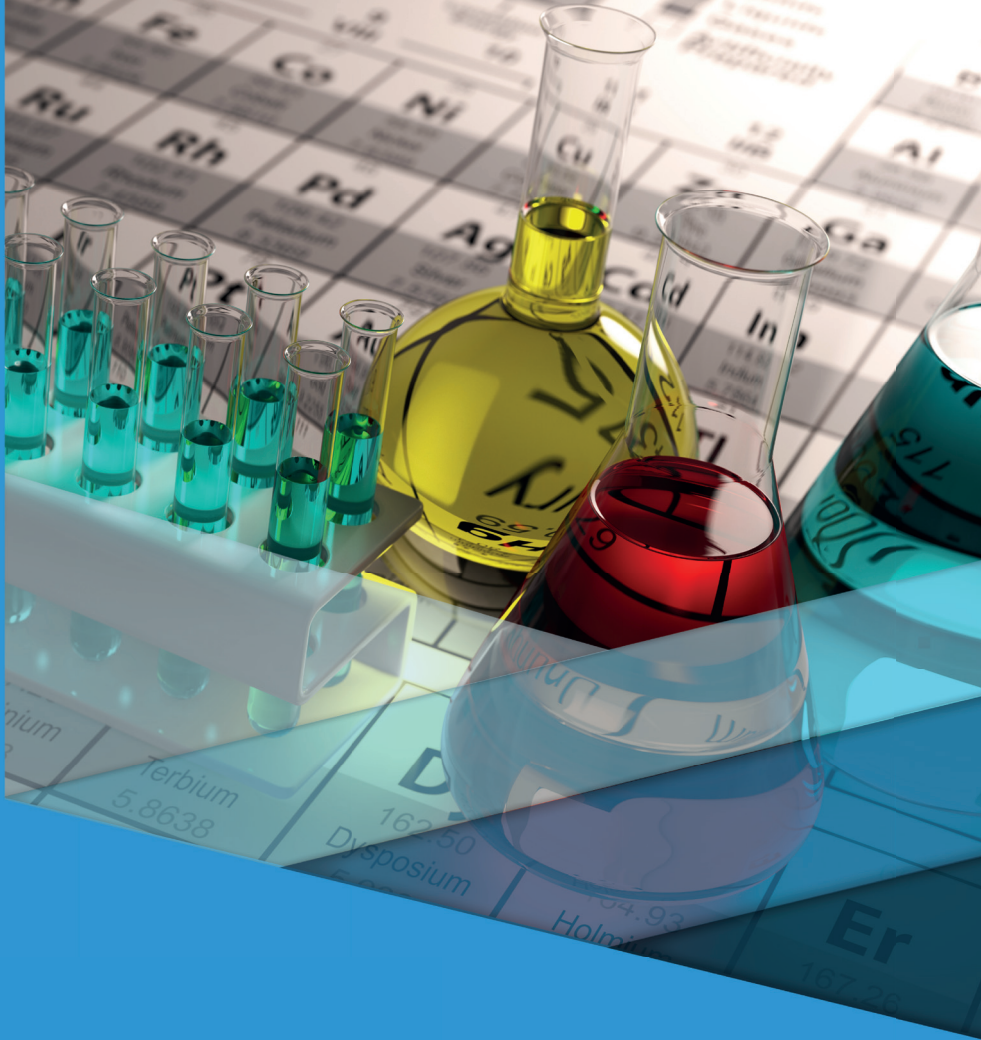




Química Geral

Química Geral

Roberta Lopes Drekenner

© 2017 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Alberto S. Santana

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Camila Cardoso Rotella

Cristiane Lisandra Danna

Danielly Nunes Andrade Noé

Emanuel Santana

Grasiele Aparecida Lourenço

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Paulo Heraldo Costa do Valle

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Éder Cicero Adão Simêncio

Lidiane Gaspareto Felipe

Editorial

Adilson Braga Fontes

André Augusto de Andrade Ramos

Cristiane Lisandra Danna

Diogo Ribeiro Garcia

Emanuel Santana

Erick Silva Griep

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D771q Drekenner, Roberta Lopes
Química geral / Roberta Lopes Drekenner. – Londrina :
Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2017.
208 p.

ISBN 978-85-522-0038-3

1. Química. I. Título.

CDD 540

2017

Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza

CEP: 86041-100 – Londrina – PR

e-mail: editora.educacional@kroton.com.br

Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1 Introdução à química e ao universo atômico e molecular	7
Seção 1.1 - Átomos e modelos atômicos	9
Seção 1.2 - Periodicidade das propriedades atômicas	25
Seção 1.3 - Ligação e estrutura molecular	39
 Unidade 2 Fundamentos da química geral	 55
Seção 2.1 - Moléculas e íons	57
Seção 2.2 - Equações químicas	69
Seção 2.3 - Reações em solução aquosa	84
 Unidade 3 Propriedades dos estados físicos da matéria	 105
Seção 3.1 - Gases	107
Seção 3.2 - Líquidos	123
Seção 3.3 - Sólidos	139
 Unidade 4 Química orgânica - grupos funcionais	 157
Seção 4.1 - Hidrocarbonetos e compostos aromáticos	158
Seção 4.2 - Halletos, álcoois, éteres e aminas	173
Seção 4.3 - Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e derivados	188

Palavras do autor

Seja bem-vindo à disciplina de *Química Geral*, aqui você aprenderá as bases da química. Você já se deu conta que, ao seu redor, estão ocorrendo várias reações e processos químicos? Quer um exemplo? Para qualquer lado que você olhar, irá notar alguma reação ou processo químico ocorrendo, seu próprio corpo é composto de inúmeros reatores químicos: as células. É muito importante para sua formação acadêmica conseguir associar determinados eventos de seu cotidiano aos conceitos que serão apresentados ao longo da disciplina.

Quando chegarmos ao final, você será capaz de conhecer e compreender os fundamentos principais da química, importantes para o desenvolvimento dos demais ramos, sendo capaz de transpô-los para sua carreira. Para isso, é importante que haja muita dedicação e estudo!

Inicialmente, você aprenderá os conceitos básicos que norteiam a química, sendo apresentado ao universo atômico e molecular. Após conhecer do que é feita a matéria, na Unidade 2, você aprenderá os fundamentos de química, isso inclui entender sobre reações. Conhecendo a matéria em escala atômica, na Unidade 3, você será capaz de compreender as propriedades da matéria em seus diferentes estados: sólido, líquido e gasoso. Por último, na Unidade 4, você será apresentado aos principais conceitos de química orgânica, assim como às principais funções.

Vamos começar nossa jornada pela química!

Introdução à química e ao universo atômico e molecular

Convite ao estudo

Aprendemos muito cedo na escola que nosso corpo é feito de células, porém, se olharmos mais de perto, veremos que nossas células são feitas de moléculas. Algumas são moléculas grandes, como as proteínas, outras pequenas, como a molécula de água (H_2O). As moléculas que fazem parte do nosso corpo são feitas de átomos, em maior proporção por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, no entanto, existem outros elementos que são necessários à vida, como o ferro que está na estrutura da mioglobina, uma proteína que é responsável pelo transporte de oxigênio em nosso sangue. Este ferro é o mesmo tipo de átomos de ferro que compõem vigas para uma construção. Bom, você já entendeu que tudo é química.

Nosso corpo e a viga são feitos de átomos e todos os átomos conhecidos até hoje apresentam a mesma estrutura, um núcleo e uma eletrosfera. Nesta unidade, você será apresentado ao átomo, ao universo atômico e molecular, a como os átomos são compostos, como estas informações são organizadas e quais os princípios básicos de reatividade. E, ao final, você será capaz de entender os conceitos básicos de química geral, utilizando os conceitos teóricos em sua prática profissional.

Imagine que você é um trainee em uma empresa que fabrica células fotovoltaicas. Sua atribuição é acompanhar o processo de construção dessas células, desde a preparação das placas até a montagem final. Em suas primeiras semanas, um lote de células fotovoltaicas apresentou problema e foi devolvido. Seu gestor pediu que você investigasse qual o problema, verificando se as células tinham como serem reaproveitadas. As células fotovoltaicas são constituídas de materiais com características de semicondutores, como os que são utilizados em componentes

eletrônicos. Os principais semicondutores produzidos pela sua empresa são silício com fósforo (P) e silício com boro (B). Você quer mostrar um bom desempenho ao seu gestor, sendo assim, nada melhor que entender a química envolvida neste processo.

Na primeira seção, você inicialmente estudará as características de distribuição eletrônica dos elementos, do semicondutor, pois as propriedades dos átomos estão relacionadas com a distribuição dos seus elétrons, e também como a energia solar inicia o processo de gerar uma corrente elétrica. Na segunda seção, você deverá estudar o que torna um elemento um bom condutor, utilizando conhecimentos sobre a tabela periódica. Por último, na terceira seção, você estudará ligações químicas e compreenderá porque são necessárias duas placas contendo silício e como ficam os átomos de fósforo e boro nestas placas.

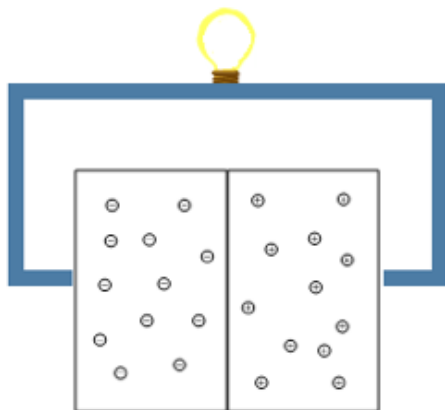
Seção 1.1

Átomos e modelos atômicos

Diálogo aberto

Você é *trainee* em uma fábrica de células fotovoltaicas, que além da montagem, também fabrica semicondutores do tipo silício-fósforo e silício-boro. Logo no início do seu estágio, um lote de células apresentou problemas e seu gestor pediu que você avaliasse a situação. Para entender qual é o problema do lote, você precisa compreender os princípios básicos do funcionamento geral destas células. Um exemplo de células fotovoltaicas produzidas na empresa em que você trabalha são as compostas por diodos, que consistem em duas placas, uma contendo elétrons livres e outra com espaço para receber elétrons, colocadas em contato (Figura 1.1). Porém, é preciso uma etapa extra para gerar a corrente elétrica, a luz solar. Como transformamos energia solar em corrente elétrica? Entendendo a estrutura atômica, você será capaz de entender a primeira parte deste processo. Seu segundo passo é estudar os elementos presentes nas células, fazendo sua distribuição eletrônica. Lembre-se de que dois dos principais produtos são os semicondutores Si-P e Si-B.

Figura 1.1 | Esquema de uma célula fotovoltaica



Fonte: elaborada pela autora.

Não pode faltar

A química esteve presente em toda a história da humanidade. No início, a química não era vista como ciência, mas como algo utilitarista, isto é, desenvolvia o conhecimento para resolver problemas sociais. Foi assim com o desenvolvimento dos primeiros materiais de argila obtidos pelo homem após descobrir o fogo, com o surgimento de tintas primitivas e de produtos de cerâmica no final do período neolítico e com todo o avanço dos egípcios antigos, que desenvolveram os perfumes, alguns remédios, papiros e diversas tintas, entre outras coisas. Hoje, a química é uma ciência e seus avanços e descobertas permitiram muitas melhorias no dia a dia, estando intrinsecamente relacionados com a melhora da qualidade de vida.

Quando você tem uma dor de cabeça e toma um analgésico, aquele comprimido foi um avanço da química. Ao colocar uma roupa, o material com o qual ela é confeccionada foi um avanço da química. Beber uma água tratada que não causa problemas de contaminação ao seu corpo, só é possível pelo avanço da química. A tecnologia também tem progredido com o avanço da química, afinal as baterias de seus celulares estão cada vez durando mais, não é mesmo?

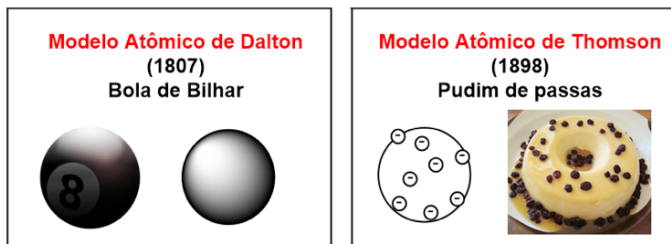
As primeiras considerações científicas sobre a constituição da matéria foram feitas por **Robert Boyle** (1627-1691), em 1661, com a primeira definição de elemento químico como um corpo não misturado ou simples, que não pode ser feito de outro corpo e que a matéria era composta por várias combinações de diferentes elementos (KOTZ et. al., 2014). Você deve estar se perguntando, o que poderia ser este corpo. Embora tenha sido **Demócrito** (460-370 a. C.) o primeiro a teorizar que a matéria podia ser dividida infinitas vezes até chegar em partes indivisíveis, nomeadas de átomos, esta pergunta foi respondida apenas em 1807 pelo cientista inglês **John Dalton**. Dalton realizou experimentos medindo a massa de diversos compostos, observando que a quantidade dos elementos permanecia sempre a mesma. Para a água, ele observou que sempre eram encontrados 8 gramas (g) de oxigênio para 1 g de hidrogênio.

Com estes resultados, Dalton propôs um modelo para composição da matéria, que seria formada de minúsculas partículas indivisíveis, sendo os átomos de cada elemento iguais. Para diferentes

elementos, os átomos teriam massas distintas e a combinação química ocorreria quando os átomos formassem uma união firme, sendo que nestas reações os átomos não seriam criados e nem destruídos. O modelo atômico de Dalton ficou conhecido como bola de bilhar, por considerar o átomo uma bola maciça.

Embora o modelo de Dalton tenha sido bem aceito na época, experimentos desenvolvidos por **William Crooks** (1832-1919) levantaram algumas dúvidas. Nesta época já se possuía alguns conhecimentos em eletricidade, sendo descrito que a matéria apresentava cargas associadas, com estes dados, Crooks construiu um experimento que observou um feixe de cargas negativas indo em direção a um ânodo. Alterações nas condições experimentais, realizadas **J. J. Thomson**, em 1897, permitiram a identificação de uma espécie subatômica. Esta espécie foi denominada elétron e em 1898, Thomson propôs um novo modelo para o átomo, em que havia uma massa positiva encrostada de cargas negativas, este modelo ficou conhecido como pudim de passas. A Figura 1.2 mostra graficamente os dois primeiros modelos propostos para o átomo.

Figura 1.2 | Modelos atômicos de Dalton e Thomson



Fonte: adaptada de <<http://fufuquicesnacozinha.blogspot.com.br/2010/07/pudim-de-maria-mole.html>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

Para você entender os próximos avanços em termos de modelos atômicos, precisa conhecer um pouquinho da história da radioatividade. Em 1896, **Henri Becquerel**, analisando urânio, descobriu que havia emissão de raios que escureciam uma placa fotográfica mesmo quando ela estava protegida da luz. Ele chamou estas partículas de α (alfa). Em 1898, Marie e Pierre Curie reportaram que o polônio e o rádio emitiam as mesmas partículas, chamando este fenômeno de radioatividade. Os experimentos iniciais chamaram estas radiações de α (alfa), β (beta) e γ (gama).

Tendo acesso aos resultados da radioatividade, **Ernest Rutherford** propôs um experimento em que uma fina folha de platina era bombardeada com um feixe de partículas α . O experimento consistiu em captar as partículas alfa após o bombardeamento da folha de platina, utilizando uma folha fluorescente coberta por sulfeto de zinco. Sendo observado que algumas partículas eram refletidas, algumas desviadas em diversos ângulos e outras passavam através da folha. Com o átomo de Thomson, este resultado não poderia ocorrer. Com este experimento, Rutherford propôs um modelo alternativo ao de Thomson, sendo o átomo composto por um núcleo contendo partículas positivas, rodeado por elétrons. Quase que uma década depois de sua proposta, os prótons foram identificados. Pensando um pouco em eletrônica, você sabe que cargas iguais se atraem, então como o núcleo do átomo podia se manter? Rutherford havia observado que praticamente toda a massa do átomo estava no núcleo, então ele e seus colaboradores propuseram que haviam unidades subatômicas neutras e com massa que evitavam a repulsão, fato confirmado em 1932 com a determinação de sua massa por **James Chadwick**.

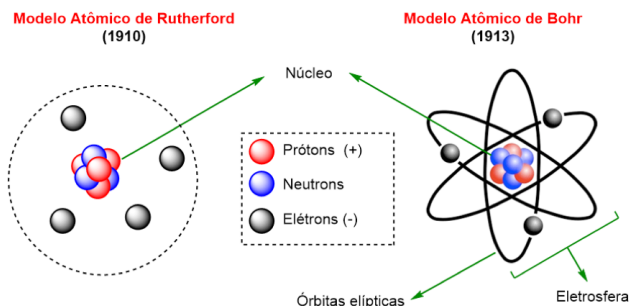


Pesquise mais

Uma excelente simulação do experimento de Rutherford pode ser vista em: <https://phet.colorado.edu/sims/html/rutherford-scattering/latest/rutherford-scattering_en.html>. Acesso em: 6 nov. 2016.

Sabendo que duas partículas opostas se atraem, o que deveria acontecer com o átomo de Rutherford? O átomo se colapsaria já que prótons e elétrons são partículas subatômicas de cargas opostas e teriam uma grande força de atração. Não é o que acontece, certo? O universo continua aí ao seu redor! **Niels Bohr** e **Arnold Sommerfeld** propuseram que os elétrons estavam em movimento, percorrendo órbitas elípticas. Bohr, utilizando alguns conceitos desenvolvidos por Planck e Einstein em diversos experimentos, propôs que apenas algumas trajetórias eram possíveis para o elétron, estas trajetórias é o que você conhece por camadas eletrônicas, que compõem a eletrosfera. Os modelos de Rutherford e Bohr estão descritos na Figura 1.3.

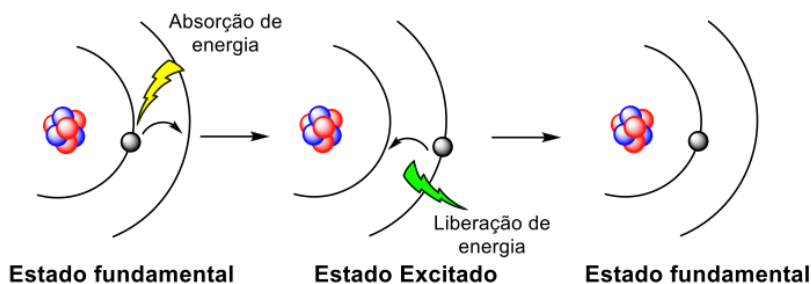
Figura 1.3 | Modelos atômicos de Rutherford e de Bohr



Fonte: elaborada pela autora.

Os elétrons não emitem energia ao percorrer esta rota, apenas para passar de uma camada interna para uma mais externa ocorre a absorção de energia, como será demonstrado na Figura 1.4. Já para retornar, ocorre a liberação de energia. A quantidade de energia liberada, dependia do elemento que estava sendo avaliado e da camada em que o elétron se encontrava, entretanto, era sempre múltiplo de uma quantia fixa, o chamado quantum. Uma falha do modelo de Bohr é não considerar a repulsão eletrônica entre os elétrons na eletrosfera.

Figura 1.4 | Movimento de elétrons entre duas camadas



Fonte: elaborada pela autora.



Refleta

A energia que é liberada varia de elemento para elemento. Você já pensou em como esta energia pode ser liberada? A radiação eletromagnética, por exemplo, é uma maneira, calor é outra. Dependendo da quantidade de energia, você pode observar diferentes cores, já que diferentes comprimentos de onda possuem diferentes energias. Você pode relacionar isso com os fogos de artifício?



A massa de um átomo está basicamente concentrada em seu núcleo, formado por partículas carregadas positivas e negativas, que apresentam massas relevantes. Na eletrosfera, temos os elétrons, partículas subatômicas praticamente sem massa:

Elétron pesa $9,109383 \times 10^{-28} \text{ g}$, massa relativa 0,0005485799 e carga -1.

Próton pesa $1,672622 \times 10^{-24} \text{ g}$, massa relativa 1,007276 e carga +1.

Nêutron pesa $1,674927 \times 10^{-24} \text{ g}$, massa relativa 1,008665 e carga 0.

Você sabe qual o tamanho de um átomo? Entre 30 e 300 pm (1 pm = $1 \times 10^{-12} \text{ m}$). Assumindo um tamanho de 200 pm, se pudéssemos enfileirar os átomos, 1 cm conteria cinquenta bilhões (50.000.000) de átomos.

Embora tenhamos duas regiões bem definidas no átomo de Bohr (núcleo e eletrosfera), você pode calcular exatamente onde o elétron se encontra e sua energia? A resposta para esta pergunta é não. Há um princípio muito conhecido em química que diz que não podemos conhecer com precisão a posição e a velocidade do elétron, o chamado **princípio da incerteza de Heisenberg**.

Até agora você aprendeu sobre o átomo como partícula, porém, ele também se comporta como onda. Em 1925, baseado em experimentos de **Planck** e **Einstein**, **De Broglie** propôs que elétrons de massa m , movendo-se com uma velocidade v , apresenta um comprimento de onda λ , sendo $\lambda = \frac{h}{mv}$, em que h é a constante de Planck, ou seja, podia ser tratado como uma onda. A partir destas considerações e do efeito fotoelétrico estudado por Einstein, **Erwin Schrödinger** descreveu o modelo ondulatório para o elétron do hidrogênio utilizando uma função matemática (função de onda), dando origem ao modelo atômico quântico, extrapolado para os demais átomos. Lembre-se de que tudo isso de maneira teórica.

A equação de Schrödinger é sobre determinar a posição e a energia dos elétrons, como isso não é possível, o resultado da equação é uma região onde se tem uma maior probabilidade de encontrar um elétron com determinada energia. Quando chegamos em 90% de chance de encontrar um elétron, temos um orbital atômico. Dependendo da camada eletrônica, temos diferentes energias, sendo

os elétrons menos energéticos encontrados nas camadas mais próximas do núcleo. As camadas foram denominadas por Schrödinger de **número quântico principal**, sendo definido que cada camada tem um limite de orbitais possíveis. A reatividade e características de um átomo são determinadas, principalmente, por seus elétrons da camada mais externa, chamada **camada de valência**.

Você já pensou em como podemos determinar qual é esta região? Ao trabalhar a equação de Schrödinger, podemos obter três dados que funcionam como o endereço do elétron, os chamados números quânticos. Ao descrevermos estes valores, saberemos qual é a região onde tem maior probabilidade de se encontrar um determinado elétron. O primeiro dado é sobre as camadas que contêm os elétrons, o **número quântico principal**, chamado de **n** , sendo números inteiros ($n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$), comumente as camadas são também nomeadas com letras, sendo K $n=1$, L $n=2$, ..., Q $n=7$. Estas camadas possuem subcamadas, que são os diferentes tipos de orbitais, representados pelo **número quântico de momento angular (ℓ)**, sendo que $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Além de números, as subcamadas foram nomeadas com letras que correspondem a determinadas características. Como estas palavras estão em inglês, é importante apenas saber que temos os orbitais **s ($\ell = 0$)**, **p ($\ell = 1$)**, **d ($\ell = 2$)** e **f ($\ell = 3$)** (Tabela 1.1).

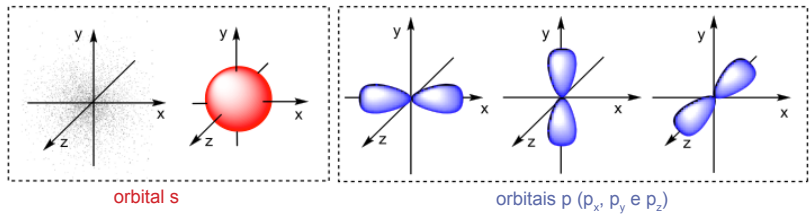
Tabela 1.1 | Números quânticos n e ℓ

N^o principal (n)	1	2	3	4
N^o quântico de momento angular (ℓ)	0	0,1	0,1, 2	0,1, 2, 3...
	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f...

Fonte: elaborada pela autora.

Cada orbital possui uma região em que não há elétrons, o que lhes dá diferentes formatos, como o orbital **s** , que é esférico e o orbital **p** que lembra um halter (Figura 1.5). Esta região sem elétrons é chamada plano nodal, sendo que os orbitais **d** e **f** são mais complexos por terem vários planos nodais. Você deve atentar-se que, embora representemos os orbitais como algo limitado, não há uma fronteira que limite seu início ou fim, como representado para o orbital **s** na Figura 1.5.

Figura 1.5 | Orbitais atômicos s e p



Fonte: elaborada pela autora.

Ao observar o orbital p na Figura 1.5, você pode notar que os orbitais possuem orientações espaciais. Este dado é chamado de **número quântico magnético (m_ℓ)**, podendo assumir valores de $-\ell$ a $+\ell$, como você pode ver na Tabela 1.2.

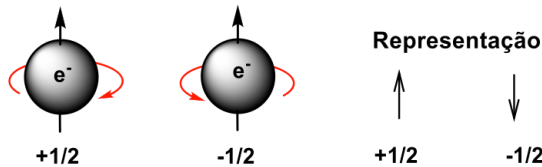
Tabela 1.2 | Números quânticos ℓ e m_ℓ

N° quântico momento angular (ℓ)	$s(\ell = 0)$	$p(\ell = 1)$	$d(\ell = 2)$	$f(\ell = 3)$
N° quântico de momento angular (m_ℓ)	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

Fonte: elaborada pela autora.

O último número quântico diz respeito ao movimento do elétron ao longo do seu eixo, o número quântico de spin (m_s). Apenas dois valores são possíveis, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, uma vez que o elétron pode girar apenas no sentido horário e anti-horário. Na Figura 1.6 temos a representação deste movimento, sendo que este giro faz com que o elétron se comporte como um pequeno ímã.

Figura 1.6 | Número quântico de spin (m_s), giro do elétron em seu eixo



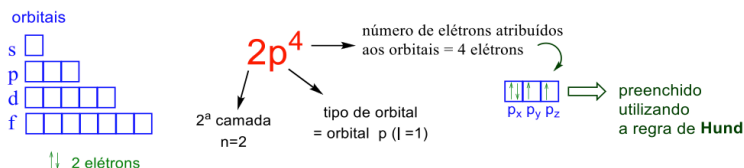
Fonte: elaborada pela autora.

Você foi apresentado aos quatro números quânticos: principal (n), momento angular (ℓ), magnético (m_ℓ) e de spin (m_s). Lembre-se de que os três primeiros são resultados da equação de Schrödinger e o último ocorre devido ao movimento dos elétrons. Segundo o **princípio da exclusão de Pauling**, dois elétrons não podem ter o mesmo con-

junto de números quânticos, ou seja, temos dois elétrons com $n=3$ (os dois na camada 3), $\ell = 1$ (os dois no orbital p), $m_\ell = 0$ (os dois com a mesma orientação espacial ou x, ou y, ou z), porém um com $m_s = +\frac{1}{2}$ e outro com $m_s = -\frac{1}{2}$ (cada um gira em um sentido). Em outras palavras, você pode dizer que o princípio da exclusão de Pauling fala que apenas dois elétrons podem ocupar 1 orbital.

Cada vez que formos dar a posição aproximada de um elétron, temos que escrever todos os números quânticos? E quando formos falar de um orbital, teremos que desenhá-lo? A resposta é não, representamos os orbitais por caixas, os elétrons por setas e usamos a nomenclatura descrita na Figura 1.7 para indicarmos os números quânticos.

Figura 1.7 | Representação de orbitais, elétrons e números quânticos



Fonte: elaborada pela autora.

Então, como vimos na figura anterior, a descrição $2p^4$ significa que temos quatro elétrons em orbitais p na camada 2. Você já pensou sobre a energia dos orbitais atômicos? Já falamos que as camadas mais internas têm menor energia, sobre os orbitais, devido ao seu tamanho e presença de planos nodais, cada tipo possui diferente energia, sendo $s < p < d < f$. Os orbitais de um mesmo tipo (como os três orbitais p: p_x, p_y, p_z) são chamados de degenerados. O preenchimento de orbitais degenerados ocorre seguindo a regra de Hund que diz que devemos colocar um elétron em cada orbital e depois voltar ao primeiro e seguir preenchendo, como feito na Figura 1.6 para os quatro elétrons em orbitais p.

Como você distribuiria os elétrons ao longo das camadas e subcamadas? Este processo é chamado de **distribuição eletrônica**, sendo que devemos seguir o **princípio da construção** (*aufbau*), colocando os primeiros elétrons na camada menos energética. A primeira camada possui $n=1$, apenas 1 orbital s (pois $\ell = n-1$), com dois elétrons (lembre-se do princípio da exclusão de Pauling). Na segunda camada menos energética, $n=2$, há 1 orbital s e 3 orbitais p, sendo

que já vimos que o orbital s é menos energético que os orbitais p , logo, preenchemos primeiramente o orbital s e depois os orbitais p . O preenchimento dos orbitais p deve seguir a regra de Hund. Isto significa que um átomo com seis elétrons tem $1s^2$ (dois elétrons no orbital s da primeira camada), $2s^2$ (dois elétrons no orbital s da segunda camada), $2p^2$ (dois elétrons no orbital p da segunda camada, um em p_x e outro em p_y). Este processo está representado na Figura 1.8.

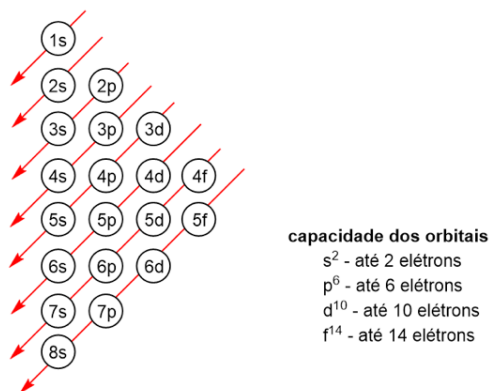
Figura 1.8 | Distribuição eletrônica para um átomo com seis elétrons



Fonte: elaborada pela autora.

As energias das diferentes camadas e orbitais foram calculadas experimentalmente, e, para você definir qual orbital é preenchido primeiro, deve utilizar um diagrama de ordem de preenchimento das subcamadas (Figura 1.9). Neste diagrama, as camadas e subcamadas são preenchidas seguindo as setas vermelhas, iniciando por $1s$, depois $2s$, depois, $2p$, $3s$, seguido de $3p$, $4s$ etc. Você deve lembrar deste diagrama como diagrama de Pauling, embora ele tenha sido um cientista muito importante em sua época, ele não participou destes estudos e apenas no Brasil este diagrama é conhecido erroneamente por seu nome.

Figura 1.9 | Diagrama de distribuição eletrônica dos elétrons



Fonte: adaptada de Kotz et. al. (2014, p. 297).



O argônio apresenta número atômico 18 ($_{18}\text{Ar}$), o que significa 18 prótons, sendo este número igual ao de elétrons. Para fazermos a distribuição eletrônica, devemos seguir o diagrama da Figura 1.9. Começando por 1s em que cabem dois elétrons e indo em frente. Teremos $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

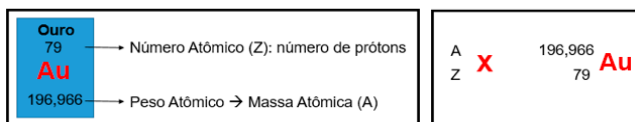
Já o potássio ($_{19}\text{K}$) tem como distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Note que o potássio tem a configuração do argônio, mais um orbital, com isso você pode representar a configuração do potássio como $[\text{Ar}] 4s^1$. Isso é possível de ser feito com todos os elementos, usando o gás nobre anterior. Gás nobre é uma nomenclatura que iremos ver na próxima seção, mas se refere aos elementos que possuem oito elétrons na camada de valência.

Você já conhece o átomo como é definido atualmente: um núcleo contendo prótons, nêutrons e uma eletrosfera, contendo os elétrons. O número de prótons que um átomo possui é chamado de número atômico, enquanto a massa de um átomo é chamada massa atômica. A massa atômica é relativa, ou seja, determinada por convenção. Os químicos tentaram medir os átomos de diversas maneiras, a melhor delas foi atribuir uma massa relativa igual a 1 aos prótons e aos nêutrons (lembre-se de que a massa de um elétron é desprezível). Com isso, o carbono passa a ter massa igual a 12 com seis prótons e seis nêutrons. Medidas experimentais determinaram que o oxigênio é 1,33 vezes mais pesado que o carbono, de fato, com oito prótons e oito nêutrons, a massa do oxigênio é igual a 16. A unidade de medida de massa atômica é o u , sendo que $1u$ corresponde a $\frac{1}{12}$ da massa do carbono, porém, em muitos lugares você

irá encontrar esta grandeza como adimensional.

A Figura 1.10 apresenta a forma como são representados os dados de número e massa atômicos, tanto na tabela periódica quanto fora dela. Uma espécie que possui o mesmo número de prótons que outra, porém, massas atômicas distintas, é chamada de isótopo, sendo exemplos de **isótopos** os três diferentes átomos de hidrogênios, que pesam massa 1,00794 u, encontrados na natureza: o deutério (D , ^2_1H), o trítio (T , ^3_1H) e o hidrogênio (H , ^1_1H). A porcentagem isotópica de cada elemento consiste em sua abundância na natureza, para o H 99,985%, D 0,015%, T 0% (não existe na natureza, apenas é gerado em laboratório).

Figura 1.10 | Representação dos átomos contendo seus números atômicos e massas atômicas



Quando temos um elemento com diferentes isótopos, sua massa atômica é calculada por:

$$\text{Massa atômica} = \left(\frac{\% \text{ isótopo A}}{100} \right) \times \text{massa isótopo A} + \left(\frac{\% \text{ isótopo B}}{100} \right) \times \text{massa isótopo B} + \dots$$



Exemplificando

O elemento Boro possui dois isótopos: ^{10}B com 19,91% de abundância e ^{11}B com 80,09% de abundância. Logo, sua massa será:

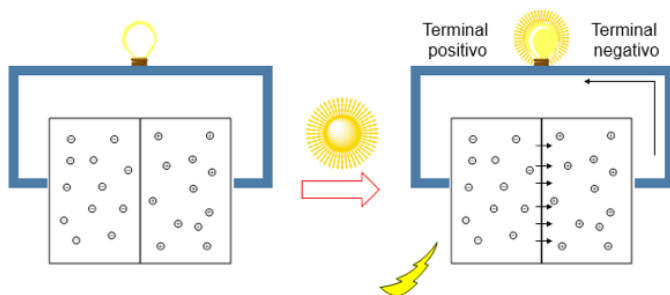
$$\text{Massa atômica} = \frac{19,91}{100} \times 10,0129 + \frac{80,09}{100} \times 11,0093 = 10,81$$

Sem medo de errar

Como *trainee* de uma empresa que fabrica células fotovoltaicas, você precisa identificar o problema de um lote defeituoso. A célula fotovoltaica produzida na empresa que você trabalha consiste em dispositivo composto por duas camadas, uma contendo um semicondutor dopado com fósforo e outra dopada com boro. O termo dopado em química consiste em adicionar pequena quantidade de um elemento em uma estrutura, neste caso a placa de silício está sendo dopada. Como você pôde observar na Figura 1.11, embora tenhamos uma placa carregada com elétrons e outra placa com espaço para receber elétrons, apenas na interface entre os dois ocorre interação eletrônica. Para gerar energia elétrica, é preciso a luz do sol. Você aprendeu nesta seção que fótons possuem energia quantizada e que esta energia é capaz de fazer com que elétrons sejam

transferidos para níveis mais externos de energia. O sol é uma fonte de fótons, que faz com que elétrons do silício sejam promovidos para níveis mais externos até serem ejetados, como no efeito fotoelétrico. Neste caso da célula fotovoltaica, os elétrons do silício da camada negativa (N) são excitados e ao serem ejetados colidem com os elétrons já existentes na camada. Isso resulta em um fluxo de elétrons (Figura 1.11).

Figura 1.11 | Célula voltaica em funcionamento



Fonte: elaborada pela autora.

Finalizando o estudo inicial, você deve fazer a distribuição eletrônica dos elementos silício ($_{14}\text{Si}$), fósforo ($_{15}\text{P}$) e boro ($_{10}\text{B}$). O boro possui número atômico 10, portanto, 10 prótons e 10 elétrons. Seguindo o diagrama de distribuição eletrônica temos $\text{B} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^1$, $\text{Si} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ e $\text{P} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Você precisará destas distribuições para seguir sua análise do material.

Avançando na prática

Ímãs industriais – aplicando a distribuição eletrônica

Descrição da situação-problema

Em vários processos industriais, a remoção de contaminantes é uma etapa-chave do processo, melhorando a pureza de diversos produtos, sendo que diferentes técnicas de purificação podem ser aplicadas. Vamos nos colocar no lugar de uma engenheira que trabalha numa fábrica de ração animal. Pelo processo de fabricação, muitos minérios estavam contaminando o produto final e danificando alguns equipamentos. Tentando uma alternativa para o problema, o diretor da empresa lhe consultou sobre a compra de um tambor magnético de

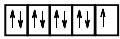
via úmida. Para saber qual tipo de contaminantes o ímã irá remover, você precisa saber quais substâncias apresentam atração por ímãs e assim emitir um parecer sobre a compra do equipamento.

Resolução da situação-problema

Substâncias químicas são em sua maioria diamagnéticas, ou seja, são ligeiramente repelidas por ímãs. Porém, outras substâncias são atraídas por eles, as paramagnéticas. A origem do paramagnetismo é o spin do elétron, sendo que elétrons apresentam propriedades magnéticas. Quando um átomo que possui um elétron desemparelhado é colocado em um campo magnético, duas orientações são possíveis: alinhamento dos elétrons a favor do campo ou contra o campo. Isto ocorre devido ao spin ter valor $+1/2$ ou $-1/2$. Cabe ressaltar que quando o campo magnético externo é removido, a orientação dos spins permanece por pouco tempo. Algumas outras espécies, no entanto, após submetidas a campos magnéticos, mantêm esta orientação, os chamados ferromagnéticos (como ferro, cobalto e níquel). Embora compostos paramagnéticos apresentem magnetismo fraco, esta propriedade pode ser utilizada.

Para determinar se o ímã industrial irá resolver o problema de contaminação e deterioração de equipamentos, precisamos definir se as impurezas do processo são paramagnéticas/ferromagnéticas ou diamagnéticas.

Você observou que alguns dos seus contaminantes, além de compostos contendo ferro, são sais de cobre (Cu^{2+}) e sais de sódio (Na^+). Para determinar se estes cátions serão ou não atraídos por um ímã forte, temos que fazer suas distribuições eletrônicas:

$\text{Cu}^{2+} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, camada de valência $3s^2 3p^6 3d^9$, em que orbital 3d é o mais energético $\rightarrow$ . Por apresentar um elétron desemparelhado, o cátion cobre +2 é paramagnético.

$\text{Na}^+ \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6$, camada de valência $2s^2 2p^6$, em que orbital 2p é o mais energético $\rightarrow$ . Por apresentar apenas elétrons emparelhados, o cátion sódio é diamagnético.

Como compostos de ferro são um grande problema em seu processo e também ocorre a remoção de sais de cobre com o uso do ímã na indústria, você entregou um parecer favorável a compra do equipamento.

Faça valer a pena

- 1.** Realizando experimentos derivados dos resultados de Crooks, em 1898 Thomson propôs um novo modelo atômico, em que o átomo era considerado uma esfera maciça com partículas negativas encrostadas. Este modelo ficou conhecido como pudim de passas.

Em 1910, Ernest Rutherford propôs um experimento em que uma fina folha de platina era bombardeada com um feixe de partículas α , captadas por uma folha fluorescente coberta por sulfeto de zinco. Depois deste experimento, o modelo “pudim de passas” passou a não ser mais aceito. O resultado encontrado por Rutherford foi:

- a) As partículas passavam completamente pela folha de platina, resultando condizente com o modelo de Thomson.
- b) As partículas passavam completamente pela folha de platina, resultando que ia em contradição com o modelo de Thomson.
- c) Algumas partículas eram desviadas, outras refletidas e outras passavam através da folha, sugerindo que o modelo de Thomson era falho.
- d) Algumas partículas eram desviadas, outras refletidas e outras passavam através da folha, validando o modelo de Thomson.
- e) Nenhuma conclusão foi obtida com este experimento, sendo necessários outros resultados.

- 2.** Niels Bohr e Arnold Sommerfeld propuseram que os elétrons estavam em movimento, percorrendo órbitas elípticas. Bohr, utilizando alguns conceitos desenvolvidos por Planck e Einstein em diversos experimentos, propôs que apenas algumas trajetórias eram possíveis para o elétron, propondo o modelo atômico que ficou conhecido com seu nome.

O elétron não emite energia ao percorrer esta rota, apenas para passar se movimentar entre camadas. A opção que descreve corretamente este processo é:

- a) O elétron emite energia para passar de uma camada mais interna para outra mais externa.
- b) O elétron absorve energia para passar de uma camada mais externa para outra mais interna.
- c) A energia que o elétron absorve é proveniente unicamente do atrito entre os átomos.
- d) O elétron absorve energia para passar de uma camada mais interna para outra mais externa.
- e) O elétron absorve energia independente se está indo de uma camada mais externa para outra mais interna, ou vice-versa.

3. Os números quânticos são resultados da equação de Schrödinger para tentar localizar o elétron. Estes são três dados que funcionam como o endereço do elétron. Ao descrevermos estes valores, saberemos qual é a região que tem maior probabilidade de encontrar determinado elétron. Um quarto número quântico diz respeito ao spin do elétron.

Qual das opções relaciona corretamente os quatro números quânticos?

I - N^o quântico principal (n).

II - N^o quântico momento angular (ℓ).

III - N^o quântico magnético (m_ℓ).

IV - N^o quântico de spin (m_s).

A) É a camada na qual o elétron se encontra.

B) São sobre a rotação do elétron, sendo possíveis os valores de $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

C) Diz respeito ao número de subcamadas, sendo $n-1$.

D) Diz respeito aos orbitais, varia de $-\ell$ a $+\ell$.

a) I-A, II-D, III-B, IV-C.

b) I-A, II - C, III - D, IV - B

c) I-D, II-C, III-B, IV-A.

d) I-D, II-B, III-A, IV-C.

e) I-C, II-A, III-B, IV-D.

Seção 1.2

Periodicidade das propriedades atômicas

Diálogo aberto

Na última seção, você estudou a evolução dos modelos atômicos até a mecânica quântica, realizando a distribuição eletrônica dos elétrons em camadas, subcamadas e orbitais. Finalizamos a seção falando um pouco sobre o número atômico e a massa atômica. Nesta seção, você irá aprender sobre a tabela periódica e as propriedades periódicas dos elementos (raio atômico e iônico, afinidade eletrônica e energia de ionização). Você deve usar a tabela periódica como uma referência, não precisa decorar átomos e valores, é muito mais útil quando você a entende.

Como *trainee* numa fábrica de células fotovoltaicas, você foi designado para encontrar o problema de um lote defeituoso de células. Para isso, é preciso entender o funcionamento das células. O primeiro passo foi aprender o processo de geração de corrente elétrica a partir da energia solar. Você também começou a estudar os elementos Si, P e B. Você se perguntou por que o silício precisa ser dopado? O silício é um material classificado como semicondutor, por isso a passagem de elétrons por ele é facilitada com sistemas como o explicado para a célula fotovoltaica. Para construir o material semicondutor, é necessário conhecer as propriedades dos átomos envolvidos no processo. Nesta seção, aprenderemos que a reatividade está relacionada com a camada de valência e com propriedades como a energia de ionização e a afinidade eletrônica. Para continuar seus estudos sobre a célula fotovoltaica dos materiais envolvidos no processo, você deve comparar algumas propriedades dos átomos e conhecer suas camadas de valência dos átomos.

Para isso, nesta seção, iremos estudar a tabela periódica, raio atômico, raio iônico e as energias envolvidas quando um elemento recebe ou perde um elétron.

Vamos aprender mais sobre os elementos!

Não pode faltar

Você já estudou um pouco sobre a tabela periódica durante seu ensino médio. Alguma vez já parou para pensar por que os elementos estão organizados desta maneira? A primeira organização de elementos químicos data de **1817** e, após muitas outras tentativas de organização de acordo com suas características, somente em **1969** e **1970** os cientistas **Dmitri Mendeleev** e **Julius Lothar Meyer** publicaram independentemente uma tabela considerada efetiva. Sendo que, na proposta mais amplamente conhecida, desenvolvida por Mendeleev, os elementos eram organizados pela sua massa atômica, de acordo com suas propriedades. Nesta tabela, as linhas de elementos não eram tão longas como atualmente (Kotz et al., 2014).

Com a descoberta da radioatividade e dos isótopos, descobriu-se que átomos de elementos diferentes poderiam possuir a mesma massa, sendo o argumento de organização pela massa atômica descartado. Então, em proposta mais semelhante com a atual, Mendeleev organizou os elementos pelos seus números atômicos. Com o modelo quântico do átomo, outras características passaram a ser consideradas, como a distribuição eletrônica, passando as linhas da tabela periódica a conterem determinado número de átomos até que suas propriedades químicas e físicas comesçassem a se repetir.

Atualmente, a tabela periódica é dividida em grupos de elementos que apresentam características em comum, sendo comumente separados em metais, metaloides e não metais, como vemos na Figura 1.12. Esta tabela é uma versão resumida, porém em livros didáticos você encontra tabelas completas, contendo também o nome dos elementos, massa atômica e inúmeras outras propriedades. Você pode utilizar as tabelas dos livros listados como referências desta seção.

Figura 1.12 | Tabela periódica dos elementos

1																		2										3										4										5										6										7										8									
1	H																	2	He																	3	Li	4	Be																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																				
11	Na	12	Mg																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																																																								
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr																																																				
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Pt	48	Au	49	Hg	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe																																																						
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																																																						
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr																																																						

34

→ Número Atômico (Z)

Cr

→ Símbolo do elemento

5

B

6

C

7

N

8

O

9

F

10

Ne

11

Na

12

Mg

13

Al

14

Si

15

P

16

S

17

Cl

18

Ar

19

K

20

Ca

21

Sc

22

Ti

23

V

24

Cr

25

Mn

26

Fe

27

Co

28

Ni

29

Cu

30

Zn

31

Ga

32

Ge

33

As

34

Se

35

Br

36

Kr

37

Rb

38

Sr

39

Y

40

Zr

41

Nb

42

Mo

43

Tc

44

Ru

45

Rh

46

Pd

47

Pt

48

Au

49

Hg

50

Tl

51

Sb

52

Te

53

I

54

Xe

55

Cs

56

Ba

57

La

58

Ce

59

Pr

60

Nd

61

Pm

62

Sm

63

Eu

64

Gd

65

Tb

66

Dy

67

Ho

68

Er

69

Tm

70

Yb

71

Lu

72

Hf

73

Ta

74

W

75

Re

76

Os

77

Ir

78

Pt

79

Au

80

Hg

81

Tl

82

Pb

83

Bi

84

Po

85

At

86

Rn

87

Fr

88

Ra

89

Ac

90

Th

91

Pa

92

U

93

Np

94

Pu

95

Am

96

Cm

97

Bk

98

Cf

99

Es

100

Fm

101

Md

102

No

103

Lr

104

Rf

105

Db

106

Sg

107

Bh

108

Hs

109

Mt

110

Ds

111

Rg

112

Cn

113

Nh

114

Fl

115

Mc

116

Lv

117

Ts

118

Og

119

Uue

120

Uub

121

Uut

122

Uuq

123

Uup

124

Uuh

125

Uus

126

Uuq

127

Uuh

128

Uus

129

Uut

130

Uuq

131

Uuh

132

Uus

133

Uut

134

Uuq

135

Uuh

136

Uus

137

Uut

138

Uuq

139

Uuh

140

Uus

141

Uut

142

Uuq

143

Uuh

144

Uus

145

Uut

146

Uuq

147

Uuh

148

Uus

149

Uut

150

Uuq

151

Uuh

152

Uus

153

Uut

154

Uuq

155

Uuh

156

Uus

157

Uut

158

Uuq

159

Uuh

160

Uus

161

Uut

162

Uuq

163

Uuh

164

Uus

165

Uut

166

Uuq

167

Uuh

168

Uus

169

Uut

170

Uuq

171

Uuh

172

Uus

173

Uut

174

Uuq

175

Uuh

176

Uus

177

Uut

178

Uuq

179

Uuh

180

Uus

181

Uut

182

Uuq

183

Uuh

184

Uus

185

Uut

186

Uuq

187

Uuh

188

Uus

189

Uut

190

Uuq

191

Uuh

192

Uus

193

Uut

194

Uuq

195

Uuh

196

Uus

197

Uut

198

Uuq

199

Uuh

200

Uus

201

Uut

202

Uuq

203

Uuh

204

Uus

205

Uut

206

Uuq

207

Uuh

208

Uus

209

Uut

210

Uuq

211

Uuh

212

Uus

213

Uut

214

Uuq

215

Uuh

216

Uus

217

Uut

218

Uuq

219

Uuh

220

Uus

221

Uut

222

Uuq

223

Uuh

224

Uus

225

Uut

226

Uuq

227

Uuh

228

Uus

229

Uut

230

Uuq

231

Uuh

232

Uus

233

Uut

234

Uuq

235

Uuh

236

Uus

237

Uut

238

Uuq

239

Uuh

240

Uus

241

Uut

242

Uuq

243

Uuh

244

Uus

245

Uut

246

Uuq

247

Uuh

248

Uus

249

Uut

250

Uuq

251

Uuh

252

Uus

253

Uut

254

Uuq

255

Uuh

256

Uus

257

Uut

258

Uuq

259

Uuh

260

Uus

261

Uut

262

Uuq

263

Uuh

264

Uus

265

Uut

266

Uuq

267

Uuh

268

Uus

269

Uut

270

Uuq

271

Uuh

272

Uus

273

Uut

274

Uuq

275

Uuh

276

Uus

277

Uut

278

Uuq

279

Uuh

280

Uus

281

Uut

282

Uuq

283

Uuh

284

Uus

285

Uut

286

Uuq

287

Uuh

288

Uus

289

Uut

290

Uuq

291

Uuh

292

Uus

293

Uut

294

Uuq

295

Uuh

296

Uus

297

Uut

298

Uuq

299

Uuh

300

Uus

301

Uut

302

Uuq

303

Uuh

304

Uus

305

Uut

306

Uuq

307

Uuh

308

Uus

309

Uut

310

Uuq

311

Uuh

312

Uus

313

Uut

314

Uuq

315

Uuh

316

Uus

317

Uut

318

Uuq

319

Uuh

320

Uus

321

Uut

322

Uuq

323

Uuh

324

Uus

325

Uut

326

Uuq

327

Uuh

328

Uus

329

Uut

330

Uuq

331

Uuh

332

Uus

333

Uut

334

Uuq

335

Uuh

336

Uus

337

Uut

338

Uuq

339

Uuh

340

Uus

341

Uut

342

Uuq

343

Uuh

344

Uus

345

Uut

346

Uuq

347

Uuh

348

Uus

349

Uut

350

Uuq

351

Uuh

352

Uus

353

Uut

354

Uuq

355

Uuh

356

Uus

357

Uut

358

Uuq

359

Uuh

360

Uus

361

Uut

362

Uuq

363

Uuh

364

Uus

365

Uut

366

Uuq

367

Uuh

368

Uus

369

Uut

370

Uuq

371

Uuh

372

Uus

373

Uut

374

Uuq

375

Uuh

376

Uus

377

Uut

378

Uuq

379

Uuh

380

Uus

381

Uut

382

Uuq

383

Uuh

384

Uus

385

Uut

386

Uuq

387

Uuh

388

Uus

389

Uut

390

Uuq

391

Uuh

392

Uus

393

Uut

394

Uuq

395

Uuh

396

Uus

397

Uut

398

Uuq

399

Uuh

400

Uus

401

Uut

402

Uuq

403

Uuh

404

Uus

405

Uut

406

Uuq

407

Uuh

408

Uus

409

Uut

410

Uuq

411

Uuh

412

Uus

413

Uut

414

Uuq

415

Uuh

416

Uus

417

Uut

418

Uuq

419

Uuh

420

Uus

421

Uut

422

Uuq

423

Uuh

424

Uus

425

Uut

426

Uuq

427

Uuh

428

Uus

429

Uut

430

Uuq

431

Uuh

432

Uus

433

Uut

434

Uuq

435

Uuh

436

Uus

437

Uut

438

Uuq

439

Uuh

440

Uus

441

Uut

442

Uuq

443

Uuh

444

Uus

445

Uut

446

Uuq

447

Uuh

448

Uus

449

Uut

450

Uuq

451

Uuh

452

Uus

453

Uut

454

Uuq

455

Uuh

456

Uus

457

Uut

458

Uuq

459

Uuh

460

Uus

461

Uut

462

Uuq

463

Uuh

464

Uus

465

Uut

466

Uuq

467

Uuh

468

Uus

469

Uut

47

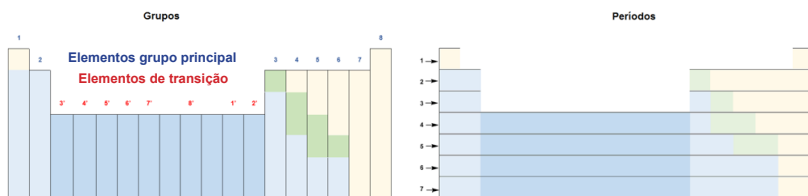
Fonte: Adaptada de Kotz et al. (2014, s. p.).



- Você notou que os metais são divididos em dois grupos, a diferença entre eles é que os elementos do grupo de transição utilizam uma subcamada d para acomodar os elétrons mais energéticos, enquanto os elementos de transição interna (lantanídeos e actinídeos) utilizam a camada f .
- A tabela periódica tem duas linhas fora da tabela, estes elementos são chamados elementos de transição interna. Suas características são muito comuns entre cada linha. Cada linha é chamada de série, sendo a série dos lantanídeos (por serem continuação ao lantânio – La) e os actinídeos (elementos na linha do actínio – Ac).
- Os elementos da última coluna, escritos em vermelho, são não metais, chamados gases nobres, eles possuem sua camada de valência preenchida por oito elétrons (dois, no caso do Hélio – He).

Numa tabela periódica, as colunas são chamadas de grupos e denominadas por números para os grupos principais ou elementos representativos e por números com apóstrofos ($1'$, $2'$...) para os metais que são elementos de transição. As linhas da tabela periódica são chamadas períodos, sendo que ao longo deles ocorre o aumento do número atômico. Você pode observar esta divisão na Figura 1.13.

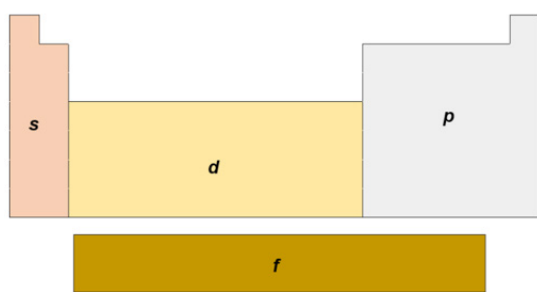
Figura 1.13 | Tabela periódica dos elementos químicos: organização em grupos e períodos



Fonte: adaptada de Kotz et al. (2014, p. 66).

Saber a localização do elemento químico nos dá várias informações sobre a distribuição eletrônica. Como já mencionamos, os metais de transição possuem seus elétrons mais energéticos (elétrons da camada de valência) nos orbitais d , enquanto os metais de transição interna nos orbitais f . Os metais do grupo principal possuem seus elétrons energéticos em orbitais s , enquanto os não metais em orbitais p . Veja esta divisão na Figura 1.14.

Figura 1.14 | Tabela periódica – orbitais da camada de valência



Fonte: adaptada de Maia e Bianchi (2007, p. 61).



Assimile

O período nos dá uma informação importante a respeito da distribuição eletrônica. Elementos no primeiro período como o hidrogênio (H) e hélio (He) utilizam apenas a primeira camada $n = 1$. Elementos do segundo período utilizam duas camadas $n = 2$ etc.

Os elementos do grupo principal nos dizem se o átomo possui 1, 2, ..., 8 elétrons na camada de valência. Por exemplo, o carbono (C) está no segundo período, portanto, tem $n=2$ (duas camadas) e no grupo 4, portanto, 4 elétrons na camada de valência. Pela Figura 1.15, sabemos que o orbital incompleto é o p . De fato, a distribuição eletrônica do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$.

Além da distribuição eletrônica, você pode obter outras informações sobre os elementos olhando para a tabela periódica. Existem algumas propriedades que se repetem de tempos em tempos, estas são as propriedades atômicas que possuem tendências periódicas. São elas: tamanho atômico, tamanho iônico, energia de ionização e afinidade eletrônica.

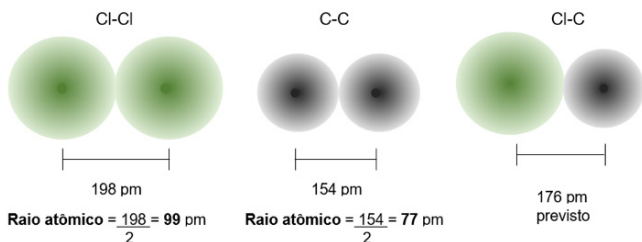
Antes de começarmos a falar destas propriedades, cabe ressaltar que os valores de propriedades atômicas podem variar entre os livros didáticos, pois dependem do artigo científico original. Uma série de fatores, como a técnica aplicada e a precisão do equipamento, afeta os dados obtidos em uma pesquisa. Nesta seção, usaremos os valores apresentados por Kotz et al. (2014).

Tamanho atômico

Você saberia dizer qual é o tamanho de um átomo? Ou ainda, você consegue dizer qual é a fronteira de um átomo? Então, como poderíamos saber qual seu tamanho? De fato, pela definição de orbitais não podemos traçar uma linha e dizer que o átomo chega até aquele ponto, nem matematicamente e nem com observações diretas. Porém, podemos utilizar medidas indiretas para conseguirmos estas informações, como analisar moléculas compostas pelos mesmos átomos. Neste caso, a definição de raio atômico é dada como metade da distância entre os centros de dois átomos.

Realizando experimentos com o gás cloro Cl_2 e com o grafite (C), temos os valores de raio atômico dos dois elementos, como na Figura 1.15. Com estes dados, podemos prever o tamanho da ligação C-Cl, entretanto, temos que levar em conta que outros átomos próximos podem afetar este tamanho de ligação.

Figura 1.15 | Exemplo de determinação de raios atômicos



Fonte: adaptada de Kotz et al. (2014, p. 66).

Após cientistas medirem, experimentalmente, vários tamanhos atômicos e tabelarem estes valores (você pode conferir valores e gráficos de variação destes valores em Atkins e Jones (2009, p. 40)) foi observado que na medida que o valor de n aumenta, aumenta também o raio atômico, ou seja, o raio atômico aumenta no mesmo sentido de aumento de período ao longo de um grupo. Isso é fácil de analisarmos, se você pensar que quanto maior o n , maior o número de camadas, é natural esta tendência em aumentar o tamanho do átomo de cima para baixo na tabela periódica.

Outra observação foi que o tamanho do átomo diminui na medida que adicionamos um próton (quando aumenta Z). Podemos simplificar esta observação racionalizando que na medida que ocorre o aumento em um próton, a atração com a eletrosfera é maior, o núcleo passa a atrair os elétrons mais fortemente. Desta maneira, o raio atômico diminui na medida que aumenta o número atômico em um mesmo período.



Exemplificando

Para compararmos dois átomos, precisamos identificar suas posições na tabela periódica (Figura 1.12). Comparando o magnésio (Mg) e o estrôncio (Sr), procurando suas posições na tabela, veremos que o Mg está no 3º período e o Sr no 5º período. Por possuir cinco camadas, o estrôncio possui maior raio atômico que o Mg, que possui três camadas.

Já, utilizando a tabela para comparar o potássio (K) com o bromo (Br), veremos que para o K $Z = 19$ e para Br $Z = 35$, portanto, por possuir mais prótons, o bromo atrai mais fortemente a eletrosfera, tendo um raio atômico menor que o potássio.



Pesquise mais

Você pode aprender mais sobre raio atômico assistindo ao vídeo a seguir, disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=U5hvyenn8Bo>>. Acesso em: 30 out. 2016

Neste vídeo você verá que o aumento do número atômico diminui o tamanho atômico, o que está relacionado com o conceito de carga efetiva.

Tamanho iônico

Um íon é um elemento que perdeu ou ganhou elétrons. Sendo que ao ganhar elétrons, um átomo fica negativo (lembre-se de que os elétrons têm carga negativa) e é chamado de ânion. Quando um átomo perde elétrons, ele fica positivo, sendo chamado de **cátion**.

Você deve observar se tem um íon ou um elemento neutro ao fazer a distribuição eletrônica. Se ele perdeu um elétron, a distribuição eletrônica corresponde à distribuição observada para o elemento menos um elétron. Já se ele ganhou um elétron, corresponde à distribuição do elemento com um elétron adicional.



Exemplificando

Veja que a distribuição para o sódio (Na) é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ e para o cátion sódio Na^+ teremos $1s^2 2s^2 2p^6$. Para o cloro, a distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, já para o ânion cloreto (Cl^-) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Você pode contar os elétrons e confirmar que o cátion sódio está com 1 elétron a menos e que o ânion cloreto está com 1 elétron a mais.

Existe uma variação entre o raio atômico do elemento e de seu íon, um cátion será sempre menor que o elemento de origem, enquanto um ânion será sempre maior.



Refleta

O lítio possui um raio atômico de 152 pm, enquanto seu cátion Li^+ possui um raio de 78 pm. Esta variação brusca ocorre, pois com hibridização $1s^2, 2s^1$, ao perder um elétron, o lítio elimina uma camada.

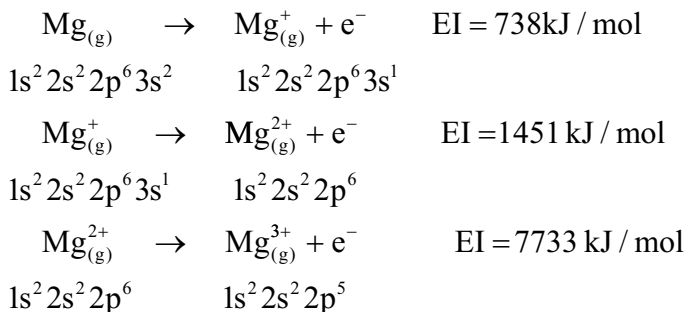
O cloro, ao ganhar um elétron, passa de um raio de 71 pm para 133 pm no cloreto. Com um mesmo número de camadas e de prótons, agora o íon acomoda um elétron a mais. Isso aumenta a repulsão elétron-elétron, aumentando seu raio.

O raio iônico também é uma propriedade periódica, em que o tamanho do íon aumenta ao longo do período. Agora se compararmos íons O^{2-} , F^- , Na^+ e Mg^{2+} , que possuem o mesmo número de elétrons (chamados isoeletrônicos), veremos que embora todos tenham 10 elétrons, O^{2-} possui oito prótons e raio atômico de 140 pm, F^- possui nove prótons e raio atômico de 133 pm, Na^+ possui dez prótons e raio atômico de 98 pm e Mg^{2+} possui 12 prótons e raio atômico de 79 pm. Podemos explicar os valores tão diferentes de raio atômico pelo número de prótons. Quanto maior o número de prótons, maior a atração núcleo-elétron, portanto, menor o tamanho do íon.

Energia de ionização (EI)

Estando um átomo em fase gasosa, a energia de ionização é a energia necessária para a remoção de um elétron da camada de valência, levando à formação de **cátions**. Como é necessário fornecer energia para que ocorra a abstração do elétron, este valor é positivo (energias positivas são fornecidas ao sistema e energias negativas liberadas pelo sistema, no caso sistema é a reação).

Removendo gradativamente, em fase gasosa, 1, 2 e 3 elétrons do átomo de magnésio, temos:



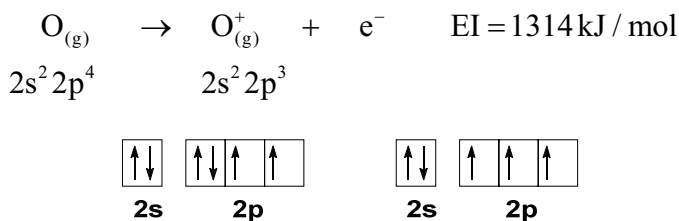
Isso significa que é necessário fornecer ao sistema 738 kJ/mol para remover o primeiro elétron do magnésio, 1451 kJ/mol para remover o segundo elétron (quase o dobro da primeira EI) e 7733 kJ/mol na terceira (mais de cinco vezes a segunda EI). Se você olhar a distribuição eletrônica do magnésio metálico, do cátion que perdeu um elétron e do cátion que perdeu dois elétrons, verá que a primeira e a segunda perda ocorreram com elétrons da 3ª camada, enquanto que o terceiro elétron é retirado de uma camada mais próxima ao núcleo. Elétrons de camadas mais internas são mais difíceis de serem removidos, devido a sua proximidade com o núcleo.



Assimile

Remover elétrons da camada de valência requer menos energia que remover elétrons das camadas mais internas, sendo assim, se começarmos a pensar na reatividade dos elementos, podemos dizer que em reações químicas comuns os elétrons internos não estão envolvidos.

Quanto maior for o raio atômico, menor será esta energia, já que os elétrons da camada de valência estão mais afastados do núcleo. Com isso, podemos dizer que para elementos do grupo principal, a energia de ionização diminui com o aumento do período e aumenta com o aumento do número atômico. Uma exceção é o valor da energia de ionização do átomo de oxigênio ser menor que a do nitrogênio, voltando a aumentar no flúor. Você entenderá este resultado se utilizar diagrama de caixas para representar orbitais.



Quando o átomo de oxigênio está com seis elétrons na camada de valência, temos um orbital *p* com dois elétrons, isso causa uma certa repulsão. Ao perder um elétron, cada orbital tem apenas um elétron, diminuindo esta repulsão. Com isso, a abstração do primeiro elétron não é tão difícil como no nitrogênio (N, EI = 1402 kJ/mol) e no flúor (F, EI = 1681 kJ/mol). Este mesmo efeito é observado para o enxofre (S) e o selênio (Se) com relação aos seus vizinhos nos períodos abaixo. Este exemplo demonstra a importância da distribuição eletrônica na energia de ionização.

Afinidade eletrônica (AE)

A formação de ânions ocorre quando um átomo captura um elétron. A capacidade de um átomo capturar elétrons é avaliada como afinidade eletrônica, quando o elemento está em fase gasosa. Comumente, quando ocorre a adição de um elétron a um átomo, ocorre a liberação de energia, desta forma, quanto maior for a afinidade eletrônica, mais negativo será seu valor.

Já mencionamos que quanto maior o número atômico de um elemento ao longo do período, menor o átomo, pois há mais prótons para atrair os elétrons da camada de valência. Este mesmo efeito é observado para afinidade eletrônica. Quanto maior o número atômico ao longo do período, maior será a afinidade eletrônica. Seguindo a mesma linha de raciocínio, em um mesmo grupo, quanto mais acima o átomo se encontra, mais próximo do núcleo o elétron será adicionado, resultando em uma maior afinidade eletrônica.

O elemento com maior afinidade eletrônica na tabela periódica é o flúor. O flúor é um átomo pequeno do segundo período, que ao adicionarmos um elétron completa sua camada de valência. Um átomo como o boro (B) já possui uma menor afinidade eletrônica que o flúor,

pois, em comparação com o flúor, possui menos prótons. O boro possui número atômico igual a cinco e flúor possui número atômico igual a nove ($B\ Z = 5$ e $F\ Z = 9$).



Energia de ionização e afinidade eletrônica medem a capacidade de um átomo perder e ganhar um elétron, respectivamente, formando íons. Se um átomo possui elevada afinidade eletrônica, ele deve possuir baixa tendência a formar cátion (o que corresponde a um elevado valor de energia de ionização).

Tenha claro que a energia de ionização e a afinidade eletrônica estão relacionadas com a reatividade dos átomos em reações em que se doa e recebe elétrons.

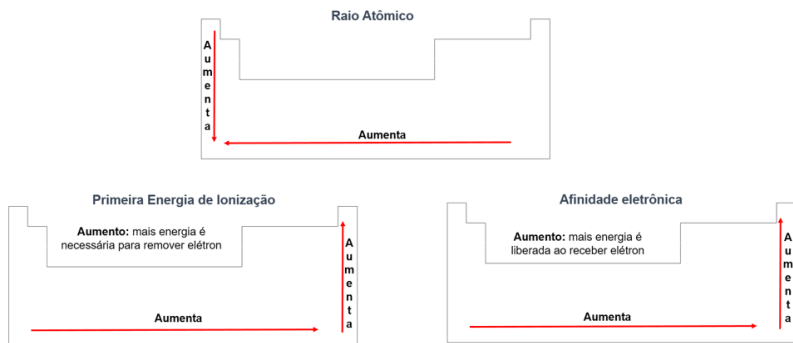


Lembre-se

Você não deve confundir afinidade eletrônica com eletronegatividade. A eletronegatividade diz respeito à capacidade de um átomo atrair para si os elétrons de uma ligação covalente. Para que estes valores sejam calculados, propriedades como afinidade eletrônica são levadas em consideração.

Em resumo, a variação das propriedades periódicas raio atômico, energia de ionização e afinidade eletrônica ocorrem de acordo com a Figura 1.16.

Figura 1.16 | Resumos de variação das tendências periódicas



Fonte: elaborada pela autora.

Você deve ficar atento que o aumento da energia de ionização significa que mais energia deve ser fornecida ao átomo para que ocorra a perda de um elétron em estado gasoso, portanto, menor é a tendência do átomo em perder um elétron quanto maior for sua EI. Já na afinidade eletrônica, quanto mais negativo o valor, maior é sua tendência em receber um elétron, estando o elemento em estado gasoso. Isso significa que o ganho de um elétron libera mais energia quanto maior for a afinidade eletrônica.

Sem medo de errar

Como *trainee* em uma fábrica de células fotovoltaicas, você ficou responsável de encontrar o problema em um lote de células defeituosas. Para isso, você começou a investigar o funcionamento de células fotovoltaicas, estudando os elementos Si, P e B. Com os conhecimentos adquiridos na seção, ao olhar o silício na tabela periódica, observamos que ele é um elemento do 3º período e do grupo 4 do grupo principal. Portanto, ele possui três camadas de elétrons e sua camada de valência tem quatro elétrons, com os orbitais $3p$ vazios. Na seção anterior, você observou que a distribuição dos elétrons é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, o que confere com as informações descritas. A camada de valência é a mais externa, portanto, $3s^2 3p^2$. Sabendo que os orbitais p comportam seis elétrons, ainda faltam quatro para completar esta camada de valência.

O boro está no 2º período da tabela periódica, possuindo então duas camadas. Estando no grupo do grupo principal, possui três elétrons na camada de valência, $2s^2 2p^1$. Para completar a camada de valência faltam cinco elétrons. O fósforo está no 3º período da tabela periódica, possuindo então três camadas. Estando no grupo 5 do grupo principal, possui cinco elétrons na camada de valência, $3s^2 3p^3$, faltando três elétrons para completar os orbitais p .

Quando você consulta as tabelas dos livros didático, observa que os valores de afinidade eletrônica são de -27 kJ/mol, -72 kJ/mol e -134 kJ/mol, respectivamente, para boro, fósforo e silício. Embora o boro possua menos camadas (elétron adicionado mais próximo ao núcleo), silício e fósforo possuem maior número atômico, exercendo maior atração do núcleo com o elétron adicionado.

Você deve achar que este critério está errado ao analisarmos fósforo e silício, mas pela camada de valência, observe que ao adicionarmos um elétron no fósforo, ele deve ocupar um orbital p que já contém um elétron. Enquanto que no silício, um elétron será adicionado a um orbital p vazio.

Com relação à energia de ionização, temos para o boro 801 kJ/mol; para o silício 786 kJ/mol e para o fósforo 1012 kJ/mol. Podemos analisar que boro e silício possuem energias de ionização semelhantes, porém é muito mais difícil remover um elétron do fósforo, sendo necessária mais energia.

Um elemento da tabela periódica que possui uma baixa energia de ionização é o sódio (495,8 kJ/mol), já o cloro possui uma grande afinidade eletrônica da tabela periódica (349 kJ/mol). Estes elementos tendem a formar os respectivos cátions e ânions. Porém, o silício, o boro e fósforo não têm uma grande tendência a doar ou receber elétrons, portanto, eles não estão na forma de íons.

Você deu mais um passo para entender o funcionamento das células e assim identificar o problema do lote sinalizado.

Avançando na prática

Escolhendo materiais condutores

Descrição da situação-problema

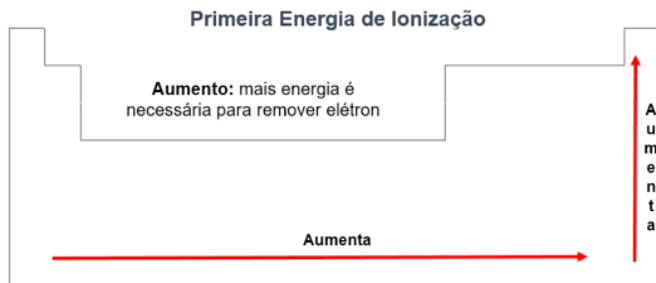
Imagine que você está trabalhando em uma fábrica de componentes elétricos. Seu gestor começou a desenvolver novos transformadores e pediu para você selecionar quais materiais empregaria na obtenção destas peças. Você deve escolher qual o melhor material a ser empregado no transformador, ou seja, qual material apresentará maior condutividade. Entre diversas características necessárias aos condutores, é necessário que eles possuam elétrons que sejam compartilhados com facilidade, para isso eles precisam possuir uma energia de ionização baixa. Utilizando seus conhecimentos sobre a tabela periódica, você consegue propor o uso de algum elemento?

Resolução da situação-problema

Para que você possa escolher qual elemento empregar como material para obtenção do transformador, você precisa lembrar que

quanto menor for a energia de ionização, mais fácil é abstrair um elétron da camada de valência. É preciso conhecer como os valores de energia de ionização variam ao longo da tabela. Isso vimos nesta seção, aqui representado na Figura 1.17.

Figura 1.17 | Variação da energia de ionização



Fonte: elaborada pela autora.

Com isso, fica evidente que quanto maior a energia de ionização, mais difícil abstrair um hidrogênio, você conclui, então, que os gases nobres e não metais não são boas opções, portanto, o elemento deve ser um metal.

A tendência seria escolher elementos dos grupos 1 e 2, entretanto, outros fatores devem ser levados em consideração, como a energia dos orbitais. Por isso, sua resposta fica restrita apenas a metais. Investigando quais metais são bons condutores, você observou que cobre é um excelente candidato, podendo ser uma boa proposta ao seu gestor.

Faça valer a pena

1. A definição de raio atômico é dada como a metade da distância entre os centros de dois átomos. Desta maneira, podemos medir o raio analisando moléculas compostas por dois átomos idênticos.

O raio atômico, ao longo do grupo, aumenta na medida que aumenta o período. Ao longo do período, diminui na medida que aumenta o número atômico. Sobre a variação do raio atômico é correto afirmar que:

- a) Ocorre o aumento ao longo do grupo devido à massa atômica aumentar neste sentido.
- b) Ocorre a diminuição ao longo do período devido ao acréscimo de elétrons.

- c) O aumento ao longo do grupo ocorre, pois ao mudarmos de período, o átomo possui mais camadas na eletrosfera.
- d) A diminuição ao longo do período ocorre devido ao aumento da massa atômica do átomo.
- e) O aumento ao longo do grupo ocorre devido ao número atômico ser maior.

2. Estando um átomo em fase gasosa, a energia de ionização é a energia necessária para a remoção de um elétron da camada de valência. Como é necessário fornecer energia para que ocorra a abstração do átomo, este valor é positivo.

Na tabela periódica, sobre a energia de ionização é correto afirmar:

- I - Diminui na medida que aumenta o período e aumenta na medida que aumenta o número atômico.
- II - O aumento ao longo do período ocorre, pois é mais fácil adicionar um elétron em espécies com maior número de massa.
- III - A diminuição ao longo do grupo ocorre, pois é mais fácil remover um próton que se encontra mais afastado do núcleo, uma vez que neste sentido ocorre o aumento de n .

- a) Apenas I.
- b) Apenas II.
- c) Apenas III.
- d) Apenas I e II.
- e) I, II e III.

3. A capacidade de um átomo capturar elétrons é avaliada como afinidade eletrônica, quando o elemento está em fase gasosa.

Sobre afinidade eletrônica, analise as sentenças a seguir:

- I - Aumenta na medida que aumentamos o número atômico ao longo do período, diminui à medida que aumenta o n ao longo do grupo.
- II - O valor de afinidade eletrônica corresponde à energia liberada ao adicionarmos um elétron em um átomo no estado gasoso.
- III - Quanto mais negativo o valor da afinidade eletrônica, maior é a tendência em um átomo receber elétrons no estado gasoso.

- a) Apenas III.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas I e III.
- e) I, II e III.

Seção 1.3

Ligação e estrutura molecular

Diálogo aberto

Você já aprendeu que os átomos, constituintes de toda matéria, são compostos por núcleo e eletrosfera e que suas propriedades são definidas principalmente pela sua distribuição eletrônica. Como um bom observador, você notou que dificilmente a matéria é composta por um único tipo de átomo, mas, sim, pela combinação entre diferentes elementos. Nesta seção, você irá aprender como a distribuição eletrônica e as propriedades dos elementos determinam como os átomos serão conectados.

Na indústria em que você é *trainee*, é sua responsabilidade encontrar a razão de um lote de células fotovoltaicas ter apresentado problema. Até o momento você entendeu o funcionamento básico de uma célula e compreendeu que a luz solar é responsável por gerar corrente elétrica no processo de excitação de elétrons e que não são os átomos de B e P elementares que dão as características necessárias para a célula fotovoltaica, devido a suas energias de ionização e afinidades eletrônicas. Então, você precisa pensar em termos de ligações químicas. O que são ligações químicas? Como fica o silício e os átomos de fósforo e de boro? Eles estão conectados? Vamos entender estes materiais e, enfim, compreender os fundamentos químicos envolvidos no funcionamento desta forma limpa de geração de energia, podendo, assim, analisar o lote problemático e propor uma solução.

Não pode faltar

Em 1916, os químicos Gilbert N. Lewis (**1875-1946**) e Walter Kossel, independentemente, propuseram que a conexão dos átomos ocorria de modo que os elementos adquirem oito elétrons na camada de valência, o que equivale a dizer que eles assumem a configuração do gás nobre mais próximo (MAIA; BIANCHINI, 2007; KOTZ et al. 2014).

Para ambos, ligação química é a força atrativa entre dois átomos, resultante da reorganização dos elétrons de suas camadas de valência. Kossel propôs que átomos deveriam doar ou receber elétrons, enquanto a teoria de Lewis falava em compartilhamento de elétrons entre dois átomos. As duas situações são possíveis, a primeira hipótese forma as **ligações iônicas**, já o compartilhamento de elétrons caracteriza uma **ligação covalente**.

Você deve lembrar que a camada de valência consiste na camada eletrônica mais externa. Os elétrons das outras camadas não estão envolvidos nas ligações químicas. Lewis desenvolveu uma notação para a camada de valência, em que o símbolo do elemento representa o número atômico e os elétrons internos das camadas eletrônicas, já a camada de valência é representada por pontos.



Exemplificando

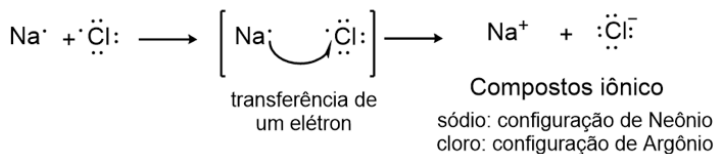
O sódio (Na) possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, em que $3s^1$ é a camada de valência. Sua representação de Lewis é **Na[•]**.

A configuração do oxigênio é $1s^2 2s^2 2p^4$, sendo $2p^4$ a camada de valência.

Sua representação de Lewis é **:Ö:**. Para o enxofre ($Z = 16$), a camada de valência é $3p^4$ e sua representação de Lewis é **:S:**.

Ligação Iônica: neste tipo de ligação, os elétrons são transferidos de um átomo para outro. Com isso são formadas uma carga negativa no átomo que recebe elétrons e uma carga positiva no átomo que perde elétrons, sendo que a ligação química é a força de atração entre os íons positivo (cátion) e negativo (ânion). Um exemplo deste tipo de reação ocorre entre o sódio e o cloro, formando o composto iônico cloreto de sódio (Figura 1.18).

Figura 1.18 | Formação de ligação iônica entre sódio e cloro



Fonte: adaptada de Kotz et al. (2014, p. 328).



Assimile

Elementos do grupo principal tendem a perder ou ganhar elétrons, adquirindo a configuração de gás nobre. Átomos que perdem elétrons formam cátions que são representados por (+), assim a perda de um elétron forma um cátion +1, dois elétrons levam a um cátion a +2.

Átomos que ganham elétrons formam ânions, sendo que ganhar um elétron leva a ânions com carga -1, ganhar dois elétrons leva a ânions com carga +2.

Você pode explicar esta reação com base nas propriedades periódicas estudadas na seção anterior: elementos do grupo 1 e 2, do grupo principal, apresentam energias de ionização baixas (tendem a perder elétrons facilmente), enquanto elementos do grupo 6 e 7 têm elevadas afinidades eletrônicas (tendem a receber elétrons). Estas características explicam também a reação de cálcio e oxigênio, levando à formação do composto iônico óxido de cálcio ($\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$).

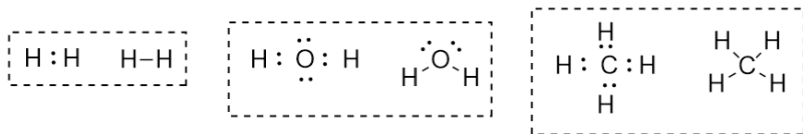


Reflita

Compostos como Ca_2O não existem, pois nenhum dos dois átomos está com a camada de valência completa pela doação/recebimento de elétrons. Pela mesma razão Na_2Cl não existe, portanto, é de grande importância sabermos a configuração eletrônica dos elementos.

Ligação covalente: a ligação covalente se dá pelo compartilhamento de elétrons entre átomos, podendo ocorrer o compartilhamento de um ou mais pares de elétrons. Esta ligação ocorre na formação de compostos como H_2 , H_2O e CH_4 . A representação desta molécula ocorre utilizando estruturas de Lewis em que os pares de elétrons podem ser representados por traços (Figura 1.19).

Figura 1.19 | Estrutura de Lewis de algumas moléculas



Fonte: elaborada pela autora.

Para desenharmos estruturas de Lewis, devemos seguir a **regra do octeto** que consiste em deixar todos os átomos com configuração de gás nobre, ou seja, oito elétrons na camada de valência. Com exceção do H, Li e Be que tendem a ficar com dois elétrons, configuração do gás nobre He.



Exemplificando

Para construir estruturas de Lewis devemos:

- 1) Determinar a conectividade entre os átomos, por exemplo, para o NH_3 , temos o nitrogênio como átomo central, comumente são átomos centrais C, N, P e S.

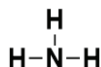


- 2) Contar o número total de elétrons de valência (H um elétron x 3 + N cinco elétrons = oito elétrons).

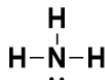
N 5 elétrons

H 1 elétron X 3
8 elétrons

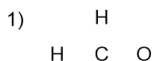
- 3) Colocar um par de elétrons entre cada par de átomos ligados para formar uma ligação simples.



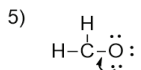
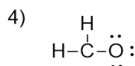
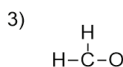
- 4) Completar os elétrons de valência.



Seguindo os mesmos passos para o CH_2O , temos:



2) C 4 elétrons
H 1 elétron X 2
O 6 elétrons
12 elétrons

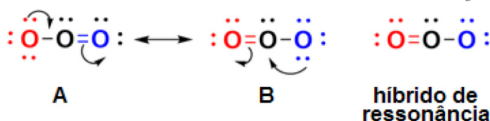


Note que até no passo quatro, embora H e O estejam com a camada de valência completa, carbono não está. Neste caso, mova um par de elétrons de um dos átomos terminais para uma nova ligação, como no passo cinco.

Na construção da estrutura de Lewis do CH_2O , você observou que C e O compartilham dois pares de elétrons, formando uma ligação dupla. Em algumas estruturas como o HCN, carbono e nitrogênio compartilham três pares de elétrons, formando uma ligação tripla ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$).

Para o gás ozônio (O_3) existem duas possibilidades de estruturas de Lewis, A e B, que se interconvertem, como descrito na Figura 1.20. As duas estruturas são equivalentes, entretanto, nenhuma delas representa corretamente a molécula de ozônio que possui ligações O-O apenas de um tamanho, intermediário à ligação simples e dupla. A estrutura correta que representa esta molécula é um híbrido entre as duas estruturas, chamado **híbrido de ressonância**. A interconversão entre estruturas equivalentes é chamada de ressonância, note a seta que representa ressonância deve sempre ser $\longleftrightarrow$.

Figura 1.20 | Estrutura de Lewis e híbrido de ressonância para O_3



Fonte: elaborada pela autora.

Embora a regra do octeto funcione a maioria das vezes, algumas moléculas atingem estabilidade com menos de oito elétrons na camada de valência, como o BH_3 . Já moléculas contendo como átomo central elementos localizados a partir do terceiro período podem expandir a camada de valência, como PF_5 ou SF_4 . As estruturas de Lewis destes compostos estão representadas na Figura 1.21.

Figura 1.21 | Estruturas de Lewis das moléculas BH_3 , PF_5 e SF_4

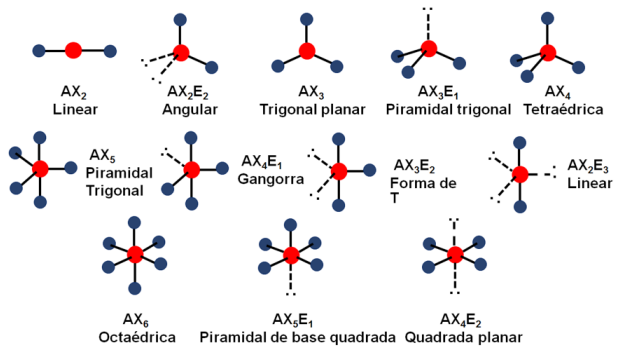


Fonte: elaborada pela autora.

Embora até agora não tenhamos mencionado nada sobre ângulo entre as ligações em moléculas, estes ângulos podem variar, levando a diferentes **geometrias moleculares**. Um modelo que serve para prever a geometria de uma molécula é baseado na repulsão dos pares de elétrons das camadas de valência (RPECV), em que a

geometria depende do número de ligantes e também do número de pares de elétrons que não participam de ligações (isolados) no átomo central da molécula. A Figura 1.22 apresenta as geometrias mais comuns para diversas moléculas, sendo que A é o átomo principal, X os átomos das extremidades e E os elétrons não ligantes. Exemplos destas geometrias são observados na Tabela 1.3.

Figura 1.22 | Geometria molecular



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 1.3 | Exemplos de ligas metálicas

Tipo	Geometria	Exemplo
AX_2	Linear	BF_2
AX_2E_2	Angular	H_2O
AX_3	Trigonal planar	BF_3
AX_3E_1	Piramidal trigonal	NH_3
AX_4	Tetraédrica	CH_4
AX_5	Bipiramidal trigonal	PF_5
AX_4E_1	Gangorra	SF_4
AX_3E_2	Forma de T	ClF_3
AX_2E_3	Linear	XeF_2
AX_6	Octaédrica	SF_6
AX_5E_1	Piramidal de Base Quadrada	BrF_5
AX_4E_2	Quadrada Planar	XeF_4

Fonte: elaborada pela autora.

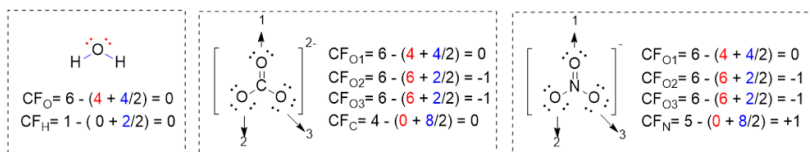
Você deve usar estruturas de Lewis como uma boa representação das moléculas, sendo elas neutras ou não. Utilizando estruturas de Lewis para moléculas como HNO_3^- , há diferença em qual átomo a carga negativa está? Sim, as cargas negativas e positivas influenciarão onde as reações devem ocorrer. Determinar a posição da carga consiste em calcular a **carga formal** dos átomos em uma estrutura de Lewis.

$$CF = \text{ECV} - [\text{EI} + \frac{1}{2} \text{EL}]$$

Em que ECV são os elétrons da camada de valência, EI elétrons isolados e EL elétrons ligantes. EI são os elétrons não compartilhados em ligações e EL são os elétrons que são compartilhados com outros átomos, lembre-se de que a ligação representa sempre dois elétrons.

Vamos analisar três moléculas, água, uma das estruturas de ressonância do CO_3^{2-} e NO_3^- . A água é uma molécula neutra, portanto, a soma de todas as suas cargas formais deve ser 0, sendo que aqui todos os átomos possuem $CF = 0$ (Figura 1.23). Já no CO_3^{2-} , a carga total deve ser 2-, pois como vemos na figura, temos dois oxigênios com carga -1 cada um. Finalizando, o ânion NO_3^- possui carga formal em todos os átomos, entretanto, a soma total é a carga da molécula.

Figura 1.23 | Exemplos de cálculo de cargas formais



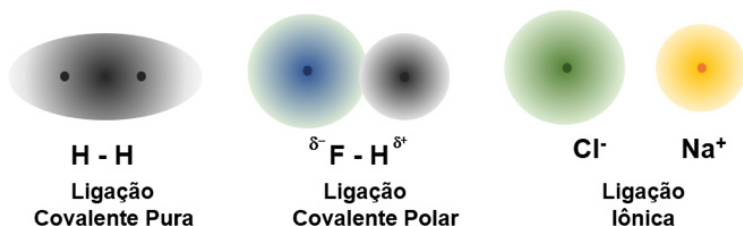
Fonte: elaborada pela autora.

Até agora, vimos ligações covalentes como puras, ou seja, os átomos dividem igualmente o par de elétrons. Entretanto, isso é válido apenas quando temos dois átomos idênticos, como na molécula do gás cloro ($\text{Cl}-\text{Cl}$). Ligações como $\text{O}-\text{H}$ presentes na água são ditas **ligações covalentes polares**, ou seja, um dos átomos atrai o par de elétrons com maior força. Lembre-se da seção anterior, átomos diferentes seguram seus elétrons da camada de valência com diferentes forças, ou aceitam elétrons extras com maior ou menor facilidade (energia de ionização e afinidade eletrônica), isso ocorre mesmo eles estando ligados.

Linus Pauling (1901-1994) propôs um parâmetro calculado a partir de Afinidade Eletrônica (AE) e Energia de Ionização (EI), capaz de prever a polarização da ligação, a **eletronegatividade**. Os valores de eletronegatividade são conhecidos e tabelados, podendo ser consultados na bibliografia sugerida na unidade. A eletronegatividade dos átomos também é uma propriedade periódica, aumentando da direita para a esquerda na tabela periódica e diminuindo de cima para baixo.

Ligações como HF são altamente polarizadas, pois a eletronegatividade do F é a maior da tabela, 4,0, e H é 2,2. Quando a diferença de eletronegatividade é muito grande, ocorre a transferência total do par de elétrons, formando um composto iônico, como no caso do NaCl (valores de eletronegatividade Na = 0,9 e Cl = 3,2). Na Figura 1.24, vemos a diferença entre os tipos de ligações, note que como o átomo apresenta apenas uma carga parcial na ligação covalente polar e não total como na ligação iônica, o símbolo utilizado é δ^+ ou δ^- para cargas parciais positivas ou negativas, respectivamente (KOTZ, 2014, p. 357).

Figura 1.24 | Exemplos de ligações covalentes e iônica



Fonte: elaborada pela autora.



Pesquise mais

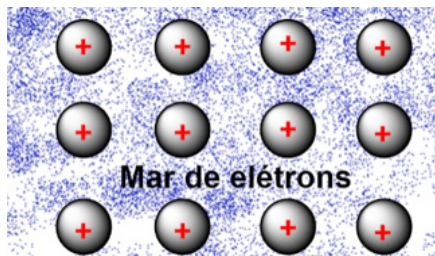
Você lembra que mencionamos que moléculas apresentam diferentes geometrias? Para determinarmos a polaridade de uma molécula, precisamos saber sobre esta geometria e somar o efeito de polaridade de todas as ligações. Assim, sabemos se moléculas são polares como a água, ou apolares como o metano. Você pode aprender mais sobre isso consultando ATKINS, P.; Jones, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Lembre-se de que você tem acesso ao livro pela biblioteca virtual na sua área do aluno.

Então, vimos que moléculas podem ser formadas por ligações covalentes e compostos iônicos por ligações iônicas. Como ocorre a ligação nos metais? Os compostos metálicos são bons condutores elétricos e térmicos, brilhosos e flexíveis. Características que não encontram nem nas ligações covalentes nem nas ligações iônicas, em sua totalidade. Realmente, entre átomos metálicos temos outro tipo de ligações, as **ligações metálicas**.

Para você começar a entender a ligação metálica, precisa lembrar que elementos pertencentes aos metais possuem baixa energia de ionização, ou seja, eles perdem elétrons da camada de valência com facilidade. Agora, vamos analisar o elemento lítio, ele possui apenas um elétron na camada de valência e para atingir a estabilidade, precisa perder um elétron. Os elétrons da camada de valência do lítio têm liberdade de movimento, devido a sua baixa energia de ionização. Neste contexto, se tivermos diversos átomos de lítio, sendo que os elétrons estarão livres em torno dos átomos, formando um mar de elétrons. Uma representação da ligação metálica está descrita na Figura 1.25.

Figura 1.25 | Representação da ligação metálica



Fonte: adaptada de Maia (2007, p. 109-110).

A força da ligação metálica é maior em elementos que perdem mais elétrons com facilidade, como o alumínio que forma o cátion Al^{3+} , pois há uma maior interação do cátion com os elétrons quando comparado com cátions de carga +1.

Agora que você sabe o que é uma ligação metálica, podemos analisar um pouco algumas propriedades destes compostos. O fato dos elétrons estarem se movendo em torno dos cátions faz com que ao aplicarmos pressão não ocorra o mesmo efeito que em compostos iônicos, a repulsão. Com isso, os compostos metálicos são flexíveis e não quebradiços.

O mar de elétrons explica também a boa condutividade elétrica, pois independente do movimento dos elétrons, sempre haverá núcleos positivos em sua volta. Ao aquecermos um pedaço de metal, fornecemos energia para os elétrons, que aumentam sua energia cinética. Uma vez que existe mobilidade, estes elétrons transferem a energia a outros pontos, aquecendo todo o metal após algum tempo.

Se analisarmos as propriedades periódicas de energia de ionização, ao compararmos átomos mais da direita da tabela periódica com átomos do grupo 1 e 2, as propriedades metálicas vão modificando, ou seja, compostos metálicos do grupo 1 e 2 tendem a ser mais maleáveis que compostos metálicos de cobre, por exemplo. Para unir propriedades de diferentes metais, ou ainda modular propriedades de interesse, utiliza-se a formação de ligas metálicas. Estas ligas nada mais são que uma mistura de dois ou mais metais, ou metais e não metais (sempre com a predominância de metais) em estado líquido, com posterior resfriamento. Um exemplo de liga bastante utilizado é o ouro 18 quilates, em que prata ou cobre são adicionados para deixar o ouro menos maleável, possibilitando sua aplicação na fabricação de joias. Na Tabela 1.4, podemos conhecer alguns tipos de ligas.

Tabela 1.4 | Exemplos de ligas metálicas

Liga	Composição
Aço	Ferro e carbono
Aço inoxidável	Ferro, carbono, níquel e cromo
Bronze	Cobre e estanho
Latão	Cobre e zinco
Ouro 18 K	Ouro (75%) e prata e/ou cobre (25%)

Fonte: Maia (2007, p. 111).

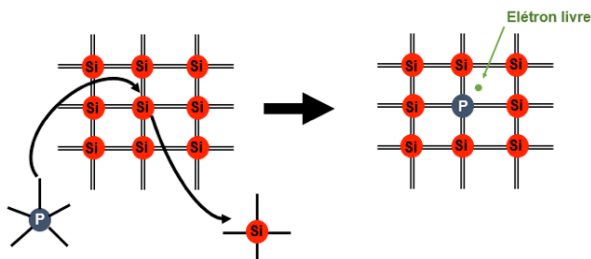
Sem medo de errar

Você precisa resolver o problema na empresa em que você é *trainee*, analisando o lote de células fotovoltaicas. Até aqui você entendeu o processo de funcionamento como um fluxo de elétrons e também algumas características dos elementos envolvidos. Contudo, ainda não entendeu porque uma placa possui átomos de silício e fósforo, quanto outra possui átomos de silício e boro. As placas de silício, sem nenhum outro elemento, são átomos de silício conectados entre si por

ligações covalentes simples. Como os átomos estão conectados? Esta é a primeira pergunta que você precisa responder. Temos o boro e o fósforo ligados ao silício, então sabemos que não é ligação metálica, pois não ocorre entre metais. As eletronegatividades dos elementos são: B $\chi = 2,0$; P $\chi = 2,2$ e Si $\chi = 1,9$. Observe que como a $\Delta\chi$ (entre silício e os outros dois elementos) não é grande, não temos ligações iônicas, estando o silício ligado ao P e ao B por ligações covalentes. Como vimos na seção anterior, o silício possui camada de valência $3s^2 3p^2$, tendo quatro orbitais vazios, podendo realizar quatro ligações. Logo, temos um átomo de silício ligado a outros quatro.

Quando substituímos um átomo de silício por fósforo, temos uma ligação silício-fósforo. O fósforo apresenta camada de valência $3s^2 3p^3$, podendo realizar três ligações, porém, por estar no 3º período, o fósforo pode expandir sua camada de valência e receber quatro elétrons. Ao substituímos um átomo de silício por um fósforo, temos o fósforo com um elétron excedente, como na Figura 1.26.

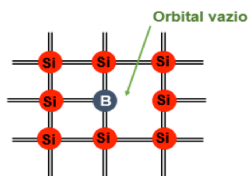
Figura 1.26 | Cristal de silício dopado com fósforo



Fonte: adaptada de <http://eletronicanoel.blogspot.com.br/2013_07_01_archive.html>. Acesso em: 29 nov. 2016.

Com relação ao boro, vimos, nesta seção, que ele foge à regra do octeto por permanecer estável mesmo com um orbital vazio. Ao substituímos um átomo de silício por um átomo de boro no cristal, teremos orbitais vagos para receber elétrons (Figura 1.27).

Figura 1.27 | Cristal de silício dopado com boro



Fonte: adaptada de <<http://www.infoescola.com/quimica/dopagem-eletronica/>>. Acesso em: 30 nov. 2016.

Você lembrou que para ocorrer o funcionamento da célula, a placa contendo elétrons livres deve ficar voltada para o sol, para que o processo de excitação de elétrons movimente e faça com que ocorra o fluxo para a placa que possui a capacidade de receber elétron. Agora você sabe que a placa contendo Si-P possui elétrons livres e que a placa Si-B recebe elétrons. Com estas informações, você foi até a linha de produção e evidenciou que no dia de fabricação do lote não funcional de células, ocorreu a troca de placas contendo Si-P por placas de silício apenas, que não possuem características suficientes para tornar a célula efetiva. Bastou, então, trocar uma parte das células do lote em destaque para que nem todo o trabalho fosse perdido. Você solucionou o problema!

Avançando na prática

Escolha de solventes: polaridade de ligações

Descrição da situação-problema

Vamos imaginar que você está trabalhando em uma fábrica de insumos químicos aplicados à agricultura e seu gestor solicitou que você selecione solventes a serem aplicados em diferentes reações químicas, entre uma lista de três solventes: água, cicloexano e etanol. Ele também disse a você que a água é um solvente polar, seguido em polaridade pelo etanol. Já o cicloexano é um solvente apolar. Sabendo que você estava no início do seu aprendizado em química, ele informou que sais (compostos iônicos) são bastante solúveis em água e que compostos polares dissolvem moléculas polares, assim como apolares dissolvem moléculas apolares. Para selecionar os solventes a serem empregados, você deve pegar a lista de compostos químicos e analisar quais as ligações envolvidas em cada molécula. Sua lista de reagentes continha: eteno ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$), cloreto de alumínio (AlCl_3) e cloreto de metila (CH_3Cl). Vamos começar nossa análise e escolher quais os solventes que atuam melhor na solubilização de cada molécula.

Resolução da situação-problema

Inicialmente precisamos avaliar a eletronegatividade dos átomos envolvidos em cada molécula e determinar se as ligações são iônicas ou covalentes. Vamos utilizar os dados da tabela a seguir:

Tabela 1.5 | Eletronegatividade de elementos selecionados

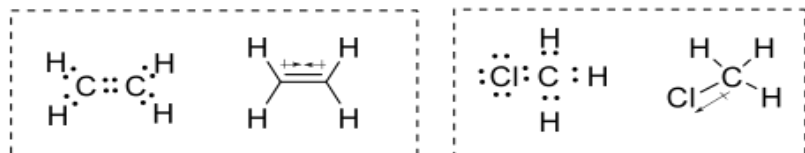
Elemento	Eletronegatividade (χ)
Carbono (C)	2,5
Hidrogênio (H)	2,2
Alumínio (Al)	1,6
Enxofre (S)	2,6
Cloro (Cl)	3,2

Fonte: Kotz et al. (2014, p. 357).

Analisando esta tabela, você observa que das moléculas mencionadas, apenas o alumínio e o cloro apresentam grande $\Delta\chi$, sendo este composto o único iônico da lista. O alumínio apresenta camada de valência contendo $3s^23p^1$, já o cloro apresenta camada de valência $3s^23p^5$. Como temos três átomos de cloro e um de alumínio, este perde três elétrons de sua camada de valência. Como seu gestor informou, compostos iônicos são solúveis em água.

Os compostos $H_2C=CH_2$ e CH_3Cl são moléculas contendo ligações covalentes. As diferenças entre as duas é que, a ligação C-Cl apresenta uma maior polaridade que C-H. Fazendo a estrutura de Lewis e consultando a geometria das moléculas, temos as estruturas descritas na Figura 1.28.

Figura 1.28 | Estruturas de Lewis e geometria molecular de eteno e clorometano



Fonte: elaborada pela autora.

Com estes dados, observamos que devido ao eteno ser simétrico, ele é apolar. Já o clorometano é uma molécula polar. Com isso, para solubilizar estas moléculas devemos usar cicloexano e etanol, respectivamente.

Você já se perguntou por que solventes polares dissolvem compostos polares? Ao longo da disciplina iremos explicar como isso ocorre.

Faça valer a pena

- 1.** Em 1916, os químicos Gilbert N. Lewis (1875-1946) e Walter Kossel, independentemente, propuseram que a conexão dos átomos ocorria de modo que os elementos adquiram oito elétrons na camada de valência, o que equivale a dizer que eles assumem a configuração do gás nobre mais próximo (MAIA; BIANCHINI, 2007; KOTZ et al. 2014).

A **ligação iônica** ocorre quando os elétrons são totalmente transferidos de um elétron para outro. Sobre este tipo de ligação, é correto afirmar:

- a) Átomos não metálicos comumente realizam ligações iônicas, formando cátions.
- b) Na ligação iônica, a atração entre os átomos é fraca.
- c) A força desta ligação é a atração eletrostática.
- d) Compostos que perdem elétrons na ligação iônica formam ânions.
- e) Compostos que ganham elétrons na reação iônica formam cátions.

- 2.** Em 1916, os químicos Gilbert N. Lewis (1875-1946) e Walter Kossel, independentemente, propuseram que a conexão dos átomos ocorria de modo que os elementos adquiram oito elétrons na camada de valência, o que equivale a dizer que eles assumem a configuração do gás nobre mais próximo (MAIA; BIANCHINI, 2007; KOTZ et al. 2014).

Sobre compostos covalentes, é correto afirmar:

I -A ligação covalente ocorre quando há compartilhamento de elétrons entre dois átomos.

II -Híbridos de ressonância são estruturas intermediárias entre duas estruturas de Lewis equivalentes.

III -A carga formal permite calcular qual a carga de cada átomo em uma estrutura de Lewis.

- a) I, II e III estão corretas.
- b) I e II estão corretas.
- c) II e III estão corretas.
- d) Apenas II está correta.
- e) Apenas I está correta.

- 3.** Compostos metálicos são bons condutores elétricos, bons condutores térmicos, brilhosos e flexíveis. Características que não encaixam nem nas ligações covalentes nem nas ligações iônicas em sua totalidade. Realmente, entre átomos metálicos temos outro tipo de ligações, as ligações metálicas.

O elemento lítio possui apenas _____ na camada de valência e para preencher a última camada precisa de mais _____. Os elétrons da camada de valência do lítio têm liberdade de movimento, devido a sua baixa _____. Neste contexto, se tivermos oito átomos de lítio, teremos uma camada de valência completa, sendo que os elétrons estarão livres em torno dos átomos. De fato, isto define bem uma ligação _____. Íons positivos sendo parte de uma rede cristalina, rodeados por elétrons.

Qual das alternativas completa corretamente a sentença?

- a) três elétrons, cinco elétrons, energia de ionização, iônica.
- b) três elétrons, cinco elétrons, afinidade eletrônica, covalente.
- c) quatro elétrons, quatro elétrons, energia de ionização, metálica.
- d) dois elétrons, seis elétrons, afinidade eletrônica, covalente.
- e) um elétron, sete elétrons, energia de ionização, metálica.

Referências

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

KOTZ, J. C. et al. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. v. 1.

MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. de A. **Química geral e fundamentos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007.

Fundamentos da química geral

Convite ao estudo

Seja bem-vindo à Unidade 2 de química geral. Na Unidade 1, você aprendeu sobre os modelos atômicos, distribuição eletrônica, propriedades periódicas e ligações químicas. Nesta unidade, iremos aprofundar um pouco os conceitos fundamentais de química geral, você aprenderá mais sobre íons e moléculas, equações químicas e uma introdução sobre reações aquosas. Com o estudo desta unidade, você será capaz de, além de conhecer mais fundamentos de química, reconhecer e interpretar fenômenos químicos e reações, podendo aplicar tais conceitos em diversas áreas.

Você já pensou em como controlamos os reagentes químicos em uma reação? Será que o conceito de massa atômica sozinho consegue nos dar a ideia de quantidade para uma reação? Nesta unidade, você será apresentado ao conceito de mol, e a partir daí, irá trabalhar com reações químicas, aprendendo como medir os reagentes e acompanhar processos de modo a obter o melhor resultado. Afinal, química não consiste apenas em misturar reagentes de qualquer maneira.

Para guiar nosso estudo, vamos nos colocar no lugar de um químico recém-contrato em uma indústria de produtos químicos que está montando uma nova linha de produção. O produto que será obtido é a soda cáustica, produzida pela hidrólise aquosa de NaCl . Sua função como químico é montar o processo calculando os reagentes envolvidos e avaliando o rendimento. Como ocorre esta reação? Antes de você responder a esta pergunta, precisa entender como se medem os reagentes químicos, como calculamos o rendimento e como vemos se a equação química está escrita corretamente. Todos estes detalhes vão significar um processo eficiente, convertido em lucro para a empresa. Na primeira seção, você

aprenderá o conceito de mol, na segunda, aprenderá sobre o balanceamento de equações e rendimento, finalizando seus estudos com reações em meio aquoso, como a eletrólise envolvida no processo de produção da soda cáustica.

Lembre-se de que estes conceitos o acompanharão independentemente do processo químico, ou se em escala laboratorial ou industrial. Então vamos aprender um pouco mais sobre química!

Seção 2.1

Moléculas e íons

Diálogo aberto

Você está se colocando no lugar de um químico em uma fábrica que está iniciando um processo de eletrólise para formação de soda cáustica, o hidróxido de sódio. Sua primeira tarefa é saber quanto de cloreto de sódio irá produzir hidróxido de sódio. O primeiro passo é saber escrever a equação química em que o cloreto de sódio reage com a água, formando hidróxido de sódio, hidrogênio e gás cloro. Você começa a pensar em termos do processo, se reagir 250 kg de NaCl, quanto de NaOH será formado? 250 Kg? Seu gestor pede uma produção inicial para um teste da planta de 100Kg de NaOH. Quanto de NaCl você deve reagir?

Você precisará do conceito de mol que será visto nesta seção. Além de prover medidas, o conceito de mol também permitirá que determine fórmulas moleculares. Outro ponto importante que veremos nesta seção, é sobre como descrevemos a quantidade de reagentes em soluções.

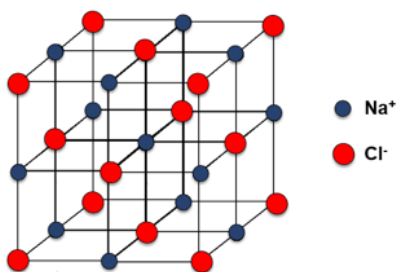
Vamos começar a construir os conhecimentos necessários para entender e acompanhar reações químicas!

Não pode faltar

Na unidade anterior, vimos que os átomos se conectam através de ligações químicas que podem ser iônicas, covalentes ou metálicas. Dependendo do tipo de ligação, os compostos terão características e propriedades diferentes.

Compostos iônicos não são moléculas, ou seja, não são pares ânions-cátions isolados, mas, sim, íons arranjados em um retículo tridimensional, sendo que cada um está em contato com mais de um vizinho. A estrutura de cada retículo depende da carga dos íons e de seus tamanhos. Embora NaCl seja representado como molécula, precisamos saber que esta é apenas a proporção entre Na^+ e Cl^- no retículo (Figura 2.1).

Figura 2.1 | Retículo cristalino NaCl

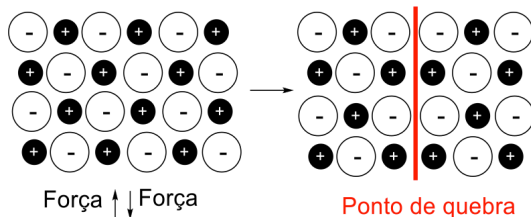


Fonte: elaborada pela autora.

A formação destes retículos aumenta a estabilidade das espécies formadas na ligação iônica. Podemos dizer que a formação do retículo cristalino libera energia para o meio ao ser formado, sendo que quanto maior este valor, mais estável o retículo é e mais fácil ocorre a sua formação.

Compostos iônicos possuem como características serem duros e quebradiços, o que podemos explicar devido à interação de cargas. A dureza se dá pela interação entre cargas negativas e positivas, porém, ao aplicarmos pressão em um retículo cristalino, ocorre o deslizamento entre camadas, levando à interação entre cargas de mesmo sinal, que se repelem, resultando na quebra (Figura 2.2).

Figura 2.2 | Clivagem de um cristal iônico com aplicação de força

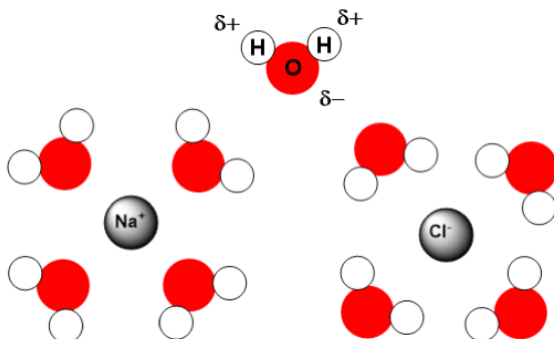


Fonte: adaptada de Maia e Bianchi (2007, p. 80).

Outras características dos compostos iônicos dizem respeito a elevados pontos de fusão e ebulição, uma vez que a atração entre íons no retículo é grande, sendo necessária mais energia para romper as ligações interiônicas. Compostos iônicos são péssimos condutores de eletricidade devido à sua estrutura rígida, que não permite o movimento de elétrons. A solubilidade de compostos iônicos em água é grande, o que pode ser explicado pela interação de cátions com a densidade de carga (δ) negativa da água (sobre o átomo de oxigênio) e de ânions,

com a densidade de carga positiva da água (sobre os átomos de hidrogênio), como representado na Figura 2.3.

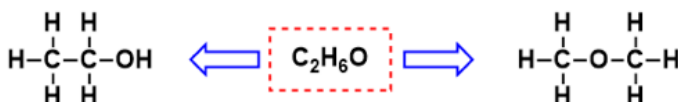
Figura 2.3 | Solubilização de compostos iônicos em água



Fonte: elaborada pela autora.

A água que solubiliza os íons de compostos iônicos, como visto na unidade anterior, é um composto molecular, formado por ligações covalentes. Estes compostos são representados por fórmulas moleculares, sendo a molécula a menor parte identificável de uma substância pura, ou uma substância complexa, como a glicose $C_6H_{12}O_6$ ou a água H_2O . Precisamos tomar cuidado quando falamos em fórmula condensada, pois algumas fórmulas podem descrever compostos bem diferentes em termos de propriedades, como C_2H_6O que descreve tanto o etanol, quanto o éter dimetilico (Figura 2.4).

Figura 2.4 | Fórmula molecular C_2H_6O , etanol ou éter etílico?



Fonte: elaborada pela autora.



Pesquise mais

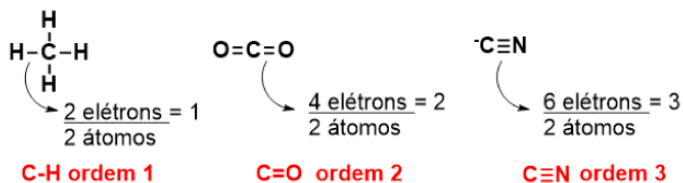
Você pode aprender mais sobre a construção de moléculas lendo o material disponível em: <<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/build-a-molecule>>. Acesso em: 13 dez. 2016.

Nas moléculas covalentes, o tamanho das ligações entre os átomos depende de uma série de fatores, como o tamanho dos átomos e o tipo de ligação. Você lembra que o raio atômico é medido como a

distância entre os núcleos dos átomos da ligação? Então, quanto maior o raio atômico, maior a ligação. Podemos observar isso claramente nas ligações entre halogênios (representados por X) e hidrogênio. O flúor é o elemento que apresenta o menor raio atômico, portanto, o menor átomo, assim a ligação F-H é a menor, já o iodo é o maior átomo, logo I-H é a maior ligação. O tamanho das ligações X-H é $\text{H-F} < \text{H-Cl} < \text{H-Br} < \text{H-I}$. O comprimento de ligação é importante na determinação do tamanho total e da forma de uma molécula.

Quando falamos de estruturas de Lewis, vimos que algumas ligações eram simples (com apenas um par de elétrons compartilhados), duplas ou triplas. Estas últimas, com dois pares de elétrons e três pares, respectivamente. Assim, chamamos de **ordem da ligação** o número de pares de elétrons que é compartilhado em uma ligação por dois átomos, como vemos na Figura 2.5.

Figura 2.5 | Ordem da ligação



Fonte: elaborada pela autora.

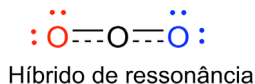
Como foi mencionado, o tamanho da ligação sofre influência da ordem da ligação, sendo que quanto maior a ordem da ligação, menor o tamanho da ligação. A ligação simples carbono-oxigênio tem tamanho de 143 pm (picômetro), a ligação dupla carbono-oxigênio 122 pm e a ligação tripla 113 pm.



Refleta

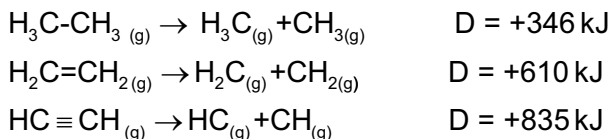
Quando temos uma estrutura de ressonância, como no ozônio (Figura 2.6), os tamanhos das ligações que estão em ressonância possuem o mesmo tamanho. Neste caso, tamanho intermediário entre ligação simples e dupla O-O.

Figura 2.6 | Ozônio – estrutura de ressonância



Fonte: elaborada pela autora.

Outra característica importante de compostos covalentes é que a ligação possui uma energia que é absorvida ou liberada quando a rompemos. Esta energia é chamada de **energia de dissociação de ligação** (D) e ocorre quando os reagentes e produtos estão em fase gasosa. Quando a energia é fornecida ao sistema, temos um valor positivo e quanto mais positivo o valor, mais forte é a ligação que se rompeu. Se observarmos a quebra das ligações carbono-carbono, veremos que a ligação tripla é mais estável que a dupla, que é mais estável que a simples (KOTZ et al, 2014, p. 369):



Sobre as propriedades físicas, os compostos moleculares mais simples são comumente gases ou líquidos, sendo sólidos apenas em estruturas maiores, como a mencionada glicose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Em unidades futuras, veremos os tipos de interações que ocorrem nestes compostos, que determinam suas características.

Quando falamos em moléculas e compostos iônicos, como podemos nos referir às quantidades? Quando você vai ao supermercado, você compra ovos em dúzias, não é? Dúzia é uma unidade de medida que corresponde a 12 unidades de ovos. Para moléculas, utilizamos o **mol**, que corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ moléculas. Se você compra um pacote de 12 latas de refrigerantes e pesa, você determina o peso de uma dúzia de refrigerantes.



Assimile

1 mol de qualquer coisa contém o mesmo número de coisas que existem de átomos em 12 g de carbono-12.

Se em 12 g de carbono-12 existem $6,022 \times 10^{23}$ moléculas, 1 mol de canetas, por exemplo, corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ canetas. A massa deste 1 mol de canetas dependerá do peso individual de cada caneta.

Assim, 1 mol de átomos, moléculas ou íons, corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ átomos, moléculas ou íons. O número de íons, moléculas ou átomos por mol, $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, é chamado de constante de Avogadro (N_A), em homenagem a **Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro**, que no século XIX estudou o átomo.

Lembre-se de que por ser uma unidade de medida, o mol pode ser usado com prefixos, sendo $\text{mmol} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ e $\mu \text{mol} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}$.



Exemplificando

Em uma amostra de rocha foram encontrados $2,34 \times 10^{25}$ átomos de ferro. Isso corresponde a quantos mols de átomos de ferro?

Para responder a esta pergunta, precisamos estabelecer a relação

$$6,022 \times 10^{23} \text{ } \underline{\hspace{2cm}} \text{ 1 mol}$$

$$2,34 \times 10^{25} \text{ } \underline{\hspace{2cm}} \text{ x mol}$$

$$x \text{ mol} = \frac{2,34 \times 10^{25} \times 1}{6,022 \times 10^{23}} = 38,8 \text{ mol}$$

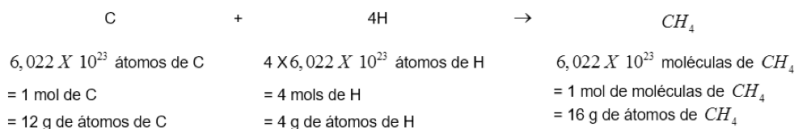
Como não é possível contarmos os átomos diretamente com facilidade, para sabermos quantos átomos existem em uma determinada massa de amostra, precisamos apenas saber a massa molar (MM) e o número de mols. Sendo que a massa molar de um elemento (em gramas) é a quantidade de massa por mol de seus átomos, numericamente igual à massa atômica em unidades de massa atômica: 1 mol de magnésio possui massa molar de 24,3 g, 1 mol de carbono possui massa molar de 12 g, 1 mol de silício possui massa molar de 28,09 g.



Exemplificando

- O chumbo possui massa atômica 207,2 u, portanto, 207,2 g de massa molar. Isso significa que 1 mol de átomos de chumbo tem massa de 207,2 g, sendo este o peso de $6,022 \times 10^{23}$ átomos de chumbo.
- A molécula de glicose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ possui 6 átomos de carbono, 12 de hidrogênio e 6 de oxigênio, utilizando a massa molar de cada um dos elementos, multiplicando pelo número de vezes que aparece, chegamos a massa molar da glicose: $12 \times 6 + 1 \times 12 + 16 \times 6 = 180 \text{ g}$.
1 mol de glicose contém 180 g de glicose, que corresponde a $6,022 \times 10^{23}$.
- Para compostos iônicos, devemos usar a representação da proporção mínima entre o cátion e o ânion, a **unidade-fórmula**. Assim, a massa molar do cloreto de sódio é dada pela soma das massas molares dos átomos de sódio e cloro: $23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$ de cloreto de sódio.
- Já o cloreto de cálcio apresenta uma proporção de dois átomos de cloro para um de cálcio (lembre-se de que o cálcio possui 2 elétrons na camada de valência, sendo um elétron doado a cada átomo de cloro). Assim, a massa molar do CaCl_2 é $35,5 \times 2 + 40 = 111 \text{ g/mol}$ de cloreto de cálcio.

Quando falamos em mols, podemos fazer uma relação entre componentes que levam à formação de uma molécula, por exemplo, o metano, constituído de átomos de carbono e hidrogênio (KOTZ et al, 2014, p. 99):



Se voltarmos para a molécula de glicose C₆H₁₂O₆, é possível você calcular a massa de carbono, hidrogênio e oxigênio em 1 mol de glicose. Basta usar as relações que já conhecemos, envolvendo mol e a relação recém-apresentada, que nos diz que 1 mol de glicose é obtido a partir de 6 mols de carbono:

$$\begin{aligned} \text{Massa de C em 1 mol de glicose} &= 6 \text{ mol C} \times \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = \\ &= 72 \text{ g C/mol de glicose} \end{aligned}$$

Aplicando a mesma relação para H e O, temos que a massa de hidrogênio é 12 g e de oxigênio 96 g, ambas em 1 mol de glicose.

A composição molecular pode ser apresentada de três maneiras: 1) número de átomos de cada tipo por molécula (ou unidade-fórmula), que é a fórmula do composto; 2) termos de massa de cada elemento por mol do composto, como calculamos para o carbono, hidrogênio e oxigênio; 3) termos de **porcentagem em massa**.

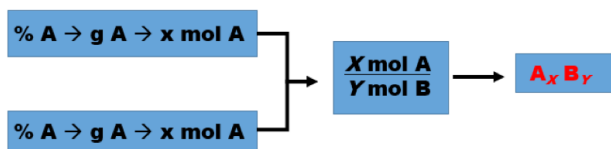
A porcentagem em massa consiste em quanto % da massa total temos de massa do elemento. Sabendo que a massa da glicose é de 180 g temos:

$$\begin{aligned} \% \text{ em massa de C} &= \frac{\text{massa de C em 1 mol de glicose}}{\text{massa de 1 mol de glicose}} \times 100 = \\ &= \frac{72}{180} \times 100 = 40\% \end{aligned}$$

Repetindo o cálculo, temos a porcentagem em massa para o hidrogênio e o oxigênio de 6,67% e 53,3 %, respectivamente.

O cálculo inverso também pode ser realizado, sabendo a porcentagem em massa de cada elemento, podemos chegar à fórmula molecular (ou unidade-fórmula) de um composto, basta sabermos a sua massa. Podemos usar o esquema da Figura 2.7 para realizarmos este cálculo:

Figura 2.7 | Esquema para calcular a fórmula molecular a partir da porcentagem



Fonte: adaptada de Kotz et al (2014, p. 104).



Exemplificando

A análise de espectrometria de massas de um determinado composto determinou sua massa molecular como sendo 206 g/mol. Já a análise elementar deste composto apresentou 75,73% de carbono, 8,74% de hidrogênio e 15,53% de oxigênio.

Para sabermos a fórmula molecular, precisamos verificar quanto de massa corresponde a cada uma destas porcentagens.

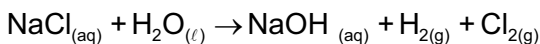
206 g — 100 % da massa X — 75,73 % de massa de C X = 156 g de carbono	206 g — 100 % da massa X — 8,74 % de massa de H X = 18 g de carbono	206 g — 100 % da massa X — 15,53 % de massa de O X = 32 g de carbono
1 mol de C — 12 g Y — 156 g Y = 13 mols de átomos de C	1 mol de H — 1 g Y — 18 g Y = 18 mols de átomos de H	1 mol de O — 16 g Y — 32 g Y = 2 mols de átomos de O

A proporção de átomos é 13 mols de carbono, para 18 mols de H e 2 mols de oxigênio. Como esta é a menor proporção possível mantendo os números inteiros, temos que a fórmula molecular é $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Esta fórmula pode corresponder ao composto ibuprofeno, molécula bioativa com ação anti-inflamatória.

Sem medo de errar

Você está se colocando no lugar de um químico em uma fábrica que está iniciando um processo de eletrólise para formação de soda cáustica, o hidróxido de sódio.

Para acompanhar o processo, você precisa, inicialmente, escrever a equação química. Você sabe que cloreto de sódio reage com água, formando hidróxido de sódio, gás hidrogênio e gás cloro. Então, temos algo assim:



Sua primeira tarefa é saber quanto de cloreto de sódio irá produzir hidróxido de sódio. Você desconfia que 1 mol de NaCl irá produzir 1 mol de NaOH. Então, é preciso calcular a massa molar de cada um dos compostos:

$$\text{MM do NaCl} = 23 \text{ g Na} + 35,5 \text{ g Cl} = 58,5 \text{ g / mol NaCl}$$

$$\text{MM NaOH} = 23 \text{ g Na} + 16 \text{ g O} + 1 \text{ g H} = 40 \text{ g / mol NaCl}$$

Se garantirmos que todo cloreto de sódio será convertido em hidróxido de sódio, temos que 58,5 g de NaCl formam 40 g de NaCl.

Para responder ao seu gestor quanto de NaCl teremos que usar para formar 100 kg de NaOH, podemos seguir dois caminhos:

- 1) A partir do mol: você sabe que 1 mol de NaOH tem massa molar de 40 g, então 100 Kg correspondem a 2,5 kmol (regra de 3).

Se 1 mol de NaCl leva a 1 mol de NaOH, para obtermos 2,5 kmol de produto, precisamos da mesma quantidade em mol de reagente.

$$1 \text{ mol NaCl} \text{ ————— } 58,5 \text{ g}$$

$$2500 \text{ mol} \text{ ————— } X \quad X = 146250 \text{ g} = 146,25 \text{ Kg de NaCl}$$

- 2) A partir da massa: basta você utilizar as massas molares calculadas:

$$58,5 \text{ g NaCl} \text{ ————— } 40 \text{ g NaOH}$$

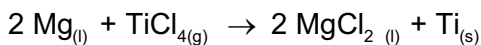
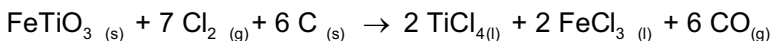
$$X \text{ g} \text{ ————— } 100000 \text{ g de NaOH} \quad X = 146250 \text{ g} = 146,25 \text{ Kg de NaCl}$$

Você começou a montar seu processo, mas nem sempre temos uma conversão completa. Você precisa aprender sobre rendimento químico para ter um valor mais preciso. Outra coisa, você notou que as quantidades de átomos estão diferentes nos dois lados da equação? Você precisa aprender sobre balanceamento de equações para saber se esta sua primeira proposta está correta. Vamos avançar na unidade?

Refino de titânio - processo Kroll

Descrição da situação-problema

O titânio é o nono elemento mais abundante na terra, sendo bastante aplicado na obtenção de ligas metálicas devido às suas características de leveza e resistência térmica, sendo bastante empregado na aeronáutica. O principal processo industrial para obtenção do titânio a partir de minerais é o processo Kroll, que consiste em duas etapas:



Como responsável pelo processo de obtenção, você precisa saber o que esperar deste processo, ou seja, quanto de titânio puro você obtém a partir de determinada quantia de mineral. Supondo que não há perdas no processo e que toda ilmenita **FeTiO₃** é convertida em titânio sólido, qual a massa de titânio obtida a partir de 345 g de mineral? Quanto de carbono é utilizado na reação?

Resolução da situação-problema

Para mapear o processo de obtenção de titânio, você pode adotar duas abordagens, como visto anteriormente:

- 1) A partir do mol: você sabe que 1 mol de **FeTiO₃** tem massa molar de 151,8 g (**55,8(Fe)+48(Ti)+3x16(O)=151,8 g/mol**), então 345 g correspondem a 2,27 mols de moléculas de **FeTiO₃** (regra de 3).

Se 1 mol de **FeTiO₃** leva a 1 mol de Ti, ao reagirmos 2,27 mols de minério, vamos obter a mesma quantidade de Ti em mols, portanto 2,27 mols.

$$1 \text{ mol Ti} \text{ ————— } 48 \text{ g}$$

$$2,27 \text{ mol} \text{ ————— } X \quad X = 109 \text{ g de Ti}$$

- 2) A partir da massa: basta você utilizar as massas molares calculadas:

$$151,8 \text{ g FeTiO}_3 \text{ ————— } 48 \text{ g de Ti}$$

$$345 \text{ g} \text{ ————— } X \quad X = 109 \text{ g de Titânio}$$

O segundo ponto de mapeamento do processo é saber quanto de carbono é utilizado. Vamos resolver esta questão utilizando o conceito de mol: 1 mol de FeTiO_3 reage com 6 mols de carbono, sendo que 345 g de FeTiO_3 correspondem a 2,27 mol, devemos consumir 6 vezes esta quantia de carbono $6 \times 2,27 = 13,62$ mols de C.

1 mol de carbono ————— 12 g massa molar

13,62 mols de carbono ——— X g X = 163,4 g de carbono.

Faça valer a pena

- 1.** Compostos iônicos não são moléculas, ou seja, não são pares ânions-cátions isolados, mas sim, íons arranjados em um retículo tridimensional, sendo que cada íon está em contato com mais de um vizinho. A estrutura de cada retículo depende da carga dos íons e de seus tamanhos. Embora NaCl seja representado como molécula, precisamos saber que esta é na verdade a proporção entre Na^+ e Cl^- no retículo.

Sobre compostos iônicos, assinale a afirmação correta:

- a) São comumente gases ou líquidos, quando apresentam baixo peso.
 - b) São duros e resistentes.
 - c) São quebradiços devido a interações eletrostáticas desfavoráveis após aplicação de pressão.
 - d) São considerados moléculas, sendo representados por fórmulas moleculares.
 - e) São praticamente insolúveis em água.
- 2.** A água é um composto molecular formado por ligações covalentes. Estes compostos são representados por fórmulas moleculares, sendo a molécula a menor parte identificável de uma substância pura, complexas como para a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) ou simples como para a água (H_2O).

Assinale a alternativa que melhor completa a sentença:

_____ de aspirina contém _____ moléculas de aspirina. Tendo esta molécula a fórmula $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, podemos dizer que temos 9 mols de átomos de _____ a molécula de aspirina.

- a) 1 molécula, $6,022 \times 10^{23}$, hidrogênio, substituindo.
- b) 1 mol, várias, carbono, constituindo.
- c) 1 molécula, $6,022 \times 10^{23}$, oxigênio, substituindo.
- d) 1 mol de moléculas, $6,022 \times 10^{23}$, carbono, constituindo.
- e) 1 g, $6,022 \times 10^{23}$, oxigênio, substituindo.

- 3.** A composição molecular pode ser apresentada de três maneiras: 1) números de átomos de cada tipo por molécula (ou unidade-fórmula), que é a fórmula do composto; 2) em termos de massa de cada elemento por mol do composto, como calculamos para o carbono, hidrogênio e oxigênio; 3) em termos de **porcentagem em massa**.

A composição em porcentagem mássica de uma determinada molécula em uma amostra desconhecida foi determinada experimentalmente como sendo C 80%, H 9,3% e O 10,7%. Uma análise em um espectrômetro de massas determinou que a massa molar deste composto é 150 g/mol. Qual das opções contempla a fórmula molecular deste composto?

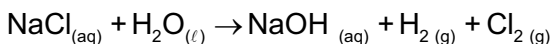
- a) $C_{11}H_{12}O$.
- b) $C_{10}H_{14}O$.
- c) $C_9H_{12}NO$.
- d) $C_9H_{10}O_2$.
- e) $C_8H_6O_3$.

Seção 2.2

Equações químicas

Diálogo aberto

Lembre-se de que você está se colocando no lugar de um químico contratado em uma fábrica que está implementando o processo de produção de NaOH a partir de NaCl.



Seguindo a implementação do processo, é possível verificar se a equação proposta está correta? Quanto NaCl realmente produz de NaOH?

Para isso, você irá montar esta mesma reação em pequena escala em laboratório. Quanto de NaOH será obtido? Na seção anterior, você aprendeu o conceito de mol e com isso conseguiu dar uma previsibilidade sobre quanto de reagente precisamos para formar certa quantidade de produto. Agora, deverá checar a equação química e verificar se ela está correta e se a quantidade que você previu que seria formada de NaOH realmente será obtida.

Como fazemos a verificação de uma equação química? Este processo se chama balanceamento de equações e nesta seção você irá aprender a utilizá-lo. Há outro ponto que você deve ficar atento em um processo químico, nem sempre todo reagente irá formar produto, portanto, você precisa aprender sobre rendimento químico.

Não pode faltar

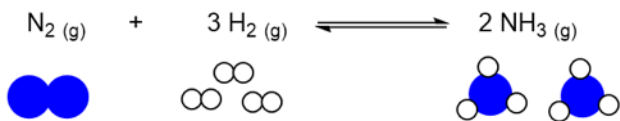
Uma equação química descreve a transformação de reagentes em produtos, nela você deve descrever o estado de cada um dos envolvidos, assim como a quantidade de moléculas envolvidas nesta equação.

Quando **Antonie Laurent de Lavoisier** (1743-1794) começou a pesar os reagentes, a química passou a ter uma relevância científica e não apenas especulativa (KOTZ et al, 2014). Um de seus estudos diz que a quantidade de massa dos produtos deve ser igual à quantidade

de massa dos reagentes, sendo considerada uma reação química em sistema fechado. Esta ficou conhecida como a **lei da conservação de massas**. Pelo ponto de vista atômico, esta afirmação consiste em dizer que os átomos que se encontram nos reagentes devem estar contidos nos produtos, em número e tipo (exceto em reações nucleares).

Na Unidade 1, falamos que Dalton definiu um elemento químico como uma unidade que repetia sua massa constantemente. Seu contemporâneo, **Joseph Louis Prost** (1754-1826), ao trabalhar com minerais, fez uma observação bastante semelhante, porém, envolvendo moléculas: compostos purificados contêm sempre os mesmos elementos na mesma razão entre as massas. Dizer que uma molécula de água será sempre composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, mantendo fixa a proporção de massa, ficou conhecido como **lei das proporções definidas**.

Veja a reação de formação da amônia, um composto bastante empregado na indústria de fertilizantes. Sua produção, via síntese de Haber-Bosch, ocorre pela reação do gás nitrogênio com o gás hidrogênio. Se você analisar a reação, irá observar que uma molécula do gás nitrogênio reage com três moléculas do gás hidrogênio, formando duas moléculas de amônia, ou ainda, que dois átomos de nitrogênio reagem com seis átomos de hidrogênio, formando duas moléculas de amônia, cada uma delas composta por um nitrogênio e três hidrogênios:



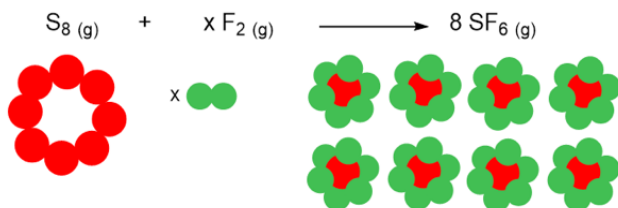
Note que nesta equação temos a mesma quantidade de átomos de nitrogênio e hidrogênio nos reagentes e nos produtos, então, podemos chamá-la de equação balanceada.



Exemplificando

O hexafluoreto de enxofre é utilizado como gás inerte principalmente na indústria de eletrônicos. Sua obtenção é realizada pela queima de enxofre com gás flúor:

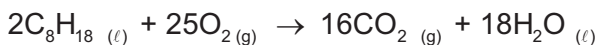
Figura 2.8 | Reação de obtenção do hexafluoreto de enxofre



Fonte: elaborada pela autora.

Para sabermos quantas moléculas do gás flúor reagem, precisamos analisar a equação inteira. Note que o gás enxofre apresenta em sua fórmula oito átomos e que são formadas oito moléculas de hexafluoreto de enxofre. Cada molécula de hexafluoreto de enxofre tem seis átomos de flúor, 48 átomos de enxofre no total. Para que esta reação ocorra, nos reagentes precisamos ter também 48 átomos de flúor. Como cada molécula de gás flúor possui 2 átomos, precisamos de 24 moléculas de gás flúor para que a reação ocorra.

O método que realizamos para encontrar a quantidade de moléculas do gás flúor foi contarmos os átomos dos dois lados, reagentes e produtos. Neste caso é bastante simples, pois dois reagentes (S_8 e F_2) formam um único produto (SF_6). Quando temos uma reação de queima de combustível (como o octano – presente na gasolina), em que dois reagentes levam a dois produtos, o balanceamento é mais complicado. Para a combustão do octano, temos a reação a seguir, já balanceada.



Reações de combustão envolvem a queima de um combustível na presença de oxigênio, levando à formação de um composto contendo oxigênio (para o octano temos o gás carbônico) e água.



Assimile

Independentemente do tipo de reação, para se realizar o balanceamento, devemos ter certeza que as fórmulas estão corretas e elas não podem ser alteradas, por exemplo, CO_2 não pode se transformar em CO apenas para finalizar o balanceamento.

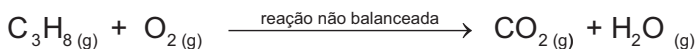
Para balancear uma equação química, utiliza-se o método da tentativa e erro. Sendo que alguns passos tornam o processo mais assertivo. Para reações de combustão, você pode seguir os seguintes passos:

- 1) Escreva corretamente a fórmula dos compostos (reagentes e produtos).
- 2) Inicie pelo elemento que formará o óxido, depois pelos átomos de hidrogênio e, então, oxigênio.
- 3) Confira se os elementos envolvidos estão no mesmo número de átomos dos dois lados da equação.



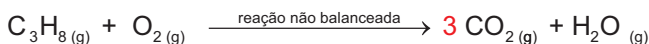
Refleta

Para a combustão do propano, temos:

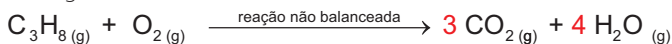


Seguindo, devemos primeiro balancear os átomos de carbono, seguido dos átomos de hidrogênio e, então, oxigênio:

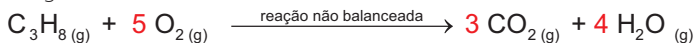
Carbono:



Hidrogênio:



Oxigênio:

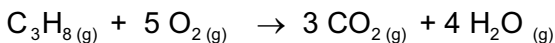


Agora, conte os átomos:

Reagentes: 3 C, 8 H e 10 O

Produtos: 3C, 8 H e 6+4 O

A reação balanceada está correta:



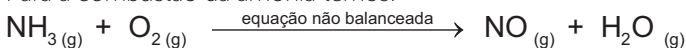
Os índices em frente a cada um dos reagentes são chamados **coeficientes estequiométricos**.

Quando, durante o processo de balanceamento, tivermos um número ímpar de átomos de um lado e par de outro, para darmos continuidade no processo, devemos multiplicar os átomos do lado ímpar por dois e repetir o balanceamento.



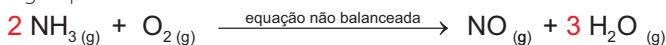
Exemplificando

Para a combustão da amônia temos:

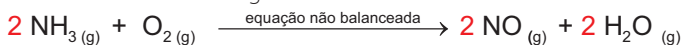


1) N está correto.

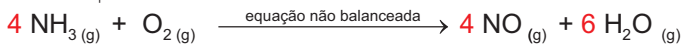
2) H: para termos o mesmo número de H dos dois lados, precisamos multiplicar o lado ímpar por dois, logo, teremos duas moléculas de amônia, dando seis átomos de H, portanto, devemos multiplicar a água por três.



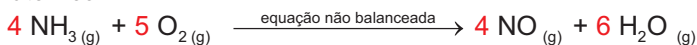
3) Devemos voltar e corrigir N:



4) O: novamente, o lado ímpar deve ser multiplicado por dois. Com isso, o número de hidrogênios deverá ser corrigido, multiplicando a amônia por dois e o NO.

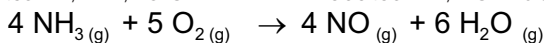


5) Agora, precisamos balancear o oxigênio e podemos contar os átomos:



Reagentes 4N, 12H, 10 O

Produtos: 4N, 4O + 6O e 12H

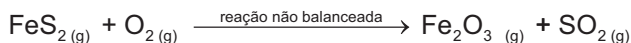


Para facilitar o balanceamento de equações, você deve começar pelo átomo que aparece em menor número de compostos. Se mais de um átomo aparece apenas uma vez, ou se todos aparecem mais de uma vez, comece pelo que tem maior número de átomos.



Faça você mesmo

Faça o balanceamento da equação a seguir, conforme os passos descritos anteriormente:



Pesquise mais

Você pode aprender a fazer balanço de equações químicas acessando os links a seguir. Neles, você será apresentado a várias equações em que, além do número de moléculas envolvido na reação, você consegue contar os átomos. Disponível em:

<<https://phet.colorado.edu/en/simulation/balancing-chemical-equations>>

<https://phet.colorado.edu/sims/html/balancing-chemical-equations/latest/balancing-chemical-equations_en.html>

<<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/reactants-products-and-leftovers>>. Acesso em: 23 dez. 2016.

Começamos a seção falando da observação de Lavoisier, obtida em seus experimentos sobre o oxigênio. Até agora pensamos na conservação mais como número de átomos do que como massa. Ao analisarmos a massa, chegamos à mesma conclusão que ao responder a situação problema na seção anterior. Utilizando uma equação química balanceada, a lei da conservação das massas e a lei da proporcionalidade, você pode realizar vários cálculos, que são chamados de **cálculos estequiométricos**.

Com eles, podemos saber quanto de reagentes leva a quanto de produtos em termos de massa, ou quantos mols de um produto podem ser obtidos a partir dos reagentes utilizados. Podemos, também, transformar estas massas em volume. Para gases, sabemos que um mol de qualquer gás ideal nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) é igual a 22,7 L. Para líquidos, podemos relacionar massa e volume utilizando a densidade ($d = \frac{m}{v}$, em que d é densidade, m a massa em gramas e v o volume em mL).



Exemplificando

A equação balanceada de combustão do etanol é:



Podemos estabelecer a seguinte relação:

Quadro 2.1 | Relação estequiométrica de massa e mols para combustão de etanol

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}$	+ 3 $\text{O}_{2(g)}$	$\longrightarrow$	2 $\text{CO}_{2(g)}$	+ 3 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
1 mol	3 mols		2 mols	3 mols
46 g	3 X 32 = 96 g		2 X 44 = 88 g	3 X 18 = 54 g
$d_{25^\circ\text{C}} = 0,789 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$ $0,789 \text{ g} \longrightarrow 1 \text{ mL}$ $46 \text{ g} \longrightarrow X \text{ mL}$ $X = 58,3 \text{ mL}$	3 X 22,7 = 68,1 L		2 X 22,7 = 45,4 L	3 X 22,7 = 68,1 L

Fonte: elaborado pela autora.

! Atenção

Elaborar este tipo de tabela (relação estequiométrica de massa e mols – e, às vezes, volume) auxilia bastante a trabalhar com os cálculos estequiométricos! Utilizar regra de três evita que você decore fórmulas desnecessárias.

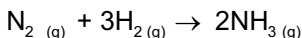
Até o momento, vimos reações em que os reagentes eram colocados na proporção exata de reagir. A partir da equação balanceada para a combustão do álcool etanol, temos exatos 1 mol de etanol para 3 mols de oxigênio. Esta relação é chamada **proporção estequiométrica** e define um caso em que todos os reagentes são consumidos. Entretanto, podemos ter uma situação em que as quantidades de mols de um reagente não respeitam a proporção estequiométrica. Ainda utilizando a equação de combustão do álcool como exemplo, isso significa ter na reação 1 mol de etanol e 5 mols de oxigênio. O reagente utilizado em menor proporção será totalmente consumido, sendo denominado **reagente limitante**. Já o reagente utilizado em excesso irá sobrar, sendo denominado **reagente em excesso**.

O reagente limitante define a extensão da reação, ou seja, quanto de produto irá ser formado. Você deve estar se perguntando por que colocar um dos reagentes em excesso em relação ao outro, a resposta pode envolver diversos fatores como o preço de um dos reagentes ser muito elevado com relação ao outro, portanto, não podemos ter nenhum tipo de perda. Outra razão é a purificação do produto, o reagente em excesso pode ser facilmente removido do meio reacional, facilitando a obtenção do produto em sua forma pura.



Exemplificando

Considerando a equação balanceada da amônia:



Se utilizarmos 70 g de nitrogênio e 18 g de hidrogênio, todo hidrogênio ou todo o nitrogênio irá reagir? Quanto de amônia será obtido?

Inicialmente, vamos verificar qual é o reagente em excesso e qual é o reagente limitante. Para isso, vamos elaborar um quadro de conversão de massa e mols.

Quadro 2.2 | Relação estequiométrica de massa e mols para obtenção de amônia

$\text{N}_2 \text{ (g)}$	+	$3\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\rightarrow$	$2\text{NH}_3 \text{ (g)}$
1 mol		3 mols		2 mols
28 g		$3 \times 2 = 6 \text{ g}$		$2 \times 17 = 34 \text{ g}$

Fonte: elaborado pela autora.

Sabemos que 28 g de amônia reagem com 6 g de hidrogênio. Para saber qual o reagente limitante, você pode utilizar a massa de nitrogênio ou de hidrogênio:

Quadro 2.2 | Relação estequiométrica de massa e mols para obtenção de amônia

Para massa de nitrogênio: 28 g N_2 reagem com 6 g de H_2 70 g ——— X $X = \frac{70 \times 6}{28} = 15 \text{ g de } \text{H}_2$	Para massa de hidrogênio: 6 g H_2 reagem com 28 g de N_2 17 g ——— X $X = \frac{17 \times 28}{6} = 79,3 \text{ g de } \text{N}_2$
--	--

Fonte: elaborado pela autora.

Pela massa de nitrogênio, vemos que temos hidrogênio em excesso na reação (17 g, sendo necessários 15 g). Pela massa de hidrogênio, temos que seriam necessários 79,3 g de nitrogênio para que a reação ocorresse. Logo, hidrogênio é reagente em excesso e nitrogênio é o reagente limitante.

Para calcular a massa de amônia obtida, devemos **sempre utilizar o reagente limitante**, o nitrogênio. Como 28 g de nitrogênio formam 34 g de amônia, podemos fazer outra regra de 3:

28 g N_2 ——— 34 g NH_3

70 g ——— X g

$$X = \frac{70 \times 34}{28} = 85 \text{ g de } \text{NH}_3$$

Portanto, em uma reação com 70 g de nitrogênio e 17 g de hidrogênio, serão obtidas 85 g de amônia, sobrando 2 g de hidrogênio.

Quando utilizamos reagentes químicos, você deve ficar atento a seu grau de pureza. Se você estiver tentando usar a hematita (Fe_2O_3) como fonte de ferro, deve ficar atento que a pureza dela comumente extraída no Brasil é de 85% (MAIA, 2010), ou seja, em gramas, se 100 g de minério for utilizado, apenas 80 g é de hematita realmente. A **pureza** de um composto comercial é obtida no rótulo de um produto, para produtos obtidos em laboratório, deve ser medida utilizando diversos equipamentos.

Até agora, você estava considerando que uma reação ocorre envolvendo a completa transformação dos reagentes em produtos, o chamado **rendimento teórico**. Porém, ao realizarmos uma reação na bancada, observamos que nem todo reagente se transforma em produto, sendo que a quantidade de produto obtida é o **rendimento real** da reação. Os rendimentos teóricos e reais podem ser calculados utilizando a massa, o mol ou o volume do produto obtido.

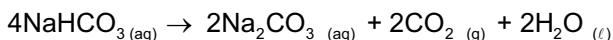
O rendimento percentual é obtido quando dividimos o rendimento real pelo teórico, multiplicando por 100. Lembre-se de que esta fórmula pode ser substituída por uma regra de três simples.

$$\text{Rendimento \%} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100$$



Exemplificando

Quando você usa fermento químico em bolo, você está realizando a decomposição de bicarbonato de sódio pelo calor, produzindo carbonato de sódio, gás carbônico e água. O gás carbônico é responsável por fazer a massa do bolo crescer.



Se a reação ocorre com 85% de rendimento, quanto de CO_2 será obtido na decomposição de 2 g de bicarbonato de sódio?

Para resolvermos este cálculo, precisamos focar na relação de conversão entre bicarbonato e gás carbônico, construindo um quadro de relação estequiométrica de massa.

Quadro 2.3 | Relação estequiométrica de massa entre bicarbonato de sódio e gás carbônico

$4\text{NaHCO}_3(\text{aq})$	$\rightarrow$	$2\text{CO}_2(\text{g})$
4 mols		2 mols
$4 \times 84 = 336 \text{ g}$		$2 \times 44 = 88 \text{ g}$

Fonte: elaborado pela autora.

Sabemos que 336 g de NaHCO_3 produzem 88 g de CO_2 . Ao considerarmos os 2 g, podemos calcular o rendimento teórico.

$$\begin{array}{ccc} 336 \text{ g de } \text{NaHCO}_3 & \text{—} & 88 \text{ g de } \text{CO}_2 \\ 2 \text{ gv} & \text{—} & X \end{array} \quad X = 0,524 \text{ g} \Rightarrow 100 \%$$

Considerando um rendimento teórico de 100 %, serão produzidos 0,5245 g de CO_2 . Entretanto, o rendimento é de 85 %, logo, temos que calcular quanto de massa será obtido tendo este rendimento.

Pela fórmula do rendimento %:

$$\text{Rend. \%} = \frac{\text{rend. real}}{\text{rend. teórico}} \times 100$$

$$85 \% = \frac{\text{rend. real}}{0,524 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{Rend. Real} = 0,445 \text{ g de CO}_2$$

Utilizando regra de três:

$$\begin{array}{rcl} 0,524 \text{ g CO}_2 & \text{---} & 100 \% \\ X & \text{---} & 85 \% \end{array}$$

$$X = \frac{85 \times 0,524}{100} = 0,445 \text{ g de CO}_2$$

Como CO_2 é um gás, melhor expressar quanto é obtido em volume. 1 mol de CO_2 tem 22,4 L de volume, para sabermos quanto foi obtido nesta reação em volume, precisamos saber a quantos mols correspondem 0,445 g.

Cálculo do mol:

$$\begin{array}{rcl} 44 \text{ g CO}_2 & \text{---} & 1 \text{ mol} \\ 0,445 \text{ g} & \text{---} & X \end{array}$$

$$X = \frac{0,445 \times 1}{44} = 0,01 \text{ mol de CO}_2$$

Cálculo do volume:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de CO}_2 & \text{---} & 22,4 \text{ L} \\ 0,01 \text{ mol} & \text{---} & X \end{array}$$

$$X = \frac{0,01 \times 22,4}{1} = 0,226 \text{ L de CO}_2$$

Sem medo de errar

Você é o responsável químico contratado em uma fábrica que está implementando o processo de produção de NaOH a partir de NaCl.

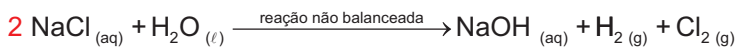


Na primeira etapa de montagem do processo, você calculou, utilizando a equação, a quantidade de massa que deve ser utilizada para obter 100 Kg de NaOH. Entretanto, você não balanceou a equação, esta quantidade está correta? Vamos realizar o balanceamento da equação e responder a esta e a outras perguntas.

Vimos que o balanceamento de uma equação ocorre através do método da tentativa e erro. Para isso, devemos começar por um elemento que apareça menos vezes, como o sódio.

- Sódio: temos um átomo nos reagentes e um no produto, portanto, está ok.

- Cloro: temos um átomo no reagente e dois no produto, portanto, devemos alterar esta estequiometria, sendo necessário, rever o Na.



- Então, os átomos de H e O:



Conte os átomos e verifique que agora sua equação está balanceada:



Como 2 mols de NaCl produzem 2 mols de NaOH, temos que:

$$117 \text{ g NaCl} \text{ ————— } 80 \text{ g NaOH}$$

$$X \text{ g} \text{ — } 100000 \text{ g de NaOH} \quad X = 146250 \text{ g} = 146,25 \text{ Kg de NaCl}$$

Mesmo resultado obtido anteriormente para uma conversão de 100%, ou seja, todo reagente se transforma em produto.

Para saber o rendimento real da equação, você pediu à equipe de laboratório que realizasse a reação em pequena escala. Os resultados que foram passados são que para reagente com 99,9% de pureza, a reação ocorreu com 83 % de rendimento, tendo o NaCl como reagente limitante, em concentração de 360 g/L.

Ter o NaCl como reagente limitante, como você aprendeu na seção, significa que a água é utilizada em excesso, sendo o solvente da reação. Os cálculos devem ser sempre realizados com relação ao reagente limitante, como instintivamente você estava fazendo.

Se o resultado do laboratório for transposto para a planta industrial, os 100,00 Kg não serão obtidos e sim a massa correspondente a 83% deste valor, 83,00 Kg

Pela fórmula do rendimento %:	Utilizando regra de três:
$\text{Rend. \%} = \frac{\text{rend. real}}{\text{rend. teórico}} \times 100$	$100 \text{ kg NaOH} \text{ ————— } 100 \%$
$83 \% = \frac{\text{rend. real}}{100 \text{ Kg}} \times 100$	$X \text{ ————— } 83 \%$
$\text{Rend. Real} = 83 \text{ kg de NaOH}$	$X = 83 \text{ Kg de NaOH}$

Portanto, para planejar seu processo você precisa aumentar a quantidade de NaCl, uma vez que a massa de 146,25 Kg de NaCl irá produzir apenas 83 Kg de NaOH. Portanto, levando em consideração o rendimento obtido no laboratório, temos:

$$146,25 \text{ kg NaCl} \longrightarrow 83 \text{ Kg de NaOH}$$

$$X \longrightarrow 100 \text{ Kg}$$

$$X = 176,2 \text{ Kg de NaOH}$$

Quando a equipe de laboratório enviou os resultados de rendimento, algumas informações o surpreenderam, como a concentração. O que significa esta concentração? Qual o tamanho do reator que precisa ser utilizado para utilizar 176,2 Kg de NaCl, mantendo esta mesma concentração? Qual sua influência no processo? E ainda, como esta reação realmente ocorre? Vamos para a última seção aprender mais sobre o processo de obtenção de NaOH a partir de NaCl e assim implementá-lo na indústria.

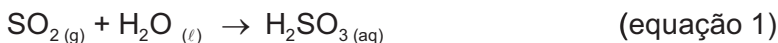
Avançando na prática

Poluição atmosférica – determinação de SO_2

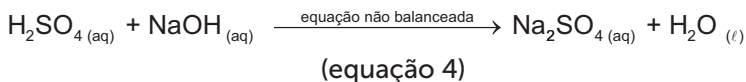
Descrição da situação-problema

Como analista em um laboratório de controle de poluição ambiental, você foi encarregado de realizar a quantificação de enxofre em amostras de ar atmosférico. A poluição atmosférica é causada pela dissolução de diversos gases no ar atmosférico, sendo um problema recorrente em cidades com alta produção industrial ou com grande circulação de carros. A liberação de enxofre na atmosfera ocorre, principalmente, na forma de dióxido de enxofre (SO_2), como a partir da combustão de combustíveis fósseis que contêm enxofre em sua composição. Dióxido de enxofre reage com água, formando o ácido sulfuroso, que frente a outros compostos na atmosfera formam ácido sulfúrico, componente da chuva ácida.

A análise da quantidade de dióxido de enxofre é realizada utilizando três equações químicas, reação da amostra da atmosfera com água (equação 1), seguida pela oxidação do ácido sulfuroso com água oxigenada, formando o ácido sulfúrico (equação 2). Este ácido reage com cloreto de bário, formando um sólido sulfato de bário, que pode ser pesado (equação 3).



Outra alternativa é reagir ácido sulfúrico com hidróxido de sódio em uma reação de neutralização:



Após você realizar a análise de uma amostra de ar com as sequências de reações 1, 2 e 3 foram obtidas 43 μg de sulfato de bário em análise de 1 m^3 de ar. Para entregar o relatório, você precisa calcular qual a quantidade de dióxido de enxofre na amostra de ar.

Para conferir o resultado, você deve realizar a reação da equação 3 para a mesma amostra de ar. Programando o experimento, qual a quantidade de hidróxido de sódio que deve ser consumida? Lembre-se de balancear a equação.

Resolução da situação-problema

Pela equação 3, temos que 1 mol de sulfato de bário é obtido a partir de 1 mol de ácido sulfúrico. Então temos:

$$1 \text{ mol de } \text{BaSO}_4 \text{ ——— } 233,4 \text{ g}$$

$$X \text{ ——— } 43 \mu\text{g} \left(4,3 \times 10^{-5} \text{ g} \right) \quad X = 1,84 \times 10^{-7} \text{ mol} = 0,184 \mu \text{ mol de } \text{BaSO}_4$$

Com isso, podemos fazer as relações a seguir:

$$0,184 \mu \text{ mol de } \text{BaSO}_4 \text{ formado a partir de } 0,184 \mu \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$0,184 \mu \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ obtido a partir de } 0,184 \mu \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_3$$

$$0,184 \mu \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_3 \text{ obtido a partir de } 0,184 \mu \text{ mol de } \text{SO}_2$$

Portanto,

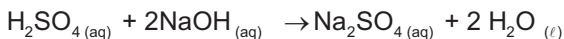
$$1 \text{ mol de } \text{SO}_2 \text{ ---- } 64 \text{ g}$$

$$1,84 \times 10^{-7} \text{ mol ---- } X \quad X = 1,178 \mu\text{g} \approx 18 \mu\text{g de } \text{SO}_2$$

$$18 \mu\text{g de } \text{SO}_2 / \text{m}^3 \text{ de ar}$$

Esta quantidade não leva a danos em plantas, que ocorre acima de 80 μg de SO_2 / m^3 de ar (CARDOSO e FRANCO, 2002).

Para a equação 3, devemos iniciar o balanceamento pelo sódio, colocando coeficiente estequiométrico 2 no NaOH, isso altera as quantidades de hidrogênio, devendo ter o coeficiente estequiométrico 2 na água. Resultando em:



(equação não balanceada)

Com isso, 1 mol de ácido sulfúrico reage com 2 mols de hidróxido de sódio.

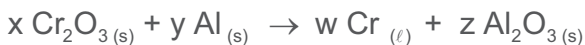
1 mol H_2SO_4 — 2 mols de NaOH 0,184 μ mol — X X = 0,368 μ mol de NaOH	1 mol NaOH — 40 g 0,368 μ mol de NaOH — X X = 14,72 μ g de NaOH devem ser consumidos nesta análise pela equação 4.
--	--

Faça valer a pena

1. O balanceamento de equações é necessário para que os cálculos estequiométricos sejam realizados de maneira correta. Para balancear uma equação química, utiliza-se o método da tentativa e erro, sendo que alguns passos tornam o processo mais assertivo. Para reações de combustão, você pode seguir os seguintes passos:

- 1) Escreva corretamente a fórmula dos compostos (reagentes e produtos).
- 2) Inicie pelo elemento que formará o óxido, depois pelos átomos de hidrogênio e, então, oxigênio.
- 3) Confira se os elementos envolvidos estão no mesmo número de átomos dos dois lados da equação.

O cromo é um metal obtido a partir de minérios, entre eles o óxido de cromo (III). Um método de obtenção é o processo de Goldschmidt, dado pela reação a seguir:



Os coeficientes estequiométricos x, y, w e z são, respectivamente:

- a) 2, 2, 1, 2.
- b) 3, 2, 1, 2.
- c) 2, 1, 1, 2.
- d) 1, 2, 2, 1.
- e) 2, 1, 3, 2.

- 2.** Reações de combustão envolvem a queima de um combustível na presença de oxigênio, levando à formação de um composto contendo oxigênio (para compostos de carbono, como octano ou etanol, o composto de oxigênio formado é o gás carbônico) e água.

A reação de combustão do etanol é dada pela equação:



Ao utilizarmos 92 g de etanol e 156,8 L de oxigênio, podemos dizer que:

(Dados: C = 12 g/mol, O=16 g/mol, H=1 g/mol).

- a) Foram utilizados 9 mols de oxigênio.
 - b) Etanol foi utilizado como reagente limitante.
 - c) Foram formados 6 mols de CO_2 .
 - d) Oxigênio é o reagente limitante desta reação.
 - e) Foram formados 9 mols de água.
- 3.** Quando Antonie Laurent de Lavoisier (1743-1794) (KOTZ et al, 2014) começou a pesar os reagentes, a química passou a ter uma relevância científica e não apenas especulativa. Um de seus estudos diz que a quantidade de massa dos produtos deve ser igual à quantidade de massa dos reagentes, sendo considerada uma reação química em sistema fechado. Hidróxido de alumínio é um floculante utilizado no tratamento de água, sendo obtido pela equação: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$. Utilizando em uma reação 684 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e quantidade estequiométrica de $3\text{Ca}(\text{OH})_2$, obtendo 234 g de $2\text{Al}(\text{OH})_3$, podemos dizer que:

(Dados: Ca = 40 g/mol, O = 16 g/mol, H = 1 g/mol, S = 32 g/mol e Al = 27 g/mol).

- a) Hidróxido de cálcio é o reagente limitante.
- b) Foram obtidos 2 mols de hidróxido de alumínio.
- c) Hidróxido de alumínio foi obtido em 75 % de rendimento teórico.
- d) Foram utilizados 2,5 mols de sulfato de alumínio.
- e) Hidróxido de alumínio foi obtido em 75 % de rendimento real.

Seção 2.3

Reações em solução aquosa

Diálogo aberto

Você está se colocando no lugar de um químico contratado para uma fábrica que está implementando o processo de produção de NaOH a partir de NaCl. Você está na etapa final de implementação do processo e precisa dimensionar o reator químico e conferir se as equações utilizadas até o momento estão corretas, já que um erro na estequiometria do processo acarreta em um erro de produção com grande impacto econômico. Na última etapa, você aprendeu a balancear a equação e a utilizar os conceitos estequiométricos de rendimento. Você já sabe qual o tipo de reação que está ocorrendo? Você consegue descrever o processo químico? Para isso, antes, será preciso calcular a concentração da solução. Como calcula-se a concentração de uma solução? Qualquer concentração é aceita em uma solução? Quais são os limites? Qual volume da solução preparada deve ser utilizado para obter a massa desejada? Qual característica o reator deve ter frente ao produto formado?

Nesta seção, veremos a concentração em gramas por litro (g/L) e número de mols por litro (mol/L), assim como as reações em solução aquosa: precipitação, neutralização e oxirredução.

Vamos aprender um pouco mais sobre a química e resolver as perguntas para finalizar a implementação do processo de obtenção de NaOH.

Não pode faltar

Nas seções anteriores, você aprendeu que trabalhar a estequiometria de uma reação é importante, entretanto, nem sempre o valor de mols envolvidos em uma equação é descrito de maneira direta. Isto porque comumente soluções são utilizadas para montar uma reação química. O uso de soluções ocorre para que você possa utilizar quantidades muito pequenas de um composto, como pesar 0,005g de NaCl, ou ainda, para evitar que uma reação ocorra de maneira violenta, ou

seja, evitar que reações que liberam energia ocorram em grande extensão. Pense no que ocorreria se reagíssemos um pedaço de sódio do tamanho de $0,5 \text{ cm}^2$ com água e um de 10 cm^2 ? O primeiro irá reagir, liberando uma fumaça, talvez uma breve chama, o segundo, reagiria mais violentamente, com grande potencial de provocar um acidente.

Por serem bastante usuais em química, conhecer diferentes maneiras de definir a concentração de uma solução pode ajudar muito o dia a dia de um químico. Quando escrevemos uma equação química, colocamos o estado de cada reagente, sólido, líquido e gasoso, e ainda descrevemos se está em solução. Para muitos processos, solução aquosa é a mais comum, porém temos ainda soluções gás/gás (como o ar que respiramos), gás/líquido (como os refrigerantes), líquido/líquido (etanol em água, como o álcool comercial vendido nos supermercados), sólido/líquido (como o preparo de uma salmoura), gás/sólido (H_2 em platina), líquido/sólido (mercúrio em ouro) e sólido dissolvido em sólido (como nas ligas metálicas, como no ouro 18 quilates que é formado por 75% de ouro puro + 25% de prata e cobre em mesma quantidade).

Para soluções, o composto que se encontra em maior quantidade é o **solvente**, enquanto o **soluto** está em menor quantidade. O solvente é a espécie capaz de separar as moléculas de soluto, impedindo sua agregação que leva à formação de outra fase. Você precisa pensar que não é em todas as soluções que o solvente é líquido, sendo que o estado físico do solvente irá definir se você está tratando de uma solução líquida, sólida ou gasosa. A água é o solvente líquido mais conhecido, denominado como solvente universal, sendo que quando tratamos de reações líquidas em água, falamos sempre em soluções aquosas.

A **solubilidade** de determinado soluto na solução define a quantidade máxima deste componente, sem que haja separação de fases em determinada temperatura e pressão.



Refleta

Para o cloreto de sódio, a 20°C , a solubilidade em água é descrita como 36 g em 100 g de água, sendo que um aumento da temperatura leva a um aumento da solubilidade. O mesmo ocorre para a maioria dos sólidos. O que acontece quando aquecemos um copo de refrigerante? Teremos mais ou menos gás dissolvido no líquido? O que leva a estes resultados?

Para soluções aquosas, algumas notações de concentração são bastante usuais, como a concentração em massa de soluto por volume de solução:

$$C = \frac{m_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}$$



Exemplificando

Se você estiver trabalhando com uma solução de concentração 5g/L de bicarbonato de sódio, quanto terá deste sal em 500 mL?

Pela fórmula:

$$C = \frac{m_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}} = 5 = \frac{m_{\text{soluto}}}{0,5 \text{ L}}$$

então, $m_{\text{soluto}} = 2,5 \text{ g}$

Utilizando regra de três:

5 g — 1 L

x g — 0,5 L

x = 2,5 g / 1 L

(Lembre-se de mudar de mL para L)

Com este dado, você pode começar a trabalhar os cálculos estequiométricos.

A relação entre massa e mol deve estar clara para você, sendo assim, também podemos descrever a relação de concentração como $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, que leva o nome de **molaridade** e é uma das descrições de concentração mais utilizadas. A **molaridade** é dada pela razão entre o número de mols (η) e o volume (V) em litros e é representada pela expressão $M = \frac{\eta_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}$, no entanto, também pode ser aplicada a regra de três.



Exemplificando

Qual a quantidade, em gramas, de sulfato de cobre (CuSO_4) em 100 mL de uma solução com concentração 0,45 M?

Pela fórmula:

$$M = \frac{\eta_{\text{solute}}}{V_{\text{solução}}} = 0,45 = \frac{\eta_{\text{solute}}}{0,1 \text{ L}}$$

então, $\eta_{\text{solute}} = 0,045 \text{ mol}$

$$\eta_{\text{solute}} = \frac{m \text{ (g)}}{MM \text{ (g/mol)}}$$

$$0,045 = \frac{m \text{ (g)}}{159,6 \text{ g/mol}} \quad m = 7,18 \text{ g}$$

Utilizando regra de três:

$$1M \text{ — } 1\text{mol — } 1 \text{ L}$$

$$0,45 \text{ M — } x \text{ mol — } 1\text{L}$$

$$X = 0,45 \text{ mol}$$

$$0,45 \text{ mol — } 1\text{L}$$

$$Y \text{ mol — } 0,1 \text{ L}$$

$$Y = 0,045 \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol — } 159,6 \text{ g}$$

$$0,045 \text{ mol — } Z$$

$$Z = 7,18 \text{ g}$$

(lembra-se de passar mL para L)



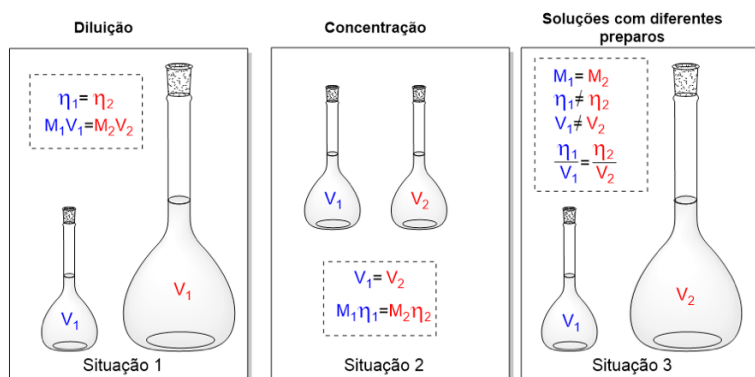
Pesquise mais

- Podemos, ainda, representar a concentração em quantidade de matéria, como fração molar, porcentagem em massa, porcentagem em volume, partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb). Você pode ler mais sobre estas representações em Soluções aquosas: concentrações e reações. In: MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. de A. **Química geral e fundamentos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007. Cap 8. p. 208.
- Com relação à molaridade, você pode simular soluções no endereço disponível em: <https://phet.colorado.edu/sims/html/molarity/latest/molarity_en.html>. Acesso em: 27 dez. 2016.

O que acontece se pegarmos 100 mL de uma solução 2 M e acrescentarmos 100 mL de água? Uma solução 2 M possui dois mols em 1 L de solução, portanto, 0,2 mol em 100 mL. Se adicionarmos mais 100 mL, o novo volume da solução passa a ser 200 mL. Não foi alterada a quantidade de soluto, então, ainda temos 0,2 mol, agora em 200 mL e pela fórmula $M = \frac{\eta_{\text{solute}}}{V_{\text{solução}}}$, temos que a nova concentração é 1 M, ou seja, ao dobrar o volume, você está reduzindo a concentração pela metade, realizando uma **diluição**.

Se você isolar o número de mols do soluto na fórmula da molaridade, terá $\eta_{\text{solute}} = \frac{V_{\text{solução}}}{M}$, sendo que η_{solute} permanece constante em uma diluição, podemos dizer que o produto do volume pela molaridade da situação inicial deve ser igual ao produto da molaridade e volumes após a alteração (situação 1 - Figura 2.9). Agora, se você manter o volume constante e alterar o número de mols, terá uma outra relação envolvendo a situação inicial e final (situação 2), isto consiste em adicionar mais soluto à solução e está **concentrando** e não diluindo. Você também pode ter a mesma molaridade em soluções preparadas com volume e números de mols diferentes (situação 3). As mesmas relações valem para concentração em g/L.

Figura 2.9 | Relações de diluição, concentração e preparo de soluções



Fonte: elaborada pela autora.

Outra situação para aumentar a concentração de uma solução, além de adicionar mais soluto, como mencionado, é realizar a evaporação do solvente, reduzindo o volume da solução.

Agora que você já consegue descrever corretamente concentrações de soluções, podemos avançar em nosso estudo de soluções aquosas. Vamos começar com uma situação simples, dissolução de um sal em água. Mencionamos no texto que 36 g de NaCl é a quantidade máxima deste sal solúvel em 100 mL de água e, agora, vamos entender o que isso significa. Se adicionarmos 1 g de sal em 100 mL de água, ele será solubilizado, tendo assim, uma solução **insaturada**. Se adicionarmos 37 g de NaCl, 1 g permanecerá precipitado, tendo então, uma solução **saturada**. Lembre-se de que a solubilidade depende da temperatura, então, se aquecermos esta solução com 37 g de NaCl, atingiremos uma temperatura em que teremos uma solução

novamente, ao baixarmos a temperatura a 20 °C, ainda se tem uma solução, porém instável (já que está acima do seu ponto de saturação), sendo assim **supersaturada**. Escrevendo a equação de solubilidade do NaCl temos: $\text{NaCl}_{(s)} \xrightleftharpoons{\text{água}} \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Este processo está em equilíbrio (seta $\rightleftharpoons$), ou seja, depois de um determinado tempo, para que novas moléculas de sal se dissociem, novas moléculas devem se associar, formando mais sólido. Para o sódio, o equilíbrio é atingido com a adição de 36 g de sal em 100 mL de água.



Assimile

Equilíbrio químico não significa que nada está acontecendo e sim que a concentração de reagentes e produtos se mantém inalterada. Como você viu, para que moléculas passem a sólido, outras moléculas devem se dissociar.

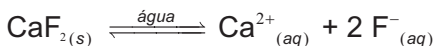
Quando uma determinada reação química está em equilíbrio, a relação entre as concentrações de produtos e reagentes é dada através da constante de equilíbrio. Em uma determinada reação em que: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, temos a constante de equilíbrio (K_{eq}) calculada por $K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$. A constante de equilíbrio pode ser calculada na solubilização de sais como o cloreto de sódio (NaCl), que é

um sal bastante solúvel, e também para os sólidos iônicos que apresentam pouca solubilidade. O brometo de prata (AgBr), por exemplo, é um sólido pouco solúvel e, neste caso, o equilíbrio é rapidamente atingido. Para ele, temos a equação $\text{AgBr}_{(s)} \xrightleftharpoons{\text{água}} \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Br}^-_{(aq)}$, e quando se atinge o máximo de íons prata e brometo na solução, temos a condição de uma solução saturada. Experimentalmente, as concentrações de íons prata em solução foram determinadas como sendo $7,35 \times 10^{-7}$ M, a 25 °C. Você deve notar que devido à estequiometria da equação, a cada íon prata temos um íon brometo, portanto, a concentração de brometo em uma solução de AgBr é idêntica a Ag^+ , logo, $7,35 \times 10^{-7}$ M a 25 °C.

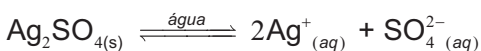
A multiplicação das duas concentrações nos dá a **constante do produto de solubilidade** (K_{ps}), no caso do brometo de prata esta constante é dada por $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 5,4 \times 10^{-13}$, a 25 °C. Esta é a mesma

fórmula do equilíbrio químico, entretanto, como a concentração de um sólido pouco solúvel é sempre muito maior que a concentração dos íons, os reagentes são omitidos da equação. Os valores dos produtos de solubilidade são tabelados e encontrados nos livros didáticos, como os que usamos como referência da disciplina.

De uma maneira geral, temos a equação $A_x B_y \rightleftharpoons x A^{y+}_{(aq)} + y B^{x-}_{(aq)}$, sendo $K_{ps} = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$. Aplicando esta regra para o fluoreto de cálcio e sulfato de prata, temos:



$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 = 5,3 \times 10^{-11}$$



$$K_{ps} = [Ag^{+}]^2 \cdot [SO_4^{2-}] = 1,2 \times 10^{-5}$$



Exemplificando

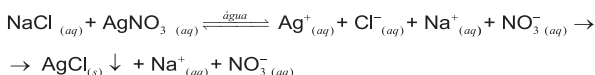
Como demonstrado para o AgBr, podemos calcular o K_{ps} a partir das concentrações de íons em solução, mas podemos, a partir do valor de K_{ps} , calcular a concentração dos íons em solução. Para o sulfato de bário temos que para cada cátion bário é formado um ânion sulfato:

$BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$. No início do processo de solubilização, a concentração de cátions e ânions é zero, após atingir o equilíbrio, teremos uma concentração x de íons bário, portanto, x também será a concentração de ânions sulfato. Com $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ podemos escrever $K_{ps} = x \cdot x = 1,1 \times 10^{-10} \therefore x^2 = 1,1 \times 10^{-10}$. Ao calcularmos a raiz quadrada, temos $x = 1,1 \times 10^{-5}$, sendo esta a concentração de íons bário em solução e também de íons sulfato.

Lembrando da estequiometria, 1 mol de sulfato de bário irá formar 1 mol de íons bário e 1 mol de íons sulfato. Portanto, no equilíbrio, temos que $1,1 \times 10^{-5}$ mol de sulfato de bário foi solubilizado a cada litro de água. Para você saber a solubilidade em gramas por litro, basta multiplicar este valor pela massa molar (MM) do $BaSO_4$:

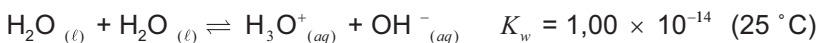
$$\text{Solubilidade g/L} = (1,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}) \cdot (233 \text{ g/mol}) = 0,0024 \text{ g/L}$$

Você já pensou no que ocorre quando misturamos duas soluções de espécies bastante solúveis, como o NaCl e o $AgNO_3$? Passamos a ter os dois cátions e os dois ânions em solução, entretanto, quando Ag^{+} está em solução com Cl^{-} , ocorre a formação de cloreto de prata, um sólido pouco solúvel. Visualmente, teremos a formação deste sal como um sólido, sendo esta uma **reação de precipitação**.



Com a molaridade das duas soluções de sais, utilizando reações estequiométricas que já estudamos, podemos calcular quanto de sólido será formado. Por exemplo, em 100 mL de uma solução 0,1 M temos 0,01 mol de sal dissolvido, então se reagirmos 100 mL de uma solução 0,1 M de cloreto de sódio, teremos em solução 0,01 mol de íons cloreto. Seguindo o mesmo raciocínio, 100 mL de uma solução 0,1 M de nitrato de prata terá 0,01 mol de íons prata dissolvidos. Logo, teremos 0,01 mol de cloreto reagindo com 0,01 mol de íons prata, formando 0,01 mol de cloreto de prata, como a massa molar do cloreto de prata é 143,3 g/mol, teremos 1,43 g de sólido formado ao misturarmos as duas soluções.

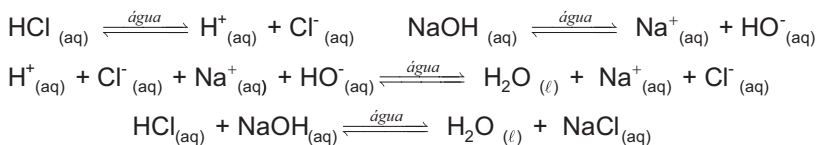
Assim como o processo de solubilização, muitas outras reações químicas são reversíveis e atingem o equilíbrio, como a autoionização da água. Neste caso, uma constante de equilíbrio também pode ser calculada omitindo a concentração de água que não se dissocia, já que é muito elevada com relação à concentração dos íons gerados no processo, levando assim a uma constante de equilíbrio chamada de constante de dissociação da água K_w .



A água neutra tem a mesma concentração de ânions hidroxila e cátions hidrônio (note que H^+ não existe se não associado a uma outra molécula de água). Neste caso, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Tendo pH como $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, pH em uma solução neutra é 7. À medida que perturbamos o equilíbrio, adicionando mais H_3O^+ na água, fazemos com que estes íons hidrônio em excesso reajam com os íons hidróxido, formando mais moléculas de água. Este processo afeta o equilíbrio e deixa a concentração de H_3O^+ maior, ou seja, pH menor que 7.

O pH é um conceito utilizado apenas para soluções aquosas e sua variação ocorre entre 0 e 14, pois a concentração máxima de H_3O^+ é $1,00 \times 10^{-14} \text{ M}$ e a mínima é 10^0 . Isto ocorre por que K_w é sempre o mesmo a uma mesma temperatura, o que varia são as concentrações de H_3O^+ e OH^- . Desta forma, a escala de pH varia de 1 a 14 e o mesmo acontece para a escala de pOH ($-\log [\text{OH}^-]$), sendo que a soma de pH e pOH deve ser sempre 14.

Como a água, outras espécies se dissociam liberando H_3O^+ ou OH^- , elas são respectivamente, os ácidos e bases de **Arrhenius**. Quando uma espécie ácida ou básica se encontra totalmente dissociada em água, temos um ácido ou uma base forte, sendo que a reação entre os dois resulta em um pH neutro, ou seja, ocorre uma **reação de neutralização**. Portanto, você pode escrever a reação entre HCl e NaOH na forma de seus íons, ou como as espécies iônicas (a fim de facilitar a representação, mostraremos os íons H^+ , porém, lembre-se de que eles sempre estarão associados a uma molécula de água como H_3O^+):



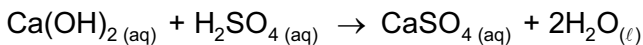
Para sabermos quando a neutralização será completa, temos que observar a estequiometria da equação, por exemplo, 1 mol de HCl reage com 1 mol de NaOH, ou seja, para você neutralizar uma solução 1 M de HCl, precisamos da mesma quantidade de uma solução 1 M de NaOH.



Exemplificando

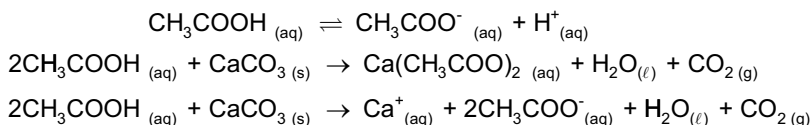
Óxidos de cálcio são bastante utilizados no controle da poluição, sendo amplamente aplicados na remoção de compostos de enxofre em filtros industriais (KOTZ et al, 2014), que, como vimos, formam ácido sulfúrico. Para neutralizar 1,4 mols de ácido sulfúrico, são necessários quantos mL de uma solução 0,7 M de hidróxido de cálcio?

Analisando a equação, temos:



Para neutralizar 1,4 mols de ácido, precisamos de 1,4 mol de base (estequiometria 1:1), se temos uma solução 0,7 M de base, temos 0,7 mol em 1 L, portanto precisaremos de 2 L da solução.

O ácido acético é um ácido que, ao contrário do HCl, não se encontra totalmente dissociado em água, apenas algumas moléculas de ácido se dissociam e formam os íons em solução. Entretanto, quando reagimos este ácido fraco com uma base forte, a reação ocorre totalmente, como na reação entre ácido acético e carbonato de cálcio.



Note que carbonato de cálcio é um sólido insolúvel, portanto, não se dissocia em água, já o produto da reação ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) é um sólido solúvel e isso deve ser levado em conta quando você escreve a equação.



Pesquise mais

A força de ácidos em bases fracas dissociadas em qualquer solvente é dada pela constante de acidez K_a , que leva em conta o equilíbrio químico. Você pode aprender mais sobre força dos ácidos e bases em Kotz et al (2014, p. 701) vol 2. Lembre-se de que você tem acesso a este e outros livros didáticos em sua área do aluno, em Minha Biblioteca.

Algumas espécies, como a amônia (NH_3), não liberam OH^- quando dissociadas em água, porém atuam como bases, neste caso, estas espécies que têm a característica de se ligar a hidrogênios são classificadas como bases de **Brønsted-Lowry**. Nesta classificação, ácidos são espécies que liberam cátions hidrogênio. Por ser uma base, a amônia reage com ácido clorídrico, formando o sal cloreto de amônio: $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$. Mesmo sendo uma base fraca, a amônia reage completamente com HCl, pois este é um ácido forte.

A força motriz em uma reação de precipitação é a formação do sólido insolúvel de uma reação ácido base em água, é a transferência de íons hidrônio. Existe ainda um terceiro tipo de reação aquosa que veremos nesta seção, a reação de oxirredução, cuja força motriz é a transferência de elétrons.

A formação de ferro metálico é um exemplo de reação de oxirredução bastante interessante, partindo do minério óxido de ferro, em reação com CO, é obtido ferro metálico e gás carbônico: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3\text{CO}_2(\text{g})$. O óxido de ferro **perde oxigênio**, portanto, é **reduzido**, enquanto a outra espécie **ganha oxigênio** e é **oxidada**. Nem toda reação de oxirredução envolve oxigênio, mas todas envolvem o movimento de elétrons.

Quando uma espécie **recebe elétrons**, dizemos que ela é **reduzida**, pois há uma redução na carga positiva, já uma espécie que **perde elétrons** é **oxidada**. Veja a reação entre íons prata e cobre metálico $2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, as duas semirreações são $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$ e $\text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{e}^-$. Na primeira semirreação, os íons prata recebem elétrons formando prata metálica (estado de oxidação 0). Para o cobre, na segunda semirreação, você observa que ele perde elétrons para o meio.

O cobre que doa elétrons é chamado **agente redutor**, a prata que recebe elétrons é chamada **agente oxidante**. Você deve sempre lembrar que para uma espécie ser oxidada, outra deverá ser sempre reduzida.

O balanceamento de equações de oxirredução deve ser feito levando em conta o movimento de elétrons, note que nas semiequações, a prata recebe apenas um elétron por átomo, enquanto o cobre transfere dois elétrons. Desta forma, a equação final deve ter dois mols de prata reagindo com um mol de cobre. De maneira geral, o balanceamento destas equações deve seguir a regra de transferência de elétrons descrita na Figura 2.10.

Figura 2.10 | Transferência de elétrons em semiequações

Semirreação	Transferência de elétrons	Resultado
$\text{X} \longrightarrow \text{X}^{n+} + \text{ne}^-$	X transfere elétrons para Y	X é oxidado a X^{n+} X é o agente redutor
$\text{Y} + \text{ne}^- \longrightarrow \text{Y}^{n-}$	Y recebe elétrons de X	Y é reduzido a Y^{n-} Y é o agente oxidante

Fonte: adaptada de Kotz et al (2014, p. 170).



Exemplificando

Na semiequação de oxidação do magnésio metálico, temos:



Na semiequação de redução do oxigênio, temos: $\text{O}_{2(\text{g})} + (2 \text{e}^-) \times 2 \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

A equação de oxirredução deve ser: $2 \text{Mg}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{MgO}_{(\text{s})}$

A variação de carga negativa ou positiva de um átomo é chamada de **número de oxidação (NOX)**, e é importante que você entenda que o número de oxidação de um determinado elemento ou substância

simples é zero, como no cobre metálico (Cu) ou na molécula de I_2 . Como substâncias simples são formadas por átomos de um único elemento, não há diferença de eletronegatividade, portanto, os átomos não ganham nem perdem carga. Para espécies monoatômicas, o número de oxidação é igual à carga do íon, elementos do grupo I principal tendem a perder um elétron, do grupo II, dois elétrons, já o alumínio, elemento do grupo III, tende a perder três elétrons.

Para os halogênios, o flúor (halogênio mais eletronegativo) apresenta sempre NOX igual -1. O bromo, cloro e iodo também apresentam NOX igual -1, exceto quando combinados com átomos de oxigênio e flúor (no ClO^- o cloro apresenta NOX igual a +1, no NaCl apresenta NOX -1). Já para o hidrogênio e oxigênio, os números de oxidação são comumente iguais a +1 e -2, respectivamente. Já para o hidrogênio, o NOX é comumente +1 e para oxigênio -2. A exceção para o átomo de hidrogênio é quando componente de um composto binário com não metais, como NaH, em que o NOX do hidrogênio é -1. Já a exceção para o oxigênio são os peróxidos, quando assume o NOX -1, como em H_2O_2 .

Não esqueça que a soma dos números de oxidação de um composto neutro deve ser zero, e em um íon poliatômico, a soma deve ser igual à carga do íon (KOTZ et al, 2014).



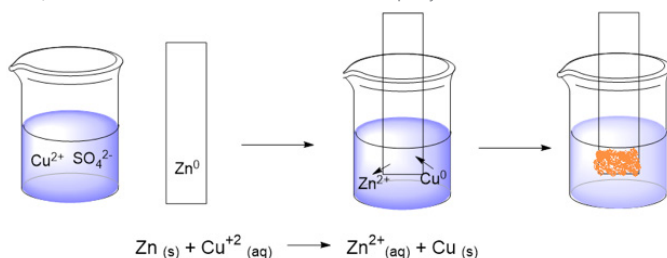
Exemplificando

Para a molécula Al_2O_3 , você deve assumir um NOX de -2 para cada átomo de oxigênio, sendo três átomos, temos -6, portanto, esta deve ser a carga dos dois átomos de alumínio, dando NOX -3 para cada um.

Para o $Cr_2O_7^{2-}$, você deve seguir o mesmo processo, assumindo um NOX -2 para o oxigênio, temos 14 elétrons neste elemento. Como há a carga -2 na molécula, sobram 12 elétrons, sendo divididos pelo número de átomos de cromo, o NOX do cromo nesta molécula é +6 (carga $= (+6 \times 2) + (-2 \times 7) = -2$).

Algumas reações de oxirredução são espontâneas, como o processo de ferrugem. A reação entre zinco e cobre também ocorre espontaneamente, como ao colocarmos uma placa de zinco em uma solução de cobre. Como os íons cobre recebem elétrons dos átomos de zinco, ocorre o depósito de cobre (sólido vermelho) sobre a placa de zinco com o passar o tempo (Figura 2.11). Isso acarreta também na alteração da cor da solução, antes azul, devido à presença de cátions cobre.

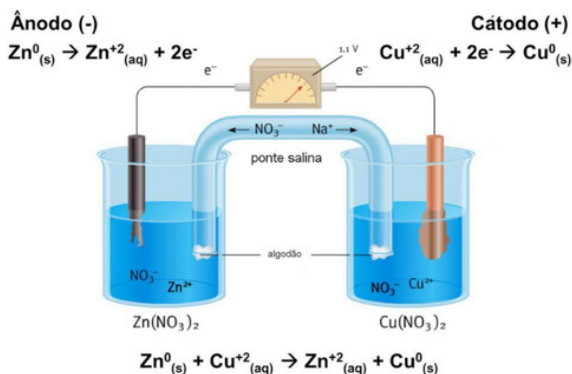
Figura 2.11 | Transferência de elétrons em semiequações



Fonte: adaptada de Kotz et al (2014, p. 170).

Este processo gera energia, e embora a reação seja espontânea, a energia não está sendo aproveitada. Para que isso ocorra, é necessário montar uma pilha, como a pilha de Daniel (Figura 2.12). Em uma pilha, as reações devem ocorrer em recipientes separados, assim, elétrons provenientes da reação circulam por um fio externo, realizando trabalho elétrico. Em uma pilha, com o passar do tempo, a concentração de cargas negativas (na redução) ou positivas (na oxidação) aumenta, sendo que a ponte salina tem como função equilibrar estas cargas com o deslocamento de cátions e ânions para as soluções deficientes em carga positivas ou negativas, respectivamente.

Figura 2.12 | Pilha de Daniel



Fonte: <<http://1.bp.blogspot.com/-bUyYLDtOkaw/UMefVLiM3LI/AAAAAAAAAOM/u7bb-OK48Ew/s1600/pilha+daniel.gif>>. Acesso em: 21 jan. 2017.

Em uma pilha, o ânodo é onde ocorre a semirreação de oxidação e o cátodo é onde ocorre a semirreação de redução. Para representar uma pilha, segundo a IUPAC, usamos $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \mid \text{Cu (s)}$.

Para sabermos se uma reação é espontânea ou não, devemos consultar seus potenciais padrões de redução, eles nos indicam qual a tendência em espécies serem oxidadas ou reduzidas, sendo que quanto mais positivo este valor, maior a tendência da semirreação ocorrer como está escrita. Estes valores são tabelados e podem ser encontrados nos livros didáticos citados como referência desta seção. Por exemplo, o valor do potencial padrão de redução do ferro é $-0,44$ Ev, já de redução da prata é $0,80$ Ev, isso significa que a prata é reduzida com maior facilidade, enquanto o ferro, neste processo, será oxidado.

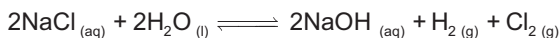


Pesquise mais

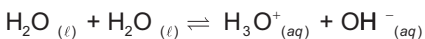
Cada espécie apresenta um potencial padrão de redução e ele determina quanto a reação será espontânea e quanto de energia a pilha produz. Você pode ver mais sobre diferença de potencial (ddp) de uma pilha, assim como funcionamento de outras pilhas, em Kotz et al (2014, p. 846) vol. 2. Lembre-se de que você tem acesso a este e outros livros didáticos em sua área do aluno, em Minha Biblioteca.

Sem medo de errar

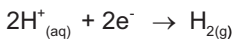
Você está estudando a implementação do processo de obtenção de soda cáustica a partir de cloreto de sódio. Até o momento, conseguiu assertivamente, balancear a equação e descobrir que uma planta piloto irá obter aproximadamente 100 Kg de NaOH a partir de 176,2 Kg de NaCl. Agora, você deve analisar a equação química, qual reação ocorre? Sabemos que é uma reação aquosa, porém não há precipitação nem neutralização. Esta é uma equação de oxirredução e ocorre quando uma corrente elétrica é passada entre os eletrodos. Você pode separar a equação principal em semiequações:



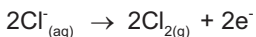
dissolução



autoionização da água



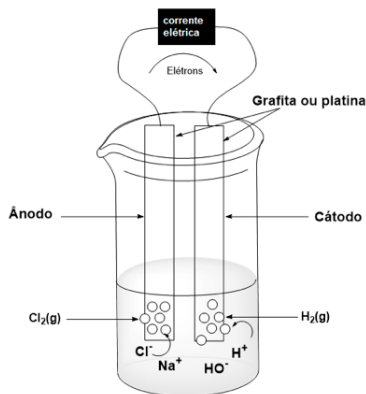
semirreação de redução



semirreação de oxidação

Separando todas as etapas, fica evidente que a reação é de oxirredução entre o cloro e o hidrogênio, sendo que gás cloro é formado no ânodo e o gás hidrogênio é formado no cátodo. Reações de oxirredução em meio aquoso são chamadas de eletrólise e são representadas como na Figura 2.13.

Figura 2.13 | Eletrólise aquosa de NaCl



Fonte: elaborada pela autora.

Com a formação dos dois gases em solução, teremos íons sódio e hidróxido que, após evaporação do solvente, levam à formação de hidróxido de sódio sólido.

Com relação à concentração, o que significa uma concentração de 360 g/L?

Aprendemos nesta seção que a solubilidade máxima de NaCl é 36g em 100 mL de água. Então, para termos 146,3 Kg de NaCl em solução, devemos calcular:

$$\begin{array}{lcl} 0,036 \text{ Kg} & \text{———} & 0,1 \text{ L} \\ 146,3 \text{ Kg} & \text{———} & X \end{array} \quad X = 405,5 \text{ L}$$

Isso significa que você deve adicionar 146,3 Kg de NaCl em **405,5 L de água** para garantir que haja uma solução saturada, ou seja, este é o volume mínimo para solubilizar todo NaCl. Com esta massa, neste volume, teremos uma concentração de 360 g/L ou uma **molaridade de 6,15 M**, já que a massa molar do NaCl é 58,5 g/mol.

A concentração nos deu a relação massa volume, indicando assim a quantidade de solvente a ser utilizada, 405,5 L. Isso define que o reator deve conter um tamanho suficiente para esta quantidade de

água, mais a adição de sólidos. Para operar com segurança, devido à produção de gases, você deve requisitar um reator de, no mínimo, 600 L para realizar a reação.

E sobre as especificações do reator, além de ser antioxidante (o que garante que não ocorrerão reações paralelas de oxirredução), qual outra característica é necessária?

Para responder a esta pergunta, precisamos calcular o pH da solução após a reação, e para isso precisamos da concentração aproximada de NaOH.

Como calculado anteriormente, esta massa produzirá 100 Kg de NaOH (83% de rendimento), sendo a massa molar do NaOH 50g/mol, teremos ao final da reação 2 Kmol de base, ou seja, 2 Kmol de íons **OH⁻**. Para calcularmos o volume final da solução, devemos pensar que 2000 mols de água sofreram autoionização completa, sendo que os íons hidrônio reagiram e os íons hidroxila permaneceram em solução. Como massa molar da água é 18g, 36000 g de água autoionizaram (36 Kg $\approx$ 36 L), dando um volume final de água de 405,5 - 36 $\approx$ 369 L (levando em consideração que não houve evaporação da água adicionalmente). **Como temos 2000 mols de HO⁻ em 369 L de água, a molaridade da solução de NaOH será 5,42 M.**

Com esta concentração de íons hidróxido em solução, o equilíbrio de dissociação da água se encontra praticamente todo deslocado no sentido dos reagentes, com isso, a concentração de íons hidrônio é praticamente zero, sendo, então, pH de aproximadamente 14 unidades. Este dado é muito importante na escolha do reator, pois a especificação do material utilizado deve ser de resistência a altamente básicos.

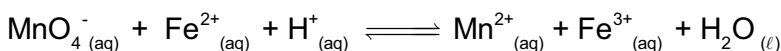
Agora você mapeou todas as etapas do processo, calculou a massa a ser reagida visando uma quantidade de produto especificada, e com isso entendeu a importância de cálculos estequiométricos em processos químicos. Também compreendeu a reação que estava sendo realizada e conseguiu dimensionar o tamanho do reator a ser utilizado, além de algumas características.

Para finalmente implementar o processo, você deve fazer uma consulta no mercado, observando quais os reatores mais utilizados em reações de eletrólise, acertar a volumetria entre os tipos disponíveis e começar a produção. Desta forma, suas projeções deixaram seu gestor muito satisfeito.

Análise de ferro em minérios: oxirredução

Descrição da situação-problema

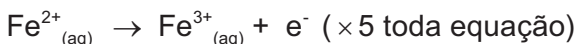
Você trabalha como analista júnior em um laboratório de análises químicas e chegou uma amostra de minério de ferro para ser analisada. Sabendo que o ferro pode ser convertido em ferro (II) de maneira quantitativa, você propôs analisar este cátion, uma vez que ele pode ser novamente oxidado a ferro (III) pelo permanganato de potássio, segundo reação não balanceada a seguir:



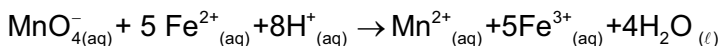
Para uma amostra de 2,3 g do minério de ferro foram utilizados 30 mL de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,021 M para atingir o ponto de equivalência. Você irá precisar balancear a equação e então utilizar os conceitos de concentração e estequiometria para entregar o relatório de porcentagem de ferro na amostra de minério.

Resolução da situação-problema

Inicialmente, você precisa balancear a equação, levando em conta o movimento de elétrons, note que o manganês está ligado a quatro átomos de oxigênio (NOX -2 cada um, portanto, $-2 \times 4 = -8$), sendo que a carga do íon era -1, logo, o NOX do Mn nos reagentes é +7, no produto +2, ou seja, foi reduzido. Já o ferro passou de Fe (II) para Fe (III), portanto, foi oxidado. Com estas informações, podemos escrever as semirreações: $\text{MnO}_4^- \text{ (aq)} + 5 \text{e}^- + 8\text{H}^+ \text{ (aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{ (aq)} + 4\text{H}_2\text{O}$



Com isso, temos a equação balanceada:



Na determinação da quantidade de ferro, você utilizou 60 mL de uma solução 0,021 M de KMnO_4 , para encontrar o número de mols pode utilizar a fórmula $M = \frac{\eta_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}$, em que isolando número de mols

voçê terá $\eta_{\text{soluto}} = 0,021 \text{ mol/L} \times 0,06 \text{ L} = 1,26 \times 10^{-3} = 1,26 \text{ mmol}$ de KMnO_4 .

Pela equação, você sabe que cada mol de permanganato reage com cinco mols de ferro (II), portanto, deve usar o fator estequiométrico e determinar que havia na amostra $5 \times 1,26 \frac{1}{4} \text{ mol} = 6,3 \frac{1}{4} \text{ mol} = 0,0063 \text{ mol}$. A massa de ferro na amostra pode ser calculada utilizando a massa molar do ferro, sendo que:

$$1 \text{ mol Fe} \text{ ————— } 55,85 \text{ g}$$

$$0,0063 \text{ mol} \text{ ————— } X$$

$$X = 0,352 \text{ g}$$

Como a massa de minério total era de 2,3 g, podemos calcular a porcentagem massa/massa de ferro:

$$2,3 \text{ g} \text{ ————— } 100 \%$$

$$0,352 \text{ g} \text{ ————— } X$$

$$X = 15,3 \% \text{ de ferro (m/m)}$$

Faça valer a pena

- 1.** Muitas reações ocorrem com os reagentes em soluções aquosas, sendo a água conhecida como o solvente universal. Em processos industriais, utilizar água é desejável não apenas pelo ponto de vista ambiental, mas também de custos e segurança.

Sobre as reações aquosas, é correto afirmar:

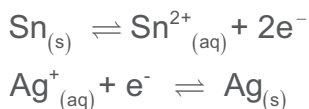
- I - As reações de solubilização de sólidos pouco solúveis não ocorrem em equilíbrio.
- II - A força motriz das reações de precipitação é formação de um sólido insolúvel, que precipita.
- III - A força motriz de reações ácido base é a transferência de elétrons.
- IV - A força motriz de reações de oxirredução é a transferência de elétrons.

Assinale a opção que contém apenas as afirmações corretas.

- a) I, II e III.
- b) I, III e IV.
- c) II, III e IV
- d) III e IV.
- e) II e III.

- 2.** Reações de oxirredução envolvem a transferência de elétrons entre duas espécies químicas. Sendo que para que uma espécie se oxide, outra deve obrigatoriamente ser reduzida. Uma equação de oxirredução pode ser dividida em duas semiequações, ou semirreações.

Para as semiequações a seguir, é correto afirmar:



I -O estanho (Sn) está perdendo elétrons, portanto, é oxidado.

II -A prata está ganhando elétrons, portanto, é reduzida.

III -Se ambos estivessem em uma pilha de Daniel, o estanho seria o ânodo e a prata o cátodo.

Estão corretas:

- a) I apenas.
 - b) I e II apenas.
 - c) I e III apenas.
 - d) II e III apenas.
 - e) I, II e III.
- 3.** Comumente soluções são utilizadas para montar uma reação química ou para você poder utilizar quantidades muito pequenas de um composto, ou para evitar que espécies que reações que ocorrem violentamente (liberando muita energia) ocorram em grande extensão, de maneira muito rápida, evitando acidentes.

Uma solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3) foi preparada adicionando 0,208 g em 100 mL de água. Sobre esta solução, é correto afirmar:

(Dados massa para 1 mol Na = 23g, H= 1g, S = 32g, O = 16g).

- a) A concentração é 2,08 g/L e a molaridade é 0,02 M.
- b) A concentração é 0,208 g/L e a molaridade é 2 M.
- c) A concentração é 20,8 g/L e a molaridade é 0,2 M
- d) A concentração é 1,04 g/L e a molaridade é 0,1 M.
- e) A concentração é 0,104 e a molaridade é 0,02 M.

Referências

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

CARDOSO, A. A.; FRANCO, A. Algumas reações do enxofre de importância ambiental, **Química Nova na Escola**, 15, 39-41, 2002.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R.; TREICHEL, D. **Química geral e reações químicas**. v. 1. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. de A. **Química geral e fundamentos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007.

Propriedades dos estados físicos da matéria

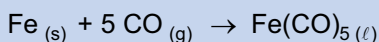
Convite ao estudo

Você aprendeu até aqui como é constituído um átomo e como a distribuição eletrônica afeta suas propriedades, e que átomos idênticos caracterizam um elemento, sendo todos os elementos organizados em uma tabela. Você também aprendeu como eles se ligam, de maneira iônica e covalente. Elementos interagem entre si e usamos as equações químicas para descrever estes processos, seja uma reação ou uma solubilização. Você descobriu, também, a ferramenta dos cálculos estequiométricos para entender quanto de cada composto é produzido e quanto é consumido em um processo químico, aquoso ou não, em solução ou não. Você já pensou em como um elemento ou composto se apresenta?

Todos os elementos puros podem ser encontrados como gases líquidos ou sólidos, sendo que o estado em que se encontram depende da temperatura e da pressão. Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP = 0 °C e 1 atm), podemos encontrar em um gás, algo como 10^{19} átomos/cm³. Para os líquidos, este número fica próximo a 10^{22} átomos/cm³ e 10^{23} átomos/cm³ para sólidos. Isso confere a cada estado da matéria comportamentos únicos e também pontos de estudo diferentes. Nesta unidade, iremos estudar os três estados da matéria: gases, líquidos e sólidos. O que muda em cada um e quais os pontos a serem observados.

Você terá ainda, a oportunidade de compreender um pouco mais sobre fenômenos químicos, sendo que ao final do seu estudo deverá conhecer as principais características dos três estados da matéria.

Após ter aprendido a trabalhar com soluções na unidade anterior, você é o responsável químico pelo processo de obtenção do pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em uma indústria de insumos químicos. Este composto é utilizado em diversas outras indústrias como fonte de ferro carbonil, que é uma fonte bastante pura de ferro, utilizada, por exemplo, na indústria alimentícia (DAMODARAN et. al., 2010). Sua tarefa é analisar todo o processo e os fatores que devem ser levados em consideração. A reação para formação do pentacarbonilo de ferro, descrita a seguir, ocorre à elevada pressão e a 200 °C.



Qual a quantidade de CO e Fe utilizada para produzir o composto desejado? Qual o tamanho do reator que deve ser adquirido para o processo? O que você deve levar em conta nesta escolha? Quais as interações presentes no líquido obtido como produto? Como se encontra o ferro sólido utilizado no processo? Você consegue responder a todas estas perguntas estudando as propriedades da matéria ao longo desta unidade.

Os gases apresentam propriedades bem definidas e podemos relacionar a pressão com seu volume, número de mols e temperatura. Os líquidos apresentam uma grande influência nas interações intermoleculares para que suas propriedades sejam definidas. Os sólidos se encontram de maneira mais arranjada, em formas amorfas ou cristalinas. Ao longo desta unidade, iremos entrar em detalhes em todas estas características e desenvolveremos sua capacidade em lidar com os três estados da matéria.

Seção 3.1

Gases

Diálogo aberto

Como responsável químico em uma indústria de insumos, você precisa desenvolver o processo de obtenção de pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), através da reação $\text{Fe}_{(s)} + 5 \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_{5(l)}$. Pesquisando sobre o processo, encontrou que esta reação ocorre a 200 °C em uma pressão de 120 psi, o que fez você e seu gestor decidirem implementar uma escala laboratorial do processo, a fim de testar o comportamento do sistema. Seu gestor pediu que você dimensionasse a equação, trabalhando com a massa dos reagentes, a fim de escolher o reator para o processo, isso pensando em inicialmente trabalhar com 50 g de ferro metálico. Qual a escala que será utilizada? Qual a pressão no reator com o uso da quantidade necessária de gás? Ela é suficiente para que a reação aconteça? Você precisa dominar os conceitos sobre os gases e estequiometria de reações envolvendo gases para responder a estas perguntas.

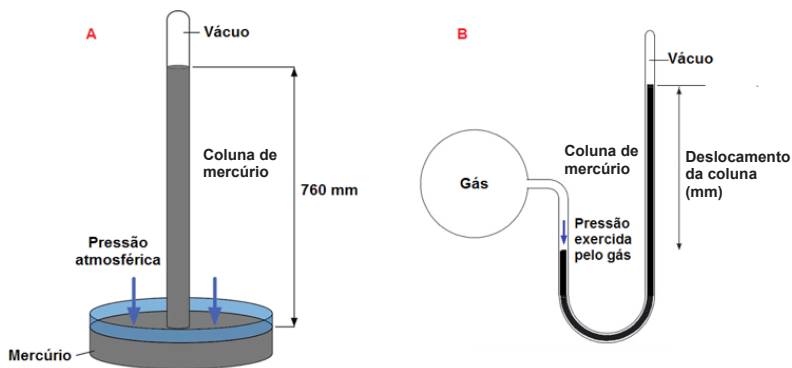
Podemos relacionar as propriedades macroscópicas dos gases com seus números de mols, obtendo, assim, dados sobre pressão, volume e temperatura. O que acontece com um gás ao ser aquecido, ou com o aumento da pressão, ou ainda variação do volume, é previsível quando estamos nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) e pode ser extrapolado para gases fora destas condições. O comportamento dos gases é simples, devido à baixa interação entre as moléculas, entretanto, seus movimentos é que resultam nas características macroscópicas. Ao longo desta seção, veremos os detalhes destas relações e entenderemos um pouco mais sobre o comportamento de gases.

Não pode faltar

Você já levou uma bola inflada em um voo e observou o que acontece? Ou já viu o funcionamento de um airbag? Ou ainda um balão de ar quente em pleno ar? Para compreender estes três acontecimentos você precisa entender um pouco sobre as propriedades dos gases e como eles se comportam em diferentes temperaturas, volumes e pressões. O ar que respiramos são gases, a água se torna gás com facilidade e a nossa atmosfera é composta por gases, então, literalmente, os gases estão por todos os lados. Mais simples que líquidos e sólidos, o estudo de gases é bastante compreendido e importante.

Para iniciar seus estudos sobre os gases, você precisa lembrar o conceito de pressão. A pressão é a relação entre a força exercida e a área em que se exerce esta força ($\text{Pressão} = \text{força}/\text{área}$). Para a atmosfera, costumamos medir a pressão utilizando um barômetro (Figura 3.1 A), em que medimos a força exercida pela atmosfera através da altura da coluna de mercúrio. Quanto maior a pressão da atmosfera, maior esta coluna. Manômetros em forma de U são bastante utilizados para medir a pressão de gases, que consistem em tubos de vidro em U preenchidos com mercúrio. O lado fechado está sob vácuo (não há nenhum gás exercendo pressão) e o outro lado está em contato com o gás que queremos saber a pressão (Figura 3.1 B).

Figura 3.1 | Medição da pressão atmosférica (A) e de um gás confinado (B)



Fonte: adaptada de <<http://supervisarvariables.blogspot.com.br/2014/10/variables-de-proceso.html>> e <https://pt.wikipedia.org/wiki/Man%C3%B4metro#/media/File:Moglfm2921_Man%C3%B3metro_abierto.jpg>. Acesso em: 5 fev. 2017.

Assim como gases apresentam a propriedade de **expansibilidade** (ocupam todo volume disponível), eles também possuem uma propriedade chamada **compressibilidade**. Você evidencia isso ao apertar uma bola, ao exercer uma força na bola e ela diminui de volume, mantendo as mesmas moléculas de gás que haviam no início do processo. Isso consiste em dizer que a uma determinada temperatura, o volume e a pressão de um gás são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a pressão, menor o volume. Robert Boyle (1627-1691) observou esta relação, e como todos os gases apresentam este mesmo comportamento, esta relação é chamada de **Lei de Boyle**. A pressão e o volume se relacionam com uma constante de proporcionalidade, chamada constante de Boyle (C_B):

Lei de Boyle: "Para uma determinada quantia de gás (n) a uma temperatura fixa (T), o volume do gás diminui se a pressão aumenta. Por outro lado, se a pressão diminui, o volume do gás aumenta." (KOTZ, 2014, p. 484)

$$P = C_B \times \frac{1}{V}$$

n e T constantes

A partir desta lei, isolando a constante, podemos concluir que se a pressão e o volume de um gás de quantia n , a uma temperatura T é conhecida, um segundo conjunto de condições também será: **$P_1V_1 = P_2V_2$** .



Exemplificando

Um gás apresenta uma pressão de 75 mmHg em um cilindro de 50 mL. Ao expandirmos este cilindro para 100 mL, qual a nova pressão?

Você deve usar a relação **$P_1V_1 = P_2V_2$** , desta forma,

$$75 \text{ mmHg} \times 50 \text{ mL} = P_2 \times 100 \text{ mL}, \text{ logo, } P_2 = 37,5 \text{ mmHg}.$$

Você já encheu um balão e o colocou em uma câmara fria? Ou saiu de um ambiente frio com um balão murcho para um ambiente quente? A observação que relaciona volume e temperatura (em Kelvin) foi feita por Jacques Charles (1746-1823) e, como todos os gases apresentam este comportamento, ficou conhecida como a Lei de Charles (KOTZ, 2014). A temperatura e o volume se relacionam por uma constante de proporcionalidade, conhecida como constante de Charles (C_C):

Lei de Charles: para uma determinada quantidade de gás (n) a uma pressão fixa (P), o volume do gás diminui se a temperatura diminui. Se a temperatura aumenta, o volume do gás também irá aumentar.

$$V = C_C \times T$$

n e P constantes

T em Kelvin

Usando a mesma analogia apresentada anteriormente, podemos dizer que, com uma quantidade e pressão constantes, o volume e a temperatura de uma condição inicial estão relacionados com o volume e a temperatura de uma condição final:

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



Reflita

O que aconteceria com a Lei de Charles para temperaturas negativas em °C? Podemos utilizar esta escala para relacionar condições iniciais e finais de gases?



Assimile

As leis de Charles e Boyle não dependem da natureza do gás estudado, ou seja, valem para todos os gases, descrevendo qualquer substância gasosa. Independentemente, também, das condições iniciais e finais.

Ao combinarmos estas duas leis, teremos a **Lei Geral dos Gases**. Ela permite estudarmos um gás quando os três parâmetros variam: pressão, volume e temperatura.

Lei Geral dos Gases

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

Para uma quantidade n de gás, sendo T em Kelvin



Exemplificando

Um balão meteorológico é lançado para avaliar o clima de uma determinada região. Inicialmente, o balão apresenta um volume de 5000 L, uma pressão de 754 mmHg, a uma temperatura de 22,5 °C. Após subir alguns metros, a pressão passou a ser de 76 mmHg e o volume de 40300 L.

Qual a temperatura nesta altitude?

Inicialmente, devemos converter Celsius em Kelvin, sendo que $K = 22,5\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15 = 295,65\text{ K}$

Como $\frac{P_1 \times V_1}{T_1} = \frac{P_2 \times V_2}{T_2}$, temos $T_2 = \frac{P_2 \times V_2 \times T_1}{P_1 \times V_1}$

$$T_2 = \frac{76\text{ mmHg} \times 40300\text{ L} \times 295,65\text{ K}}{754\text{ mmHg} \times 5000\text{ L}} = 240,19\text{ K}$$

$$T\text{ }^{\circ}\text{C} = 240,19 - 273,15 \approx -33\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Outra relação que pode ser feita utilizando gases é sobre o volume e a quantidade de gás, mais precisamente sobre a quantidade de mols de um gás. Esta é a **hipótese de Avogadro**, observada pela primeira vez por Amadeo Avogadro (1776-1856), em 1811.

Hipótese de Avogadro: "volumes iguais de gases sob as mesmas condições de temperatura e pressão possuem iguais números de partículas." (KOTZ, 2014, p. 489)

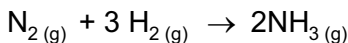
$$V \propto n$$

T e P constantes



Exemplificando

A proposta de Avogadro diz que o volume de gás é proporcional ao número de mols, desta forma, em uma reação química podemos substituir volume por número de mols. Como por exemplo na reação de formação da amônia:



Podemos dizer que 1 mol de gás nitrogênio reage com 3 mols de gás hidrogênio, formando 2 mols de amônia gasosa.

Segundo Avogadro, também podemos dizer que 5 L de gás nitrogênio reagem com 15 L de gás hidrogênio, formando 10 L de amônia gasosa. Basta mantermos a proporção dos coeficientes estequiométricos.

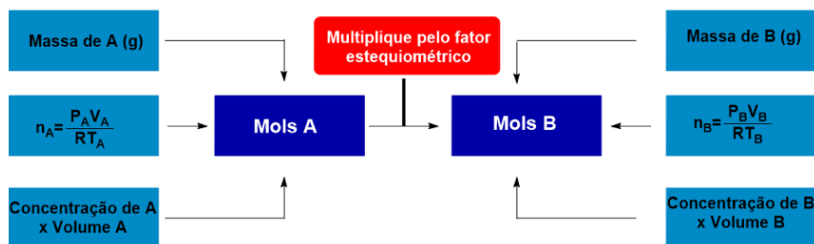
A combinação das três leis $P \propto \frac{1}{V}$ (temperatura constante), $V \propto T$ (pressão constante) e $V \propto n$ (temperatura e pressão constantes) dá como resultado $V \propto \frac{nT}{P}$. Ao utilizarmos uma constante

de proporcionalidade R , teremos a **Lei dos gases ideais** $V = R \frac{nT}{P}$, ou **$PV=nRT$** . Esta constante R é universal, chamada de **constante dos gases**, e pode ser calculada sabendo que nas CNTP ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 273,15 \text{ K}$), 1 mol de gás ocupa 22,4 L, pelo cálculo, a constante será $R = 0,082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$.

Utilizando a Lei universal dos gases ideais, com três parâmetros, podemos calcular o quarto, utilizando a pressão, o volume e a temperatura para encontrar a quantidade de mols em uma amostra. Sabendo o número de mols de um gás e sua massa molar (MM), podemos obter a massa de composto (m), calculando, assim, sua densidade.

Temos, então, $PV = \frac{m}{MM} RT$, com densidade $= m/V$, $d = \frac{P(MM)}{RT}$. Em reações químicas, como a formação de amônia, podemos descobrir diversas informações como apresentado no diagrama descrito na Figura 3.2, e, então, relacionarmos com a Lei geral dos gases.

Figura 3.2 | Diagrama de diferentes caminhos para obter informações sobre quantidade de reagentes e produtos, assim como suas relações estequiométricas



Fonte: adaptada de Kotz (2014, p. 494).



Exemplificando

A reação de decomposição de bicarbonato de sódio é descrita pela reação: $4\text{NaHCO}_3 (\text{aq}) \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) + 2\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$. A completa decomposição de 3,36 g de bicarbonato de sódio, a 318,3 K, produz CO_2 que é coletado em um frasco de 10 L. Com estes dados, podemos calcular a pressão de gás carbônico neste frasco.

Esta massa de bicarbonato corresponde a 0,04 mol, uma vez que $MM = 84 \text{ g/mol}$. Cada 4 mols de bicarbonato produzem 2 mols de gás carbônico, portanto, serão produzidos 0,02 mol de CO_2 . Utilizando $PV=nRT$, temos:

$$P = \frac{0,02 \text{ mol} \times 0,082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 318,2 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,052 \text{ atm}$$

Você parou para pensar, que, outra característica dos gases é que eles se misturam muito bem e que, por isso, nem todo gás se encontra puro? Como o gás atmosférico que, limpo, é uma mistura de diversos gases, sendo oxigênio, nitrogênio e argônio seus principais componentes? Como você pensaria uma mistura de gases com relação à Lei universal dos gases ideais? John Dalton (1766-1844) foi o primeiro a realizar observações sobre as pressões dos gases em uma mistura, elaborando a Lei das pressões parciais.

Lei de Dalton das pressões parciais: a pressão de uma mistura de gases é dada pela soma das pressões de cada um dos gases 1, 2, 3, ...

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Em uma mistura de gases, o comportamento de cada um dos gases componentes desta mistura independe dos outros componentes. Assim como temos a pressão total sendo a soma das pressões parciais, também temos que o número total de mols é a soma do número de mols de cada um dos componentes ($n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$). Desta forma, podemos obter a Lei dos gases ideais para cada um dos componentes, ou de uma maneira total, já que para todos os gases da mistura, o volume e a temperatura são iguais:

$$P_A V = n_A RT \quad P_B V = n_B RT \quad P_C V = n_C RT \quad \therefore P_{\text{total}} V = n_{\text{total}} RT$$

A fração molar X de um composto (número de mols de um determinado composto dividido pelo número total de mols de todas as substâncias presentes) é uma ferramenta útil para encontrar a pressão parcial de cada um dos componentes:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \quad P_A = X_A \times P_{\text{total}}$$

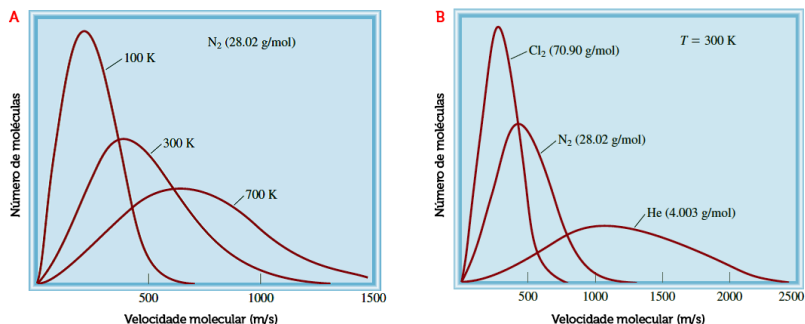
Você viu até agora propriedades macroscópicas dos gases, como volume, temperatura e pressão, mas não podemos esquecer que estamos falando de moléculas e que o comportamento microscópico resulta nas propriedades que vimos. Analisar os gases, observando seus

átomos, consiste na **Teoria Cinético-Molecular dos Gases**, e, para isso, você precisa ter algumas considerações:

- Gases são constituídos de partículas (moléculas ou átomos) em grande número e sempre em movimento.
- As partículas de um gás são pequenas e a distância entre elas é maior que seu tamanho.
- O movimento destas partículas ocorre em linha reta, exceto quando as moléculas se chocam umas com as outras ou com as paredes dos recipientes. Quando isso ocorre, a energia cinética é conservada. E esta é a única interação entre estas partículas.
- A energia cinética média de todas as partículas de um gás é igual para todas as partículas de um gás, independentemente da massa molecular, sendo proporcional à temperatura deste gás.

Você pode perceber que as partículas de um gás estão em movimento quando, por exemplo, sente o perfume de alguém que acabou de entrar em uma grande sala. O aroma que seu olfato detecta são moléculas que se tornaram gasosas e se moveram pelo ar. O movimento de moléculas de gás ocorre em diferentes velocidades e em uma determinada temperatura a maioria das moléculas percorre uma velocidade intermediária, algumas poucas uma velocidade menor e outras uma velocidade maior, sendo que a velocidade das moléculas de um gás pode ser descrita como apresentando uma distribuição normal. A velocidade das moléculas de um gás está relacionada com a temperatura e o tamanho das moléculas do gás (Figura 3.3). A Figura 3.3 A mostra a distribuição das velocidades do gás nitrogênio em três diferentes temperaturas. Comece analisando a curva na temperatura de 100 K, note que a maioria das moléculas (eixo y) apresenta uma velocidade de cerca de 250 m/s, poucas moléculas apresentam uma velocidade baixa e poucas chegam a 500 m/s. Analisando esta curva, você pode dizer que a velocidade mais provável das moléculas deste gás, nesta temperatura, é cerca de 250 m/s.

Figura 3.3 | Distribuição das velocidades moleculares do gás nitrogênio a 100 K, 300 K e 700 K (A) e distribuição das velocidades de gases de diferentes massas a uma mesma temperatura (B)



Fonte: adaptada de: <<http://cienciasdejozeleg.blogspot.com.br/2012/02/teoria-cinetica-de-los-gases.html>>. Acesso em: 6 fev. 2017.

Agora, no mesmo gráfico, compare as três curvas, à medida que a temperatura aumenta, a velocidade mais provável também aumenta. Note que a maioria das moléculas apresenta uma velocidade mais provável próxima a 500 m/s a 300 K e a 750 m/s a 700 K. Para avaliarmos a relação entre a velocidade e a temperatura, precisamos pensar em como calcular a energia cinética.

Para uma molécula de massa m , a energia cinética (EC) é dada por $EC = \frac{1}{2}(\text{massa}) \cdot (\text{velocidade})^2 = \frac{1}{2} m u^2$. Como as moléculas de um gás apresentam velocidades diferentes, não é possível calcular a energia cinética para todo o gás, mas podemos calcular a energia cinética média, utilizando a velocidade média: $\overline{EC} = \frac{1}{2} m (\bar{u})^2$. Experimentalmente, a energia cinética média de um gás corresponde à temperatura vezes 3/2 de R: $\overline{EC} = \frac{3}{2} RT$. Portanto, quanto maior a temperatura, maior a energia cinética, o que significa que maior será a velocidade das moléculas.

Com relação à massa, você espera que moléculas menores se movam com mais facilidade e isto pode ser observado na Figura 3.3 B. Comparando as três curvas de velocidades, o gás hélio que apresenta menor massa, também, apresenta uma velocidade provável maior.

Você consegue explicar a Lei dos gases pelo movimento das moléculas:

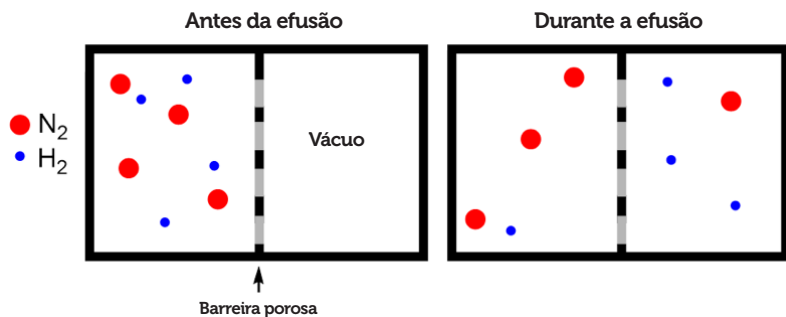
T e n constantes: ao diminuirmos o volume do recipiente que armazena um gás, aumentamos as colisões das moléculas com as paredes do recipiente, portanto, aumentamos a pressão.	$P = \left(\frac{1}{V}\right) \cdot nRT$
T e V constantes: ao aumentarmos o número de moléculas em um recipiente de volume fixo, aumentamos os choques moleculares, portanto, aumentamos a pressão.	$P = n \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)$
n e V constantes: a pressão é dada pela razão entre a força das colisões e a área, ao aumentarmos a temperatura, aumentamos a energia cinética das moléculas, portanto, aumentamos a força das colisões, aumentando assim a pressão.	$P = T \cdot \left(\frac{nR}{V}\right)$
P constante: ao aumentarmos o número de moléculas, aumentamos os choques, para que a pressão permaneça constante, ou o volume aumenta, ou a temperatura, esta devido à maior energia cinética média do sistema.	$V = nT \left(\frac{R}{P}\right)$

Como foi mencionado, os gases se misturam com facilidade. Você pode racionalizar este fenômeno pensando no movimento aleatório das moléculas de todos os gases. O movimento natural dos gases é chamado **difusão**. Se você colocar dois ou mais gases em uma câmara fechada sem nenhuma interferência externa, mesmo assim, após um determinado tempo, os gases estarão completamente misturados devido a este movimento molecular.

Outro movimento dos gases é a **efusão**, que consiste na passagem destes gases por uma minúscula abertura em um recipiente com pressão muito baixa. Como vimos, o movimento de gases ocorre com maior velocidade inversamente proporcional à sua massa molecular, portanto, a taxa em que um gás se move de um lugar para outro deve ter a mesma relação. Thomas Graham (1805-1869) determinou esta taxa como sendo a taxa de efusão e observou que ela é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar do gás. Com isso, podemos comparar a taxa de efusão de dois gases pela

$$\text{Lei de Graham: } \frac{\text{Taxa de efusão do gás A}}{\text{Taxa de efusão do gás B}} = \sqrt{\frac{\text{MM do gás B}}{\text{MM do gás A}}}$$

Figura 3.4 | Processo de efusão para os gases nitrogênio e hidrogênio



Fonte: adaptada de Kotz (2014, p. 504).

A Lei dos gases ideais é completamente aplicável para gases próximos à temperatura ambiente, com uma pressão de 1 atm. Em outras condições ocorrem alguns desvios na relação PVT, isso devido à suposição de que moléculas de gás possuem volumes desprezíveis e de que não há nenhum tipo de força entre elas.

Pressões muito elevadas fazem com que o espaço disponível para o movimento das moléculas seja menor. Embora com volume pequeno, nas suposições realizadas nesta seção, em nenhum momento se levou em conta que as moléculas ocupam uma parte do volume disponível para o movimento. Porém, se elevarmos muito a pressão, mais o volume da molécula influencia no volume do gás e na temperatura, levando a alterações na Lei dos gases ideais.

Veremos na seção a seguir que moléculas próximas apresentam determinadas interações. Se considerarmos que este tipo de interação também ocorre com as moléculas de gases ao se chocarem, teremos uma variação na energia cinética, sendo que até agora consideramos que não ocorria nenhuma variação. Quanto **mais baixa a temperatura**, mais este tipo de interação é observada e maior será o desvio da lei dos gases ideais.

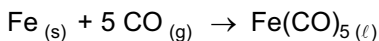


Pesquise mais

Você pode realizar simulações de variação de pressão, temperatura, tamanho das partículas e volume no simulador disponível em: <<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/gas-properties>>. Acesso em: 6 fev. 2017. Lá, você fixa alguns parâmetros e observa o que acontece ao variar outros e também pode observar como a velocidade de gases com massa molecular menor é maior e como ocorre a difusão dos gases.

Sem medo de errar

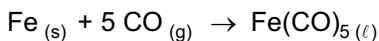
Como responsável técnico pela implementação da obtenção industrial de pentacarbonilo de ferro, você começou a trabalhar com o dimensionamento da reação. Independentemente da escala, o produto de interesse é obtido pela reação:



Entretanto, como a reação ocorre a 200 °C e 120 psi, você e seu gestor optaram por estudar o processo em escala piloto. Desenvolvendo o processo de obtenção de pentacarbonilo de ferro, você precisa inicialmente dimensionar a reação, trabalhando com a estequiometria dos reagentes, levando em consideração a utilização de 50g de ferro metálico. Como este é um processo completamente novo para a indústria em que está trabalhando e também não é desenvolvido por muitas outras, você e seu gestor decidiram implementar uma escala laboratorial.

Pensando em evitar a compra de um novo equipamento, foi decidido pelo uso de um reator ocioso no laboratório de escala piloto com capacidade de 30 L.

Independentemente da escala, o produto de interesse é obtido pela reação:



Utilizando 50 g de ferro sólido, qual a quantidade de CO que deve ser utilizada? Isso corresponde a quantos L? Qual a pressão à temperatura ambiente? E qual a pressão na temperatura de 200 °C, que é quando a reação ocorre? Esta pressão está de acordo com as condições reacionais?

Você precisa iniciar calculando quantos mols de ferro estão sendo utilizados. A massa molar do ferro é de 55,8 g/mol. Para calcular quantos mols de ferro estão em 50 g, você deve realizar uma regra de 3:

$$1 \text{ mol} \text{ ————— } 55,8 \text{ g}$$

$$X \text{ ————— } 50 \text{ g} \qquad X = 0,896 \text{ mols}$$

Portanto, utilizando o coeficiente estequiométrico que indica que 1 mol de ferro reage com 5 mols de CO, precisamos de 4,48 mols de CO.

Como nas CNTP 1 mol corresponde a 22,4 L, esta quantidade corresponde a 2000L de gás nas CNTP, porém, o volume do reator é de 30L. Para sabermos qual a pressão deste gás neste volume, devemos utilizar

$$PV=nRT, \text{ isolando } P, \text{ teremos } P = \frac{nRT}{V}.$$

À temperatura ambiente (25 °C = 298,15 K), teremos:

$$P = \frac{4,48 \times 0,082057 \text{ L} \cdot \text{atmK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{30 \text{ L}} = 3,65 \text{ atm}$$

Na temperatura da reação (200 °C = 473,15 K), teremos:

$$P = \frac{4,48 \times 0,082057 \text{ L} \cdot \text{atmK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 473,15 \text{ K}}{30 \text{ L}} = 5,8 \text{ atm}$$

Você precisa lembrar que a reação, sem catalisadores, ocorre a uma pressão de 120 psi. Sabendo que 1 psi corresponde a 0,068046 atm, teremos, portanto, 3,65 atm = 53,64 psi e 5,8 atm = 85,2 psi, ou seja, tratando o CO como um gás ideal, em nenhuma das temperaturas (ambiente ou 200 °C), a pressão necessária para a reação ocorrer é atingida.

Utilizando a lei de Boyle, podemos chegar no volume próximo que o reator deve ter para atingir a pressão necessária: $P_1V_1 = P_2V_2$, portanto, **85,2 psi · 30 L = 120 · V₂**, sendo **V₂ = 21,3 L**. Se o reator possuir volume ajustável, pode ser utilizado, caso não, você pode sugerir um reator de 20 L com menos mols de CO, porém, não utilizaria o reator ocioso. Outra opção é utilizar o reagente CO em excesso. Para calcular o número de mols necessários para atingir a pressão de 120 psi, você novamente utiliza a lei dos gases ideais, lembrando de passar 120 psi para atm:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{8,16 \text{ atm} \times 30 \text{ L}}{0,082057 \text{ L} \cdot \text{atmK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 473,15 \text{ K}} = 6,3 \text{ mols de CO}.$$

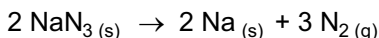
6,3 mols de CO reagem (em excesso) com 0,896 mol de Fe, que corresponde à massa de 50 g. Lembre-se de que você precisa de um reator que suporte esta pressão!

Você resolveu o processo com relação ao reagente gasoso.

Projetando um airbag

Descrição da situação-problema

Ao haver o choque de um carro em um muro, o airbag é acionado e o motorista sofrerá menos danos. O funcionamento de airbags é bem conhecido e envolve a reação de decomposição de azida de sódio promovida pelo choque da batida. Nesta reação, são produzidos sódio e gás nitrogênio que inflam o airbag. A reação do airbag é:



Você está trabalhando em uma empresa que produz airbags para diversos compradores. Um deles solicitou um airbag para um veículo em teste, que inflado ficasse com um volume de 8 L. O comprador solicitou que a pressão dentro do airbag fosse de 840 mmHg. Você deve, a partir das especificações do cliente, calcular quanto dos reagentes deve ser utilizado.

Resolução da situação-problema

Para resolver este problema, você deve utilizar os conceitos estequiométricos, partindo dos dados do gás, obtendo quantos mols de gás nitrogênio devem ser obtidos, e utilizando os fatores estequiométricos descobrir quantos mols de azida de sódio devem ser utilizados.

Sobre o gás, usaremos $n = \frac{PV}{RT}$, sendo que você deve considerar a temperatura ambiente de 22 °C (295,215 K) e a pressão para atm (se 1 atm = 760 mmHg, 840 mmHg = 1,1 atm)

$$n = \frac{1,1 \text{ atm} \times 8 \text{ L}}{0,082057 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 295,15 \text{ K}} = 0,36 \text{ mols de gás nitrogênio.}$$

Se 2 mols de NaN_3 formam 3 mols de N_2 , para formar 0,36 mol de gás, deve reagir 0,24 mols de azida de sódio.

Como a massa molar da azida de sódio é 65g/mol, 0,24 mols correspondem a 15,6 g de reagente.

Utilizando esta quantia, em um saco de *airbag* de 8 L, ao ocorrer o choque e, em decorrência, a decomposição da azida, será formado gás suficiente para que o airbag tenha uma pressão de 840 mmHg.

Faça valer a pena

- 1.** Assim como gases apresentam a propriedade de **expansibilidade** (ocupam todo volume disponível), eles também possuem uma propriedade chamada **compressibilidade**. Você evidencia isso ao apertar uma bola, pois você exerce uma força na bola e ela diminui de volume, mantendo as mesmas moléculas de gás que haviam no início do processo.

Sobre a pressão de gases e a teoria cinética molecular, assinale a alternativa que apresenta as afirmativas corretas:

- I -Ao aumentarmos o volume de um gás, a pressão aumenta, pois as moléculas possuem maior espaço para desenvolver trajetórias.
 - II -Ao aumentarmos a temperatura, a energia cinética das moléculas aumenta, aumentando assim sua velocidade e o choque com as paredes do frasco, e também a pressão.
 - III -Ao adicionarmos mais gás em um recipiente, mantendo seu volume e temperatura constantes, a pressão irá aumentar, pois haverá mais choque com as paredes do recipiente.
- a) Apenas I.
 - b) Apenas I e III.
 - c) Apenas I e II.
 - d) Apenas II e III.
 - e) I, II e III.

- 2.** Ao mantermos o número de mols e o volume constantes, a pressão, que é dada pela razão entre a força das colisões e a área, aumenta na medida que aumenta a temperatura devido ao aumento da energia cinética das moléculas.

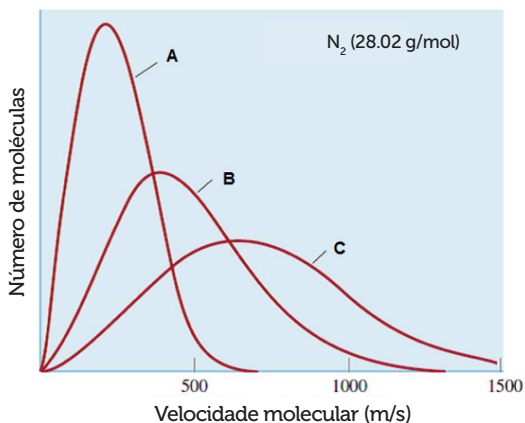
Esta afirmação da teoria cinética dos gases diz respeito a:

- a) Lei de Boyle.
- b) Lei de Dalton.
- c) Lei de Charles.
- d) Lei de Graham.
- e) Hipótese de Avogadro.

- 3.** Você pode perceber que as partículas de um gás estão em movimento quando, por exemplo, sente o perfume de alguém que acabou de entrar em uma grande sala. O aroma que seu olfato detecta são moléculas que se tornaram gasosas e se moveram pelo ar. O movimento de moléculas de gás ocorre em diferentes velocidades.

Assinale a alternativa que relaciona corretamente as curvas de distribuição da velocidade do gráfico a seguir a quais temperaturas elas correspondem.

Figura 3.5 | Curvas de distribuição da velocidade de moléculas em um gás



Fonte: adaptada de: <<http://cienciasdejoseleg.blogspot.com.br/2012/02/teoria-cinetica-de-los-gases.html>>. Acesso em: 6 fev. 2017.

- a) A = 300 K, B = 700 K, C = 100 K.
- b) A = 300 K, B = 100 K, C = 700 K.
- c) A = 700 K, B = 300 K, C = 100 K.
- d) A = 100 K, B = 700 K, C = 300 K.
- e) A = 100 K, B = 300 K, C = 700 K.

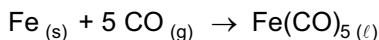
Seção 3.2

Líquidos

Diálogo aberto

Começamos a unidade falando sobre os gases e suas propriedades. Devido à distância entre as moléculas de um gás, consideramos que, em uma situação ideal, a interação entre as moléculas é nula, então, as propriedades independem da natureza do gás, ou seja, as moléculas que o compõem. Nos líquidos isso já não ocorre, as moléculas estão bem mais próximas que nos gases e passamos a ter que entender estas interações.

Você é responsável pela implementação do processo químico de obtenção do pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em uma indústria de insumos químicos. Em sua primeira tarefa, você decidiu realizar a reação em uma escala piloto, com isso, determinou a massa de ferro a ser utilizada e também quanto de CO_2 deve ser utilizado para que a reação ocorra na pressão desejada. Com isso, dimensionou seu processo. Agora, sua tarefa é pensar sobre o produto obtido. Você utiliza um sólido e um gás para obter um produto líquido:



Como você retira o líquido do reator? Só escoar o líquido irá funcionar ou precisa de um solvente? Se utilizar um solvente, qual devem ser as características deste solvente para que você consiga remover o líquido totalmente do reator?

Nesta seção, falaremos de interações moleculares e características dos líquidos, assim você conseguirá mapear mais uma etapa do processo de obtenção do pentacarbonilo de ferro.

Não pode faltar

Na seção anterior, estudamos os gases que são facilmente descritos devido à distância entre as moléculas ser relativamente grande. Devido a esta distância, os gases apresentam uma característica que os líquidos e sólidos não apresentam: a compressibilidade. Ao aplicarmos uma pressão, os gases são comprimidos, já os líquidos e os sólidos resistem a esta força, apresentando uma falta de compressibilidade. A aproximação existente entre as moléculas torna a descrição de sólidos e líquidos mais complexa que para gases.

O que define o estado em que a matéria se encontra a uma determinada temperatura? Se analisarmos a temperatura ambiente, algumas moléculas são sólidas, como o NaCl, outras são líquidas, como a água, e outras são gases, como o oxigênio. As fases da matéria englobam os três estados físicos: sólido, gasoso e líquido, sendo que as moléculas assumem os três estados, dependendo das condições de temperatura e pressão. A fase que a molécula adota em uma determinada condição está relacionada com a proximidade entre as moléculas, sua energia cinética e as forças intermoleculares. Veremos mais adiante que moléculas que apresentam uma forte atração entre si, como a água, precisam estar a 0 °C para passar para o estado líquido e 100 °C para o gasoso. Agora, ao analisarmos o gás cloro (Cl_2), ele passa de sólido para líquido a uma temperatura de -101 °C e de líquido para gás a -34 °C, sendo um gás nas CNTP.

Em um gás, a força atrativa entre as moléculas é menor que a energia cinética, não permitindo que elas fiquem próximas, enquanto que em líquidos e sólidos esta atração supera a energia cinética, mantendo as moléculas próximas. Dos três estados, o líquido é o mais difícil de ser descrito, pois as moléculas não são completamente independentes, como nos gases ideais, e nem tão próximas, como nos sólidos.

Na Unidade 1, vimos que elementos se conectam por ligações químicas iônicas, covalentes ou metálicas, sempre atingindo a regra do octeto. Porém, além destas interações consideradas fortes, que mantêm as moléculas formadas, existem forças entre moléculas próximas que não são tão intensas quanto uma ligação, as chamadas **interações ou forças intermoleculares**. Estas forças são responsáveis pela solubilidade de um composto em outro (em qualquer um dos estados), ou ainda pela forma que as moléculas adotam, como o DNA que existe como

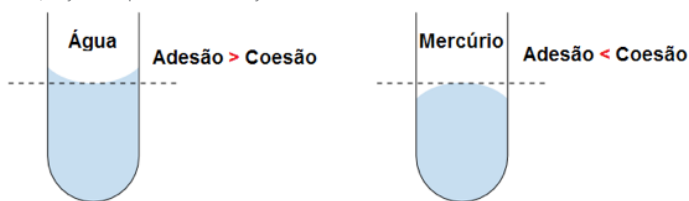
uma dupla hélice. Além disso, são responsáveis por diversas propriedades dos líquidos.

A dualidade entre as forças intermoleculares e a liberdade de movimento das moléculas leva a propriedades interessantes. A **viscosidade** é uma delas, que consiste na resistência de um líquido ao escoamento. Quanto maior for a viscosidade, mais lento um líquido escoar. Esta propriedade é causada pelas interações entre as moléculas do líquido, sendo que você pode raciocinar que quanto mais intensa as forças intermoleculares, maior a viscosidade, pois haverá menos liberdade de movimento entre as moléculas. Além das forças intermoleculares, para hidrocarbonetos de cadeias longas, o entrelaçamento destas cadeias dificulta o escoamento. Normalmente, o aumento da temperatura, resulta em menor viscosidade. Isso ocorre devido à energia das moléculas aumentar com o aumento da temperatura, levando a uma maior movimentação molecular, facilitando o escoamento.

A interação entre as moléculas dentro de um líquido faz com que elas se mantenham juntas, conduzindo-as para o centro do líquido. Esta característica é definida como **tensão superficial**, que define a superfície de um líquido e faz, por exemplo, que líquidos com interações intermoleculares fortes formem esferas (a gota é resultado da ação da gravidade). O esperado é que líquidos com interações intermoleculares mais fortes apresentem maior tensão superficial. Na literatura, você consegue encontrar diversos valores de tensão superficial tabelados (ATKINS; JONES, 2012, p. 180). Assim como a viscosidade, pelo mesmo efeito, o aumento da temperatura leva a uma diminuição da tensão superficial.

Se você colocar um líquido em um tubo estreito, ele irá se elevar neste tubo. Isto ocorre devido à **ação capilar**, que nada mais é que a interação entre as moléculas do líquido com as moléculas da parede do tubo. Esta força é chamada de **adesão**, definida como forças que ocorrem entre as moléculas do líquido e da superfície, mantendo-as juntas. As interações que ocorrem entre moléculas de um mesmo material (líquido-líquido ou superfície-superfície) são chamadas de forças de **coesão**. A diferença entre estas forças leva à formação de **meniscos** (superfícies curvas) nos líquidos nestes tubos. Quando as forças de adesão se sobrepõem às forças de coesão, há a formação de um menisco côncavo, como na água em um tubo de vidro. Agora, quando as forças de coesão são mais fortes que as forças de adesão, há a formação de meniscos convexos, como o mercúrio em um tubo de vidro. Você pode observar os dois casos na Figura 3.6.

Figura 3.6 | Ação capilar e formação de meniscos



Fonte: adaptada de: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2e/Reading_the_meniscus.png>. Acesso em: 15 fev. 2017.

Como mencionado, em um líquido, quanto mais temperatura fornecemos, maior é a energia cinética das moléculas deste líquido. Quando as moléculas possuem energia cinética o bastante para escapar das interações com as moléculas vizinhas, elas passam do estado líquido para o estado gasoso. Esse processo é chamado de **vaporização (ou evaporação)**, ou seja, para que uma substância passe do estado líquido para o gasoso, é preciso adicionar calor (esta variação de energia é conhecida como entalpia molar de vaporização padrão, ΔH_{vap}^0).

Na vaporização, como estamos fornecendo energia ao sistema, o valor da entalpia é positivo, temos um processo endotérmico. Quanto maior forem as atrações entre as moléculas, maior deve ser a entalpia molar de vaporização, ou seja, mais energia deve ser fornecida ao sistema para que passe para a fase gasosa. O processo inverso da vaporização é a condensação, sendo este um processo exotérmico, ou seja, libera calor para o meio.



Exemplificando

A entalpia padrão de vaporização da água é +40,7 kJ/mol, à 100 °C (portanto, a entalpia de condensação da água é -40,7 kJ/mol). Com este dado podemos calcular quanto de energia é necessária para evaporar 200 mL de água. A densidade da água é 0,958 g/mL a 100 °C, portanto, 2 L correspondem a 191,6 g. Se 1 mol de água tem massa de 18 g, 191,6 g correspondem a 10,64 mol. Para evaporarmos 1 mol é necessário fornecer ao sistema 40,7 kJ, para 10,64 mols devem ser fornecidos 433,2 kJ. (em todo cálculo foi utilizado "regra de três").



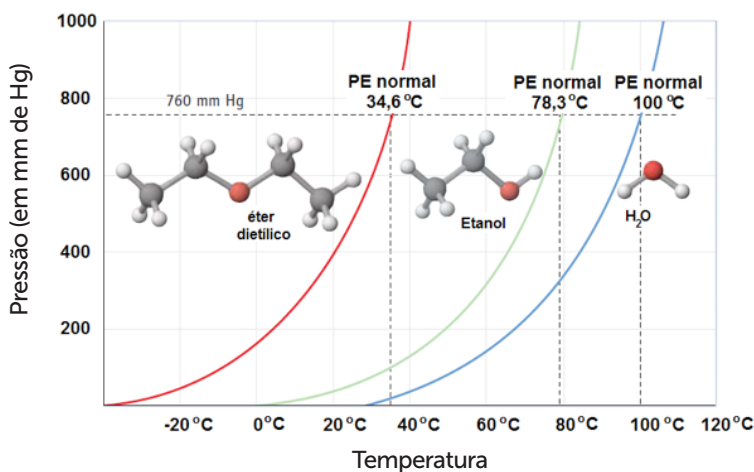
Refleta

Como você seca sua roupa sem ter que aquecê-la até a temperatura de vaporização da água?

O que acontece se você coloca água em um béquer e o sela? Inicialmente, mesmo sem estar aquecendo, um pouco de água irá evaporar, até que nada mais seja observado a olho nu. Neste ponto, a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação, ou seja, a quantidade de água que evapora é igual à quantidade de água que condensa (escrevemos Líquido $\rightleftharpoons$ Vapor, que caracteriza um equilíbrio dinâmico). Você não observa nenhuma mudança macroscópica porque a velocidade das moléculas que passam do líquido para vapor é igual à velocidade das moléculas que passam do vapor para o líquido. Em um sistema fechado como o béquer, após atingir o equilíbrio, a pressão que o vapor exerce sobre o líquido é denominada **pressão de vapor de equilíbrio**. Se você pensar que quanto mais vapor tivermos, maior será a pressão exercida, a pressão de vapor nos diz a tendência que as moléculas têm de evaporarem, sendo quanto maior a pressão de vapor, mais volátil o composto.

Em um líquido, a energia cinética das moléculas se assemelha à distribuição de energia de gases (uma curva normal de distribuição). Portanto, quanto maior a temperatura, maior será a energia cinética média das moléculas, com isso, maior será o número de moléculas com energia suficiente para escapar da superfície do líquido. Esta relação nos diz que a pressão de vapor deve aumentar com o aumento da temperatura, até atingir a pressão atmosférica, ocorrendo neste momento a evaporação (Figura 3.7).

Figura 3.7 | Curvas de pressão de vapor do éter etílico, do etanol e da água



Fonte: elaborada pela autora.

A temperatura em que a pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica é denominada de **ponto de ebulição** (chamado **normal** a 760 mmHg). Como a pressão atmosférica varia de acordo com a altitude, o ponto de ebulição também irá variar, sendo que, em lugares altos com pressão atmosférica maior que o nível do mar, a água irá ferver a uma temperatura menor que 100 °C, já em lugares abaixo do nível do mar, em que a pressão é maior, a água ferve a temperaturas mais baixas. No nível do mar ($P = 760 \text{ mmHg}$), o ponto de ebulição da água é exatamente 100 °C (ponto de ebulição normal).



Pesquise mais

Para diferentes líquidos, quando determinadas temperaturas e pressões são atingidas, a interface entre líquido e gás desaparece. Este ponto é chamado de ponto crítico. Você pode aprender mais sobre esta característica no capítulo *Forças intermoleculares Líquidos e sólidos*, na página 553. In: KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R.; TREICHEL, D. **Química Geral e Reações Químicas**. Tradução da 2a ed; São Paulo: Cengage Learning; 2014. Cap. 13. p. 517-560. Vol. 1. Lembre-se de que você tem acesso a este material na sua área do aluno em "Minha biblioteca".

Voltando ao béquer selado e ao equilíbrio entre líquido e vapor, se o abrimos, o equilíbrio não será atingido, pois a água gasosa formada se mistura com as moléculas de ar, sendo que mais moléculas gasosas são formadas. Será que é assim que você consegue secar roupa? Até agora falamos bastante em forças intermoleculares. Para discutirmos estas interações, você precisa ter claro que à medida que moléculas se aproximam, ocorre uma força atrativa entre elas, esta força leva a uma diminuição da energia do sistema (maior estabilidade). Porém, quando esta distância se torna muito pequena, passam a ocorrer forças de repulsão, que levam a um aumento de energia potencial, ou seja, para cada tipo de interação existe uma distância mínima entre as moléculas, quando o sistema se encontra mais estável.



Assimile

"Quando forças atrativas juntam as moléculas, formam-se fases condensadas. As repulsões dominam a pequenas distâncias." (ATKINS; JONES, 2012, p. 172)

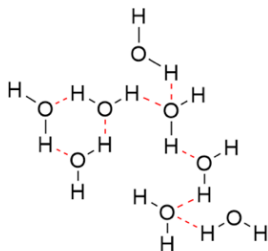
Fase condensada: uma fase sólida ou líquida.

Veremos as interações intermoleculares uma a uma:

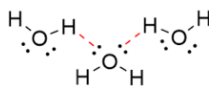
1) Ligação de hidrogênio: das forças intermoleculares, esta é a mais forte, ocorrendo apenas em moléculas que contenham as ligações N-H, O-H e F-H. Nestas moléculas o hidrogênio está ligado a átomos bastante eletronegativos, levando a ligações fortemente polarizadas. Isso resulta em uma elevada deficiência de carga no átomo de H, que assume uma carga positiva parcial, enquanto o elemento eletronegativo assume uma carga parcial negativa. Com isso, ocorre uma atração entre as cargas opostas de moléculas vizinhas, levando a uma forte interação entre elas. Até pouco tempo, esta interação era chamada de ponte de hidrogênio, porém devido à sua força, passou a ser nomeada como ligação de hidrogênio. Por exemplo, para a água temos a Figura 3.8A, mostrando como as moléculas se ligam, em 3.8B mostramos a interação dos pares de elétrons. A ligação de hidrogênio é representada por uma ligação pontilhada para qualquer um dos três átomos eletro-negativos, como desenhado na Figura 3.8C.

Figura 3.8 | Ligações de hidrogênio: A) olhar geral, B) pares de elétrons e C) ligação de hidrogênio

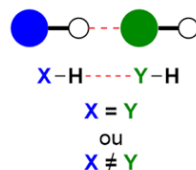
A) Ligações de H na água



B) Pares de elétrons



C) Generalização



Fonte: elaborada pela autora.

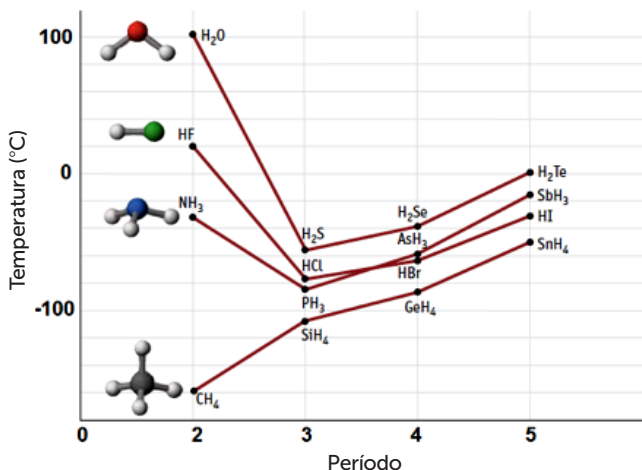


Reflita

Quando passamos a água do estado líquido para o estado sólido, por exemplo, em uma garrafa de vidro, observamos que se a garrafa estiver bem cheia, ela tende a estourar. Isso ocorre, pois a densidade da água sólida (0 °C) é de 1g/mL, enquanto a água líquida (a 25 °C) apresenta densidade de 0,917 g/mL. A água realmente aumenta de volume ao passarmos do estado líquido para o sólido, o que não ocorre com outras substâncias, como o benzeno. Você consegue relacionar este fenômeno anômalo da água com as ligações de hidrogênio?

É esperado que moléculas semelhantes contendo átomos de um mesmo grupo apresentem um padrão de aumento do ponto de fusão e de ebulição na medida em que aumenta o tamanho molecular. Ao compararmos moléculas semelhantes do grupo do carbono (4A), observamos esta tendência, sendo que o metano (CH_4) apresenta o menor ponto de ebulição, enquanto SnH_4 apresenta o maior ponto de ebulição (Figura 3.9). Entretanto, ao compararmos moléculas do grupo do oxigênio (6A), o esperado era que a água apresentasse o menor ponto de ebulição e H_2Te o maior, porém a água tem o maior ponto de ebulição entre as moléculas semelhantes deste grupo. O mesmo ocorre nos grupos 5A (do nitrogênio) e 7A (do flúor). Esta observação experimental pode ser justificada pela presença de ligações de hidrogênio, já que os elementos que formam moléculas com esta alteração são os mais eletronegativos (O, F, N). A presença de interações intermoleculares faz com que seja necessária mais energia para separar as moléculas e elas passarem ao estado gasoso.

Figura 3.9 | Pontos de ebulição de moléculas dos grupos 4, 5, 6 e 7A



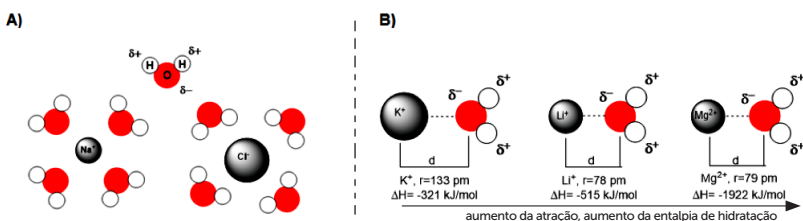
Fonte: adaptada de Kotz et al. (2014, p. 527).

2) Interação íon-dipolo: quando falamos em ligações covalentes polares, você aprendeu que a diferença de eletronegatividade levava à formação de polos de cargas parciais negativa (δ^-) e positiva (δ^+). Quando temos um íon na presença de uma molécula polar, ocorre uma interação entre este íon com o polo de carga oposta à sua.

Cátions serão atraídos pela carga parcial negativa, enquanto ânions serão atraídos para a carga parcial positiva.

Esta interação é eletrostática, portanto, quanto mais próximos estiverem o íon e o dipolo, maior será a atração, para íons com maiores cargas, a atração também será maior, valendo o mesmo para o momento de dipolo, quanto maior, maior a força atrativa (Figura 3.10). Quando estamos dissolvendo íons em água, é esta força que está em vigor. Este processo sofre uma variação de entalpia, conhecida como **energia de solvatação**, ou **entalpia de hidratação**. Quanto mais energia é liberada no processo de solvatação, maior a interação entre o íon e a molécula.

Figura 3.10 | A) Solvatação do NaCl pela água e B) interação água · cátions

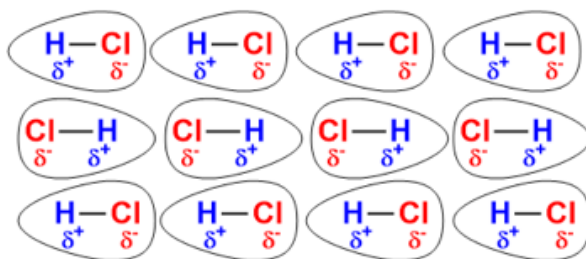


Fonte: elaborada pela autora.

3) Interação dipolo-dipolo: em moléculas polares, quando a diferença de eletronegatividade não é tão grande como nas ligações O-H, N-H, F-H, não ocorre a formação de ligações de hidrogênio, mesmo havendo polos parciais positivos e negativos. Este é o caso, por exemplo, da ligação H-Cl.

A formação de polos faz com que ocorra uma interação eletrostática entre as moléculas, esta interação é chamada **dipolo-dipolo**, podendo ser representada como na Figura 3.11.

Figura 3.11 | Interação dipolo-dipolo para a molécula de HCl



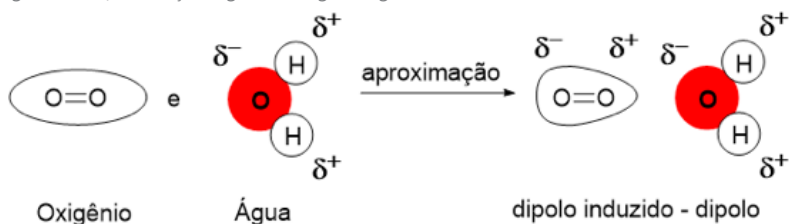
Fonte: adaptada de Maia e Bianchi (2007, p. 527).

Você deve pensar que no estado sólido, as moléculas apresentam pouca liberdade de se movimentarem, sendo mais fácil que ocorra este alinhamento. Com isso, as moléculas apresentam um efeito atrativo entre si.

Para os líquidos, como há uma liberdade de movimento, os polos nem sempre se encontram alinhados, ocorrendo, em alguns momentos, interações atrativas (cargas opostas próximas) e em outros, atrações repulsivas (cargas iguais próximas). Quando duas moléculas estão com os polos opostos próximos, elas se mantêm nesta posição mais tempo que quando temos polos de mesmo sinal próximos, este efeito resulta em uma força líquida atrativa, mantendo as moléculas unidas. Com relação ao ponto de ebulição, quanto maior o momento de dipolo de uma molécula (μ), maior será o seu ponto de ebulição, pois maior será a interação dipolo-dipolo. Para podermos realizar esta comparação, devemos utilizar moléculas de massa molar (MM) semelhantes, como na série de moléculas: propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\mu = 0,1 \text{ D}$ e $\text{PE} = -42^\circ\text{C}$), éter dimetilico (CH_3OCH_3 , $\mu = 1,3 \text{ D}$ e $\text{PE} = -25^\circ\text{C}$), cloreto de metila (CH_3Cl , $\mu = 1,9 \text{ D}$ e $\text{PE} = -24^\circ\text{C}$), acetaldéido (CH_3CHO , $\mu = 2,7 \text{ D}$ e $\text{PE} = 21^\circ\text{C}$) e acetonitrila (CH_3CN , $\mu = 3,9 \text{ D}$ e $\text{PE} = 82^\circ\text{C}$).

4) Interação dipolo-dipolo induzido: moléculas que possuem um dipolo permanente podem induzir dipolos temporários em moléculas apolares. Isso ocorre porque a nuvem eletrônica da molécula polar, ao se aproximar da molécula apolar, induz uma alteração nesta segunda nuvem eletrônica. Isso ocorre quando temos água na presença de O_2 . Oxigênio é uma molécula apolar, pois a nuvem eletrônica está igualmente dividida entre os dois átomos de oxigênio e a água já sabemos que é polar. Ao se aproximarem, estas duas moléculas se atraem, pois o polo negativo da água induz um polo positivo na molécula de oxigênio, isto permite, por exemplo, dissolvermos oxigênio em água (Figura 3.12).

Figura 3.12 | Interação água – oxigênio gasoso



Fonte: elaborada pela autora.

Esta indução de uma nuvem eletrônica em outra é a polarização, e quanto mais facilmente isso ocorre, mais polarizável é a molécula que tem a nuvem influenciada.

5) Interações de London (dipolo induzido-dipolo induzido): embora moléculas apolares possuem nuvens eletrônicas igualmente divididas entre os dois átomos, em determinados momentos, atrações e repulsões instantâneas entre núcleos e elétrons vizinhos fazem com que ocorram dipolos momentâneos, quando moléculas vizinhas apresentam este dipolo momentâneo induzido pela vizinhança, ocorre interação dipolo induzido-dipolo induzido (Figura 3.13). Essas interações levam à diminuição da energia do sistema, estabilizando-o.

Figura 3.13 | Interações de London



Fonte: elaborada pela autora.

As forças intermoleculares apresentam energias diferentes, sendo que quanto maior a energia típica, maior a sua força. A energia de uma interação eletrostática forte íon-íon apresenta energia típica de 250 kJ/mol. As ligações de hidrogênio são em média 10 vezes mais fracas (cerca de 20 kJ/mol). Interações entre moléculas polares íon-dipolo e dipolo-dipolo possuem energia de 15 e 2 kJ/mol, respectivamente. Nas moléculas apolares (dipolo induzido-dipolo induzido e de London) apresentam energia típica de 2 kJ/mol (ATKINS; JONES, 2012, p. 172).

As interações íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-induzido e London são conhecidas como **forças de van der Waals**.



Pesquise mais

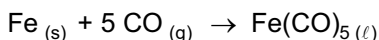
A solubilidade de compostos está relacionada com as interações intermoleculares. Compostos polares tendem a dissolver compostos polares e os solventes apolares dissolvem solutos polares. Pense sobre isso: se os dois compostos interagem por dipolo-dipolo, suas moléculas tendem a se misturar. Agora se um deles tem moléculas com polos e o outro não, sem nem a possibilidade de um dipolo induzido, a tendência é que os dois grupos interajam apenas com moléculas do mesmo tipo, separando as fases. Você pode ler mais sobre solubilidade em KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.;

TOWNSEND, J. R.; TREICHEL, D. Forças intermoleculares, líquidos e sólidos. In: **Química geral e reações químicas**. Tradução da 2. ed., v. 1. São Paulo: Cengage Learning, 2014. cap. 13. p. 517-560.

Para sais, vimos que a solubilidade ocorre por interações do tipo íon-dipolo. Você pode realizar simulações de solubilização de sais no link disponível em: <<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/soluble-salts>>. Acesso em: 6 mar. 2017. Você lembra do K_{ps} ? Ele será bastante útil nesta simulação.

Sem medo de errar

Lembramos que você é responsável pela implementação do processo químico de obtenção do pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em uma indústria de insumos químicos.



Após determinar o volume de um reator para a planta piloto, você precisa pensar em como remover o produto após sua obtenção. O produto apresenta características de um líquido nas CNTP. Como você retira o líquido do reator? Só escoar o líquido irá funcionar ou precisa de um solvente? Se utilizar um solvente, quais devem ser as características deste solvente para que você consiga remover o líquido totalmente do reator?

Você inicia a resolução do problema estudando as propriedades do pentacarbonilo de ferro. Seu ponto de ebulição é 103 °C, isso já sinaliza que, inicialmente, deve diminuir a temperatura do reator e então diminuir a pressão, pois se você diminui a pressão a altas temperaturas (200 °C), ele será um gás e será perdido. O ponto de fusão do produto é de -20°C, portanto, temperaturas muito baixas e altas pressões podem torná-lo sólido. Como um dos reagentes é sólido e o outro é gasoso, a melhor maneira de obter o composto é mesmo como um líquido.

Quanto mais próximo a -20 °C, mais viscoso o líquido será e mais difícil será escoá-lo do reator. Você aprendeu nesta seção que a temperatura está relacionada com a viscosidade, sendo que quanto maior a temperatura, menor a viscosidade.

Esta molécula não é polar, sendo caracterizada por ser um composto de coordenação, em que o ferro se encontra coordenado com CO

e não covalentemente ligado. Esta molécula, por esta característica, é apolar, portanto, o uso de solventes polares não auxilia na remoção do composto que permanecer aderido ao reator por forças de coesão. O melhor é utilizar solventes apolares como o éter etílico, que possui a vantagem de ter um baixo ponto de ebulição (34,2 °C), podendo ser facilmente removido do produto por evaporação. Note que o uso de solvente pode ser aplicado na planta piloto, porém, na indústria, o uso de éter é desaconselhado devido a seu grande potencial em causar acidentes (explosões).

Uma técnica bastante utilizada para remoção de solventes consiste em utilizar um equipamento chamado rota-evaporador que reduz a pressão do sistema para que a evaporação ocorra mais facilmente. O princípio deste equipamento é que, ao diminuirmos a pressão do sistema, a pressão de vapor se iguala a esta pressão a uma temperatura mais baixa que se estivéssemos a pressão atmosférica. Com isso, é necessário menor aquecimento. Outra opção é a utilização de destilação como processo de purificação para grandes quantidades, e este processo é baseado na diferença dos pontos de ebulição.

Para seu processo, baseado nas características do produto, você propõe, então, que a temperatura diminua antes da pressão e que o líquido seja escoado, por exemplo, à temperatura ambiente. Se as forças de adesão forem intensas, você pode propor um aumento da temperatura ou, para a planta piloto, a utilização de um solvente, sendo que o solvente pode ser removido utilizando evaporação ou destilação.

Avançando na prática

Coeficiente de partição – solubilidade de fármacos

Descrição da situação-problema

Trabalhando no setor de pesquisa e desenvolvimento de uma indústria farmacêutica, você ficou encarregado de realizar experimentos sobre a lipofilicidade de moléculas candidatas a fármacos e elaborar um relatório selecionando as moléculas mais proeminentes. A membrana celular é composta por lipídios, que são moléculas de cadeia carbônica longa, contendo em uma das extremidades, um grupo polar. A lipofilicidade de uma molécula mede a sua solubilidade ao passar pela barreira lipídica. Como você calcula a lipofilicidade de moléculas?

NOTA: a solubilidade ocorre quando os compostos apresentam interações intermoleculares entre si.

Resolução da situação-problema

As moléculas de lipídios possuem uma cadeia carbônica com vários átomos de carbono, por isso apresentam interações de London. Para determinar a lipofilicidade, você precisa avaliar a solubilidade de drogas em lipídios. Devido à sua viscosidade (entrelaçamento de cadeias longas), realizar experimentos de avaliação de solubilidade diretamente em lipídios não é muito prático. Uma alternativa é utilizar um solvente orgânico apolar, um hidrocarboneto que se aproxime das características dos lipídios, ou seja, deve apresentar o mesmo tipo de interação intermolecular com as drogas. O octano é uma excelente alternativa para isso, por ter apenas carbonos e hidrogênios em sua estrutura é uma molécula apolar, fácil de ser removida em rota-evaporador e não evapora com facilidade a temperatura ambiente ($PE = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Para determinar a afinidade de uma molécula pelo octano, fazemos um experimento com a droga candidata e dois solventes, um apolar e outro polar. Assim, saberemos se as moléculas apresentam mais características polares ou apolares.

O coeficiente de partição (P) é a maneira como se determina a lipofilicidade das moléculas, sendo ele a razão entre as concentrações da droga na fase orgânica (C_{org}) e na fase aquosa (C_{aq}): $P = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}}$. Quanto maior o coeficiente de partição, mais solúvel a droga é em solventes apolares.

Como nosso corpo é constituído majoritariamente por água, o solvente polar utilizado neste teste é a água. Então, você deve solubilizar a droga em uma mistura de água e octanol, agitar e verificar quanto da droga está em cada uma das fases, determinando a concentração nas duas fases e calculando o coeficiente de partição.

Se um fármaco é bastante lipofílico, ele entrará na célula com facilidade, saindo da corrente sanguínea. Como o interior da célula é onde ele irá apresentar sua atividade biológica, o esperado é que elevados valores de P signifiquem melhores fármacos. Entretanto, isso não é uma relação tão direta, e elevados valores de P , significam baixa solubilidade em água, sendo difíceis de serem administrados.

Entre as três moléculas estudadas, com atividades in vitro semelhantes, duas delas apresentaram valores de P próximos 0,64 e 0,46 e uma terceira um valor de 2,13. Como o estudo envolve a pesquisa por drogas de administração oral, você sinalizou como mais interessante as duas drogas com menor lipossolubilidade (0,64 e 0,46). Para sua ciência, 0,46 é o coeficiente de partição do paracetamol (BARREIRO; FRAGA, 2008)

Faça valer a pena

1. Ao fornecermos energia para um líquido, as moléculas aumentam sua energia cinética e escapam da superfície do líquido, superando assim a força das interações intermoleculares.

O conceito descrito diz respeito à propriedade dos líquidos, estando relacionado com:

- a) Adesão.
- b) Tensão superficial.
- c) Vaporização.
- d) Pressão de vapor.
- e) Coesão.

2. Para os gases, o aumento da temperatura e da pressão leva a um desvio da Lei dos gases ideais. Para os líquidos, o aumento destas duas variáveis também afeta algumas propriedades, alterando de maneira significativa o comportamento de líquidos.

Sobre os líquidos:

- I - À medida que aumentamos a temperatura, aumenta o movimento das moléculas, tornando os líquidos menos viscosos, pois existem menos interações intermoleculares.
- II - À medida que diminuimos a temperatura, a tensão superficial aumenta, pois as forças molécula-moléculas são facilitadas.
- III - O aumento da pressão dificulta o processo de vaporização, portanto, em pontos mais elevados do globo terrestre, como o Himalaia, é mais difícil ferver água, sendo necessárias temperaturas acima de 100 °C.

Assinale alternativa que apresenta apenas as afirmativas corretas:

- a) I e III apenas.
- b) I e II apenas.
- c) II e III apenas.
- d) I apenas.
- e) III apenas.

3. As interações intermoleculares ocorrem tanto em moléculas polares quanto apolares. Elas são responsáveis por inúmeras propriedades dos líquidos e isso explica diversos comportamentos, mas também torna uma descrição precisa dos líquidos mais difícil.

Sobre as interações intermoleculares, a alternativa que contém alguns dos tipos de interação da mais fraca para a mais forte é:

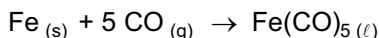
- a) Dipolo-dipolo, íon-dipolo, induzido-dipolo.
- b) London, ligação de hidrogênio, íon-dipolo.
- c) Íon-íon, London, ligação de hidrogênio.
- d) London, íon-dipolo, ligação de hidrogênio.
- e) Ligação de hidrogênio, London, íon-dipolo.

Seção 3.3

Sólidos

Diálogo aberto

Você está responsável pela implementação de um processo de obtenção do pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em uma indústria. No primeiro passo, você decidiu realizar a obtenção do composto em uma escala teste para ser posteriormente levada para planta industrial. A reação para formação do pentacarbonilo de ferro, descrita a seguir, ocorre à elevada pressão e a 200 °C.



Até agora você dimensionou o reator, a quantidade de CO para que a pressão necessária fosse obtida e como remover o produto obtido. Ao realizar o procedimento, você observou um rendimento muito abaixo do esperado e após revisar todos os passos não conseguiu pensar em outro problema senão a qualidade de um dos reagentes: o ferro. Seu gestor pediu que realizasse uma análise simples na matéria-prima que fosse capaz de determinar que o ferro utilizado estava puro. Como você pode fazer isso de uma forma rápida e simples?

O ferro é um sólido metálico, como tal, ele se organiza de uma maneira bem definida. Nesta seção, veremos como os sólidos se organizam e como podemos usar estas propriedades para analisarmos a amostra de ferro utilizada no processo industrial.

Não pode faltar

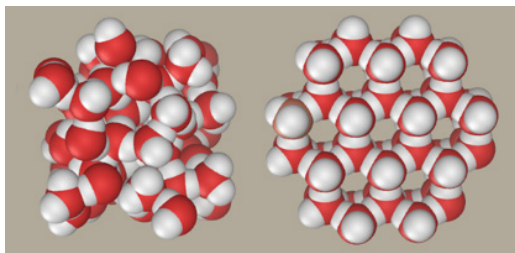
Até agora, você estudou compostos nos estados gasoso e líquido, ou seja, compostos com possibilidade de movimento das moléculas. Quando você reduz a temperatura até o ponto de as moléculas terem energia cinética tão baixa que não “escapam” dos seus vizinhos, você obtém um composto na sua forma sólida. Esta temperatura varia de molécula para molécula, por exemplo, a água é sólida a temperaturas abaixo de 0 °C, já o alumínio é sólido até aproximadamente 660 °C.

A natureza dos sólidos (metálicos, iônicos ou moleculares) define suas características físico-químicas. Um **sólido cristalino** é aquele em que os átomos, íons ou moléculas se encontram em um arranjo ordenado, já um **sólido amorfo**, é aquele que não apresenta nenhum tipo de organização periódica ou regular dos constituintes do sólido. As **faces** de um sólido cristalino são comumente planas, com ângulos bem definidos entre si. Já um sólido amorfo só apresenta uma face definida se for moldado ou cortado. Um mesmo composto pode ser encontrado como um cristal ou um sólido amorfo, dependendo do processo de obtenção, sendo estas formas conhecidas como alotrópicas. Um exemplo disso é o óxido de silício (SiO_2) que pode ser encontrado como o cristal quartzo ou na forma amorfa como no vidro.

Os sólidos cristalinos são classificados de acordo com o tipo de ligação que mantém a conectividade dos seus constituintes: **moleculares, reticulares, metálicos** ou **iônicos**.

1) Sólidos moleculares: moléculas covalentes que se mantêm próximas devido às interações intermoleculares. Suas características dependerão destas interações. Como elas apresentam baixa grandeza de força, sólidos moleculares apresentam pontos de fusão baixos. Para a água, a 0 °C, o sólido apresenta ligações de hidrogênio, mesmo tipo de interação da sacarose. Como estas interações são fortes, as moléculas são bastante duras. Você deve notar que, apesar de apresentarem o mesmo tipo de interação intermolecular, os compostos apresentam pontos de fusão bem diferentes, sendo que a glicose se decompõe antes de fundir, a uma temperatura de 185 °C. Estes sólidos podem ser cristalinos ou amorfos, e a graxa de silicone é um exemplo de sólido amorfo. Comumente, os sólidos moleculares são mais densos que os líquidos, sendo a água uma exceção, devido à formação mais rígida de ligações de hidrogênio (Figura 3.14).

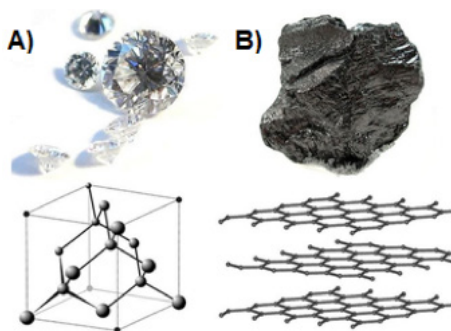
Figura 3.14 | Água líquida e água sólida



Fonte: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Liquid-water-and-ice.png>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

2) Sólidos reticulares: os átomos em sólidos reticulares são ligados a seus vizinhos por ligações covalentes fortes, formando uma rede que se estende ao longo do sólido e, por isso, são duros e rígidos, com elevados pontos de fusão e insolubilidade em água. Assim como o óxido de silício, o carbono também apresenta duas formas alótropas, ou seja, são o mesmo elemento que difere na maneira como os átomos se conectam. No diamante, os átomos de carbono se ligam a outros quatro átomos de carbono, enquanto na grafita, o átomo de carbono se liga a outros três átomos, em moléculas planas (Figura 3.15).

Figura 3.15 | Carbono diamante (A) e grafita (B)



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diamond_and_graphite2.jpg>. Acesso em: 20 fev. 2017.

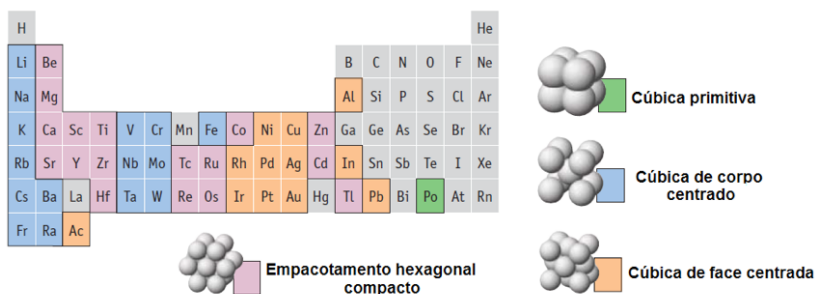


Assimile

As interações intermoleculares também definem as propriedades dos sólidos. Sólidos unidos por interações intermoleculares fortes apresentam elevados pontos de fusão e ebulição.

3) Sólidos metálicos: como foi visto na Seção 1.3, átomos de elementos metálicos mantêm seus cátions unidos por um mar de elétrons. Sódio metálico são cátions Na^+ em um mar de elétrons, caracterizando a ligação metálica. Metais são maleáveis, dúcteis, lustrosos, bons condutores térmicos e elétricos. Grande parte destas características pode ser explicada pela maneira como os cátions se organizam. Eles adotam uma **estrutura de empacotamento compacta**, ocorrendo o empilhamento de cátions, deixando sempre o menor espaço vazio entre estes. A Figura 3.16 apresenta os diferentes tipos de empacotamento que os átomos adotam.

Figura 3.16 | Empacotamento adotado pelos metais



Fonte: adaptada de Kotz et al (2014, p. 544).



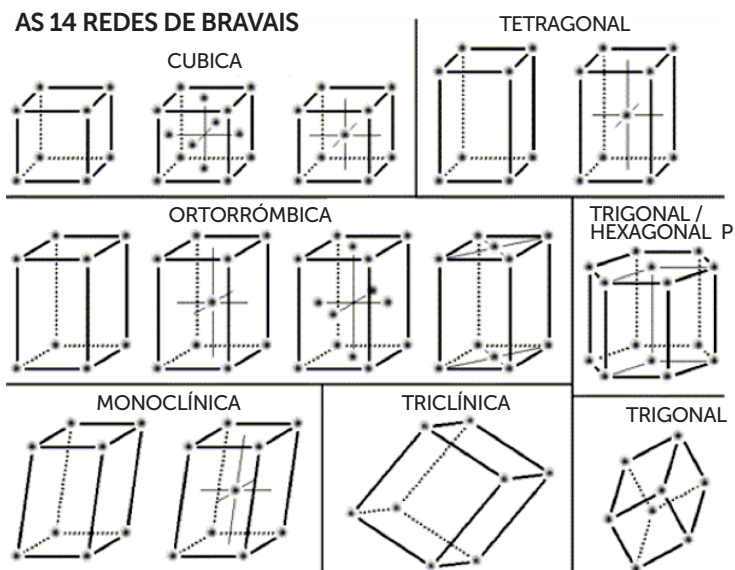
Pesquise mais

O empacotamento hexagonal consiste em alterarmos três camadas de modo que na primeira camada as esferas ficam no centro do hexágono formado por outras esferas. A segunda camada fica nos espaços vazios entre os átomos (de modo que ocupem o menor espaço). Uma terceira camada fica alinhada com a primeira. Cada átomo fica cercado por outros 12 átomos, sendo denominado como número de coordenação. Você pode aprender mais sobre este padrão de empacotamento, lendo a página 186 do capítulo *Líquidos e sólidos*.

ATKINS, P.; Jones, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. cap. 5. p. 171-204.

A menor unidade de repetição em um sólido cristalino é chamada de **cela unitária** (ou célula unitária). Ela se repete ao longo do sólido metálico cristalino, sendo que o formato da célula unitária depende da relação entre os ângulos (α , β e γ) e as arestas (a, b e c). A relação entre ângulos e arestas leva a 14 padrões básicos, denominados **retículos de Bravais** (Figura 3.17). Quando os átomos ocupam as posições dos vértices, dizemos que o arranjo é uma **cela simples ou primitiva (s)**. Quando existe um átomo no centro da célula unitária, o arranjo é chamado de **cela corpo centrado (cc)**, quando eles estão nos vértices e em cada face, é chamado de **cela face centrado (fc)**, temos, ainda, uma situação em que os átomos estão em duas faces opostas.

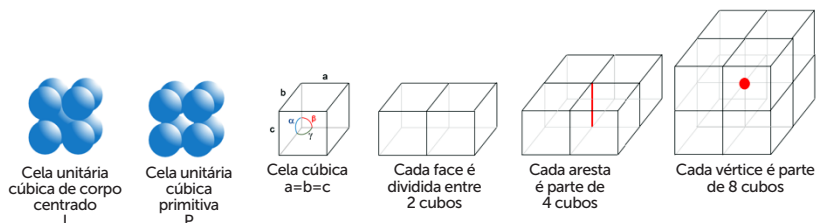
Figura 3.17 | Retículos de Bravais



Fonte: adaptada de <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f4/Redes_de_Bravais.png>. Acesso em: 22 fev. 2017.

A Figura 3.18 mostra uma célula unitária cúbica, em que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Nela você pode evidenciar a divisão entre as faces, arestas e vértices entre os cubos. Para celas cúbicas, as abreviações são cs (cúbica simples), ccc (cúbica de corpo centrado) e cfc (cúbica de face centrada).

Figura 3.18 | Cella unitária cúbica simples (cs), cúbica de corpo centrado (ccc) e agrupamento de celas unitárias



Fonte: adaptada de Kotz et al (2014, p. 543).

Esta análise permite identificar a quantidade de átomos em uma cela. Os átomos que estão no vértice são divididos entre oito celas, portanto, temos $1/8$ de átomo para cada vértice. Em uma cela cúbica simples (**cs**), teremos $1/8$ de átomo por vértice, sendo oito vértices, no total teremos um átomo por cela. Os átomos que estão no centro em uma cela cúbica de corpo centrado (**ccc**) contam inteiramente para uma cela, somando aos **$1/8$ átomo $\times$ 8** dos vértices, uma cela cúbica de corpo centrado tem dois átomos por cela. Já os átomos que estão em uma face são divididos entre duas celas, portanto, soma-se $1/2$ de átomos para cada cela. Com isso, numa cela cúbica de face centrada (**cfc**), temos os **$1/8$ átomos $\times$ 8** dos vértices e **$1/2$ átomo** multiplicado por seis faces do cubo, resultando em um átomo dos vértices e três átomos das faces, totalizando quatro átomos. Para uma cela com átomos centrados em duas faces você conta um átomo dos vértices e duas faces com $1/2$ átomo cada face, tendo mais um átomo, somando dois átomos no total. A massa total de uma cela será o número de átomos que a compõe, multiplicando a massa molar do elemento.

O empacotamento adotado pelos átomos garante que estes se organizem utilizando o menor espaço possível, entretanto, existem alguns espaços vazios, os buracos. É possível calcular a fração do espaço ocupado pelos átomos, chamado de **fator de empacotamento atômico**, na cela cúbica através do volume do cubo e do volume dos átomos.



Exemplificando

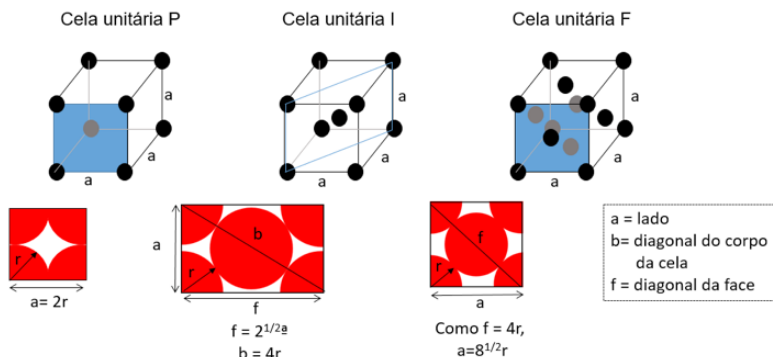
Para uma cela unitária cúbica de face centrada, como vimos anteriormente, temos o total de quatro átomos. A diagonal da face pode ser calculada como sendo $4 \times$ raio do átomo. Aplicando teorema de Pitágoras sabemos que $a^2 + a^2 = (4r)^2$, ou seja, $a = 8^{1/2}r$. O cubo terá um volume $a^3 = 8^{3/2}r^3$. Já o volume de uma esfera é dado por $\frac{4}{3}\pi r^3$, como temos quatro átomos, o volume deles será de $\frac{16}{3}\pi r^3$. Para encontrar o fator de empacotamento atômico precisamos dividir o volume das esferas pelo volume total:

$$\text{Fator de empacotamento atômico} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0,74$$

Diferentes celas possuem diferentes frações ocupadas. Qual é a mais eficiente?

Utilizando a técnica de raio-X, você consegue determinar qual o arranjo que o metal adota, entretanto, pode utilizar a densidade de um elemento e calcular qual o arranjo mais provável, utilizando as relações apresentadas na Figura 3.19. Isso somente é possível, pois a densidade é uma propriedade intrínseca, ou seja, não depende do tamanho de amostra, sendo a mesma para uma célula unitária ou uma amostra macroscópica do sólido.

Figura 3.19 | Celas unitárias cúbicas e relações entre raios atômicos e tamanho das celas



Fonte: adaptada de Atkins e Jones (2009, p. 190).



Exemplificando

Você precisa lembrar que a densidade é dada por $d = \frac{m}{v}$.

Para um cubo o volume é dado por a^3 , sendo que para uma cela cúbica de face centrada temos as relações descritas na Figura 3.19: $a = 8^{1/2}r$.

A massa corresponde à massa da cela, e deve ser calculada a massa de cada átomo, multiplicada pelo número de átomos que a cela possui.

Para a cela de face centrada, temos quatro átomos, portanto, a massa m é dada por $m = 4 \times \frac{MM}{N_A}$, sendo MM a massa molar e N_A o número de Avogadro.

A densidade será dada por $d = \frac{4MM / N_A}{(8^{1/2}r)^3} = \frac{4 MM}{8^{3/2}N_A r^3}$.

Para o átomo de cobre com raio de 128 pm e massa molar de 63,55g/mol, teremos:

$$d = \frac{4 \times 63,55 \text{ g/mol}}{8^{3/2} \cdot 6,022 \times 10^{23} \text{ mol} \cdot (1,28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8,90 \text{ g/cm}^3$$

Este valor é bem próximo ao valor da densidade de uma amostra real de cobre $8,93 \text{ g/cm}^3$, indicando, assim, que este é o provável arranjo do cobre (confira na Figura 3.16).



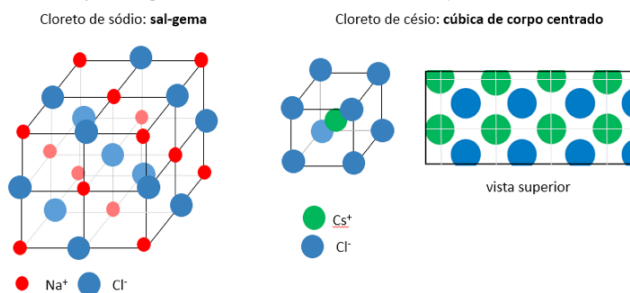
Reflita

O número de coordenação de um sólido diz respeito à quantidade de átomos vizinhos. Quanto maior este número, melhor será o empacotamento. Um empacotamento hexagonal e um empacotamento cúbico de face centrada apresentam o maior número de coordenação para os metais: 12. Pelo método da densidade, é possível diferenciar entre um ou outro empacotamento? O que faz um composto adotar um ou outro empacotamento?

4) Sólidos iônicos: como vimos na Unidade 2, compostos iônicos são constituídos por íons, conectados por interações eletrostáticas. Os sólidos iônicos são duros, quebradiços, com elevados pontos de fusão e, quando solúveis em água, são bons condutores elétricos. Assim como nos sólidos metálicos, os sólidos iônicos se organizam em retículos cristalinos, sendo a cela unitária a menor unidade organizacional repetida no sólido. A diferença entre os compostos iônicos e metálicos é que nos compostos iônicos dois átomos de tamanhos diferentes se organizam na cela.

O empacotamento do NaCl é chamado de sal-gema, e se assemelha a um arranjo cúbico de corpo centrado, porém expandido, evitando que íons de mesma carga se repilam. Já o cloreto de cézio se compacta como uma cela cúbica de corpo centrado. Nos dois casos, a proporção entre os íons é 1:1, lembre-se de que os átomos do vértice são divididos entre oito celas, enquanto os das faces são divididos entre duas. Os dois arranjos estão descritos na Figura 3.20.

Figura 3.20 | Arranjo sal-gema do NaCl e cúbico de corpo centrado do CsCl



Fonte: elaborada pela autora.

O número de coordenação para os compostos iônicos é calculado pela proporção de íons de sinal oposto que estão circulando um determinado íon. Para o sal-gema, o número de coordenação dos cátions é idêntico ao dos ânions, ou seja, seis (analise o átomo de cloro no meio do sal-gema da Figura 3.20), sendo descrito como tendo coordenação-(6,6), em que o primeiro número corresponde à coordenação do cátion e o segundo à coordenação do ânion. Esta mesma estrutura você irá observar no Kbr, AgCl, RbI e CaO. Para o cloreto de cézio, o número de coordenação é (8,8).

Para você determinar qual é o arranjo de cada composto iônico você deve calcular a **razão radial** (ρ):

$$\rho = \frac{\text{raio do menor íon}}{\text{raio do maior íon}} = \frac{r_{\text{menor}}}{r_{\text{maior}}}$$

Quando $0,4 < \rho < 0,7$ a estrutura provável é de sal-gema. Para $\rho > 0,7$ um número maior de ânions se ajusta na volta do cátion, como o cloreto de cézio que adota um arranjo cúbico de corpo centrado expandido. Para $\rho < 0,4$ temos cátions muito menores que ânions, sendo um exemplo deste caso uma **estrutura blenda de zinco** (ou esfarelita), encontrada pela primeira vez para o ZnS, apresentando coordenação-(4,4). Você deve ficar atento que embora ρ seja um ótimo indicativo, existem muitas exceções.



Devido à formação de um retículo cristalino, sólidos iônicos tendem a liberar energia em sua formação, esta energia é a energia reticular. Ela mede a força da ligação ion-ion. Você pode aprender mais sobre isso nas páginas 329-332 do capítulo *Ligações e estrutura molecular: conceitos fundamentais*.

KOTZ, J. C.; et al. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. v. 1. São Paulo: Cengage Learning; 2014. cap. 9. p. 324-37.

A transformação do estado sólido para o estado líquido é denominada de **fusão**. Energia deve ser fornecida ao sistema para que as moléculas aumentem sua energia cinética e passem a líquidos, em que esta energia é absorvida como energia térmica na fusão e sua variação é a entalpia de fusão ($\Delta H^\circ_{\text{fusão}}$ em kJ/mol). O processo inverso à fusão é a cristalização e sua energia corresponde a $-\Delta H^\circ_{\text{fusão}}$ ou seja, a energia é liberada no processo.

O ponto de fusão corresponde à temperatura em que ocorre a passagem de um sólido para um líquido. Baixos pontos de fusão correspondem a entalpias de fusão menores, assim como pontos de fusão elevados indicam entalpias de fusão elevadas.

O ponto de fusão de uma substância fornece diversas informações sobre ela. Sólidos cristalinos puros apresentam ponto de fusão bem definidos, sendo usualmente utilizado como dado de caracterização de um composto. Já sólidos amorfos fundem ao longo de uma faixa de temperatura, como é o caso do vidro. Lembre-se de que sólidos amorfos não apresentam organização molecular repetida.

Além de dados sobre a pureza, como no ponto de ebulição, a temperatura em que uma amostra funde revela dados sobre as forças intermoleculares. Compostos que se mantêm unidos por interações fortes, como os sólidos iônicos, apresentam pontos de fusão maiores que compostos moleculares (interações eletrostáticas são mais fortes que as forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio). À medida que ocorre o aumento da massa molecular em uma série de compostos, o ponto de fusão também aumenta, devido as forças de London serem mais fortes em moléculas maiores. Em sólidos iônicos, quanto menor o tamanho do íon ou maior sua carga, maior será a interação eletrostática, portanto, maior o ponto de fusão. Isso pode ser observado na

série de sais NaF (996 °C), NaCl (801 °C), NaBr (747 °C) e NaI (660 °C). Para os sólidos metálicos, alguns como o mercúrio (PF -36 °C), são líquidos a temperatura ambiente, já outros como o tungstênio (1908 °C) são sólidos a temperaturas bem elevadas. Estas características definem muito suas aplicações.

Alguns compostos podem passar diretamente da fase sólida para a fase gasosa em um processo conhecido como **sublimação**, esta energia deve ser fornecida para o sistema ($\Delta H^{\circ}_{\text{sublimação}}$).



Exemplificando

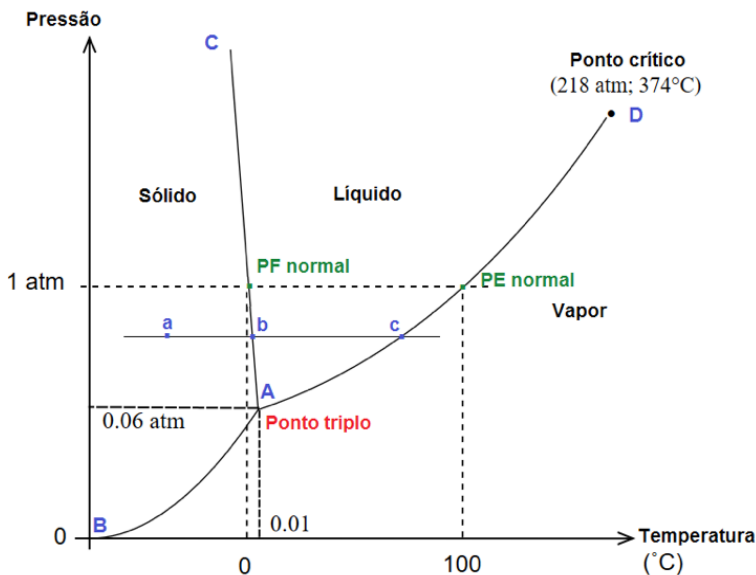
O iodo é um excelente exemplo deste processo. Você pode observá-lo no link disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Qwdz-Cu9o7nQ>>. Acesso em: 23 fev. 2017.

Como mencionamos no início de nosso estudo desta unidade, as condições de temperatura e pressão definem se um composto será sólido, líquido ou gasoso, e em algumas condições, mais de um estado pode coexistir. Podemos representar todas estas informações em um único gráfico chamado de **diagrama de fases**.

A partir de um diagrama de fases você consegue obter informações sobre qual será o estado da matéria em diferentes temperaturas e pressões. Para a água, o diagrama de fases está descrito na Figura 3.21. As curvas A-B, A-C e A-D demarcam o equilíbrio entre as fases. Note que a inclinação da reta A-C é negativa e isso pode ser explicado pelo fato do gelo apresentar maior volume que a água. A pressões maiores, a água apresenta uma maior tendência a ser líquida, pois ocupa menos volume que sólida, logo, precisamos de uma temperatura ligeiramente maior para realizar a fusão.

Note que em combinações de pressão e temperatura que fiquem entre as linhas A-C e A-D, você terá água líquida (por exemplo pressão ambiente de 1 atm e temperatura de 25 °C). Seguindo esta análise, o ponto **a** determina uma condição em que a água está na forma sólida. Ao aumentarmos a temperatura, mantendo a pressão constante, chegaremos até o ponto **b**, em que há equilíbrio entre as fases sólida e líquida, seguindo o aumento da temperatura, chegamos a uma condição em que a água como um líquido até o ponto **c**, no qual ocorre a passagem para a fase gasosa e, a partir deste ponto, em qualquer temperatura a água será um gás.

Figura 3.21 | Diagrama de fases da água



Fonte: adaptada de <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/12/Diag_phase_eau.svg>. Acesso em: 23 fev. 2017.

Neste diagrama, cabe ressaltar ainda que o ponto de fusão e ebulição normais (pressão ao nível do mar) são as temperaturas em que a água muda de fase (fusão e evaporação, respectivamente). O ponto triplo é aquele em que as três fases estão em equilíbrio e ponto crítico define que a partir dali, não há mais separação entre as fases líquida e vapor.

Sem medo de errar

Como responsável pela implementação de um processo de obtenção do pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em uma indústria, você realizou um teste em escala piloto, agindo de maneira bastante prudente. Após analisar a reação $\text{Fe}_{(s)} + 5 \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_{5(l)}$ e o processo, não identificou nenhum erro que pudesse ser responsável pelo problema de rendimento. Além de encaminhar as amostras para o laboratório, seu gestor pediu que você pensasse em uma maneira simples e eficiente de indicar se o ferro estava puro ou não. Enquanto você encaminhava as amostras ao laboratório de análise, começou a pensar o que mais poderia ser feito, assim poderia contornar o problema com nova matéria-prima.

Nesta seção, vimos que a densidade é uma propriedade intrínseca da matéria, ou seja, independe do tamanho da amostra, e pode ser calculada a partir de dados do tipo de empacotamento do metal. Na Figura 3.16 você pôde procurar o ferro e verificar que seu arranjo é cúbico de corpo centrado. Para um cubo, deve lembrar que o volume é dado por a^3 , sendo que para este empacotamento, como mostrado na Figura 3.19, deve usar como guia a diagonal do corpo da cela (b), pois é onde os átomos se tocam. Para encontrar a aresta, você deve utilizar o teorema de Pitágoras ($a^2 + f^2 = b^2 = (4r)^2$) que também diz que $f^2 = 2a^2$ e, portanto, $a^2 + f^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$. Sabemos, então, que $3a^2 = (4r)^2$, sendo $a = 4r / \sqrt{3}$.

Para encontrarmos a massa, devemos verificar a massa molar do ferro, que é 55,84 g/mol. Este arranjo encerra dois átomos, então, teremos a densidade (m/v) dada por $d = \frac{2 \cdot MM / N_A}{(4r/3^{1/2})^3} = \frac{2 \cdot MM}{64/3^{3/2} \cdot N_A \cdot r^3} = \frac{3^{3/2} \cdot MM}{32 \cdot N_A \cdot r^3}$.

Você deve recorrer novamente a uma tabela atômica ou livros texto e procurar o raio do ferro, que é 126 pm ($1,26 \times 10^{-8}$ cm).

Dessa forma, você terá a densidade dada por:

$$d = \frac{3^{3/2} \cdot 55,85 \text{ g/mol}}{32 \cdot 6,022 \times 10^{23} \text{ mol} \cdot (1,26 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 7,53 \text{ g/cm}^3.$$

Esta é uma aproximação para a densidade.

Agora faz-se necessário determinar a densidade de uma amostra de ferro que foi utilizada em sua reação. Este procedimento é simples, você deve unicamente utilizar um recipiente graduado, como uma proveta, por exemplo, pesar uma amostra de ferro e colocá-la na proveta com água, a variação do volume da água corresponde ao volume do objeto. Como você teve a massa pesada no início do processo você consegue calcular a densidade da amostra.

Você selecionou uma amostra de 2,47 gramas e verificou que o volume desta amostra é de 2,8 cm³. Com isso, a densidade de sua amostra será de $d = \frac{2,47 \text{ g}}{2,8 \text{ cm}^3} = 0,882 \text{ g/cm}^3$. Um valor bem diferente do esperado, você criou um alerta sobre a qualidade desta matéria-prima.

Enquanto aguardava a confirmação do laboratório, foi ao estoque e pesquisou se havia outro lote de ferro metálico. Você, então, pôde repetir o processo e obter a reação em um rendimento bem melhor que o anterior, sendo necessário apenas pequenos ajustes.

Após o resultado da reação, a análise laboratorial chegou, confirmando suas suspeitas de contaminação. Seu gestor ficou bastante satisfeito com sua pró-atividade e conhecimentos básicos.

Avançando na prática

Desenvolvendo matérias utilizando conceitos básicos

Descrição da situação-problema

Você foi contratado para trabalhar em uma empresa que estava entrando no ramo de pesquisa de novos materiais. Seu primeiro desafio foi selecionar qual metal pode ser utilizado em um projeto de obtenção de novas ligas com alta densidade, que deverão ser aplicadas na construção de equipamentos ultra resistentes. A ideia central desta pesquisa é encontrar um metal com fator de empacotamento atômico baixo, sinalizando que existem muitos espaços entre os átomos que poderão ser preenchidos por outros elementos. Quais metais você indica para iniciarem os testes?

Resolução da situação-problema

Um dos caminhos é consultar tabelas de densidade de todos os metais, porém você pode resolver isso de uma maneira muito mais interessante. Você pode indicar um grupo de metais de acordo com seus empacotamentos. Para justificar sua resposta, pode calcular o fator de empacotamento atômico para cada tipo de empacotamento. Para isso, deve dividir o volume da esfera pelo volume da cela unitária. Vamos realizar o cálculo para duas celas cúbicas, pois os metais mais interessantes para a pesquisa apresentam, ou arranjo cúbico de face centrada ou, cúbico de corpo centrado.

1) Para cela unitária cúbica de face centrada: como vimos, nesta cela temos o total de quatro átomos e pelo teorema de Pitágoras sabemos que $a = 8^{1/2}r$. Logo, o volume do cubo será dado por $a^3 = 8^{3/2}r$. O volume da esfera é $\frac{4}{3}\pi r^3$, como temos quatro átomos, o volume será de $\frac{16}{3}\pi r^3$. Com isso:

$$\text{Fator de empacotamento atômico} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0,74.$$

2) Para a cela unitária de corpo centrado, como vimos, temos dois átomos (um do centro e um somando os vértices). A aresta deste cubo,

como descrito, é dada por $a = 4r / \sqrt{3}$, sendo então o volume do cubo $a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64r^3}{(\sqrt{3})^3}$. O volume da esfera é $\frac{4}{3}\pi r^3$ multiplicado pelo número de átomos (2) e assim temos:

$$\text{Fator de empacotamento atômico} = \frac{(8/3)\pi r^3}{(64/3^{3/2})r^3} = \frac{8 \cdot 3^{3/2} \pi}{64 \cdot 3} = 0,68.$$

Com isso, você conclui que os metais com empacotamento cúbico de corpo centrado têm mais espaços vazios. Pela Figura 3.16, são eles: ferro, cromo, vanádio, nióbio, tântalo, molibdênio, tungstênio. Você nem listou os elementos do grupo 1 e 2, pois sua elevada reatividade frente à água não permite que sejam utilizados nesta pesquisa.

Faça valer a pena

1. Quando você reduz a temperatura até o ponto em que as moléculas obtenham energia cinética tão baixa que não “escapam” dos seus vizinhos, você obtém um composto na sua forma sólida. Esta temperatura varia de molécula para molécula, por exemplo, a água é sólida a temperaturas abaixo de 0 °C, já o alumínio é sólido até aproximadamente 660 °C. Sobre os sólidos podemos dizer:

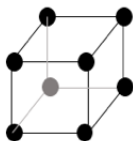
- I - Em um sólido cristalino não há um arranjo ordenado entre as moléculas, oposto do encontrado para sólidos amorfos.
- II - A natureza de um sólido define suas propriedades físicas.
- III - Um mesmo composto pode ser encontrado como um cristal ou um sólido amorfo, dependendo muitas vezes das condições de solidificação, sendo estas formas conhecidas como alotrópicas.

Está(ão) correta(s):

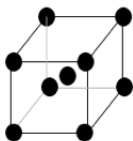
- a) Apenas I.
 - b) Apenas II.
 - c) Apenas III.
 - d) Apenas I e II.
 - e) Apenas II e III.
2. A menor unidade de repetição em um sólido cristalino é chamada de **cela unitária** (ou célula unitária). Ela se repete ao longo do sólido metálico cristalino, sendo que o formato da célula unitária depende da relação entre os ângulos (α , β e γ) e as arestas (a, b e c). As celas cúbicas mais comuns são conhecidas como simples, de corpo centrado e de face centrada.

Figura 3.22 | Empacotamentos cúbicos

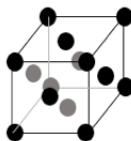
Cela cúbica primitiva



Cela cúbica de corpo centrado



Cela cúbica de face centrada



Fonte: elaborada pela autora.

A alternativa que contém os números de átomos que compõem as células cúbicas simples (cs), de corpo centrado (ccc) e face centrada (cf) é:

- a) $P = 1$, $I = 2$ e $F = 4$.
 - b) $P = 4$, $I = 5$ e $F = 4$.
 - c) $P = 8$, $I = 9$ e $F = 10$.
 - d) $P = 2$, $I = 3$ e $F = 4$.
 - e) $P = 7$, $I = 8$ e $F = 9$.
- 3.** As condições de temperatura e pressão definem se um composto será sólido, líquido ou gasoso e, em algumas condições, mais de um estado pode coexistir. Podemos representar todas estas informações em um único gráfico chamado **diagrama de fases**.

Com relação ao ponto de fusão de sólidos, é correto afirmar que:

- a) Sólidos cristalinos puros não apresentam faixa bem definida de fusão.
- b) Quanto maior o ponto de fusão, menor a entalpia de fusão.
- c) Quanto maiores as interações intermoleculares em sólidos, maiores os pontos de fusão.
- d) Quanto menores as interações intermoleculares em um sólido, maiores os pontos de fusão.
- e) Sólidos amorfos não fundem, apenas sublimam.

Referências

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química** - questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M. **Química medicinal**: as bases moleculares da ação dos fármacos. 2. ed. Porto Alegre: Artmed; 2008.

BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Química Geral Aplicada à Engenharia**. Tradução da 3. ed. São Paulo: Cengage Learning; 2016.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. 2010.

KOTZ, J. C.; et al. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. v. 1. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

_____. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. v. 2. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. de A. **Química geral e fundamentos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007.

Química orgânica - grupos funcionais

Convite ao estudo

As moléculas constituídas por carbono estão no centro do desenvolvimento de nossa sociedade. Nas roupas que usamos, em produtos aplicados na agricultura, ou na indústria alimentícia, ou ainda na indústria farmacêutica. Devido à sua importância, devemos conhecer as principais características das moléculas orgânicas. O que define estas propriedades? Esta resposta é simples: as funções orgânicas. Nesta unidade, você será apresentado a diferentes grupos funcionais de moléculas orgânicas e entenderá como elas são constituídas.

Após nosso estudo, você estará mais capacitado para identificar e reconhecer fenômenos químicos, reações e suas aplicações no dia a dia. Ao final da disciplina, terá os principais conhecimentos da química geral, estando apto para atuar e desenvolver os demais ramos da química.

Nesta unidade, você se colocará na posição de um estagiário em um laboratório de pesquisa e desenvolvimento em uma indústria de obtenção de pesticidas. Em sua função, você deve ser capaz de escolher solventes adequados para um processo químico, utilizar as propriedades das moléculas orgânicas para recuperar compostos de grande valor agregado e, ainda, tomar decisões sobre as condições reacionais em uma das etapas do desenvolvimento de novas moléculas com atividade pesticida. Como reconhecer estruturas de moléculas orgânicas? Como relacionar suas estruturas com suas propriedades? Como saber as condições reacionais que podem ser empregadas em determinada transformação? Com esta unidade da disciplina, você conseguirá as respostas para estas perguntas, atingindo seus objetivos.

Vamos lá!

Seção 4.1

Hidrocarbonetos e compostos aromáticos

Diálogo aberto

Você está trabalhando como estagiário em uma indústria de obtenção de compostos pesticidas. Inicialmente, atuando no setor de pesquisa e desenvolvimento, seu gestor solicitou que você fizesse um levantamento de quais compostos poderiam ser utilizados como solventes em uma reação envolvendo moléculas apolares. Moléculas apolares apresentam apenas interações intermoleculares do tipo London. Com isso, você logo pensou em moléculas também apolares. Entre as funções orgânicas, você irá notar que além dos átomos que compõem a molécula, a organização deles influencia nesta característica de polaridade.

Com esta ideia na cabeça, você foi ao almoxarifado da empresa e solicitou ao responsável as moléculas apolares que haviam em grande quantidade. Ele te passou nove moléculas compostas apenas por carbonos. Por que apenas estas? Todas podem ser utilizadas? Quais os critérios que você deve utilizar em sua escolha?

Os hidrocarbonetos são moléculas orgânicas constituídas por carbono e hidrogênio e divididos em alcanos, alcenos, alcinos e compostos aromáticos. Nos alcenos não aromáticos, a diferença entre eles está além da hibridização dos átomos de carbono. Você verá nesta seção o que é uma hibridização e como ela afeta a estrutura e as propriedades destes compostos. Também estudará as características dos compostos aromáticos e a razão de sua estabilidade.

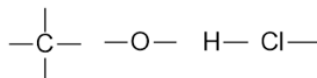
Não pode faltar

A química orgânica consiste no estudo das moléculas compostas por carbono. Esta definição de **August Kekulé** (1829 - 1896) nem sempre descreveu este ramo da química. No final do século XVIII e início do século XIX, acreditava-se que compostos orgânicos deveriam ser obtidos apenas por organismos vivos, o que ficou conhecido como

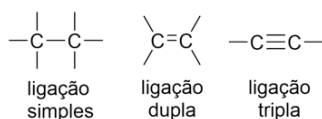
Teoria do vitalismo. A síntese da ureia por Friedrich Wöhler, em 1828, foi um marco para que este pensamento se transformasse.

Um dos fundamentos da química orgânica também foi desenvolvido por Kekulé. Publicações em paralelo com Couper e Butkeroz ficaram conhecidas como Teoria estrutural da química orgânica. Esta teoria diz que:

- 1) Nos compostos orgânicos, átomos tendem a formar um número fixo de ligações, carbono realiza quatro ligações, oxigênio duas, hidrogênio e cloro, uma ligação.



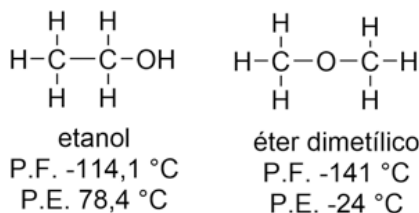
- 2) Um átomo de carbono pode usar um ou mais elétrons de sua camada de valência para formar ligações com outros átomos de carbono.



De maneira geral, moléculas orgânicas são compostos formados por ligações covalentes, combinando átomos de carbono com outros elementos, como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre etc. Compostos formados apenas por carbonos e hidrogênios são chamados de **hidrocarbonetos**, sendo que a presença de diferentes elementos químicos leva a diferentes funções químicas, por exemplo, moléculas contendo grupos OH são chamadas de álcoois, C-O-C éteres, ou COOH ácidos carboxílicos.

A fórmula elementar de um composto orgânico corresponde à menor proporção entre os átomos que descrevem a molécula. Você deve ficar atento que uma mesma fórmula molecular pode descrever dois compostos diferentes, como $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ que descreve o etanol ou o éter dimetilico (Figura 4.1). Por levarem a funções orgânicas diferentes, estes compostos apresentam propriedades diferentes, sendo chamados de **isômeros constitucionais**, neste caso de **função**.

Figura 4.1 | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ - Isômeros constitucionais

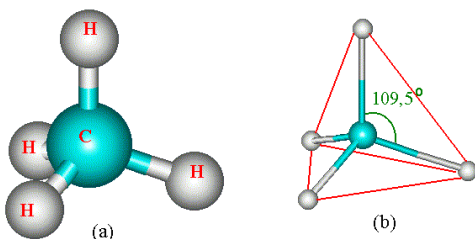


Fonte: elaborada pela autora.

Na Unidade 1, vimos que a camada de valência é responsável por definir quantas ligações cada átomo fará. Os átomos tendem a se ligar covalentemente para completar esta última camada, embora ocorram algumas exceções à regra do octeto. Note que quando mostramos a Teoria estrutural para o carbono, independentemente de ligações simples, duplas ou triplas, sempre quatro ligações são possíveis.

Vamos analisar o hidrocarboneto mais simples, o metano. Ele é composto por um átomo de carbono e quatro átomos de hidrogênio. Em 1874, trabalhos independentes de Van't Hoff e Le Bel descreveram o metano como uma molécula em que os hidrogênios ocupam vértices de um tetraedro, estando o átomo de carbono no centro (Figura 4.2).

Figura 4.2 | Metano e sua estrutura tetraédrica

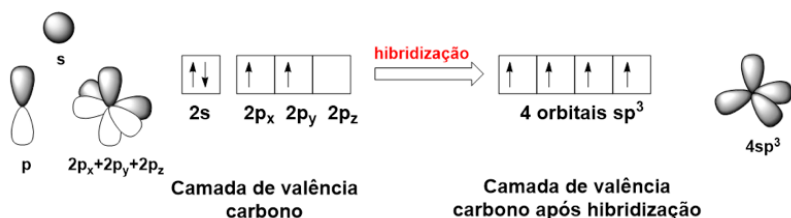


Fonte: <<https://goo.gl/a3ahQ9f>>. Acesso em: 13 mar. 2017.

Desta figura podemos tirar duas informações. Uma delas mostra que os átomos ocupam posições diferentes no espaço e outra que as quatro ligações com os átomos de hidrogênio são idênticas. Você se lembra que a distribuição eletrônica do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$ e que cada ligação covalente é formada pelo compartilhamento de um elétron do carbono com um elétron do outro átomo envolvido na ligação? Como pode o carbono fazer então quatro ligações? Uma explicação para isso ser possível é realizar uma mistura de orbitais, chamada **hibridização**. Para o metano, esta hibridização ocorre ao se misturar o orbital $2s$ com os três orbitais $2p$. O número de orbitais formados deve ser a soma dos orbitais envolvidos, quatro orbitais híbridos. Eles terão um formato entre o esférico do orbital s e o formato de haltere do orbital p . Estes quatro orbitais são chamados sp^3 (Figura 4.3).

Se você considerar que a camada de valência do carbono no metano possui quatro orbitais sp^3 , cada um terá um elétron (Figura 4.3), realizando quatro ligações iguais. Isso explica o metano possuir estrutura tetraédrica, com as quatro ligações C-H idênticas em tamanho e características.

Figura 4.3 | Hibridização sp^3 do carbono



Fonte: elaborada pela autora.



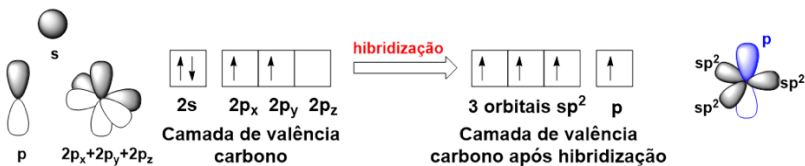
Assimile

A formação de uma ligação covalente ocorre quando há compartilhamento dos elétrons. Este processo se dá pela sobreposição de orbitais dos átomos. No caso do metano, cada orbital sp^3 do carbono irá se sobrepor a um orbital s do hidrogênio, levando à formação do composto CH_4 .

Agora, vamos analisar outra estrutura de um hidrocarboneto, o eteno, de fórmula molecular C_2H_4 . O eteno (ou etileno) possui dois carbonos com geometria trigonal plana ligados por uma ligação dupla, sendo cada um deles ligado a dois hidrogênios. Você já se perguntou como ocorre a formação da ligação dupla? Esta ligação é composta pelo que chamamos de ligação sigma (σ) e outra ligação pi (π). No que estas ligações diferem? Para respondermos a estas questões, precisamos ver um segundo tipo de hibridização, a hibridização sp^2 .

Nesta outra hibridização, o átomo de carbono forma orbitais híbridos utilizando o orbital 2s e apenas dois orbitais 2p (Figura 4.4). O formato dos três orbitais sp^2 formados é mais cilíndrico do que os orbitais sp^3 , atribuímos isso ao fato de que temos uma contribuição maior do orbital s neste caso (33,33 %, enquanto que para sp^3 é 25%). Esta contribuição é chamada de caráter s e quanto maior seu valor, mais esférico o orbital híbrido formado.

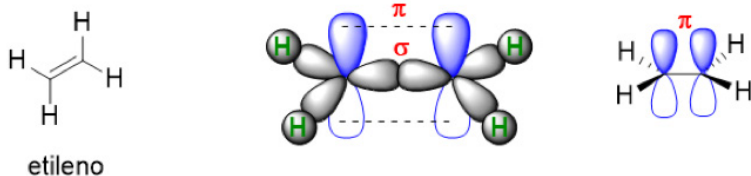
Figura 4.4 | Hibridização sp^2 do carbono



Fonte: elaborada pela autora.

Se você observar o carbono com a hibridização sp^2 , verá que um orbital p permanece intacto. Ao ligar dois carbonos sp^2 , teremos uma sobreposição de orbitais sp^2 perfeita, caracterizando a ligação σ , enquanto os orbitais p ficaram em paralelo, realizando uma ligação π ao se sobrepor lateralmente (Figura 4.5). Com relação ao tamanho de uma ligação σ C sp^2 - C sp^2 , devido ao tamanho do orbital (maior caráter s) ela será menor que uma ligação σ C sp^3 - C sp^3 .

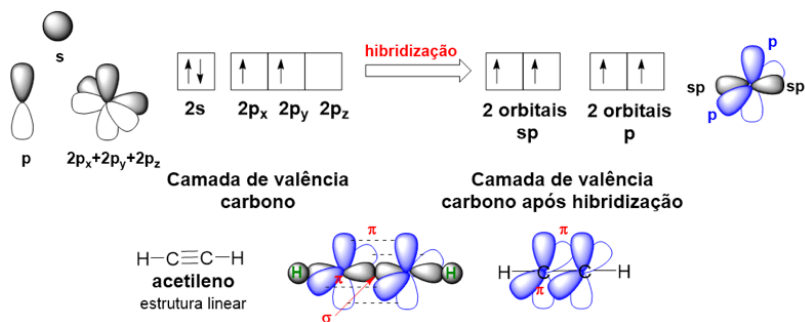
Figura 4.5 | Estrutura do etileno



Fonte: elaborada pela autora.

E se aumentarmos ainda mais o caráter s em um orbital híbrido? Isso é o que ocorre na hibridização sp , em que o caráter s é de 50%. Esta hibridização envolve apenas um orbital $2p$ e um orbital $2s$ (Figura 4.6). Isto é o que ocorre no acetileno (etino), um hidrocarboneto que possui uma ligação σ e duas ligações π , possuindo assim uma ligação tripla. Este orbital é menor que os orbitais sp^2 e sp^3 , sendo assim, a ligação Csp – Csp é menor entre as três ligações dos hidrocarbonetos.

Figura 4.6 | Hibridização e estrutura do acetileno



Fonte: elaborada pela autora.

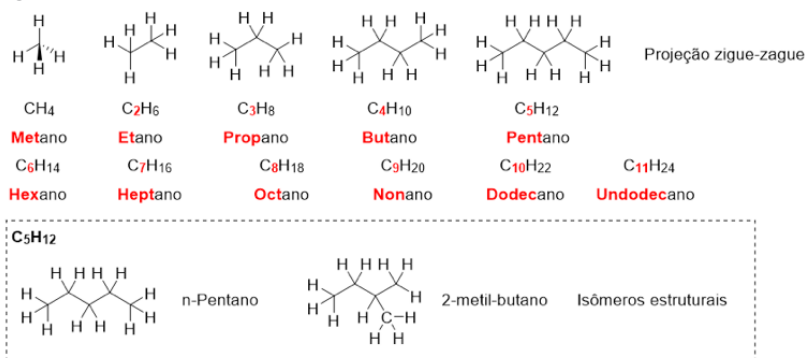


Quando os orbitais atômicos interagem entre si (híbridos ou não), eles deixam de ser uma característica do átomo e passam a ser uma característica da molécula. Com isso, dois orbitais atômicos formam dois orbitais moleculares. Esta é a Teoria do orbital molecular. Você pode ler mais sobre ela nas páginas 23-25 no capítulo O básico: ligação e estrutura molecular. In: SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC; 2012. Cap. 1. vol. 1. p. 2-52. Lembre-se que você possui acesso a este livro em sua área do aluno em Minha Biblioteca.

Os hidrocarbonetos são classificados de acordo com suas ligações em alcanos, alcenos, alcinos e aromáticos. Os **alcanos** apresentam fórmula estrutural C_nH_{2n+2} , possuem apenas ligações simples e cada carbono é tetraédrico (sp^3), ligado a carbonos ou hidrogênios. A principal fonte de hidrocarbonetos é o petróleo, sendo que a gasolina e a querosene são misturas de hidrocarbonetos. Quando puros, estes compostos são incolores (fique atento que a gasolina possui diversos aditivos que lhe dão cor), com odores desagradáveis e insolúveis em água. Esta última característica é devido à baixa polaridade. Todos os hidrocarbonetos queimam na presença de oxigênio e, por isso, são utilizados como combustíveis. Além da reação de combustão, hidrocarbonetos são pouco reativos.

Com relação ao seu estado físico, compostos com até quatro carbonos são gases na temperatura ambiente, enquanto compostos com 5-15 carbonos são líquidos, o hexadecano funde a 18 °C e o heptadecano a 22 °C. Hidrocarbonetos acima deste tamanho são sólidos na temperatura ambiente. Estas características são descritas para compostos lineares, ou seja, começamos a cadeia carbônica com CH_3 e ela se estende com CH_2 até finalizar com CH_3 , sendo o número de átomos de carbonos relacionados com prefixos na nomenclatura (Figura 4.7). Quando temos outras cadeias carbônicas substituindo um dos átomos de H em um CH_2 , chamamos de cadeia ramificada. Na Figura 4.7, vemos que a fórmula C_5H_{10} pode representar o n-pentano (n para denotar que a cadeia é linear) ou o 2- metil-butano, estes também são chamados de **isômeros constitucionais**, neste caso **de cadeia**. Note que a maior cadeia carbônica é responsável por dar o nome ao hidrocarboneto (butano), a posição do substituinte é dada pelo número 2, o nome do substituinte é metila, sendo esta estrutura ramificada.

Figura 4.7 | Alcanos lineares e ramificados: nomenclatura e isomeria



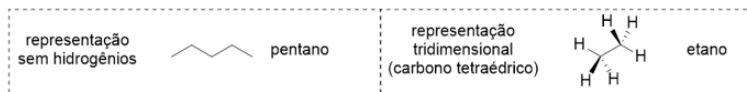
Fonte: elaborada pela autora.



Assimile

As estruturas na Figura 4.7 estão em projeção zigue-zague, mas podemos representar de outras maneiras. Lembre-se que todo carbono sp^3 possui quatro substituintes, portanto, podemos desenhar as moléculas sem desenharmos os hidrogênios para vermos a estrutura mais limpa, mas os hidrogênios ainda estão lá, já que temos apenas os carbonos. Como todo carbono sp^3 é tetraédrico, podemos representar as estruturas tridimensionalmente utilizando cunhas () para indicar que este hidrogênio está para frente e cunhas tracejadas () para indicar que está para trás, ambos com relação ao plano da estrutura.

Figura 4.8 | Outras representações de alcanos



Fonte: elaborada pela autora.

Os alcanos podem ainda ser cíclicos, ou seja, formando um anel. A fórmula C_5H_{10} é um anel de átomos de carbono substituído com dois hidrogênios cada um, sendo denominado ciclopentano. Já a fórmula C_6H_{12} é do ciclohexano, um cicloalcano bastante conhecido e estudado.



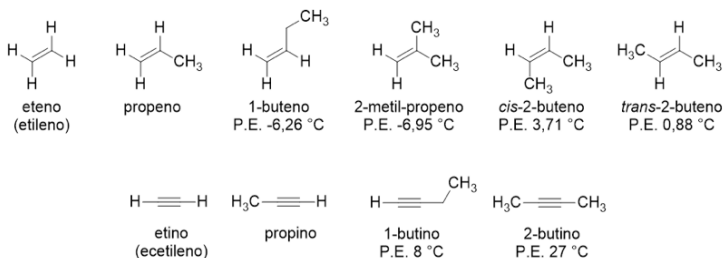
Cicloalcanos são formados por carbonos tetraédricos e, por isso, apresentam uma estrutura tridimensional em que os átomos de carbono tendem a sair do mesmo plano (exceto ciclopropano). O que você espera dos pontos de fusão e ebulição destes compostos com relação aos seus correspondentes de cadeia aberta?



A nomenclatura de compostos orgânicos é baseada em diversas regras e convenções. Por exemplo, um substituinte CH_3 é chamado de substituinte metila. Para saber mais sobre a nomenclatura de moléculas orgânicas, você pode ler o artigo: Rodrigues, J. A. R. Recomendações da IUPAC para a nomenclatura de moléculas orgânicas. **Química Nova na Escola**, [s.l.:s.n] 2001, n. 13, p. 22-28. Você tem acesso ao artigo pelo link: Disponível em: <qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/v13a05.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2017.

Os **alcenos** e **alcinos** possuem instaurações na forma de ligações duplas e triplas, respectivamente. Os alcenos possuem fórmula estrutural C_nH_{2n} , nomeados com o sufixo “eno”. Os mais simples são o eteno e o propileno, a partir daí, devemos indicar a posição da ligação dupla, pois ela afeta as propriedades destes compostos (pontos de fusão e ebulição, solubilidade etc.) (Figura 4.9). Os alcinos possuem fórmula estrutural $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ e são nomeados com o sufixo “ino”, sendo mais simples o etino.

Figura 4.9 | Alcenos e alcinos

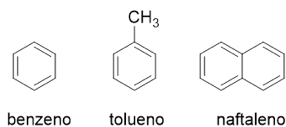


Fonte: elaborada pela autora.

Os alcanos, os alcenos e os alcinos são incolores, sendo que os de baixo peso molecular são gases e os de peso mais elevados são líquidos e sólidos. Também reagem com oxigênio em reações de combustão. Contudo, existe uma diferença entre eles e os alcanos: sua reatividade. A ligação π não é tão forte como a ligação σ , isso você pôde deduzir ao observar as Figuras 4.5 e 4.6. Na ligação σ ocorre a sobreposição de orbitais, enquanto na ligação π ocorre uma interação lateral. Com isso, a dupla ligação pode reagir com diversos compostos, precisando de menos energia para ser quebrada do que a ligação simples.

No entanto, existe uma classe especial de hidrocarbonetos, que embora sejam representados com duplas ligações, não apresentam a mesma reatividade de alcenos. Estes compostos são denominados **compostos aromáticos**. O mais simples é o benzeno, de fórmula C_6H_6 , e quando substituído com uma metila é nomeado tolueno. Note que estes compostos possuem uma nomenclatura bem própria (Figura 4.10).

Figura 4.10 | Alguns compostos aromáticos



Fonte: elaborada pela autora.

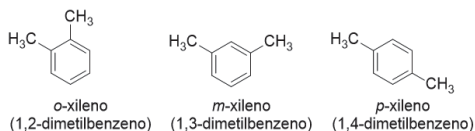


Exemplificando

Como mencionado, a nomenclatura de compostos aromáticos é bem peculiar. Por exemplo, um benzeno dissustituído com duas metilas pode ser chamado de 1,2-dimetil-benzeno ou *o*-xileno.

Orto é o nome dado quando a relação entre os substituintes é 1,2, sendo abreviado por "*o*" (em *itálico*). Para a relação 1,3 se utiliza *meta* (*m*) e para 1,4 se utiliza *para* (*p*) (Figura 4.11).

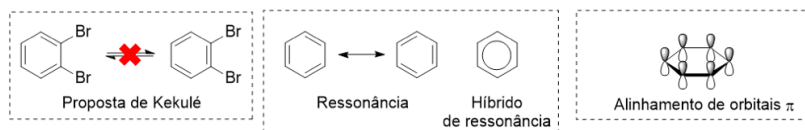
Figura 4.11 | Nomenclaturas para benzenos substituídos



Fonte: elaborada pela autora.

Descoberto em 1825 como subproduto de gás de iluminação, o benzeno chamou a atenção dos químicos da época. Inicialmente descrito por Kekulé como um alceno cíclico com ligações duplas e simples alternadas, em que as duas possíveis estruturas estavam em equilíbrio (Figura 4.12). Entretanto, o benzeno não se comportava como um alceno típico, já que não reagia da mesma forma. Este problema foi solucionado pela elaboração da hipótese de que o benzeno é um híbrido de duas estruturas de ressonância. De fato, passado algum tempo, com técnicas mais modernas, foi observado que o tamanho das seis ligações do anel benzênico era igual para todos, 139 pm, valor entre o comprimento de ligações simples (154 pm) e duplas (134 pm). Em termos de orbitais, esta estabilidade diferenciada do benzeno pode ser explicada pelo fato de que todos os orbitais das duplas ligações estão alinhados, permitindo que os elétrons circulem entre eles. A representação do benzeno está descrita na Figura 4.12.

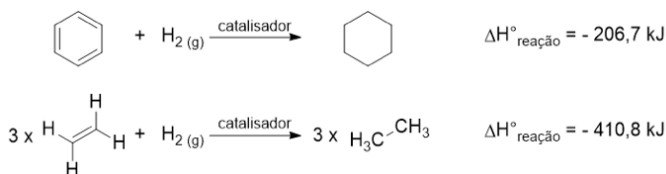
Figura 4.12 | Representações do benzeno



Fonte: elaborada pela autora.

O benzeno é um líquido incolor, sendo que quando substituído pode ser líquido ou sólido (isso nas condições normais de temperatura e pressão). Comporta-se como hidrocarboneto em questão de solubilidade, ou seja, insolúveis em água e solúveis em solventes apolares. São quimicamente estáveis, como mencionado, não reagem como os outros compostos com ligações duplas e triplas. Esta estabilização adicional é atribuída ao efeito de ressonância, uma maneira que ela pode ser avaliada é analisando quanto de energia é liberada pela hidrogenação do benzeno e quanto de energia é liberada pela hidrogenação de três ligações duplas que estiverem isoladas (Figura 4.13). A reação de hidrogenação consiste em adicionar gás hidrogênio (H_2) a ligações duplas e triplas, levando a compostos mais saturados ou com menor número de insaturações. Quanto menos energia é liberada neste processo, mais estável é o composto que está sendo hidrogenado.

Figura 4.13 | Avaliação da estabilização por ressonância utilizando reação de hidrogenação



Fonte: elaborada pela autora.

Sem medo de errar

Como estagiário no setor de pesquisa e desenvolvimento de uma indústria de pesticidas, seu gestor solicitou que você indicasse quais compostos a empresa possuía em estoque e que pudessem ser utilizados como solventes em uma reação de obtenção de um composto intermediário na obtenção de novo pesticida. Como as moléculas envolvidas na reação eram apolares, você logo pensou em utilizar como solvente uma molécula também apolar. Como selecionar moléculas apolares que possam ser utilizadas como solvente? Toda molécula apolar pode ser utilizada? Quais critérios você deve seguir nesta escolha?

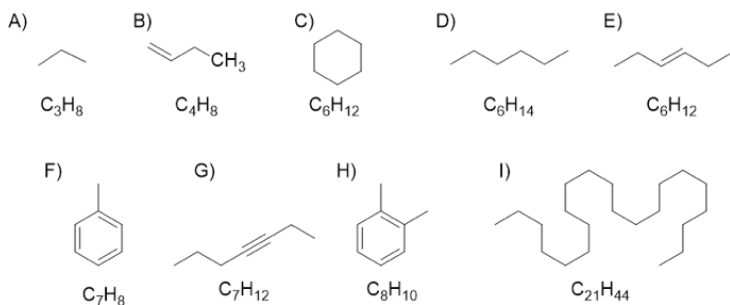
Você aprendeu nesta seção que hidrocarbonetos são moléculas apolares, então, por que não utilizá-los como solventes? Um critério a ser levado em consideração é a estabilidade das moléculas, pois o solvente não deve reagir nas condições de reação empregadas no reator. Como você não tem muitos detalhes sobre o processo empregado, o ideal é que selecione moléculas estáveis. Alcenos e alcinos possuem ligações π e isso os torna reativos, então, não são uma boa escolha.

Com isso, vamos focar nossa decisão entre alcanos, cicloalcanos e compostos aromáticos. O propósito em se utilizar solvente em uma reação é facilitar que as moléculas entrem em contato sem que a reação ocorra de maneira violenta (lembra quando falamos em soluções na Seção 2.3?), portanto, é ideal escolhermos compostos líquidos na temperatura ambiente. Também é preciso investigar a temperatura da reação, pois imagina se você escolhe um composto com ponto de ebulição abaixo da temperatura de reação? Ou ainda um composto com ponto de fulgor baixo e a reação pega fogo,

causando um acidente na planta industrial? Ponto de fulgor ou de inflamação é a menor temperatura em que o composto libera vapor em quantia suficiente para inflamar. Você questionou seu gestor e foi informado que a reação ocorre na temperatura ambiente, isso facilita muito sua busca.

Em uma pesquisa no estoque, você listou nove hidrocarbonetos em quantidade suficiente para serem empregados como solvente (Figura 4.14):

Figura 4.14 | Hidrocarbonetos disponíveis em estoque



Fonte: elaborada pela autora.

Analisando as estruturas, como já mencionado, alcenos e alcinos não servem, eliminando assim as estruturas B, E e G. A estrutura A é um alcano de baixo peso molecular, portanto, também deve ser eliminado, já que é um gás (P.E. $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pelo estado físico à temperatura ambiente, o composto I também é eliminado, pois é sólido (P.F. $40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Devido a seus pontos de ebulição serem elevados, o tolueno (F, P.E. $110,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o xileno (H, $110,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) são compostos que podem ser selecionados, lembre-se que por serem aromáticos, eles são bastante estáveis. Os compostos hexano (C) e ciclohexano (D) são boas escolhas como solventes, seus pontos de ebulição são $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $80,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ciclohexano apresenta maior ponto de fulgor ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) que o hexano ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$), porém são valores muito próximos. Você deve agora pesquisar um pouco sobre a toxicidade destes compostos na literatura, assim você terá uma resposta bem mais completa.

Agora você já tem algumas sugestões para seu gestor, basta aprender mais sobre o processo para fazer a escolha mais correta. Você já pensou em como remover o solvente após a reação? Falamos sobre isso na Seção 4.2.

Octanagem – escolha de combustíveis

Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma fábrica de motores e está desenvolvendo um novo motor bastante potente, com elevada compressão. Sua tarefa é avaliar quais compostos e misturas de combustíveis podem ser utilizados neste motor. Como avaliar hidrocarbonetos utilizados como solventes? Todos os hidrocarbonetos queimam na presença de oxigênio e por isso são utilizados como combustíveis, porém, qualquer hidrocarboneto pode ser utilizado como combustível?

Resolução da situação-problema

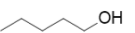
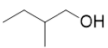
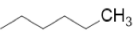
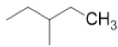
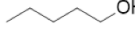
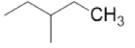
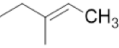
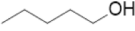
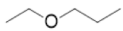
Os compostos utilizados como combustíveis, além de reagirem com oxigênio sofrendo combustão, devem também, não sofrer detonação facilmente. Detonação é um processo em que a energia liberada no local de início de reação se propaga na forma de uma onda de choque. Um padrão utilizado para isso é o índice de octanagem, que nada mais é do que o índice de resistência à detonação. Se uma gasolina possui octanagem 85%, corresponde à mesma resistência de detonação de uma mistura 85% de isoctano (2,2,4-trimetil-pentano) e 15% de heptano. Uma octanagem de 120% corresponde a uma resistência à detonação 20% superior ao isoctano. Quanto mais potente o motor, mais compressões ele exigirá, portanto, mais resistente à ignição espontânea o combustível deverá ser.

Baseado em seus conhecimentos de hidrocarbonetos, você sabe que eles reagem com oxigênio, por isso podem servir como combustíveis. Você verificou, então, diferentes misturas de hidrocarbonetos e testou seus índices de octanagem, obtendo valores de 75%, 98%, 107% e 117 %. Baseado nestes dados, você sugere iniciar os testes com o combustível com 117% de índice de octanagem, pois o motor a ser desenvolvido utiliza alta compressão.

Faça valer a pena

- 1.** De maneira geral, moléculas orgânicas são compostos formados por ligações covalentes, combinando átomos de carbono com outros elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre etc. Compostos formados apenas por carbonos e hidrogênios são chamados de hidrocarbonetos, sendo que a presença de diferentes elementos químicos leva a diferentes funções químicas, como moléculas contendo OH são chamadas de álcoois, C-O-C éteres, ou COOH ácidos carboxílicos.

Uma mesma fórmula molecular pode representar compostos diferentes, inclusive funções orgânicas diferentes. Entre os compostos a seguir, são isômeros constitucionais de função:

- a)  OH e 
- b)  CH₃ e 
- c)  OH e 
- d)  CH₃ e 
- e)  OH e 

- 2.** Os hidrocarbonetos são classificados de acordo com suas ligações em alcanos, alcenos, alcinos e aromáticos. Os alcanos possuem apenas ligações simples, enquanto os alcenos possuem ligações duplas, e os alcinos ligações triplas. Compostos aromáticos possuem duplas ligações, porém não se comportam como os alcenos.

A alternativa que contém os hidrocarbonetos com as hibridizações que caracterizam o composto, e na ordem decrescente de comprimento de ligação C-C é:

- a) alcanos (sp^3) > alcenos (sp^2) > alcinos (sp).
b) alcinos (sp) > alcenos (sp^2) > alcanos (sp^3).
c) alcenos (sp^3) > alcinos (sp^2) > alcanos (sp).
d) alcanos (sp) > alcinos (sp^2) > alcenos (sp^3).
e) alcanos (sp^3) > alcenos (sp) > alcinos (sp^2).

- 3.** Descoberto em 1825 como subproduto de gás de iluminação, o benzeno chamou a atenção dos químicos da época por apresentar uma estabilidade muito superior a outros alcenos.

A estabilidade dos compostos aromáticos pode ser justificada por:

- a) Ser uma estrutura cíclica.
- b) Possuir ligações π .
- c) Ter duas estruturas em equilíbrio químico.
- d) Ser um híbrido de ressonância em que todas as ligações são iguais.
- e) Possuir ligações duplas e simples alternadas.

Seção 4.2

Haletos, álcoois, éteres e aminas

Diálogo aberto

As moléculas orgânicas apresentam diferentes características, de acordo com seu arranjo e composição. Na Seção 4.1 vimos que quando não temos nenhum átomo diferente de carbono e hidrogênio, as moléculas são apolares e suas características estão relacionadas com a hibridização do carbono e a conectividade entre os átomos. O que acontece quando as moléculas têm diferentes átomos como oxigênio e nitrogênio? Quando estes átomos diferentes de carbono estão na cadeia carbônica, passamos a ter diferentes funções com características bem distintas. Nesta seção, falaremos das principais funções contendo oxigênio e nitrogênio que se ligam a átomos de carbono através de ligações simples: álcoois, fenóis, éteres e aminas.

Você está atuando como estagiário em um laboratório de pesquisa e desenvolvimento de uma indústria de pesticidas e conseguiu indicar corretamente quais compostos poderiam ser utilizados como solventes em uma reação envolvendo moléculas apolares. Em uma etapa reacional da rota sintética estudada, alguns produtos de grande valor agregado estavam sendo perdidos, eles sobravam no meio reacional. Isto estava acarretando um gasto excessivo na compra de reagentes. Uma alternativa era conseguir purificar estes compostos e reutilizá-los.

Como você progrediu muito bem na primeira etapa do projeto, seu gestor solicitou que você separasse e purificasse estes compostos de uma mistura obtida após uma reação. Esta mistura era composta por fenol substituído, uma amina e um álcool, que são subprodutos obtidos após purificação de uma reação de obtenção de um éter. Sua limitação está na estabilidade dos compostos envolvidos, que não podem ser aquecidos por sofrerem decomposição.

Qual a diferença entre um fenol e um álcool comum? Quais as características das aminas? No que estes compostos diferem? Isso

você irá aprender quando começarmos a falar de diferentes grupos funcionais que permitem classificar as moléculas de acordo com suas propriedades.

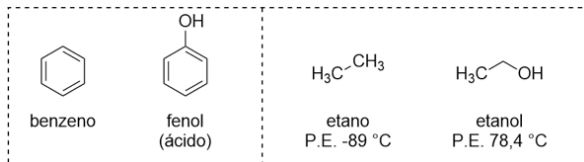
Vamos lá!

Não pode faltar

As moléculas orgânicas apresentam propriedades físicas e reatividade de acordo com suas estruturas e os átomos que as compõem. A reatividade diz respeito ao comportamento químico da molécula, em outras palavras, a reatividade define frente a que tipo de reagentes a molécula original leva a produtos, além de quais os produtos formados. As propriedades dizem respeito ao seu comportamento físico-químico, como ponto de ebulição, ponto de fusão, polaridade, solubilidade etc. Como vimos anteriormente, alcanos são pouco reativos, o que varia para alcenos e alcinos, devido à ligação dupla. Podemos inferir que as propriedades também variam devido a estes fatores, pois alterar a hibridização afeta o formato da molécula e, portanto, suas interações intermoleculares.

Quando começamos a estudar moléculas orgânicas com diferentes átomos, vemos que estas propriedades variam muito (Figura 4.15). Por exemplo, benzeno não é um composto ácido, já o fenol (substituímos o H por uma hidroxila) é ácido. Ou ainda, etano nas CNTP é um gás e etanol é um líquido, e ambos contêm dois átomos de carbono. Neste segundo caso, você consegue explicar esta diferença, não é mesmo? Basta você lembrar das ligações de hidrogênio presentes nos álcoois.

Figura 4.15 | Estruturas do benzeno, fenol, etano e etanol



Fonte: elaborada pela autora.

Ao olharmos uma estrutura orgânica, devemos procurar os átomos que definem suas características, os chamados **grupos funcionais**. Estes grupos permitem separarmos as moléculas de acordo com suas **funções orgânicas**. Podemos chamar os átomos diferentes de hidrogênio e carbono de **heteroátomos**. Eles podem ser variados,

sendo que elementos usualmente encontrados em química orgânica estão marcados na tabela periódica da Figura 4.16. Alguns deles são compostos sintetizados em laboratório apenas, porém, com grande aplicação em síntese, como material de partida ou reagente.

Figura 4.16 | Tabela periódica com destaque aos elementos encontrados em química orgânica

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Pt	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

Elementos Principais
Elementos Mais Comuns
Elementos Menos Comuns

Fonte: elaborada pela autora.

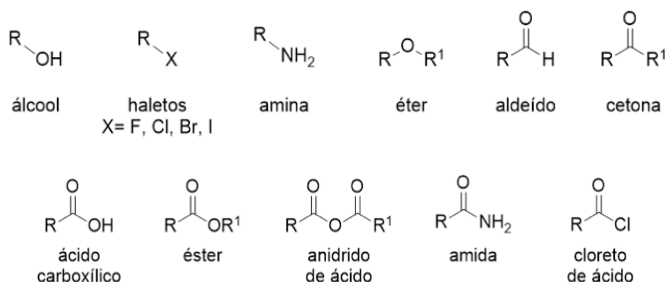


Assimile

São os grupos funcionais presentes nas moléculas orgânicas que contribuem para definir suas propriedades como ponto de ebulição, ponto de fusão, solubilidade etc. Estes grupos também afetam o padrão de reatividade das moléculas.

Existem diversas funções orgânicas, sendo as principais: álcoois, haletos, éteres, aminas, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e seus derivados (Figura 4.17).

Figura 4.17 | Principais funções orgânicas

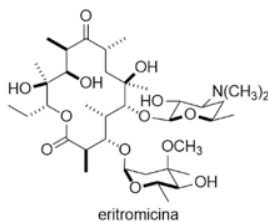


R= cadeia carbônica

Fonte: elaborada pela autora.



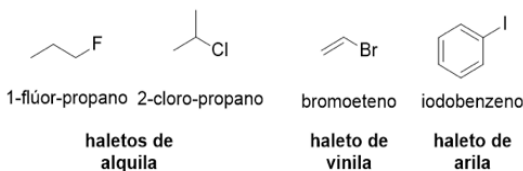
Existem moléculas químicas bastante complexas, com várias funções em sua cadeia (ou ciclo), como o antibiótico eritromicina, bastante utilizado no tratamento de acne em forma de gel secativo. Nestes casos, o que define suas propriedades? Existe alguma função que se destaca?



Fonte: <<http://www.mdsaude.com/2013/09/tratamento-acne.html>>. Acesso em: 25 maio 2017.

Os **haletos orgânicos** são moléculas orgânicas que contêm um substituinte halogênio (F, Cl, Br, I) (Figura 4.18). Devido à diferença de eletronegatividade entre os halogênios e o carbono, ocorre a formação de momentos de dipolo (μ), que caracteriza ligações polares.

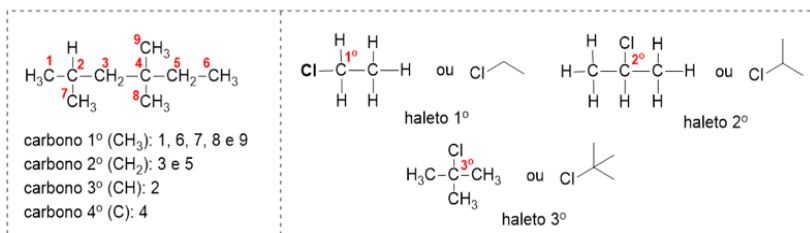
Figura 4.18 | Exemplos de haletos orgânicos



Fonte: elaborada pela autora.

Nos alcanos, podemos classificar um carbono como primário, secundário, terciário ou quaternário, dependendo do número de átomos de carbono a que o carbono analisado está ligado (Figura 4.19). O mesmo pode ser realizado para haletos de alquila, que podem ser classificados como primários, secundários ou terciários, dependendo do átomo de carbono que o halogênio está conectado (Figura 4.19).

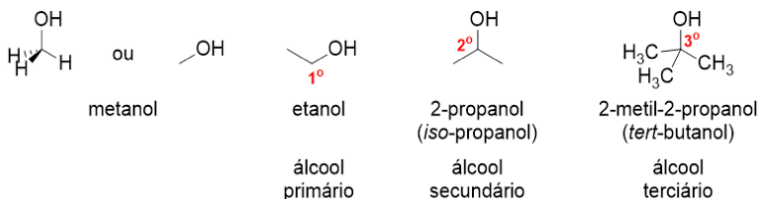
Figura 4.19 | Classificação de alcanos e haletos de alquila



Fonte: elaborada pela autora.

Quando temos um substituinte hidroxila (OH) ligado a um átomo de carbono, a função presente é um **álcool**. O metanol (CH_3OH) é o representante mais simples desta função, e o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) um dos representantes mais importantes comercialmente. Você também pode classificar os álcoois como primários, secundários e terciários, utilizando os mesmos critérios que os haletos de alquila (Figura 4.20).

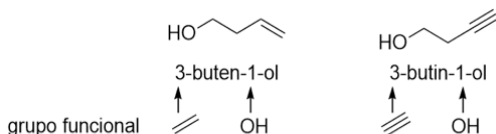
Figura 4.20 | Classificação de álcoois como primários, secundários ou terciários



Fonte: elaborada pela autora.

Você já deve ter notado que para nomear os álcoois você deve utilizar a nomenclatura dos hidrocarbonetos (prefixo da quantidade de carbono), e substituir o sufixo “o” por “ol”. Note que na nomenclatura dos hidrocarbonetos, “ano” é a terminação para alcano, “eno” para alceno e “ino” para alcino, nos álcoois teremos as terminações “anol”, “enol” e “inol”. Nestes dois últimos, comumente, você encontrará as numerações da dupla e da tripla ligação, além da posição da hidroxila, como nos compostos 3-buten-1-ol e 3-butin-1-ol (Figura 4.21).

Figura 4.21 | Estruturas do 3-buten-1-ol e 3-butin-1-ol



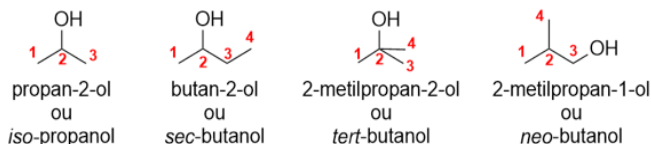
Fonte: elaborada pela autora.

Você notou na Figura 4.20 que há uma segunda nomenclatura para o 2-propanol e para o 2-metil-2-propanol? Esta nomenclatura *iso* e *tert* é utilizada para definir cadeias ramificadas. O prefixo *iso* é utilizado para cadeias que possuem a substituição em uma das metilas do isopropano, o prefixo *sec* é utilizado quando o substituinte está no carbono secundário da cadeia, *tert* quando o substituinte estiver no carbono terciário e *neo* quando a função orgânica estiver no carbono primário.



Os prefixos *iso*, *sec*, *tert* e *neo* podem ser utilizados para a nomenclatura de qualquer cadeia carbônica ramificada. Na Figura 4.22 temos exemplos desta nomenclatura aplicada aos álcoois.

Figura 4.22 | Nomenclaturas de cadeias ramificadas



Fonte: elaborada pela autora.

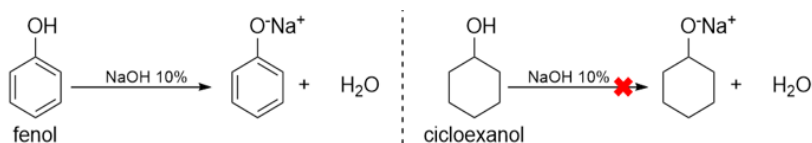
Note que no *iso*-butanol a hidroxila só pode estar na posição 2, o mesmo no *sec*-butanol e no *tert*-butanol. Já no *neo*-butanol, como a hidroxila precisa estar no carbono primário, a posição 3 é a única possível.

Os álcoois são compostos com ponto de ebulição e fusão mais elevados que os alcanos, sendo que podemos comparar esta propriedade de acordo com a massa equivalente ou o número de carbonos. Como mencionado na Figura 4.15, o etano possui um ponto de ebulição de $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que o etanol, também com dois carbonos, possui ponto de ebulição de $78,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também podemos comparar o etanol ($\text{MM} = 46\text{ g/mol}$) com o propano ($\text{MM} = 44\text{ g/mol}$), já que possuem massas molares próximas. O propano possui ponto de ebulição bem menor que o etanol, de $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como mencionado no início da seção, estas diferenças ocorrem devido à formação de ligações de hidrogênio nas moléculas de álcool. Você pode lembrar este tipo de interação intermolecular na Seção 3.2 desta disciplina. À medida que se aumenta a cadeia carbônica do álcool, o ponto de ebulição será maior.

As ligações de hidrogênio presentes no álcool fazem com que álcoois metanol e etanol sejam solúveis em água, já o propanol parcialmente solúvel. Isso ocorre graças a presença de uma cadeia maior na molécula, ou seja, quanto maior o número de átomos de carbono do álcool, menos solúvel em água ele será. Quando temos mais hidroxilas em uma mesma molécula como o propano-1,2-diol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) a miscibilidade em água é total, diferente do propanol.

Quando uma hidroxila está ligada a um anel benzênico você terá um álcool, porém um álcool com reatividade diferente dos álcoois que vimos até agora, terá um álcool ligado a um carbono de um anel aromático, um **fenol**. Isso confere a ele uma característica bem peculiar, ele é mais ácido que um álcool comum. Por exemplo, em uma reação ácido-base com NaOH 10 %, o fenol irá formar o sal, enquanto seu equivalente não aromático, o cicloexanol, não reagirá (Figura 4.23).

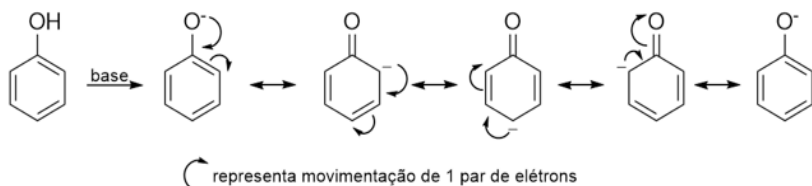
Figura 4.23 | Reação do fenol e do cicloexanol com NaOH



Fonte: elaborada pela autora.

A acidez de compostos orgânicos está relacionada com a estabilidade do ânion formado, quanto mais estável ele for, mais ácido será o composto. Um dos fatores que estabiliza a carga negativa é a ressonância. No fenol, o ânion gerado tem a carga estabilizada pela ressonância do anel, como podemos descrever na Figura 4.24. No cicloexanol não há nenhum tipo de estabilização, por isso ele é menos ácido e não reage com NaOH 10 %.

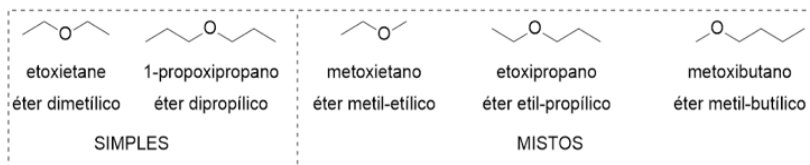
Figura 4.24 | Reação do fenol e do cicloexanol com NaOH



Fonte: elaborada pela autora.

De maneira geral, os álcoois podem ser considerados derivados da água, em que um dos hidrogênios foi substituído por uma cadeia carbônica. Quando ocorre a substituição do outro hidrogênio, temos uma nova função orgânica, os **éteres**. Os éteres podem ser classificados como simples (simétricos) ou mistos, dependendo se os substituintes possuem cadeias carbônicas idênticas ou não (Figura 4.25).

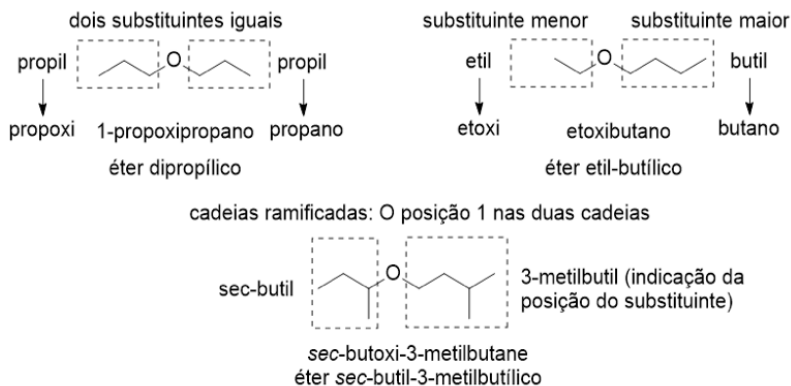
Figura 4.25 | Função éter: simétricos e assimétricos



Fonte: elaborada pela autora.

A nomenclatura de éteres pode ser dada pelo nome sistemático (IUPAC), em que a regra envolve o nome do substituinte menor (metil, etil, propil, butil etc.) menos o sufixo “il” mais o sufixo “oxi”, adicionando ao nome do hidrocarboneto maior. Uma segunda nomenclatura pode ser utilizada com o emprego da palavra éter, mais substituinte menor (metil, etil etc.), mais substituinte maior terminado emílico. Exemplos das duas nomenclaturas estão na Figura 4.25 e um esquema explicativo está na Figura 4.26.

Figura 4.26 | Nomenclatura de éteres

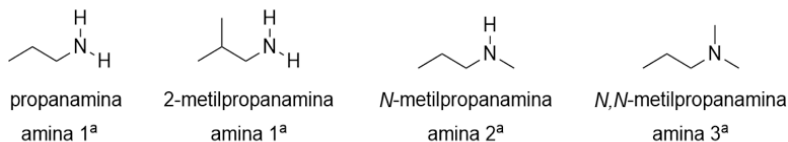


Fonte: elaborada pela autora.

Os **éteres** são moléculas com baixa polaridade, que não realizam ligações de hidrogênio como os álcoois. Você pode imaginar que isso resulta em propriedades bem distintas com relação aos seus isômeros. O éter dimetílico apresenta ponto de ebulição de -23°C , bem abaixo do etanol, ambos com fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. O éter dietílico apresenta ponto de ebulição de $34,5^{\circ}\text{C}$ e é um importante solvente, mesmo sendo levemente inflamável. O éter dietílico é pouco solúvel em água (10 g em 100 g de água), sendo que na proporção de até quatro átomos de carbono por átomo de oxigênio alguma solubilidade é observada, acima disso, éteres são insolúveis.

Assim como álcoois e éteres podem ser interpretados como derivados orgânicos da água, a função **amina** pode ser considerada como derivado orgânico da amônia (NH_3). A amônia é muito semelhante à água, ambas realizam ligações de hidrogênio e são polares. As aminas possuem como grupo funcional o nitrogênio, podendo ser aminas primárias (RNH_2), secundárias (R_2NH) ou terciárias (R_3N), de acordo com o número de cadeias carbônicas ligadas ao átomo de nitrogênio (Figura 4.27).

Figura 4.27 | Classificação das aminas



Fonte: elaborada pela autora.

Com relação à nomenclatura, você deve ter notado na Figura 4.27, que se utiliza o nome do substituinte (propil, metil etc.) acrescido do tipo de cadeia (an, en, in) e a palavra amina. Também é comum utilizar apenas propilamina no lugar de propanamina. Algumas aminas são trivialmente nomeadas com o nome de suas fontes como a putrescina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) e a cadaverina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), encontradas na carne em decomposição.

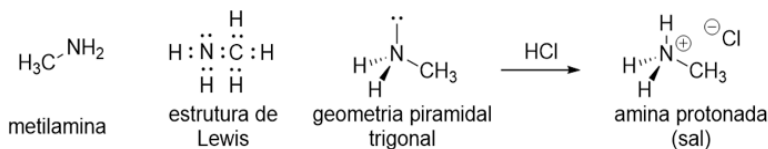


Refleta

Comparando uma amina primária como a metilamina e uma outra secundária, como a trimetilamina, qual você espera que seja mais solúvel em água? Qual a relação com sua estrutura?

Aminas pequenas são solúveis em água, porém a maior parte não apresenta elevadas solubilidades. As aminas são bases e, em presença de ácidos, formam sais. Se você desenhar a estrutura de Lewis desta molécula, irá notar que as aminas possuem um par de elétrons não ligantes, este par de elétrons confere a basicidade às aminas. Aproveitando que você tem a estrutura de Lewis, pode rever a geometria das moléculas (Seção 1.3), determinando que a amônia apresenta uma geometria piramidal trigonal (Figura 4.28).

Figura 4.28 | Estrutura das aminas e protonação



Fonte: elaborada pela autora.

Os diferentes grupos funcionais podem ser observados por diversas técnicas. Uma delas é a análise de infravermelho (IV). Esta técnica consiste em irradiar as moléculas da amostra, fazendo com que os átomos vibrem em torno das ligações covalentes que os ligam. Como os grupos funcionais apresentam átomos organizados de maneira diferente, cada grupo vibra de uma maneira própria. Por conta disso, eles absorvem energia no IV em regiões específicas, resultando em um espectro de absorção. Álcoois que realizam ligações de hidrogênio apresentam um sinal largo característico na região de 3200-3500 cm^{-1} no espectro de IV, já aminas apresentam um sinal fino na mesma região (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2013).



Pesquise mais

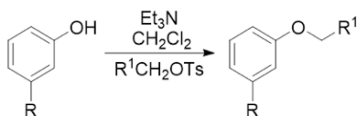
O tema análise de infravermelho é muito interessante e bastante aplicado em química orgânica, por ser uma técnica rápida e bem conhecida. Você pode aprender mais sobre esta técnica nas páginas 84-92 do capítulo **Famílias de compostos orgânicos**. In: SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC; 2013. vol. 1.

Sem medo de errar

Como estagiário em um laboratório de pesquisa e desenvolvimento em uma indústria de pesticidas, você recebeu a tarefa de recuperar subprodutos de uma reação. Estes compostos são importantes devido ao alto valor de compra. Sua tarefa é após a purificação da reação, recuperar os reagentes de alto custo. Na obtenção de um éter de grande interesse (Figura 4.29), após purificação do produto principal, foi obtida uma mistura de álcool subproduto $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OH}$, o fenol de partida e também a base utilizada na reação. Seu gestor solicitou que você recuperasse o fenol e o álcool obtidos como subprodutos, para

que eles fossem reutilizados. Entretanto, deixou claro que estes compostos são sensíveis ao calor, não podendo ser aquecidos para remoção em rotaevaporador. Qual abordagem você pode utilizar para separar estes compostos?

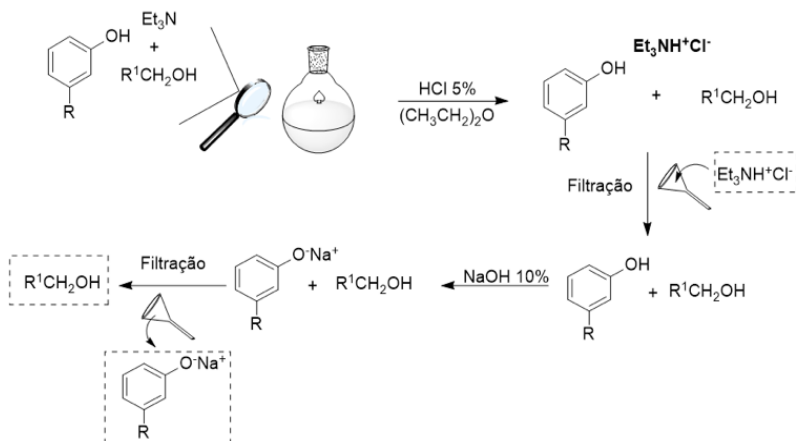
Figura 4.29 | Obtenção de um éster de interesse



Fonte: elaborada pela autora.

Após pensar em uma estratégia, você decidiu utilizar as características de acidez e basicidade das diferentes funções. A trietilamina é uma amina, portanto, é básica e por isso você consegue realizar uma reação com ácido para que ela seja protonada (H^+) e forme um sal. Você pode utilizar HCl para formar o sal $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, que é insolúvel em diversos solventes, como o éter dietílico. Assim, você consegue realizar uma filtração e remover o excesso de trietilamina na forma de um sal. Para remover o fenol substituído, você pode utilizar a maior acidez dos álcoois comuns, formando um sal por adição de NaOH 10%, realizando uma nova filtração. Estas etapas estão esquematizadas na Figura 4.30, sendo que após estas duas remoções você tem no meio o álcool $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OH}$ e o produto desejado.

Figura 4.30 | Remoção do excesso de trietilamina e do fenol substituído



Fonte: elaborada pela autora.

Para obter o fenol novamente, você precisa acidificar o meio. E, com isso, conclui sua tarefa de recuperação dos compostos de alto custo.

Avançando na prática

Acompanhando reações químicas

Descrição da situação-problema

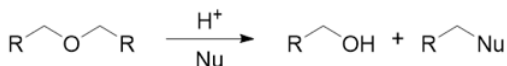
Você trabalha em um laboratório de obtenção de moléculas orgânicas aplicadas em indústria alimentícia, em que um novo adoçante está sendo avaliado para uso em suco de limão. Um dos testes que devem ser realizados é a estabilidade química, em que as funções orgânicas devem permanecer sem reagir. Quando a molécula tem sua estrutura alterada, suas propriedades organolépticas podem ser afetadas, por isso sua estabilidade é importante. Como este adoçante apresenta em sua estrutura uma função éter e o meio é suco de limão (ácido cítrico está presente), a estabilidade desta função deve ser avaliada no meio. Uma informação importante é que éteres, em meio ácido, levam à formação de álcoois. Como você poderia monitorar um experimento contendo o adoçante e o ácido cítrico na mesma concentração que o suco?

Resolução da situação-problema

Para resolver este problema, você precisa procurar um método que permita monitorar constantemente se o produto está sendo obtido, para registrar quando isso ocorre. Você tem nos reagentes um éter (adoçante) e como produto de decomposição um álcool, duas funções com características bastante distintas, isso porque, embora nas duas moléculas o oxigênio esteja ligado ao carbono, apenas em um deles temos a ligação O-H, sendo possível realizar ligação de hidrogênio. Esta é uma excelente oportunidade para o uso de uma análise de infravermelho. Você viu que os álcoois apresentam um sinal no espectro de infravermelho (em $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), então, você pode realizar análises de infravermelho de tempos em tempos até que este sinal surja. Neste ponto, você está observando a decomposição do éter (Figura 4.31).

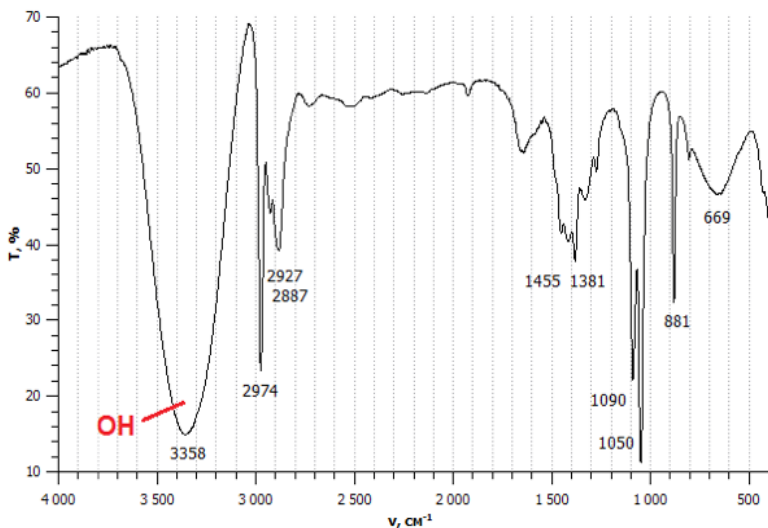
Figura 4.31 | a) reação de decomposição de éter, e b) exemplo de espectro de IV de um álcool (etanol), destacando o sinal da hidroxila

a)



Nu = nucleófilo (espécie com elétrons livres que atacam a ligação C-O, a quebrando)

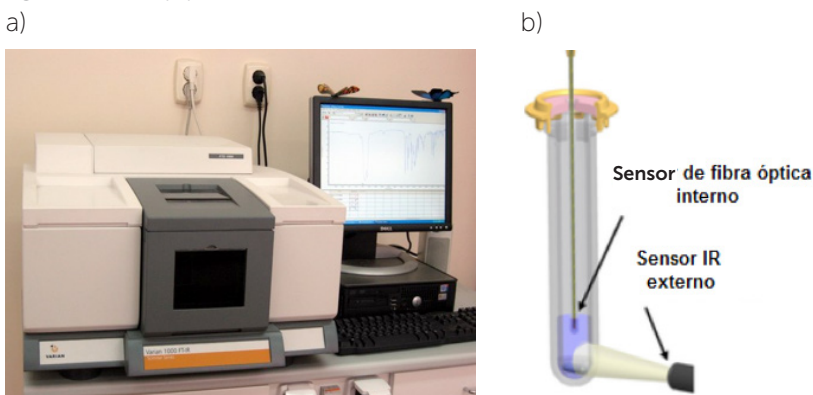
b)



Fonte: a) elaborada pela autora, b) adaptada de: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ethanol_IR_Spectrum.png>. Acesso em: 12 abr. 2017.

O custo desta análise é praticamente o equipamento de IV (Figura 4.32a), existem ainda equipamentos de infravermelho que podem ser utilizadas como sensor interno (dentro da reação) com monitoramento constante (Figura 4.32b).

Figura 4.32 | a) Equipamento de infravermelho, e b) sensor de IV

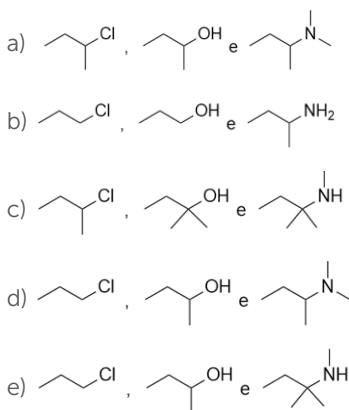


Fonte: adaptada de: a) <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_spectrometer.jpg> e b) <<http://www.this-is-synthesis.com/mainnav/crash-course/helpfulhints-mi/>>. Acesso em: 3 maio 2017.

Faça valer a pena

1. Haletos orgânicos e álcoois podem ser classificados de acordo com os carbonos a que estão ligados. As aminas não seguem esta mesma classificação.

A alternativa que contém um haleto primário, um álcool secundário e uma amina terciária é:

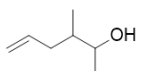


2. Moléculas orgânicas podem ser classificadas de acordo com sua função química, sendo que o grupo funcional apresenta importante contribuição sobre as propriedades físico-químicas que esta molécula apresenta.

_____ apresentam _____ ponto de ebulição que _____ de massa equivalente. Isso pode ser explicado devido à presença de ligações de hidrogênio em suas moléculas.

- a) Álcoois, menores, aminas.
- b) Aminas, menores, álcoois.
- c) Álcoois, maiores, éteres.
- d) Éteres, maiores, aminas.
- e) Éteres, maiores, álcoois.

3. Para nomear os álcoois, você deve utilizar a nomenclatura dos hidrocarbonetos (prefixo da quantidade de carbono), substituir o sufixo "o" por "ol". A cadeia carbônica principal é sempre a com o maior número de carbonos que contenha as funções orgânicas.

O composto  possui nomenclatura IUPAC:

- a) 3-metil-5-hexen-2-ol.
- b) 3-metil-5-hexen-1-ol.
- c) 3-metil-1-metil-4-penten-1-ol.
- d) 3-metil-5-hexan-1-ol.
- e) 4-metil-1-hexin-5-ol.

Seção 4.3

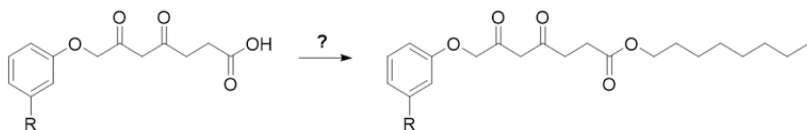
Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e derivados

Sem medo de errar

Estamos começando a última seção da nossa disciplina de Química Geral. Nas primeiras unidades, você foi apresentado aos conceitos básicos de química, entendeu sobre o átomo, distribuição eletrônica e como isso afeta as características dos átomos. Você também aprendeu sobre a tabela periódica, moléculas iônicas, covalentes e metálicas. Foram apresentadas as soluções e as reações em solução aquosa. Além disso, viu as interações intermoleculares e começou a aprender sobre química orgânica, vendo hidrocarbonetos, haletos orgânicos, álcoois, fenóis e aminas. Agora irá aprender sobre um grupo de funções que possui como característica comum uma carbonila, que nada mais é que o carbono ligado duplamente ao oxigênio ($C=O$). Porém, elas são muito diferentes entre si, não tanto estruturalmente, mas em termos de reatividade e propriedades. Sobre isso falaremos nestas últimas páginas.

Em seu trabalho como estagiário em um laboratório de pesquisa e desenvolvimento de uma indústria de pesticidas, você já participou de diversas etapas, desde a escolha de solvente até o reciclo de reagentes que precisavam ser purificados do meio reacional. Devido ao seu bom desempenho, seu gestor solicitou sua colaboração na resolução de um problema. A proposta de síntese vigente para obtenção de uma molécula de interesse apresentou um problema de rendimento que não passou de 20%. Após inúmeros testes reacionais, seu gestor propôs um novo caminho de síntese. Ele lhe passou a estrutura do composto de partida e também do produto, solicitando que você propusesse as condições reacionais para obtenção deste composto com melhor rendimento (Figura 4.33).

Figura 4.33 | Desafio proposto de rota sintética



Fonte: elaborada pela autora.

Para resolver este desafio, você precisa entender as novas funções presentes na molécula. Qual a função orgânica de origem e qual a função do produto? Como elas se relacionam? Como se obtém um composto a partir do outro? Isso você aprenderá ao estudar os compostos carbonilados.

Espero que sua jornada até aqui tenha sido prazerosa, agora vamos em frente, pois o aprender não acaba com as páginas deste livro.

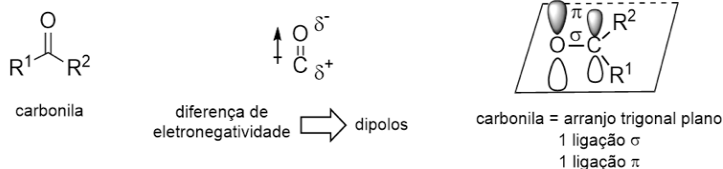
Não pode faltar

Nas duas primeiras seções, vimos que o carbono pode apresentar três diferentes hibridizações: sp^2 , sp^3 e sp . Isso define muito sobre suas reatividades e propriedades, separando os hidrocarbonetos em alcanos, alcenos e alcinos. Você não pode esquecer dos compostos aromáticos, que possuem todos os carbonos com hibridização sp^2 e uma reatividade bem diferenciada dos alcenos comuns, sendo bem menos reativos. Você viu também que existem outros elementos químicos que compõem moléculas orgânicas, dando origem a diferentes funções. Vimos as funções em que o átomo de carbono sp^3 se liga a halogênios, oxigênio e nitrogênio, formando os haletos orgânicos, álcoois, éteres e aminas. Já os compostos aromáticos substituídos com heteroátomos apresentam características bem distintas, como os fenóis.

Quando temos o carbono sp^3 ligados a outros carbonos, não temos moléculas polares, mas ao termos heteroátomos, devido às diferenças de eletronegatividade, começamos a ter moléculas com características diferentes. Lembre-se de que os éteres não são altamente polares, pois o momento de dipolo da molécula é baixo. Para os alcenos e alcinos, vimos que a ligação π é bastante reativa e o mesmo você pode observar quando temos o oxigênio ligado a um carbono sp^2 formando a carbonila ($C=O$). Nela, temos as duas características de elevada polaridade e reatividade, ambas maiores que se comparadas a uma ligação carbono sp^3 com oxigênio ($C-O$).

Na Figura 4.34, note que o carbono apresenta uma deficiência parcial de carga (δ^+), pois devido à sua maior eletronegatividade o oxigênio desloca os elétrons da ligação para si, ficando com carga parcial negativa (δ^-). Note também que a carbonila possui estrutura trigonal plana, em que o oxigênio, o carbono e os átomos ligados à carbonila estão no mesmo plano. E que o carbono se liga ao oxigênio por uma ligação sigma e outra pi.

Figura 4.34 | Carbonila e características

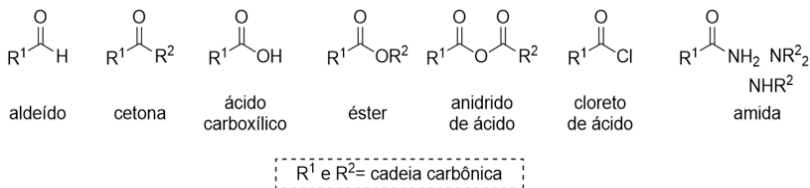


Fonte: elaborada pela autora.

Em química orgânica, quando um composto possui par de elétrons não ligantes disponíveis (os chamados **nucleófilos**) pode atacar carbonos que apresentem deficiência de elétrons. Os nucleófilos podem atacar o átomo com caráter de carga parcial positiva, quebrando a ligação σ de uma ligação C-Br, por exemplo, em uma reação chamada **substituição nucleofílica** (o nucleófilo entra e o átomo de bromo sai, ou seja, um nucleófilo substitui o bromo). Para uma carbonila, o nucleófilo também irá reagir, afinal temos um carbono com deficiência de elétrons, porém, neste caso, a reação com o nucleófilo quebrará a ligação π mais fraca que a ligação σ , já que seus orbitais não se sobrepõem completamente, eles estão em paralelo. Esta reação é chamada de **adição à carbonila**.

Os grupos R^1 e R^2 definem as diferentes funções carboniladas (Figura 4.35). Os **aldeídos** possuem em um dos substituintes uma cadeia carbônica (como os hidrocarbonetos alceno, alcino ou aromático) e em outro um hidrogênio. Já as **cetonas** possuem duas cadeias carbônicas como substituintes. Os **ácidos carboxílicos** possuem, por exemplo, um hidrocarboneto como R^1 e uma hidroxila (OH) como R^2 . Substituir esta hidroxila leva a inúmeras outras funções, como os **ésteres** (OR^2) ou **anidridos de ácido** ($OC(O)R^2$). Quando no lugar da hidroxila temos um átomo de cloro, você terá um **cloreto de ácido** (ou **cloreto de acila**), já o nitrogênio (NH_2 , NHR ou NR_2) leva a **amidas**.

Figura 4.35 | Carbonila e características



Fonte: elaborada pela autora.



Assimile

Muitas vezes utilizamos um substituinte genérico R para descrever uma molécula, e para diferenciarmos utilizamos números em sobrescrito R^1 , R^2 etc. Outras vezes utilizamos os números em subscrito R_2 , neste caso para definir quantas vezes este substituinte está ligado ao átomo. Assim, na Figura 4.35, R_2 significa que o substituinte R^2 está ligado duas vezes ao N. Note que sempre utilizamos o termo substituinte e **nunca** radical, pois radical é uma espécie que perdeu um elétron e é representado por um ponto no átomo radicalar.

Cada substituinte afetará a reatividade dos compostos carbonílicos com relação aos outros, pois cada um exerce um efeito na carbonila em questão.

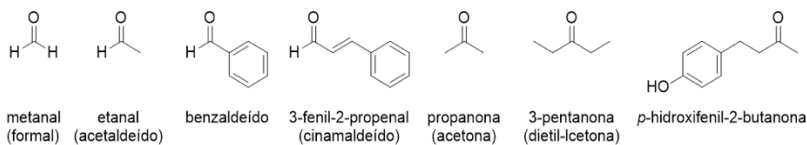


Reflita

Algumas carbonilas apresentam estruturas de ressonâncias devido aos substituintes R^2 . Isso leva a uma estabilização da carbonila (menor reatividade frente à nucleófilo). Utilizando seus conhecimentos em estruturas de Lewis e ressonância, em quais funções isso ocorre? (Utilize a Figura 4.35 como guia).

Os **aldeídos** e **cetonas** são bastante utilizados como fragrância devido a seus aromas agradáveis. O benzaldeído é responsável pelo odor de amêndoas e cerejas, o cinamaldeído pelo aroma de canela e a cetona *p*-hidroxifenil-2-butanona dá o odor de framboesas maduras (KOTZ et al, 2014). Os aldeídos possuem um nome sistemático (dado pelo substituinte da carbonila acrescido do sufixo al), mas muitos aldeídos são conhecidos pelas suas fontes, como o cinamaldeído que ganhou este nome devido à sua fonte ser a canela (em latim *cinnamomum*), ou ainda pelo nome do substituinte acrescido da palavra aldeído, como o benzaldeído. Já as cetonas devem ter seu nome dado pela localização da carbonila acrescidos do prefixo "ona" (Figura 4.34).

Figura 4.36 | Exemplos de aldeídos e cetonas e nomenclatura



Fonte: elaborada pela autora.

O formaldeído (HC(O)H , metanal) é o aldeído mais simples, sendo um gás à temperatura ambiente, já o etanal (HC(O)CH_3 , acetaldeído) apresenta ponto de ebulição de 20°C . A propanona ($\text{H}_3\text{CC(O)CH}_3$, acetona) apresenta ponto de ebulição de 56°C (KOTZ et al, 2014). As cetonas possuem uma grande aplicação como solventes industriais.

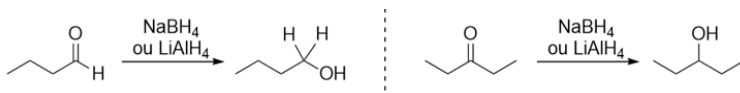
Aldeídos e cetonas ao reagirem sofrem reações de redução da carbonila, levando à formação de álcoois primários e secundários, respectivamente.



Exemplificando

Se você reagir o butanal com boridreto de sódio (NaBH_4) e hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) você formará o butanol (Figura 4.37). Agora se você reagir a 3 pentanona com estes reagentes, obterá o 3 pentanol, como mostrado a seguir.

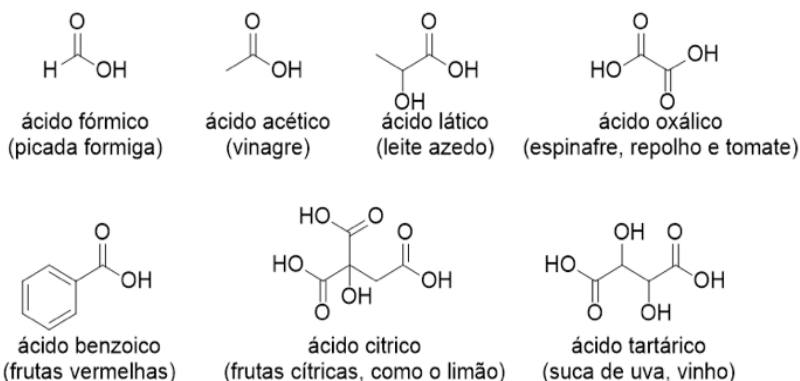
Figura 4.37 | Redução de aldeídos e cetonas



Fonte: elaborada pela autora.

O grupo carboxílico define os **ácidos carboxílicos** ($-\text{COOH}$ ou $-\text{CO}_2\text{H}$), sendo o mais simples o ácido fórmico, que tem este nome por ser produzido por formigas. Você já deve ter sido picado por uma e pôde evidenciar que ele é um líquido irritante, sendo um dos responsáveis pela ardência da picada (SOLOMONS et al, 2013). O ácido acético também é seu conhecido, já que ele é responsável pelo gosto ácido do vinagre, sendo proveniente da oxidação do etanol do vinho. O ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico também faz parte do seu dia a dia, mas com este nome fica difícil de reconhecê-lo, não é mesmo? Ele é o ácido cítrico, presente em diversas frutas, como o limão. Em química, não podemos deixar os nomes difíceis nos assustarem, afinal, usamos muito a sacarose para adoçar nosso café e o cloreto de sódio para salgar nossa comida, mas é mais simples os chamarmos de açúcar e sal. A Figura 4.38 apresenta alguns ácidos carboxílicos e onde eles são encontrados (KOTZ et al, 2014; SOLOMONS et al 2013).

Figura 4.38 | Exemplos de ácidos carboxílicos e suas fontes

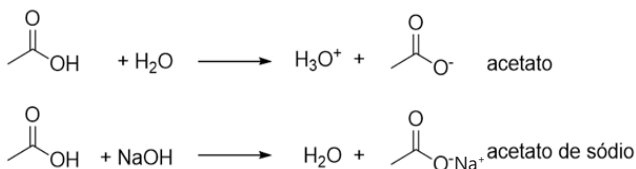


Fonte: elaborada pela autora.

Os ácidos normalmente são nomeados dependendo de onde foram obtidos, como os já mostrados anteriormente, mas existem os nomes sistemáticos dados retirando o sufixo "o" do hidrocarboneto correspondente e a adição do sufixo "oico", adicionando a palavra ácido antes do nome. Com relação aos seus aspectos, note que desde o ácido mais simples (ácido fórmico) eles já se apresentam na forma de líquidos, o que podemos explicar pelas ligações de hidrogênio possíveis nesta função. Os ácidos com estruturas de maior massa podem existir como sólidos à temperatura ambiente.

Como a maioria dos ácidos orgânicos, o ácido acético é um ácido fraco e solúvel em água. Sua acidez é explicada pela perda do hidrogênio do grupo carboxílico, os ácidos carboxílicos em água produzem o íon hidrônio e um carboxilato, com NaOH formam água e carboxilato de sódio, reagindo totalmente (Figura 4.39). A solubilidade você pode explicar devido à polaridade da molécula, os dois átomos de oxigênio da carboxila apresentam maior eletro-negatividade que o carbono, apresentando assim δ^- , o hidrogênio, por sua vez, apresenta uma δ^+ , estas duas características possibilitam a formação de ligações de hidrogênio com a água. Note, com isso, que ácidos carboxílicos de cadeia carbônica longa devem ser menos solúveis.

Figura 4.39 | Reação do ácido acético em água e com NaOH



Fonte: elaborada pela autora.

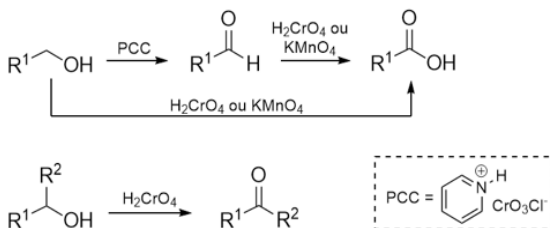


Reflita

Quando o ácido fórmico perde um próton para o meio, ele forma um íon formiato. Ambos apresentam estruturas de ressonância, você consegue escrevê-las? Quais dos dois é mais estabilizado por esta estrutura?

Os compostos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos são produtos oriundos da oxidação de álcoois (Figura 4.40). Um álcool primário quando oxidado leva à formação de um aldeído, sendo que esta reação deve ser conduzida sob condições muito específicas, pois uma segunda oxidação leva facilmente à formação de ácido carboxílico. A reação de um álcool primário com o reagente clorocromato de piridínio (PCC) leva à formação de um aldeído, já permanganato de potássio (KMnO_4) ou ácido crômico (H_2CrO_4) levam à formação de ácido carboxílico. Ácido crômico é um excelente reagente para oxidar álcoois secundários a cetonas (SOLOMONS et al, 2013).

Figura 4.40 | Esquema da oxidação de álcoois levando à formação de compostos carbonílicos



Fonte: elaborada pela autora.

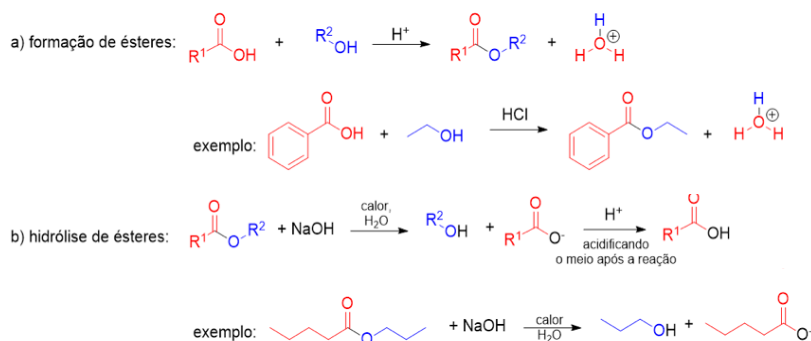


Reflita

Você consegue ver na estrutura dos álcoois por que o álcool 1° leva a aldeído e o 2° a cetona? O que você acha que ocorre com álcoois 3° frente a agentes oxidantes?

Quando temos um ácido carboxílico, em meio de ácido forte, na presença de um álcool, teremos a formação da função **éster** (Figura 4.41a). Esta reação ocorre também em nosso corpo (mas sem o ácido forte, que é substituído por enzimas), em que ácidos de cadeia longa (ácidos graxos) reagem com glicerol. Uma das mais importantes reações dos ésteres é a hidrólise em meio básico. Uma reação de hidrólise significa quebra pela água que, em meio básico, os produtos serão o íon carboxilato e o álcool de partida (Figura 4.41b). É importante que tanto na formação quanto na hidrólise você consiga identificar qual substituinte do éster corresponde ao ácido carboxílico e qual corresponde ao álcool.

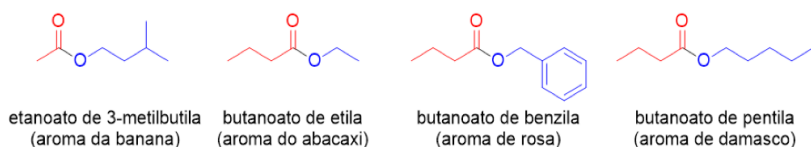
Figura 4.41 | Esquema da reação de formação e de hidrólise de ésteres



Fonte: elaborada pela autora.

O nome do éster é dado pelas duas partes que o compõem, sendo uma delas o nome do carboxilato derivado do nome do ácido, em que você deve trocar o sufixo “-ico” por “ato”. A outra parte é dada pelo hidrocarboneto do álcool. O etanol reage com o ácido acético o composto formado será o éster acetato de etila (acetato veio de acético e etila veio do etanol). Os ésteres são compostos de aroma agradável, sendo que temos muitos exemplos de ésteres responsáveis pelo aroma de diversas frutas (Figura 4.42).

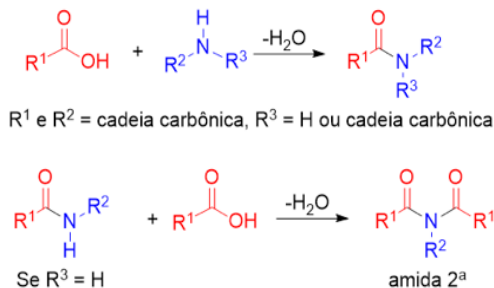
Figura 4.42 | Exemplo de ésteres



Fonte: elaborada pela autora.

Se ao reagirmos um ácido carboxílico com um álcool temos um éster, é esperado que ao reagirmos com aminas tenhamos uma nova função. De fato, esta reação leva à formação das **amidas** (Figura 4.43). Aminas primárias e secundárias reagem para formar amidas, as amidas formadas a partir de aminas primárias podem sofrer uma segunda reação com ácido carboxílico, formando amidas secundárias. Esta segunda reação só ocorre com cadeias carbônicas em R² sem impedimento estérico e em condições severas, como com forte aquecimento.

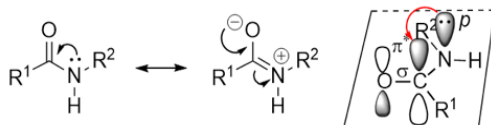
Figura 4.43 | Reação de formação de amidas



Fonte: elaborada pela autora.

Nas amidas precisamos falar sobre a hibridização do átomo de nitrogênio. Em aminas, o N realiza três ligações e possui um par de elétrons em orbital idêntico aos destas ligações. Com distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$, para termos quatro orbitais moleculares idênticos, ocorre uma hibridização entre os orbitais *s* e *p*, levando a quatro orbitais sp^3 ($\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$). Esta hibridização leva a uma geometria tetraédrica se incluirmos os pares de elétrons. Como amidas possuem a mesma lógica de substituintes e pares de elétrons, era esperado a mesma hibridização, entretanto, o nitrogênio de amidas não é tetraédrico, pois assim a ressonância com a carbonila seria dificultada. Em amidas, o nitrogênio apresenta hibridização sp^2 ($\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$), mantendo um par de elétrons em um orbital *p*, que fica perfeitamente alinhado com os orbitais da carbonila, permitindo assim a ressonância (Figura 4.44).

Figura 4.44 | Ressonância observada em amidas



Fonte: elaborada pela autora.

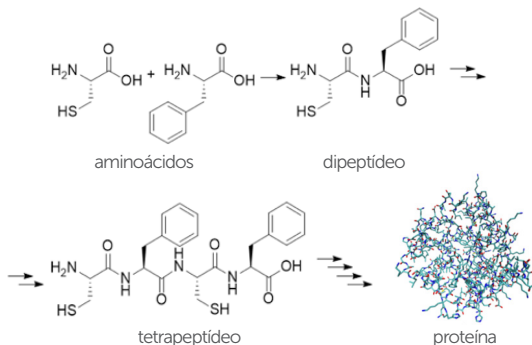


Note que na Figura 4.44 que não estão desenhados os orbitais π C=O. Isso porque vimos nesta disciplina apenas o conceito de orbitais atômicos e não orbitais moleculares. **Orbitais moleculares** são formados pelos orbitais atômicos que se ligam em igual número. Por exemplo, na ligação dupla C=O dois orbitais do C interagem com dois orbitais do O, isso leva à formação de quatro novos orbitais, dois deles contêm os elétrons e são chamados ligantes, dois deles estão vazios e são de maior energia, chamados antiligantes. Os orbitais antiligantes são representados por um asterisco, como os π^* na Figura 4.44. Nesta teoria, quando queremos quebrar uma ligação (como a dupla C=O na estrutura em ressonância), devemos deslocar elétrons para o orbital antiligante, o que foi representado na Figura 4.44.

Para saber mais sobre orbitais moleculares, você pode ler o item 1.11 do capítulo O básico. In: SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC; 2013. vol. 1. p. 23-25.

A função amida é de extrema importância biológica, pois é através dela que os aminoácidos formam as proteínas, compostos que fazem parte do funcionamento de nossas células, realizando reações e sinalizações. Os aminoácidos são moléculas que possuem uma função amina em uma ponta de sua cadeia e uma função ácido carboxílico em outra, e quando uma amina reage com o ácido de outro aminoácido em sequência, temos a formação de peptídeos, que ao aumentarem de tamanho levam à formação das proteínas (Figura 4.45). Nossos corpos são fábricas de proteínas, a todo tempo estamos produzindo estes compostos que são classificados como biopolímeros.

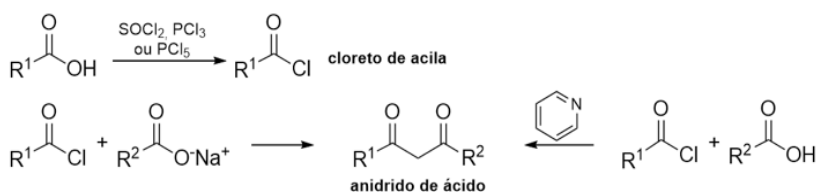
Figura 4.45 | Esquema de formação de peptídeos e proteínas



Fonte: adaptada de: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Protein#/media/File:Proteinviews-1tim.png>>. Acesso em: 2 abr. 2017.

Os **cloretos de ácido** (ou cloretos de acila) são compostos bastante reativos obtidos a partir de ácidos carboxílicos, pela reação com PCl_5 , PCl_3 ou SOCl_2 (Figura 4.45). A partir deles podemos obter todos os compostos derivados de ácidos carboxílicos, devido à sua reatividade. A reação de cloretos de acila com carboxilatos leva à formação de **anidridos de ácido**, outra função bastante reativa (Figura 4.46). Uma segunda condição de obtenção de anidridos é pela reação direta entre o ácido carboxílico e o cloreto de acila, na presença de piridina. Nesta condição, o carboxilato é formado no meio reacional, já que piridina é uma base. As funções cloreto de acila e anidridos de ácido são de grande aplicação em síntese orgânica.

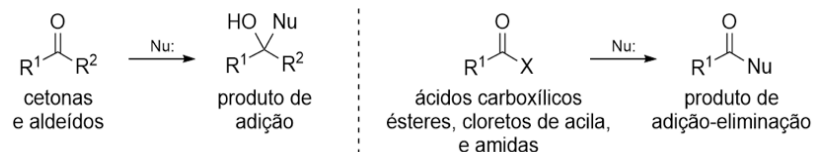
Figura 4.46 | Esquema de obtenção de cloretos de acila e anidridos de ácido



Fonte: elaborada pela autora.

Para finalizarmos nossa introdução aos compostos carbonílicos, estudaremos a reação deles com nucleófilos (falamos deles no início do texto, são compostos que possuem pares de elétrons que podem formar uma nova ligação σ). Precisamos chamar a atenção, pois aldeídos e cetonas sofrem **reação de adição à carbonila**, enquanto ácidos carboxílicos e os compostos obtidos a partir dele, sofrem **reações de adição-eliminação** (Figura 4.47). Em ambas, o Nu: ataca a dupla ligação, mas cada reação segue um caminho diferente, levando a produtos diferentes.

Figura 4.47 | Esquema de reação entre compostos carbonílicos e nucleófilos



Fonte: elaborada pela autora.

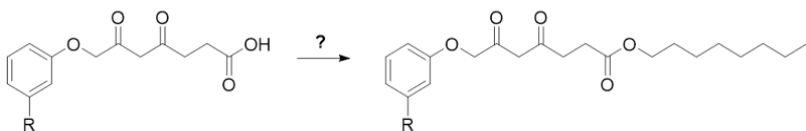
Como e por que estas reações levam a produtos diferentes é apenas uma parte do que você pode aprender em química orgânica.

Nossa disciplina termina aqui, porém existe muito ainda sobre a química te esperando. Muita coisa interessante, fascinante. Siga procurando a química ao seu redor, pois ela está por todo lado, inclusive dentro de você.

Sem medo de errar

Como estagiário em um laboratório de pesquisa e desenvolvimento em uma indústria de pesticidas, você foi requisitado para propor as condições reacionais de obtenção da reação descrita na Figura 4.48.

Figura 4.48 | Obtenção da molécula de interesse

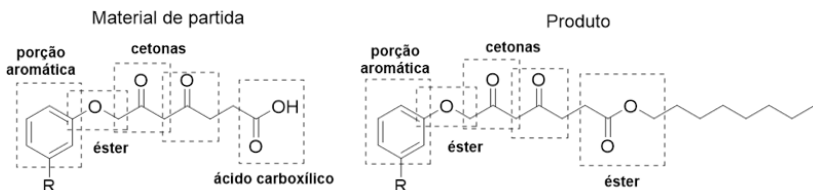


Fonte: elaborada pela autora.

Para resolver este desafio, você precisa primeiramente identificar as funções que estão se transformando. Na estrutura do material de partida, qual a função que deixa de estar presente no produto? E no produto, qual a função que passa a existir?

Analisando a Figura 4.49, você pode ver que as duas moléculas apresentam diversas funções, entretanto, as que variam entre o material de partida e o produto são as funções ácido carboxílico e éster.

Figura 4.49 | Funções orgânicas presentes no material de partida e no produto



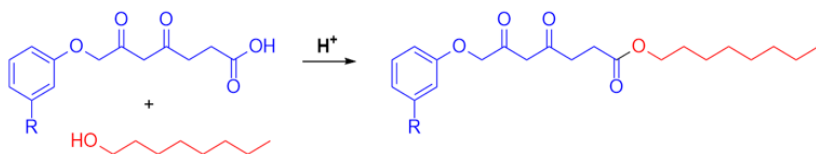
Fonte: elaborada pela autora.

Você neste ponto, consegue identificar que a transformação principal ocorre em reagir o ácido carboxílico com algum reagente que leva a um éster. Esta reação você aprendeu, ácidos carboxílicos reagem com álcoois em meio ácido para formar ésteres. Basta agora identificar qual o álcool que você deve empregar. Você já notou que

o éster possui uma cadeia de hidrocarbonetos contendo oito carbonos, e que esta cadeia deve vir na estrutura de um álcool, o octanol (oito carbonos).

Desta forma, você propõe ao seu chefe que o material de partida reaja com octanol em meio ácido, levando à formação do produto desejado (Figura 4.49).

Figura 4.50 | Condição reacional proposta



Fonte: elaborada pela autora.

A resolução do problema agradou ao gestor, mas você ainda se faz muitas perguntas.

Você não conhece o grupo R ligado ao anel aromático. Será que ele resiste ao meio ácido? Por exemplo, ligações duplas sofrem adição de HCl. Você precisa aprender a reatividade de todas as funções envolvidas nesta parte da molécula. Questione seu gestor e mostre que você está interessado no processo sintético. E qual ácido podemos usar? Apenas o HCl é uma opção? Uma resina de troca iônica (fornece H⁺ para o meio de maneira mais lenta) do tipo Dowex também pode ser empregada.

Proponha testes de condições reacionais. Pesquise na literatura específica (artigos acadêmicos) como estruturas semelhantes são obtidas e teste os procedimentos, procurando sempre aquele com a melhor relação custo/benefício.

Outra pergunta que você deve se fazer é como esta reação ocorre. Neste ponto você já estará começando a se preocupar com o mecanismo de reação. E isso é muito importante para um químico.

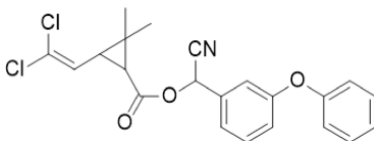
Existe muito a ser visto em química orgânica, aqui foi apenas uma introdução.

Projetando novas rotas

Descrição da situação-problema

Trabalhando em um laboratório de análise de moléculas orgânicas, você se deparou com um pequeno desafio, identificar um composto específico em uma amostra complexa: identificar o inseticida cipermitrina, que contém um éster em sua cadeia (Figura 4.51).

Figura 4.51 | Estrutura química do inseticida cipermitrina



Fonte: elaborada pela autora.

Antes de utilizar tempo de equipamentos, teria algum teste simples que você poderia fazer para comprovar que um composto contendo a função éster estava presente na amostra? Quais testes químicos você poderia realizar?

Resolução da situação-problema

Para resolver este desafio, você deve pensar no que aprendeu sobre ésteres: eles reagem com NaOH em água levando à formação de um sal carboxilato e um álcool. Então, uma ideia é você reagir esta amostra com NaOH e observar o que ocorre. Como sua amostra é solúvel em solvente orgânico, você adiciona apenas uma pequena quantidade de água no meio e a solução de NaOH. Você observa que na medida que adiciona o hidróxido de sódio, ocorre uma turvação. Esta turvação desaparece quando você acidifica o meio. Uma hipótese para este turvamento é que na medida que você adiciona, a base forma o sal carboxilato, que, estando em um solvente orgânico, é insolúvel. Quando o meio é levemente acidificado, o sal é protonado, levando ao ácido carboxílico, um composto mais solúvel no meio reacional.

Faça valer a pena

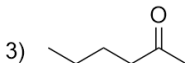
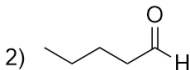
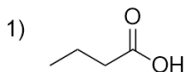
- 1.** Compostos carbonílicos possuem em sua estrutura uma _____. A hibridização do carbono neste grupo funcional é _____, sendo que a dupla ligação C=O é composta por uma ligação _____ entre os orbitais sp^2 do carbono e os orbitais sp^2 do oxigênio, e uma ligação _____ entre orbitais p dos dois átomos.

A alternativa que completa corretamente a sentença é:

- a) Carbonila, sp^2 , π e σ .
b) Carbonila, sp^2 , σ e π .
c) Hidroxila, sp^3 , σ e π .
d) Carbonila, sp^3 , σ e π .
e) Hidroxila, sp^2 , π e σ .

- 2.** Os compostos carbonílicos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos podem ser obtidos a partir de álcoois na presença de agentes oxidantes. Com base na oxidação de álcoois a compostos carbonílicos, relacione as duas colunas:

Produto



- a) I-2, II-1, III-3.
b) I-3, II-1, III-2.
c) I-2, II-3, III-1.
d) I-3, II-2, III-1.
e) I-1, II-2, III-3.

- 3.** Os aldeídos possuem em um dos substituintes um hidrocarboneto (alcano, alceno, alcino ou aromático) e em outro um hidrogênio. Já as cetonas possuem dois grupos hidrocarbonetos. Os ácidos carboxílicos possuem um hidrocarboneto como R^1 e uma hidroxila (OH) como R^2 . Substituir esta hidroxila leva a inúmeras outras funções, como os ésteres (OR^2), ou anidridos de ácido ($OC(O)R^2$). Quando no lugar da hidroxila temos um átomo de cloro, você terá um cloreto de ácido (ou cloreto de acila), já o nitrogênio (NH_2 , NHR ou NR_2) leva a amidas.

Em uma carbonila, o átomo de carbono apresenta uma carga parcial em sua estrutura. A alternativa que explica esta carga é:

- a) O oxigênio é menos eletronegativo que o átomo de carbono, isso leva à formação de uma carga parcial negativa no átomo de carbono.
- b) O carbono é um átomo menor que o oxigênio, portanto terá menos carga.
- c) O carbono da carbonila possui uma ligação σ e outra π com o átomo de oxigênio, por isso é parcial positivo.
- d) O oxigênio é mais eletronegativo que o átomo de carbono, por isso atrai os elétrons da ligação dupla para si, deixando o carbono com uma carga parcial positiva.
- e) O carbono possui uma carga parcial positiva devido ao átomo possuir quatro elétrons na camada de valência.

Referências

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R.; TREICHEL, D. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. vol. 1.

RODRIGUES, J. A. R. Recomendações da IUPAC para a nomenclatura de moléculas orgânicas. **Química Nova na Escola**, [s.l.: s.n] 2001, n. 13, p. 22-28.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. Cap. 1. vol. 1. p. 2-52

_____. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. vol. 1.

_____. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. vol. 2.

Anotações

[illegible]

Anotações

[illegible]

Anotações

[illegible]

Anotações

This image shows a single sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

ISBN 978-85-5220-038-3



9 788552 200383 >