

Ensino do Conceito de Equilíbrio Químico: Uma Breve Reflexão

Edvaldo Sabadini e José Carlos de Azambuja Bianchi

A maioria quase absoluta dos livros didáticos de Química direcionados para o Ensino Médio recorre à igualdade das velocidades das reações direta e inversa para justificar o estado de equilíbrio das reações. Mesmo alguns livros destinados aos cursos de Química Geral em nível superior fundamentam o estado de equilíbrio nos princípios da Cinética Química e não nos da Termodinâmica. Pretende-se neste artigo fazer uma breve reflexão sobre o ensino desse importante conceito do ponto de vista termodinâmico.

► equilíbrio químico, abordagens cinética e termodinâmica ◀

Recebido em 20/6/06; aceito em 29/3/07

O conceito de equilíbrio químico no Ensino Médio

Uma investigação detalhada sobre a concepção do equilíbrio químico foi publicada nesta revista por Machado e Aragão (1996). No artigo, as autoras traçam reflexões sobre o assunto após intensa investigação com um grupo de alunos do Ensino Médio.

É muito provável que a abordagem cinética de equilíbrio químico no Ensino Médio esteja intimamente relacionada com a própria evolução do conceito. Um bom resumo da evolução do conceito de equilíbrio químico pode ser encontrado no excelente artigo de Lindawer (1962).

Podem-se identificar pelo menos três pontos negativos na abordagem cinética de equilíbrio químico:

1) O conceito é rigorosamente mais amplo quando derivado da termodinâmica.

Os livros-textos que abordam o conceito de equilíbrio químico, sob o ponto de vista da cinética química, deixam de apresentar aos leitores o fato de que as reações químicas são regidas pelas leis universais que descrevem as transformações da natureza

2) Para obter a expressão analítica da constante de equilíbrio, usa-se o artifício de igualar as velocidades das reações de "ida e volta". Assim, ao escrever as expressões referentes à lei de velocidade, assume-se que as reações possuem apenas uma etapa. A confusão de conceitos fica explícita em alguns livros, nos quais, ao usar

o exemplo da reação de formação de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio, $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, os autores apresentam a lei de velocidade para a reação direta sendo tetramolecular ($[N_2][H_2]^3$), o que acarreta em outro erro grave, agora do ponto de vista cinético,

pois não existem registros de reações químicas com molecularidade maior que três.

3) O maior problema na abordagem cinética do equilíbrio químico está, em nosso ponto de vista, na não-inserção das transformações químicas dentro de um conceito mais

universal sobre as transformações da natureza.

A motivação para essa reflexão baseia-se principalmente no último ponto. Os livros-textos que abordam o conceito de equilíbrio químico, sob o ponto de vista da cinética química, deixam de apresentar aos leitores o fato de que as reações químicas são regidas pelas leis universais que descrevem as transformações da natureza.

Conceitos derivados da termodinâmica, como o de que os sistemas se transformam procurando situações mais estáveis e a de que a energia se conserva nas transformações, parecem ser bem difundidos entre os estudantes. Considerando a universalidade da termodinâmica, podem-se analisar transformações naturais como, por exemplo, a queda d'água em uma cachoeira ou a descarga elétrica que ocorre em um relâmpago.

Nos dois primeiros casos, os sistemas "reagem" em busca da maior estabilidade, buscando os equilíbrios mecânico e elétrico, respectivamente. Nesses exemplos, fica claro que a transformação ocorre em um determinado sentido (o de menor energia

potencial). A reação química também poderia ser usada como um exemplo de um sistema que procura diminuir sua energia?

Pode-se então discutir em cada caso qual seria a condição para o equilíbrio. No caso do relâmpago, a igualdade de potencial elétrico. No caso da cachoeira, é esperado que o rio continue a escoar, uma vez que ainda existe diferença de potencial gravitacional. Da mesma forma, uma reação química ocorre por existir diferença no potencial químico entre reagentes e produtos. A reação química, como qualquer outra transformação, espontaneamente ocorre em um dado sentido e, macroscopicamente, cessa quando o sistema entrar em equilíbrio.

Obviamente a questão da estabilidade para os sistemas químicos não é tão simples quanto ao da queda d'água. Se duas ou mais substâncias são colocadas em contato, elas podem reagir, buscando uma situação de maior estabilidade. Fundamentalmente, ocorrerão quebras e formação de novas ligações químicas e a "energia química excedente", a energia livre (representada pela letra G), deverá ser liberada para o meio.

O que é energia livre?

Para responder a essa questão, deve-se considerar que a espontaneidade e o equilíbrio reacional não são apenas definidos pela variação de entalpia da reação (ΔH). Reações endotérmicas, que absorvem energia (entalpia dos produtos é maior que a dos reagentes), também podem ocorrer espontaneamente. Para compreender a espontaneidade de reações endotérmicas (e mesmo as exotérmicas), é necessário considerar outro termo energético além da entalpia. Esse termo está relacionado com uma função chamada entropia. A variação da energia livre (energia livre de Gibbs) resulta do balanço entre a variação de entalpia e de entropia da reação.

Antes de considerar o balanço entrópico-entálpico, devemos mencionar que a entropia, representada pela letra S , não tem a dimensão de energia. Sua dimensão envolve a

razão entre as unidades de energia e de temperatura termodinâmica, isto é: Joule/Kelvin. Portanto, o produto da entropia pela temperatura ($T \times S$) possui a dimensão de energia.

O que é entropia?

A definição de entropia é relativamente complexa e, a rigor, surge naturalmente da termodinâmica estatística. Procuraremos apresentar uma breve idéia do seu significado. A Segunda Lei da termodinâmica propõe a existência de uma função, a entropia, que permite determinar o sentido das transformações e o seu ponto de equilíbrio. Sua origem estatística está relacionada com a existência de estados (situações) mais prováveis. Quanto maior for o número de estados possíveis que um determinado sistema possa assumir, então, maior será a sua entropia. A entropia é, de certa forma, uma medida do número de estados possíveis que um determinado sistema pode atingir. A natureza sempre tende a se transformar de forma a atingir estados mais prováveis.

Se considerarmos como exemplo um pedaço de gelo, as moléculas de água ocupam posições bem estabelecidas no cristal. As moléculas de água no gelo podem vibrar, mas não sofrem rotação. Já no estado líquido, as moléculas de água podem vibrar e rodar. Assim, se o pedaço de gelo recebe certa quantidade de energia, então, as moléculas do pedaço de gelo absorvem essa energia em seus modos de vibração. A mesma quantidade de energia, se fornecida ao pedaço de gelo fundido, será distribuída pelos modos de vibração e de rotação. Portanto, no estado líquido, existem mais estados (vibracionais e rotacionais) pelos quais a energia pode ser distribuída. Portanto, a entropia molar da água líquida é maior que a da água sólida. Assim, ao fundir o gelo, a entropia da água aumenta¹.

A análise da variação da energia livre no caso da fusão do gelo é relevante. Por um lado, as moléculas de água absorvem energia do meio (o processo é endotérmico), levando a um aumento da energia livre do sistema. Por outro lado, a energia livre diminuirá, pelo fato de o sistema al-

cançar uma situação entropicamente mais favorável. É conveniente mencionar que no caso da solidificação, a variação de entropia é negativa, no entanto, o processo é exotérmico. A variação de energia livre de Gibbs (ΔG) é equacionada pelo seguinte balanço:

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

Em uma dada temperatura e pressão, um processo que libera energia (exotérmico) e que leva a um aumento da entropia é duplamente favorecido, pois os dois fatores levam à diminuição da energia livre do sistema ($\Delta G < 0$).

A questão da espontaneidade das transformações é apresentada, de forma lúdica por Chagas (1999), por meio de analogias com metáforas populares como: "Pra baixo, todo santo ajuda"; "Tudo que sobe tem que cair"; "A água sempre corre para o mar"; "Não há bem que sempre dure nem mal que nunca se acabe"; "Água passadas não movem moinho"; "Tantas vezes vai o cântaro à fonte que ele se quebra".

A energia livre e o estado de equilíbrio químico

A equação anterior é válida para qualquer transformação (física ou química). No caso de uma reação química, quanto mais energia livre a reação disponibiliza, maior quantidade de produtos será produzida. Assim, pode-se pensar em uma reação genérica que ocorre em uma reação temperatura e pressão: $aA + bB = cC + dD$. Em determinada situação, haverá certa quantidade de produtos e reagentes. Define-se então um coeficiente de reação, Q , para expressar essa proporção:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Na qual $[A]$, $[B]$, $[C]$ e $[D]$ são respectivamente as concentrações de A , B , C e D .

Para certo valor de Q haverá ainda certa quantidade de energia livre, $\Delta_r G$, (que é igual à diferença de energia livre dos produtos e à energia livre dos reagentes) que ainda pode ser

liberada. O subscrito r foi usado para designar a reação.

A reação se processa espontaneamente de forma que $\Delta_r G$ vai diminuindo. A reação ocorre até que não haja mais diferença de energia livre entre produtos e reagentes, em outras palavras, $\Delta_r G = 0$. Nesse estado termodinâmico (que é único para cada reação), todas as propriedades macroscópicas não mudam mais. Isso significa que Q não muda mais. Nessa condição, Q será designado por K (a constante de equilíbrio para a reação).

$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

Na qual, o subscrito eq foi usado para representar a concentração das substâncias no equilíbrio. Note que os coeficientes estequiométricos da reação foram usados para definir K (e Q) e veja no exemplo a seguir como eles são importantes.

Considere a reação $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$, a 1000 K. Cinco experimentos (experimentos de 1 a 5) foram feitos com diferentes proporções de cada espécie que participa da reação (SO_2 , O_2 e SO_3). Quando as reações atingiram o equilíbrio, foram obtidas as concentrações de cada uma das espécies, que estão apresentadas na Tabela 1.

Para compreender a tabela, usaremos os dados do experimento 4. Observa-se que o estado de equilíbrio químico é atingido quando as concentrações de SO_2 , O_2 e SO_3 são iguais a 0,95, 0,88 e 0,18 mol L⁻¹, respectivamente. Se fizermos a relação entre as proporções de produtos e reagentes, como apresentado na

quarta coluna, $\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]}$, obteremos o valor 0,215. Note que não existe correlação entre esse valor com os obtidos na quarta coluna para os outros experimentos. Extraordinariamente, se a proporção entre produtos e reagentes é feita usando a relação da

quinta coluna, $\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$, que é a constante de equilíbrio da reação, notaremos que os valores obtidos em todos os cinco experimentos estão em torno de 0,0410. Esse exercício foi feito para mostrar que a constante de equilíbrio não é apenas uma mera proporção entre produtos e reagentes, mas representa uma situação muito especial, na qual a diferença de energia livre entre produtos e reagentes é nula. Veja que infinitas proporções de reagentes e produtos podem estar em equilíbrio, mas em todos os casos, sempre que for feita a razão $\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$, sempre será obtido um único valor. A expressão matemática que relaciona $\Delta_r G$ com K pode ser encontrada em qualquer livro texto de físico-química universitário.

Representação gráfica do estado de equilíbrio

A busca pelo equilíbrio em uma reação química pode ser mais bem representada por meio de gráficos da variação da energia livre em função da extensão (porcentagem) da reação (Atkins, 1990), como mostrado na Figura 1. Nessa figura, são consideradas duas situações fora do equilíbrio. Na primeira, a quantidade de reagentes é muito maior que a de produtos. Designamos por Q_1 o coeficiente de reação nessa situação, na qual $\Delta_r G$ dos reagentes é maior que a dos produtos. Portanto, haverá transformação de reagentes em produtos, até que o ponto de equilíbrio seja atingido: o ponto de mínimo da curva. O equilíbrio também pode ser atingido pelo "outro lado". Se a quantidade de produtos for muito maior que a de reagentes, em uma dada proporção com coeficiente de reação Q_2 , então, $\Delta_r G$ dos reagentes é menor que a dos produtos. Note que a energia livre pode espontaneamente diminuir. Para isso, haverá conversão de produtos em reagentes, de forma a igualar as diferenças de energia livre de Gibbs. Portanto, o ponto de equilíbrio sempre será atingido.

Cada reação apresentará, em certa temperatura e pressão, um ponto de mínimo ($\Delta_r G = 0$) específico. Certas reações possuem pontos de mínimo nos quais a extensão da reação é pequena. Nesse caso, os equilíbrios ocorrem com a preponderância das quantidades de reagente (A + B). Outras reações apresentam pontos de mínimo associados à preponderância das quantidades de produtos (C + D) sobre as de reagentes.

Considerações finais

O equilíbrio químico é rigorosamente descrito pelas leis da termodinâmica. Essa ciência, que trata das situações gerais de equilíbrio, não se

Tabela 1: Dados para o equilíbrio da reação: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$, a 1000 K (Atkins e Jones, 1997).

Experimento	$[\text{SO}_2]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{O}_2]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{SO}_3]/\text{mol L}^{-1}$	$\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]}$	$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$
1	0,660	0,390	0,0840	0,326	0,0415
2	0,0380	0,220	0,00360	0,431	0,0410
3	0,110	0,110	0,00750	0,620	0,0422
4	0,950	0,880	0,180	0,215	0,0408
5	1,44	1,98	0,410	0,144	0,0409

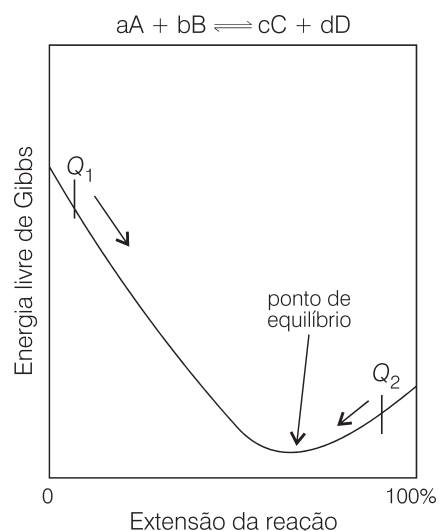


Figura 1: Diagrama típico da dependência da energia livre do sistema em função da extensão da reação³.

preocupa com as causas das transformações, mas somente com os estados de equilíbrio. Para uma determinada reação química, a termodinâmica tem a capacidade de prever qual será a proporção de reagentes e produtos no estado de equilíbrio, mas nada pode dizer sobre os caminhos que a reação seguiu. As etapas (mecanismo) da reação são tratadas dentro de outra ciência complementar, a Cinética Química.

Para finalizar essa reflexão, podemos pensar no ganho que professores e alunos teriam se a abordagem de equilíbrio químico no Ensino Médio fosse feita do ponto de vista termodinâmico. O conceito de equilíbrio químico seria apresentado de forma precisa. A inserção das reações químicas nas transformações gerais da natureza evitaria a desnecessária fragmentação de conceitos. No entanto, é necessário considerar que nessa abordagem estão presentes novos conceitos como espontaneidade, extensão de uma reação, entropia e energia livre.

Para os profissionais que futuramente trabalharão com química, a abordagem no Ensino Médio de equilíbrio químico, dentro dessa visão, permitiria ao aluno compreender situações que são tratadas no Ensino Superior e que requerem uma clara distinção entre fenômenos cinéticos e termodinâmicos.

Notas

¹O conceito de entropia e espontaneidade é apresentado de forma didática e rigorosa por Lowe (1988). No artigo, o autor apresenta o conceito de entropia por meio de um diálogo com um estudante que passa em sua sala, após a aula, para tirar uma dúvida. A questão da fusão da água é apresentada nesse texto.

²Rigorosamente, deveria ser utilizada a atividade de cada espécie participante da reação. Sobre a atividade, é sugerida a leitura do artigo de Tykodi (1986).

³O ponto de equilíbrio reacional, ponto de mínimo da curva, também está indicado. Em situações fora do equilíbrio, o ponto mínimo pode ser atingido pelos “dois lados” da curva. Se a proporção de A e B for muito maior que a de C e D (relacionado com Q_1), então haverá conversão espontânea de reagentes em produtos. Se a situação for oposta, isto é, se houver maior proporção de produtos que reagentes (relacionado com Q_2), então o equilíbrio será atingido convertendo-se produtos em reagentes.

Agradecimentos

Os autores são gratos aos professores doutores Aécio Pereira Chagas, João Carlos de Andrade e Celso Aparecido Bertran, pela leitura crítica e

pelas sugestões, e também ao professor Geraldo Camargo de Carvalho, pelas informações sobre os primeiros livros de Química usados no Ensino Médio.

Edvaldo Sabadini (sabadini@iqm.unicamp.br), bacharel em Química, doutor em Ciências (área de físico-química) pelo Instituto de Química da Unicamp, é docente do Departamento de Físico-Química da Unicamp. **José Carlos de Azambuja Bianchi**, licenciado em Química pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Oswaldo Cruz, é mestre em Química Inorgânica pelo Instituto de Química da Unicamp.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.W. e JONES, L. *Chemistry – Molecules, matter and change*. 3th ed. New York: W.H. Freeman, 1997.

ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 4th ed. Oxford: Oxford Press University, 1990.

CHAGAS, A.P. *Termodinâmica química*. Campinas: Editora da UNICAMP, 1999.

LINDAWER, M.W. The evolution of the concepts of chemical equilibrium from 1775 to 1923. *J. Chem. Educ.*, v. 39, n. 8, p. 384-390, 1962.

LOWE, J.P. Entropy: Conceptual disorder. *J. Chem. Educ.*, v. 65, n. 5, p. 403-406, 1988.

MACHADO, A.H. e ARAGÃO, R.M.R. Como os estudantes concebem o estado de equilíbrio químico. *Química Nova na Escola*, v. 4, p. 18-20, 1996.

TYKODI, R.J. A better way of dealing with chemical equilibrium. *Chem. Educ.*, v. 63, n. 7, p. 582, 1986.

Abstract: *The Teaching of the Chemical Equilibrium Concept: A Brief Reflection* – The almost absolute majority of secondary education textbooks of Chemistry appeals to the equality of speeds of the direct and inverse reactions to justify the equilibrium condition of the chemical reactions. Indeed, some General Chemistry textbooks for higher education support the equilibrium condition on the principles of kinetic chemistry and not on the ones of the thermodynamics. This article is intended to make a brief reflection about the teaching of this important concept from the thermodynamic point of view.

Keywords: chemical equilibrium, kinetics and thermodynamics approaches

Evento

EDEQ (Encontro de Debates sobre o Ensino de Química)

O 27° EDEQ (Encontro de Debates sobre o Ensino de Química) será realizado entre 18 e 20 de Outubro de 2007, na Universidade Regional Integrada (URI), campus de Erechim, Rio Grande do Sul. Este ano, o mais antigo encontro sobre Ensino de Química terá como tema 'Química – Alimento da racionalidade: Significar conhecimentos para efetivar a educação'. Outras informações podem ser obtidas em

www.uricer.edu.br

