

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO - UFRPE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MESTRADO PROFISSIONAL EM QUÍMICA EM REDE NACIONAL

**Entropia e Termodinâmica Estatística: uma proposta
para Química no Ensino Médio**

**Entropy and Statistical Thermodynamics: a proposal
for High School Chemistry**

**MANUAL SOBRE ENTROPIA PARA O PROFESSOR DE
QUÍMICA DO ENSINO MÉDIO**

***ENTROPY MANUAL FOR THE MIDDLE SCHOOL CHEMISTRY
TEACHER***

TIAGO DE SOUZA E SILVA

Material instrucional associado à
dissertação de mestrado de Tiago
de Souza e Silva, apresentada ao
Programa de Mestrado Profissional
em Química em Rede Nacional

Recife – Pernambuco
Janeiro – 2020

Entropia e Termodinâmica Estatística: uma proposta para Química no Ensino Médio

Entropy and Statistical Thermodynamics: a proposal for High School Chemistry

MANUAL SOBRE ENTROPIA PARA O PROFESSOR DE QUÍMICA DO ENSINO MÉDIO

ENTROPY MANUAL FOR THE MIDDLE SCHOOL CHEMISTRY TEACHER

TIAGO DE SOUZA E SILVA

1 – Apresentação

Esse manual é parte da dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do mestrado profissional em química em rede nacional, visto que o mesmo é requisito obrigatório para a obtenção do título de mestre em química no referido programa como consta na portaria 131/2017 da CAPES e na portaria MEC n.389/2017. A proposta desse trabalho é a de apresentar um material didático para professores que possibilite discutir em sala de aula o conceito da entropia, usando a formulação de Boltzmann e sua relação com a espontaneidade dos processos químicos, chegando até o caso das reações oscilantes.

2 – A importância do conceito de entropia

O conceito de Entropia como encontrado na 2ª lei da termodinâmica foi proposto por Rudolf Clausius em 1867. Na definição de Clausius a entropia está diretamente relacionada com um processo reversível ou irreversível e também com a espontaneidade dos processos. Em 1877 a entropia foi relacionada com o número de estados possíveis para um determinado sistema através da formulação estatística de Ludwig Boltzmann. Dessa forma a entropia passou a ser descrita como uma medida da “desordem” de um sistema.

Na verdade Boltzmann demonstrou que a entropia é determinada pelo número de estados possíveis para determinado sistema, de forma que a energia total se mantenha constante. A entropia passou a ser relacionada com o número de estados possíveis de um sistema e que um processo espontâneo sempre ocorre pelo “caminho” que apresenta o estado com o maior número de possibilidades possíveis, portanto com a maior probabilidade.

Por conseguinte, a relação do aumento da entropia em processos espontâneos é fundamental no estudo dos processos químicos, daí a importância de se discutir a entropia na formulação estatística de Boltzmann, mesmo que de forma qualitativa, através de experimentos voltados para turmas de química no ensino médio. Entendemos que trazendo uma discussão sobre a entropia para a sala de aula fazendo uso dos fundamentos da formulação de Boltzmann, fortaleceremos o aprendizado dos alunos em um tema que sempre foi considerado complexo e abstrato para quem se inicia no estudo dos processos químicos.

Para não deixar a discussão sobre a entropia incompleta, não seria justo relacionar o aumento da entropia com a espontaneidade dos processos químicos e não discutir o que ocorre em uma reação oscilante. Por isso, finalizamos o nosso trabalho fazendo uma breve descrição de uma reação química oscilante e do trabalho de Ilya Prigogine com suas “estruturas dissipativas”. Acreditamos que ao apresentar aos alunos o caso especial de uma reação oscilante, estaremos despertando um fator importante para o aprendizado: a curiosidade.

2.1 – Carnot e as máquinas térmicas

Na primeira metade do século XIX, as máquinas térmicas que inicialmente teriam a função de transformar o calor em trabalho (ou força motriz), esbarravam em um problema muito sério de rendimento na transformação do calor em energia mecânica (movimento). O problema seria realizar essa conversão de forma mais eficiente, pois do ponto de vista da conservação de energia, não haveria nem um tipo de restrição para transformar integralmente o calor em trabalho.

As máquinas térmicas se “recusavam” a funcionar de forma idealizada, e além do mais, será que uma máquina térmica operando no sentido contrário, seria um refrigerador ideal? E porque existiria uma preferência espontânea para um fluxo ir de um corpo quente para o corpo frio, e não o sentido contrário? Esses e outros questionamentos eram colocados em discussão, porém sem ter uma resposta clara para tais perguntas, mesmo porque, até então não se conhecia a natureza do calor.

Foi buscando responder esses questionamentos que o engenheiro e militar francês Nicolas Leonard Sadi Carnot em 1824 escreveu o livro intitulado *Refléxions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Développer Cette Puissance*. Carnot era adepto da teoria do calórico, teoria essa que postulava ser o calor (ou calórico) um fluido imponderável e substancial. Em seu livro Carnot sugeriu que existiria mais “potência motriz” na fonte quente do que na fonte fria, e que quando o calor “caía” da fonte quente para a fonte fria, a “potência motriz” era transformada em trabalho mecânico.

Carnot fez uma observação importante na época que foi comparar a queda da água de um moinho com uma máquina térmica, dizendo que o volume de queda de água e a diferença de altura, assim como o calórico e a diferença de temperatura entre uma fonte quente e uma fonte fria são relevantes. Carnot em suas reflexões sobre o funcionamento das máquinas térmicas, e comparando-as com o funcionamento de um moinho, chegou à seguinte conclusão: *“A potência motriz do calor é independente dos agentes que trabalham para realizá-lo; sua quantidade é fixada unicamente pelas temperaturas dos corpos entre os quais se faz o transporte do calórico”*.

O que Carnot descreveu em seu trabalho foi a possibilidade de se maximizar a eficiência de máquinas térmicas, utilizando um sistema cíclico e reversível, ou seja, poderia funcionar como um refrigerador se fosse operado de forma inversa, realizado por um gás perfeito, passando por quatro etapas de transformações, duas isotérmicas e duas adiabáticas, porém não haveria desperdício de calórico nas etapas adiabáticas, e nem de potência motriz nas etapas isotérmicas.

Segundo Carnot, era através da transferência de calor de um corpo quente para um corpo frio, passando por uma máquina térmica, que o efeito mecânico (trabalho) poderia ser obtido de forma máxima. Ainda segundo Carnot, o trabalho útil realizado pela máquina era a diferença entre o trabalho que o gás realiza na expansão e o trabalho que deve ser realizado sobre o gás. Qualquer outro ciclo irreversível deveria ter um rendimento menor do que o ciclo proposto por Carnot com sua “máquina ideal”.

Carnot continuou com o conceito de calórico (calor) como sendo um fluido material, assim como já era defendido por Lavoisier no século XVIII. Sua teoria previa apenas o fluxo do calórico da fonte quente, à fonte fria e não explicava a criação e nem a distribuição do calórico, contudo trouxe inúmeras contribuições para a termodinâmica clássica mesmo tendo uma concepção equivocada sobre o calor. Devemos também a Carnot a influência direta sobre o trabalho de Lord Kelvin que definiu a escala absoluta de temperatura em 1848. Foi nesse trabalho que Kelvin levando em consideração a teoria do calórico e a da máquina ideal elaborada por Carnot, propôs o conceito de temperatura absoluta.

2.2 – Clausius e a definição da entropia

Por volta de 1850, Rudolf Clausius retoma à discussão sobre a teoria do calórico e o problema do rendimento das máquinas térmicas. Em seu primeiro trabalho publicado em 1850 “*On the moving force of heat and the laws of heat which may be deduced there from*”, Clausius concluiu que o calor seria uma forma de energia e estabeleceu a sua relação com o trabalho, daí então a primeira lei da termodinâmica passou a expressar um princípio de conservação para essas duas formas de energia (PÁDUA, 2009).

Apesar da primeira lei da termodinâmica conseguir explicar as transformações de energia em termos de calor e trabalho, a mesma não era suficiente para explicar a espontaneidade dos processos. Foi que Clausius deu um passo importante nesse sentido quando afirmou: “*É impossível que uma máquina térmica que trabalhe ciclicamente transfira a energia como calor de um corpo frio para outro quente, sem que um agente externo realize trabalho*”.

A partir dessa afirmativa de Clausius ficou evidente a ideia de que um processo não espontâneo seria aquele que necessita de um trabalho externo para ocorrer. Já no tocante à reversibilidade Clausius em 1854 publicou o trabalho *On a modified form of the second fundamental the order in the mechanical theory of heat*, onde ele determinou que para que um processo fosse reversível o valor de equivalência (número ao qual era obtido quando se somava o quociente do calor reversível dividido pela temperatura absoluta da fonte de calor) deveria ser maior que zero nas transformações em que o calor fluía do corpo quente para o corpo frio (PÁDUA, 2009). O termo “valor de equivalência” foi substituído pela palavra de origem grega **εντροπία** que significa transformação, ficando conhecida por nos até os dias de hoje com o nome de entropia.

No ano de 1867 em seu trabalho intitulado *on diferente forms of the fundamental equations of the mechanical theory of heat and their convenience for application*, Clausius afirmou que “*a variação de entropia do universo aumenta numa mudança espontânea*”, essa afirmação ficou conhecida como a segunda lei da termodinâmica, trazendo assim a sua grande contribuição para a elaboração do conceito de entropia (PÁDUA, 2009).

2.3 – Ludwig Boltzmann e a interpretação probabilística da entropia.

Coube ao físico austríaco Ludwig Boltzmann dar uma interpretação mecânico-molecular para a segunda lei da termodinâmica, utilizando elementos estatísticos para representar a dinâmica das partículas.

Boltzmann incorporou assim um caráter probabilístico à segunda lei da termodinâmica (PEREIRA,1997), introduzindo uma nova abordagem, que passou a ser conhecida como termodinâmica estatística.

A abordagem da termodinâmica clássica (Clausius-Carnot) sobre o conceito de entropia já tinha indicado que a mesma seria uma medida da dispersão da energia, ou seja, a energia em um sistema tenderia de uma forma mais concentrada para uma forma mais dispersa nos processos irreversíveis, porém ainda não tinha explicado o porquê dessa dispersão (KOTZ, 2016).

A estratégia de Boltzmann para explicar o porquê da dispersão da energia foi adotar a ideia de que seriam permitidos vários estados possíveis de energia para as partículas de um sistema de forma que a energia total do sistema permaneça constante. Assim, Boltzmann estabeleceu uma distribuição de probabilidade para esses vários estados, indicando que algumas distribuições seriam mais prováveis à medida que elas tivessem mais “maneiras de ocorrer”, cada estado possível seria chamado de “microestado” de energia.

Sendo assim, o sistema evoluiria dos estados menos prováveis aos estados mais prováveis, permitindo então a relação da entropia com a probabilidade dos estados possíveis. Dessa forma, segundo Boltzmann, os sistemas seguiriam um caminho natural, determinado pelas probabilidades dos estados até que o equilíbrio fosse atingido (KOTZ, 2016).

Boltzmann encontrou a seguinte expressão para a entropia de um sistema gasoso: $S = K \ln W$, onde W seria o número de maneiras distintas na qual as partículas de um sistema gasoso poderiam se arrumar de modo a manter a energia total constante. O K seria uma constante de proporcionalidade, designada posteriormente “constante de Boltzmann” em sua homenagem, $K = 1,3807 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$.

A partir da expressão encontrada por Boltzmann podemos imaginar uma situação de estado perfeito de ordenamento da matéria, no qual seria possível um estado de entropia zero, ou seja, um estado aonde cessaria todo o movimento térmico da matéria, essa ideia traduz o que Boltzmann enunciou e ficou conhecida como a terceira lei da termodinâmica. Matematicamente isso é possível pois $\ln 1 = 0$, e isso nos leva à conclusão de que $w = 1$, ou seja, só

existiria um microestado possível para essa condição, seria o que ocorre no chamado zero absoluto na escala Kelvin de temperatura.

A interpretação probabilística de Boltzmann e o princípio dela decorrente, conhecido como o princípio da ordem de Boltzmann, permite prever a formação de estruturas físicas ordenadas e descrever a coexistência de fases num sistema em equilíbrio. A termodinâmica do equilíbrio oferece uma resposta satisfatória para um número enorme de fenômenos físico-químicos, mais é insuficiente para descrever sistemas abertos, os quais não se sujeitam ao formalismo dos sistemas fechados por alimentarem-se do fluxo de matéria e de energia que lhes vem do mundo externo, por isso pode-se até se isolar um cristal perfeito, mas uma célula não sobreviveria separada do seu meio (CONCEIÇÃO, 2010).

2.4 – A contribuição de Ilya Prigogine.

Prêmio Nobel de Química de 1977, o russo naturalizado belga Ilya Prigogine trouxe grandes contribuições para o estudo da entropia quando o sistema encontra-se fora do equilíbrio. Prigogine introduziu o conceito das “estruturas dissipativas” que seria uma situação em que aconteceria ordem dentro da desordem, essa ordem se sustentaria através do fornecimento de energia de Gibbs e de outros fatores que levariam a uma situação de auto-organização. A contribuição de Prigogine veio esclarecer que só definindo a irreversibilidade como aumento da desordem não explicava a ordem natural das coisas, não explicava a existência de tantos sistemas “organizados” como as células, ponto fundamental no entendimento da vida como a conhecemos. Entretanto em relação ao universo temos dois elementos importantes em termos de energia: um elemento criador da desordem associado ao sistema com a dissipação de energia, e um elemento criador da ordem associado à entrada de energia da vizinhança para o sistema, ambos interligados.

Esta ideia de uma entropia construtiva longe do equilíbrio delineia um desvio e anuncia uma ruptura com a termodinâmica clássica, onde quanto mais um sistema se afasta do equilíbrio, mais as causas dos fenômenos que nele se desenrolam têm a tendência de gerar efeitos inéditos e, por consequência, imprevisíveis.

De maneira simplificada, a geração de entropia é obtida a partir da entropia total numa separação linear entre a entropia oriunda dos processos que ocorrem de maneira reversível e aqueles relacionados aos processos irreversíveis, ou de maneira similar associando-se a variação total de entropia ao fluxo de entropia entre o entorno e o sistema e a um termo interno ao sistema, dessa forma se controla o quanto o sistema se afasta do equilíbrio (CHAUI-BERLINCK E MARTINS).

Quando Carnot disse que existia uma restrição para que o calor não fosse integralmente transformado em trabalho pelas máquinas térmicas, e Clausius no enunciado da primeira lei fala de um princípio de conservação de energia, mas na segunda lei da termodinâmica diz que nem toda energia transferida num processo poderia ser recuperada, não se tinha até então uma compreensão de como seria a organização espacial e temporal dessas duas manifestações de energia.

Ao passo que hoje nós sabemos muito bem essa diferença, sendo assim quando a energia é transferida na forma de calor, não há uma organização espacial e temporal no movimento das moléculas, e quando a manifestação de energia se dá na forma de trabalho, existe certa organização e direcionamento das moléculas, sendo essa a origem da “energia não recuperada” e da irreversibilidade do processo, causando os chamados *fenômenos dissipativos*.

Em 1967, Prigogine apresentou pela primeira vez sua concepção de estruturas dissipativas em uma conferência proferida em um Simpósio do prêmio Nobel em Estocolmo, e publicou a teoria completa, juntamente com Paul Gransdorff, em 1971 (SPIRE, 1999), afirmando que estas estruturas não apenas se mantêm num estado estável longe do equilíbrio, como são passíveis de evoluir e de se auto-organizarem.

As estruturas dissipativas correspondem, portanto a uma forma de organização longe do equilíbrio. Tais estruturas constituem uma das mais influentes e ricas descrições de sistemas dotados de auto-organização. É a ordem dentro da desordem fora do estado de equilíbrio, como é o caso dos relógios químicos e das reações oscilantes, que é um fenômeno de ordem, pois a reação repete um padrão definido de cores, em um sistema fora do equilíbrio (SPIRE, 1999).

2.5 – Experimento 1: O efeito da Temperatura

Em um pequeno aquário adiciona-se água na temperatura ambiente até metade do seu volume. Com cuidado colocamos imersos na água dois pequenos recipientes de vidro (erlenmeyer ou garrafa de leite de côco vendida em supermercado). Em um dos recipientes usa-se água morna com um corante solúvel em água (laranja na imagem 1) e no outro recipiente coloca-se água gelada com outro corante solúvel em água (azul na imagem1). Os dois recipientes devem ter a boca coberta com filme plástico (pvc) para evitar que os líquidos se misturem. Uma vez imersos na água do aquário, os plásticos que cobrem a boca dos recipientes devem ser retirados de forma que os recipientes fiquem sem tampa. Observa-se que o líquido laranja se dispersa, se posicionando na parte superior. O líquido azul permanece dentro do recipiente sem que aja a dispersão do seu conteúdo.



Imagem1: mistura contendo água, líquido quente (laranja) e frio (em azul) não se misturando.
Fonte: própria do autor.

COMENTÁRIO:

Foram utilizadas soluções de água com corantes, ou seja, moléculas semelhantes em suas estruturas e polaridades. Um ponto importante é que a água mais quente (laranja) é menos densa e por isso se posiciona na parte superior e a água fria é mais densa, ficando dentro do recipiente. Porém, um aspecto importante está no efeito causado pela temperatura na movimentação das partículas de forma que visualmente o aluno percebe claramente a influência da temperatura na movimentação das partículas e conseqüentemente no aumento da desordem.

2.6 – Experimento 2: Será só a temperatura a causadora da “desordem”?

No seguinte experimento teremos as duas misturas (água + corante) que foram utilizados nos frascos do experimento 1, ambas na mesma temperatura. As duas misturas são colocadas no aquário que agora uma parede móvel separando os líquidos. A parede móvel é retirada lentamente para evitar turbulência nos líquidos.

Na imagem 2, verificamos que ao levantarmos a parede, os dois líquidos que se encontravam na mesma temperatura, se misturam facilmente, gerando uma solução de coloração violeta ao centro do recipiente. Porém fica no ar a seguinte pergunta: porque estando na mesma temperatura os líquidos se misturaram? Qual realmente a participação da temperatura no processo de mistura dos líquidos? A resposta para esses e outros questionamentos nos será dada quando investigarmos como esse processo ocorre a nível

microscópico ou molecular para então podermos entender o que de fato se visualiza a nível macroscópico.



Imagem2: mistura contendo água, líquido quente (laranja) e frio (em azul) se misturando.
Fonte: própria do autor.

COMENTÁRIO

Esse experimento foi idealizado teoricamente pelo físico norte-americano Richard Feynman em seu livro “Sobre as leis da física” (Feynman, **2012**), adaptamos suas ideias sobre a irreversibilidade nesse experimento. Nesse caso o experimento nos traz uma discussão que foi iniciada no experimento anterior, sobre a questão da diferença de temperatura ser a grande responsável pela mistura dos líquidos. Agora, com as misturas dos corantes na mesma temperatura os alunos vão ter que imaginar outros fatores que possam explicar a mistura dos líquidos.

Aproveitamos esse experimento para introduzir de forma qualitativa noções acerca da distribuição de energia que as moléculas apresentam, dessa forma mostraremos aos alunos de Química do ensino médio as bases conceituais da Termodinâmica Estatística, ponto fundamental para o entendimento da irreversibilidade dos processos químicos.

Não vamos discutir a diferença da natureza entre as moléculas de água e dos corantes, na verdade porque esse aspecto não assume real importância na discussão da mistura que acontece. A discussão é feita em cima do aspecto estatístico da energia apresentada pelas moléculas, ou seja, a distribuição de energia. A mistura ocorre lentamente porque embora a temperatura das misturas sejam a mesma, o que ocorre é que a temperatura a que nos referimos na verdade representa uma “média” da temperatura que cada partícula apresentaria. A temperatura é uma grandeza que mede indiretamente a energia das partículas, temperatura alta, mais energia, temperatura baixa, menos energia.

Como a temperatura representa uma média, isso significa que a energia das partículas também possui uma média e conseqüentemente existe um número de moléculas com energia acima da média e são essas moléculas que se movem com mais frequência, se chocando com as moléculas vizinhas, dessa

forma a mistura dos líquidos vai acontecendo. Com esta explicação estamos fazendo uso da interpretação molecular da segunda lei da termodinâmica, introduzida por Boltzmann.

Segundo Boltzmann, a distribuição das moléculas nos diversos valores (níveis) de energia está diretamente relacionada com a entropia, pois foi através de sua famosa expressão $S = K \cdot \ln W$, que ele propôs que a entropia de um sistema S seria uma função do número de microestados de energia, ou seja, o número de maneiras pelas quais, as moléculas de um sistema podem ser distribuídas, mantendo-se a energia total do sistema constante.

Em verdade, quando dizemos que um sistema está “desordenado”, a nível microscópico, estamos nos referindo a um sistema com um número maior de microestados associados à mesma energia total, e que levaria a uma maior distribuição das partículas nos diferentes valores da energia.

No caso do primeiro experimento, as moléculas de água no líquido em laranja, ou seja, com maior temperatura estão distribuídas em um número maior de microestados de energia maior do que as moléculas de água no líquido em azul, por isso a água com corante laranja se mistura com maior velocidade, diferentemente da água com corante azul.

2.7 – Experimento 3: Analisando a relação da temperatura com a solubilidade, investigando o caso do Iodeto de Potássio

Imagine que se tenha uma mistura contendo uma solução incolor de iodeto de potássio com outra solução incolor contendo nitrato de chumbo (II), formando uma mistura reacional amarelada como mostrado na imagem 3:



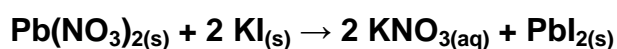
Imagem 3: Mistura contendo iodeto de potássio e nitrato de chumbo
Fonte: própria do autor.

Logo de início iremos verificar a formação de um precipitado de cor amarelada se formando ao fundo do Erlenmeyer, como mostrado na figura 4 abaixo:



Imagem 4: Formação do precipitado de iodeto de chumbo (II)
Fonte: própria do autor.

A equação química a seguir mostra o resultado dessa reação é:



O composto formado por precipitação nesta reação é iodeto de chumbo (II), que após ser filtrado e colocado em meio aquoso, torna-se um composto pouco solúvel em água fria, e um pouco mais solúvel em água quente, produzindo uma solução amarelo escuro quando aquecido. Quando a mistura é resfriada, adquire uma coloração amarelo claro, com a formação de uma “chuva de prata” como mostrado na imagem 5 a baixo. Se aquecermos a mistura e novamente esfriar o efeito torna a acontecer.

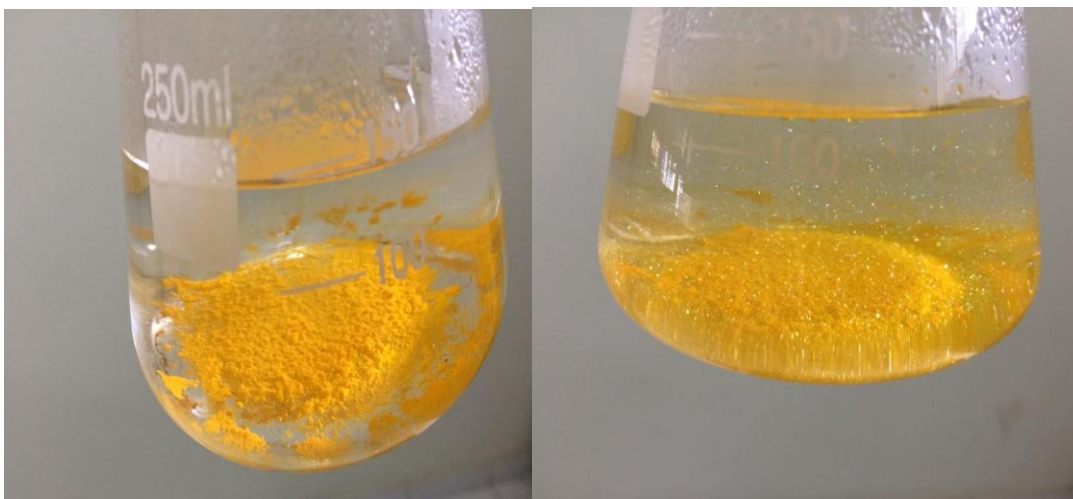


Imagem 5: iodeto de chumbo aquecido e iodeto de chumbo resfriado formando a “chuva de prata”
Fonte: própria do autor

Após a observação desse efeito, podemos fazer a seguinte pergunta norteadora: por que o iodeto de chumbo (II) apresenta essa mudança de coloração por conta do resfriamento da solução? Ou ainda, fazemos o seguinte questionamento: temos aí um processo reversível?

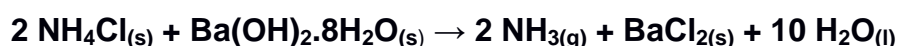
COMENTÁRIO

O PbI_2 formado na reação precipita porque seu K_{PS} na temperatura de 25°C é de $9,8 \cdot 10^{-9}$, resultando em uma solubilidade de $0,0790\text{g}/100\text{ ml}$ de água, que é muito baixa. Ou seja, poucas moléculas de PbI_2 passam para a fase aquosa. Quando aquecemos a mistura, a solubilidade aumenta, ou seja, com o aumento da temperatura uma fração maior de moléculas de PbI_2 adquirem mais energia e passam para a fase aquosa se solubilizando, esse fato é comprovado com o resfriamento. Quando a mistura é resfriada às moléculas que tinham passado para a fase aquosa retornam para a fase sólida precipitando novamente, a tal “chuva de prata”. Mais uma vez vemos o efeito da distribuição de energia pelas partículas (moléculas).

2.8 – Experimento 4: Espontaneidade com reagentes sólidos?

Grande parte dos processos químicos que encontramos na natureza ocorre em meio aquoso ou gasoso. Nesse experimento iremos observar um caso curioso, uma reação química que ocorre de forma espontânea, mesmo com os reagentes no estado sólido, daí vem um questionamento interessante, qual seria essa “força propulsora” que levaria uma reação no estado sólido a ser espontânea?

Foram colocados para reagir em um béquer, uma quantidade de cloreto de amônio e igual quantidade de hidróxido de bário octahidratado em cima de um pedaço de madeira seca que por sua vez continha um pouco de álcool gel, como mostrado na imagem 3 abaixo. A reação química que ocorre é:



Misturamos os reagentes com um bastão de vidro e logo em seguida observamos que o béquer contendo a mistura reacional praticamente está “colado” na madeira, como se estivesse “congelado”, mais afinal de contas, o que realmente deve ter acontecido com o béquer contendo a mistura reacional?



Imagem 3: Reação com reagentes sólidos: cloreto de amônio com hidróxido de bário octahidratado
Fonte: própria do autor.

Ao realizarmos este experimento com os alunos em sala de aula, podemos lançar algumas perguntas norteadoras, ou também chamadas de questionamentos de investigação, tais como:

- 1) O que justifica uma reação entre dois reagentes sólidos ser espontânea?
- 2) O que pode ter sido determinante na espontaneidade nesse caso?

COMENTÁRIO

Se formos analisar o meio em que as reações químicas acontecem veremos que a maioria desses processos ocorrem em fase líquida e gasosa, uma minoria acontece na fase sólida. Esse fato é perfeitamente justificado pelo fato de que nas fases líquida e gasosa a mobilidade das partículas é bem maior, sendo o contrário na fase sólida.

A espontaneidade de um processo é determinada pela diminuição da energia de Gibbs segundo a equação: $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$, onde o ΔG é a variação da energia de Gibbs, ΔH é a variação da entalpia, ΔS a variação da entropia, e T a temperatura absoluta (Kelvin). Portanto, para que a variação da energia de Gibbs seja negativa, determinando a espontaneidade do processo, teremos que avaliar os valores do ΔH e do ΔS . No caso da reação em questão temos os seguintes dados termodinâmicos na Tabela 1:

Substâncias	Entalpia padrão de formação (KJ/mol)	Entropia padrão (J/mol.K)
BaCl _{2(s)}	-858,60	123,68
NH _{3(g)}	-46,11	192,45
H ₂ O _(l)	-285,83	69,91
NH ₄ Cl _(s)	-314,43	94,60
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O _(s)	-3347,00	302,01

Tabela 1: Valores de Entalpia e Entropia em (KJ/mol) e (J/mol. K) das substâncias a 298K.
Fonte: Seção de dados termodinâmicos do livro Físico-Química, Peter Atkins e Júlio de Paula, 8ªed, LTC.

Começamos investigando o quanto de energia térmica entra no sistema através do cálculo do ΔH da reação. Sendo a entalpia uma função de estado, podemos calcular da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{reação}} &= \sum n_p \Delta H^{\circ}_f(\text{produtos}) - \sum n_r \Delta H^{\circ}_f(\text{reagentes}) \\ \Delta H^{\circ}_{\text{reação}} &= (\Delta H^{\circ}_f \text{BaCl}_{2(s)} + 10\Delta H^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\Delta H^{\circ}_f \text{NH}_{3(g)}) - \\ &(\Delta H^{\circ}_f \text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2\Delta H^{\circ}_f \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}) \\ \Delta H^{\circ}_{\text{reação}} &= (-858,60 + 10 \cdot -285,83 + 2 \cdot -46,11) - (-3347 + 2 \cdot -314,43) \\ \Delta H^{\circ}_{\text{reação}} &= 166 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

Façamos o cálculo da ΔS° da reação, sendo a entropia também uma função de estado, podemos calcula-la da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_{\text{reação}} &= \sum n_p S^{\circ}(\text{produtos}) - \sum n_r S^{\circ}(\text{reagentes}) \\ \Delta S^{\circ}_{\text{reação}} &= (S^{\circ} \text{BaCl}_{2(s)} + 10S^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2S^{\circ} \text{NH}_{3(g)}) - (S^{\circ} \text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(s)} + S^{\circ} \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}) \\ \Delta S^{\circ}_{\text{reação}} &= (123,68 + 10 \cdot 69,91 + 2 \cdot 192,45) - (302,01 + 94,60) \end{aligned}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reação}} = 989,68 \text{ J/mol.K} = 0,989 \text{ KJ/mol}$$

Quando colocamos esses valores na expressão da energia livre de Gibbs, e consideramos que a temperatura e a pressão do sistema são constantes, sendo da ordem de 298 K, e 1 atm, temos:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = \Delta H^{\circ}_{\text{reação}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{reação}}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = 166 - 298 \cdot 0,989$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = 166 - 294 = -128 \text{ KJ}$$

Como a variação da energia livre da reação é negativa, podemos concluir que a reação é espontânea, porém como o termo $T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{reação}}$ é maior do que o termo $\Delta H^{\circ}_{\text{reação}}$, concluímos que essa reação é entropicamente conduzida, ou seja, a desordem do sistema contribui mais para a espontaneidade da reação do que o fluxo de energia térmica do sistema, além do fato que, no produto dessa reação encontramos mais moléculas dispersas do que nos reagentes, e ainda por cima, temos substâncias no estado gasoso, algo que não ocorre nos reagentes, pois só verificamos substâncias no estado sólido, ou seja, a entropia é bem maior nos produtos do que nos reagentes.

2.9 – Experimento 5: O caso de uma Reação Oscilante

Neste experimento, trataremos de um caso bastante curioso: o caso de uma oscilação química. Mais afinal, o que seria uma oscilação química? E como e porque ela ocorre? A resposta a essas perguntas virão logo adiante.

A reação oscilante é tão intrigante que até bem pouco tempo atrás, acreditava-se que esse tipo de reação violava a segunda lei da termodinâmica por conta da auto-organização que se observava. Quem primeiro esclareceu corretamente o que acontece em uma reação oscilante foi o físico-químico russo naturalizado belga Ilya Prigogine.

Para demonstrar um caso de reação oscilante, usamos os reagentes fornecidos pelo Prof. Dr. Honório Coutinho do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo:



Imagem 4: Soluções utilizadas na reação oscilante.
Fonte: própria do autor.

Solução A: dissolveu-se 2,38 g de NaBrO_3 em 70 mL de água destilada.

Solução B: dissolveu-se 2,24 g de ácido malônico e 0,42 g de NaBr em 70 mL água destilada.

Solução C: colocou-se 10 mL de H_2SO_4 concentrado em 60 mL de água destilada e esperou-se o seu esfriamento, para em seguida dissolver 0,74 g de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$.

Logo após foram misturadas as soluções da seguinte forma.

Etapa 1: Em um béquer de 250 mL juntou-se a solução A com a solução B até a descoloração da solução Âmbar, durante 1 minuto.

Etapa 2: Adicionou-se a solução C a mistura da solução A com B.

Etapa 3: Adicionou-se 20 gotas do indicador ferroína 0,05 M.

Ao realizarmos este experimento com os alunos em sala de aula, podemos lançar as nossas perguntas norteadoras ou questionamentos de investigação, tais como:

- 1) As reações oscilantes seguem ou não a segunda lei da termodinâmica?
- 2) Essa reação seria reversível ou irreversível?

COMENTÁRIO

Segundo Prigogine (1967) a reação em questão acontece em um número muito grande de etapas, dependendo da sequência das reações químicas, uma etapa produz um intermediário que por sua vez vai participar como reagente em outra etapa química, dessa forma um percurso é favorecido porque a energia de Gibbs depende da concentração dos reagentes participantes, então um “caminho” é favorecido.

Prigogine chamou de “estrutura dissipativa” a esse emaranhado de reações químicas que ficam oscilando e sempre acontecendo em “ciclos” até que o consumo de determinado reagente determine o final do processo. Todo o processo ocorre em uma condição distante do equilíbrio termodinâmico. A oscilação indica que o sistema se comporta como se existisse uma “ordem dentro da desordem”.

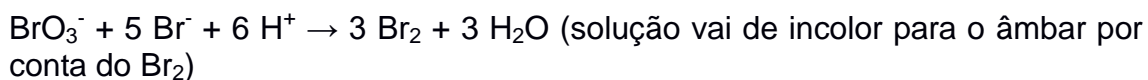
Em 1951 na Rússia um químico chamado Boris Belousov descobriu que durante a oxidação do ácido cítrico pelo íon bromato catalisado pelo íon cério, ocorriam oscilações temporais quando o íon Ce^{+4} passava do estado de oxidação (IV) para o íon Ce^{+3} no estado de oxidação (III), provocando uma mudança na coloração de amarelo para incolor.

Anos depois, em 1961 outro químico chamado Anatol Zhabotinsky, substituiu o ácido cítrico pelo ácido malônico, e o íon cério pela ferroína, dando origem a

um tipo de oscilador chamado “oscilador BZ” (para fazer menção a Belousov- Zhabotinsky) (COUTINHO, 2018).

Mecanismo da reação.

Processo 1: Redução do íon bromato pelo íon brometo

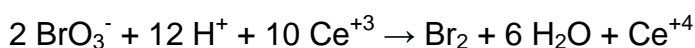


Processo 2: Consumo do Br₂ pelo ácido malônico



O consumo do Br₂ faz com que perca a coloração âmbar e a presença do indicador ferroína torna a solução azulada.

A reação global fica assim:



Uma vez que o processo 1 fornece uma quantidade suficiente de intermediários e consome a maior parte de Br⁻, o processo 2 começa a dominar. O processo 2 produz o íon Ce⁺⁴ e Br₂ e ambos oxidam a matéria orgânica, gerando íons brometo, como a concentração deste íon volta a aumentar, o processo 1 volta a dominar, acarretando num sistema oscilatório, esse comportamento oscilatório de espécies intermediárias é acompanhado pelo decréscimo da energia livre de Gibbs da reação global (COUTINHO,2018).

Para reações oscilantes, tanto para sistemas abertos como para sistemas 1-fechados, o sistema poderá oscilar se apresentar as seguintes características:

- 1- Quando a oscilação ocorre, o sistema está longe do equilíbrio e o ciclo se repete conforme a energia livre diminui.
- 2- Aqueda de energia pode se dar por, pelo menos, dois caminhos diferentes, e a reação procede alternando periodicamente um caminho e outro.
- 3- Um desses caminhos produz um intermediário que o outro caminho consome.

Quando a concentração desse intermediário é baixa, a reação segue o caminho que o produz. Se a concentração é alta, a reação segue o outro caminho. Assim, a reação repetidamente muda de um caminho para outro. Essas reações são ditas auto catalíticas. Para um sistema fechado e homogêneo, as oscilações seriam amortecidas ao longo de uma trajetória descendente e tendendo ao equilíbrio.

Resumindo, a oscilação química é o resultado do controle da variação da energia de Gibbs total por conta das etapas que são favorecidas. A grande quantidade de etapas apresentando uma quantidade grande de componentes

químicos faz com que o aumento da entropia seja significativo, fazendo com que a variação da energia de Gibbs permaneça negativa. O processo vai oscilar até que as substâncias que funcionam como os reagentes e que determinam o início do ciclo sejam consumidas parando o processo. O fato de o processo ser cíclico induz à falsa ideia de que o processo seja reversível quando na verdade ele funciona com a diminuição da energia de Gibbs e com o controle no aumento da entropia.

Em um sistema aberto, onde reagentes são introduzidos e produtos retirados constantemente, oscilações sustentáveis poderiam ser mantidas indefinidamente. As oscilações não dependeriam se o reagente é introduzido por transporte de massa ou é formado por reações químicas (COUTINHO, 2018).

Apresentar para os alunos do ensino médio um caso atípico como o de uma reação oscilante tem a tendência de aguçar a curiosidade dos mesmos. E este é um ponto fundamental para despertar a aptidão para o estudo científico, usando uma propriedade termodinâmica fundamental para o entendimento dos processos químicos: a entropia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, Peter; De Paula, Júlio. **Físico-Química**, Vol 1, 8ª ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2006.

AURANI, Katya. **As origens da segunda lei da termodinâmica: entropia e probabilidade de estado**, Editora UFABC, São Bernardo do Campo - SP, 2015.

CONCEIÇÃO, Maria. R.S **Ilya Prigogine: Estabilidade afastada do equilíbrio e irreversibilidade temporal**. Goiânia-GO 2010.

COUTINHO DE JESUS, Honerio. **Show de Química: aprendendo química de forma lúdica e experimental**, LF Editorial, Espírito santo – ES, 2018.

FEYNMAN, R. P., **Sobre as leis da Física**, Tradução Marcel Novais, Rio de Janeiro, 2012.

GUIMARAES, Cleidson. **Experimentação no Ensino de Química: Caminho e Descaminhos Rumo à Aprendizagem significativa**, Revista Química Nova na Escola Vol 31 N 3, Agosto de 2009. P1.

MOURA, Marcos. **Entropia Estatística e o Ensino da Segunda Lei da Termodinâmica**. Rio de Janeiro, Fevereiro de 2016.

NUNES, Djalma. **A termodinâmica no ensino médio: ênfase nos processos irreversíveis**. São Paulo: 2009.

PÁDUA, Antônio; PÁDUA, Cléa; SILVA, João. **A história da termodinâmica clássica: Uma ciência fundamental**, Editora Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2009.

PEREIRA Jr, Alfredo. **Irreversibilidade física e ordem temporal na tradição Boltzmanniana**, Editora UNESP, São Paulo-SP, 1997.

PRIGOGINE, Ilya. **O nascimento do tempo**, Edições 70, Lisboa-PT, 2008.

QUADROS, Sérgio. **A termodinâmica e a invenção das máquinas térmicas**, Editora Scipione. São Paulo-SP 1996.

KOTZ, John C. **Química geral e reações químicas**, Vol 2, Editora CENGAGE, São Paulo- SP, 2016.

SPIRE, Arnaud. **O pensamento Prigogine**. Coleção Epistemologia e Sociedade, Lisboa-PT 1999.