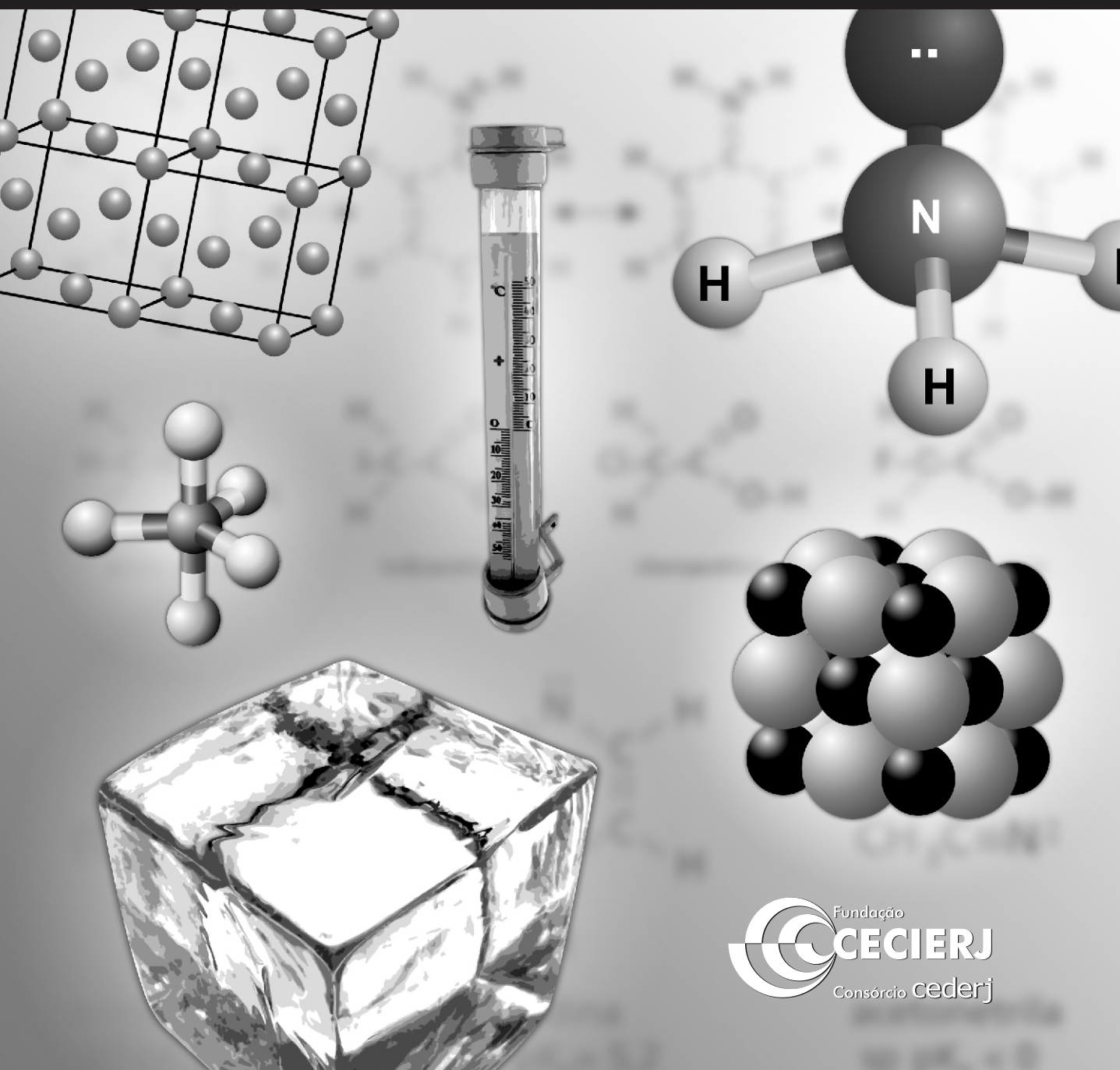


Luis Passoni
Walter Ruggeri Waldman

Volume Único

Química B – UENF





Fundação

CECIERJ

Consórcio **cederj**

Centro de Educação Superior a Distância do Estado do Rio de Janeiro

Química B – UENF

Volume Único

Luis Passoni

Walter Ruggeri Waldman



SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**UNIVERSIDADE
ABERTA DO BRASIL**

Ministério da
Educação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

Apoio:



Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Rua da Ajuda, 5 – Centro – Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-000

Tel.: (21) 2333-1112 Fax: (21) 2333-1116

Presidente

Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-presidente

Masako Oya Masuda

Coordenação do Curso de Química

UENF - Luis César Passoni

UFRJ - Marco Antonio Chaer Nascimento

Material Didático

ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Luís César Passoni

Walter Ruggeri Waldman

COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Flávia Busnardo

DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL E REVISÃO

Juliana Silva

Marisa Duarte

Paulo Alves

AValiação DO MATERIAL DIDÁTICO

Thaís de Siervi

Departamento de Produção

EDITOR

Fábio Rapello Alencar

COORDENAÇÃO DE REVISÃO

Cristina Freixinho

REVISÃO TIPOGRÁFICA

Beatriz Fontes

Carolina Godói

Cristina Freixinho

Elaine Bayma

Thelenayce Ribeiro

COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO

Ronaldo d'Aguiar Silva

DIRETOR DE ARTE

Alexandre d'Oliveira

PROGRAMAÇÃO VISUAL

Alexandre d'Oliveira

Andréia Villar

Patrícia Seabra

ILUSTRAÇÃO

Bianca Giacomelli

CAPA

Bianca Giacomelli

PRODUÇÃO GRÁFICA

Verônica Paranhos

Copyright © 2013, Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, da Fundação.

P289q

Passoni, Luís César

Química B - UENF. v. único / Luís César Passoni, Walter Ruggeri Waldman - Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2014.

410 p. ; 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-864-4

1. Química. I. Waldman, Walter Ruggeri.. II. Título.

CDD: 540

Governo do Estado do Rio de Janeiro

Governador
Sérgio Cabral Filho

Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia
Gustavo Reis Ferreira

Universidades Consorciadas

CEFET/RJ - CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO
TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA
Diretor-geral: Carlos Henrique Figueiredo Alves

IFF - INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA FLUMINENSE
Reitor: Luiz Augusto Caldas Pereira

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO
Reitor: Carlos Levi

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO
Reitor: Carlos Levi

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO
Reitor: Carlos Levi

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO
Reitor: Carlos Levi

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

SUMÁRIO

Aula 1 – Ligação covalente – estruturas de Lewis _____	7
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 2 – Ligação covalente – estruturas de Lewis – parte II _____	35
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 3 – Teoria da Ligação de Valência _____	65
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 4 – Teoria do Orbital Molecular _____	89
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 5 – Compostos iônicos e metálicos _____	109
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 6 – Interações moleculares _____	135
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 7 – Propriedades da matéria _____	157
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 8 – Ácidos, bases e sais _____	183
<i>Walter Ruggeri Waldman</i>	
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 9 – Fatores que influenciam na acidez e basicidade de compostos orgânicos _____	207
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 10 – Energia, trabalho e calor _____	229
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 11 – Calorimetria e entalpia _____	257
<i>Luis Passoni</i>	
Aula 12 – Espontaneidade dos processos físico-químicos _____	283
<i>Luis Passoni</i>	
Referências _____	307

Ligação covalente – estruturas de Lewis

Luis Passoni

AULA

1

Meta da aula

Apresentar como os átomos se combinam para formar os compostos.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. desenhar as estruturas de Lewis para os átomos;
2. desenhar as estruturas de Lewis para os compostos;
3. calcular a carga formal sobre um átomo;
4. determinar a geometria da molécula a partir da estrutura de Lewis.

Pré-requisitos

É importante rever os conceitos de estrutura atômica e periodicidade em Química A, (Aulas 14 a 20). Além disso, você precisará, para esta aula, de quatro balões de festa de aniversário iguais.

INTRODUÇÃO

Existem pouquíssimas substâncias que se apresentam na natureza como átomos isolados. Não é nenhum exagero dizer que apenas os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) são substâncias formadas por um único átomo. Para você ter uma ideia de quão ínfima é a porção de substâncias que se apresentam como átomos isolados, basta pensar que o argônio, o mais abundante dos gases nobres, representa menos de 1% da atmosfera – 0,94% para ser mais exato. Note que estamos falando apenas da atmosfera, a parte gasosa do nosso planeta. Se considerarmos a massa total do planeta, então, esses tipos de substâncias representam quase nada do total.

Praticamente tudo que existe em nosso planeta é formado pela combinação de dois ou mais átomos. Eventualmente, podemos combinar dois átomos iguais para formar uma substância. Nesse caso, teremos compostos diatômicos homonucleares. A maioria dos gases são compostos diatômicos homonucleares: O_2 ; N_2 ; H_2 ; F_2 ; Cl_2 etc. Temos também alguns casos de substâncias triatômicas homonucleares, como, por exemplo, o ozônio (O_3). Porém, a imensa maioria dos compostos são heteronucleares, ou seja, formados por átomos diferentes.

Mas então, como os átomos se combinam para formar as moléculas? O que os mantém unidos?

Existem várias maneiras para explicar as ligações químicas, algumas são complementares, outras se aplicam melhor em determinados casos. Por isso, vamos estudá-las para compreender quando é melhor usar uma teoria ou outra para explicar algum fenômeno.

É importante lembrar que todo o nosso conhecimento sobre a natureza dos átomos, das moléculas e das ligações químicas surge da interpretação dos resultados de experimentos indiretos: medimos a luz emitida, medimos a condutividade elétrica, medimos isso e aquilo e, então, criamos teorias e modelos que nos ajudam a entender os resultados dessas medidas, a explicar o mundo à nossa volta, a fazer previsões sobre o comportamento da matéria e a manipulá-la, criando novos materiais cada vez mais sofisticados e de propriedades inéditas, nunca vistas na natureza.

No entanto, a exata natureza da matéria e das ligações químicas são, a rigor, desconhecidas. Porém, algo de verdade deve haver nessas teorias, pois os resultados práticos que obtemos a partir delas são muito expressivos.

Nas próximas aulas, você verá a definição e os diferentes tipos de ligações químicas. Nosso ponto de partida serão as estruturas de Lewis.

ESTRUTURAS DE LEWIS PARA OS ÁTOMOS

O primeiro modelo moderno para as ligações químicas covalentes surgiu com Gilbert Lewis, em 1916. Lewis propôs que as ligações químicas entre os não metais seriam formadas por pares de elétrons compartilhados pelos dois núcleos atômicos que participam da ligação. Essa teoria apresenta sérias restrições, como ficará evidente em breve, mas é a base para a Teoria da Repulsão dos Elétrons na Camada de Valência (TRECV) que, ainda hoje, é a melhor maneira para explicar a geometria molecular.

Pela Teoria dos Pares Eletrônicos de Lewis, as ligações químicas seriam sempre entre dois átomos. Mesmo em moléculas que apresentem mais de dois átomos, como no metano (CH_4) ou etano (C_2H_6), as ligações seriam entre dois átomos. No caso do metano, teríamos quatro ligações, cada uma ligando um átomo de hidrogênio ao átomo de carbono. Já no caso do etano, seriam sete ligações, uma entre os dois átomos de carbono e seis ligando os átomos de hidrogênio aos carbonos, sendo três em um e três em outro átomo de carbono.

Pela Teoria do Orbital Molecular, o procedimento muda um pouco, como se houvesse apenas uma grande ligação entre todos os átomos da molécula. Mas isso fica para depois. Até porque, na prática, ainda hoje, quando mostramos a representação de uma molécula, estamos mostrando uma estrutura de Lewis (**Figura 1.1**).

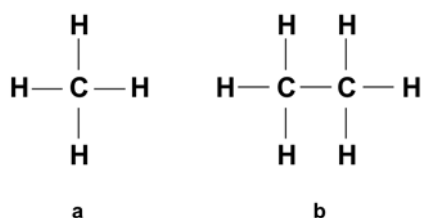


Figura 1.1: Representação das estruturas de (a) metano e (b) etano, evidenciando as ligações entre os átomos.

Para chegarmos ao desenho da **Figura 1.1** precisamos partir da estrutura de Lewis para os átomos. A estrutura de Lewis para um átomo é, simplesmente, a representação do átomo com seus elétrons da última camada, a camada de valência. Para os elementos do primeiro período

(H e He) só existe uma camada, a camada 1, e só um orbital, o orbital 1s. As configurações eletrônicas são, então, para o hidrogênio, $H\ 1s^1$, e para o hélio, $He\ 1s^2$.

O hélio não nos interessa no momento, por ser um gás nobre, uma vez que são muito raros os compostos formados com esse elemento. A representação de Lewis para o hidrogênio está representada na **Figura 1.2**, na qual o ponto representa o único elétron da camada de valência:



Figura 1.2: Representação de Lewis para o átomo de hidrogênio.

Para os elementos do segundo período, além dos dois elétrons na camada 1 ($1s^2$), temos o preenchimento progressivo da segunda camada, como segue: $Li\ 1s^2\ 2s^1$; $Be\ 1s^2\ 2s^2$; $B\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$; $C\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$; $N\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$; $O\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$; $F\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ e $Ne\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. O neônio não nos interessa no momento, pelo mesmo motivo que o hélio não nos interessou. Para os outros elementos, as estruturas de Lewis estão representadas na **Figura 1.3**.

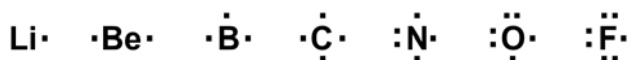


Figura 1.3: Representações das estruturas de Lewis para os átomos dos elementos de segundo período.

Existem três aspectos dessas representações que precisam ser observados. *Primeiro*: apenas os elétrons da última camada estão representados. *Segundo*: não há distinção entre os elétrons dos orbitais s e p. *Terceiro*: os quatro primeiros elétrons estão desemparelhados; somente a partir do quinto os elétrons começam a ser emparelhados.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Desenhe as representações das estruturas de Lewis para os elementos do terceiro período (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl e Ar).

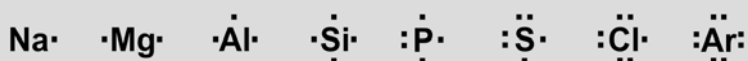
RESPOSTA COMENTADA

A primeira coisa a fazer é escrever as distribuições eletrônicas desses elementos. Todos têm a primeira e a segunda camadas completamente preenchidas ($1s^2 2s^2 2p^6$) e vão diferir apenas no preenchimento da terceira camada, da seguinte maneira:

Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; Mg $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; Al $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ e Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Como só nos interessam os elétrons da última camada, e não fazemos distinção entre os elétrons dos orbitais s e p, então, o número de elétrons que temos que distribuir em torno de cada elemento será: Na 1; Mg 2; Al 3; Si 4; P 5; S 6; Cl 7 e Ar 8.

Finalmente, considerando que os quatro primeiros elétrons são colocados desemparelhados, e que a partir do quinto elétron começamos a emparelhá-los, as representações de Lewis para os átomos do terceiro período ficariam assim:



Os átomos pertencentes a uma mesma família da tabela periódica terão, sempre, o mesmo número de elétrons na última camada e, portanto, a mesma estrutura de Lewis. Dessa forma, para a família 15 (N, P, As, Sb e Bi) todos os átomos possuem cinco elétrons na última camada, logo, todos terão a mesma estrutura de Lewis:



Na família 16 (O, S, Se, Te, Po), todos os átomos possuem seis elétrons na última camada e estrutura de Lewis, como segue:



ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

2. Desenhe as representações das estruturas de Lewis para os átomos de gálio, germânio, arsênio, selênio, bromo e criptônio.

RESPOSTA COMENTADA

A intenção deste exercício é chamar atenção para as propriedades periódicas dos átomos. Feitas as distribuições eletrônicas, observamos que, na camada eletrônica mais externa desses átomos, existe o mesmo número de elétrons que para os outros elementos da mesma família.

Dessa forma, a estrutura de Lewis para o Ga é idêntica àquela do Al. A do Ge é idêntica à do Si, a do As é a mesma do P, a do Se é igual à do S, a do Br igual à do Cl e a do Kr é a mesma do Ar.

Assim, em uma mesma família, por exemplo, F, Cl, Br, I e At, todos os elementos possuem sete elétrons na última camada, e a mesma estrutura de Lewis. O mesmo ocorre para O, S, Se, Te e Po, com 6 elétrons cada.

ESTRUTURAS DE LEWIS PARA AS MOLÉCULAS

Agora que já conhecemos as representações de Lewis para um grande número de elementos, vamos representar uma ligação química segundo a Teoria dos Pares Eletrônicos de Lewis. A proposta é que uma ligação química seja formada por um par de elétrons.

O caso mais simples é a molécula do gás hidrogênio (H_2), na qual cada átomo de hidrogênio pode ser representado conforme a **Figura 1.2**. Para formar uma molécula, precisamos ter um par de elétrons. Como cada átomo tem um elétron, então, ficou fácil, basta juntar os dois. A

representação de Lewis para a molécula do gás hidrogênio pode ser observada na **Figura 1.4**.



Figura 1.4: Estrutura de Lewis para a molécula de hidrogênio.

Alternativamente, podemos substituir os dois pontos da estrutura de Lewis por um traço. Dessa forma, a representação da molécula de hidrogênio seria H–H, exatamente o mesmo estilo usado na **Figura 1.1**, e como verificamos na maioria das vezes em que moléculas são representadas graficamente.

O gás hidrogênio é uma das promessas de fonte de energia limpa e renovável para substituir o petróleo. Já existem protótipos de veículos movidos a hidrogênio, nos quais a reação do hidrogênio com o oxigênio, gerando apenas água, acontece de forma controlada, de modo a permitir que a transferência de elétrons do hidrogênio para o oxigênio seja aproveitada para gerar corrente elétrica. Essa corrente move um motor elétrico, silencioso e não poluente. O problema está na geração do gás hidrogênio, uma vez que este existe em quantidade muito pequena na atmosfera, e no seu armazenamento, visto ser altamente explosivo.

Na maioria das vezes, devemos colocar oito elétrons ao redor de cada átomo. Você já deve ter ouvido falar na ‘regra do octeto’, não é mesmo? Pois saiba que o hidrogênio contraria a regra do octeto: bastam dois elétrons para uma configuração estável. Outro elemento que contraria a regra do octeto é o boro. Para o borano (BH_3), só existem seis elétrons ao redor do boro. As estruturas de Lewis para os átomos de boro e hidrogênio estão representadas nas **Figuras 1.3 e 1.2**, respectivamente.

Combinando os átomos de modo a formar pares de elétrons entre eles, chegamos à estrutura de Lewis mostrada na **Figura 1.5**.

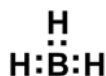
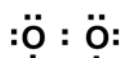


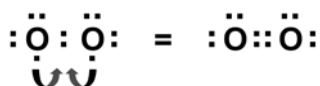
Figura 1.5: Estrutura de Lewis para o borano.

Porém, para a maioria dos compostos, a regra do octeto deve ser respeitada. Veja o caso da molécula do gás oxigênio (O_2). A estrutura de Lewis para esse átomo (O) está representada na **Figura 1.3**.

Combinando dois átomos de oxigênio de modo a formar um par de elétrons entre eles, podemos chegar à seguinte situação:



Note que cada átomo de oxigênio possui sete elétrons ao seu redor (os elétrons entre os átomos contam para ambos, pois são compartilhados). Devemos, sempre que possível, procurar colocar oito elétrons ao redor de cada átomo. Isso pode ser feito emparelhando o elétron de cada átomo que ainda está desemparelhado, formando um novo par de elétrons entre os átomos de oxigênio.



Agora, ambos os átomos possuem oito elétrons ao seu redor, satisfazendo a regra do octeto. Note que, neste caso, existem dois pares de elétrons entre os átomos. Isso indica que temos uma ligação dupla unindo os átomos de oxigênio. Outra forma de representar a dupla ligação entre os átomos seria: $\text{O}=\text{O}$.

No caso da molécula do gás nitrogênio (N_2), teremos uma ligação tripla entre os átomos, que pode ser representada como $\text{N}\equiv\text{N}$. Como cada traço representa um par de elétrons, então, teremos seis elétrons

compartilhados entre os átomos. Podemos chegar a essa conclusão montando a estrutura de Lewis para a molécula do gás nitrogênio. Como sempre, partimos da estrutura de Lewis para o átomo de nitrogênio, mostrada na **Figura 1.3**, e seguimos o mesmo passo a passo que fizemos no caso da molécula de oxigênio: emparelhamos um par de elétrons entre os átomos, e verificamos se temos oito elétrons ao redor de cada átomo. Se tivermos menos de oito, verificamos se é possível emparelhar outro par de elétrons entre os átomos, e assim sucessivamente, até chegarmos a oito elétrons ao redor de cada átomo. Esse passo a passo está representado na **Figura 1.6**.

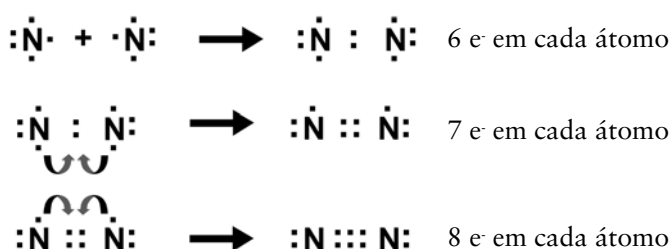


Figura 1.6: Construção da estrutura de Lewis para a molécula do gás nitrogênio (onde: e⁻ = elétron).

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

3. Desenhe a estrutura de Lewis para a molécula do gás flúor (F₂) e para o metano (CH₄).

RESPOSTA COMENTADA

Primeiro, precisamos da estrutura de Lewis para o átomo de flúor, que pode ser encontrada na **Figura 1.3**. Note que cada átomo de flúor possui sete elétrons ao seu redor, sendo apenas um elétron desemparelhado. A molécula do gás flúor é composta de dois átomos de flúor (F_2). Nosso trabalho consiste apenas em emparelhar os elétrons desemparelhados de cada átomo entre os dois átomos de flúor, como segue:



Para o metano, observe a **Figura 1.3**, em que a estrutura de Lewis para o átomo de carbono apresenta quatro elétrons ao redor deste. Também na **Figura 1.3** vê-se que o hidrogênio possui apenas um elétron. Basta, portanto, emparelhar cada elétron do átomo de carbono com o elétron de um átomo de hidrogênio. Essa estrutura já está mostrada na **Figura 1.1**, basta substituir os traços (–) por pares de elétrons (:).

Já conhecemos as estruturas de Lewis para as moléculas dos gases nitrogênio, oxigênio e flúor. Agora, vamos interpretar o significado dessas estruturas e verificar se existe conformidade entre as observações experimentais e as nossas deduções.

A primeira consideração sobre esse modelo, é que representamos o elétron como um ponto, isso é só meia verdade. Representar o elétron como um ponto dá ideia de uma partícula sólida, o que não é o caso. A partir do modelo da dualidade onda-partícula, é mais correto considerar os elétrons como uma nuvem eletrônica, sem uma trajetória nem uma posição bem definida.

Apesar dessa imprecisão na representação, o fato de colocarmos os elétrons entre os átomos dá uma visão parcialmente correta do que acontece quando unimos dois átomos de acordo com modelos mais modernos para as ligações químicas: os elétrons que participam da ligação se concentram entre os átomos, mantendo-os unidos por atração eletrostática.

Em outras palavras, quando temos uma ligação química, a probabilidade maior é de encontrar os elétrons entre os átomos que estão ligados. Essa preferência dos elétrons de permanecer entre os átomos neutraliza a repulsão entre os núcleos positivos e promove a aproximação dos núcleos, atraídos pela polaridade inversa das nuvens eletrônicas, já que os elétrons possuem carga negativa. Dessa forma, ocorre a estabilização da molécula.

Se a nuvem eletrônica entre os átomos estabiliza a molécula por atração eletrostática entre os núcleos que possuem carga positiva e a nuvem eletrônica que possui carga negativa, então, podemos esperar que quanto mais elétrons entre os átomos, maior será a atração entre os núcleos, pois a densidade de carga negativa será maior, certo? Sim. Certo.

O comprimento de ligação no gás nitrogênio, com seis elétrons compondo a nuvem eletrônica entre átomos, é de 1,098 Å ($1\text{ Å} = 10^{-10}\text{m}$). Para o gás oxigênio, com quatro elétrons na nuvem eletrônica que promove a ligação química entre os átomos, o comprimento da ligação é de 1,208 Å. Observa-se que o comprimento de ligação do oxigênio é maior que o do nitrogênio, pois, como a atração eletrostática é mais fraca no caso do oxigênio, os núcleos atômicos não se aproximam tanto. No caso do flúor, com apenas dois elétrons entre os átomos, o comprimento de ligação é de 1,412 Å.

Se para o nitrogênio o comprimento de ligação é menor porque os seis elétrons puxam os átomos para perto um do outro com mais força, então, é de se esperar que tenhamos uma maior quantidade de energia armazenada nesta ligação, em comparação com o oxigênio, que possui quatro elétrons na ligação, ou com o flúor, que possui apenas dois. De fato, podemos observar experimentalmente que a energia armazenada na ligação entre os átomos de nitrogênio ($\text{N}\equiv\text{N}$) é de $945,33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. No caso do $\text{O}=\text{O}$, a energia armazenada na ligação é de $498,36\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; e a energia armazenada na ligação $\text{F}-\text{F}$ é de $158,78\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Nesse caso, a Teoria dos Pares Eletrônicos de Lewis explicou: (1) os comprimentos de ligação e (2) as energias armazenadas por elas, considerando que as ligações são feitas por pares de elétrons, e que fazemos tantas ligações quantas forem necessárias para os átomos terem oito elétrons ao seu redor. Legal, não?

Ponderações sobre a regra do octeto

A regra do octeto funciona bem para muitos elementos, notadamente para carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor. Porém, está longe de ser uma lei. Essa regra está relacionada com a eletronegatividade e com os números quânticos de orbital. Para os elementos do primeiro período, H e He, o número quântico principal n terá o valor $n=1$. Nesse caso, o único valor possível para o número quântico azimutal é $l=0$, ou seja, orbital s, e para o número quântico magnético, o único valor possível será $m_l=0$, indicando que só existe um orbital s.

O número quântico de spin m_s , como sempre, pode assumir valores $+1/2$ ou $-1/2$, ou seja, um átomo com número quântico principal $n=1$ só pode ter dois elétrons ao seu redor, pois as únicas combinações possíveis para os números quânticos $(n;l;m_l;m_s)$ serão apenas $(1;0;0;+1/2)$ ou $(1;0;0;-1/2)$.

Dessa forma, H e He atingem configurações estáveis com dois e não oito elétrons. Para elementos do segundo período, $n=2$, logo, l pode ter valores $l=0$ (orbital s) ou $l=1$ (orbital p). Quando $l=1$, m_l pode ser $m_l=-1$ (px), $m_l=0$ (py) ou $m_l=+1$ (pz). O número quântico de spin m_s , como sempre, pode assumir valores $-1/2$ ou $+1/2$.

Dessa forma, podemos fazer oito combinações diferentes com os quatro números quânticos, e os átomos poderão ter oito elétrons em sua última camada. Se os átomos terão mesmo oito elétrons, vai depender da eletronegatividade de cada um. Os átomos de C, N, O e F têm eletronegatividade suficientemente alta para que isso seja verdade. Já o boro, não. A partir do terceiro período, os números quânticos permitem a existência dos orbitais ‘d’ e os elementos podem ter mais de oito elétrons ao seu redor. Isso acontece com frequência para o fósforo e o enxofre.

ESTRUTURAS DE LEWIS E GEOMETRIA MOLECULAR

A Teoria dos Pares Eletrônicos de Lewis marca ainda mais um golaço no campeonato das teorias de ligação química: podemos prever a geometria das moléculas a partir das estruturas de Lewis. Isso é uma ferramenta sensacional para um químico entender a natureza, e é também muito simples e elegante. É tão simples quanto o enunciado da Teoria da Repulsão dos Elétrons na Camada de Valência (TRECVC): “Os grupos de elétrons tendem a se posicionar o mais longe possível uns dos outros”.

Com essa consideração (e com as estruturas de Lewis, claro), resolvemos a estrutura tridimensional para qualquer molécula.

Vamos começar com o metano, que você desenhou na Atividade 2, e que se encontra representado na **Figura 1.7**.

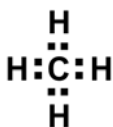


Figura 1.7: Estrutura de Lewis para a molécula de metano.

O metano é o gás natural, GNV, vendido em postos de gasolina. Trata-se de um combustível fóssil, como o petróleo, e, portanto, também contribui para aumentar a concentração de CO_2 na atmosfera, considerado o grande vilão do aquecimento global. Por outro lado, o metano também pode ser produzido pela digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, seja do lixo, esgoto, ou mesmo alguns resíduos industriais, como o vinhoto das usinas de álcool. O metano gerado dessa forma é um combustível renovável, que não altera o equilíbrio de CO_2 na atmosfera.

Note que temos quatro grupos de elétrons ao redor do átomo central, o carbono (**Figura 1.8**). A maneira como quatro grupos de elétrons se posicionam, o mais longe possível um do outro, forma um tetraedro (*tetra* de quatro, como quando o Brasil era *tetracampeão*, quatro vezes campeão). Os quatro grupos de elétrons possuem carga negativa, pois o elétron possui carga negativa. Como cargas iguais se repelem, os grupos de elétrons vão se afastar ao máximo uns dos outros. Essa repulsão leva automaticamente para a formação da estrutura tetraédrica. Em um tetraedro perfeitamente simétrico os quatro grupos de elétrons se posicionam a $109,5^\circ$ um do outro, como mostrado na **Figura 1.8**.

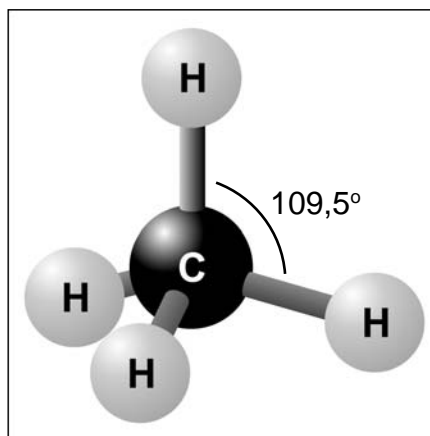


Figura 1.8: Estrutura tridimensional tetraédrica do metano.

Fonte: www.forli.com.br/images/metano.gi

Conforme representado na **Figura 1.8**, o tetraedro apresenta duas ligações no plano do papel (o hidrogênio de cima e o da direita), uma ligação para trás do plano e outra para a frente do plano do papel.

Outra maneira muito usual para apresentar um tetraedro é utilizando uma linha sólida para representar as ligações no plano, uma linha tracejada para representar a ligação atrás do plano e uma linha em triângulo para representar a ligação para a frente do plano do papel. Dessa forma, a representação da molécula do metano seria como mostrada a seguir:

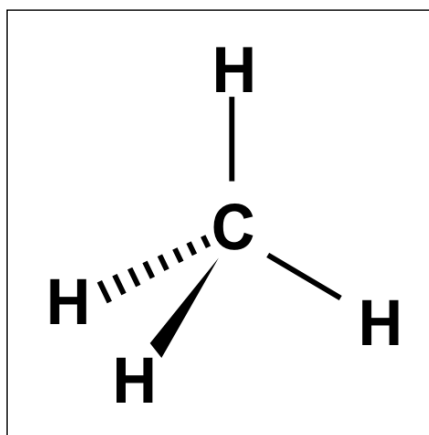


Figura 1.9: Outra maneira de representar a estrutura tetraédrica.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

4. Veja como é fácil você se convencer que os quatro grupos de elétrons ao redor de um átomo assumem a geometria tetraédrica de maneira espontânea. Vamos precisar de quatro balões de festa de aniversário iguais. Encha os quatro balões de modo que fiquem todos com o mesmo tamanho. Agora, amarre os quatro balões juntos pelas bocas, o mais próximo possível um do outro. Jogue delicadamente para o alto e observe a forma assumida automaticamente.

RESPOSTA COMENTADA

A forma assumida automaticamente não lembra aquela da **Figura 1.8**? Se você não conseguiu enxergar a estrutura da **Figura 1.8**, a estrutura tridimensional tetraédrica, nesta atividade, peça ajuda ao monitor, no seu polo.

Vejamos agora o caso da molécula de formaldeído, CH_2O . Primeiro, precisamos desenhar a estrutura de Lewis para esta molécula. Em princípio, poderíamos desenhar mais de uma estrutura para o formaldeído, combinando esses átomos e respeitando as regras que usamos até agora para construir as estruturas de Lewis, que são: 1) os elétrons devem estar emparelhados e 2) cada átomo deve ter oito elétrons ao seu redor.

Este é um bom momento para introduzir mais um conceito, a carga formal, e mais uma regra: devemos sempre procurar fazer estruturas nas quais os átomos apresentem carga formal zero (0). Quando não for possível desenhar nenhuma estrutura com carga formal zero, então, deve-se optar pela estrutura com menor número de cargas formais. Caso exista mais de uma estrutura possível com o mesmo número de cargas formais, optamos pela estrutura na qual as cargas formais negativas estejam sobre átomos mais eletronegativos e as cargas formais positivas estejam sobre átomos com menor eletronegatividade.

O formaldeído é o famoso formol utilizado em solução aquosa como desinfetante. Por ser um poderoso agente bactericida, germicida, fungicida e antisséptico, é utilizado para conservação de cadáveres e, nos processos de embalsamento, ele protege os tecidos mortos da decomposição por ação de micro-organismos. O formaldeído também tem grande aplicação nas indústrias de celulose, resinas, tintas, corantes, explosivos e borracha, entre outras. O Programa Nacional de Toxicologia dos EUA, em 1984, considerou que o formaldeído é um agente cancerígeno. Em experimentos com cobaias, chegou-se às seguintes doses para desenvolvimento de câncer: por via oral, 1.170 mg/kg; por via dérmica 350 mg/kg e por via inalatória 15 ppm/6 horas.

Um átomo neutro, isolado, tem sempre carga formal zero. Isso acontece porque o número de prótons no núcleo é igual ao número de elétrons na eletrosfera, ou seja, o número de cargas positivas no núcleo é igual ao número de cargas negativas na eletrosfera.

Para saber a carga formal (C_f) de um átomo em uma molécula, devemos contar o número de elétrons na última camada do átomo neutro (n_n), que é justamente o número de elétrons que colocamos ao redor dos átomos quando representamos as estruturas de Lewis para os átomos dos elementos, como na **Figura 1.3** e na Atividade 1. Subtraímos do número de elétrons do átomo neutro o número de elétrons ao redor do átomo na representação da molécula que não faz parte de nenhuma ligação química (n_p), e subtraímos, ainda, metade do número de elétrons que fazem parte de ligações químicas com outros átomos (n_l).

Observe as equações a seguir:

$$C_f = n_n - n_p - n_l/2 \text{ ou } C_f = n_n - [n_p + (n_l/2)]$$

Voltando à nossa molécula de formaldeído, poderíamos propor, para essa molécula, a estrutura de Lewis mostrada na **Figura 1.10**.



Figura 1.10: Estrutura *errada* para a molécula de formaldeído.

Na estrutura do formaldeído proposta na **Figura 1.10**, observamos que cada átomo tem oito elétrons ao seu redor, exceto os átomos de

hidrogênio, que têm dois; mas o hidrogênio é assim mesmo. Vamos conferir as cargas formais. Para ambos os átomos de hidrogênio nessa estrutura, a situação é a mesma: cada um possui um par de elétrons ao seu redor, e este par de elétrons faz parte de uma ligação química com outro átomo.

Então, a carga formal sobre cada átomo de hidrogênio será:

$$C_f = n_n - (n_p + (n_l/2))$$

$$C_f = 1 - (0 + (2/2))$$

$$C_f = 1 - 1 = 0.$$

Ou seja, a carga formal sobre os átomos de hidrogênio é zero, exatamente como queremos. Vamos verificar o carbono, o número de elétrons na última camada do átomo de carbono neutro isolado é $n_n = 4$, conforme pode ser observado na **Figura 1.3**. Na estrutura proposta na **Figura 1.10**, o átomo de carbono possui dois elétrons não compartilhados, $n_p = 2$, quatro elétrons fazendo a ligação entre o átomo de carbono e o átomo de oxigênio, e outros dois elétrons fazendo a ligação entre os átomos de carbono e hidrogênio, $n_l = 6$.

Temos, então, que:

$$C_f = n_n - (n_p + (n_l/2))$$

$$C_f = 4 - (2 + (6/2))$$

$$C_f = 4 - (2 + (3))$$

$$C_f = 4 - (5)$$

$$C_f = -1$$

Já temos um problema: uma carga negativa sobre o átomo de carbono não é o ideal, ela ficaria melhor sobre o oxigênio, que é o elemento mais eletronegativo nessa molécula. Falando no oxigênio, vamos calcular a carga formal sobre o átomo de oxigênio na estrutura de Lewis para o formaldeído proposta na **Figura 1.10**. O número de elétrons na última camada do átomo de oxigênio neutro isolado (**Figura 1.3**) é $n_n = 6$. Segundo a proposta da **Figura 1.10**, temos dois elétrons não compartilhados, $n_p = 2$, dois elétrons fazendo a ligação entre o oxigênio e o hidrogênio, e mais quatro elétrons fazendo a ligação entre o oxigênio e o carbono, $n_l = 6$.

Assim, temos:

$$C_f = n_n - (n_p + (n_l/2))$$

$$C_f = 6 - (2 + (6/2))$$

$$C_f = 6 - (2 + (3))$$

$$C_f = 6 - (5)$$

$$C_f = +1$$

Piorou. Temos uma carga positiva sobre o átomo de oxigênio, que é o elemento mais eletronegativo na molécula de formaldeído, e uma carga negativa sobre o carbono, que é menos eletronegativo que o oxigênio. A proposta de estrutura da **Figura 1.10** está incorreta.

Na **Figura 1.11**, apresentamos a única estrutura de Lewis possível para a molécula de CH₂O.

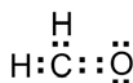


Figura 1.11: Estrutura de Lewis correta para a molécula de formaldeído.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

5. Calcule as cargas formais sobre os átomos para a estrutura de Lewis do formaldeído proposta na **Figura 1.11**.

RESPOSTA COMENTADA

Para os dois átomos de hidrogênio, a situação é a mesma: $n_n = 1$;

$n_p = 0$ e $n_l = 2$. Logo: $C_f = n_n - (n_p + (n_l/2))$

$$C_f = 1 - (0 + (2/2))$$

$$C_f = 1 - 1 = 0.$$

No caso do carbono, $n_n = 4$; $n_p = 0$ e $n_l = 8$.

Logo: $C_f = n_n - (n_p + (n_l/2))$

$$C_f = 4 - (0 + (8/2))$$

$$C_f = 4 - (0 + (4))$$

$$C_f = 4 - (4) = 0.$$

Finalmente, para o átomo de oxigênio temos: $n_n = 6$; $n_p = 4$ e $n_l = 4$. E, então:

$$C_f = n_n - (n_p + (n_l/2))$$

$$C_f = 6 - (4 + (4/2))$$

$$C_f = 6 - (4 + (2))$$

$$C_f = 6 - (6) = 0.$$

Excelente, todos os átomos possuem carga formal zero, segundo a proposta de estrutura da **Figura 1.11**.

Voltando à questão da geometria da molécula, agora sabemos que a estrutura correta para a molécula de formaldeído é aquela da **Figura 1.11**. Para saberemos a geometria da molécula, precisamos saber a geometria do átomo central, no caso, o carbono. Note que existem três grupos de elétrons ao redor do átomo de carbono: dois grupos de elétrons compostos por dois elétrons cada, fazendo as ligações entre o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio, e um grupo de elétrons formado por quatro elétrons, fazendo a ligação entre o átomo de carbono e o átomo de oxigênio.

A melhor maneira de distribuir três grupos de elétrons ao redor de um átomo é formando a geometria que chamamos de *trigonal plana*. Os três grupos estão posicionados no mesmo plano, a 120° um do outro, conforme mostrado na **Figura 1.12**.

Você pode verificar essa tendência repetindo o teste dos balões de festa, desta vez, unindo três deles pelas bocas.

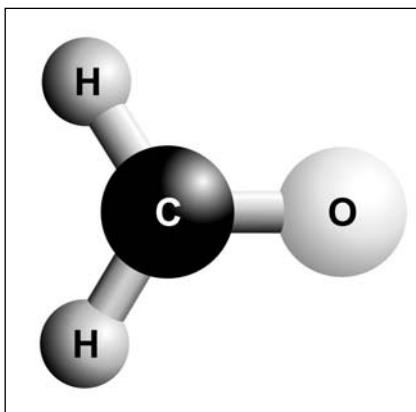


Figura 1.12: Representação da geometria trigonal plana ao redor do átomo de carbono na molécula de formaldeído.

Fonte: diaadia.pr.gov.br

Vejamos, agora, o caso da molécula de CO_2 . A estrutura de Lewis para a molécula de gás carbônico está representada na **Figura 1.13**.

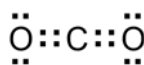


Figura 1.13: Estrutura de Lewis para a molécula de CO_2 .

Segundo a estrutura proposta na **Figura 1.13**, temos oito elétrons ao redor de cada átomo e carga formal zero para os átomos. Portanto, é uma proposta muito boa. O átomo central é o átomo de carbono. Ao redor do átomo de carbono temos dois grupos de elétrons, com quatro elétrons cada, fazendo as ligações com os dois átomos de oxigênio.

A maneira segundo a qual dois grupos de elétrons podem ser colocados o mais longe possível um do outro é colocando um de cada lado do átomo, a 180° um do outro.

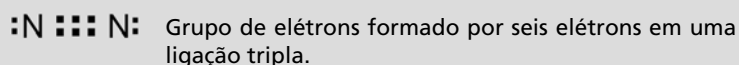
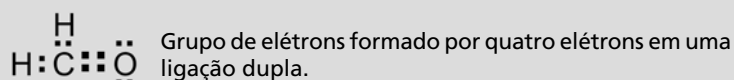
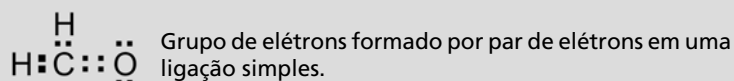
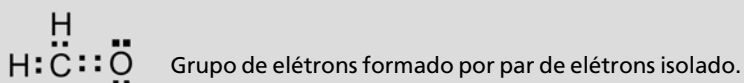
Dessa forma, a geometria da molécula de CO_2 é linear, podendo ser representada como na **Figura 1.14**.



Figura 1.14: Representação da estrutura linear para a molécula de CO_2 .

Fonte: http://portaldoprofessor.mec.gov.br/storage/discovirtual/aulas/7051/imagens/aula_04_setembro_09_06.jpg

Por *grupo de elétrons* entendemos todos os elétrons que ocupam a mesma região do espaço, segundo as estruturas de Lewis. Um grupo de elétrons pode ser um par de elétrons isolado, ou pode ser um par de elétrons fazendo uma ligação simples entre dois átomos. Um grupo de elétrons pode, ainda, ser formado por quatro elétrons, quando temos uma ligação dupla, ou por seis elétrons, quando formamos uma ligação tripla.



É importante saber diferenciar a geometria do arranjo de elétrons ao redor dos átomos da geometria da molécula. Até agora, os exemplos foram escolhidos de modo que a geometria do arranjo dos grupos de elétrons ao redor do átomo central coincidissem com a geometria da molécula. Isso foi possível fazendo com que não houvessem pares de elétrons isolados ao redor do átomo central. Mas, observe o caso da amônia (NH_3). A estrutura de Lewis para a amônia está representada na **Figura 1.15**.

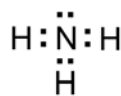


Figura 1.15: Estrutura de Lewis para a molécula de amônia.

No caso da molécula de amônia, temos quatro grupos de elétrons ao redor do átomo de nitrogênio, o que equivale a uma geometria tetraédrica para este átomo. Porém, a molécula de amônia tem geometria piramidal, pois existem apenas três átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio.

Na **Figura 1.16**, mostramos a geometria tetraédrica para o átomo de nitrogênio e a geometria piramidal para a molécula de amônia.

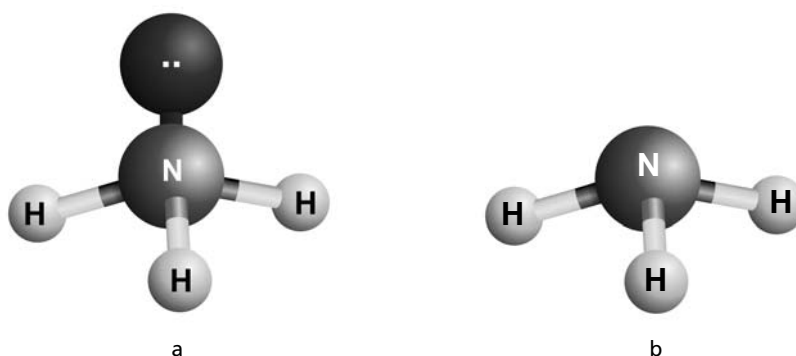


Figura 1.16: Geometrias espaciais para (a) o átomo de nitrogênio na molécula de amônia e (b) para a molécula de amônia.

Fonte: http://portaldoprofessor.mec.gov.br/storage/discovirtual/aulas/7051/imagens/aula_04_setembro_09_06.jpg.

Para determinar a estrutura geométrica de um átomo em uma molécula, devemos levar em conta todos os grupos de elétrons presentes ao redor do átomo. Na **Figura 1.16**, o par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio aparece em preto.

Quando queremos determinar a geometria de uma molécula, levamos em consideração apenas as ligações químicas. Porém, a geometria da molécula é definida pela geometria do átomo central. No caso da amônia, temos três átomos de hidrogênio ao redor do átomo

central nitrogênio. No entanto, a geometria da molécula não é trigonal plana, mas sim, geometria piramidal, pois as posições dos átomos de hidrogênio obedecem à geometria tetraédrica do átomo de nitrogênio.

Outro caso importante é para a molécula de água (H_2O). Na **Figura 1.17**, mostramos a estrutura de Lewis, a geometria espacial do átomo de oxigênio e a geometria espacial da molécula de água.

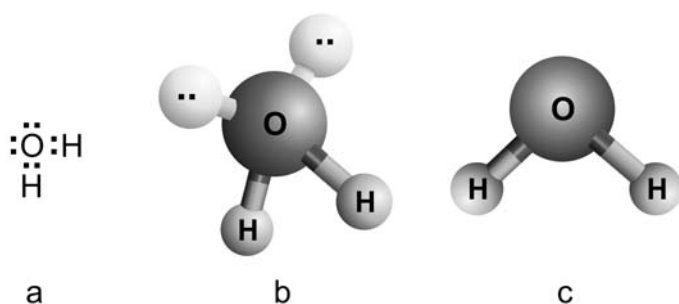


Figura 1.17: Estrutura de Lewis (a), geometria do átomo central (b) e geometria da molécula de água (c).

Fonte: http://portaldoprofessor.mec.gov.br/storage/discovirtual/aulas/7051/imagens/aula_04_setembro_09_06.jpg

A estrutura de Lewis para a molécula de água (**Figura 1.17 a**) demonstra a existência de quatro grupos de elétrons ao redor do átomo de oxigênio. Têm-se quatro grupos de elétrons ao redor de um átomo, então, esse átomo tem geometria tetraédrica (**Figura 1.17 b**). Já para a molécula de água, consideramos apenas a posição relativa dos átomos, e concluímos que a geometria da molécula é angular (**Figura 1.17 c**).

Compare a molécula de gás carbônico (**Figuras 1.13 e 1.14**) com a molécula de água (**Figura 1.17**). Em ambos os casos, temos um átomo central com dois outros átomos ao seu redor. Porém, o CO_2 é linear e a H_2O é angular. Isso acontece devido ao fato de a geometria do átomo central (C) no CO_2 ser linear, pois só existem dois grupos de elétrons ao redor do átomo de carbono. Já no caso da água, a estrutura de Lewis evidencia quatro grupos de elétrons ao redor do átomo central (O), o que impõe uma geometria tetraédrica para o átomo central, gerando uma geometria angular para a molécula de água.

ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 4**

6. Desenhe a estrutura de Lewis para a molécula de ácido sulfídrico (H_2S). Qual a geometria do átomo de enxofre? E a da molécula de ácido sulfídrico?

RESPOSTA COMENTADA

Primeiro, precisamos das estruturas de Lewis para os átomos de hidrogênio e enxofre. Podemos desenhar essas estruturas a partir do conhecimento do número de elétrons na última camada, ou podemos observar a **Figura 1.2** e a Atividade 1 para encontrar estas estruturas:



Na molécula de H_2S temos dois átomos de hidrogênio e um de enxofre. Combinando-os de modo que cada átomo de hidrogênio tenha dois elétrons ao seu redor e que o átomo de enxofre tenha oito elétrons, chegamos à única estrutura possível:



A geometria do átomo de enxofre é dada pelo fato de existirem quatro grupos de elétrons ao redor do átomo de enxofre, logo, é uma estrutura tetraédrica. Já a molécula é angular, pois só contamos as posições dos átomos. Porém, as posições dos átomos nas ligações dependem das posições dos grupos de elétrons no átomo central. Note que, na tabela periódica, o enxofre aparece logo abaixo do oxigênio, daí a semelhança nas estruturas dos compostos H_2S e H_2O .

Outra consequência importante da Teoria da Repulsão de Elétrons da Camada de Valência é a distorção do tetraedro observada para a amônia e para a água. No caso do metano, tínhamos um tetraedro

regular. Todos os quatro grupos de elétrons ao redor do átomo de carbono estavam promovendo ligações entre o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio. Nesse caso, o ângulo formado entre duas ligações C–H era de $109,5^\circ$. No caso da amônia, teremos um tetraedro distorcido, pois o par de elétrons não compartilhado ocupa uma região maior do espaço, comprimindo as ligações N–H. O ângulo medido para as ligações H–N–H é de 107° . Para a água, temos dois pares de elétrons não compartilhados ao redor do átomo de oxigênio e o ângulo da ligação H–O–H será ainda menor: $104,5^\circ$.

CONCLUSÃO

As estruturas de Lewis são a primeira tentativa de sistematizar a formação das ligações químicas segundo um conjunto de regras estabelecidas. Embora tenha algumas deficiências, que serão abordadas na próxima aula, as estruturas de Lewis ainda são usadas para representar as moléculas, portanto, é conhecimento imprescindível para um químico. Seguindo as regras para montar as estruturas de Lewis, sempre chegamos a uma representação da molécula que é aceita como verdadeira, como foi o caso para o formaldeído. Melhor ainda, as estruturas de Lewis são, até hoje, a melhor justificativa para as geometrias moleculares.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos 1, 2, 3 e 4

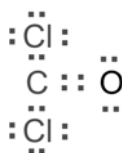
O fosgênio (COCl_2) foi um dos primeiros gases tóxicos usados como arma de guerra, durante a primeira guerra mundial. O fosgênio reage com a água produzindo gás carbônico e ácido clorídrico. O ácido clorídrico ataca as mucosas produzindo irritação e, em exposições intensas, a morte. Note que a água pode ser a umidade do ar ou, ainda pior, a água presente na própria mucosa atacada. Determine a estrutura de Lewis para o fosgênio, calcule as cargas formais sobre os átomos, determine a geometria de cada átomo, bem como a geometria da molécula.

RESPOSTA COMENTADA

As estruturas de Lewis para os átomos de C e O estão apresentadas na **Figura 1.3**, para o átomo de Cl na Atividade 1. Assim temos:



Dentre as possibilidades de estrutura de Lewis formadas com esses átomos, que respeitam a teoria do octeto, a que apresenta menor número de cargas formais é:



As cargas formais são calculadas como $C_f = n_v - (n_l + (n_f/2))$. Para o carbono, temos $C_f = 4 - (0 + 8/2) = 0$. Os dois átomos de cloro, nesse caso, possuem a mesma carga formal, pois possuem o mesmo número de elétrons ligantes e não ligantes e $C_f = 7 - (6 + 2/2) = 0$. Já para o oxigênio, temos $C_f = 6 - (4 + 4/2) = 0$. Todas as cargas formais são zero, melhor impossível. A geometria dos átomos de cloro é tetraédrica (4 grupos de elétrons). Para o carbono e oxigênio, coincidentemente, a geometria é trigonal plana (3 grupos de elétrons). A geometria da molécula coincide com a do carbono, que é o átomo central, trigonal plana.

RESUMO

Para fazer as estruturas de Lewis das moléculas, devemos partir da estrutura de Lewis para os átomos, que nada mais é que a representação dos elétrons da camada de valência para o átomo neutro, colocando os quatro primeiros elétrons desemparelhados, e então, inicia-se o emparelhamento dos elétrons a partir do quinto elétron, quando for o caso.

Na construção da estrutura de Lewis para as moléculas deve haver, pelo menos, um par de elétrons entre os átomos, o que representa uma ligação química simples. Devemos, também, procurar colocar oito elétrons ao redor de cada átomo (regra do octeto), sendo que os elétrons que fazem parte das ligações contam para os dois átomos.

Existem, entretanto, casos de exceção à regra do octeto. O mais notável é o do hidrogênio, que sempre vai apresentar apenas dois elétrons ao seu redor. Porém, para os átomos de C, N, O e F essa regra sempre funciona.

Também é importante minimizar as cargas formais sobre os átomos, calculadas usando a equação: $C_f = n_n - (n_p + (n_l/2))$, onde C_f é a carga formal; n_n é o número de elétrons do átomo neutro; n_p representa o número de elétrons não compartilhados e; n_l o número de elétrons presentes em ligações químicas com outros átomos. O ideal é ter $C_f = 0$ para todos os átomos da molécula. Quando isso for impossível, a carga negativa deverá estar sobre o átomo mais eletronegativo, e a carga positiva sobre o átomo menos eletronegativo.

O número de grupos de elétrons ao redor do átomo definirá a geometria do átomo: com dois grupos de elétrons temos a geometria linear, com ângulo de 180° entre os dois grupos de elétrons, como, por exemplo, o CO_2 . Com três grupos de elétrons, temos a geometria trigonal plana, com ângulo de 120° entre eles, como no caso do BH_3 . Quando tivermos quatro grupos de elétrons ao redor do átomo, temos a geometria tetraédrica para o átomo em questão, com ângulos de $109,5^\circ$ entre os grupos de elétrons, como, por exemplo, o CH_4 .

A geometria da molécula depende da geometria do átomo central da molécula. Quando o átomo central possuir geometria linear, a molécula resultante será também linear. Quando o átomo central possuir geometria trigonal plana, a molécula poderá ter geometria trigonal plana, se todos os grupos de elétrons ao redor do átomo central fizerem parte de ligações químicas. Ou será angular, se houver um par de elétrons não compartilhados ao redor do átomo central. Nesse caso, o ângulo da ligação L–X–L (onde X é o átomo central e L são os átomos ligados a ele) será menor que 120° , pois o par de elétrons não compartilhado ocupa mais espaço, comprimindo a ligação.

Quando o átomo central possuir quatro grupos de elétrons ao seu redor, a geometria do átomo será tetraédrica. A molécula resultante poderá ser tetraédrica, se todos os grupos de elétrons ao redor do átomo central fizerem parte de ligações químicas.

Quando houver um par de elétrons livre no átomo central, a molécula resultante será piramidal, e o ângulo das ligações L–X–L será menor que $109,5^\circ$, pois o par de elétrons isolado comprime as ligações, por ocupar uma região maior do espaço (como se um dos balões de festa de aniversário estivesse mais cheio que os outros). Quando o átomo central de geometria tetraédrica possuir dois pares de elétrons livres, a geometria da molécula será angular, com ângulo de ligação L–X–L ainda menor que em uma molécula piramidal.

Ligação covalente – estruturas de Lewis – parte II

Luis Passoni

AULA

2

Meta da aula

Apresentar as formas de ressonância das estruturas de Lewis e as geometrias moleculares para os elementos do terceiro período.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. desenhar as estruturas de Lewis para formas de ressonância;
2. calcular a carga formal sobre um átomo;
3. desenhar as estruturas de Lewis para as geometrias moleculares: bipirâmide trigonal e octaédrica;
4. estimar os ângulos de ligação para as geometrias moleculares;
5. desenhar as estruturas de Lewis para íons.

Pré-requisito

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você reveja os conceitos sobre Estruturas de Lewis (Aula 1), em Química B.

INTRODUÇÃO

Já vimos os fundamentos para a formação das Estruturas de Lewis e estudamos a lógica que leva das Estruturas de Lewis para as geometrias moleculares. Na primeira aula, nós nos concentramos em elementos dos primeiro e segundo períodos da tabela periódica. Os elementos do segundo período são pródigos em obedecer à regra do octeto. Com oito elétrons ao redor do átomo, podemos ter, no máximo, quatro grupos de elétrons com dois elétrons cada, correspondente à geometria tetraédrica. Estudamos todas as geometrias possíveis para os grupos de elétrons ao redor dos átomos dos elementos do segundo período: linear, trigonal plana e tetraédrica. Também estudamos todas as estruturas possíveis para as moléculas formadas com os elementos do segundo período: linear, trigonal plana, tetraédrica, piramidal e angular. Nesta aula, vamos introduzir os elementos do terceiro período, com especial atenção ao fósforo e enxofre. Continuamos com a intenção de respeitar a regra do octeto, mesmo para elementos do terceiro período, porém, agora, abrimos a possibilidade de colocar 10 ou 12 elétrons ao redor dos átomos destes elementos e, com isso, chegar às geometrias bipirâmide trigonal e octaédrica. Vamos discutir também as estruturas de ressonância e alguns casos clássicos de exceções à regra.

ESTRUTURAS DE LEWIS E FORMAS DE RESSONÂNCIA

Vamos montar a Estrutura de Lewis para o gás trióxido de enxofre (SO_3). Da Aula 1 obtemos as Estruturas de Lewis para os átomos de enxofre e oxigênio, reproduzidas na **Figura 2.1**. Note que, por serem elementos da mesma família, na tabela periódica, as Estruturas de Lewis para os dois são iguais.

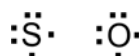


Figura 2.1: Estruturas de Lewis para os átomos de enxofre e oxigênio.

Montar a Estrutura de Lewis para a molécula de SO_3 exige um pouco mais de atenção. Pode ser um bom momento para introduzir uma metodologia para montar as Estruturas de Lewis, que será útil nos casos menos óbvios. Primeiro, desenhe as Estruturas de Lewis para os átomos,

isso já fizemos. Agora, conte o número total de elétrons na última camada de todos os átomos da molécula. Lembre-se de que são três átomos de oxigênio e um de enxofre (Figura 2.2).

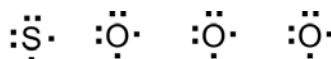


Figura 2.2: Todos os átomos do SO_3 e seus respectivos elétrons.

O trióxido de enxofre, também conhecido como gás sulfúrico (SO_3), é um dos principais causadores da chuva ácida. Os combustíveis fósseis, como carvão e petróleo, contêm quantidades variadas de enxofre, dependendo da origem. Com a queima destes combustíveis, forma-se o SO_3 que é liberado para a atmosfera. Em contato com o vapor de água existente como umidade do ar, forma o ácido sulfúrico (H_2SO_4) que precipita junto com as chuvas.

O total de elétrons para o SO_3 é 24, confere? Coloque todos os elétrons, aos pares, em uma caixinha imaginária (Figura 2.3). Agora, pegue as representações para os átomos, sem os elétrons, e faça uma primeira tentativa de distribuição espacial deles, sem se preocupar com a estrutura tridimensional. Quando temos átomos de dois ou mais elementos diferentes, precisamos eleger aquele que será o átomo central. Geralmente, o elemento que aparece apenas uma vez será o átomo central, cercado pelos átomos do outro elemento. Isso nem sempre é verdade, mas funciona na maioria das vezes. Outra tentativa que costuma dar bons resultados é colocar o elemento menos eletronegativo no centro e os mais eletronegativos ao redor. Se vai dar certo ou não, só saberemos quando contarmos os elétrons ao redor de cada átomo, para verificar se respeitam a regra do octeto, e determinarmos a carga formal em cima de cada um, para observar se existem e, caso existam, estejam distribuídas de acordo com a eletronegatividade de cada elemento.

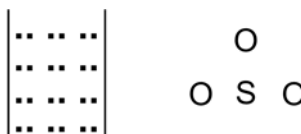


Figura 2.3: Os pares de elétrons em uma caixinha imaginária e os átomos sem elétrons organizados por tentativa.

O próximo passo é colocar um par de elétrons, fazendo a ligação entre o átomo central e cada um dos átomos ao redor. Lembre-se de que cada par de elétrons, colocado na proposta de estrutura, deve ser retirado da caixinha (Figura 2.4).

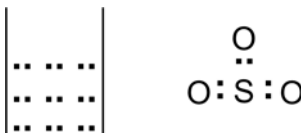


Figura 2.4: Pares de elétrons, fazendo as ligações simples entre o átomo central e os outros átomos ao redor.

Agora, distribuímos os pares de elétrons restantes ao redor dos átomos, procurando respeitar a regra do octeto. Primeiro, completamos os octetos dos átomos mais eletronegativos ou os que estão ao redor do átomo central. Em seguida, colocamos os pares de elétrons restantes no átomo central. Caso não seja possível completar o octeto do átomo central, deslocamos pares de elétrons dos átomos ao redor para formar ligações duplas, ou até triplas, se for o caso. Tente fazer isso sozinho, antes de olhar a Figura 2.5. Lembre-se de que elétrons, colocados entre dois átomos, contam para os dois e que, se for preciso, o enxofre pode comportar mais de oito elétrons ao seu redor, pois é um elemento do terceiro período. Já para o oxigênio, a regra do octeto sempre deve ser respeitada, pois é um elemento muito eletronegativo do segundo período. Se estas últimas frases pareceram novidade, reveja a Aula 1 desta disciplina. Após algumas tentativas, chegamos à proposta de estrutura mostrada na Figura 2.5, espero que você também.

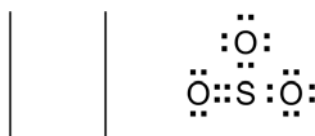


Figura 2.5: Estrutura proposta para o SO_3 .

Precisamos verificar se esta estrutura é razoável. A primeira verificação é que todos os átomos possuem oito elétrons ao seu redor. Bom começo, respeitamos a regra do octeto. A segunda verificação é conferir as cargas formais. Para o átomo de enxofre, a carga formal é +2 e para os átomos de oxigênio, em sentido horário, as cargas formais são 0, -1 e -1. Esse resultado é coerente, pois a carga total é zero, como deve ser para uma molécula neutra. Além disso, as cargas negativas estão localizadas sobre os elementos mais eletronegativos e as cargas positivas estão sobre o elemento menos eletronegativo. Também observamos que a geometria do átomo central e da molécula é trigonal plana, pois existem apenas três grupos de elétrons ao redor do átomo central e esses três grupos correspondem a três ligações químicas. Se representarmos um par de elétrons em uma ligação química como um traço e se omitirmos os pares de elétrons que não participam das ligações, podemos representar a molécula de SO_3 como demonstrado na **Figura 2.6**.

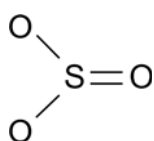


Figura 2.6: Outra forma de escrever a Estrutura de Lewis para a molécula de SO_3 .

Acontece que não há nenhuma diferença na molécula se a dupla ligação for colocada onde ela aparece na **Figura 2.6** ou se for colocada em qualquer dos outros átomos de oxigênio. A geometria da molécula permanece a mesma, a contagem de elétrons ao redor de cada átomo também será a mesma, bem como as cargas formais. Então, tanto faz escrever qualquer uma das três possibilidades, estas são as formas de ressonância para o SO_3 , mostradas na **Figura 2.7**.

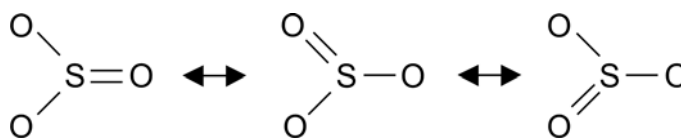


Figura 2.7: Três estruturas de ressonância possíveis para o SO_3 .

Há, ainda, uma quarta possibilidade de Estrutura de Lewis para o SO_3 , sem cargas formais sobre os átomos, conforme mostrado na Figura 2.8.



Figura 2.8: Outra estrutura para o SO_3 .

Segundo a estrutura proposta na Figura 2.8, temos oito elétrons ao redor dos átomos de oxigênio e doze elétrons ao redor do enxofre. O enxofre é um elemento do terceiro período e suporta mais de oito elétrons, mas seria preferível se houvesse apenas oito elétrons ao redor de cada átomo. Então, cada uma com a sua deficiência, as duas propostas (Figuras 2.6 e 2.8) são possíveis. De modo que as quatro estruturas de ressonância possíveis para o trióxido de enxofre estão mostradas na Figura 2.9:

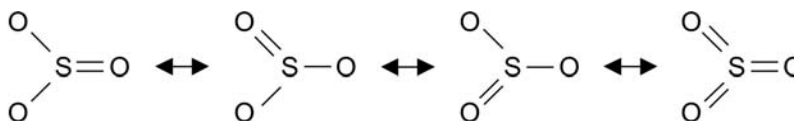


Figura 2.9: Quatro formas de ressonância para o SO_3 .

O fundamental é que todas as formas de ressonância propostas possuem a mesma geometria molecular. Além disso, o número de elétrons ao redor dos átomos, bem como as cargas formais, estão coerentes com os preceitos estudados.

Colocamos pares de elétrons, fazendo ligações simples entre o átomo central e os outros:



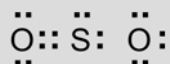
Completamos os octetos dos átomos mais eletronegativos:



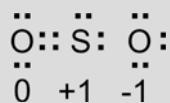
Colocamos os pares de elétrons que sobraram ao redor do átomo central:



Se o octeto do átomo central não estiver completo, fazemos ligações duplas ou triplas entre o átomo central e os outros:



Conferimos as cargas formais:



Procuramos por formas de ressonância:



Verifica-se que apenas com ligações simples faltaram elétrons para completar o octeto do enxofre; então, fazemos uma ligação dupla entre o enxofre e um dos átomos de oxigênio, para isso, deslocamos um par de elétrons do oxigênio para fazer a ligação dupla. Note que só temos esta possibilidade, se fizermos a dupla ligação com o par de elétrons isolado do enxofre, não resolvemos o problema do octeto do enxofre. Fazendo a ligação dupla com o par de elétrons do oxigênio, temos todos os átomos com o octeto completo. Também observamos que a carga formal para o oxigênio com dupla ligação é $6 - 4 - 2 = 0$ e para o enxofre $6 - 2 - 3 = 1$, uma carga positiva, e para o oxigênio com ligação simples a C_i será $6 - 6 - 1 = -1$, uma carga negativa. Parece razoável, carga total neutra para a molécula, carga positiva sobre o átomo menos eletronegativo e carga negativa no átomo mais eletronegativo. Procurando por possíveis formas de ressonância, percebemos que tanto faz a ligação dupla ser feita com o oxigênio da direita ou com o da esquerda, que a molécula será a mesma, então, temos duas formas de ressonância.

A geometria do átomo de enxofre é trigonal plana, pois existem três grupos de elétrons ao redor do átomo de enxofre. A geometria do átomo de oxigênio com dupla ligação também é trigonal plana (três grupos de elétrons ao redor do átomo), e do átomo de oxigênio com ligação simples é tetraédrica, pois existem quatro grupos de elétrons ao redor deste átomo. A geometria da molécula é angular. Essas geometrias (trigonal plana e tetraédrica) vocês aprenderam em nossa primeira aula.

Os resultados de medidas experimentais sugerem um ângulo de 120° para todas as ligações $O \cdots S \cdots O$, bem como um comprimento de ligação $S \cdots O$ de $1,41 \text{ \AA}$. Aqui começam os problemas das Estruturas de Lewis, o comprimento esperado para uma ligação simples $S - O$ é de cerca de $1,57 \text{ \AA}$ e para uma ligação dupla $S = O$ é de cerca de $1,45 \text{ \AA}$. Ou seja,

GEOMETRIA TRIGONAL PLANA DISTORCIDA

– Trata-se da geometria trigonal plana para a qual os ângulos de ligação não são de exatamente 120° . No mais das vezes, isso acontece quando existe um par de elétrons isolado, que vai comprimir o ângulo das ligações para um valor menor que 120° , mas também ocorre, com menor intensidade, quando uma das três ligações for dupla, concentrando maior densidade de elétrons e promovendo repulsão sobre as ligações simples, ocasionando a diminuição do ângulo entre elas. Essa distorção da geometria também pode ocorrer quando um dos três átomos for diferente, maior ou menor, que os outros.

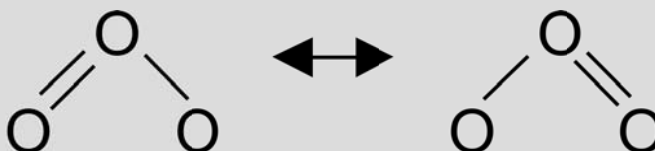
os comprimentos das ligações $S\cdots O$ no SO_3 são menores que o esperado para uma ligação dupla. Além disso, pelas estruturas representadas na **Figura 2.7** deveríamos esperar dois comprimentos de ligação diferentes: um para a ligação $S-O$ e outro, menor, para a ligação $S=O$, mas apenas um comprimento de ligação $S\cdots O$ é observado experimentalmente. Outro problema é que para as estruturas representadas na **Figura 2.7**, a molécula de SO_3 deveria ter **GEOMETRIA TRIGONAL PLANA DISTORCIDA**, pois a dupla ligação encerra maior densidade eletrônica, o que ocasionaria maior repulsão entre a ligação dupla e as simples do que entre as ligações simples (com menor densidade de elétrons). Desta forma, o ângulo entre as ligações $O-S-O$ deveria ser menor que 120° , enquanto que os ângulos entre as ligações $O-S=O$ deveria ser maior que 120° . Isso não é observado. Os fatos de: 1) todas as ligações $S\cdots O$ terem comprimento de $1,41 \text{ \AA}$ e 2) o ângulo de ligação medido ser de 120° para todas as ligações $O\cdots S\cdots O$ sugerem que a densidade eletrônica é a mesma em todas as ligações $S\cdots O$, ou seja, elas são equivalentes. As formas de ressonância revelam uma deficiência da Teoria de Lewis para as ligações químicas. Não sendo possível representar corretamente as ligações usando as Estruturas de Lewis, lançamos mão das formas de ressonância. Nenhuma das formas de ressonância apresentadas na **Figura 2.9** existe de fato, elas são representações figurativas de uma quinta estrutura, a verdadeira estrutura para o SO_3 , que não pode ser representada pelas Estruturas de Lewis. Porém, as Estruturas de Lewis permitem prever corretamente a geometria molecular, este é o principal motivo pelo qual é importante estudar este modelo e saber desenhá-las.

ATIVIDADE**Atende aos Objetivos 1 e 2**

2. Desenhe a Estrutura de Lewis para o ozônio (O_3), calcule as cargas formais, preveja formas de ressonância e descreva a geometria de cada átomo de oxigênio e da molécula.

RESPOSTA COMENTADA

São seis elétrons na última camada do oxigênio, então temos 18 elétrons no total ou nove pares de elétrons. Colocamos os três átomos de oxigênio em fila. Colocamos dois pares de elétrons, fazendo as ligações do átomo do centro com os dois dos lados. Sobraram sete pares de elétrons, com três pares completamos o octeto do átomo de oxigênio da esquerda, com outros três pares completamos o octeto do átomo de oxigênio da direita e sobra ainda um par para o átomo de oxigênio central. O átomo de oxigênio central possui apenas seis elétrons ao seu redor, então, deslocamos um par de elétrons do átomo de oxigênio da esquerda para formar uma ligação dupla. Pronto, todos os átomos de oxigênio possuem oito elétrons. O átomo central possui geometria trigonal plana, pois tem três grupos de elétrons ao seu redor e $C_i = +1$. A geometria da molécula será angular e o ângulo será menor que 120° , pois o par de elétrons livre no átomo central comprime a ligação. O átomo de oxigênio que faz dupla ligação com o átomo central também possui geometria trigonal plana e $C_i = 0$. O átomo de oxigênio que faz ligação simples com o átomo central possui geometria tetraédrica, pois tem quatro grupos de elétrons ao seu redor e $C_i = -1$, com isso a carga total da molécula é zero, o que convém a uma molécula neutra. Como tanto faz a dupla ligação ser entre o átomo central e o átomo da direita ou da esquerda, então temos duas formas de ressonância.



GEOMETRIAS MOLECULARES PARA OS ELEMENTOS DO TERCEIRO PERÍODO

Neste tópico, você vai conhecer as geometrias bipirâmide trigonal e octaédrica. Não se assuste com os nomes, na prática é bem simples, e segue a mesma lógica que usamos até aqui. Somente elementos do terceiro período, ou posterior, podem formar as geometrias bipirâmide trigonal ou octaédrica e o motivo é muito simples, essas geometrias exigem 10 ou 12 elétrons ao redor do átomo central, respectivamente.

Geometria Bipirâmide Trigonal

O caso mais clássico de molécula que apresenta a geometria bipirâmide trigonal é o pentacloreto de fósforo (PCl_5). Montamos a Estrutura de Lewis exatamente com o mesmo procedimento adotado em todos os casos. Existem sete elétrons na última camada do átomo de cloro; logo, são 35 elétrons provenientes desses átomos, com mais cinco elétrons da última camada do fósforo, temos um total de 40 elétrons, divididos em 20 pares. Colocamos o átomo de fósforo (menos eletronegativo e presente em menor número) no centro e os cinco átomos de cloro ao redor; colocamos um par de elétrons, fazendo a ligação de cada átomo de cloro com o fósforo e completamos os octetos dos átomos de cloro, obtendo a seguinte estrutura:

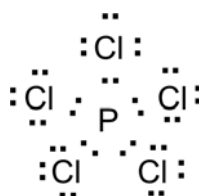


Figura 2.10: Estrutura de Lewis para o PCl_5 .

Cada átomo de cloro tem seu octeto completo, o átomo de fósforo tem 10 elétrons ao seu redor, mas isso é possível, pois o maior número quântico principal do fósforo é $n = 3$. As cargas formais são 0 (zero) para todos os átomos. Não há estrutura de ressonância possível. Da maneira que está desenhada a estrutura na **Figura 2.10**, temos a impressão que a molécula tem a forma de estrela de cinco pontas, mas não é bem assim. A

melhor maneira para distribuir cinco grupos de elétrons ao redor do átomo central é na forma de uma bipirâmide trigonal. Você pode confirmar isso se ainda estiver de posse daqueles balões de aniversário da Aula 1. Mas, agora você vai precisar de cinco deles, amarrados pelos bicos. Na forma bipirâmide trigonal, três grupos de elétrons estão dispostos em um plano, chamado de plano equatorial, a 120° um do outro, como na estrutura trigonal plana. Os outros dois grupos de elétrons estão um para cima e outro para baixo do plano equatorial, formando ângulos de 90° com esse plano, conforme representado na **Figura 2.11**.

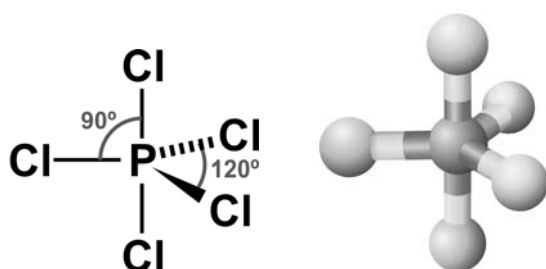


Figura 2.11: A estrutura bipirâmide trigonal para o PCl_5 .

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Pentacloroeto_de_fosforo

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

3. Desenhe a Estrutura de Lewis para o pentafluoreto de arsênio (AsF_5). Confirme a pertinência da estrutura proposta com o cálculo das cargas formais. Especifique a geometria dos átomos e da molécula.

RESPOSTA COMENTADA

Vamos construir as Estruturas de Lewis, segundo o passo a passo que conhecemos: existem sete elétrons na última camada do átomo de flúor; logo, são 35 elétrons, provenientes desses cinco átomos; com mais cinco elétrons da última camada do arsênio, temos um total de 40 elétrons, divididos em 20 pares. Colocamos o átomo de arsênio (menos eletronegativo e presente em menor número) no centro e os cinco átomos de flúor ao redor. Colocamos um par de elétrons, fazendo a ligação de cada átomo de flúor com o arsênio e completamos os octetos dos átomos de flúor, obtendo uma estrutura análoga àquela do PCl_5 (**Figura 2.15**). As cargas formais, para todos os átomos, são iguais a zero. No caso do arsênio, temos: $C_f = 5 - 0 - 10/2 = 0$. Para os átomos de flúor, temos: $C_f = 7 - 6 - 2/2 = 0$. A geometria dos átomos de flúor é tetraédrica; do átomo de arsênio é bipirâmide trigonal; e a geometria da molécula também é bipirâmide trigonal.

Quando você for um químico com mais experiência, precisará de poucos segundos para perceber que o arsênio pertence à mesma família do fósforo e que o flúor pertence à mesma família do cloro (veja na tabela periódica). Portanto, é de se esperar que a estrutura do AsF_5 seja idêntica à do PCl_5 .

Vejamos agora o caso do tetrafluoreto de enxofre (SF_4). Temos seis elétrons na última camada do enxofre e sete elétrons na última camada de cada átomo de flúor, totalizando 34 elétrons ou 17 pares de elétrons. Colocamos o átomo de enxofre no centro e os átomos de flúor ao redor; adicionamos um par de elétrons para cada um dos átomos de flúor para fazer a ligação com o átomo de enxofre. Nesse caso, usamos quatro pares, sobrando 13. Completamos os octetos dos átomos de flúor, colocando mais três pares de elétrons ao redor de cada um dos átomos de flúor, para tal usamos mais 12 pares de elétrons ($3 \times 4 = 12$). Sobra um par de elétrons que é colocado no átomo central. Feito isso, chegamos à situação mostrada na **Figura 2.12**:

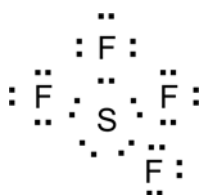


Figura 2.12: Estrutura de Lewis para o SF_4 .

Temos cinco grupos de elétrons ao redor do átomo central; logo, a geometria do enxofre é bipirâmide trigonal. Na **Figura 2.13**, apresentamos apenas o enxofre e os cinco grupos de elétrons, evidenciando a estrutura de bipirâmide trigonal. Sempre que houver cinco grupos de elétrons ao redor de um átomo, teremos a geometria bipirâmide trigonal, independentemente de os grupos de elétrons serem pares de elétrons isolados ou fazerem parte de ligações químicas com outros átomos.

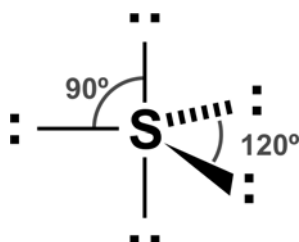


Figura 2.13: Geometria bipirâmide trigonal para o enxofre, cercado por cinco pares de elétrons.

Temos quatro átomos de flúor e um par de elétrons isolado para distribuir nestas cinco posições. O par de elétrons isolado poderia ser colocado em uma das três posições no plano equatorial (note que não faz diferença em qual delas) ou em uma das duas posições acima ou abaixo do plano axial (note que também estas são equivalentes entre si). Porém, a escolha da posição mais indicada não é aleatória! Pares de elétrons isolados sempre vão ocupar as posições do plano equatorial em uma geometria bipirâmide trigonal. Lembre-se de que um par de elétrons isolado ocupa uma região no espaço muito maior que pares de elétrons,

confinados entre dois átomos em uma ligação. Deste modo, o par de elétrons isolado vai ocupar uma posição que lhe permita ficar o mais longe possível de outros pares de elétrons, mesmo daqueles confinados em ligações. Se o par de elétrons isolado ocupasse uma das duas posições acima ou abaixo do plano equatorial, este teria outros três vizinhos a 90° . Por outro lado, quando nosso par de elétrons isolado ocupa uma posição no plano equatorial, ele tem apenas dois vizinhos a 90° . Portanto, no SF_4 , a geometria do átomo de enxofre é bipirâmide trigonal, enquanto que a geometria da molécula será em forma de “gangorra”. Na **Figura 2.14**, está representada a estrutura do SF_4 , evidenciando a geometria em forma de gangorra.

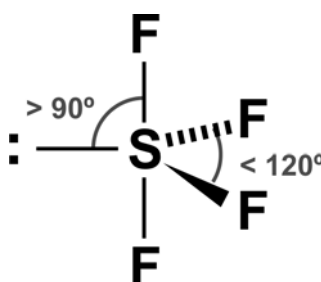


Figura 2.14: Representação da estrutura do SF_4 .

Temos ainda um pequeno detalhe a considerar: um par de elétrons isolado ocupa uma região no espaço maior que pares de elétrons confinados em ligações químicas, exercendo maior repulsão sobre os outros pares de elétrons. Desta forma, a geometria será distorcida, aumentando um pouco os ângulos entre o par de elétrons isolado e os pares de elétrons que participam de ligações, além de diminuir o ângulo entre os grupos de elétrons que participam de ligações químicas (**Figura 2.14**), tal como aconteceu nas moléculas de amônia e de água na Aula 1.

A partir da geometria bipirâmide trigonal, podemos ainda formar moléculas com geometria em forma de ‘T’ e linear. Quando o átomo central apresentar geometria bipirâmide trigonal e dois pares de elétrons não compartilhados, teremos uma molécula em forma de T, na qual os dois pares de elétrons estarão posicionados no plano equatorial. Quando o átomo central apresentar geometria bipirâmide trigonal e três pares de elétrons não compartilhados, esses pares de elétrons ocuparão as

três posições no plano axial e a molécula será linear. Na **Figura 2.15**, representamos as várias possibilidades de geometria molecular, a partir da geometria atômica bipirâmide trigonal.

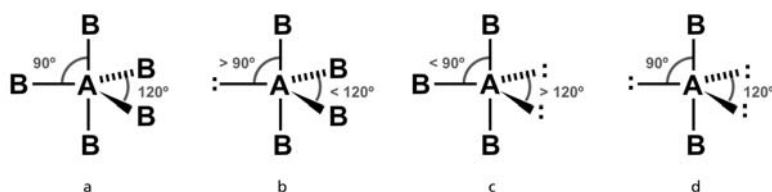


Figura 2.15: Geometrias moleculares possíveis, a partir da geometria atômica bipirâmide trigonal: (a) bipirâmide trigonal, (b) gangorra, (c) "T" e (d) linear.

ATIVIDADE

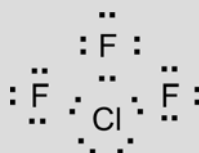


Atende aos Objetivos 3 e 4

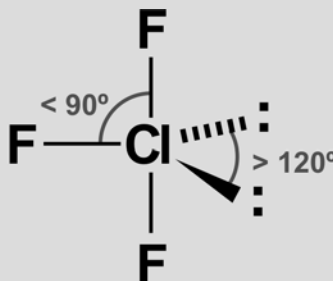
4. Desenhe a Estrutura de Lewis para o composto trifluoreto de cloro (ClF_3), determine a geometria da molécula e estime os ângulos de ligação.

RESPOSTA COMENTADA

Os passos para a construção da Estrutura de Lewis já são bem conhecidos. No caso do ClF_3 , temos na última camada sete elétrons do cloro e mais sete de cada átomo de flúor, em um total de 28 elétrons ou 14 pares de elétrons. Colocamos o átomo de cloro no centro (presente em menor número e menos eletronegativo) e os átomos de flúor ao redor. Utilizamos três pares de elétrons para fazer as ligações entre o átomo de cloro e cada um dos átomos de flúor; utilizamos mais nove pares de elétrons para completar os octetos dos átomos de flúor, sendo três pares para cada átomo. Sobraram dois pares de elétrons que serão colocados ao redor do átomo central, no caso, o cloro. Feito isto, obtemos a seguinte situação:



Temos cinco pares de elétrons ao redor do átomo central, que sugere uma geometria de bipirâmide trigonal. Colocando os pares de elétrons isolados em duas das três posições do plano equatorial e os átomos de flúor nas outras posições, temos uma molécula em forma de "T". Como os pares de elétrons isolados exercem maior repulsão sobre os outros pares de elétrons, os ângulos entre as ligações Cl-F serão menores que 90° e entre os pares de elétrons isolados será maior que 120° , conforme representado na figura a seguir:



Geometria Octaédrica

Esta é a última geometria de interesse para nós no momento e ocorre quando temos seis grupos de elétrons ao redor do átomo central. Compostos com geometria octaédrica são muito comuns para os metais de transição, famílias 3 a 12 da tabela periódica, e são muito empregados como **CATALISADORES** na indústria de transformação química. Esta geometria também é observada em metaloproteínas e metaloenzimas. Essas proteínas são vitais para o funcionamento dos processos de transformação química, envolvidos na geração, armazenamento e transporte de energia nos seres vivos, como a hemoglobina, que tem como sítio ativo um átomo de ferro em coordenação octaédrica, quando ligado ao oxigênio que respiramos. Para construir uma Estrutura de Lewis com geometria octaédrica também não há nenhum segredo, basta seguir os mesmos passos que temos repetido desde a molécula do gás hidrogênio. Sempre que tivermos seis grupos de elétrons ao redor do átomo central, estes automaticamente se organizarão de modo a gerar a geometria octaédrica, pois é desta forma que os seis grupos de elétrons estarão o mais longe possível uns dos outros. Novamente, podemos recorrer aos balões de festa de aniversário para observarmos a espontaneidade com que seis balões de mesmo tamanho organizam-se em octaedro, quando presos pelas bocas. Na **Figura 2.16** mostramos duas formas de representar a geometria octaédrica. O ângulo entre quaisquer duas ligações é de 90° , sendo que duas ligações estão no plano do papel, duas estão para frente e duas para trás do papel.

CATALISADORES

São compostos amplamente usados na indústria química para acelerar as reações e diminuir a quantidade de energia necessária para promover certa reação. Apesar de participarem ativamente da reação, combinando-se aos reagentes, ao final desta são recuperados exatamente como eram inicialmente, não sendo consumidos e podendo ser reutilizados várias vezes.

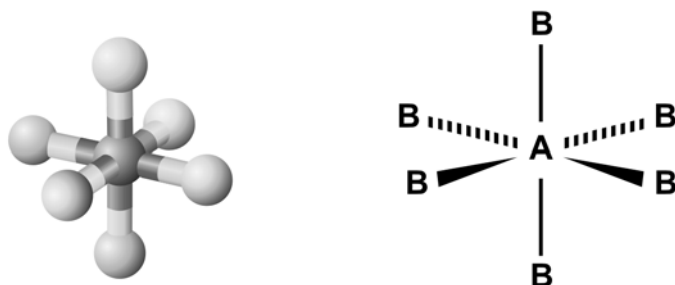


Figura 2.16: Representação da estrutura octaédrica.

Quando um átomo central, com geometria octaédrica, possuir um par de elétrons livre, então, em qualquer posição que este par de elétrons for colocado, teremos uma molécula com geometria de pirâmide de base

quadrada. Por outro lado, quando o átomo central possuir dois pares de elétrons livres, estes deverão ser colocados em posições opostas, de modo que os pares de elétrons livres fiquem o mais distante possível um do outro, gerando uma molécula com geometria quadrática plana. Com três pares de elétrons livres teremos uma molécula em forma de "T" e, finalmente, com quatro pares de elétrons livres teremos uma molécula linear. As várias geometrias possíveis para as moléculas derivadas de uma geometria octaédrica estão representadas na **Figura 2.17**.

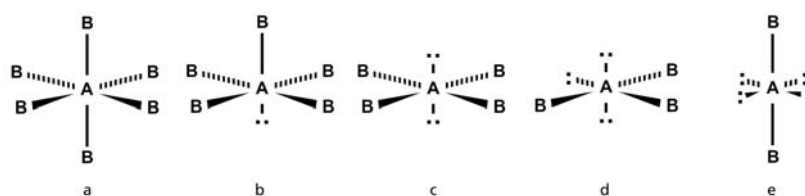


Figura 2.17: Geometrias moleculares possíveis, a partir da geometria octaédrica para o átomo central: a) octaédrica; b) pirâmide de base quadrada; c) quadrática plana; d) "T"; e) linear.

ATIVIDADE

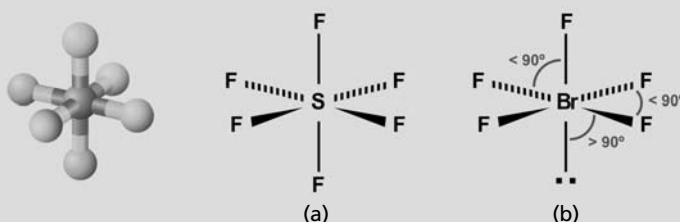


Atende ao Objetivo 3

5. Desenhe as Estruturas de Lewis para os compostos hexafluoreto de enxofre (SF_6) e pentafluoreto de bromo (BrF_5).

RESPOSTA COMENTADA

Basta seguir os mesmos passos que já estamos acostumados. Em ambos os casos, o átomo central (S ou Br) terá geometria octaédrica, com seis pares de elétrons ao seu redor. Para o SF_6 a geometria da molécula será octaédrica também e, neste caso, como todas as ligações são equivalentes, não haverá distorção e todos os ângulos serão de 90° (a). Por outro lado, no BrF_5 haverá um par de elétrons livre ao redor do átomo central (Br) e a geometria da molécula será pirâmide de base quadrada (b), conforme as representações a seguir:



Note que, devido à maior repulsão exercida pelo par de elétrons isolado, haverá uma pequena distorção nos ângulos de ligação, de modo que o ângulo formado entre o par de elétrons isolado e os átomos de flúor no plano equatorial (base da pirâmide) será maior que 90° , enquanto que o ângulo entre os átomos de flúor no plano equatorial e o átomo de flúor no eixo (topo da pirâmide) será menor que 90° . Também entre dois átomos de flúor no plano equatorial haverá diminuição no ângulo de ligação, pois é como se a repulsão exercida pelo par de elétrons livre estivesse "fechando" a molécula. A geometria pirâmide de base quadrada pode ser observada em qualquer que seja a posição do par de elétrons isolado, lembre-se de que as linhas tracejadas indicam uma posição atrás do plano do papel, enquanto que a linha em triângulo indica uma posição à frente do plano do papel.



ESTRUTURA DE LEWIS PARA ÍONS

Mais uma vez, não há segredo algum. Apenas precisamos de um pouco de atenção para dois detalhes: primeiro, o número de elétrons a ser distribuído deve ser acrescido ou diminuído da carga, conforme o íon seja um ânion ou um cátion, respectivamente. Segundo, a carga formal total calculada deverá ser igual à carga do íon. Vejamos exemplos práticos.

O íon amônio, NH_4^+ , é um cátion com uma carga positiva, gerado a partir da amônia pela captura de um próton (H^+) pelo par de elétrons, isolado do nitrogênio. Para montar a Estrutura de Lewis, seguimos exatamente os mesmos passos que estamos acostumados. O nitrogênio possui cinco elétrons em sua última camada e cada hidrogênio possui apenas um. Isto daria um total de nove elétrons a serem distribuídos. Porém, primeiro detalhe, o número de elétrons a ser distribuído deve ser subtraído de um, pois o amônio é um cátion com uma carga positiva. Desta forma, temos oito elétrons a serem distribuídos ou quatro pares. Colocamos o átomo de nitrogênio no centro e os quatro átomos de hidrogênio ao redor e utilizamos um par de elétrons para fazer as ligações entre cada átomo de hidrogênio e o átomo de nitrogênio. Pronto, usamos todos os pares de elétrons e o nitrogênio está com o octeto completo. Por existir quatro grupos de elétrons ao redor do nitrogênio, ele apresenta geometria tetraédrica. O cátion amônio também apresenta geometria tetraédrica, pois todos os pares de elétrons ao redor do nitrogênio participam de uma ligação química. Não há distorção na molécula, pois não há par de elétrons livre, de modo que todos os ângulos são de $109,5^\circ$.

Agora, vamos calcular as cargas formais. Lembrando que a carga formal sobre um átomo é igual ao número de elétrons do átomo neutro, subtraído do número de elétrons livres ao redor do átomo e da metade do número de elétrons que participa de ligações químicas com outros átomos. Para os quatro átomos de hidrogênio, a situação é a mesma $C_f = 1 - 0 - 2/2 = 0$. Para o nitrogênio, temos que o átomo neutro possui cinco elétrons, no cátion amônio o nitrogênio não apresenta nenhum elétron livre, mas sim, oito elétrons compartilhados em ligações químicas com os átomos de hidrogênio, assim: $C_f = 5 - 0 - 8/2 = +1$, ou seja, uma carga positiva. Excelente, satisfizemos o segundo detalhe, a carga formal total, calculada para o cátion amônio, é igual à carga do íon. A representação do cátion amônio é mostrada na **Figura 2.18**. Note que o símbolo \rightarrow

colocado antes da carga do íon ($\neg +$) indica que a carga pertence a todo o íon e não, a algum átomo específico.

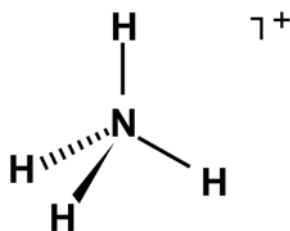


Figura 2.18: Representação do íon amônio.

Vejamos agora o caso de um íon com carga negativa. Para continuar com o nitrogênio, vamos usar o ânion nitrato, NO_3^- . São cinco elétrons do nitrogênio mais seis de cada átomo de oxigênio, totalizando 23 elétrons. Agora, somamos mais um elétron, primeiro detalhe, pois o ânion nitrato possui uma carga negativa, então chegamos a 24 elétrons ou 12 pares. Colocamos o átomo de nitrogênio no centro e os átomos de oxigênio ao redor; usamos três pares de elétrons para fazer as ligações entre o átomo de nitrogênio e cada um dos átomos de oxigênio, sobrando ainda nove pares. Esses nove pares serão utilizados para completar os octetos dos três átomos de oxigênio, não sobrando nada. Note que o octeto do átomo de nitrogênio não está completo. Para completá-lo, deslocamos um par de elétrons de um dos átomos de oxigênio. Podemos usar para isso um par de elétrons de qualquer um dos átomos de oxigênio, o que indica a existência de três formas de ressonância. Como existem três grupos de elétrons ao redor do átomo central, a geometria deste átomo será trigonal plana, que é também a geometria da molécula. A **Figura 2.19** resume o que fizemos até aqui.

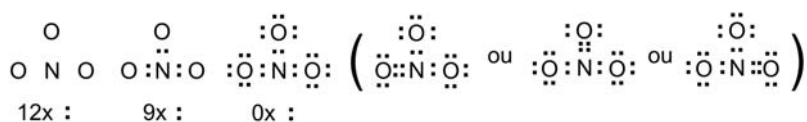


Figura 2.19: Criando a estrutura de Lewis para o íon nitrato.

Vamos calcular as cargas formais. Para o átomo de nitrogênio, tínhamos cinco elétrons ao redor do átomo neutro, na molécula de nitrato, não há nenhum elétron desemparelhado ao redor do átomo de nitrogênio, mas sim oito elétrons compartilhados; logo, $C_f = 5 - 0 - 8/2 = +1$, ou seja, uma carga positiva sobre o átomo de nitrogênio. Por um lado, isso não nos assusta, pois o nitrogênio é o elemento menos eletronegativo nesta molécula e qualquer carga positiva deveria mesmo estar sobre ele. Por outro lado, pode causar estranheza o fato de aparecer uma carga positiva sobre algum átomo, quando a molécula como um todo possui uma carga negativa. Mas, antes de nos desesperarmos, vamos calcular as cargas formais para os átomos de oxigênio. Em qualquer das três formas de ressonância, temos um átomo de oxigênio, fazendo uma dupla ligação com o nitrogênio e dois átomos de oxigênio com apenas uma ligação com o nitrogênio. Para o átomo de oxigênio com dupla ligação, temos ao seu redor quatro elétrons que não participam de ligações químicas e outros quatro que fazem a ligação com o nitrogênio; então, temos: $C_f = 6 - 4 - 4/2 = 0$. Para cada um dos átomos de oxigênio ligados apenas por ligação simples com o nitrogênio, temos seis elétrons não compartilhados e dois compartilhados com o nitrogênio; logo, $C_f = 6 - 6 - 2/2 = -1$. Como são dois átomos de oxigênio nesta situação, temos o total de duas cargas negativas. Descontando a carga positiva sobre o nitrogênio, a carga total do ânion será -1, exatamente como necessário. Na **Figura 2.20**, representamos uma das estruturas de ressonância para o nitrato, com as respectivas cargas formais sobre os átomos e a carga total do ânion.

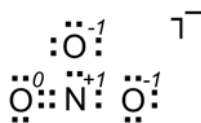


Figura 2.20: Uma das estruturas de ressonância para o íon nitrato, evidenciando as cargas formais e a carga total da molécula.

Representando corretamente a geometria trigonal plana para o íon nitrato, bem como substituindo um par de elétrons que participe de ligação química por um traço e omitindo os outros pares de elétrons, a representação do íon nitrato seria conforme mostrado na **Figura 2.21**.

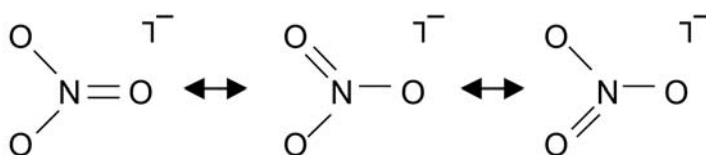


Figura 2.21: Formas de ressonância para o íon nitrato.

Lembre-se de que o símbolo \neg indica que a carga pertence à molécula como um todo e não, a nenhum átomo em especial. Também é importante lembrar que nenhuma das formas de ressonância apresentada existe de fato, o que existe é uma quarta forma que não pode ser representada pelas Estruturas de Lewis.

ÚLTIMO DETALHE – MOLÉCULAS COM NÚMERO ÍMPAR DE ELÉTRONS

Existe, ainda, um último detalhe acerca das Estruturas de Lewis. Até agora, sempre trabalhamos com pares de elétrons. Isso foi possível, pois os elétrons sempre apareceram em números pares. Porém, às vezes, uma molécula pode ter um número ímpar de elétrons. É o caso do dióxido de nitrogênio, NO_2 . O NO_2 , juntamente com o SO_3 (trióxido de enxofre), é um dos grandes vilões das chuvas ácidas. Na atmosfera, o NO_2 reage com a umidade do ar para formar o ácido nítrico, HNO_3 . O NO_2 é gerado pela queima de combustíveis, tanto fósseis (gasolina) quanto renováveis (etanol), pois sob as condições de alta pressão e temperatura nos motores à explosão dos veículos, pode ser formado pela reação dos gases nitrogênio, N_2 , e oxigênio, O_2 , presentes na atmosfera. A Estrutura de Lewis para o NO_2 é mostrada na Figura 2.22.

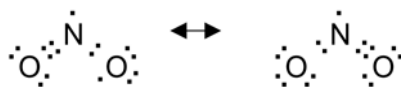


Figura 2.22: Estruturas de Lewis para o dióxido de nitrogênio.

Quando houver um número ímpar de elétrons na molécula, sempre haverá um elétron desemparelhado e não será possível completar o octeto de todos os átomos, optamos, então, por não completar o octeto do elemento menos eletronegativo.

CONCLUSÃO

A necessidade de representarmos algumas moléculas como estruturas de ressonância expõe de maneira muito clara uma séria deficiência do modelo de Lewis para as ligações químicas. Não obstante, de maneira muito elegante, podemos obter todas e quaisquer geometrias moleculares, desenhando corretamente as Estruturas de Lewis. Desta forma, a Teoria da Repulsão dos Elétrons da Camada de Valência (TRECv) é considerada a melhor maneira para prever e explicar geometrias moleculares. A geometria do átomo depende do número de grupos de elétrons ao seu redor, as mais comuns são as seguintes:

- linear (dois grupos de elétrons),
- trigonal plana (três grupos de elétrons);
- tetraédrica (quatro grupos de elétrons);
- bipirâmide trigonal (cinco grupos de elétrons) e;
- octaédrica (seis grupos de elétrons).

Existem outras com sete ou mais grupos de elétrons ao redor do átomo central, mas são excepcionais.

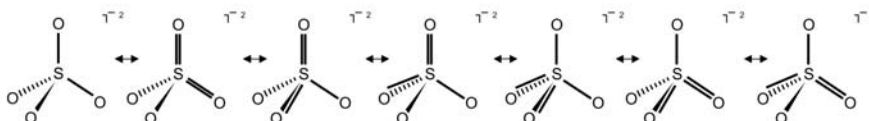
ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos 1, 2 e 5

Desenhe a Estrutura de Lewis para o ânion sulfato (SO_4^{2-}), determine a geometria da molécula, as cargas formais sobre os átomos e as formas de ressonância, se houver.

RESPOSTA COMENTADA

Vamos lá, como sempre, seis elétrons do enxofre, mais seis de cada oxigênio, mais dois da carga do ânion são 32 elétrons ou 16 pares. Enxofre no centro, oxigênios ao redor, quatro pares de elétrons para as ligações S-O, sobram 12 pares, mais três pares de elétrons para completar o octeto de cada átomo de oxigênio. Todos os átomos têm seu octeto completo. Existem quatro grupos de elétrons ao redor do enxofre (átomo central), de modo que a geometria da molécula é tetraédrica. Carga formal sobre o enxofre $C_f = +2$. Carga formal sobre cada átomo de oxigênio $C_f = -1$. Como são quatro átomos de oxigênio, temos um total de quatro cargas negativas, descontadas as duas cargas positivas do enxofre, sobram duas cargas negativas para o ânion sulfato. Tudo certo? Quase. Lembre-se de que gostamos de minimizar as cargas formais, além disso, o enxofre suporta mais de oito elétrons ao seu redor; então, podemos escolher dois átomos de oxigênio e deslocar um par de elétrons de cada para fazer duplas ligações com o enxofre. Agora, todos os átomos de oxigênio têm seu octeto completo. O enxofre tem 12 elétrons ao seu redor, mas isso é possível, pois o enxofre tem número quântico principal $n = 3$. A geometria da molécula continua sendo tetraédrica, pois ainda são quatro grupos de elétrons ao redor do átomo central. A carga formal para o enxofre agora é $C_f = 0$. Para os átomos de oxigênio formando dupla ligação com o enxofre temos $C_f = 0$ e para os átomos de oxigênio com ligação simples $C_f = -1$, como são dois átomos nesta situação temos, no total, duas cargas negativas. Como podemos escolher quaisquer dois átomos de oxigênio para formar a dupla ligação com o enxofre, temos seis estruturas de ressonância possíveis, mais aquela primeira, sem nenhuma dupla ligação, temos no total sete estruturas de ressonância possíveis. Substituindo os pares de elétrons em ligações por traços, omitindo os pares de elétrons que não participam de ligações e desenhando a geometria tetraédrica de maneira correta, temos as seguintes representações para as formas de ressonância do íon sulfato:



RESUMO

Para desenhar as Estruturas de Lewis, seguimos alguns passos básicos que sempre levam à solução correta:


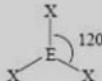
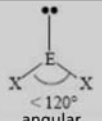
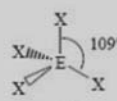
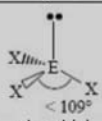

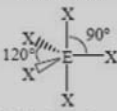
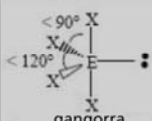
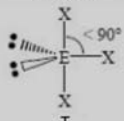
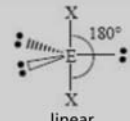

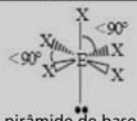

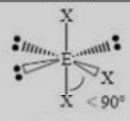

1. Contamos o número de elétrons na última camada de todos os átomos envolvidos.
2. Caso a molécula seja um íon, acrescentamos tantos elétrons quantas sejam as cargas negativas de um ânion ou subtraímos tantos elétrons quantas sejam as cargas positivas de um cátion.
3. Dividimos os elétrons em pares.
4. No caso de haver mais de dois tipos de átomos envolvidos, colocamos o menos eletronegativo no centro e os mais eletronegativos ao seu redor. Os átomos de hidrogênio fazem apenas uma ligação em mais de 99% dos casos e, caso presentes, são colocados juntos aos átomos mais eletronegativos, para o lado de fora da molécula.
5. Colocamos um par de elétrons, fazendo as ligações simples entre o átomo central e os outros ao seu redor, e entre estes últimos e os átomos de hidrogênio, quando for o caso.
6. Completamos os octetos dos átomos mais eletronegativos.
7. Colocamos eventuais pares de elétrons restantes sobre o átomo central.
Lembrando que apenas elementos do terceiro período ou superior podem ter mais de oito elétrons ao seu redor.
8. Caso o átomo central possua menos de 8 elétrons ao seu redor, deslocamos pares de elétrons dos átomos ao seu redor para fazer tantas duplas ligações quantas sejam necessárias para completar o octeto.
9. Nos casos, raríssimos por sinal, em que não for possível completar os octetos com duplas ligações, podemos fazer ligações triplas.
10. Calculamos as cargas formais e verificamos sua pertinência. Por pertinência, entendemos cargas negativas sobre os átomos dos elementos mais eletronegativos e cargas positivas sobre os átomos dos elementos menos eletronegativos.
11. Verificamos se a carga formal total calculada é igual a zero para moléculas sem carga ou igual à carga total do íon representado.

12. Verificamos se há a possibilidade de reduzir o número de cargas formais sobre os átomos, mantendo as exigências dos itens 10 e 11.

13. Procuramos por possíveis formas de ressonância.

Feito isso, definimos a geometria de cada átomo em função do número de grupos de elétrons ao seu redor. A geometria da molécula é definida a partir da geometria do átomo central, em função da existência ou não de pares de elétrons livres. Na tabela a seguir, resumimos as geometrias moleculares mais comuns.

Geometrias moleculares, segundo a TREC

Número de grupos de elétrons	0 par de elétrons livres	1 par de elétrons livres	2 pares de elétrons livres	3 pares de elétrons livres	4 pares de elétrons livres
2	 linear				
3	 trigonal plana	 angular			
4	 tetraédrica	 piramidal	 angular		
5	 bipirâmide trigonal	 gangorra	 T	 linear	
6	 octaédrica	 pirâmide de base quadrada	 quadrado planar	 T	 linear

Teoria da Ligação de Valência

Luis Passoni

AULA

3

Meta da aula

Apresentar a Teoria da Ligação de Valência para as ligações químicas.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. representar uma ligação química segundo a Teoria da Ligação de Valência utilizando o diagrama de orbitais;
2. definir a hibridização dos orbitais atômicos em função da geometria.

Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você recorde os conceitos sobre as estruturas de Lewis e tenha em mente as possibilidades de arranjo espacial (Aulas 1 e 2).

INTRODUÇÃO

Nas Aulas 1 e 2 aprendemos a desenhar as estruturas de Lewis que, juntamente com a Teoria da Repulsão dos Elétrons da Camada de Valência, são, ainda hoje, uma poderosa ferramenta para definir a geometria das moléculas. Entretanto, a Teoria de Lewis para a formação de uma ligação química (o compartilhamento de um par de elétrons) sofre sérias objeções. Por exemplo, o fato de ser necessário, em muitos casos, lançar mão de "formas de ressonância" para representar adequadamente uma molécula demonstra uma deficiência dessa teoria. Porém, é impressionante como ela nos permite prever a geometria das moléculas e, com ela, muitas propriedades das substâncias.

Sobre as propriedades, falaremos mais adiante. Por enquanto, vamos procurar melhorar nosso entendimento sobre as ligações covalentes.

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

Até agora, nós consideramos que uma ligação química é um par de elétrons compartilhado entre dois átomos. Esse conceito, de que uma ligação é um par de elétrons, e que esse par de elétrons é compartilhado por dois átomos, permanece inalterado na Teoria da Ligação de Valência (TLV).

A preocupação da TLV é definir um pouco melhor onde esses elétrons se encontram. Para tal, partimos da teoria atômica moderna, e procuramos adaptar os conceitos de orbitais atômicos para as ligações químicas. De fato, segundo a Teoria da Ligação de Valência, definimos uma ligação química como a sobreposição de orbitais atômicos.

A primeira tentativa bem sucedida de sobrepor as funções de onda, definidas na equação de Schrödinger, para criar a ligação covalente observada na molécula do gás hidrogênio, H_2 , é atribuída à dupla Walter Heiter e Fritz London, em 1927. Note que já estávamos no século XX quando essa teoria começou a ser formulada. Aliás, já estávamos também no século XX quando Lewis propôs, em 1916, os pares de elétrons. A forma final da TLV é atribuída a Linus Pauling que, em 1930, propôs a hibridização dos orbitais atômicos, e ganhou um prêmio Nobel por esse feito.

Heiter, London e Pauling demonstraram matematicamente suas proposições. A TLV pode ser acompanhada de um tratamento matemático rigoroso, mas isso está ausente na maioria dos livros-textos de Química. Aqui também, vamos nos concentrar em um desenvolvimento qualitativo do conceito da ligação de valência.



Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Linus_Pauling

Linus Pauling foi ganhador de dois prêmios Nobel, o de Química, em 1954, pela TLV, e o da Paz, em 1962, por seu papel protagonista na luta contra os testes com armas nucleares. Muitas pessoas dizem que poderia ter recebido o terceiro prêmio Nobel pela a estrutura do DNA, pois seus manuscritos revelam que Pauling também estava convencido da estrutura em dupla hélice espiral; porém, Watson e Crick publicaram primeiro. Se você tem alguma familiaridade com a língua inglesa, pode encontrar os manuscritos originais de Linus Pauling no endereço eletrônico: <http://osulibrary.oregonstate.edu/specialcollections/coll/pauling/bond/>. Vale a pena conferir!

A sobreposição de orbitais

Como de costume, vamos começar pelo exemplo mais simples, e aos poucos construir o modelo completo.

O caso mais simples possível de ser imaginado é o da molécula do gás hidrogênio, H_2 . Cada átomo de hidrogênio possui um único orbital, o orbital $1s$, com um único elétron, $1s^1$. A representação do orbital s é uma esfera, pois, quando construímos um gráfico em três dimensões com os pontos obtidos pela solução da função densidade de probabilidade, obtemos uma figura esférica, que encerra 90% de probabilidade de encontrar o elétron. Lembra-se da Química A?

Pois bem, sempre tendo em mente a dualidade onda-partícula do elétron e a noção de que um orbital é muito mais uma nuvem eletrônica do que uma órbita percorrida pelo elétron, vamos representar o orbital s como uma esfera que encerra 90% da nuvem eletrônica, composta pelo único elétron do átomo de hidrogênio. Com a aproximação de dois átomos de hidrogênio (**Figura 3.1**), as nuvens eletrônicas se sobrepõem, passando a compartilhar uma região do espaço em comum; justamente a região entre os dois núcleos atômicos.

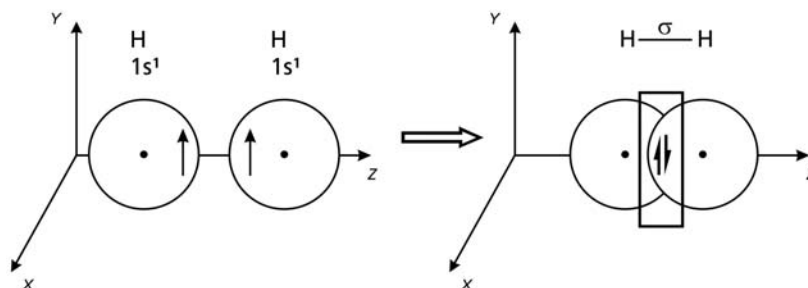


Figura 3.1: Representação da sobreposição dos orbitais dos átomos de hidrogênio na formação da molécula de hidrogênio.

Fonte: <http://200.156.70.12/sme/cursos/EQU/EQ20/modulo1/aula0/aula06/03.html>.

Outra forma de representar os orbitais é usando um quadradinho. Dessa forma, o orbital 1s seria representado por \square . O conjunto desses quadradinhos pode ser chamado de *diagrama de orbitais*. Uma seta apontando para cima \uparrow indica a presença de um elétron com número quântico de spin $m_s = +1/2$, e uma seta para baixo \downarrow , um elétron com número de spin $m_s = -1/2$. Usando essa simbologia, a formação da ligação dos átomos de hidrogênio seria (Figura 3.2):



Figura 3.2: Representação da formação da ligação química na molécula de H_2 .

HF

É um gás chamado *fluoreto de hidrogênio*. Em solução aquosa, é mais conhecido como ácido fluorídrico. O ácido fluorídrico é considerado um ácido fraco. Porém, é o único que dissolve o vidro, e por isso é armazenado em garrafas plásticas. É o último recurso utilizado para dissolver amostras inorgânicas para análise, quando os ácidos sulfúrico, clorídrico ou nítrico tiverem falhado.

Outro caso simples é o **HF**. A configuração eletrônica do átomo de flúor é $1s^2, 2s^2, 2p^5$. Assim como na construção das estruturas de Lewis, vamos nos interessar apenas pelos elétrons da camada de valência, daí o nome Teoria da Ligação de Valência, pois só considera os elétrons da camada de valência. Pois então, os orbitais p são em número de três, p_x , p_y e p_z e são representados em forma de alteres nos eixos x, y e z, respectivamente. Cada orbital pode ter dois elétrons, um com número quântico de spin $+1/2$ e outro com spin $-1/2$. Como o flúor apresenta cinco elétrons nos orbitais 2p, teremos uma posição livre, que vamos convencionar que seja no orbital p_z . Se um átomo de hidrogênio se

aproximar de um átomo de flúor de maneira correta, pelo eixo z, teremos a sobreposição do orbital $1s$ do H com o $2p_z$ do F, formando uma ligação química, que pode ser representada como na **Figura 3.3**.

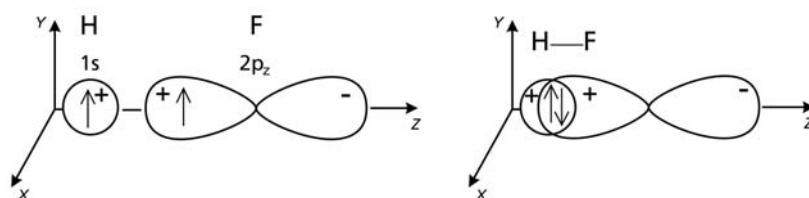


Figura 3.3: Representação da formação da ligação química na molécula de HF.

É interessante notar que, no caso do HF, se o átomo de hidrogênio se aproximasse pelo eixo x, não haveria formação de ligação, pois o orbital p_x , já está completo.

É claro que a definição de qual é o eixo x, bem como a definição de qual orbital p do flúor contém apenas um elétron, são arbitrárias. Eu poderia deixar qualquer um dos três orbitais p com apenas um elétron, bem como poderia definir os eixos x, y e z como bem entendesse, desde que fossem ortogonais entre si.

O fundamental é que, das várias maneiras possíveis para ocorrer a aproximação dos átomos de hidrogênio e flúor, apenas aquela que coloca o orbital $1s$ do hidrogênio na mesma reta do orbital p vazio do flúor é que vai resultar em uma ligação química.

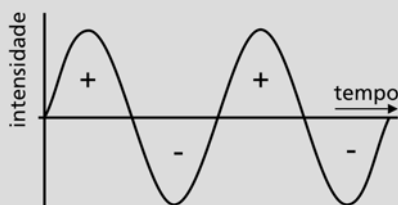
Mais que isso, além de se aproximar pela direção correta, a aproximação também tem que ser pelo sentido correto, pois, enquanto o orbital s tem sinal (+), o orbital p apresenta um lóbulo (+) e outro (-). Se o átomo de hidrogênio se aproximar no sentido do lóbulo (-), não vai haver formação de ligação.

Não nos preocupamos com esses detalhes no caso do H_2 , pois o orbital s é esférico, logo, qualquer eixo é eixo, uma vez que uma esfera é idêntica em todas as direções. Além disso, o orbital s possui apenas um sinal: (+).

Outro detalhe importante para se lembrar: o elétron ocupa todo o orbital. Na **Figura 3.3** podemos ter a impressão errada de que o elétron está apenas no lóbulo (+) do orbital. Isso não é verdade, o elétron, ou melhor, a nuvem eletrônica se estende por todo o orbital p_z , tanto no

lóbulo (+) quanto no lóbulo (-). Mais que isso, o desenho do orbital é um volume que encerra 90% da nuvem eletrônica. Existem ainda outros 10% da nuvem eletrônica que se encontra além dos limites desenhados para o orbital.

A simbologia (+) e (-) usada nos orbitais atômicos nada tem a ver com polaridade ou carga positiva e negativa. Trata-se de uma questão de simetria, e está relacionada com a fase da onda. Lembre-se que, para chegar à função de onda que define um elétron e à função densidade de probabilidade que define a forma dos orbitais, partimos, justamente, da consideração de que o elétron era uma onda. Uma onda pode ser representada pela oscilação em um eixo, alternadamente para cima, notação (+), e para baixo (-) do eixo.



A notação (+) e (-) dos orbitais está relacionada com essa oscilação da onda que deu origem ao orbital. A necessidade dos orbitais de se aproximarem com o mesmo sinal, (++) ou (--), representa a necessidade de as ondas (os elétrons) estarem em fase para haver uma sobreposição construtiva de ondas e a formação da ligação.

Outra forma de representar a ligação HF seria usando o diagrama de orbitais (Figura 3.4).

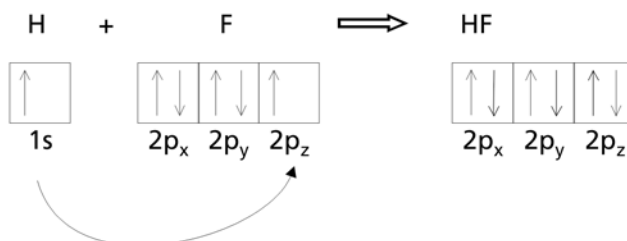


Figura 3.4: Representação da ligação química no HF pela TLV.

ATIVIDADE

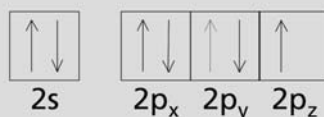


Atende ao Objetivo 1

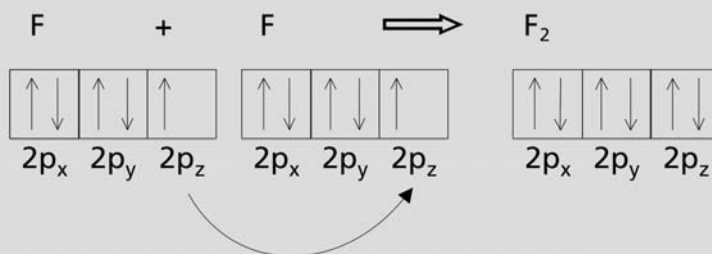
1. Represente a ligação química na molécula do gás flúor (F_2) utilizando o diagrama de orbitais.

RESPOSTA COMENTADA

A distribuição eletrônica do elemento flúor é $2s^2 2p^5$. A representação dessa distribuição eletrônica com o diagrama de orbitais é:



Para representar a ligação, basta emparelhar os elétrons no orbital p de um dos átomos de flúor:



As duas ligações estudadas até agora são chamadas de ligações σ (sigma). Denominamos ligação sigma aquela formada pela aproximação dos orbitais diretamente sobre o mesmo eixo. Quando os orbitais se aproximam perpendicularmente ao eixo, denominamos ligação π (pi). Veja o caso da molécula do gás oxigênio (Figura 3.5). A distribuição eletrônica do oxigênio é $1s^2, 2s^2, 2p^4$. Representando na forma do diagrama de orbitais, temos:

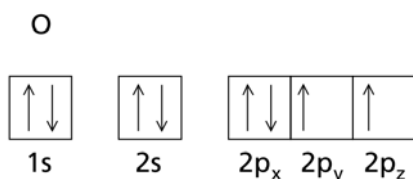


Figura 3.5: Representação da distribuição eletrônica do oxigênio.

Note que temos duas posições livres no orbital 2p, uma no 2p_y e outra no 2p_z. O emparelhamento dos elétrons dos dois átomos de oxigênio nos orbitais p_y e p_z faz a molécula do gás oxigênio, conforme representado na **Figura 3.6**.

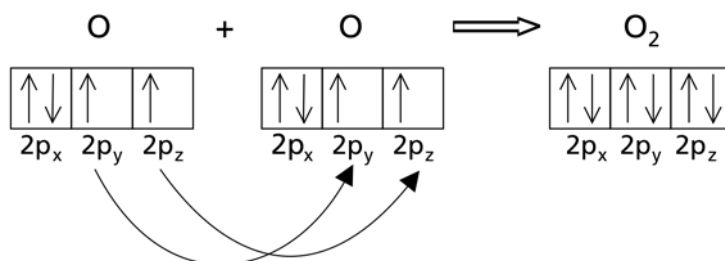


Figura 3.6: Representação da formação da ligação no O₂.

Quando construímos a estrutura de Lewis para o gás oxigênio, observamos quatro elétrons entre os dois átomos. De modo similar, encontramos quatro elétrons nos orbitais sobrepostos 2p_y e 2p_z. Um par de elétrons, na estrutura de Lewis, representa uma ligação simples. Na TLV, o emparelhamento de um elétron de cada átomo no orbital sobreposto também representa uma ligação simples. Foi o caso do H₂ e HF estudados anteriormente.

Uma ligação dupla, pelas estruturas de Lewis, seria formada por dois pares de elétrons entre os átomos. Na TLV, uma ligação dupla se dá pela sobreposição de dois orbitais de cada átomo e o respectivo emparelhamento de dois elétrons de um átomo com dois elétrons de outro, como no caso do O₂ (**Figura 3.7**).

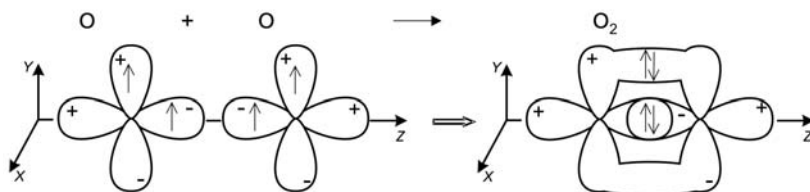


Figura 3.7: Representação da sobreposição dos orbitais p_y e p_z para formação da molécula de O_2 .

Na **Figura 3.7**, apresentamos a representação gráfica da sobreposição dos orbitais p_y e p_z . O orbital p_x , que por possuir o par de elétrons completo não participa da ligação segundo a TLV, foi omitido para maior clareza. Note que os orbitais p_z estão posicionados diretamente sobre o eixo de aproximação dos átomos de oxigênio, formando uma ligação σ . Já os orbitais p_y estão perpendiculares ao eixo de aproximação. Esta situação dá origem à ligação denominada π . Independente de a ligação ser σ ou π , observe a concordância dos sinais de simetria (+) e (-) quando da aproximação dos orbitais atômicos. Sempre que houver uma ligação dupla, teremos uma ligação σ e outra π . No caso de ligações triplas, teremos uma σ e duas π .

A TLV é uma teoria que apresenta a vantagem de manter os conceitos formulados para a teoria de ligação proposta por Lewis, o compartilhamento de um par de elétrons, e acrescentar um tratamento quântico, explicando esse compartilhamento de elétrons em termos de sobreposição de orbitais semipreenchidos nos átomos isolados, para formar orbitais completamente preenchidos nas moléculas.

Como também fica claro nas **Figuras 3.1, 3.3 e 3.7**, os elétrons que participam das ligações ocupam uma região do espaço situada entre os núcleos dos átomos. Vale acrescentar que os desenhos apresentados não são aleatórios, mas sim, a forma aproximada da superfície que encerra 90% de probabilidade de encontrar o elétron em uma ligação química, e foram obtidos pelo tratamento matemático das funções de onda (equações de Schrodinger) para a sobreposição dos orbitais atômicos.

Mas, nem tudo foram flores no caminho da TLV. Até aqui, tudo funcionou muito bem, mas o primeiro percalço surge com a água, H_2O . Volte à **Figura 3.5** para conferir o diagrama de orbitais para o átomo de oxigênio. Existem duas posições livres no átomo de oxigênio, uma no orbital p_y e outra no orbital p_z . Parece simples fazer a molécula de água. Bastaria emparelhar o elétron de um átomo de hidrogênio no p_y e outro no p_z para obter a H_2O . Mas não é tão simples assim. Os orbitais p_x , p_y e p_z são ortogonais entre si, ou seja, cada um faz ângulos de 90° com os outros. Mas, na molécula de água, o ângulo observado para a ligação H-O-H é de 105° , e não 90° (**Figura 3.8**).

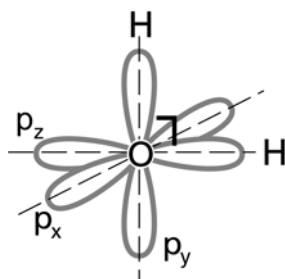


Figura 3.8: O emparelhamento de elétrons nos orbitais p do átomo de oxigênio levaria a um ângulo de 90° para a ligação H-O-H. O ângulo medido é de 105° .

Outro problema surge com o gás metano (CH_4), uma molécula bem simples, mas que deu muito trabalho para o pessoal da época. A distribuição eletrônica do carbono (**Figura 3.9**) é $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Fazendo o diagrama de orbitais temos:

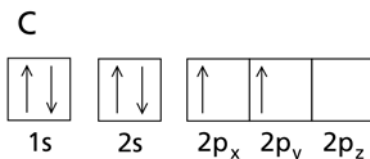


Figura 3.9: Representação da distribuição eletrônica do átomo de carbono.

Note que existem dois elétrons nos orbitais p, um no p_x e outro no p_y , enquanto que o orbital p_z se encontra vazio. Podemos prever facilmente a formação de duas ligações para o carbono: uma utilizando o orbital p_x e outra utilizando o orbital p_y . Também podemos imaginar que o orbital p_z possa ser usado para fazer uma ligação, desde que o átomo que estivesse se ligando providenciasse os dois elétrons necessários. Chegamos a um total de três ligações, e isso é um problema, pois o carbono faz quatro ligações, como no CH_4 . Então, temos que resolver dois problemas, o ângulo da ligação na água e o número de ligações no carbono.

A solução desses problemas rendeu ao químico americano Linus Pauling seu primeiro Prêmio Nobel, o de Química, em 1954.

Mas, enfim, que ideia brilhante foi essa do Pauling que resolveu os problemas da TLV e lhe rendeu um prêmio Nobel?

Como toda ideia brilhante, é bastante simples. Podemos resumir-la com a palavra hibridização. Entendemos que ocorre a hibridização dos orbitais atômicos no momento de realizar as ligações químicas, gerando orbitais atômicos híbridos. Os orbitais atômicos híbridos substituem os orbitais atômicos originais (s, p, d, f) no momento de fazer a sobreposição com os orbitais, muitas vezes também híbridos, do outro átomo que participa da ligação.

A hibridização dos orbitais ocorre conforme a necessidade da molécula a ser formada. Se o átomo central precisa de uma geometria tetraédrica, então, ocorrerá uma hibridização do tipo sp^3 , que combina três orbitais p com um orbital s para formar quatro orbitais híbridos, idênticos, posicionados a $109,5^\circ$ uns dos outros, denominados de orbitais sp^3 . Caso a geometria necessária seja trigonal plana, a hibridização será sp^2 , combinando dois orbitais p com um orbital s para formar três orbitais sp^2 idênticos, distribuídos no plano a 120° uns dos outros. Nesse caso, sobra ainda um orbital p, digamos p_z , que mantém sua forma original e, muitas vezes, é usado para fazer uma ligação π . Para uma geometria linear a hibridização será sp.

As geometrias bipirâmide trigonal e octaédrica só ocorrem para elementos do terceiro período ou posterior. É que precisamos de orbitais d para formar a hibridização que dará origem aos orbitais com essas geometrias. Assim, somente com número quântico principal $n=3$ ou maior é que teremos os orbitais d. Para a geometria bipirâmide trigonal, combinamos um orbital s, três orbitais p e um orbital d, gerando cinco orbitais híbridos sp^3d . Finalmente, para a geometria octaédrica, combinamos um s, três p e dois d para formar seis orbitais híbridos sp^3d^2 .

Para formar um orbital híbrido o primeiro passo é promover um elétron do orbital s para o orbital p ou d, conforme o caso. Como os orbitais p e d possuem maior energia que o orbital s, dizemos que este elétron que foi promovido está em estado excitado, e o processo de promoção do elétron é chamado de excitação do elétron. Em seguida, combinamos os orbitais conforme o caso. Vejamos exemplos:

No caso do metano, CH_4 , a estrutura de Lewis, **Figura 1.6** (Aula 1), apresenta quatro grupos de elétrons ao redor do átomo de carbono, formando um tetraedro. A geometria tetraédrica exige uma hibridização sp^3 . A distribuição eletrônica do carbono está na **Figura 3.9**. Para a TLV, só importam os elétrons da camada de valência, orbitais 2s e 2p. Primeiro, promovemos um elétron do orbital 2s para o orbital p_z , que estava vazio. Em seguida, combinamos o orbital s com os três orbitais p para formar quatro orbitais híbridos sp^3 (**Figura 3.10**).

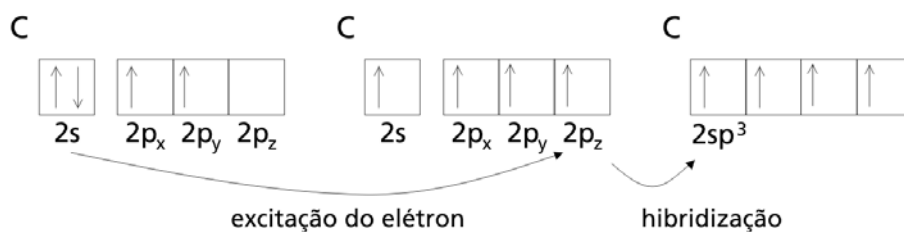


Figura 3.10: Esquema proposto para a formação dos orbitais híbridos sp^3 no átomo de carbono.

Pronto, temos agora quatro orbitais sp^3 , com um elétron cada, esperando os quatro átomos de hidrogênio, cada qual com seu único elétron, para formar o metano (**Figura 3.11**).

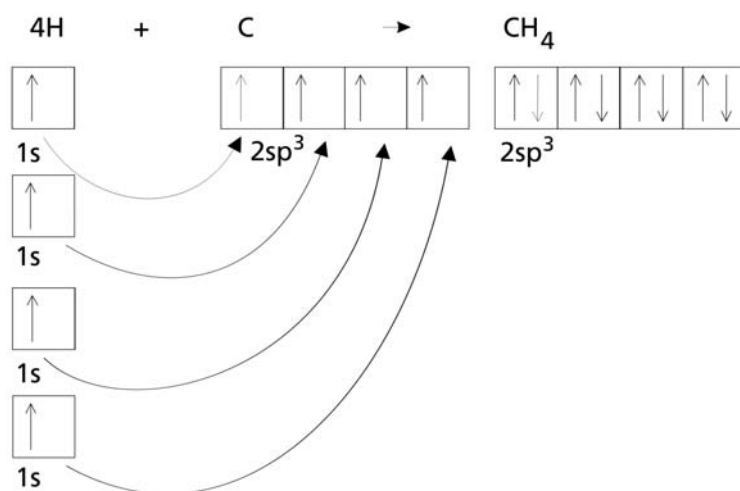


Figura 3.11: Representação da formação das ligações C-H para o metano, segundo a TLV.

No caso da água, a história é a mesma, mas o resultado é um pouco diferente. A estrutura de Lewis para a água, **Figura 1.15** (Aula 1), evidencia quatro grupos de elétrons ao redor do átomo de oxigênio, formando um tetraedro. A geometria tetraédrica exige uma hibridização sp^3 . A distribuição eletrônica do oxigênio é mostrada na **Figura 3.5**. Só nos interessam os elétrons da camada de valência, $2s$ e $2p$. Excitamos um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_y$. Combinamos o orbital s com os três orbitais p para formar os quatro orbitais sp^3 . Nesse caso, dois orbitais sp^3 estão completamente preenchidos. Eles representam aqueles dois pares de elétrons isolados que observamos na estrutura de Lewis para a molécula de água. Não importa qual dos dois orbitais sp^3 estará completamente preenchido, os quatro orbitais sp^3 são absolutamente idênticos. Outros dois orbitais sp^3 possuem apenas um elétron cada, prontos para o emparelhamento dos elétrons dos átomos de hidrogênio. O ângulo formado entre dois orbitais sp^3 é de $109,5^\circ$, porém, no caso da molécula de água, o ângulo da ligação H-O-H é de 105° , pois os pares de elétrons isolados ocupam maior volume no espaço e exercem repulsão sobre os pares de elétrons nas ligações, distorcendo o tetraedro e diminuindo o ângulo da molécula de água.

Nas **Figuras 3.12, 3.13 e 3.14**, apresentamos duas formas de representar a hibridização dos orbitais do oxigênio e a formação da água.

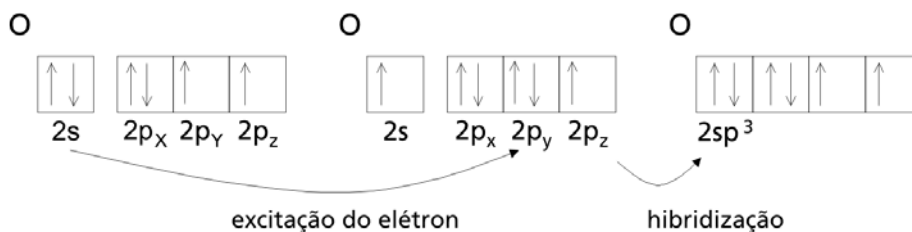


Figura 3.12: Esquema proposto para a formação dos orbitais híbridos sp^3 no átomo de oxigênio.

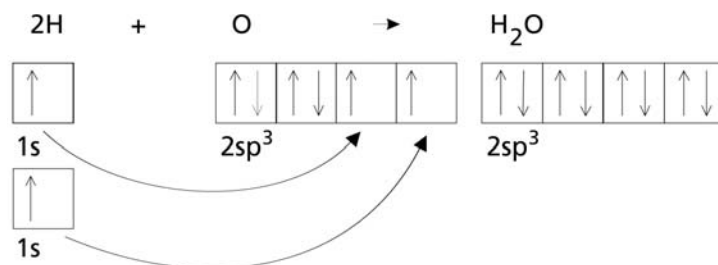


Figura 3.13: Representação da formação da ligação O-H na molécula de água.

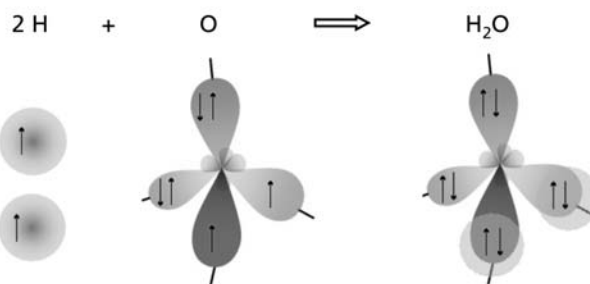
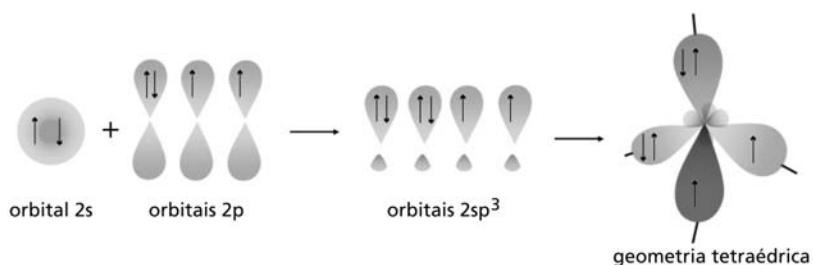


Figura 3.14: Outra maneira de representar os orbitais híbridos sp^3 e a formação da molécula de água.

ATIVIDADE

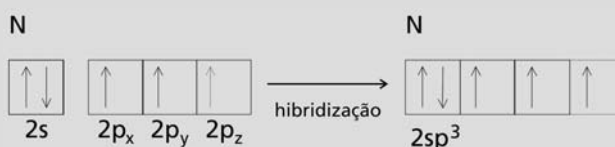


Atende aos Objetivos 1 e 2

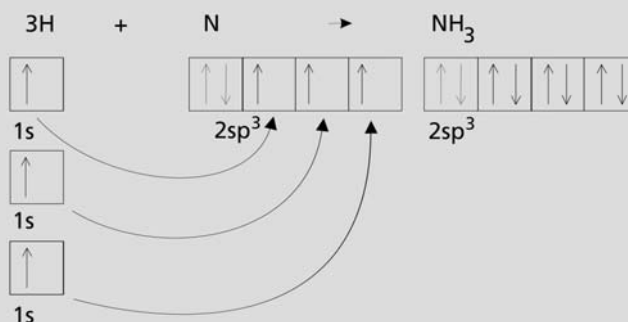
2. Descreva a hibridização dos orbitais atômicos do nitrogênio e as ligações químicas na molécula de amônia (NH_3) segundo a TLV, utilizando o diagrama de orbitais.

RESPOSTA COMENTADA

A estrutura de Lewis para a molécula de amônia (**Figura 1.13**, Aula 1) revela quatro grupos de elétrons ao redor do átomo central. Isso sugere uma geometria tetraédrica e hibridização de orbitais tipo sp^3 . A distribuição eletrônica do nitrogênio é $2s^2 2p^3$, e a representação da distribuição eletrônica e da hibridização dos orbitais é:



A representação da formação das ligações na molécula de amônia seria:



Note que, mesmo antes de formar as ligações, um dos orbitais híbridos sp^3 do átomo de nitrogênio já estava completamente preenchido. Esse orbital representa o par de elétrons isolado que aparece na estrutura de Lewis para a amônia (**Figura 1.13**, Aula 1), que não é compartilhado com nenhum átomo de hidrogênio.

No caso de uma molécula trigonal plana, como o formaldeído, temos três grupos de elétrons ao redor do átomo central, como pode ser visto na **Figura 1.9** (Aula 1). Essa geometria exige a hibridização sp^2 . Para chegar na hibridização sp^2 , partindo da **Figura 3.9**, fazemos a excitação de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_z$ e combinamos o orbital $2s$ com dois orbitais $2p$, gerando três orbitais híbridos $2sp^2$ idênticos, posicionados no plano a 120° um do outro (**Figura 3.15**). Sobrou ainda um orbital $2p$ não hibridizado. Esse orbital será usado para fazer a dupla ligação, uma ligação π , com o átomo de oxigênio.

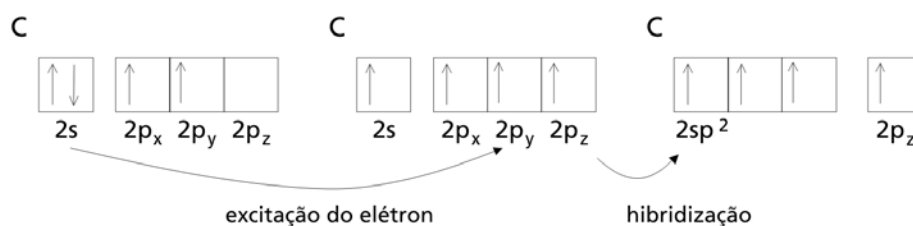


Figura 3.15: Formação do orbital híbrido $2sp^2$ no átomo de carbono.

Dos três orbitais sp^2 , dois serão usados para fazer as ligações σ com os átomos de hidrogênio, e um será usado para fazer a ligação σ com o átomo de oxigênio. O orbital $2p_z$, que não participou da hibridização, permanece como tal, e será usado para fazer a ligação π com o átomo de oxigênio, gerando a dupla ligação com o oxigênio e justificando os dois pares de elétrons que aparecem entre o carbono e o oxigênio na estrutura de Lewis.

Ainda na **Figura 1.9** (Aula 1), observe que na molécula de formaldeído, o átomo de oxigênio aparece com três grupos de elétrons ao seu redor, dois pares de elétrons livres e dois pares de elétrons fazendo a dupla ligação com o átomo de carbono. Isso sugere que também o oxigênio sofreu uma hibridização sp^2 dos seus orbitais. Afinal, três grupos de elétrons ao redor do átomo formam a geometria trigonal plana. Essa geometria exige a hibridização sp^2 . Façamos-la. A partir da **Figura 3.5**, excitamos um elétron do orbital $2s$ e combinamos o orbital $2s$ com dois orbitais $2p$. Nesse caso, obtemos três orbitais $2sp^2$, dois deles completamente preenchidos, que representam os pares de elétrons livres observados sobre o átomo de oxigênio quando fazemos a estrutura de Lewis para o formaldeído. Temos ainda um orbital $2sp^2$ com apenas

um elétron, que será usado para fazer a ligação σ com o carbono, e um orbital p não hibridizado, o $2p_z$, com apenas um elétron, e que será usado para fazer a ligação π com o carbono (Figura 3.16). Legal, não?

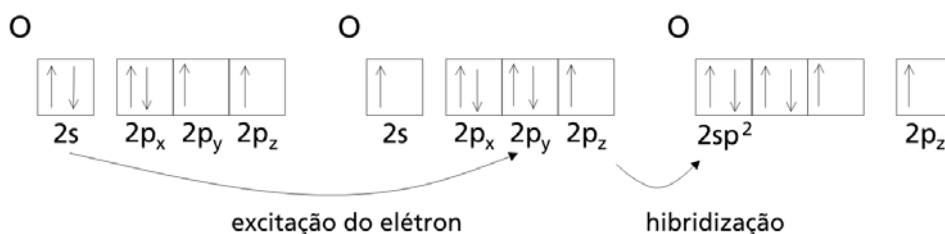


Figura 3.16: Formação do orbital híbrido $2sp^2$ no átomo de oxigênio.

A representação da formação das ligações químicas para a molécula de formaldeído, segundo a TLV, encontra-se na Figura 3.17. Os orbitais $1s$ dos átomos de hidrogênio se sobrepõem a dois orbitais híbridos sp^2 do átomo de carbono, formando duas ligações σ C-H. Entre o átomo de carbono e o de oxigênio ocorre a sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 , representada pelo emparelhamento do elétron presente no orbital híbrido sp^2 do átomo de oxigênio com o seu equivalente no orbital híbrido sp^2 do carbono, formando a ligação σ C-O. Além disso, ocorre também a sobreposição dos orbitais p_z do carbono e do oxigênio, formando a ligação π C=O.

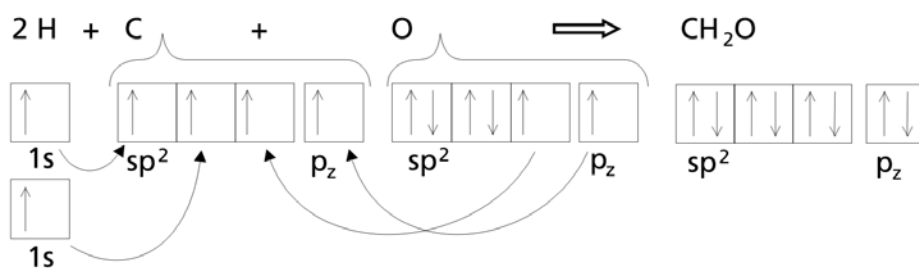


Figura 3.17: Representação da formação das ligações químicas na molécula de formaldeído, segundo TLV.

O próximo exemplo é o CO_2 , uma molécula linear. A estrutura de Lewis para o CO_2 aparece na Figura 1.11 (Aula 1). Existem dois grupos de elétrons ao redor do carbono. Dois grupos de elétrons sugerem uma geometria linear, que exige uma hibridização sp . Partindo da Figura 3.9,

excitamos um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_z$. Combinamos o orbital $2s$ com um orbital $2p$, digamos o $2p_x$, obtendo dois orbitais híbridos $2sp$, idênticos, posicionados a 180° um do outro e com apenas um elétron cada. Esses dois orbitais $2sp$ serão usados para fazer as ligações σ com os dois átomos de oxigênio. Temos, ainda, dois orbitais p , $2p_y$ e $2p_z$, com um elétron cada, que serão utilizados para fazer as ligações π com os dois átomos de oxigênio (Figura 3.18).

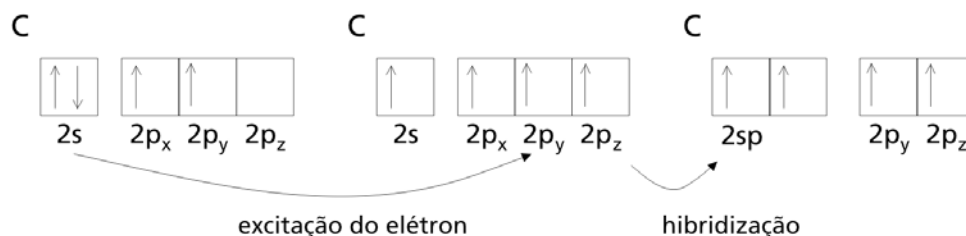


Figura 3.18: Formação do orbital híbrido $2sp$ no átomo de carbono.

ATIVIDADE

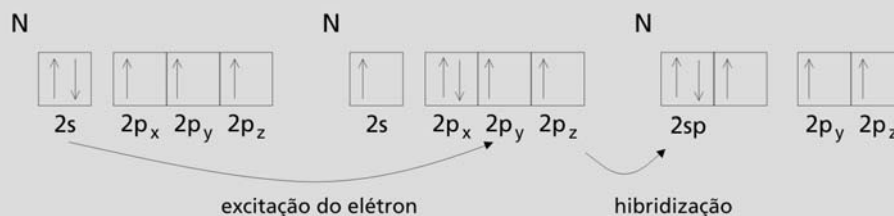


Atende aos Objetivos 1 e 2

3. Descreva a formação das ligações na molécula de N_2 pela teoria da ligação de valência (TLV).

RESPOSTA COMENTADA

O gás N_2 também foi estudado na Aula 1, e sua estrutura de Lewis aparece na Figura 1.6. Notamos que ambos os átomos de nitrogênio aparecem idênticos na estrutura de Lewis, possuindo dois grupos de elétrons ao seu redor, um grupo de elétrons formado por um par de elétrons livres, e outro grupo de elétrons formado por três pares de elétrons entre os átomos. Dois grupos de elétrons sugerem geometria linear, conseqüentemente, hibridização sp . Fazendo a hibridização dos orbitais atômicos para um átomo de nitrogênio temos:



*Observamos dois orbitais híbridos $2sp$, um deles completamente preenchido, que representa o par de elétrons livre que observamos sobre o átomo de nitrogênio, na estrutura de Lewis para o N_2 . O outro orbital híbrido $2sp$ contém apenas um elétron e será usado para fazer a ligação σ com o seu **HOMÓLOGO** no outro átomo de nitrogênio. Temos ainda dois orbitais p não hibridizados, que serão usados para fazer as ligações π com os orbitais p não hibridizados do outro átomo de nitrogênio, gerando, assim, a tripla ligação entre os átomos de nitrogênio e justificando os três pares de elétrons entre os átomos observados na estrutura de Lewis.*

HOMÓLOGO

Segundo o dicionário Aurélio, o termo homólogo refere-se a:

1. lados, ângulos, diagonais, segmentos, vértices e outros elementos que se correspondem ordenadamente em figuras semelhantes;
2. equivalente, correspondente, embora mais ou menos diverso;
3. que tem posição, estrutura, função, etc., iguais ou similares.

Fonte: Dicionário Aurélio, 6ª edição.

Quando a geometria dos pares de elétrons ao redor do átomo central for bipirâmide trigonal, precisaremos da hibridização sp^3d . Isso só será possível para elementos do terceiro período ou posterior, pois, apenas com número quântico principal $n=3$ ou maior é que podemos ter orbitais d .

Dessa forma, no caso do PCl_5 (pentacloreto de fósforo), temos cinco grupos de elétrons ao redor do átomo de fósforo, gerando a geometria bipirâmide trigonal, que necessita da hibridização sp^3d . O fósforo é um elemento do terceiro período, portanto, possui orbitais d , que estão vazios, mas, pela teoria atômica moderna, existem. A formação dos orbitais híbridos sp^3d segue o mesmo passo a passo que já sabemos de cor, excitação e hibridização (**Figura 3.19**). A distribuição eletrônica do fósforo é $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$. Só nos interessam os elétrons da última camada: $3s^2, 3p^3$. O orbital d não aparece na distribuição eletrônica, pois está vazio, mas, com número quântico principal $n=3$ sabemos que o número quântico secundário pode ter valores 0 (orbital s), 1 (orbitais p) ou 2 (orbitais d), ou seja, podemos ter os orbitais d . Então, excitamos um elétron do orbital $3s$ para um dos cinco orbitais $3d$ e combinamos o orbital $3s$ com os três orbitais $3p$ e mais um orbital $3d$ para formar o orbital híbrido sp^3d (**Figura 3.19**).

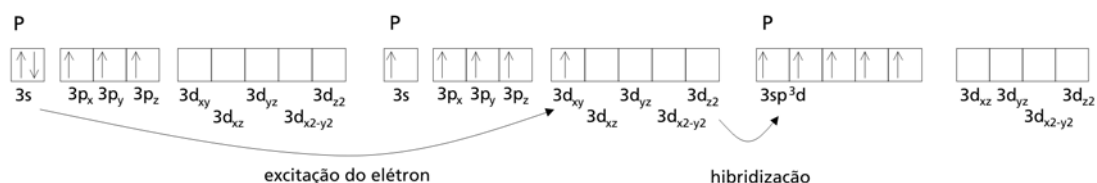


Figura 3.19: Construção do orbital híbrido sp^3d para o átomo de fósforo.

Conforme pode ser observado na **Figura 3.19**, formamos cinco orbitais híbridos sp^3d para o átomo de fósforo, sendo que cada um desses orbitais possui apenas um elétron. Cada um dos cinco átomos de cloro que formam a molécula do pentacloreto de fósforo possui um elétron desemparelhado no orbital $3p$. Cada um desses elétrons vai se emparelhar com um elétron do orbital híbrido sp^3d do átomo de fósforo, formando as cinco ligações σ P-Cl. Os orbitais d do átomo de fósforo que não foram utilizados na composição dos orbitais híbridos permanecem vazios.

No caso de uma geometria octaédrica, temos a hibridização sp^3d^2 , como no composto SF_6 (hexafluoreto de enxofre). Na **Figura 3.20**, representamos a formação do orbital híbrido sp^3d^2 para o átomo de enxofre. Note que os dois elétrons emparelhados, um do orbital $3s$ e outro do orbital $3p$, são promovidos ao orbital $3d$. Então, dois orbitais d são combinados com os três orbitais p e o orbital s , formando os seis orbitais híbridos sp^3d^2 , cada um com um elétron desemparelhado. A ligação dos átomos de flúor é representada pelo emparelhamento do elétron desemparelhado presente no orbital $2p$ do átomo de flúor, formando as seis ligações σ S-F.

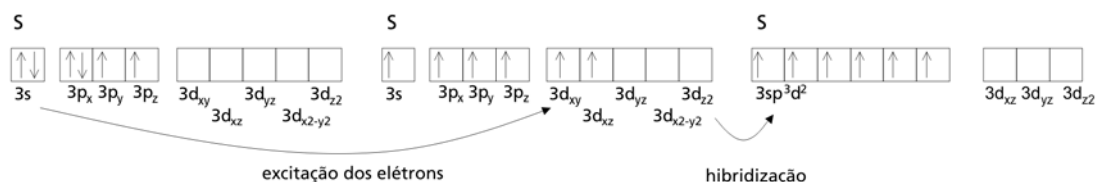


Figura 3.20: Formação dos orbitais híbridos sp^3d^2 para o átomo de enxofre.

CONCLUSÃO

A Teoria da Ligação de Valência representa a primeira tentativa bem sucedida de explicar a formação das ligações químicas a partir dos orbitais atômicos previstos pelo modelo ondulatório. Fiel à teoria dos pares eletrônicos de Lewis, a TLV também considera a ligação química como o compartilhamento de um par de elétrons entre dois átomos. A hibridização dos orbitais responde de maneira positiva às geometrias dos átomos e moléculas previstas pela Teoria da Repulsão dos Elétrons na Camada de Valência. Este talvez seja o principal trunfo da TLV. Outro aspecto importante da TLV é a distinção entre as ligações σ e π . As ligações σ seriam formadas pela sobreposição de orbitais que se aproximem pelo eixo da ligação, enquanto que as ligações π seriam formadas pela sobreposição de orbitais p, ortogonais ao eixo de ligação.

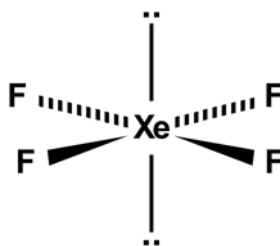
ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos 1 e 2

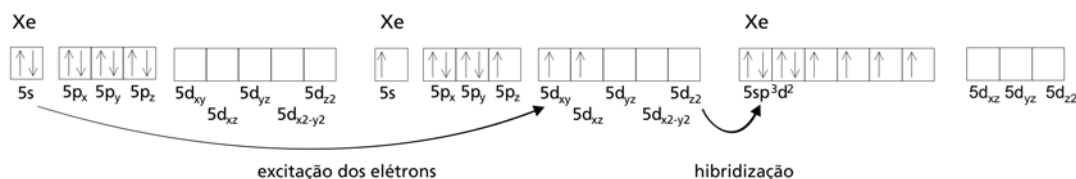
É possível formar alguns compostos de xenônio em laboratório, embora ele seja um gás nobre. Um desses compostos é o tetrafluoreto de xenônio, XeF_4 . Represente as ligações químicas desse composto pelo diagrama de orbitais da TLV.

RESPOSTA COMENTADA

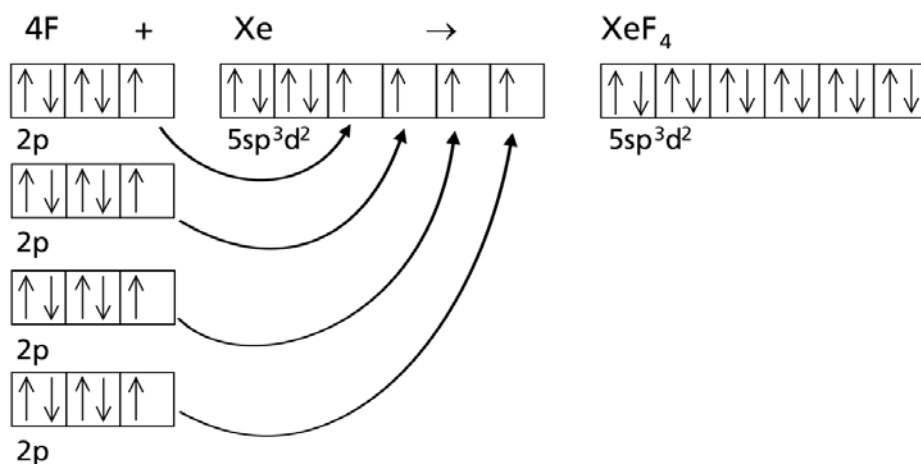
A primeira coisa a fazer é a estrutura de Lewis para a molécula de XeF_4 . Com a estrutura de Lewis, podemos definir a geometria do átomo central. E a geometria do átomo é que define a hibridização de orbitais necessária. A estrutura de Lewis para o XeF_4 , omitindo os pares de elétrons dos átomos de flúor é:



São seis grupos de elétrons ao redor do átomo central, indicando geometria octaédrica. Os dois pares de elétrons isolados devem ser colocados o mais distante possível um do outro, levando à geometria quadrática plana para a molécula. A geometria octaédrica exige a hibridização sp^3d^2 . A distribuição eletrônica do Xe termina em $5s^2 5p^6$, os orbitais $5d$ estão vazios. Como precisaremos de dois orbitais d , promovemos um elétron do orbital $5s$ para o orbital $5d$ e outro elétron do orbital $5p$ para o orbital $5d$. Agora, combinamos o orbital $5s$ com os três orbitais $5p$ e dois orbitais $5d$, formando seis orbitais sp^3d^2 idênticos.



Sobram ainda três orbitais d do xenônio que não serão utilizados. Dos seis orbitais sp^3d^2 , dois estarão completamente preenchidos, representados como os pares de elétrons isolados na estrutura de Lewis, e quatro estarão parcialmente preenchidos, onde os átomos de flúor irão emparelhar seus elétrons para formar as ligações, conforme o esquema a seguir:



RESUMO

A Teoria da Ligação de Valência (TLV) usa o modelo atômico moderno, fundamentado na ondulatória, para criar um modelo de ligação que justifique os pares eletrônicos de Lewis e as geometrias moleculares obtidas pela Teoria da Repulsão dos Elétrons na Camada de Valência (TREC.V).

Pela TLV uma ligação química pode ser entendida como o emparelhamento de um elétron de um átomo com um elétron de outro átomo. Na ligação do HF, por exemplo, tanto o elétron desemparelhado do orbital $1s$ do átomo de hidrogênio se emparelha com o elétron desemparelhado do orbital $2p_z$ do flúor, como o contrário, de modo que tanto o orbital $1s$ do hidrogênio como o orbital $2p_z$ do flúor estarão completamente preenchidos. Essa ideia se aproxima do compartilhamento de elétrons proposto por Lewis. Em momento algum a TLV contradiz a teoria de Lewis para as ligações químicas. Apenas oferece um modelo mais completo, fundamentado em uma justificativa melhor elaborada.

As geometrias dos átomos e das moléculas são justificadas pelo conceito da hibridização dos orbitais atômicos. Segundo a TLV, os orbitais da última camada eletrônica, a camada de valência (daí o nome de ligação de valência), podem se combinar para gerar novos orbitais, os orbitais híbridos. Os orbitais híbridos são todos equivalentes, distribuídos no espaço conforme previsto pela TREC.V. A hibridização dos orbitais ocorre conforme a necessidade da molécula a ser formada, atendendo a sua geometria.

A geometria dos átomos e das moléculas continua a ser definida pelas estruturas de Lewis e pela TREC.V, e passam a ser justificadas pela hibridização dos orbitais atômicos na camada de valência.

Quando queremos um arranjo de elétrons linear ao redor de um átomo, precisamos fazer uma hibridização de orbitais do tipo sp , combinando um orbital s com um orbital p . Sobram ainda dois orbitais p não hibridizados, que podem ser usados para fazer ligações π .

Um arranjo de elétrons trigonal plano exige uma hibridização do tipo sp^2 , combinando um orbital s com dois orbitais p , sobrando um orbital p para uma ligação π .

Para um arranjo de elétrons tetraédrico a hibridização será sp^3 , combinando um orbital s com três orbitais p . Como não sobra nenhum orbital p , não vai haver ligação π quando a hibridização for do tipo sp^3 .

Para a geometria bipirâmide trigonal a hibridização necessária será sp^3d , combinando, além de um orbital s com três orbitais p , mais um orbital d .

Um arranjo octaédrico é justificado pela hibridização sp^3d^2 , combinando dois orbitais d , um s e três p . Tanto para a hibridização sp^3d quanto sp^3d^2 , sobram orbitais d não utilizados, que permanecem vazios. As hibridizações sp^3d e sp^3d^2 só estão disponíveis para os elementos do terceiro período ou posterior, uma vez que os elementos do segundo período não possuem o orbital d . Logo, as geometrias bipirâmide trigonal e octaédrica também só são possíveis para elementos do terceiro período ou posterior.

A TLV também introduz o conceito de ligação σ e π . A ligação σ é aquela formada pela aproximação direta dos orbitais pelo mesmo eixo imaginário, enquanto a ligação π seria formada quando os orbitais estão perpendiculares ao eixo de aproximação.

Teoria do Orbital Molecular

Luis Passoni

AULA

4

Meta da aula

Apresentar a Teoria do Orbital Molecular para ligações químicas.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. descrever uma ligação química pela Teoria do Orbital Molecular;
2. calcular a ordem de ligação.

Pré-requisito

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você recorde os conceitos de ondulatória e a Teoria Atômica Moderna (Química A).

INTRODUÇÃO

A Teoria da Ligação de Valência (TLV) nos ofereceu uma maneira muito elegante para justificar as estruturas de Lewis e, com isso, a geometria das moléculas. Mas alguns fenômenos observados permaneciam sem explicação. O exemplo clássico de situação de falha da TLV são as propriedades magnéticas de algumas moléculas.

Para explicar as propriedades magnéticas, precisamos considerar o elétron como uma partícula de carga negativa. Sendo o elétron uma partícula, o spin pode ser entendido como a rotação sobre o próprio eixo, mais ou menos como a Terra girando em torno de si. Um spin $+1/2$ seria uma rotação no sentido horário e o spin $-1/2$, uma rotação no sentido anti-horário. Uma carga girando em torno de si gera um campo magnético, cuja orientação depende do sentido, horário ou anti-horário, de rotação da carga. Quando temos um par de elétrons em um orbital, um deles deve ter spin $+1/2$ e o outro deve ter spin $-1/2$, um gerando campo magnético com sentido oposto ao outro, anulando-se mutuamente. Somente quando um elétron está desemparelhado é que o campo magnético gerado pelo seu movimento confere propriedades magnéticas para a molécula. Quando uma molécula possui elétrons desemparelhados dizemos que ela é *paramagnética*, ou seja, apresenta propriedades magnéticas. Quando todos os elétrons estão emparelhados dizemos que a molécula é *diamagnética*.

Pois bem, para a molécula de oxigênio, O_2 , tanto a estrutura de Lewis quanto a TLV sugerem que todos os elétrons estão emparelhados. Se esse fosse o caso, a molécula de O_2 não deveria apresentar propriedades magnéticas. Mas não é bem assim. A molécula de oxigênio é atraída pelos polos de um ímã, indicando que existem elétrons desemparelhados. Isso fica evidente quando oxigênio líquido (**Figura 4.1**) é derramado sobre um ímã. Já, se derramarmos nitrogênio líquido (**Figura 4.2**), este sim, diamagnético, com todos os elétrons emparelhados, vai passar direto, não sendo atraído pelo ímã.



Figura 4.1: Oxigênio líquido, paramagnético, atraído por um ímã.

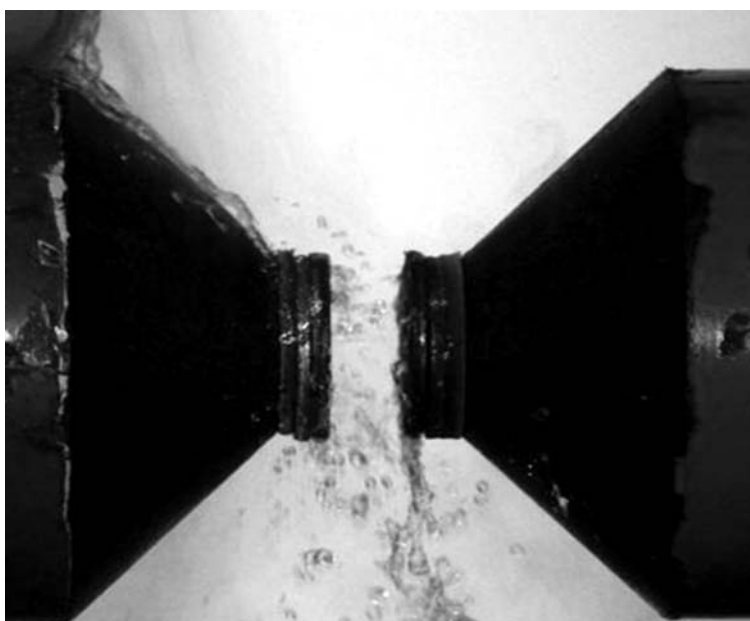


Figura 4.2: Nitrogênio líquido, diamagnético, não é atraído pelo ímã.

O fato de a molécula de oxigênio ser paramagnética indica que temos elétrons desemparelhados, e isso contradiz as estruturas de Lewis e a TLV, segundo as quais todos os elétrons estariam emparelhados. Resolvemos esse impasse com a Teoria do Orbital Molecular (TOM). Porém, a TOM não é muito boa para explicar a geometria das moléculas, então, usamos Lewis e a TLV quando queremos explicar a geometria e a TOM para explicar outras propriedades.

TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Pela Teoria do Orbital Molecular, quando uma molécula é formada, os orbitais atômicos se combinam para formar orbitais moleculares. É importante distinguir com clareza os processos de combinação de orbitais para a TOM e para a TLV: na TLV ocorria a hibridização dos orbitais de valência do átomo, gerando orbitais atômicos híbridos para o próprio átomo, que eram sobrepostos com os orbitais atômicos, na maioria das vezes também híbridos, de outro átomo para formar a ligação. Segundo a Teoria do Orbital Molecular, no momento em que os átomos se juntam para formar uma nova molécula, ocorre a combinação dos orbitais atômicos de todos os átomos envolvidos para formar orbitais moleculares. Note que os orbitais atômicos simplesmente deixam de existir, desaparecem para dar lugar aos orbitais moleculares. De modo que, quando um composto é formado, os elétrons que antes pertenciam aos átomos, agora passam a pertencer à molécula como um todo, ocupando os orbitais moleculares, que são compartilhados por todos os átomos da molécula.

Para a formação dos orbitais moleculares utilizamos o método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA). Há um tratamento matemático rigoroso para chegar aos orbitais moleculares a partir das equações que descrevem os elétrons nos átomos, porém, nesta aula, vamos estudar o método da Combinação Linear de Orbitais de maneira qualitativa. Vamos começar com uma molécula bem simples, que tal o gás hidrogênio?

Cada átomo de hidrogênio possui um único orbital ($1s$) com um único elétron ($1s^1$). A função matemática que descreve um orbital é representada pela letra grega Ψ (psi). Desta forma, podemos representar o orbital atômico $1s$ de um átomo de hidrogênio como sendo Ψ_A e

do outro átomo de hidrogênio como sendo Ψ_B . A aproximação de dois átomos de hidrogênio faz com que os orbitais atômicos se combinem, gerando dois orbitais moleculares, um orbital ligante e outro antiligante. Segundo a CLOA, estas combinações seriam, respectivamente, a soma e a subtração das funções matemáticas Ψ que descrevem os orbitais atômicos para formar as funções matemáticas Ψ_{mol} e Ψ_{mol}^* (lê-se “orbital molecular psi ligante e orbital molecular psi antiligante”), como segue:

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_A + \Psi_B \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$\Psi_{\text{mol}}^* = \Psi_A - \Psi_B \quad (\text{Equação 4.2})$$

As Equações 4.1 e 4.2 podem ser representadas graficamente conforme mostrado na Figura 4.3.

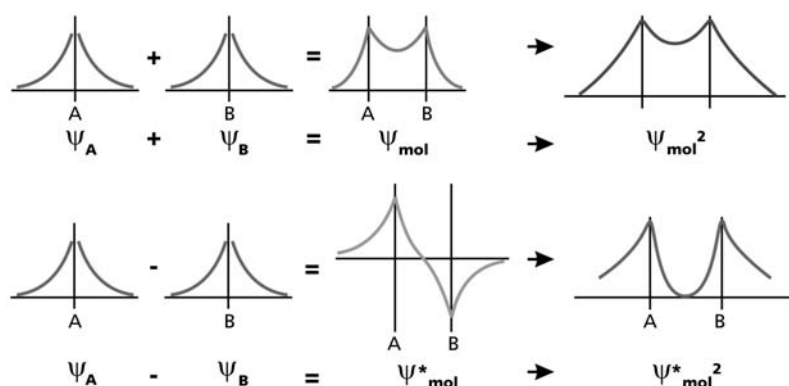


Figura 4.3: Representação gráfica da Combinação Linear de Orbitais Atômicos e da função densidade de probabilidade Ψ^2 a partir de orbitais atômicos 's'.

Na Figura 4.3, A e B representam as posições dos núcleos de dois átomos de hidrogênio e Ψ_A e Ψ_B , as funções matemáticas que descrevem os orbitais atômicos 1s de cada átomo. Considerando que a função densidade de probabilidade Ψ^2 representa a probabilidade de encontrar o elétron em uma determinada região do espaço, percebemos que um orbital ligante, Ψ_{mol} , dá origem a uma função densidade de probabilidade, Ψ_{mol}^2 , que coloca os elétrons entre os núcleos dos átomos. Por outro lado, um orbital antiligante, Ψ_{mol}^* , dá origem a uma função densidade de probabilidade Ψ_{mol}^{*2} , segundo a qual a probabilidade de encontrar o elétron entre os núcleos atômicos é zero. Ou seja, um orbital ligante coloca elétrons entre os núcleos dos átomos, enquanto um orbital antiligante coloca elétrons do lado de fora dos núcleos atômicos. A consequência

disto é que os elétrons colocados em orbitais ligantes vão exercer atração eletrostática sobre ambos os núcleos, aproximando-os e estabilizando a molécula. O contrário acontecerá quando elétrons forem colocados em orbitais antiligantes, estes aumentarão a repulsão entre os núcleos, desestabilizando a molécula.

É importante notar que os orbitais moleculares serão, em número, tantos quantos forem os orbitais atômicos que estão se combinando. Além disso, deve haver reciprocidade entre os átomos para formar os orbitais moleculares: cada orbital de um átomo deve ter um correspondente no outro átomo para formar os orbitais moleculares ligantes e não ligantes. Não havendo este correspondente, o orbital permanece como orbital não ligante, ou seja, que não participa da ligação. Os orbitais ligantes possuem menor energia e ocupam a região do espaço localizada entre os núcleos dos átomos que formam a molécula, favorecendo a aproximação destes e estabilizando a molécula. Os orbitais antiligantes possuem maior energia e ocupam posições fora do eixo entre os núcleos, o preenchimento dos orbitais antiligantes desestabiliza a molécula. Os orbitais não ligantes não influenciam na estabilidade da molécula formada.

Este padrão sempre se repete quando dois átomos se aproximam um orbital atômico de cada átomo se combina, formando dois orbitais moleculares, um ligante e outro, antiligante. Isto acontece com todos os orbitais de cada átomo, inclusive os mais internos. Porém, só iremos representar a formação dos orbitais moleculares para os orbitais atômicos mais externos. É importante prestar atenção neste detalhe: tanto para Lewis quanto para a TLV só importavam os orbitais atômicos mais externos, eram apenas estes orbitais que participavam da ligação química entre os átomos. Para a TOM, todos os orbitais atômicos participam da formação dos orbitais moleculares, ou seja, participam da ligação química, porém, para maior simplicidade, só vamos representar a combinação dos orbitais atômicos mais externos.

Voltando à molécula de hidrogênio, podemos representar graficamente a formação dos orbitais moleculares com um diagrama de orbitais, conforme mostrado na **Figura 4.4**. A formação dos orbitais moleculares poderia ser descrita por deduções matemáticas a partir das equações de Schrodinger, contudo, nesta aula, vamos nos ater apenas à descrição qualitativa dos orbitais moleculares.

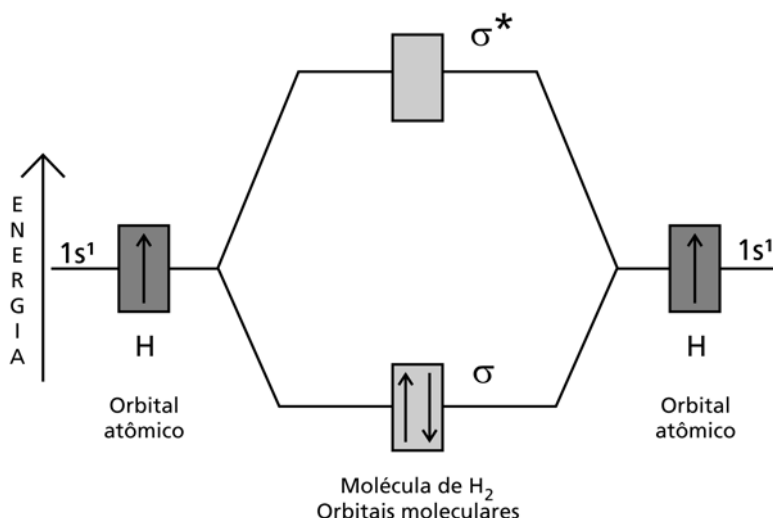


Figura 4.4: Formação dos orbitais moleculares para o gás hidrogênio.

A posição dos orbitais atômicos não é aleatória, note que o eixo vertical representa o nível de energia (**Figura 4.4**): quanto mais para cima, maior a energia. Seria possível calcular exatamente o nível de energia dos orbitais moleculares formados, mas não vamos tratar dos aspectos quantitativos, apenas qualitativos. Na combinação dos orbitais atômicos 1s do hidrogênio são gerados dois orbitais moleculares, o sigma ligante (σ) e o sigma antiligante (σ^*). O fato de o orbital sigma ligante estar em posição de menor energia sugere que, quando passamos da situação de dois átomos de hidrogênio isolados para dois átomos de hidrogênio ligados entre si, formando a molécula de H₂, a energia do sistema diminui. Uma situação de menor energia indica maior estabilidade, então a molécula de H₂ existe, pois o sistema é mais estável, possuindo menor nível de energia que dois átomos de H isolados.

À medida que começamos a preencher os orbitais antiligantes, de energia mais alta, desestabilizamos a molécula formada. Veja o caso de uma suposta molécula de He₂ (**Figura 4.5**), inexistente mesmo em condições de laboratório. Cada átomo de hélio possui um único orbital 1s com dois elétrons. Os dois orbitais atômicos 1s dos dois átomos de hélio se combinam para formar dois orbitais moleculares: σ e σ^* (pronuncia-se “sigma ligante e sigma antiligante”). Como cada átomo de hélio possui dois elétrons, temos quatro elétrons no total, que vão preencher totalmente tanto o orbital σ quanto o orbital σ^* . Para preen-

cher os orbitais moleculares procedemos da mesma forma como para os orbitais atômicos: primeiro preenchemos os orbitais de menor energia, para depois preencher os de maior energia.

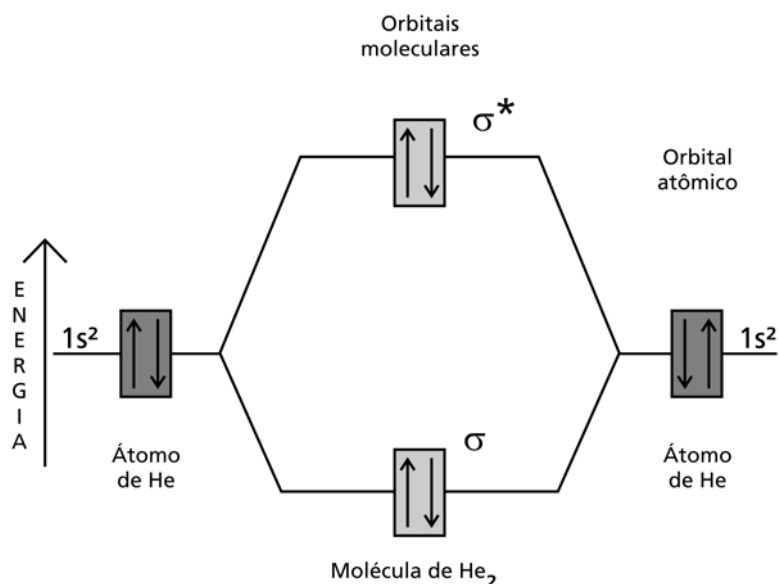


Figura 4.5: Os orbitais moleculares de uma suposta molécula de He_2 .

O preenchimento do orbital sigma antiligante (σ^*) aumenta muito a energia da molécula de He_2 , o que desestabiliza a molécula. É preferível que os átomos de hélio permaneçam isolados, pois esta é uma situação de menor energia.

Outra maneira de avaliar a possibilidade de haver uma ligação química entre dois átomos, segundo a TOM, é calcular a ordem de ligação. Quanto maior a ordem de ligação, mais forte será a ligação entre os átomos. Uma ordem de ligação 0 (zero) indica que não haverá a formação da molécula. O cálculo da ordem de ligação (OL) é feito simplesmente subtraindo o número de elétrons antiligantes dos elétrons ligantes e dividindo o resultado por 2, como se segue:

$$\text{OL} = (\text{número de elétrons ligantes} - \text{número de elétrons antiligantes})/2.$$

No caso do H_2 temos dois elétrons em orbital ligante e nenhum elétron em orbital antiligante; a OL será: $\text{OL} = (2 - 0)/2 = 1$. Uma ordem de ligação 1 é o equivalente a uma ligação simples para Lewis ou para a TLV.

No caso da molécula imaginária He_2 a ordem de ligação seria: $\text{OL} = (2 - 2)/2 = 0$. Zero, não há ligação. Em laboratório não podemos sintetizar a molécula de He_2 , mas podemos gerar o cátion He_2^+ . No caso de He_2^+ , em vez de quatro, temos três elétrons; estes três elétrons serão colocados dois no orbital σ ligante e um no orbital σ^* antiligante.

ATIVIDADE



Atende aos Objetivos 1 e 2

1. Represente a formação da molécula do cátion He_2^+ com o diagrama de orbitais, segundo a TOM, e calcule a ordem de ligação.

RESPOSTA COMENTADA

O resultado é praticamente o mesmo da **Figura 4.5**. A diferença é que agora temos um cátion, com uma carga positiva. Podemos imaginar que isso foi possível combinando um átomo de hélio neutro ($1s^2$) com um átomo de hélio com uma carga positiva ($1s^1$). Desta forma, temos três elétrons para distribuir nos orbitais moleculares σ e σ^* : dois elétrons no orbital σ ligante, de menor energia, e um elétron no orbital σ^* antiligante, de maior energia. A ordem de ligação será: $\text{OL} = (2 - 1)/2 = 0,5$.

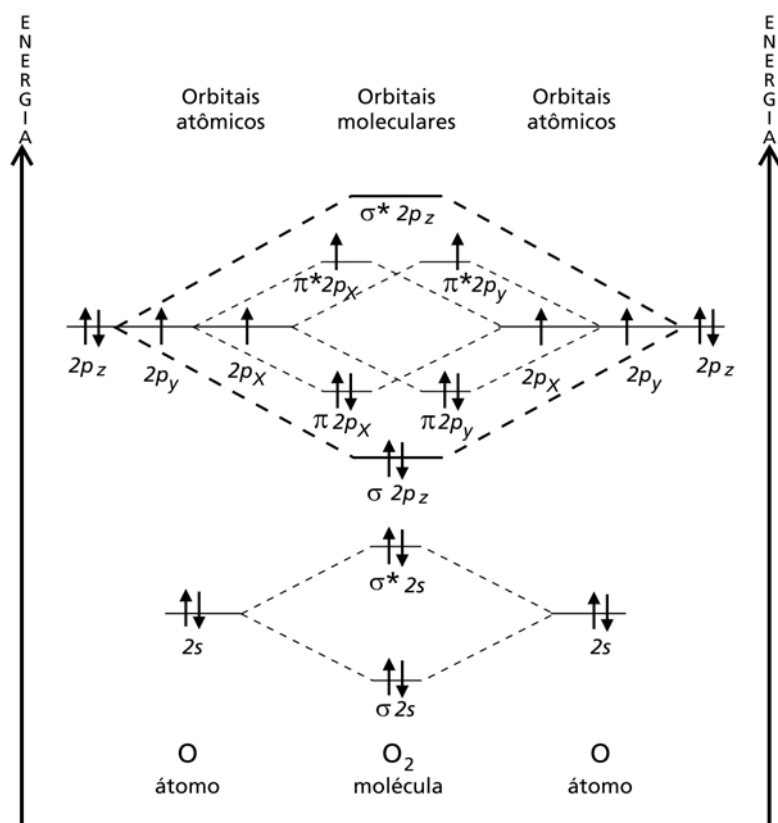


Figura 4.6: Formação dos orbitais moleculares para a molécula de O_2 .

Observe que, na **Figura 4.6**, representamos apenas os orbitais mais externos dos átomos de oxigênio. A rigor, os orbitais $1s$ dos átomos de oxigênio também se combinam, formando dois orbitais moleculares, um ligante e outro antiligante, a exemplo do que ocorre com os orbitais $2s$, mas aqueles orbitais foram omitidos. Para que os orbitais atômicos se combinem, é necessário que tenham energia similar, por isso os orbitais s , assim como os orbitais p , combinam-se entre si, e não um com o outro.

Ainda na **Figura 4.6**, no sentido de baixo para cima, notamos que o orbital $2s$ de um átomo combina-se com o orbital $2s$ do outro para formar dois orbitais moleculares: um sigma ligante, representado por (σ), e um sigma antiligante, representado por (σ^*). Usamos a nomenclatura $\sigma 2s$ e $\sigma^* 2s$ para identificar que estes orbitais σ foram formados a partir dos orbitais $2s$ dos átomos, e distingui-los dos orbitais σ formados a partir dos orbitais $1s$ ou $2p$. Os três orbitais $2p$ de cada átomo são combinados para formar um orbital sigma ligante ($\sigma 2p_z$), um orbital sigma antiligante ($\sigma^* 2p_z$), dois orbitais π ligantes ($\pi 2p_x$ e $\pi 2p_y$) e dois

orbitais π antiligantes (π^*2p_x e π^*2p_y). A nomenclatura σ e π nada tem a ver com as ligações σ ou π da TLV; para a TOM não existem ligações σ ou π , apenas Ordem de Ligação (OL). Contudo, a nomenclatura σ e π na TOM possui uma similaridade com a TLV, ela se refere à maneira com que os orbitais atômicos se aproximam para formar os orbitais moleculares, se diretamente ou perpendiculares ao eixo de aproximação dos átomos, conforme representado na **Figura 4.7**.

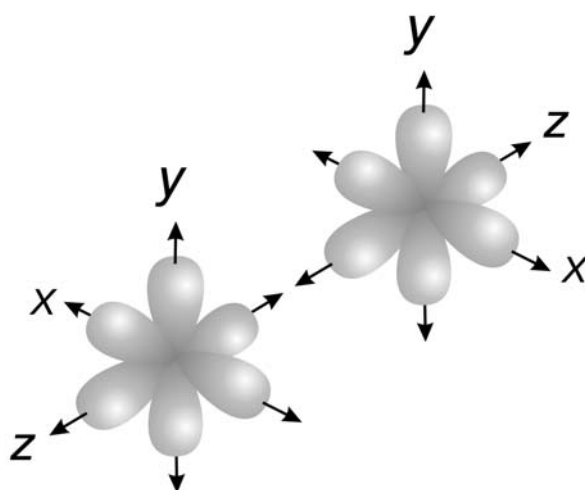


Figura 4.7: Representação da aproximação pelo eixo z dos orbitais p de dois átomos.

Conforme representado na **Figura 4.7**, supondo que os átomos se aproximem pelo eixo z, os orbitais pz de ambos os átomos estarão orientados diretamente sobre o eixo de aproximação, formando os orbitais moleculares σ e σ^* . Tanto os orbitais p_y quanto os orbitais p_x estão perpendiculares ao eixo de aproximação (eixo z) e vão formar dois orbitais π ligantes de mesma energia e dois orbitais π^* (pronuncia-se “pi antiligante”) também de mesma energia. Observe, na **Figura 4.6**, a representação da formação dos orbitais moleculares σ , σ^* , π e π^* , a partir dos orbitais atômicos p_z , p_x e p_y , para a molécula de O_2 . Os orbitais atômicos s, por serem esféricos, são completamente simétricos, de modo que estarão orientados diretamente sobre o eixo, qualquer que seja o eixo de aproximação (**Figura 4.8**); desta forma, sempre formarão apenas orbitais moleculares σ e σ^* .

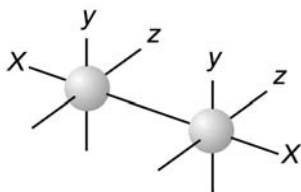


Figura 4.8: Representação da aproximação de dois orbitais atômicos s pelo eixo x.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES

São moléculas formadas por dois átomos do mesmo elemento, como H_2 , N_2 , O_2 etc. Também podemos falar em moléculas triatômicas homonucleares, como o ozônio (O_3).

No total, cada átomo de oxigênio contribuiu com quatro orbitais atômicos (um s e três p) para formar oito orbitais moleculares, quatro ligantes e quatro antiligantes, a saber: $\sigma 2s$, $\sigma^* 2s$, $\sigma 2p$, $\sigma^* 2p$, dois orbitais $\pi 2p$ e outros dois orbitais moleculares $\pi^* 2p$. Esta é a regra, é assim que acontece sempre que temos **MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES**.

Note ainda na **Figura 4.6**, que temos dois orbitais $\pi 2p$ com o mesmo nível de energia, isso indica que os dois orbitais $\pi 2p$ são idênticos. A mesma coisa acontece com os orbitais moleculares $\pi^* 2p$. Quando dois orbitais possuem a mesma energia, dizemos que eles são *degenerados*. Os orbitais $\pi 2p$ e $\pi^* 2p$ são duplamente degenerados.

Uma vez construído o diagrama de orbitais moleculares, colocamos os elétrons primeiro no orbital de menor energia e vamos subindo para orbitais de maior energia, conforme vamos preenchendo os orbitais moleculares. Na **Figura 4.6** mostramos apenas os orbitais moleculares formados pelos orbitais atômicos da camada de valência. Na camada de valência, cada átomo de oxigênio possui seis elétrons, 12 no total. Inicialmente, colocamos dois elétrons no orbital $\sigma 2s$, depois dois elétrons no orbital $\sigma^* 2s$, mais dois elétrons no orbital $\sigma 2p$, assim consumimos seis elétrons e chegamos aos orbitais $\pi 2p$. Temos dois orbitais $\pi 2p$ com o mesmo nível de energia, para preenchê-los seguimos a regra de Hund. Colocamos um elétron em cada orbital para só então começarmos a emparelhar os elétrons nos orbitais $\pi 2p$, o que consome mais quatro elétrons. Os dois elétrons que sobraram são colocados um em cada orbital $\pi^* 2p$; pronto, completamos a distribuição eletrônica e observamos dois elétrons desemparelhados na molécula de O_2 . A molécula de O_2 é paramagnética.

Para calcular a ordem de ligação no O_2 , somamos os elétrons dos orbitais ligantes ($\sigma 2s$, $\sigma 2p$ e $\pi 2p$), subtraímos do total os elétrons anti-

ligantes (σ^*2s e π^*2p) e dividimos por dois. $OL = (8 - 4)/2 = 2$. Ordem de ligação 2, o equivalente na TOM à ligação dupla da TLV.

Para o F_2 , o diagrama de orbitais moleculares é idêntico ao do oxigênio, porém, agora, temos 14 elétrons a serem distribuídos, dois a mais que na molécula de oxigênio, e estes dois elétrons vão ocupar os orbitais π^*2p , que passam a ficar completamente preenchidos, de modo que todos os elétrons estarão emparelhados; o flúor é diamagnético, e a ordem de ligação será 1. No caso de uma suposta molécula de neônio (Ne_2), o diagrama de orbitais ainda é idêntico, porém, agora, temos mais dois elétrons em relação ao F_2 , que vão ocupar o orbital molecular σ^*2p e a ordem de ligação será zero. A molécula de Ne_2 não existe.

Para os compostos B_2 , C_2 e N_2 (Figura 4.9), o diagrama de orbitais moleculares é um pouco diferente, ocorre a inversão no nível de energia do orbital $\sigma 2p$ com os orbitais $\pi 2p$, sendo que agora os orbitais $\pi 2p$ possuem menor energia que o $\sigma 2p$. Essa modificação no nível de energia dos orbitais está relacionada com o raio atômico dos elementos, pois à medida que avançamos no período, o raio atômico diminui, a eletronegatividade aumenta e o nível de energia dos orbitais diminui. Acontece que nem todos os orbitais atômicos reagem da mesma maneira à diminuição do raio. Essa variação na energia dos orbitais atômicos em função do raio atômico é a razão da alteração na ordem de energia dos orbitais moleculares.

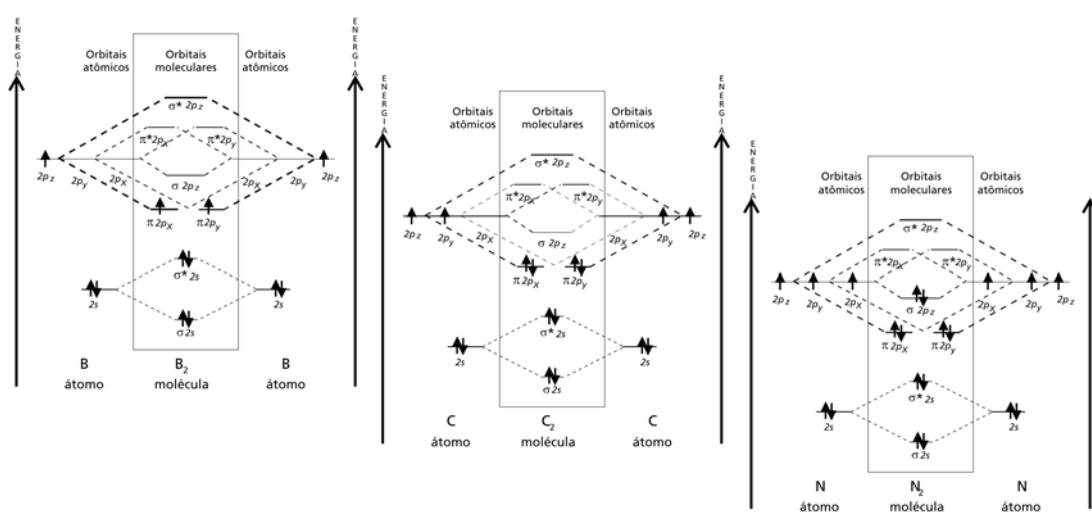


Figura 4.9: Orbitais moleculares para o B_2 , C_2 e N_2 .

A única diferença entre os orbitais moleculares mostrados na **Figura 4.6**, válidos para as moléculas de O_2 e F_2 , e os orbitais mostrados na **Figura 4.9**, válidos para as moléculas de B_2 , C_2 e N_2 , está na inversão dos orbitais moleculares σ_{2p} com os orbitais π_{2p} . O preenchimento dos orbitais moleculares se dá da mesma forma em todos os casos, utilizando todos os elétrons que estavam presentes nos orbitais atômicos que deram origem aos orbitais moleculares, respeitando a regra de Hund. Da mesma maneira, também calculamos a ordem de ligação e observamos que a ordem de ligação para as moléculas de B_2 , C_2 e N_2 é, respectivamente, 1, 2 e 3. A ordem de ligação 3 observada para o N_2 é o equivalente à ligação tripla, observada pela estrutura de Lewis e TLV.

Outra questão importante para ter em mente é que há uma diferença no nível de energia dos orbitais moleculares para as diferentes substâncias discutidas até aqui. Note que a escala de energia é arbitrária, não aparecendo unidade ou valor, é apenas uma referência para indicar que os orbitais desenhados mais acima têm energia maior que os desenhados mais abaixo. Há, ainda, uma diferença de energia entre os orbitais moleculares de um composto ou de outro; à medida que os elementos vão se tornando mais eletronegativos, o nível de energia dos orbitais diminui. Tentamos representar essa diminuição no nível de energia dos orbitais na **Figura 4.9**.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

- Desenhe o orbital molecular para o F_2 e calcule a ordem de ligação.

RESPOSTA COMENTADA

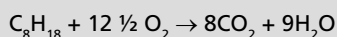
O resultado é praticamente o mesmo da **Figura 4.6** para o O_2 . Os orbitais são os mesmos. A diferença é que, enquanto cada átomo de oxigênio contribui com seis elétrons ($2s^2, 2p^4$), cada átomo de flúor contribui com sete elétrons ($2s^2, 2p^5$), então, temos 14 elétrons para distribuir no orbital molecular, seguindo o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund. Na prática, apenas o orbital σ^*2p estará vazio; todos os outros orbitais estarão completamente preenchidos. A ordem de ligação será: $OL = (8 - 6) \div 2 = 1$.

Agora, vamos dar um passo à frente. Até o momento, todas as moléculas eram diatômicas e homonucleares. Isso facilitou as coisas, pois os orbitais atômicos eram idênticos. Vamos continuar com **MOLÉCULAS DIATÔMICAS**, porém **HETERONUCLEARES**; começando pelo gás CO (monóxido de carbono), liberado na combustão incompleta.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS HETERONUCLEARES

São moléculas formadas por dois átomos de elementos diferentes, como ácido clorídrico (HCl), monóxido de carbono (CO) etc.

Uma reação de combustão completa para o octano, C_8H_{18} , composto modelo para a gasolina, seria:



Contudo, nas condições reais de funcionamento de um motor a gasolina, muitos compostos são formados, entre eles o monóxido de carbono, CO. A função dos catalisadores exigidos por lei nos escapamentos dos veículos é, justamente, eliminar o CO dos gases de exaustão, diminuindo a poluição do ar atmosférico. Os catalisadores dos veículos foram desenvolvidos pelos químicos, os profissionais mais bem capacitados quando o assunto é controle de poluição.

A primeira diferença notável é que, como temos agora dois elementos diferentes, um será mais eletronegativo que o outro, de modo que teremos diferença no nível de energia dos orbitais atômicos que irão formar os orbitais moleculares; isso trará também diferenças nos níveis de energia dos orbitais moleculares, ocorrendo inclusive a inversão de energia do orbital molecular σ^*2s com os orbitais $\sigma2p$ e $\pi2p$. Na **Figura**

4.10, você verá a formação dos orbitais moleculares para o CO, observe atentamente a combinação dos orbitais atômicos para formar os orbitais moleculares, compare com as Figuras 4.6 e 4.9.

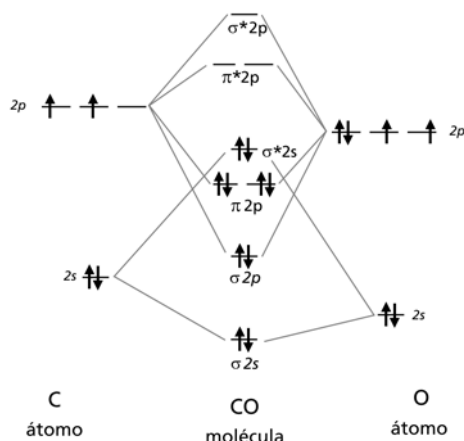


Figura 4.10: Formação dos orbitais moleculares para o CO.

Observe que, na Figura 4.10, os orbitais 2s e 2p para o átomo de oxigênio aparecem em níveis de energia menores que os orbitais 2s e 2p do átomo de carbono, isto é devido à maior eletronegatividade e menor raio do átomo do oxigênio, resultando em menor energia do orbital atômico. Note também que o orbital σ_{2s} da molécula de CO tem energia mais próxima do orbital 2s do átomo de oxigênio que do orbital 2s do átomo de carbono. Este fato sugere que o orbital molecular σ_{2s} é mais parecido com o orbital atômico 2s do oxigênio que do orbital 2s do átomo de carbono, e, como consequência, os elétrons do orbital σ_{2s} se concentram mais próximo do átomo de oxigênio que do átomo de carbono. Existe uma polarização da molécula no sentido de criar uma maior densidade de carga negativa sobre o átomo de oxigênio que sobre o átomo de carbono. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos, maior será esse efeito de concentração de densidade de carga negativa sobre o elemento mais eletronegativo. Veja o caso do HCl (ácido clorídrico), na Figura 4.11.

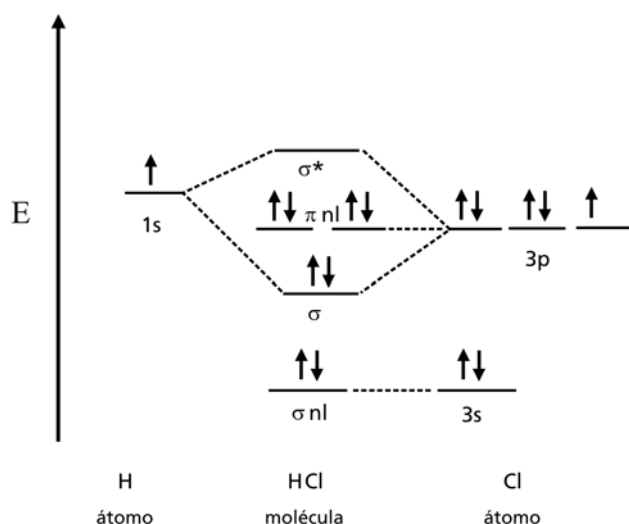


Figura 4.11: Orbitais moleculares para o HCl.

Note que, devido à sua maior eletronegatividade, os orbitais atômicos 3s e 3p do cloro têm energia menor que o orbital 1s do hidrogênio. Outra característica interessante deste diagrama é que o cloro possui quatro orbitais com número quântico principal $n = 3$, enquanto o hidrogênio só possui um único orbital 1s. Por este motivo, apenas um orbital do átomo de cloro vai se combinar com o orbital do hidrogênio para formar dois orbitais moleculares, um sigma ligante e outro sigma antiligante. Os outros orbitais do cloro permanecem na molécula com sua energia inalterada, na forma dos orbitais moleculares não ligantes. Os elétrons dos orbitais não ligantes não são considerados nos cálculos de Ordem de Ligação, pois não participam da ligação entre os átomos, apenas os orbitais ligantes e não ligantes o fazem. Desta forma, a ordem de ligação no HCl é 1. Outro aspecto interessante é que, diferente do que vimos até agora, o orbital 1s do átomo de hidrogênio se combinou com um orbital 3p do cloro. Por definição, o orbital 1s se combinou com o 3pz. Isso aconteceu porque o nível de energia do orbital 1s do H está mais próximo do nível de energia dos orbitais 3p do que do orbital 3s do cloro. Até agora, enquanto a diferença de energia não era tão pronunciada, sempre procurávamos combinar orbitais s com s e p com p. Porém, o ácido clorídrico mostrou que não é sempre assim.

ATIVIDADE

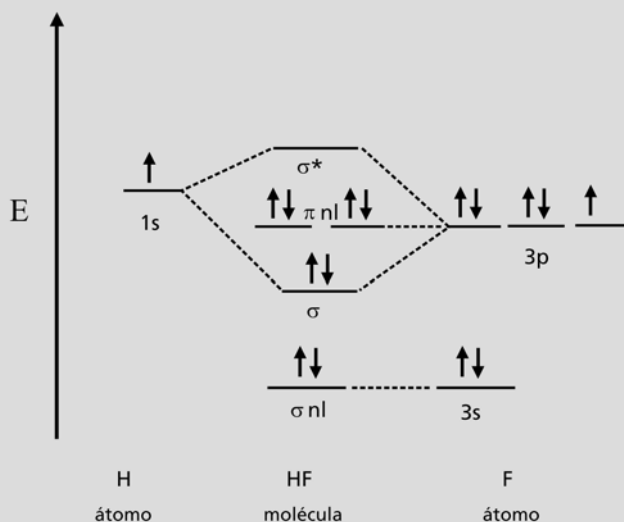


Atende ao Objetivo 1

3. Construa os orbitais moleculares para o ácido fluorídrico, HF, e calcule a ordem de ligação.

RESPOSTA COMENTADA

O resultado é absolutamente idêntico ao da **Figura 4.11**, basta trocar Cl por F. $OL = (2 - 0) \div 2 = 1$, note que os elétrons dos orbitais não-ligantes não entraram no cálculo da ordem de ligação.



ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos 1 e 2

O gás nitrogênio, N_2 , representa cerca de 78% da atmosfera terrestre, enquanto o gás oxigênio, O_2 , representa cerca de 21% e o gás flúor, F_2 , não pode ser encontrado na natureza. Explique esta observação utilizando a TOM.

RESPOSTA COMENTADA

Verifique a representação do orbital molecular para os gases N_2 (Figura 4.9), O_2 (Figura 4.6), e F_2 (Atividade 2). A ordem de ligação para os compostos é: $OLN_2 = 3$, $OLO_2 = 2$ e $OLF_2 = 1$. Quanto maior a ordem de ligação, mais forte será essa ligação, logo, será mais difícil quebrá-la, e o composto formado será mais estável. Por possuir a maior ordem de ligação, o gás nitrogênio é o mais estável dos três, por isso, se acumula como tal. O gás oxigênio possui ordem de ligação 2, menor do que do N_2 , logo, deve ser mais reativo. De fato, o gás oxigênio participa como reagente em todas as reações de combustão, inclusive da respiração, bem como das reações de oxidações dos metais (formação de ferrugem no ferro ou zinabre no cobre, por exemplo). Desta forma, não se acumula tanto na atmosfera. Por último, o F_2 com $OL = 1$, é o mais reativo dos três, tão reativo que não é encontrado como tal na natureza, apenas como fluoreto (F).

RESUMO

Segundo a Teoria do Orbital Molecular, no momento da formação de uma molécula, todos os orbitais atômicos de todos os átomos se combinam para formar os orbitais moleculares. Para existir a combinação dos orbitais atômicos é necessário que haja reciprocidade, ou seja, cada átomo deve contribuir com um orbital atômico de energia similar para formar dois orbitais moleculares, um ligante e outro antiligante. Quando não há reciprocidade, os orbitais atômicos sem recíprocos geram orbitais moleculares não ligantes. Orbitais moleculares ligantes posicionam elétrons entre os átomos, promovendo a atração destes e a estabilização da molécula, enquanto os orbitais moleculares antiligantes posicionam elétrons de modo a aumentar a repulsão entre os átomos, desestabilizando a molécula. Orbitais moleculares não ligantes não afetam a estabilidade da molécula formada. Quando os orbitais atômicos se aproximam diretamente sobre o eixo dos átomos, chamamos os orbitais moleculares de σ (sigma ligante) e σ^* (sigma antiligante). Quando os orbitais atômicos se aproximam perpendicularmente ao eixo entre os átomos, formam-se os orbitais moleculares π (pi ligante) e π^* (pi antiligante). A força de uma ligação química em uma molécula pode ser estimada por meio da Ordem de Ligação (OL), tal que $OL = (\text{número de elétrons em orbitais moleculares ligantes} - \text{número de elétrons em orbitais moleculares antiligantes})/2$. Quanto maior a ordem de ligação, mais forte a ligação química. Uma ordem de ligação $OL = 0$ indica que a molécula proposta não é estável.

Compostos iônicos e metálicos

Luis Passoni

AULA 5

Meta da aula

Apresentar as especificidades dos compostos iônicos e metálicos.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. deduzir propriedades dos sólidos a partir da célula unitária;
2. calcular grandezas a partir da Teoria de Bandas;
3. montar o ciclo de Born-Haber e realizar os cálculos pertinentes.

Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você reveja o conteúdo da Aula 3 desta disciplina, além das propriedades periódicas dos átomos, apresentadas na Química A.

INTRODUÇÃO

Nesta aula, vamos discutir as ligações iônicas e metálicas. Na verdade, vamos procurar interpretar a formação de compostos ditos iônicos ou metálicos segundo a Teoria do Orbital Molecular.

Tradicionalmente, somos ensinados a diferenciar as ligações químicas em covalentes, iônicas e metálicas. Se por um lado isso nos facilita prever as propriedades dos compostos, por outro lado nos induz ao erro de pensar que existem três maneiras diferentes pelas quais os átomos podem se unir para formar os compostos. Na verdade, existe uma única maneira pela qual os átomos se unem, e a teoria mais moderna para explicar as ligações químicas é a Teoria do Orbital Molecular. As diferenças e semelhanças nas propriedades das substâncias se devem às propriedades dos átomos que estão sendo ligados, notadamente à eletronegatividade.

A classificação das ligações em iônicas, metálicas ou covalentes simplesmente agrupa os compostos segundo algumas propriedades comuns a todos os compostos classificados em um determinado grupo. Assim, por exemplo, conduzir eletricidade é coisa de metais e ter pontos de fusão e ebulição elevados é coisa de compostos iônicos.

Para os metais, nos acostumamos a falar em mar de elétrons. Os núcleos metálicos se apresentariam como um arranjo tridimensional de cátions, imersos em um mar de elétrons que se movimentam livremente entre os núcleos. Vamos procurar demonstrar como, com a Teoria do Orbital Molecular, podemos justificar a extrema liberdade de movimentação que os elétrons definitivamente apresentam em um composto metálico.

Compostos iônicos são os sais. Os sais têm algumas características em comum: são quebradiços, têm alto ponto de fusão e ebulição, não conduzem eletricidade no estado sólido, mas a conduzem em solução. Um composto dito iônico é sempre formado por um metal e um não metal. A maneira mais simples de representar uma ligação iônica é considerar que o metal se apresenta como um cátion, de carga positiva, e o não metal como um ânion, de carga negativa; cátion e ânion são atraídos por forças eletrostáticas, que mantêm o composto unido. Vamos procurar demonstrar como, nesse caso, a Teoria do Orbital Molecular, junto com a alta diferença de eletronegatividade que existe entre um metal e um não metal, pode explicar as propriedades desses compostos.

Explicar as propriedades dos compostos e, principalmente, prevê-las com alguma precisão é de fundamental importância para podermos manipular a matéria com sucesso. Classificar os compostos segundo algumas propriedades

nos ajuda em muito a prever o comportamento da matéria. Dessa forma, não é de todo errado falar em compostos iônicos, metálicos ou covalentes; são classificações que nos auxiliam. Porém, temos que ter clareza de que não se tratam de três tipos diferentes de ligação química, mas sim de três conjuntos de substâncias com propriedades em comum que derivam das características, principalmente da eletronegatividade, dos átomos envolvidos.

O metal, que possui baixa eletronegatividade, transfere elétrons para um não metal, de alta eletronegatividade. O metal que perdeu elétrons se torna um íon de carga positiva, chamado de cátion, e o não metal que recebeu os elétrons se torna um íon de carga negativa, chamado ânion. Por terem cargas diferentes, cátion e ânion se atraem por atração eletrostática, formando o composto. Essa interpretação é suficiente para nos ajudar a explicar o comportamento dos sais. Mas também podemos explicar o comportamento dos sais procurando explicar a formação de compostos iônicos com a Teoria do Orbital Molecular: quanto maior a diferença de energia entre os orbitais atômicos que se combinam para formar os orbitais moleculares, mais o nível de energia dos orbitais moleculares ligantes será próximo de um elemento e longe do outro, concentrando elétrons sobre um elemento preferencialmente ao outro, como no caso do HCl (ácido clorídrico). Essa concentração de elétrons sobre um elemento gera o caráter iônico da ligação. Quanto mais o nível de energia orbital molecular se aproxima do nível de energia do orbital atômico de um elemento e se distancia do outro, maior será o caráter iônico da ligação química. Toda ligação química entre dois elementos distintos apresenta certo caráter iônico; toda ligação entendida como iônica apresenta certo caráter covalente.

OS METAIS

Entendemos por metais os elementos mais à esquerda da tabela periódica, da família 1 até a família 12, mais alumínio, gálio, índio e tálio, da família 13, estanho e chumbo, da família 14, e bismuto, da família 15. A característica fundamental desses compostos é a baixa eletronegatividade. Deriva da baixa eletronegatividade a baixa energia de ionização do primeiro elétron, ou seja, a pouca energia necessária para arrancar um elétron do átomo neutro isolado, produzindo um cátion

com uma carga positiva. Quanto menor a eletronegatividade, menor a energia de ionização. Tipicamente, essa energia é menor que 920 kJ/Mol para os metais.

Essas características comuns aos elementos metálicos, baixa eletronegatividade e baixa energia de ionização, estão no cerne das propriedades observadas para esses compostos. Por exemplo, pensando uma ligação química como sendo o compartilhamento de um par de elétrons entre dois átomos, teoria de Lewis, e considerando que a atração do núcleo de um átomo metálico pelo seu elétron da última camada é fraca, é razoável pensar que a ligação entre dois átomos metálicos também seja fraca, e será tão mais fraca quanto menor for a eletronegatividade. De fato, os elementos menos eletronegativos conhecidos, como lítio (eletro-negatividade 0,98), sódio (0,96), potássio (0,82), rubídio (0,82) e célio (0,79), por exemplo, sequer são encontrados como compostos metálicos na natureza, reagindo violentamente com a água ou o oxigênio do ar. Porém, é possível conservá-los como metais em condições de laboratório. O ferro, de eletronegatividade 1,83, também reage com o oxigênio do ar, formando a ferrugem (óxido de ferro), porém, de maneira mais lenta e menos violenta do que o sódio ou o potássio. Já o ouro e a platina, de eletronegatividades 2,54 e 2,28, respectivamente, são considerados metais nobres, e não reagem facilmente.

Em Química, usamos as teorias conforme a conveniência. Se for possível explicar um fenômeno usando uma teoria mais simples, assim fazemos. Note que as diferentes teorias para as ligações químicas não são excludentes, mas complementares. No caso de um composto metálico, precisamos apenas da teoria de Lewis para associar a eletronegatividade com a força da ligação. A teoria de Lewis sugere que uma ligação química seja um par de elétrons compartilhado pelos dois átomos que estão se ligando. Esse par de elétrons estaria posicionado entre os núcleos dos átomos, mantendo-os unidos por atração eletrostática. Ora, baixa eletronegatividade significa fraca atração do núcleo pelo elétron mais externo, e são justamente os elétrons mais externos que se combinam, segundo Lewis, para formar a ligação. Portanto, se a atração do núcleo do átomo pelo seu elétron mais externo é fraca, fraca também será a atração do núcleo pelos elétrons que formam a ligação química, e fraca será a ligação química.

A ESTRUTURA DE UM METAL

Para um composto metálico, é célebre o modelo do “mar de elétrons”. Segundo esse modelo, os átomos do metal lítio, por exemplo, se apresentariam ordenados em um **ARRANJO CRISTALINO** tridimensional. Devido à baixa eletronegatividade, e, em consequência, à fraca atração do núcleo pelo seu elétron mais externo, o elétron mais externo de cada átomo de lítio poderia ser compartilhado com todos os átomos que compõem o lítio metálico, o que significa, na prática, que esse elétron poderia se movimentar livremente por todo o arranjo cristalino do sólido. Esse elétron não pertenceria mais ao átomo, mas sim ao cristal metálico; temos assim que cada átomo do metal se apresentaria como um cátion monovalente, Li^+ , e os elétrons liberados pelos átomos se moveriam livremente por todo o cristal metálico.

O arranjo tridimensional dos átomos de um metal em uma estrutura cristalina pode ser comprovado por técnicas de caracterização de sólidos, como a difração de raios X. Existem duas maneiras principais segundo as quais os átomos de um metal se organizam para formar o arranjo cristalino. Você pode reproduzi-los facilmente usando bolinhas de gude. O empacotamento dos átomos para formar o cristal metálico começa com uma camada de átomos arranjados de modo que cada átomo seja cercado por seis outros no mesmo plano, conforme a **Figura 5.1**.

ARRANJO CRISTALINO

Refere-se a um cristal. Os termos cristal e cristalino, em Química, guardam uma relação muito remota com o sentido coloquial dessas palavras. Por cristal entendemos um sólido para o qual os átomos encontram-se organizados em posições específicas, formando um arranjo que se repete de maneira idêntica por todo o sólido.

O contraponto de um sólido cristalino é um sólido amorfo, para o qual os átomos, ou moléculas, encontram-se arranjados de maneira aleatória.



Krisztián Hoffer

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/545237>

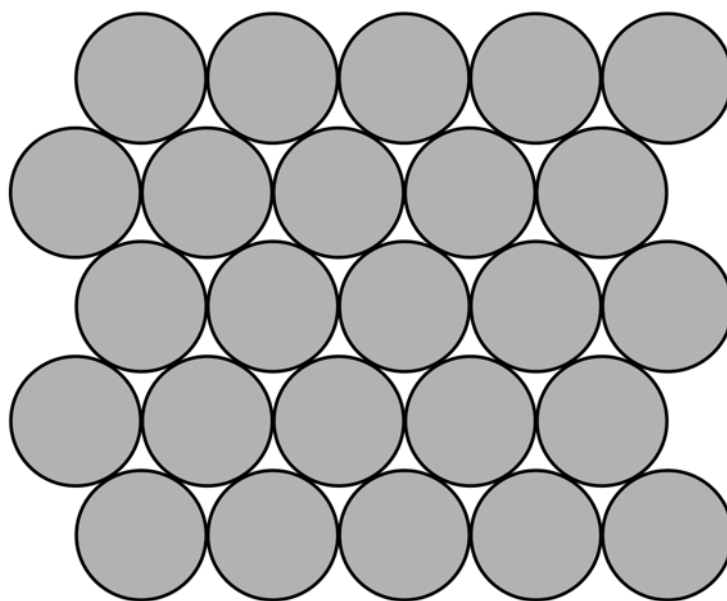


Figura 5.1: Primeira camada de átomos na formação do cristal metálico.

Uma segunda camada de átomos pode ser formada colocando os átomos sobre os espaços vazios da primeira camada, como mostrado na Figura 5.2.

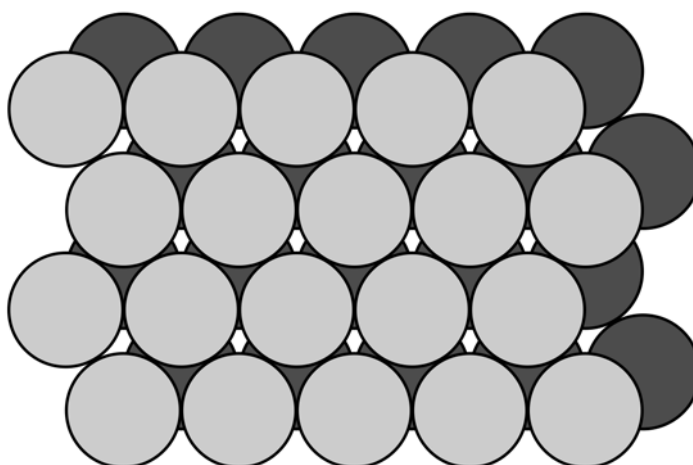


Figura 5.2: Segunda camada de átomos no arranjo cristalino de metais.

A terceira camada de átomos deve ser colocada sobre os espaços vazios entre os átomos da segunda camada. Porém, há duas maneiras distintas de fazer isso: os átomos da terceira camada podem ser colocados diretamente sobre os átomos da primeira camada, num empacotamento do tipo ABA, ou podem ser colocados em posições que correspondam a espaços vazios, tanto da primeira quanto da segunda camada, num empacotamento do tipo ABC. Esta opção é mostrada na **Figura 5.3**.

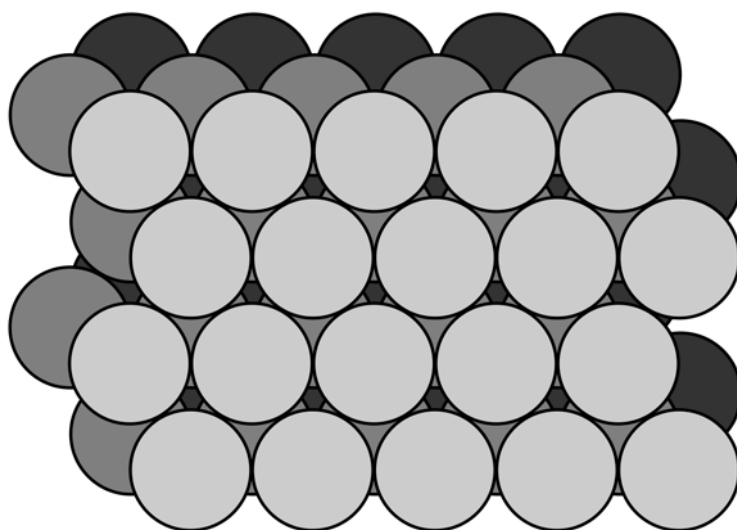
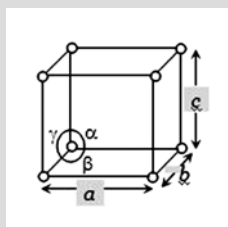


Figura 5.3: Empacotamento do tipo ABC.

Quando a terceira camada de átomos coincide com a primeira, dizemos que o cristal é hexagonal. Quando a terceira camada não coincide com a primeira, dizemos que o cristal é cúbico de face centrada (fcc, do inglês *face centered cube*). Esse é o arranjo mais comum para os cristais metálicos. Com bolinhas de gude, fica fácil observar as duas formas de empacotamento. Hexagonal e cúbico de face centrada são dois tipos de células unitárias.

Já comentamos que um sólido cristalino é um sólido no qual os átomos se organizam segundo um padrão que se repete no espaço. A menor porção do sólido necessária para descrever o padrão de organização que se repete é chamado de cela unitária (ou célula unitária, segundo alguns autores). Existem apenas 14 células unitárias diferentes, chamadas de retículos de Bravais, em referência a Auguste Bravais. Para os cristais metálicos, os mais importantes são: cúbico de face centrada (fcc) e cúbico de corpo centrado (bcc, do inglês *body centered cube*). Os 14 retículos estão representados a seguir.



	Primitiva	Corpo centrado	Face centrada	Base centrada
Cúbico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Ortorrômbico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Monoclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 120^\circ$				
Triclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

A célula unitária mais comum para os cristais metálicos é o cubo de face centrada (**Figura 5.4**).

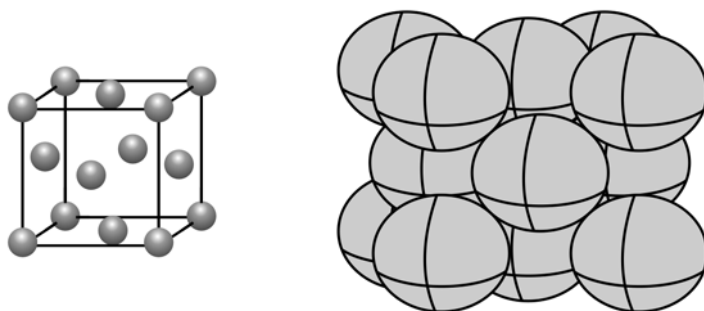


Figura 5.4: Duas maneiras de representar a célula unitária cúbica de face centrada.

Várias células unitárias se repetem, formando o sólido (**Figura 5.5**).

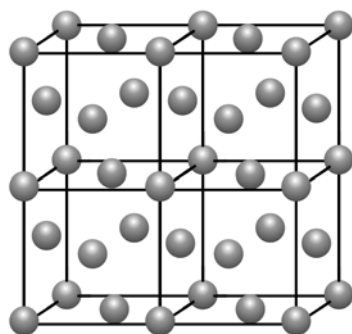


Figura 5.5: Representação de sólido formado a partir de células unitárias cúbicas de face centrada.

A melhor maneira de representar a célula unitária cúbica de face centrada está mostrado na **Figura 5.6**. Note que, na célula fcc, em cada vértice do cubo temos $1/8$ de átomo, e em cada face temos $1/2$ átomo. Dessa forma, são necessários 4 átomos para compor uma célula unitária cúbica de face centrada.

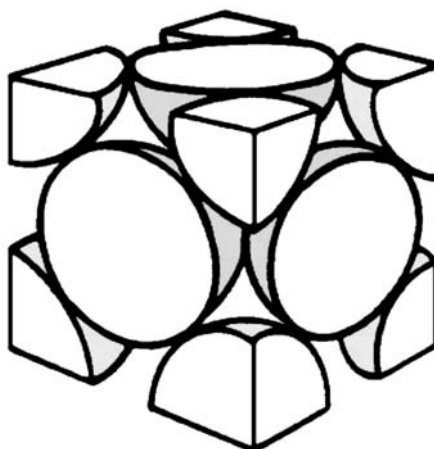


Figura 5.6: Representação da célula unitária cúbica de face centrada.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. O cálcio metálico cristaliza segundo o sistema cúbico de face centrada (fcc), e a aresta da célula unitária é de 557pm. Qual a densidade do cálcio metálico em g/mL?

Lembre-se que:

- 1 picômetro (pm) vale $1 \times 10^{-12} \text{m}$, ou $1 \times 10^{-10} \text{cm}$
- Um Mol de átomos de cálcio contém $6,022 \times 10^{23}$ átomos e pesa 40,08g.

RESPOSTA COMENTADA

No sistema cúbico, as três arestas da célula unitária medem o mesmo comprimento, no caso, $557 \times 10^{-10} \text{cm}$. Logo, o volume da célula unitária será $(557 \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$, ou $1,73 \times 10^{-22} \text{ mL}$.

Uma célula unitária fcc contém 4 átomos. Um Mol de átomos de

cálcio contém $6,022 \times 10^{23}$ átomos e pesa 40,08g, logo, 4 átomos de cálcio pesam $2,66 \times 10^{-22}$ g, portanto, a densidade do cálcio metálico será: $2,66 \times 10^{-22} \text{g} \div 1,73 \times 10^{-22} \text{ mL} = 1,54 \text{ g/mL}$.

ATIVIDADE



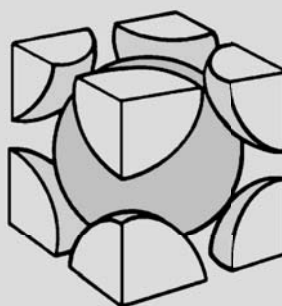
Atende ao Objetivo 1

2. O ferro cristaliza segundo o sistema cúbico de corpo centrado (bcc), de aresta 287 pm.

Quantos átomos são necessários para descrever a célula unitária cúbica de corpo centrado? Qual a densidade do ferro?

RESPOSTA COMENTADA

Pesquisando um pouco, você vai encontrar a seguinte representação para a célula unitária bcc:



Fica fácil perceber que precisamos de apenas 2 átomos para descrever a célula bcc: 1/8 de átomo em cada vértice do cubo e um átomo no centro do cubo. Daqui para frente, você usará um raciocínio idêntico ao que foi utilizado na Atividade 1, assim a densidade do ferro é 7,85 g/mL.

A LIGAÇÃO QUÍMICA EM UM METAL

Pois muito bem, já sabemos como os átomos do metal se organizam no sólido. Vamos agora justificar as ligações segundo a Teoria do Orbital Molecular. Até agora, trabalhamos com a construção dos orbitais moleculares para dois átomos, em moléculas discretas. A mudança de escala na ordem de grandeza do número de átomos participantes da molécula traz consequências muito interessantes. Vamos construir nosso modelo a partir do lítio. O lítio metálico é muito reativo, e só existe em condições de laboratório. Quando exposto ao ar, reage violentamente com o oxigênio e a umidade atmosférica para formar o hidróxido de lítio. Mas, em laboratório, podemos inclusive observar o lítio na forma gasosa. Demonstra-se que, em fase gasosa, o lítio tem a fórmula Li_2 . A configuração eletrônica do lítio é $1s^2, 2s^1$, a construção do orbital molecular para o Li_2 (Figura 5.7) é quase idêntica à construção do orbital molecular para o H_2 . A diferença é que, para o lítio, usamos o orbital atômico $2s$, e para o hidrogênio, usamos o orbital $1s$.

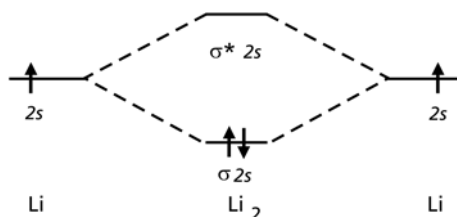


Figura 5.7: Construção do orbital molecular para o Li_2 .

No estado gasoso, apenas o Li_2 existe, mas no estado sólido, podemos ter uma molécula com um grande número de átomos, digamos Li_n , onde n é um número muito grande. Vamos chegar lá aos poucos. Vamos introduzir mais um átomo de lítio, para fazer o Li_3 . Com três átomos de lítio, temos três orbitais $2s$: dois vão se combinar para formar os orbitais sigma ligante e antiligante, e o terceiro orbital $2s$ formará o orbital sigma não ligante. Com quatro átomos de lítio, temos condições de combinar os quatro orbitais atômicos $2s$ para formar dois orbitais moleculares ligantes e dois antiligantes. Representamos essas situações na Figura 5.8.

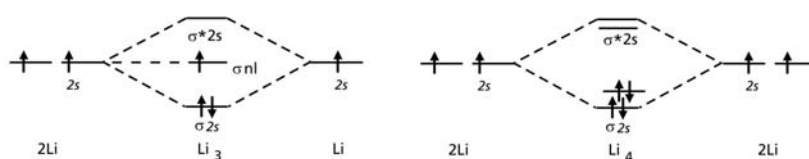


Figura 5.8: Orbitais moleculares para o Li_3 e Li_4 .

Observe que, para cada átomo adicionado à nossa molécula de lítio, um novo orbital molecular é criado. Podemos seguir indefinidamente acrescentando novos átomos, e criando novos orbitais moleculares. Acontece que esses novos orbitais moleculares criados devem estar situados em um intervalo de energia definido entre a menor energia do orbital molecular ligante e a maior energia do orbital molecular antiligante. Quanto mais orbitais colocamos nesse intervalo de energia, mais esse intervalo vai sendo preenchido por orbitais moleculares. Se tivéssemos um número infinito de átomos compondo o sólido, teríamos um número infinito de orbitais moleculares, logo, teríamos um único nível de energia contínuo, chamado de *banda*. Porém, mesmo com um número finito de átomos, se esse número for suficientemente grande, a diferença de energia entre os orbitais moleculares será mínima, e os elétrons poderão transitar livremente entre eles. É muito fácil atingir esse número suficientemente grande de átomos em um sólido. Se você pode ver o sólido, provavelmente, ele já possui um número suficientemente grande de átomos. Em uma pequena porção de lítio de 0,1g temos cerca de 10^{22} átomos de lítio.

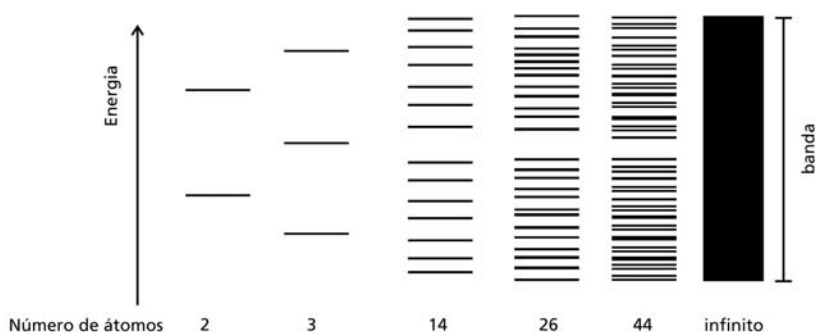


Figura 5.9: Formação da banda s para o lítio sólido.

Até agora, combinamos apenas os orbitais *s* do lítio, para dar origem à banda *s*. O movimento de elétrons dentro da banda *s* é livre, desde que haja espaço para isso. No caso do lítio, ou do sódio, haverá espaço, pois cada orbital atômico 2*s* dos átomos de lítio, ou 3*s* do sódio, possui apenas um elétron, de modo que, a cada dois orbitais moleculares formados, apenas um estará preenchido. Logo, apenas metade dos orbitais que compõem a banda *s* estarão preenchidos, e os elétrons poderão transitar livremente. Já no caso do berilo, ou do magnésio, existem dois elétrons no orbital atômico 2*s*, de modo que a banda *s*, para o berilo ou magnésio, estará completamente preenchida, não sendo possível aos elétrons moverem-se livremente por essa banda. Nem por isso os metais berilo e magnésio vão perder a principal característica de um metal, que é a condutividade. Todos os orbitais atômicos participam da formação do orbital molecular. O lítio, elemento do segundo período da tabela periódica, possui número quântico principal $n=2$, portanto, possui também o orbital *p*, que está vazio, mas existe. Os orbitais *p* também se combinam, para formar a banda *p*. Se a diferença de energia entre os orbitais atômicos *s* e *p* não for muito grande, vai haver o entrelaçamento das bandas *s* e *p* (Figura 5.10), que passam a se comportar, para o elétron, como uma única banda. Pronto, estão criados os espaços livres por onde vão circular livremente os elétrons do berilo e do magnésio.

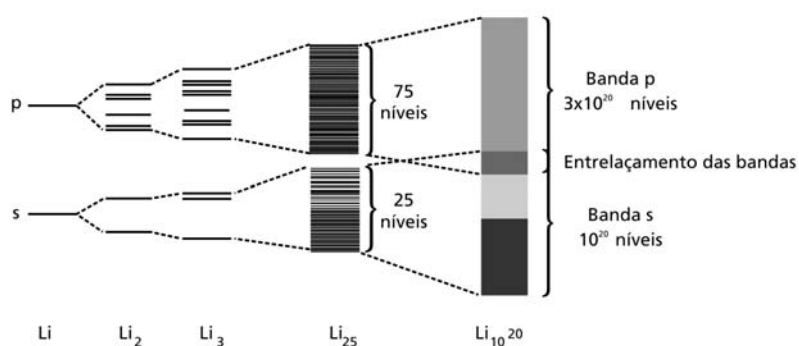


Figura 5.10: Entrelaçamento das bandas *s* e *p* para o lítio sólido.

Gostou? Deveria. Substituímos o conceito do mar de elétrons pela Teoria de Bandas, muito mais moderna e aceita no meio científico. Você ainda pôde verificar as bases sobre as quais vamos descrever os semicondutores, verdadeiras vedetes da engenharia de materiais e centro da revolução digital.

Veja como ficou fácil: quando a diferença de energia dos orbitais atômicos s e p for muito grande, não haverá entrelaçamento das bandas s e p , mas sim, um espaço vazio entre elas, no qual não há nenhum nível de energia a ser ocupado, portanto, proibido para os elétrons. É muito comum usarmos o termo em inglês *gap* para descrever esse vazio e *band gap* para descrever a região de energia proibida para os elétrons.

Para que um material seja semicondutor é necessário que a banda s esteja completamente preenchida, e a banda p esteja completamente vazia. Nesse caso, a banda s é denominada *banda de valência* e a banda p de *banda de condução*. Caso contrário, mesmo havendo o *band gap*, o material será condutor, pois se a banda s ou a banda p estiverem parcialmente preenchidas, o elétron poderá circular livremente pela banda, garantindo a condutividade elétrica.

Eventualmente, um elétron pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução. Essa excitação pode ocorrer, por exemplo, pela incidência de luz. Se a energia do fóton de luz incidente no material for igual ou maior que o *band gap*, essa energia pode ser usada pelo elétron para saltar a barreira proibida e ocupar a banda de condução. Esse processo é a base dos **DISPOSITIVOS FOTOSENSÍVEIS**, como as células fotovoltaicas, conhecidas pela alcunha de bateria solar, as fotocélulas, do tipo que fazem as luzes dos postes se acenderem quando escurece, e os fotocatalisadores (catalisadores ativados pela luz).

DISPOSITIVOS FOTOSENSÍVEIS

São dispositivos acionados pela ação da luz.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/675886>

Por outro lado, uma corrente elétrica aplicada a um semicondutor pode fornecer energia suficiente para excitar um elétron a saltar da banda de valência para a banda de condução. Quando esse elétron retorna à banda de valência, dispersa o excesso de energia na forma de luz. Esse é o princípio de funcionamento das lâmpadas leds (do inglês *light emission diode*). A cor do led pode ser ajustada pela energia do *band gap*. Note que nem todo semicondutor é um led ou uma fotocélula, para cada caso é escolhido um material mais adequado, porém, o princípio do funcionamento é o mesmo.

A Teoria de Bandas, que surge a partir da aplicação da Teoria do Orbital Molecular para os sólidos, também ajuda a explicar a diferença de comportamento da condutividade com a temperatura entre metais (condutores) e semicondutores. Com o aquecimento, a condutividade dos metais diminui, e a dos semicondutores aumenta. No caso dos semicondutores, o aumento da condutividade com o aumento da temperatura pode ser facilmente explicado da seguinte maneira: com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética do material, assim, a energia cinética dos movimentos de rotação e vibração dos átomos aumenta. Essa energia cinética pode ser transmitida ao elétron, fornecendo a energia necessária para saltar o *band gap* e ocupar a banda de condução. No caso dos metais, o aumento da rotação e, principalmente, da vibração dos átomos atrapalha o movimento dos elétrons.



Deniz Ongar

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1152082>

Só mais uma palavrinha sobre a ligação metálica e a Teoria de Bandas: para os elementos do terceiro período em diante, existe também o orbital *d*. Os orbitais atômicos *d* se combinam para formar a banda *d*, que pode ou não se entrelaçar com a banda *p*. As mesmas discussões feitas para as bandas *s* e *p* valem para as bandas *p* e *d*.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

3. Um LED emite luz vermelha, de comprimento de onda de 700nm (λ). Qual o valor de energia do *band gap* para o material que compõe o LED? Utilize a equação $E = h\gamma$, onde h é a constante de Planck e vale $6,63 \times 10^{-34}$ Js.

RESPOSTA COMENTADA

A luz é emitida quando um elétron decai da banda de valência para a banda de condução, e o excesso de energia do elétron é dispersado na forma de luz. Como o fóton de luz vermelha tem comprimento de onda $\lambda = 700\text{nm}$ ou uma frequência $\gamma = 4,3 \times 10^{14}$ Hz e a relação da frequência com a energia é $E = h\gamma$, logo, a energia de um fóton de luz vermelha é $E = 2,8 \times 10^{-19}$ J, que é a energia do band gap neste caso.

SÓLIDOS IÔNICOS

Espero ter conseguido desfazer a ideia de que a ligação metálica é um tipo diferente de ligação química. Vou tentar agora desfazer a ideia de que a ligação iônica é um tipo diferente de ligação química.

A base desta discussão já foi lançada quando fizemos a descrição do orbital molecular para o ácido clorídrico, na Aula 3. Naquele exemplo, devido à diferença no nível de energia entre os orbitais atômicos do hidrogênio e do cloro, o nível de energia dos orbitais moleculares ligantes estava muito mais próximo do nível de energia dos orbitais atômicos do cloro do que do hidrogênio. Isso foi interpretado como uma distribuição não simétrica dos elétrons entre os átomos, com concentração de densidade eletrônica sobre o átomo de cloro. Essa distribuição assimétrica de elétrons entre os átomos é que cria os efeitos atribuídos à ligação iônica. Uma distribuição completamente simétrica corresponde a uma ligação perfeitamente covalente, e só ocorre entre dois átomos do mesmo ele-

mento. Qualquer ligação química envolvendo dois átomos de elementos diferentes terá sempre um pouco de caráter iônico. A questão toda é que, quando temos orbitais atômicos com níveis de energia diferentes, o nível de energia dos orbitais moleculares ligantes será mais próximo de um que de outro átomo, acarretando maior densidade de elétrons sobre aquele átomo.

A Teoria de Bandas também se aplica para os sólidos ditos iônicos. Só que, agora, ao invés de um número muito grande de átomos de um único elemento, como no caso dos metais, temos um número muito grande de átomos de dois elementos com eletronegatividades distintas. Isso fará com que a diferença de energia entre os orbitais ligante e anti-ligante seja muito grande, muito maior do que no caso dos metais, de modo que haverá um *band gap* entre a banda formada pelos orbitais ligantes e a banda formada pelos orbitais antiligantes. Daí que compostos iônicos não conduzem eletricidade no estado sólido.

Existe uma maneira bem simples de avaliar o caráter iônico de uma ligação química, que surge do fato de estarem os níveis de energia dos orbitais atômicos inversamente relacionados com a eletronegatividade; assim, quanto maior a eletronegatividade, menor o nível de energia dos orbitais. Portanto, em uma ligação química, os orbitais moleculares ligantes tendem a ter nível de energia mais parecido com o do elemento com maior eletronegatividade. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos, mais o nível de energia dos orbitais moleculares ligantes se aproxima do nível de energia dos extintos orbitais atômicos do elemento mais eletronegativo, e se distancia do nível de energia do elemento menos eletronegativo, aumentando a densidade de carga sobre o elemento mais eletronegativo, ou seja, aumentando a polaridade da ligação, que é a mesma coisa que aumentar o caráter iônico da ligação. Nas Tabelas 5.1 e 5.2 relacionamos a diferença de eletronegatividade entre os átomos com o caráter iônico da ligação.

Tabela 5.1: Relação da diferença de eletronegatividade com o caráter iônico de ligações químicas simples

Δ eletronegatividade	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
% caráter iônico	0,5	1	2	4	6	9	12	15	19	22	26	30	34	39	43	47

Tabela 5.2: Relação da diferença de eletronegatividade com o caráter iônico de ligações químicas simples – continuação

Δ eletronegatividade	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
% caráter iônico	51	55	59	63	67	70	74	76	79	82	84	86	88	89	91	92

O sal mais iônico que existe é o fluoreto de frâncio (FrF). A eletronegatividade do flúor é a maior entre os elementos: 4,0, enquanto que a do frâncio é a menor: 0,7. A diferença de eletronegatividade entre eles é 3,3. Esse valor não aparece nas Tabelas 5.1 e 5.2, mas podemos extrapolar os valores das tabelas para concluir que a porcentagem de caráter iônico no FrF é 93 ou 94%, ou seja, mesmo para o composto mais iônico conhecido, ainda temos cerca de 6% de caráter covalente na ligação química. Não existe, portanto, nenhuma ligação química que seja 100% iônica! O que existe são ligações covalentes com distribuição assimétrica de elétrons. Essa diferença de densidade eletrônica sobre os átomos vai governar as características macroscópicas observadas para os compostos e, em casos extremos, leva a um conjunto de características que torna conveniente enquadrar aquele composto como “iônico”, pois nos ajuda a prever algumas propriedades para aquele composto, típicas de “compostos iônicos”.

Ainda observando as Tabelas 5.1 e 5.2, note que, quando a diferença de eletronegatividade é 1,7, o composto apresenta 51% de caráter iônico na ligação. Podemos dizer que esse é o ponto a partir do qual definimos os compostos como sendo iônicos. Para o NaCl (cloreto de sódio), o famoso sal de cozinha, o composto iônico mais popular no mundo, a diferença de eletronegatividade entre os elementos é de 2,2, que representa 70% de caráter iônico. A seguir, na Tabela 5.3, apresentamos a eletronegatividade para alguns elementos. Uma tabela completa pode ser encontrada no *site* <http://pt.wikipedia.org/wiki/Eletronegatividade>. A propósito, usamos a escala de eletronegatividade de Pauling, aquele dos dois prêmios Nobel, mas existem outras escalas de eletronegatividade.

Tabela 5.3: Eletronegatividade de alguns elementos

Elemento	Eletroneg.	Elemento	Eletroneg.	Elemento	Eletroneg.	Elemento	Eletroneg.
H	2,1	Be	1,57	B	2,04	Br	2,96
Li	0,99	Mg	1,31	C	2,55	I	2,56
Na	0,96	Ca	1,0	N	3,04	P	2,16
K	0,82	Rb	0,82	O	3,47	S	2,58
Cs	0,79	Fe	1,83	F	4,00	Si	1,90
Fr	0,70	Cu	1,40	Cl	3,16	Se	2,65

O modelo iônico é bastante adequado para descrever os compostos formados pela interação de metais, os quais são elementos de baixa eletronegatividade, notadamente os alcalinos e alcalinos terrosos, e os não metais, os quais são elementos de alta eletronegatividade, notadamente os halogênios e calcogênios. O modelo da ligação iônica considera que os metais formam cátions positivos e que os não metais formam ânions negativos, num sólido iônico, cátions e ânions seriam mantidos unidos por forças de atração eletrostáticas, como a força de atração entre dois ímãs. Esse modelo, embora não seja ideal, permite prever com alguma precisão a energia envolvida na ligação química em um sólido iônico. A energia envolvida em uma ligação química é o parâmetro fundamental com o qual trabalhamos nas transformações químicas.

Em um sólido cristalino, cátions e ânions ocupam posições alternadas, de modo que uma carga positiva (cátion) estará cercada de cargas negativas (ânions). A maneira exata como cátions e ânions vão se organizar para formar o sólido depende, principalmente, da carga e do tamanho de cada íon. Para o NaCl esse arranjo é chamado de cúbico de face centrada, e está representado na **Figura 5.11**.

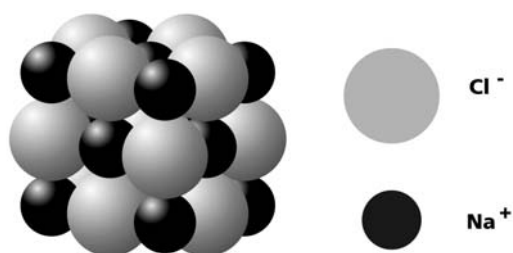


Figura 5.11: Representação da estrutura do cloreto de sódio.

Na **Figura 5.11**, cada íon de sódio está cercado por seis íons de cloro, e cada íon de cloro está cercado por seis íons de sódio, da seguinte maneira: um acima, um abaixo, um à direita, outro à esquerda, um em frente e outro atrás. A interação mais forte entre os íons é entre os vizinhos imediatos, mas também há interação entre vizinhos mais distantes.

A energia envolvida nas ligações químicas de sólidos ditos iônicos é a energia de retículo cristalino, representada por U_0 e definida como sendo a energia cedida quando uma cátion no estado gasoso ($M^+_{(g)}$) reage com um ânion, também no estado gasoso ($X^-_{(g)}$) para formar um sal sólido ($MX_{(s)}$), segundo a Equação 5.1. U_0 é uma medida de quanto o sólido é mais estável que os íons em fase gasosa.



Born e Landé, partindo do modelo da **Figura 5.11** e da equação clássica para a força de atração eletrostática, acrescentaram termos que respondem pela carga do elétron, interação entre íons mais distantes, compressibilidade dos íons e o número de Avogadro e chegaram à seguinte equação:

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Onde: U_0 = energia reticular molar;

A = constante de Madelung, pondera a interação com íons mais distantes;

N = número de avogadro;

Z^+ = número de cargas positivas do cátion;

Z^- = número de cargas negativas do ânion;

e = carga do elétron ($1,609 \times 10^{-19}$ C) ;

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo;

r_0 = distância entre os núcleos atômicos;

n = fator de compressibilidade dos íons.



Max Born (representado ao lado) foi um físico alemão naturalizado inglês, ganhador do prêmio Nobel de Física de 1954. http://pt.wikipedia.org/wiki/Max_Born.

Alfred Landé foi um físico alemão naturalizado americano, que não ganhou nenhum prêmio Nobel.

Você pode, ainda, encontrar uma discussão mais detalhada sobre a Equação de Born-Landé, bem como sobre ligações químicas, nos endereços:

<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/ligacoes.pdf> e/ou <http://www2.ufpa.br/quimdist/Livros/Qu%EDmia%20Geral%20Def%20PDF/Cap%EDtulo%20III%20Liga%20E7%20F5es%20Qu%EDmicas.pdf>



Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Max_Born

A Equação de Born-Landé, resolvida para o cloreto de sódio, oferece o valor de -755 kJ/Mol, enquanto que o valor aceito como verdadeiro é -775 kJ/Mol. A diferença é atribuída à contribuição covalente na formação da ligação no cloreto de sódio, não considerada na equação que parte do princípio de que a interação é eletrostática.

A determinação experimental do valor da energia de retículo é outro desafio. Born, o mesmo da equação, desta vez trabalhando com Harber, propôs o ciclo de Born-Haber para medir indiretamente a energia de retículo cristalino. A necessidade de medir indiretamente a energia de retículo surge da dificuldade em realizar um experimento para medir diretamente essa energia. O ciclo de Born-Haber é representado na **Figura 5.12**.

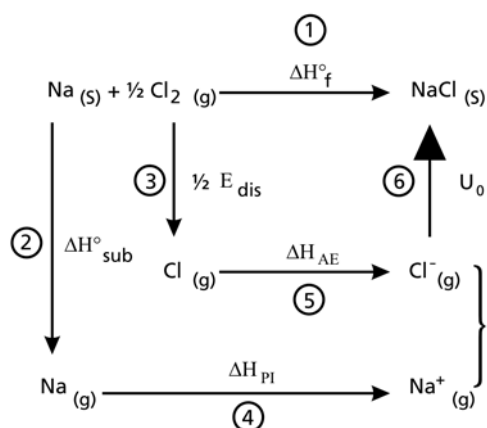


Figura 5.12: O ciclo de Born-Harber.

A ideia central do ciclo é que a energia envolvida no processo de formação do NaCl, a partir dos elementos no estado fundamental, sódio metálico sólido (Na_(s)) e gás cloro (Cl_{2(g)}), é a mesma, independente de a reação ser feita em uma única etapa, etapa 1 na Figura 5.12, ou em várias etapas, etapas 2, 3, 4, 5 e 6 na Figura 5.12. Dessa forma, a energia envolvida na etapa 1 é igual à soma das energias envolvidas nas etapas 2+3+4+5+6, ou:

$$\Delta H_f^o = \Delta H_{\text{sub}}^o + E_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{PI}} + \Delta H_{\text{AE}} + U_0 \quad (5.2)$$

onde:

ΔH_f^o = entalpia padrão de formação do sólido iônico. A entalpia padrão de formação de uma substância é o calor (à pressão constante) liberado ou consumido na formação de um mol da substância a partir de substâncias simples no estado padrão (estado físico e alotrópico mais estável a 298 K e 1 atm).

ΔH_{sub}^o = entalpia de sublimação (ou vaporização) do metal.

E_{dis} = energia de dissociação - energia necessária para dissociar ($X_2 \rightarrow 2X$) um mol de moléculas de gás. Também chamada de energia de atomização. Note que, para o NaCl, por exemplo, devemos usar metade do valor de E_{dis} , pois a etapa 3 do ciclo é $1/2 \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}$.

ΔH_{PI} = potencial de ionização

ΔH_{AE} = variação de entalpia associada ao processo de afinidade eletrônica (A.E.) (energia de eletroafinidade)

A única grandeza que não pode ser medida experimentalmente é justamente U_0 . Então, a equação 2 pode ser rearranjada, isolando o termo U_0 . Desse modo, podemos estimar a energia de retículo a partir de dados conhecidos.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

4. Usando o ciclo de Born-Haber, calcule o valor da energia reticular molar para o cloreto de prata (AgCl) a 298 K.

$$\Delta H_f^\circ (\text{AgCl}) = -127 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{Ag}) = +285 \text{ kJ/Mol}$$

$$E_{\text{dis}} (\text{Cl}_2) = +240 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{\text{PI}} (\text{Ag}) = +731 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{\text{AE}} (\text{Cl}) = -349 \text{ kJ/Mol}$$

RESPOSTA COMENTADA

O ciclo de Born-Haber para a formação do AgCl é idêntico ao ciclo mostrado na **Figura 5.12**, basta substituir o sódio (Na) por prata (Ag). Portanto, a Equação 5.2 é válida também para o AgCl. Isolando o termo U_0 na Eq. 5.2, temos:

$$U_0 = \Delta H_f^\circ - (\Delta H_{\text{sub}}^\circ + E_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{PI}} + \Delta H_{\text{AE}})$$

Substituindo os termos pelos valores numéricos fornecidos, temos:

$$U_0 = -127 - (285 + 120^* + 731 - 349) \text{ kJ/Mol}$$

$$U_0 = -914 \text{ kJ/Mol}$$

* 120 kJ/Mol corresponde à metade da energia de dissociação do

$$\text{Cl}_2 (E_{\text{dis}} (\text{Cl}_2) = +240 \text{ kJ/Mol})$$

CONCLUSÃO

A Teoria do Orbital Molecular (TOM) é uma poderosa ferramenta para descrever as ligações químicas. Todas as ligações químicas podem ser descritas pela TOM.

Para melhor relacionar os compostos com suas propriedades, gostamos muito de fazer generalizações e agrupamento dos compostos segundo algumas características fundamentais, isso levou à classificação dos compostos em três grandes categorias: iônicos, metálicos e covalentes.

É um equívoco muito comum dizer que “a ligação é” iônica, metálica ou covalente. A ligação química entre dois átomos é descrita da mesma maneira em todos os compostos. É a eletronegatividade dos elementos envolvidos que vai definir as características do composto, e sua classificação em um dos três grupos. Dois elementos muito eletro-negativos formam compostos covalentes. Um elemento de alta eletronegatividade com um de baixa eletronegatividade formam um composto iônico. Dois elementos de baixa eletronegatividade formam compostos metálicos. É o composto que tem a característica de composto iônico, metálico ou covalente, e não a ligação que é diferente em cada caso.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 1

O ferro metálico, a temperatura ambiente, se apresenta como um cristal cúbico de corpo centrado (bcc) de aresta 286,3 pm. A 910°C, modifica seu sistema cristalino de bcc para cúbico de face centrada (fcc) de aresta 359,1 pm. Se um pedaço de ferro puro, inicialmente a 25°C, for aquecido até 910°C, o que deve acontecer com o volume e a densidade do pedaço de ferro em questão?

RESPOSTA COMENTADA

Para o cristal de ferro, o volume da célula bcc é de $234,7 \times 10^{-27} \text{ m}^3$. Já o volume da célula unitária fcc do ferro é de $463,1 \times 10^{-27} \text{ m}^3$. Uma célula bcc de qualquer elemento contém dois átomos daquele elemento, enquanto uma célula unitária fcc de qualquer elemento contém 4 átomos daquele elemento. Logo, precisamos de duas células bcc para abrigar o mesmo número de átomos que uma célula fcc. Portanto, no sistema bcc (temperatura ambiente) temos 4 átomos de ferro em $468,2 \times 10^{-27} \text{ m}^3$, enquanto que no sistema fcc (910°C) temos 4 átomos de ferro em $463,1 \times 10^{-27} \text{ m}^3$. O volume do pedaço de ferro foi reduzido em 1,09% quando atingiu 910°C . Em relação ao ferro frio, como a massa não foi alterada, a densidade aumentou. Note que, até atingir 910°C , o aquecimento provoca a dilatação do ferro, aumentando seu volume e diminuindo a densidade. Apenas quando o ferro atinge 910°C é que ocorre a mudança no sistema cristalino, e o ferro se contrai.

RESUMO

A natureza das ligações químicas é uma só em todos os compostos conhecidos. Porém, as características dos átomos envolvidos na ligação, notadamente a eletronegatividade, redundam em propriedades típicas que justificam a classificação dos compostos em iônicos, metálicos ou covalentes.

A aplicação da TOM aos sólidos resulta na Teoria de Bandas, sendo que, para os metais, ocorre a sobreposição das bandas de condução e de valência, enquanto que para os compostos iônicos, ocorre a formação do *band gap*. Essa diferença está no cerne das propriedades características desses compostos.

Nos sólidos cristalinos, os átomos apresentam arranjo tridimensional organizado em células unitárias que se repetem. Existem apenas 14 tipos de células unitárias, conhecidas como retículos de Bravais, que descrevem todos os sólidos cristalinos conhecidos.

A força de coesão em um sólido iônico é chamada de energia do retículo cristalino, e pode ser calculada a partir de um ciclo de Born-Haber.

Interações moleculares

Luis Passoni

AULA

6

Meta da aula

Apresentar as forças que atuam sobre as moléculas e influenciam nas propriedades das substâncias.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. analisar a polaridade das ligações químicas;
2. analisar a polaridade das moléculas;
3. distinguir moléculas que podem formar pontes de hidrogênio.

Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, você deve ter domínio dos conteúdos das Aulas 1 e 2 desta disciplina. Além disso, você precisará de uma tabela periódica.

INTRODUÇÃO

Estudamos, nas duas aulas anteriores, as teorias de ligações químicas que justificam os átomos unidos em uma molécula. Essas são as forças intramoleculares, ou seja, forças que atuam dentro da molécula. Agora, vamos estudar as forças que mantêm as moléculas unidas – as forças intermoleculares –, que vão definir algumas propriedades, como os pontos de ebulição e fusão. Em todos os casos, estamos falando de energia: uma ligação química entre dois átomos armazena certa quantidade de energia potencial. A interação entre duas moléculas também armazena certa quantidade de energia, porém, muito menos que nas ligações dos átomos em uma molécula. Isso ajuda a explicar por que é mais fácil separar uma molécula das outras do que separar os átomos de uma molécula.

Separar duas moléculas é tão simples quanto derreter gelo ou ferver água. Sólidos, líquidos e gases surgem a partir de diferentes níveis de interação intermolecular. No sólido, a interação intermolecular é máxima, as moléculas estão o mais perto possível umas das outras, e a energia envolvida nestas interações é máxima, assim, para separá-las precisamos fornecer energia. No caso do gelo, o calor do ambiente é a energia necessária e suficiente para separar as moléculas. Para outros sólidos, como a cera de uma vela, precisamos de mais energia que o simples calor do ambiente, sendo necessário aquecê-la para que fique líquida. Nos gases, a interação intermolecular é mínima, e a distância entre duas moléculas é máxima. Os líquidos estão em situação intermediária, pois a energia das interações intermoleculares e a distância entre as moléculas são intermediárias entre a dos sólidos e a dos gases.



Marta Juez



Matjaz Ravnjak



Zsuzsanna Kilian

Fontes: <http://www.sxc.hu/photo/971732>; <http://www.sxc.hu/photo/1056910>; <http://www.sxc.hu/photo/1032548>.

A seguir, você verá a polaridade das ligações químicas. A partir dessa informação poderemos estimar a polaridade das moléculas. As interações intermoleculares mais fortes ocorrem entre moléculas polares.

POLARIDADE DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Sempre que temos uma ligação química heteronuclear, ou seja, formada entre dois átomos diferentes, temos uma concentração de elétrons sobre o átomo mais eletronegativo. Isso cria o que chamamos de polaridade da ligação química, ou momento de dipolo, com densidade de carga negativa sobre o átomo mais eletronegativo e densidade de carga positiva sobre o átomo menos eletronegativo.

Note que falamos em densidade de carga, pois não chega a ser uma carga propriamente dita, nem possui relação direta com as cargas formais, a não ser pelo fato de, tanto a densidade de carga negativa quanto a carga formal negativa, se posicionarem sobre o elemento mais eletronegativo. Porém, mesmo que não apresente carga formal, o elemento mais eletronegativo em uma ligação química sempre vai apresentar densidade de carga negativa.

Dessa forma, uma ligação O-H sempre vai ter uma densidade de carga negativa sobre o átomo de oxigênio e uma densidade de carga positiva sobre o átomo de hidrogênio, que representamos da seguinte forma:



Para prever a polaridade de uma ligação química, é fundamental conhecer a eletronegatividade dos átomos. A eletronegatividade é a tendência que um átomo tem em atrair elétrons, e está inversamente relacionada com o raio atômico: quanto menor o raio, maior a eletronegatividade. Isso ocorre porque a eletronegatividade é a capacidade manifestada pelo núcleo positivo do átomo para atrair elétrons. Quanto menor o raio, mais efetiva será a atração do núcleo pelos elétrons.

Elementos com tendência a formar ânions (íons com carga negativa) são mais eletronegativos que os átomos dos elementos com tendência a formar cátions (íons com carga positiva). Assim, elementos das famílias do nitrogênio, oxigênio e flúor são mais eletronegativos que os metais.

Em uma mesma família, os elementos do primeiro período tendem a ser mais eletronegativos que os do segundo período, e os do segundo

período tendem a ser mais eletronegativos que os do terceiro período, e assim por diante. Isso ocorre devido ao raio atômico, que aumenta à medida que passamos de um período para outro subsequente, e quanto maior o átomo, menor a eletronegatividade.

Na **Tabela 6.1** listamos a eletronegatividade de alguns elementos mais comuns. Uma boa tabela periódica deve trazer as eletronegatividades para todos os elementos.

Tabela 6.1: Eletronegatividade de alguns elementos

Elemento	Eletroneg.	Elemento	Eletroneg.	Elemento	Eletroneg.	Elemento	Eletroneg.
H	2,1	Be	1,57	B	2,04	Br	2,96
Li	0,99	Mg	1,31	C	2,55	I	2,56
Na	0,96	Ca	1,0	N	3,04	P	2,16
K	0,82	Rb	0,82	O	3,47	S	2,58
Cs	0,79	Fe	1,83	F	4,00	Si	1,90
Fr	0,70	Cu	1,40	Cl	3,16	Se	2,65

Eletroneg. – Eletronegatividade.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Ordene os seguintes elementos em ordem crescente de eletronegatividade:

H; C; N; O; F; Cl; Br; I; P; S; Li; Na; K; Fr.

RESPOSTA COMENTADA

Utilizando os dados da **Tabela 6.1** chegamos à seguinte ordem crescente de eletronegatividade:

$Fr < K < Na < Li < H < P < C \sim S < I < Br < N < Cl < O < F$

menos eletronegativo mais eletronegativo

Como já dissemos, em uma ligação heteronuclear sempre haverá um momento de dipolo, com densidade de carga negativa sobre o átomo mais eletronegativo e densidade de carga positiva sobre o outro átomo. Agora veja: quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos, maior será a polaridade da ligação e maior será a diferença de densidade de carga entre os átomos. Isso equivale a dizer que será maior o momento de dipolo da ligação.

Para determinar se uma molécula, como um todo, é polar ou apolar, temos de avaliar a polaridade de cada uma das ligações químicas desta molécula.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

2. Indique as densidades de carga sobre os átomos nas seguintes ligações químicas:

O-H; C-H; C-N; N-H; N-O; H-Cl; C-O; P-O; C-S; C-F; S-H.

Ordene as ligações acima em ordem crescente de polaridade, lembrando que, quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos, maior a polaridade.

RESPOSTA COMENTADA

As densidades de carga são assim dispostas:

$\delta^- \delta^+ \delta^- \delta^+ \delta^+ \delta^- \delta^- \delta^+ \delta^+ \delta^- \delta^+ \delta^- \delta^+ \delta^- \delta^+ \delta^- \delta^+ \delta^- \delta^+$
 O-H; C-H; C-N; N-H; H-F; N-O; H-Cl; C-O; P-O; C-S; C-F; S-H.

E a ordem de polaridade deve ser assim:

$C-S < N-O < C-H < S-H < C-N < C-O < N-H < H-Cl < P-O < O-H < C-F < H-F$
 menos polar mais polar

Chegamos a essas ordens fazendo a diferença entre a eletronegatividade dos elementos que compõem a ligação. Para a ligação C-S, a eletronegatividade do carbono é 2,55 e a do enxofre é 2,58, conforme a **Tabela 6.1**. Como a eletronegatividade do enxofre é maior, então o enxofre vai concentrar a densidade de carga negativa, e o carbono a densidade de carga positiva. Fazendo a subtração das

eletronegatividades do enxofre e do carbono, temos: $2,58 - 2,55 = 0,03$. A diferença de eletronegatividade entre eles é 0,03, indicando pouca polarização.

Para a ligação C-H, as eletronegatividades são, respectivamente, 2,55 e 2,10. O carbono é, nesse caso, mais eletronegativo e vai concentrar a densidade de carga negativa. A diferença de eletronegatividade é de $2,55 - 2,10 = 0,45$. Ainda é um valor bem baixo, indicando pouca polaridade, mas já é maior que para a ligação C-S.

Para a ligação S-H, as eletronegatividades dos átomos são, respectivamente, 2,58 e 2,10. O enxofre é mais eletronegativo, concentrando a densidade de carga negativa, e a diferença de eletronegatividade é de 0,48. E assim sucessivamente para cada caso.

As ligações N-H e N-O são interessantes, e serão discutidas juntas. As eletronegatividades dos elementos H, N e O são, respectivamente, 2,10; 3,04 e 3,47, conforme a **Tabela 6.1**. Na ligação N-H o nitrogênio é mais eletronegativo que o hidrogênio, e vai concentrar a densidade de carga negativa. Já na ligação N-O, o oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio, de modo que o nitrogênio vai concentrar densidade de carga positiva, e o oxigênio, negativa. Note que um mesmo elemento pode concentrar densidade de carga positiva ou negativa, dependendo da eletronegatividade do outro elemento que faz parte da ligação química estudada.

No caso do H-F temos eletronegatividades 2,10 e 4,00, respectivamente, sendo o flúor o elemento mais eletronegativo. A diferença de eletronegatividade é de 1,9. Quando a diferença de eletronegatividade é igual ou maior que 1,7, dizemos que o composto é iônico, ou seja, a ligação química tem caráter predominantemente iônico.

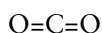
POLARIDADE DAS MOLÉCULAS

As moléculas mais simples que podemos encontrar são as moléculas diatômicas homonucleares formadas por dois átomos de um único elemento, como por exemplo os gases oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). Todas as moléculas diatômicas homonucleares são apolares, pois não há momento de dipolo nas ligações; ambos os átomos atraem a nuvem eletrônica com mesma intensidade.

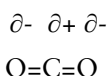
A polaridade da ligação química é condição necessária, porém insuficiente para determinar a polaridade da molécula. Em outras palavras, ligações químicas apolares sempre resultarão em moléculas apolares.

Porém, ligações químicas polares podem ou não dar lugar a moléculas polares, dependendo da estrutura espacial dessa molécula. Quando os momentos de dipolo se anulam, ligações polares podem dar origem a uma molécula apolar.

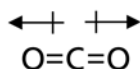
Um exemplo clássico de como ligações polares podem originar uma molécula apolar é o CO_2 (dióxido de carbono). A estrutura da molécula de dióxido de carbono é linear:



Como os átomos de oxigênio são mais eletronegativos que o átomo de carbono, verificamos um momento de dipolo, concentrando densidade de carga negativa sobre os átomos de oxigênio e densidade de carga positiva sobre o átomo de carbono:



Outra maneira de representar os momentos de dipolo pode ser:



Nessa simbologia, a ponta da seta indica a região de densidade de carga negativa, e o sinal de + a região de densidade de carga positiva. Note que, no caso desta molécula, as setas estão apontando na mesma direção, mas em sentidos opostos. Na prática, é como se os momentos de dipolo se anulassem, pois cada um “puxa” a densidade de carga com a mesma intensidade, porém, em sentidos opostos. A resultante é zero. Nossa molécula é APOLAR.

Vejamos agora o caso do ácido cianídrico (HCN). Fazendo a estrutura de Lewis, percebemos que o HCN é linear: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. Ao átomo de carbono estão ligados tanto o átomo de hidrogênio como o de nitrogênio. O carbono é mais eletronegativo que o hidrogênio. Já o nitrogênio é mais eletronegativo que o carbono. Assim, todos os momentos de dipolo das ligações apontam na mesma direção e no mesmo sentido, colaborando para aumentar a densidade de carga negativa sobre o átomo de nitrogênio e de carga positiva sobre o átomo de hidrogênio.

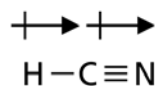


Figura 6.1: Polaridade das ligações na molécula de HCN.

A próxima forma geométrica é a angular. A molécula de água (H_2O) é a maior representante dessa geometria. Como o átomo de oxigênio é mais eletronegativo que os átomos de hidrogênio, as ligações O-H serão polarizadas no sentido de acumular densidade de carga negativa sobre o átomo de oxigênio. Como as setas apontam para, mais ou menos, a mesma direção e sentido, então, temos uma molécula polar, com densidade de carga negativa sobre o oxigênio e densidade de carga positiva sobre os átomos de hidrogênio.

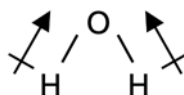


Figura 6.2: Indicação da polaridade de uma molécula de água.

Agora, vejamos o caso do formaldeído, o famoso formol. A molécula de formol apresenta geometria trigonal plana, apresentada na **Figura 6.3** com os respectivos momentos de dipolo, indicando ser esta uma molécula polar, com densidade de carga negativa sobre o oxigênio e densidade de carga positiva sobre os átomos de hidrogênio.

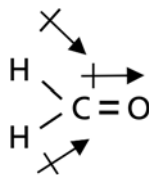


Figura 6.3: Indicação da polaridade do formaldeído.

Note que todas as setas apontam no mesmo sentido. Todos os momentos de dipolo empurram a densidade de carga negativa para o átomo de oxigênio, criando, assim, uma molécula polar.

Outra molécula com geometria trigonal plana, o trióxido de enxofre (SO_3), vai apresentar um comportamento muito diferente em relação à polaridade. Os átomos de oxigênio são mais eletronegativos que o enxofre e vão puxar maior densidade de carga para si, deixando o átomo de enxofre com densidade de carga positiva, conforme mostrado na **Figura 6.4**. Para maior simplicidade, apenas uma forma de ressonância foi mostrada para a molécula de trióxido de enxofre.

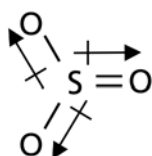


Figura 6.4: Indicação da polaridade nas ligações do SO_3 .

Note que, no caso do trióxido de enxofre, as setas apontam para direções divergentes, de modo que os momentos de dipolo das ligações se anulam, tornando a molécula apolar.

O próximo caso é o da geometria tetraédrica, como na molécula de metano (CH_4). A geometria tetraédrica exige muita atenção para perceber a indicação da polaridade. Até agora, vimos moléculas lineares, angulares e trigonais planas, que podiam ser corretamente representadas em duas dimensões, no plano do papel. O tetraedro exige visão espacial em 3 dimensões. No caso do metano, o carbono é mais eletronegativo que o hidrogênio e vai puxar densidade eletrônica para si, conforme representado na **Figura 6.5**.

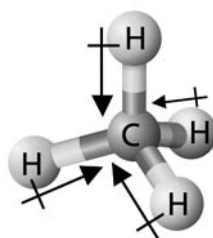


Figura 6.5: Representação da molécula de metano com indicação da polaridade das ligações.

Observe, na representação, que todas as setas apontam para o mesmo ponto: o átomo de carbono. Logo, essa molécula é apolar, pois, como as setas estão todas apontadas para o mesmo ponto, elas se anulam.

De modo similar, o tetracloreto de carbono (CCl_4) também é apolar (Figura 6.6). Só que, nesse caso, o cloro é mais eletronegativo que o carbono, de modo que as setas de polaridade de ligação apontam do carbono em direção aos átomos de cloro. Mais uma vez, a molécula é apolar, pois, as setas de polaridade de ligação partem do mesmo ponto e seguem em direções divergentes.

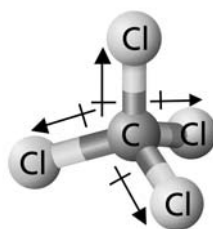


Figura 6.6: Indicação da polaridade das ligações no tetracloreto de carbono.

Uma molécula com geometria tetraédrica pode também ser polar. Basta substituir um dos quatro átomos ligados ao carbono para obtermos uma situação em que as setas de polaridade não se anulam. O clorofórmio (CHCl_3) é obtido quando um átomo de cloro, do tetracloreto de carbono, é substituído por um átomo de hidrogênio (Figura 6.7). Nessa

nova situação, o carbono retira densidade eletrônica do hidrogênio. Por outro lado, os átomos de cloro retiram densidade eletrônica do átomo de carbono, de modo que, no clorofórmio, as setas não apontam mais para o mesmo ponto, como no metano, nem divergem a partir do mesmo ponto, como no tetracloreto de carbono. Criamos uma nova situação, na qual as setas apontam mais ou menos para a mesma direção. Isso gera uma molécula polar, com densidade de carga negativa sobre os átomos de cloro e densidade de carga positiva sobre o átomo de hidrogênio.

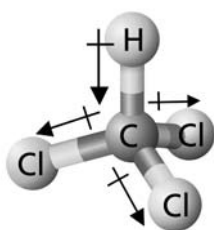


Figura 6.7: Indicação da polaridade das ligações para a molécula de triclorometano.

Uma outra situação mais sutil ocorreria caso tivéssemos substituído um átomo de cloro do tetracloreto de carbono por um átomo de flúor, gerando o tricloro-fluorometano (**Figura 6.8**). Tanto o cloro quanto o flúor são mais eletronegativos que o carbono e retiram densidade eletrônica deste. Porém o flúor é mais eletronegativo que o cloro e retira densidade eletrônica do carbono de maneira mais eficiente que o cloro, gerando uma molécula polar. Fracamente polar, uma vez que as setas de polaridade de ligação partem todas do mesmo ponto, o átomo de carbono, e seguem em direções divergentes em uma situação que geraria uma molécula apolar. Porém, uma dessas setas, na ligação C-F, puxa a densidade eletrônica de maneira mais efetiva para o átomo de flúor, gerando uma molécula com densidade eletrônica sobre o flúor levemente maior do que sobre os átomos de cloro.

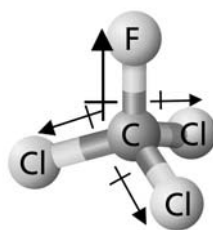


Figura 6.8: Indicação da polaridade das ligações no tricloro-fluorometano.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

3. Classifique as substâncias listadas a seguir em polar ou apolar.
 H_2O ; HCN ; SO_2 ; SO_3 ; H_2 ; SO_4^{2-} .

RESPOSTA COMENTADA

É necessário montar as estruturas de Lewis para poder discernir sobre a polaridade das moléculas. Felizmente, já montamos as estruturas de Lewis para a maioria dessas moléculas nas Aulas 1 e 2.

APOLARES: SO_3 , H_2 e SO_4^{2-} . O SO_3 está na **Figura 6.4** e a explicação também. O gás hidrogênio é homonuclear; não há diferença de eletronegatividade entre os átomos. O ânion sulfato é a única molécula que poderia deixar alguma dúvida, uma vez que, por possuir duas cargas negativas, pode induzir a pessoa a pensar que seja polar, quando não é. O ânion sulfato é um tetraedro, e as cargas negativas estão deslocalizadas por ressonância. A situação é similar à da **Figura 6.6**, só que agora, temos o enxofre no centro e os átomos de oxigênio em volta. As setas da polaridade apontam para direções divergentes, e a molécula é apolar.

POLARES: H_2O ; HCN e SO_2 . H_2O e HCN estão nas **Figuras 6.1** e **6.2**. O caso do SO_2 é similar à água.

Saber sobre a polaridade das moléculas é muito importante para entender seu comportamento. Entre moléculas polares, existe forte atração eletrostática, chamada de interação dipolo-dipolo, que será maior conforme for maior a polaridade da molécula. Essa interação é fácil de entender, pois a polaridade da molécula implica uma região na molécula com maior densidade de carga negativa e outra de maior densidade de carga positiva, gerando um dipolo que exerce atração eletrostática por outro dipolo (outra molécula). A interação dipolo-dipolo é a força intermolecular mais expressiva que existe.

Entre as moléculas polares, existem algumas que são especialmente interessantes. São as moléculas que possuem ligações O-H, N-H ou F-H, como água (H_2O), amônia (NH_3), ácido fluorídrico (HF), álcoois (R-OH), entre outras. Os elementos nitrogênio, oxigênio e flúor são os mais eletronegativos que existem, de modo que a ligação X-H, onde X pode ser N, O ou F, é muito polar, dando origem a uma interação dipolo-dipolo muito forte, chamada de ponte de hidrogênio, ou ligação de hidrogênio.

ATIVIDADE

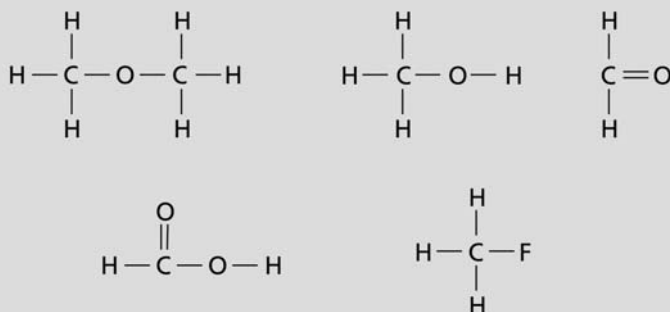


Atende ao Objetivo 2

4. Quais das moléculas a seguir poderão formar pontes de hidrogênio? CH_3OCH_3 (éter metílico); CH_3OH (metanol); CH_3F (fluoreto de metila); CH_2O (formaldeído) ou HCOOH (ácido fórmico).

RESPOSTA COMENTADA

A primeira coisa a fazer é desenhar as estruturas de Lewis.



Notamos que apenas o metanol e o ácido fórmico poderão formar pontes de hidrogênio, pois apenas nesses dois casos temos átomos de hidrogênio ligados diretamente a átomos de O, F ou N.

Porém, mesmo em moléculas apolares, pode haver alguma interação eletrostática, resultado da ação de dipolos instantâneos e dipolos induzidos. Funciona assim: em uma molécula apolar, a distribuição da nuvem eletrônica é absolutamente equivalente por toda a superfície da molécula, não havendo concentração de elétrons sobre nenhuma região, ou seja, sobre nenhum átomo da molécula. O detalhe é que a nuvem eletrônica não é estática, ela está em constante movimento. Ao longo do tempo, a distribuição da nuvem eletrônica é homogênea por toda a molécula. Mas, em um instante qualquer, o movimento constante da nuvem eletrônica pode levar a uma situação de maior concentração de elétrons em uma região da molécula, gerando um dipolo instantâneo. Esse dipolo dura um tempo absurdamente pequeno, mas suficiente para induzir a formação de um dipolo em uma molécula vizinha e promover a atração eletrostática entre elas.

Moléculas maiores e lineares têm maior probabilidade de formar um dipolo instantâneo que moléculas pequenas e esféricas, única e exclusivamente por terem maior área superficial. A interação dipolo instantâneo-dipolo induzido também é chamada de interação dipolo induzido-dipolo induzido. Essa é a interação mais fraca que existe entre duas moléculas.

Também existe a possibilidade de uma molécula polar, que possui um momento de dipolo permanente, induzir a formação de um momento de dipolo numa molécula apolar, gerando uma interação do tipo dipolo-dipolo induzido.

Quanto mais forte a interação entre duas moléculas, mais difícil separá-las. Dessa forma, moléculas apolares tendem a formar gases ou líquidos, enquanto que moléculas polares tendem a formar líquidos ou sólidos.

Os estados físicos da matéria – sólido, líquido ou gás – são diretamente dependentes da interação entre as moléculas. Quando a interação é forte, a molécula se apresenta como um sólido. Em um sólido, as moléculas estão muito próximas umas das outras, ocupando posições fixas, muitas vezes em um arranjo cristalino, como no açúcar.

No estado líquido, as moléculas também estão próximas umas das outras, porém, agora, elas não estão assim tão próximas e, o mais importante, podem se movimentar umas em relação às outras. É esse movimento relativo das moléculas que faz os líquidos serem líquidos.

Nos gases, as moléculas estão muito distantes umas das outras, existindo pouca interação entre elas.

Para transformar um sólido em líquido ou um líquido em gás é necessário fornecer energia, normalmente sob a forma de calor. A energia fornecida deve ser suficiente para vencer as forças intermoleculares que mantêm o sólido ou o líquido coesos. Quanto mais forte forem as interações intermoleculares, mais energia deverá ser fornecida para que ocorra a transformação, e maior será a temperatura em que o fenômeno ocorre.

Outro fator que vai influenciar na interação intermolecular e, por consequência, no estado físico da matéria é a massa molecular. Quanto maior a massa molecular, maior será a tendência para o estado sólido; quanto menor a massa molecular, maior a tendência para o estado gasoso.

O ponto de ebulição, temperatura na qual uma substância líquida se transforma em gasosa, ou de fusão, temperatura na qual uma substância sólida se transforma em líquido, nos dá uma boa ideia da força de interação entre as moléculas. Quanto mais alto o ponto de ebulição ou fusão, mais forte a interação intermolecular.

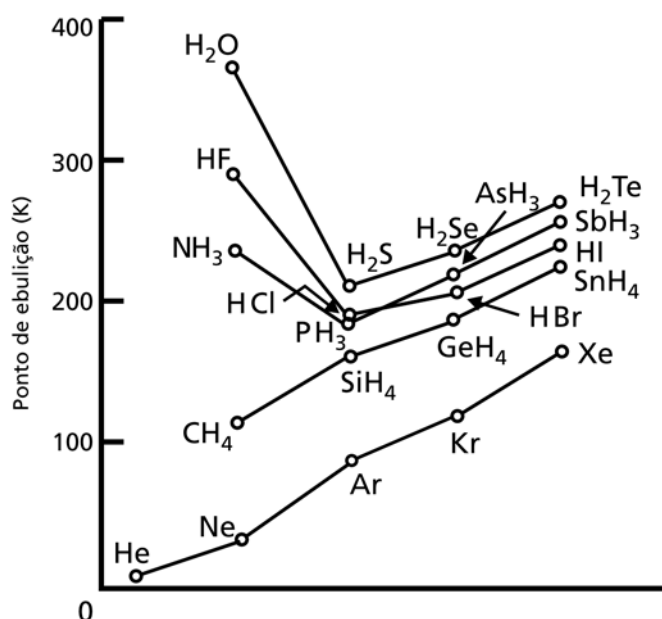


Figura 6.9: Ponto de ebulição de alguns hidretos.

Observe o gráfico da **Figura 6.9**. Nele encontramos o ponto de ebulição, em Kelvin, para alguns hidretos e gases nobres. A conversão de Kelvin para graus Celsius é: $K = ^\circ C + 273,15$. É importante ter também uma tabela periódica à mão para acompanhar a discussão.

Veja primeiro o caso dos gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe). Não há molécula de gás nobre, mas átomos isolados. Eles são absolutamente apolares, mas podem ser polarizados com a formação de dipolo instantâneo. Porém, a polarização da nuvem eletrônica de um único átomo é muito menos provável que de qualquer molécula. Não obstante, à medida que seguimos do He ao Xe (o Rn não foi incluído no gráfico), o ponto de ebulição aumenta, pois aumenta a massa atômica (gases nobres são átomos e não moléculas), e aumenta também o tamanho do átomo, tornando-o mais propenso ao aparecimento de um dipolo instantâneo.

A mesma lógica é válida para os hidretos dos elementos da família 14, a família do carbono. Observe que, à medida que passamos do metano (CH₄) para o silano (SiH₄), tetrahidreto de germânio (GeH₄) e tetrahidreto de estanho (SnH₄), o ponto de ebulição vai aumentando também. Todas essas moléculas são tetraedros com todas as ligações idênticas. São moléculas apolares. Novamente, como no caso dos gases nobres, quando passamos do carbono (segundo período da tabela periódica) para o silício (terceiro

período), ocorre aumento de massa e de tamanho. Quando a molécula é maior, também é maior a chance de surgir um dipolo instantâneo, e maior será a interação entre as moléculas. Além disso, a própria massa maior promove maior interação, aumentando o ponto de ebulição.

Perceba que o mesmo padrão não é seguido pelos hidretos dos elementos das famílias 15, 16 e 17. Os elementos do segundo período dessas famílias, N, O e F, estão entre os elementos mais eletronegativos que existem. O flúor é o elemento mais eletronegativo de toda a tabela periódica. E o oxigênio, o segundo mais eletronegativo. Além disso, a geometria das moléculas de NH_3 , H_2O e HF garante que as moléculas sejam muito polares, com momentos de dipolo permanentes muito intensos, gerando alta atração eletrostática entre duas moléculas. Para os elementos do segundo, terceiro e quarto períodos dessas famílias, a eletronegatividade já não é tão grande, de modo que o momento de dipolo das ligações X-H não é tão intenso quanto para a água. Isso faz com que o ponto de ebulição da água seja maior que o do ácido sulfídrico (H_2S), apesar de a geometria das moléculas ser a mesma e de o enxofre ter massa muito superior à do oxigênio, praticamente o dobro. Entre o ácido selenídrico (H_2Se) e o ácido telurídrico (H_2Te), o ponto de ebulição aumenta nessa ordem, pois a massa molecular aumenta dessa maneira, enquanto que a polaridade da ligação X-H permanece praticamente constante.

A mesma coisa acontece com a série NH_3 , PH_3 , AsH_3 e SbH_3 (amônia, fosfina, triidreto de arsênio e triidreto de antimônio) ou HF , HCl , HBr e HI (ácidos fluorídrico, clorídrico, bromídrico e iodídrico). Tanto a amônia quanto o ácido fluorídrico formam pontes de hidrogênio. Por isso, o ponto de ebulição destes é sempre superior aos outros da série, embora tenham menor massa molecular.

Finalmente, observe o ponto de ebulição para os hidretos dos elementos do segundo período mais o neônio (Ne). As massas moleculares dos compostos são comparáveis, o aspecto que vai definir os pontos de ebulição é a polaridade. CH_4 e Ne são apolares, sendo que o Ne é um átomo, menor que a molécula de CH_4 , por isso, menos polarizável. Quando temos menos dipolos instantâneos, menor é a interação entre as moléculas e menor o ponto de ebulição.

Já os compostos NH_3 , H_2O e HF são polares, sendo que o maior momento de dipolo é o da ligação H-F, com diferença de eletronegatividade de 1,9, contra 1,37 para a ligação O-H ou 0,94 para a ligação N-H. Apesar disso, o ponto de ebulição da água é maior que o do ácido fluorídrico. É que existem duas ligações O-H na água, contra apenas uma ligação H-F no ácido fluorídrico. Para esses compostos, NH_3 , H_2O e HF , a polaridade da ligação H-X é tão intensa que falamos em pontes de hidrogênio. Alguns autores mais ousados falam até em ligação de hidrogênio. Explico: a ponte de hidrogênio é o tipo de interação intermolecular mais forte que existe. A polarização nessas ligações é tão intensa que gera um dipolo permanente, também muito intenso, que vai resultar numa interação dipolo-dipolo muito forte entre duas moléculas. A quantidade de energia envolvida na interação dipolo-dipolo de duas moléculas polares que apresentem a ligação H-X, onde X é N, O ou F, é muito superior a qualquer outra interação dipolo-dipolo ou dipolo induzido-dipolo induzido, sendo comparável com a energia envolvida em uma ligação química.

Tabela 6.2: Energia envolvida nas interações químicas

Interação	Energia (kJ/mol)
Ligação química	100 a 1.000
Ponte de hidrogênio	10 a 40
Dipolo-dipolo	0,1 a 10
Dipolo induzido-dipolo induzido	0,1 a 2

Agora, veja que interessante: duas moléculas de mesma polaridade e mesma massa molecular podem ter pontos de ebulição diferentes, indicando forças de atração intermoleculares diferentes. É o caso dos compostos de fórmula C_5H_{12} . Podemos formar três moléculas diferentes com a mesma fórmula química: o n-pentano, o isopentano e o neopentano, mostrados na **Figura 6.10**. Todos esses compostos são apolares, aliás, todos os compostos formados apenas por carbono e hidrogênio são apolares. Além disso, todos possuem a mesma massa molecular. Não obstante, possuem pontos de ebulição diferenciados.

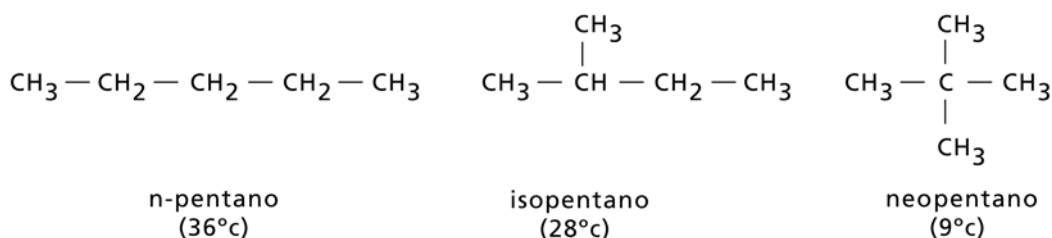


Figura 6.10: Três compostos diferentes com mesma fórmula química C_5H_{12} (ponto de ebulição entre parênteses).

Os nomes n-pentano, isopentano e neopentano são nomes informais para estas substâncias, como se fossem apelidos. Os nomes oficiais segundo a UIQPA (União Internacional de Química Pura e Aplicada) são, respectivamente: pentano, 2-metil-butano e 2,2-dimetil-propano.

O ponto de ebulição desses compostos salta de 9 °C, no caso do neopentano, para 36 °C, no caso do n-pentano. Isso indica que as forças de interação intermoleculares são muito maiores no caso do n-pentano do que no neopentano. A explicação para tal deve descartar o efeito da polaridade das moléculas, todas apolares. Também temos de descartar a massa molecular, que é idêntica em todos os casos. O único fator que vai diferenciar as forças de interação é a forma da molécula. O n-pentano é linear enquanto que o neopentano se assemelha à uma esfera (lembre-se que o carbono é tetraédrico). Uma molécula linear tem maior área superficial que sua análoga esférica. Logo, pode sofrer maior polarização da nuvem eletrônica, com consequente aparecimento de dipolo instantâneo, com muito mais facilidade que uma molécula esférica, de menor área superficial. Por isso, as interação são mais fortes e o ponto de ebulição é maior no caso do n-pentano do que no neopentano. O isopentano encontra-se numa situação intermediária.

CONCLUSÃO

As propriedades físicas das substâncias, os pontos de fusão, de ebulição, a viscosidade, a tensão superficial etc. são consequências das forças que atuam sobre as moléculas. Quanto maiores as forças de interação intermolecular, maiores serão os pontos de fusão, de ebulição, a viscosidade e a tensão superficial.

Essas forças são de natureza eletrostática, como nas interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido ou dipolo induzido-dipolo induzido, ou gravitacional, expressa na influência da massa molecular nas propriedades físicas.

As interações dipolo-dipolo são as mais fortes que existem e, entre elas, as pontes de hidrogênio são um caso à parte, de grande importância. A geometria da molécula será importante para definir se a polaridade das ligações químicas vai se traduzir em polaridade da molécula e por influenciar na probabilidade de formação de dipolo instantâneo.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos de 1 a 3

Ordene cada conjunto de três substâncias em ordem crescente de ponto de ebulição. Explique o seu critério de escolha.

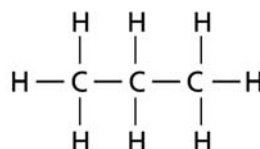
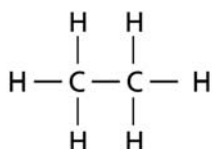
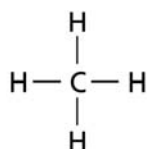
a) metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8)

b) etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), éter metílico (CH_3OCH_3), acetona (CH_3COCH_3)

RESPOSTA COMENTADA

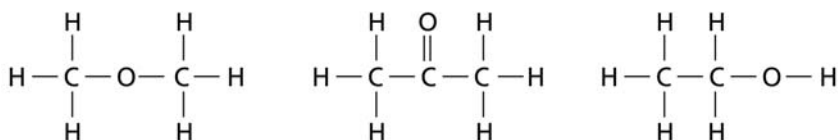
A primeira coisa a fazer é a estrutura de Lewis para cada composto.

a) As estruturas de Lewis para os compostos, já na ordem crescente de pontos de ebulição (metano, etano e propano) são:



Todas as moléculas são apolares. Podemos explicar essa ordem de ponto de ebulição a partir das massas moleculares (quanto maior a massa, maior a interação entre as moléculas) ou pela polarizabilidade da nuvem eletrônica (quanto maior a molécula, mais polarizável será a sua nuvem eletrônica, gerando maior número de dipolos induzidos).

b) As estruturas de Lewis para os compostos, já na ordem crescente de pontos de ebulição (éter metílico, acetona e etanol), são:



As massas moleculares são muito próximas: idênticas no caso do éter metílico e do etanol, e um pouco maior para a acetona. O etanol deve ter o maior ponto de ebulição, pois é o único que pode formar ponte de hidrogênio.

Entre o éter e a acetona, a escolha é pela massa molar, maior no caso da acetona. Na verdade, existe ainda um outro fator, que é o equilíbrio ceto-enólico, mas esse conceito só será discutido mais à frente.

RESUMO

Todas as propriedades macroscópicas das substâncias derivam, em última análise, da natureza das ligações químicas que formam a molécula. É a natureza das ligações químicas que vai definir as forças de interação intermolecular, e são essas forças que vão definir o comportamento dos compostos. Quanto maiores as forças intermoleculares, maior o ponto de ebulição, por exemplo.

Uma ligação química que não seja entre átomos idênticos sempre vai apresentar certo momento de dipolo, devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos. O “momento de dipolo” consiste em aumento da densidade de carga negativa sobre o átomo mais eletronegativo e aumento da densidade de carga positiva sobre o átomo menos eletronegativo. Quanto maior a diferença de eletronegatividade, maior o momento de dipolo.

Para que uma molécula seja polar, é necessário um certo alinhamento dos momentos de dipolo das ligações, de modo a gerar uma resultante não nula. Quando os momentos de dipolo se anulam, a molécula será apolar. Hidrocarbonetos, moléculas formadas apenas por carbono e hidrogênio, são sempre apolares.

As principais forças que atuam para manter as moléculas unidas são as forças de atração eletrostáticas, sendo que a principal força de atração eletrostática é do tipo dipolo-dipolo, que ocorre entre duas moléculas que apresentem momentos de dipolo, ou seja, entre duas moléculas polares. Quanto maior o momento de dipolo, ou seja, quanto mais polar for a molécula, mais forte será a interação dipolo-dipolo. Um caso especial, e muito forte, de interação dipolo-dipolo são as pontes de hidrogênio, formadas sempre que haja uma ligação O-H, N-H ou F-H. Outros tipos de forças intermoleculares eletrostáticas são as interações dipolo-dipolo induzido, entre uma molécula polar e outra apolar, e dipolo induzido-dipolo induzido, entre duas moléculas apolares.

À parte as forças eletrostáticas, que são as principais, a massa molecular é outro fator que vai influenciar nas interações moleculares. Quanto maior a massa molecular, maiores serão as forças intermoleculares.

Finalmente, a geometria da molécula pode ter grande influência nas propriedades físicas. Moléculas maiores, ou de maior área superficial, interagem melhor entre si do que moléculas menores, ou de menor área superficial.

Propriedades da matéria

Luis Passoni

AULA 7

Meta da aula

Apresentar as propriedades macroscópicas da matéria como manifestações da estrutura e interações atômico-moleculares.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. relacionar as propriedades dos metais com a teoria de bandas;
2. relacionar as propriedades dos sais com sua estrutura cristalina;
3. relacionar as propriedades dos compostos formados por ligações covalentes com as características das moléculas.

INTRODUÇÃO

Na Aula 6, estudamos como a massa molecular e a polaridade das moléculas afetam propriedades como os pontos de fusão e ebulição. Nesta aula, vamos continuar nosso estudo sobre as propriedades da matéria, procurando estabelecer alguns padrões de comportamento que facilitem nosso entendimento do mundo natural.

Nas Aulas 3 e 4, espero que tenha ficado claro que uma ligação química é um fenômeno que podemos explicar por duas teorias principais: a *ligação de valência* ou a *teoria do orbital molecular*. Em ambos os casos, as ligações químicas são explicadas da mesma maneira, de modo que, do ponto de vista teórico, não faz sentido diferenciar as ligações em covalente, iônica ou metálica.

Não obstante, é possível classificar os compostos segundo suas propriedades: ferro, cobre, alumínio, ouro e prata, para citar apenas alguns exemplos, são insolúveis em água, mas conduzem eletricidade no estado sólido; cloreto de sódio, permanganato de potássio e bicarbonato de sódio, entre outros, não conduzem eletricidade no estado sólido, mas são solúveis em água e conduzem eletricidade em solução; já o açúcar, que é solúvel em água, não conduz eletricidade nem no estado sólido nem em solução. A partir dessas, entre outras, observações convencionou-se classificar esses três grupos de substâncias como compostos metálicos, iônicos ou covalentes.

É um erro muito comum falar em “ligação” metálica, iônica ou covalente. Tal coisa não existe. O que existe é a maneira pela qual a eletronegatividade dos elementos envolvidos na ligação química vai influenciar na configuração dos orbitais moleculares, dando origem às propriedades características dos compostos. Feito esse esclarecimento, podemos usar essa convenção, de classificar os compostos em iônicos, metálicos ou covalentes, para nos ajudar a prever as propriedades da matéria, assim como classificamos os compostos em ácidos e bases ou polares e apolares. O importante é ter clara a noção de que não existem três tipos diferentes de ligações químicas, mas sim, propriedades macroscópicas características a certos grupos de substâncias de tal forma que é conveniente classificá-los em compostos iônicos, metálicos e covalentes.

IGUAIS, MAS DIFERENTES

Uma ligação química é sempre o compartilhamento de elétrons entre os átomos. Pela teoria do orbital molecular é inclusive mais do que apenas o compartilhamento de um par de elétrons: os elétrons que

antes pertenciam a cada átomo, agora pertencem à molécula. Nesse caso, todos os elétrons são compartilhados. Os orbitais atômicos (s, p, d, f...) desaparecem para dar lugar aos orbitais moleculares (σ , π), em qualquer composto.

Porém, os orbitais moleculares podem concentrar densidade eletrônica sobre um átomo em detrimento de outro. Tipicamente, a densidade eletrônica será concentrada sobre os elementos mais eletronegativos.

Essa diferença de distribuição de densidade eletrônica entre os átomos que compõem uma substância distingue os compostos iônicos dos covalentes. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos, maior será o assim chamado caráter iônico da ligação. O caráter iônico, a partir de certo limite, leva à representação clássica do arranjo de cátions e ânions, segundo o qual os elétrons do metal são doados ao não metal. Essa representação é bastante útil para explicar o comportamento de sais como o cloreto de sódio (NaCl), o sal de cozinha.

Um composto verdadeiramente covalente só pode ocorrer entre dois átomos do mesmo elemento, pois só assim temos uma diferença de eletronegatividade igual a zero. Em uma ligação entre dois átomos do mesmo metal, por exemplo, entre dois átomos de ferro, a diferença de eletronegatividade também é zero, assim como no N_2 . Mas, no caso do ferro, preferimos chamar o composto de metálico, ao invés de covalente, pois o composto em questão é um sólido maleável que conduz eletricidade. Os compostos covalentes, normalmente, não são bons condutores de eletricidade.

O diamante, por exemplo, é feito apenas de carbono, todas as ligações são covalentes, mas não conduz eletricidade nem é maleável. A justificativa clássica é que, no composto metálico, os núcleos positivos estariam imersos em um mar de elétrons. Esse mar permitiria a mobilidade dos elétrons, sendo responsável tanto pela condutividade como pela maleabilidade. O conceito de mar de elétrons é apenas uma representação figurativa que nos ajuda a criar uma idéia do que estaria acontecendo. Não é de forma alguma uma teoria para explicar os compostos com características metálicas.

Podemos tentar explicar a diferença de comportamento entre dois compostos, ferro e diamante, com base na eletronegatividade dos elementos.

O carbono, sendo mais eletronegativo que o ferro, atrai os elétrons de maneira mais efetiva, não permitindo a mobilidade eletrônica. Por outro lado, o ferro, devido à sua baixa eletronegatividade, permitiria maior mobilidade aos elétrons. Em ambos os casos, os orbitais moleculares distribuem a densidade eletrônica de maneira equivalente entre todos os átomos. Mas, no diamante, a alta eletronegatividade prende os elétrons, enquanto que no ferro, a baixa eletronegatividade permite maior mobilidade aos elétrons.

A maneira mais elegante de explicar essa diferença é pela teoria de bandas. No diamante, o *band gap* entre as bandas de condução e de valência seria muito grande; já no ferro, haveria o entrelaçamento dessas duas bandas. Convém lembrar que o *band gap* é a diferença de energia entre os orbitais moleculares preenchidos e os orbitais moleculares vazios. No fim das contas, novamente nos deparamos com a eletronegatividade, pois os níveis de energia dos orbitais moleculares dependem do nível de energia dos orbitais atômicos, e os níveis de energia dos orbitais atômicos estão relacionados com a eletronegatividade do elemento.

Hidden



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1218786>

As teorias, embora não sejam verdades absolutas, nos ajudam a prever propriedades e manipular a matéria. Com base na teoria de bandas, que resulta da teoria do orbital molecular, cientistas franceses conseguiram criar um diamante que conduz eletricidade. Para isso, introduziram boro e hidrogênio na composição química do diamante, modificando a estrutura de bandas e permitindo a condutividade elétrica.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

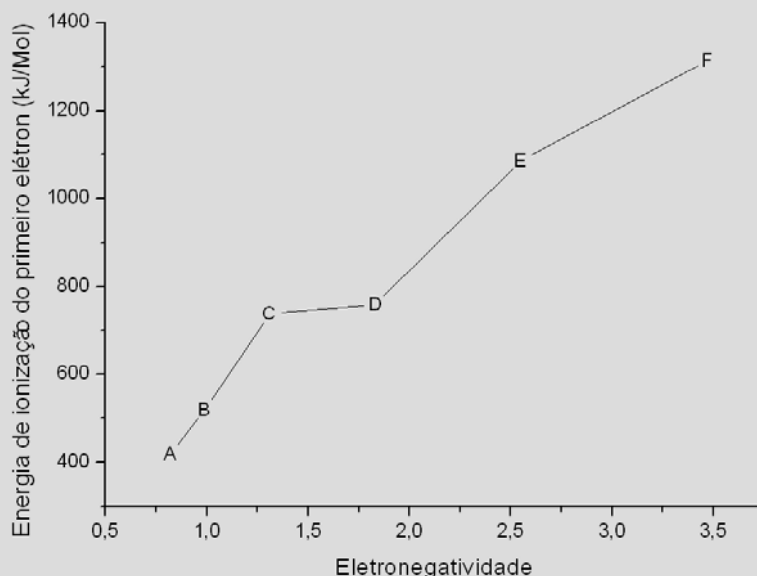
1. A energia de ionização do 1º elétron é a energia necessária para retirar um elétron do átomo neutro. A seguir, listamos a energia de ionização do primeiro elétron para alguns elementos: Li = 520,2 kJ/Mol; K = 418,8 kJ/Mol; Fe = 759,3 kJ/Mol; Mg = 737,7 kJ/Mol; O = 1.313,9 kJ/Mol e C = 1.086,5 kJ/Mol. Na **Tabela 4.2** você pode encontrar a eletronegatividade de Pauling para estes elementos.

a) Construa um gráfico de energia de ionização do primeiro elétron x eletronegatividade para esses elementos e interprete o gráfico obtido.

b) Considerando que a primeira etapa na reação de um metal com outro elemento é a perda de elétron pelo metal, como a reatividade dos metais pode ser relacionada com a energia de ionização e com a eletronegatividade?

RESPOSTA COMENTADA

a) O gráfico obtido deve ser assim:



Onde A, B, C, D, E e F representam os elementos Li, K, Mg, Fe, C e O, respectivamente. Notamos uma tendência segundo a qual o aumento da eletronegatividade implica no aumento da energia de ionização. Essa tendência parece lógica, pois a eletronegatividade representa a afinidade do elemento pelos elétrons, enquanto que a energia de ionização é a energia necessária para arrancar um elétron, o gráfico nos mostra que quanto maior a afinidade do elemento pelo elétron, mais energia será necessária para arrancar o elétron.

b) Para um metal reagir, ele deve perder elétron. É mais fácil perder elétron quando a energia de ionização é menor, pois será necessária menos energia para tal. Portanto, para os metais, quanto menor a energia de ionização, mais reativo ele será. Também a eletronegatividade se relaciona inversamente com a reatividade dos metais; quanto menor a eletronegatividade do metal, maior a reatividade.

PROPRIEDADES DA MATÉRIA

Vimos, na Aula 6, como a polaridade das moléculas influencia as propriedades dos compostos covalentes. Naquela ocasião, nos concentramos nos pontos de ebulição e de fusão. Agora, vamos avançar nesse estudo, procurando incluir outras propriedades características, bem como dando também atenção aos compostos metálicos e iônicos.

Metais

Os compostos metálicos possuem algumas características que lhes são peculiares. Vamos interpretar algumas delas em função do modelo de ligação química em um metal.

Todo composto metálico no seu estado fundamental apresenta-se com estado de oxidação zero. Os metais alcalinos, Li, Na, K, Rb, Cs e Fr, também podem ser encontrados nesse estado, desde que mantidos em ambientes livres de oxigênio molecular, O_2 , ou água. Tais metais são muito reativos, e reagem prontamente com O_2 e explosivamente com H_2O para formar óxidos ou hidróxidos, respectivamente. A maneira mais simples de conservar os metais alcalinos é submergi-los em óleo mineral.

Todos os metais, em seu estado fundamental, apresentam algumas características em comum. A primeira delas, que literalmente salta aos olhos, é o brilho metálico, como o brilho do ouro e da prata. Todo metal é brilhante, porém, a maioria é “atacado” pelo oxigênio do ar, formando uma camada de óxido na superfície, que apaga o seu brilho. Mas, uma vez polido para remover a camada de óxido, o brilho reaparece. Ouro e prata, juntamente com platina e alguns outros metais, são chamados de metais nobres, pois são inertes, não reagem, ou reagem muito lentamente com o oxigênio do ar, mantendo seu aspecto brilhante. O brilho dos metais pode ser explicado pela teoria de bandas; a luz incidindo sobre o metal pode ser entendida como a energia incidindo sobre o metal. Essa energia é absorvida pelos elétrons, que saltam para uma posição de mais alta energia na banda formada pela interação dos orbitais moleculares. Quando o elétron retorna ao seu estado fundamental, de menor energia, emite o excesso de energia na forma de luz, que é vista como o brilho metálico.

Em Química A, você foi apresentado ao efeito fotoelétrico, um fenômeno muito importante para a formulação da teoria quântica e para a compreensão da dualidade energia-matéria. No efeito fotoelétrico, quando uma radiação eletromagnética (luz) com frequência (energia) adequada incide sobre o metal, provoca a ejeção de elétrons. Esse fenômeno também pode ser descrito pela teoria do orbital molecular aplicada aos compostos metálicos, ou seja, pela teoria de bandas. E a explicação é parecida com aquela que demos para o brilho, porém, agora, o feixe de luz (radiação eletromagnética) incidente tem que ser de alta energia,

de tal forma que a energia transferida ao elétron seja suficiente para que este ultrapasse o limite superior de energia da banda. Na **Figura 7.1**, representamos os fenômenos de brilho e efeito fotoelétrico.

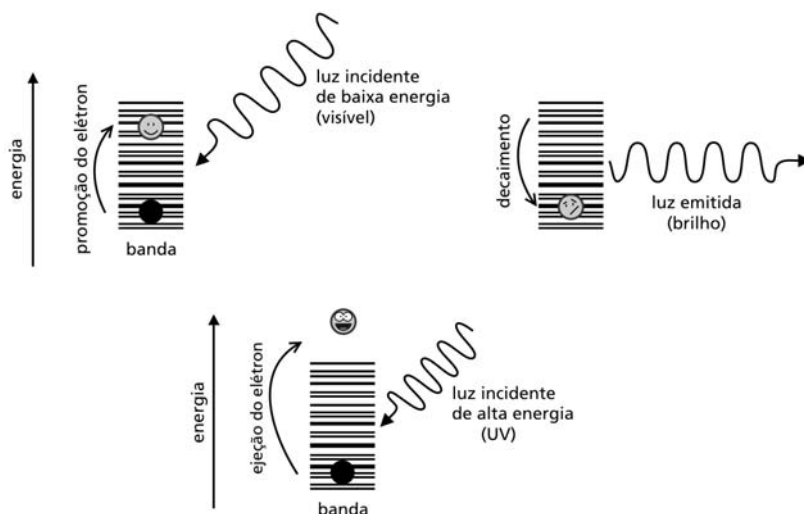


Figura 7.1: Representação dos fenômenos de brilho (em cima) e efeito fotoelétrico (embaixo) em compostos metálicos.

Os metais apresentam outras características, como a condutividade elétrica e térmica. A existência da banda parcialmente preenchida permite a mobilidade dos elétrons e a condutividade elétrica, como você verificou na Aula 5.

A condutividade térmica também é uma manifestação macroscópica da estrutura interna de um metal.

Calor é energia. E temperatura é uma medida da energia cinética dos átomos e moléculas. Quando um metal recebe calor, sua energia cinética, manifestada na forma de vibração do átomo em torno da sua posição, ou do nível de energia do elétron, aumenta, elevando a temperatura. O elétron, podendo mover-se livremente por todo o sólido, transfere essa energia para regiões mais frias, aquecendo todo o sólido.

A maleabilidade é a propriedade de o metal ser moldável. Podemos moldar um metal quando o pressionamos. Algumas vezes, nem precisamos de um martelo para isso, bastando a força da mão. Quando dobramos um fio metálico, também estamos explorando a propriedade de maleabilidade. Todos os metais são maleáveis, uns mais, outros menos.

Os metais alcalinos, por exemplo, são tão maleáveis que poderiam ser amassados com o dedo, ou mesmo cortados em pedaços com uma faca simples de cozinha. O chumbo é outro metal muito maleável, assim como o ouro. O mercúrio é tão maleável que é considerado um líquido.

Nas alianças de casamento, não observamos a propriedade de maleabilidade do ouro, porque na verdade, como qualquer joia de ouro amarelo, a aliança é feita com uma liga de ouro e cobre. O ouro branco é uma liga de ouro e platina.



Rafael Rezende

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/807752>

Recorremos às ligas sempre que desejamos aumentar a dureza dos metais. Assim, o aço é uma liga que tem o ferro como principal componente, além de pequenas quantidades de carbono, no aço comum. O aço inoxidável contém ainda níquel. E aços especiais podem conter um ou mais elementos, como cromo, vanádio, tungstênio, nióbio ou boro. O bronze é uma liga que tem o cobre como seu principal componente, misturado ao zinco.

Atualmente, as obturações de dentes são feitas com resina orgânica, tendo a sílica como *filler* ("enchimento"), para dar maior dureza e opacidade. Até pouco tempo atrás, entretanto, as obturações eram feitas exclusivamente de amálgama de prata ou de ouro. Quem tem dente de ouro, na verdade, tem um amálgama de ouro no dente. Amálgama é o nome que se dá para ligas de mercúrio. Além de mercúrio e prata, ou ouro, outros metais também estão presentes em pequenas quantidades. Essas ligas são feitas a temperatura ambiente, bastando misturar o mercúrio líquido com o pó finamente dividido dos outros metais. Essa mistura é colocada, ainda líquida, ou pastosa, na cavidade do dente e em pouco tempo endurece, fazendo a obturação.



Hector Landaeta

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/825231>

A maleabilidade também pode ser explicada pelo modelo de ligação química. Recorrendo novamente àquela imagem do mar de elétrons, os átomos do metal se apresentam como íons positivos imersos nesse mar. As forças repulsivas entre as cargas positivas dos átomos são compensadas pela força de atração entre os íons positivos e os elétrons negativos. Quando deformamos um metal, estamos alterando a posição relativa dos seus átomos (Figura 7.2), mas não há ruptura do material, pois a nuvem eletrônica se adapta à nova configuração espacial do arranjo dos átomos, mantendo o todo unido.

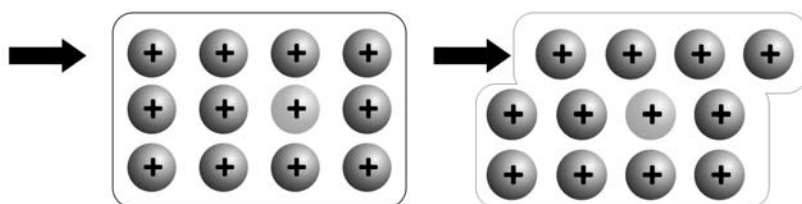


Figura 7.2: Representação do deslocamento de uma fileira de átomos em um sólido metálico.

Quando temos uma liga, a maleabilidade diminui, tornando o composto metálico mais duro. Como uma liga é formada por elementos diferentes, temos agora uma situação em que o mar de elétrons não é mais homogêneo, uma vez que um dos componentes será, necessariamente, mais eletronegativo que o outro, de modo que haverá maior concentração de densidade eletrônica sobre este elemento. Junto com a diferença de densidade eletrônica sobre os elementos, surge um pequeno caráter iônico na ligação, que dificulta a livre circulação de elétrons e a adaptação da nuvem eletrônica a uma modificação nas posições dos átomos, com isso, diminui a maleabilidade, e a liga metálica se torna mais quebradiça que o metal puro. Quem já trabalhou com pregos de aço sabe que eles se quebram, mas não dobram.

Pelo mesmo motivo, geração de diferentes densidades eletrônicas sobre os elementos e aparecimento de leve caráter iônico na liga metálica, a condutividade elétrica, de modo geral, também é menor numa liga que no metal puro, embora seja possível formular ligas com alta condutividade elétrica. Por esse motivo, a legislação estabelece exatamente a composição da liga metálica vendida como fio de cobre para instalações elétricas. Fios de cobre “genéricos” (sem o selo do Inmetro) podem conter muito alumínio em sua composição, e isso diminui a condutividade do material, aumentando o consumo de energia e o valor da conta, além de aumentar também o aquecimento do fio durante o uso, principalmente nas conexões, o que pode causar acidentes.

ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 2**

2. Compare um metal qualquer, A, com uma liga feita a partir deste metal mais outro metal qualquer, B. Como devem variar as propriedades de maleabilidade e condutividade elétrica?

RESPOSTA COMENTADA

Quando formamos a liga, estamos misturando dois elementos de eletronegatividades diferentes. Mesmo que a liga resultante continue se comportando como um composto metálico, a estrutura de bandas será modificada, em relação ao metal A puro. É razoável supor que, na liga, vai haver maior concentração de densidade eletrônica sobre o elemento mais eletronegativo, isso vai dificultar o trânsito livre do elétron pelo composto, diminuindo a condutividade elétrica. Também a maleabilidade da liga AB deve ser menor que a do metal A. Pelo mesmo motivo, a nuvem eletrônica concentrada sobre os elementos mais eletronegativos tem agora maior dificuldade para se adaptar a uma mudança relativa de posições dos átomos.

Compostos iônicos

Os compostos iônicos são os sais. A definição mais clássica para um sal é aquela que diz que sais são os compostos formados pela reação de um ácido com uma base. Está correto. Mas vamos entender os sais como sendo compostos formados por dois elementos com grande diferença de eletronegatividade entre eles, mais precisamente, quando a diferença de eletronegatividade for igual ou maior que 1,7. Nosso composto modelo será o cloreto de sódio (NaCl), o sal de cozinha, chamado simplesmente de sal pelos leigos, cuja estrutura foi representada na Aula 6.

Os sais não conduzem eletricidade quando em estado sólido, diferente dos metais, que são condutores. Mais uma vez, explicamos esse fenômeno pelo modelo de ligação química: como um dos átomos do composto é muito mais eletronegativo, esse átomo vai concentrar a densidade eletrônica, de modo que o elétron não transita mais livremente por toda a extensão do sólido, como no caso dos metais. Agora, o elétron está como que confinado ao redor dos átomos do elemento mais eletronegativo. No modelo clássico, esse elemento é chamado de ânion, íon com carga negativa.

Os sólidos iônicos, mais uma vez diferentes dos sólidos metálicos, não são maleáveis, mas sim, quebradiços. A tentativa de moldar os sólidos iônicos leva à ruptura da estrutura do sólido.

Recorremos ao nosso modelo iônico para explicar esse fenômeno: um sólido iônico seria composto por cátions e ânions em posições alternadas. A tentativa de deslocar os átomos nesta estrutura colocaria cargas de mesmo sinal em contato, gerando forças de repulsão eletrostática, responsáveis pela ruptura da estrutura (Figura 7.3).

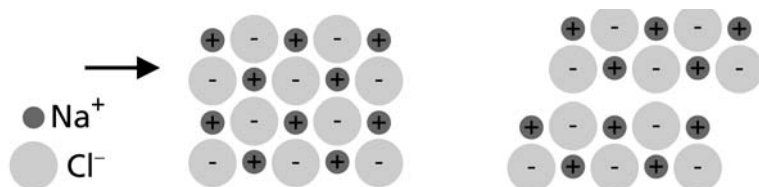


Figura 7.3: Representação da ruptura na estrutura cristalina de um sólido iônico.

Outra característica dos sólidos iônicos é a sua solubilidade em água. Muitos sais são solúveis, outros, porém, não. Os fatores que governam a solubilidade dos compostos iônicos são: a força de coesão da estrutura cristalina, ou a energia do retículo cristalino, e a energia de solvatação dos íons. Mais precisamente, a diferença entre a energia do retículo e a energia de solvatação dos íons. A tendência geral é que quanto maior a energia de estabilização do retículo, menor a solubilidade, e quanto mais próximas forem as energias de estabilização do retículo e a energia de solvatação, maior a solubilidade.

Quando um sólido iônico se dissolve em água, o que obtemos não são os íons isolados, como pode parecer à primeira vista. Na verdade, os íons em solução estão solvatados, ou seja, cercados por moléculas de água. Na **Figura 7.4**, representamos o processo de solvatação dos íons. A molécula de água é polar, concentrando densidade de carga negativa sobre o átomo de oxigênio e densidade de carga positiva sobre os átomos de hidrogênio. No processo de solubilização, as moléculas de água se ligam aos cátions (positivos) pelos átomos de oxigênio e aos ânions (negativos) pelos átomos de hidrogênio, por meio de interações chamadas de íon-dipolo.

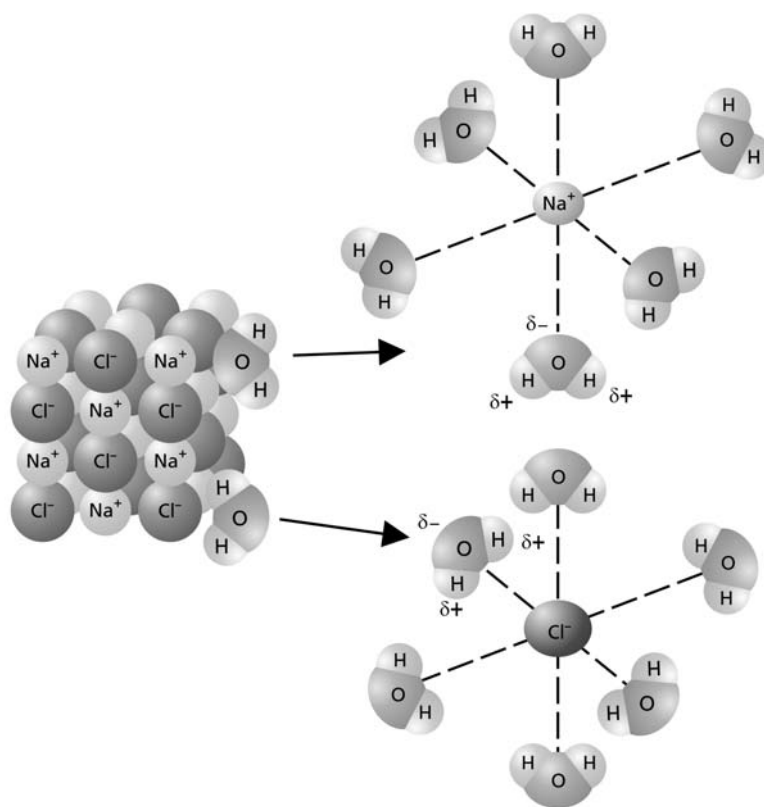


Figura 7.4: Representação da solubilização/solvatação do cloreto de sódio em água.

De maneira bem simples, quando a interação dos íons com as moléculas de água for mais forte que as interações dos íons entre si no cristal sólido, ocorrerá a solubilização do sal em questão.

Verificamos na Aula 6 que as forças de coesão no cristal iônico são, predominantemente, de natureza eletrostática, logo, quanto maior a carga dos íons, maior a atração eletrostática e maior será a força de coesão que mantém o sólido iônico unido. Por isso, sais dos metais alcalinos (grupo I da tabela periódica) e amônio (NH_4^+) são sempre solúveis, com raras exceções. Os metais alcalinos apresentam-se, sempre, com apenas uma carga positiva, logo, a atração eletrostática pelos ânions é relativamente pequena. Pelo mesmo motivo, sais de ânions monovalentes, como cloretos (Cl^-), brometos (Br^-), iodetos (I^-), acetatos (CH_3COO^-) e nitratos (NO_3^-) também tendem a ser solúveis em água, diferente dos carbonatos (CO_3^{2-}), que, devido às duas cargas negativas do ânion, tendem a ser insolúveis, como os óxidos (O^{2-}) ou os fosfatos (PO_4^{3-}). De modo análogo, cátions bi ou trivalentes, como cálcio (Ca^{2+}), bário (Ba^{2+}) ou ferro (Fe^{3+}) tendem a formar sais insolúveis. Pior ainda no caso de cátions com 4 ou 5 cargas positivas, comuns no caso de metais de transição (famílias 3 a 14), notadamente dos últimos períodos (4 a 7). A Tabela 7.1 traz um resumo da solubilidade dos sais mais comuns.

Tabela 7.1: Resumo das regras de solubilidades dos sais mais comuns

Ânions	Solúveis	Insolúveis
Nitratos, NO_3^-	todos	-
Acetatos, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	todos	-
Cloretos, Cl^-	todos, exceto...	AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2
Sulfatos, SO_4^{2-}	todos, exceto...	BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4
Óxidos, O^{2-}	Grupo I, CaO , SrO , BaO	todos os demais
Sulfetos, S^{2-}	Grupo I, Grupo II, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	todos os demais
Fosfatos, PO_4^{3-}	Grupo I, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	todos os demais
Carbonatos, CO_3^{2-}	Grupo I, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	todos os demais

Outro fator que vai influenciar na solubilidade dos compostos iônicos é o tamanho relativo dos íons. Num sólido iônico, um cátion está cercado por ânions, e vice-versa. O número de ânions que vão cercar um cátion será máximo quando os tamanhos dos cátions e ânions forem iguais.

É fácil perceber isso num sistema bidimensional, usando moedas. Quando todas as moedas forem do mesmo tamanho, por exemplo, moedas de cinco centavos, será possível colocar até seis moedas ao redor de uma. Porém, é impossível colocar mais que quatro moedas de um real (R\$ 1,00) ao redor de uma moeda de cinco centavos. Quanto mais cátions houver ao redor dos ânions, e vice-versa, maior será a energia de retículo cristalino (força de coesão do cristal) e mais difícil será dissolvê-lo.

Os tamanhos relativos dos íons ajuda a explicar por que os sulfatos costumam ser solúveis, apesar de o ânion sulfato ter duas cargas negativas. É porque o sulfato é um ânion muito grande. O fosfato também é muito grande, mas, com três cargas negativas, exerce uma força de atração eletrostática muito forte, que compensa o efeito do tamanho. Sorte nossa, senão, não teríamos ossos.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

3. Escreva a fórmula e classifique os sais a seguir em solúveis ou insolúveis em água: nitrato de ítrio, acetato de paládio, sulfato de bário, fosfato de rubídio, sulfeto de magnésio, cloreto de chumbo e carbonato de cálcio.

RESPOSTA COMENTADA

Ítrio, paládio e chumbo podem assumir vários estados de oxidação. Usaremos o mais comum para fins desta atividade. As fórmulas dos sais são: $Y(NO_3)_3$; $Pd(CH_3COO)_2$; $BaSO_4$; Rb_3PO_4 ; MgS ; $PbCl_2$ e

CaCO_3 . A solubilidade dos sais está resumida na **Tabela 6.1**.

Sais solúveis: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; Rb_3PO_4 ; MgS .

Sais insolúveis: BaSO_4 ; PbCl_2 e CaCO_3 .

Compostos covalentes

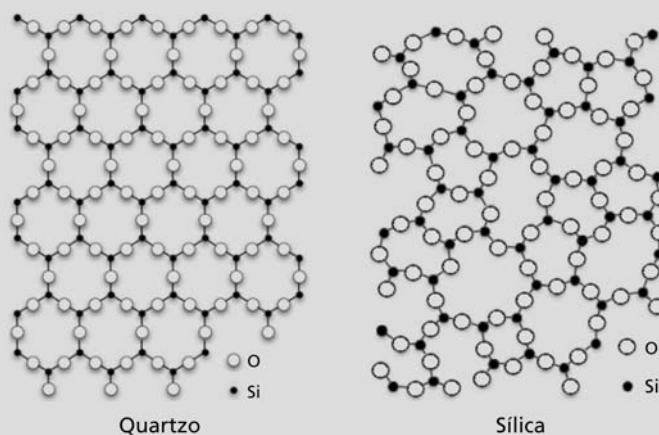
Finalmente, veremos os compostos covalentes. Por compostos covalentes entendemos aqueles nos quais a ligação química entre os elementos mais se aproxima daquele ideal de compartilhamento de elétrons. Somente quando temos ligações entre átomos do mesmo elemento observamos uma ligação realmente covalente, pois com elementos diferentes, teremos diferença de eletronegatividade e concentração de elétrons sobre o elemento mais eletronegativo, atribuindo algum caráter iônico à ligação.

Os compostos covalentes podem ser divididos em dois grandes grupos: os contínuos e os discretos. Os discretos são aqueles que formam moléculas de tamanho finito bem definido. Esse grupo engloba a quase totalidade dos compostos covalentes, como os estudados na Aula 6. Os contínuos são, sempre, compostos sólidos de alto ponto de fusão, que apresentam estruturas tridimensionais, nas quais os átomos estão ligados uns aos outros por ligações de caráter covalente, fazendo, na prática, com que todo o sólido seja uma única molécula. Exemplos de compostos covalentes desse tipo são: o diamante, a sílica (areia) e o grafite. Há também os polímeros, compostos cujas moléculas são muito grandes, baseadas em unidades repetidas, como por exemplo, um polietileno $((\text{CH}_2)_n)$. Ele é formado pela repetição de unidades etileno $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$. As ligações de caráter predominantemente covalente são muito fortes, mais fortes que as ligações que apresentam caráter predominantemente iônico ou metálico, e este é um fator muito importante a considerar quando estudamos o comportamento dessas substâncias.

Os compostos covalentes contínuos não são maleáveis, como os metais, nem quebradiços, como os compostos iônicos. Por conta de todos os átomos estarem unidos entre si por ligações químicas covalentes, esses sólidos são duros e resistentes. De fato, o diamante é o composto natural mais duro que existe, e é muito difícil quebrá-lo. Quebrar um

diamante significa quebrar ligações químicas. O quartzo também é um composto covalente contínuo muito duro e resistente. Porém, menos que o diamante, pois, no quartzo, temos átomos de oxigênio ligados a átomos de silício, apresentando polaridade na ligação Si-O e, portanto, há algum caráter iônico nessa ligação. Podemos estimar em cerca de 45% o caráter iônico da ligação Si-O, conforme as Tabelas 5.1 e 5.2 da Aula 5. Esse caráter iônico na ligação Si-O aproxima o quartzo do comportamento de um sólido iônico, tornando-o mais quebradiço que o diamante.

Tanto a sílica quanto o quartzo são dois compostos com a mesma fórmula mínima, SiO_2 . A diferença entre ambos está no arranjo dos grupos SiO_2 . No caso do quartzo, a estrutura formada é perfeitamente simétrica, enquanto que na sílica, a estrutura é aleatória. Quartzo e sílica não são formas alotrópicas de SiO_2 . O termo alotropo só se aplica para compostos de um único elemento. Quartzo e sílica são isômeros de cristalização. A areia é formada a partir do quartzo, pela ação da chuva e do vento ao longo de milhões de anos. O vidro é fabricado a partir da areia, com aditivos como o hidróxido de sódio, e tem estrutura mais parecida com a sílica do que com o quartzo. O “cristal” de copos e taças é um vidro simples com aditivos especiais. Existe ainda o vidro de quartzo e o vidro de boro-silicato, estes sim, vidros especiais, com estrutura mais parecida com o quartzo que com a sílica. A seguir, representamos as estruturas do quartzo e da sílica. Apesar de a representação ser bidimensional, as estruturas reais são tridimensionais.



Sólidos moleculares contínuos também não conduzem eletricidade, nem são solúveis em água. O caráter isolante já foi discutido na introdução desta aula, e está relacionado com o *band gap* formado devido à alta eletronegatividade dos elementos. A característica de insolubilidade em água pode ser explicada pela força da ligação covalente: o simples contato com a água não é suficiente para quebrar as ligações químicas do sólido molecular contínuo.

Diamante e grafite são formas alotrópicas do carbono. Ambos são formados apenas por átomos de carbono em ligações 100% covalentes. Contudo, são notórias as diferenças entre o diamante e o grafite, principalmente, em relação ao preço. As diferenças nas propriedades macroscópicas do carbono diamante e do carbono grafite podem ser facilmente explicadas pelas ligações químicas e pela estrutura molecular resultante das ligações. Na **Figura 7.5**, representamos as estruturas do diamante e do grafite:

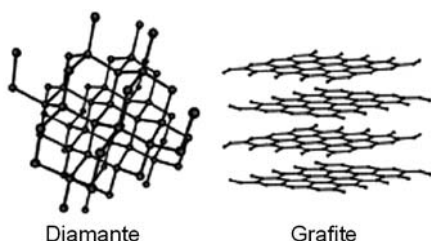
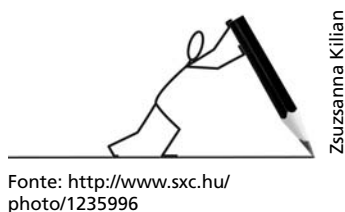


Figura 7.5: Representação das estruturas do diamante e do grafite.

No diamante, os átomos de carbono apresentam hibridização sp^3 , de modo que cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos de carbono, em uma estrutura tridimensional. Enquanto que no grafite, a hibridização do carbono é sp^2 , de modo que cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono, formando uma estrutura bidimensional lamelar. Cada lamela está ligada às outras por interações eletrostáticas fracas, do tipo dipolo induzido-dipolo induzido, de modo que é fácil separar umas das outras. Quando escrevemos com um lápis, estamos depositando as lamelas de grafite sobre o papel.



As propriedades dos sólidos moleculares discretos vão depender da polaridade e da massa das moléculas, como discutido inicialmente na Aula 6. Moléculas apolares com massa molecular reduzida tendem a formar compostos gasosos. À medida que a massa molecular aumenta, os compostos apolares se tornam líquidos e, com massas moleculares ainda maiores, tornam-se sólidos. Hidrocarbonetos, formados apenas por carbono e hidrogênio, são bons exemplos de compostos apolares. Metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}) são gases à temperatura e à pressão ambientes. O pentano (C_5H_{12}) é líquido até $36,1^\circ\text{C}$, e gás acima dessa temperatura. Hexano (C_6H_{14}), heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano e hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) são líquidos a temperatura ambiente. Já o heptadecano ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$) é líquido a temperaturas maiores que 22°C , e sólido abaixo dessa temperatura. Os hidrocarbonetos lineares, com 18 carbonos ou mais, são todos sólidos. A principal diferença entre esses compostos é a massa molecular. Porém, observamos também o efeito de polarizabilidade maior quando a cadeia carbônica é maior, aumentando a interação do tipo dipolo induzido-dipolo induzido. Na **Figura 7.6**, você pode visualizar a representação desses compostos:

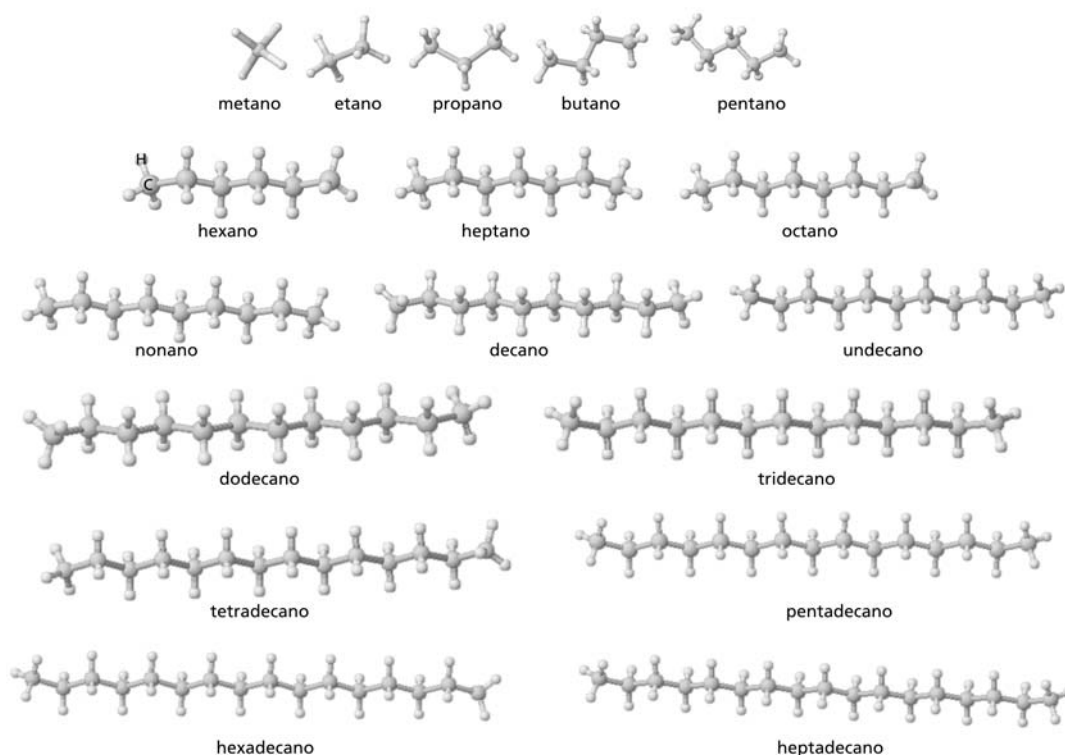


Figura 7.6: Representação das estruturas dos alcanos lineares de C_1 a C_{17} .

Os compostos mais polares tendem a ter pontos de fusão e ebulição maiores, como foi discutido na Aula 6. No estado sólido, compostos covalentes polares possuem estrutura cristalina bem organizada, à semelhança dos compostos iônicos, sendo, inclusive, quebradiços, como pode ser observado com o açúcar. Isso ocorre porque compostos covalentes polares possuem dipolos permanentes, que se manifestam em interações eletrostáticas do tipo dipolo-dipolo. Embora não tão fortes quanto as interações eletrostáticas entre íons, a interação dipolo-dipolo é forte o suficiente para organizar o sólido em uma estrutura cristalina com cargas positivas e negativas alternadas. Note entretanto que, nesse caso, a mesma molécula apresenta regiões com densidade de carga positiva e negativa.

Uma representação genérica da estrutura cristalina de um sólido covalente polar é apresentada na **Figura 7.7**. Já os compostos covalentes apolares, são amorfos no estado sólido. Um bom exemplo é a parafina, usada para fazer velas. Por falta de dipolos permanentes, as moléculas se organizam aleatoriamente, uma vez que não existe nenhuma força direcionando a organização das moléculas.

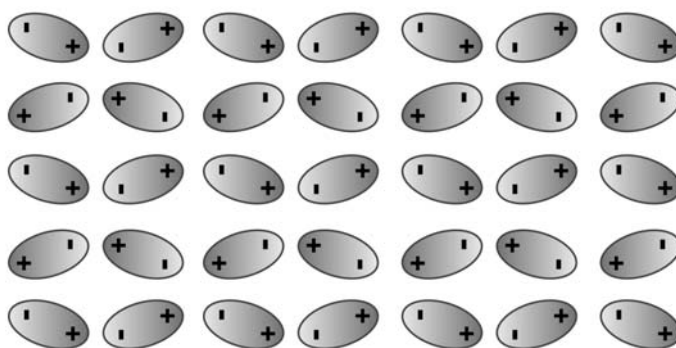


Figura 7.7: Representação de uma estrutura cristalina formada pela interação dipolo-dipolo em sólidos covalentes.

Compostos covalentes apolares são insolúveis em água, pois, como não há um dipolo na molécula, não há interação com a água, uma molécula polar. Já compostos polares formados por ligações covalentes são todos solúveis em água.

ATIVIDADE

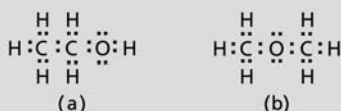


Atende ao Objetivo 3

4. A fórmula química C_2H_6O pode representar dois compostos completamente diferentes. Desenhe as estruturas de Lewis para esses dois compostos. Depois, compare-os e responda: qual terá maior ponto de ebulição? Ambos serão solúveis em água? Justifique suas respostas em termos da estrutura molecular.

RESPOSTA COMENTADA

As estruturas de Lewis são:



Vamos chamar os dois compostos de 'a' e 'b'. Por terem o mesmo número dos mesmos átomos em suas moléculas, a massa molecular dos dois compostos será a mesma, portanto, esse critério não ajudará na definição das propriedades. O outro fator importante na definição das propriedades dos compostos é a polaridade das moléculas. Em 'a' temos uma ligação O-H, essa é uma condição fundamental para formação de pontes de hidrogênio, que garante forte interação intermolecular. No composto 'b' temos a ligação C-O, que também é polar. Contudo, temos duas ligações C-O em torno de um átomo de oxigênio tetraédrico, de modo que os dois dipolos de ligação C-O-C se anulam parcialmente, mas não totalmente, gerando uma molécula fracamente polar, muito menos polar que 'a'. A consequência é que 'a' terá maior ponto de ebulição e será mais solúvel em água do que 'b'.

A saber, 'a' é o etanol, $PE = 78,4^{\circ}\text{C}$. Totalmente solúvel em água, em qualquer proporção.

'b' é o éter dimetílico, $PE = -23^{\circ}\text{C}$. Podemos solubilizar até 328g de dimetil éter em 1 litro de água.

CONCLUSÃO

As propriedades macroscópicas que observamos nas coisas que nos cercam são resultado da forma como os átomos dos elementos estão ligados uns aos outros, formando as moléculas, e de como as moléculas interagem umas com as outras. Quanto maior a interação entre as moléculas, maior será a tendência a formar sólidos; quanto menor a interação, maior será a tendência a formar gases.

De maneira similar, todas as outras propriedades derivam das ligações químicas e das interações intermoleculares, de sorte que se tornou conveniente classificar os compostos em metálicos, iônicos ou covalentes, pois essa classificação nos permite prever de imediato muitas propriedades dos compostos, principalmente quanto falamos em com-

postos metálicos ou iônicos. Compostos metálicos são aqueles formados por elementos de baixa eletronegatividade, enquanto que compostos covalentes são formados entre elementos de alta eletronegatividade. Compostos iônicos são aqueles formados pela mistura de elementos de alta com elementos de baixa eletronegatividade.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 3

Metano, etano, propano e butano são todos gases a temperatura ambiente. O ponto de ebulição desses compostos é crescente na mesma ordem: metano < etano < propano < butano.

O que aconteceria com o ponto de ebulição se em cada molécula um átomo de hidrogênio fosse substituído por um átomo de flúor?

RESPOSTA COMENTADA

Em todos os casos, a substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de flúor fará aumentar o ponto de ebulição, por dois motivos: com a introdução do flúor, as moléculas se tornam polares, o que aumenta a interação entre elas, que deixa de ser do tipo dipolo induzido-dipolo induzido e passa a ser do tipo dipolo-dipolo. Além disso, a massa molecular também aumenta significativamente, contribuindo para o aumento do ponto de ebulição. Não obstante os valores mais elevados, a ordem crescente de pontos de ebulição permanece a mesma.

RESUMO

Todas as ligações químicas podem ser descritas pela teoria do orbital molecular (TOM), independente dos elementos envolvidos.

A eletronegatividade dos elementos envolvidos vai definir uma série de propriedades da matéria. Convencionou-se classificar os compostos em três grandes grupos, dependendo da eletronegatividade dos elementos envolvidos. Quando os elementos possuem baixa eletronegatividade, dizemos que o composto é metálico; quando os elementos possuem alta eletronegatividade, dizemos que o composto é covalente; e, quando temos um composto formado pela mistura de elementos de alta eletronegatividade com elementos de baixa eletronegatividade, chamamos os compostos de iônicos. Equivocadamente, muitos autores falam em “ligação” metálica, iônica ou covalente. Isso não é correto, a ligação é de um tipo só, descrito pela TOM.

A interpretação da TOM para compostos metálicos leva à teoria de banda e ao modelo do “mar de elétrons”. O modelo do mar de elétrons ajuda a compreender algumas propriedades dos metais, como a condutividade térmica e elétrica, bem como a maleabilidade. Outras propriedades dos metais, como o brilho ou o efeito fotoelétrico, só podem ser explicados pela teoria de bandas.

Nos compostos iônicos, a grande diferença de eletronegatividade entre os elementos envolvidos leva ao modelo dos íons, positivos e negativos, alternados na estrutura do sólido iônico. Esse modelo resulta da grande diferença de densidade eletrônica que o orbital molecular vai distribuir entre os elementos, e ajuda a compreender as propriedades dos compostos iônicos, como solubilidade em água, comportamento elétrico diferenciado no estado sólido ou em solução e dureza. Os compostos covalentes podem ser divididos em dois subgrupos absolutamente distintos: os contínuos e os discretos. Os contínuos são, sempre, sólidos com estruturas tridimensionais. Na prática, é como se todo o sólido fosse uma única molécula. Esses compostos, a exemplo do diamante e do quartzo, são muito duros, resistentes e possuem alto ponto de fusão. Os compostos covalentes discretos são aqueles que se apresentam como moléculas de massa molecular bem definida. Nesses compostos, será a combinação de características como massa, conformação e polaridade da molécula que irá definir suas propriedades.

Ácidos, bases e sais

Walter Ruggeri Waldman

Luis Passoni

AULA

8

Meta da aula

Apresentar as principais teorias ácido-base e a nomenclatura de ácidos, bases e sais.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. reconhecer ácidos e bases e atribuir nomes às fórmulas químicas e fórmulas químicas aos nomes;
2. desenvolver as reações de ionização e dissociação típicas de ácidos e bases;
3. reconhecer ácidos e bases de Bronsted-Lowry;
4. estimar a força relativa dos ácidos em função da estrutura dos mesmos.

Pré-requisito

Você precisará, para esta aula, de uma tabela periódica.

INTRODUÇÃO

Em muitas áreas das ciências exatas e humanas existe a tendência de dividir as coisas em categorias, como na Biologia, em que são divididos animais e vegetais em espécies; na Geografia, em que são divididos relevos, climas e solos em diferentes categorias; ou na Literatura, em que são divididos os livros e textos em diferentes estilos. Essas divisões têm a função de facilitar o entendimento de assuntos nessas áreas. Com a Química, não é diferente. Na Química, os elementos podem ser divididos de acordo com suas propriedades na coluna da tabela periódica, e as moléculas orgânicas, de acordo com seus grupos funcionais. O assunto desta aula é uma das divisões de categorias que a Química faz: a acidez das substâncias.

ARRHENIUS

Svendt Arrhenius, um físico-químico sueco, prêmio Nobel de Química de 1903, propôs uma teoria de ácido-base fundamentada na dissociação de espécies químicas. Na época, não se sabia muito bem por que a adição de algumas substâncias em água tornava possível a condução de eletricidade, e a “teoria da dissociação iônica” possibilitou o preenchimento dessa lacuna de conhecimento.

Segundo Arrhenius a condutividade viria da capacidade das substâncias de formar íons quando dissolvidas em solução aquosa. Sais que se dissolvem em água a tornam uma boa condutora de eletricidade. Esse tipo de substância recebe o nome de eletrólito.

Algumas outras substâncias que se dissolvem em água, diferentemente dos sais, nem sempre fazem com que a água apresente boa condutividade. Esse fato foi um desafio à compreensão do fenômeno da condutividade, até que Arrhenius sugeriu que essas substâncias poderiam ionizar-se total ou parcialmente e que quanto mais se ionizassem, mais condutoras seriam, uma vez que forneceriam mais íons à solução. Desse conceito, de ionização parcial ou total de uma substância química, surgiram os termos “eletrólitos fracos”, para substâncias que liberam poucos íons, e “eletrólitos fortes”, para substâncias que liberam muitos íons.

Arrhenius percebeu também que muitas das substâncias que ele estudava tinham em comum o aumento de alguns íons específicos: o H^+ e o OH^- . Ele, então, propôs que as substâncias fossem divididas em duas categorias: os ácidos, substâncias que provocam aumento do íon H^+ em água, e as bases, substâncias que provocam aumento do íon OH^- em água.

Arrhenius também observou que a reação entre um ácido e uma base formava sempre uma substância iônica com características já conhecidas e identificadas como sendo de sais. Portanto, sais seriam substâncias iônicas produzidas a partir da reação entre uma base e um ácido.

Ácidos de Arrhenius

Ácidos de Arrhenius são substâncias que provocam aumento da concentração de íons H^+ em água. Em geral, possuem um hidrogênio em sua composição para ser liberado na água.

Os ácidos podem ser divididos em algumas categorias, que veremos a seguir.

1. *Quanto à presença de oxigênio:* os ácidos que possuem, em sua estrutura, oxigênio ligado ao hidrogênio ionizável (aquele que vai se transformar em H^+ após a ionização) são os oxiácidos, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o ácido nítrico (HNO_3); os ácidos que não possuem oxigênio ligado ao hidrogênio ionizável são os hidrácidos, como o ácido cianídrico (HCN), o ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfídrico (H_2S).
2. *Quanto à força:* os ácidos podem ser divididos em fortes, aqueles que se dissociam completamente, como o ácido clorídrico (HCl) ou o ácido nítrico (HNO_3), e fracos, aqueles que ionizam menos de 5% do total de moléculas dissolvidas, como o ácido acético (CH_3COOH) e o ácido carbônico (H_2CO_3).
3. *Quanto ao número de hidrogênios ionizáveis:* monoácidos são aqueles que possuem apenas um hidrogênio ionizável, como o ácido clorídrico (HCl), o ácido hipofosforoso (H_3PO_2) e o ácido nítrico (HNO_3); diácidos são aqueles que possuem dois hidrogênios ionizáveis, como o ácido sulfídrico (H_2S) e o ácido fosforoso (H_3PO_3); triácidos são aqueles que possuem três hidrogênios ionizáveis, como o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o ácido bórico (H_3BO_3); e, finalmente, tetrácidos, que são aqueles que possuem quatro hidrogênios ionizáveis, como o ácido silícico (H_4SiO_4) e o pirofosfórico ($H_4P_2O_7$).

Você deve ter estranhado que alguns exemplos não tinham o mesmo número de hidrogênios que o descrito em sua classificação. Isso aconteceu porque nem todos os hidrogênios nas moléculas são ionizá-

veis. No caso dos oxiácidos, são ionizáveis apenas os hidrogênios que estão ligados a átomos de oxigênio. Por isso, é importante conhecer a estrutura de Lewis das substâncias.

Na **Figura 8.1**, temos as estruturas químicas das moléculas colocadas propositalmente neste texto para causar estranhamento ao aluno atento:

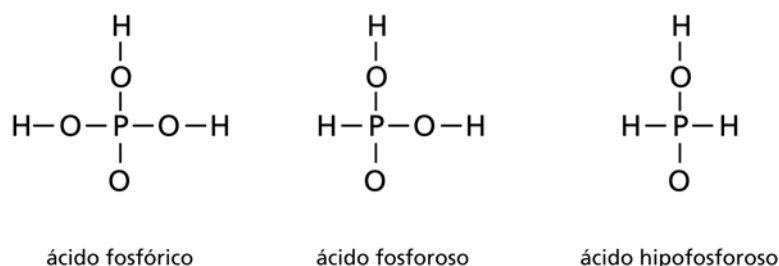


Figura 8.1: Representação das moléculas de ácido fosfórico, ácido fosforoso e ácido hipofosforoso, evidenciando as ligações entre o oxigênio e o hidrogênio ionizável.

Como pode ser observado na **Figura 8.1**, os hidrogênios ionizáveis são apenas os que estão ligados ao oxigênio.

Na **Figura 8.2**, a ionização do hidrogênio ligado ao oxigênio na molécula de ácido hipofosforoso está representada com a formação do ânion correspondente.

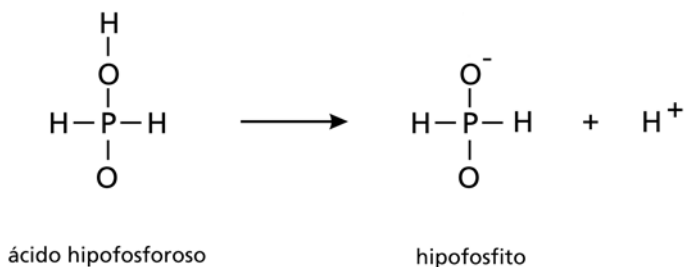


Figura 8.2: Representação da reação de ionização do ácido hipofosforoso.

4. *Quanto à volatilidade*: voláteis são aqueles ácidos que apresentam alta pressão de vapor, como o ácido clorídrico (HCl); fixos são aqueles que não são voláteis, como o ácido sulfúrico (H₂SO₄).

• **Exemplos de ácidos de Arrhenius**

a. *Ácido sulfúrico*: de fórmula H₂SO₄, é um ácido forte, e um dos mais usados no mundo, em parte porque foi um dos primeiros ácidos descobertos pelo homem, mais especificamente pelos alquimistas, que o conheciam como óleo de vitríolo, por ser obtido pelo aquecimento do minério vitríolo. Os alquimistas o usavam para decompor matéria orgânica e, assim, tentar separar os componentes da matéria e descobrir seus segredos, uma vez que é um ácido forte e reativo. Hoje, o ácido sulfúrico é utilizado na produção industrial de uma série de produtos, como adubos e fertilizantes agrícolas, plásticos, corantes, tintas e pigmentos, além de ser importante no refino do petróleo. O ácido sulfúrico é um dos componentes da chuva ácida. Os poluentes presentes na chuva ácida, principalmente o dióxido de enxofre, são produzidos pela queima de combustíveis fósseis e seus derivados, que em contato com o vapor de água da atmosfera forma ácido sulfúrico.

b. *Ácido clorídrico*: de fórmula HCl, é também um ácido forte, vendido em lojas de materiais de construção com o nome de ácido muriático, para a limpeza de pisos de concreto. É também usado na limpeza de superfícies metálicas antes da soldagem.

c. *Ácido cianídrico*: de fórmula HCN, é um ácido fraco, volátil. Foi um dos primeiros compostos usados como arma química nos campos de batalha da Primeira Guerra Mundial e nos campos de extermínio da Segunda Guerra Mundial.

Para fazer pão de queijo, usamos polvilho, obtido a partir de mandioca-brava ou da doce. O problema da mandioca-brava, em comparação à doce, é a presença de substâncias que liberam HCN, como uma estratégia de defesa da planta, pois é liberada somente quando a planta é danificada, seja pela mastigação de animais ou pela moagem. A toxicidade da mandioca-brava é um problema cuja solução já foi encontrada pelos índios brasileiros há muito tempo: após a moagem, a mandioca-brava deve ser deixada exposta ao sol até que o HCN formado evapore.



Nathalie Dulex

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/201190>

A toxicidade do HCN é devida à sua reatividade com a hemoglobina, uma vez que, em contato com o HCN, a hemoglobina não consegue mais capturar o oxigênio do ar, causando a asfixia celular e podendo levar à morte.



No filme *Amen* do cineasta grego Costa-Gravas, é discutida a criação da técnica de extermínio nos campos de concentração, utilizando o HCN estabilizado em um adsorvente (Zyklonr) que em contato com a água libera o HCN no ar. De quebra, Costa-Gravas aproveita para provocar a Igreja Católica por uma suposta omissão sobre esses acontecimentos. Se possível, assista, pois é um bom filme.



Fonte: <http://uaflibrary.us/moviebrowser/covers/custom/amen.jpg>

d. *Ácido nítrico*: de fórmula HNO_3 , é um ácido forte, usado para a confecção de explosivos, como o trinitrotolueno (o famoso TNT) e a nitroglicerina, além da aplicação na fabricação de adubos. A nitroglicerina é um explosivo líquido muito forte, mas seu uso era impraticável, uma vez que explodia ao mais leve toque (diz-se que poderia explodir com o simples bater de asas de uma mosca que o sobrevoasse). Mas Alfred Nobel, um químico sueco, desenvolveu uma técnica para estabilizar a nitroglicerina, que consistia basicamente em embebê-la em serragem, criando, assim, a dinamite. A dinamite fez a fortuna de Alfred, que consternado pela constatação do uso da dinamite na guerra, usou sua fortuna para criar o Prêmio Nobel da Paz.

Bases de Arrhenius

Bases de Arrhenius são substâncias que aumentam a concentração dos íons OH^- em água. Geralmente, as bases de Arrhenius são compostas por um metal ionizado associado com os íons OH^- , como o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Algumas bases de Arrhenius não possuem essa estrutura, e a mais importante delas é o gás amônia (NH_3). A amônia é considerada base de Arrhenius sem possuir em sua estrutura o íon OH^- , e isso acontece devido à sua interação com a água. Em solução, a amônia reage com a água formando hidróxido de amônio (NH_4OH), conforme representado na **Figura 8.3**. Note que o hidróxido de amônio só existe em solução aquosa; a tentativa de obter o hidróxido de amônio puro leva de volta à amônia e água.

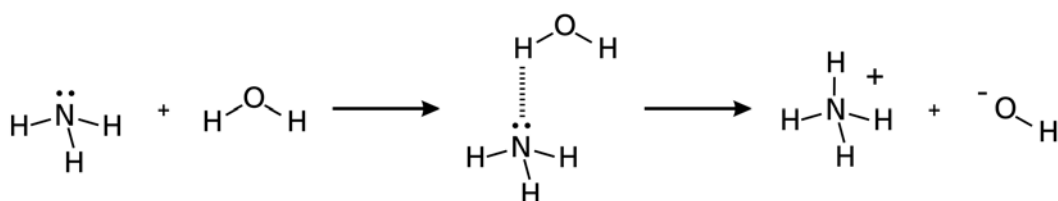


Figura 8.3: Representação da reação de ionização da amônia.

As bases de Arrhenius podem ser classificadas em diversas categorias, assim como os ácidos de Arrhenius.

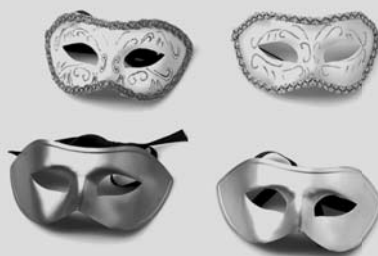
1. *Quanto à força:* bases dos metais da família IA e IIA são fortes, com exceção do hidróxido de berílio ($\text{Be}(\text{OH})_2$) e hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que são bases fracas. As bases dos demais metais e o hidróxido de amônio (NH_4OH) são todas fracas, sem exceção.
2. *Quanto ao número de hidroxilas (OH^-):* as bases são monobásicas quando liberam em água apenas um íon OH^- por molécula ionizada, como o NaOH ; são dibásicas quando liberam em água dois íons OH^- por molécula ionizada, como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$; e são tribásicas quando liberam em água três íons OH^- por molécula ionizada, como o $\text{Al}(\text{OH})_3$.
3. *Quanto à solubilidade:* as bases dos metais alcalinos e a amônia (NH_3) são solúveis. Bases dos metais alcalinos terrosos são parcialmente solúveis e as demais bases são insolúveis.

• Exemplos de bases de Arrhenius

a. *Hidróxido de sódio*: de fórmula NaOH , é uma base muito utilizada tanto industrialmente quanto no cotidiano, sob o pseudônimo de soda cáustica. Tem ampla utilização na indústria de vidro e de sabão. No dia a dia é utilizada para o desentupimento de pias, que na verdade trata-se da produção de sabão a partir da reação do NaOH com as gorduras que causam o entupimento. Nos laboratórios de pesquisa, é a base mais usada para acertar o pH dos meios reacionais. É um sólido branco, solúvel em água, com solubilização exotérmica.

b. *Hidróxido de amônio*: de fórmula NH_4OH , esta base é bastante utilizada na formulação de produtos de limpeza doméstica (amoníaco) e na fabricação de fertilizantes nitrogenados. A oxidação da amônia é uma rota importante para obtenção de ácido nítrico.

O hidróxido de amônio já foi utilizado na preparação de uma antiga brincadeira de carnaval conhecida como sangue do diabo. Em seu preparo, a uma solução de NH_4OH acrescentava-se fenolftaleína, um indicador de coloração vermelha intensa quando em meio básico. Ao passar por um desconhecido com roupa clara, os brincalhões atiravam a mistura de coloração vermelha e saíam correndo, deixando a vítima com a roupa manchada. Porém, com a secagem da mancha, a amônia evaporava, removendo o caráter básico da solução e fazendo com que a fenolftaleína ficasse transparente.



Vangelis Thomaidis

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/800683>

c. *Hidróxido de cálcio*: de fórmula $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esta base, também conhecida como cal apagada, é muito utilizada na construção civil como parte da argamassa para assentar tijolos. Também é utilizada na preparação da água de cal, que é usada para pintura com efeito impermeabilizante, devido à sua reação com o CO_2 do ar, que forma CaCO_3 , carbonato de cálcio, um sal insolúvel em água, e protege a casa da umidade. A reação é a seguinte: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Nomenclatura para Arrhenius

A nomenclatura de qualquer substância química tem uma intenção: que toda substância tenha um nome que permita identificar sua estrutura ou fórmula química e que não haja confusão com outras substâncias. Para a nomenclatura de moléculas orgânicas, há um número bastante grande de regras, devido à enorme variedade de substâncias existente. Para a nossa sorte, as regras para a nomenclatura de ácidos e bases de Arrhenius são em número muito menor.

Para a nomenclatura de ácidos, temos uma regra geral: todos os nomes começam com a palavra *ácido*, e uma separação geral, entre oxiácidos e hidrácidos. Oxiácidos têm a terminação *ico*, e hidrácidos têm a terminação *ídrico*. Por exemplo, HCl é o ácido *clorídrico* e HClO_3 é o ácido *clórico*.

Exemplos de hidrácidos:

HF – ácido fluorídrico HI – ácido iodídrico H_2S – ácido sulfídrico
 HBr – ácido bromídrico HCN – ácido cianídrico

Atente para o fato de que o H_2S não recebe o nome de ácido enxofídrico, mas sulfídrico, oriundo do nome em latim para o enxofre: *sulfur*. Para o HCN , que possui o grupo químico ciano, $\text{C}\equiv\text{N}$, e não um elemento químico ligado ao átomo de hidrogênio, damos o nome de cianídrico.

Para os oxiácidos, existe uma regra a mais. Há uma variação na estrutura das moléculas de acordo com o número de oxigênios. Por exemplo, tendo o cloro como átomo central, existem quatro moléculas possíveis de serem construídas: o HClO_4 , o HClO_3 , o HClO_2 e o HClO . Devido a essa variação na quantidade de oxigênios presentes na estrutura de ácidos com o mesmo elemento químico como átomo central, pensou-

se em um critério baseado no número de oxidação do átomo central de cada ácido. Porém, esse método exige que você saiba quais são as estruturas químicas possíveis para cada tipo de átomo central. Assim, vamos trabalhar com outra metodologia, que parte do princípio que você conhece a nomenclatura dos ácidos da **Tabela 8.1**:

Tabela 8.1: Nomenclatura dos principais ácidos

H_2CO_3 – ácido carbônico	H_2SO_4 – ácido sulfúrico
HClO_3 – ácido clórico	H_3PO_4 – ácido fosfórico
HNO_3 – ácido nítrico	H_3BO_3 – ácido bórico

Partindo desses ácidos, você consegue nomear os ácidos com mesmo elemento químico como átomo central, a partir da **Tabela 8.2**:

Tabela 8.2: Tabela de prefixos e sufixos para a nomenclatura de oxiácidos

Ácido ____ico	Ácido pertencente à Tabela 8.1
Ácido per____ico	Um átomo de oxigênio a mais em relação ao ácido ____ico
Ácido ____oso	Um átomo de oxigênio a menos em relação ao ácido ____ico
Ácido hipo____oso	Dois átomos de oxigênio a menos em relação ao ácido ____ico

Então, como exemplo, a nomenclatura dos ácidos HClO_4 , o HClO_3 , o HClO_2 e o HClO , ficaria assim:

HClO_3 – ácido clórico

HClO_4 – ácido perclórico

HClO_2 – ácido cloroso

HClO – ácido hipocloroso



Atente para o fato de que você não pode criar ácidos a partir desta regra. Existem, por exemplo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido sulfuroso (H_2SO_3). Porém, o ácido persulfúrico (H_2SO_5) ou o ácido hipossulfuroso (H_2SO_2) não existem.

Já a nomenclatura das bases tem sempre o prefixo “*hidróxido de*” seguido do nome do metal, ou do cátion, no caso do hidróxido de amônio (NH_4OH). Como exemplos, temos o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). O problema ocorre quando o metal que está ligado ao grupo hidróxido possui um número de oxidação variável, como o ferro, que possui as espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} . Nesse caso, pode-se usar dois tipos de nomenclatura, a Stock, proposta pelo químico alemão Alfred Stock, e a tradicional.

A nomenclatura Stock é mais direta, uma vez que basta colocar o número de oxidação em algarismos romanos após o nome do cátion. Por exemplo, hidróxido de ferro II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Já a nomenclatura tradicional coloca a terminação *ico* para o maior número de oxidação e a terminação *oso* para o menor número de oxidação, por exemplo, hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Dê o nome dos seguintes ácidos e bases:

- a) HClO_2 _____
- b) H_3PO_3 _____
- c) CuOH _____
- d) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ _____
- e) HNO_2 _____
- f) HCN _____
- g) H_2CO_3 _____
- h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ _____

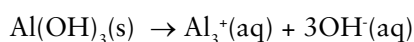
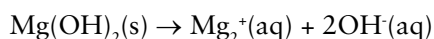
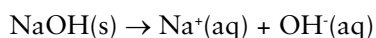
RESPOSTA COMENTADA

Ao consultar as **Tabelas 8.1 e 8.2**, você pôde verificar a dinâmica de nomear os ácidos e o número de oxidação dos metais de cada uma das bases. Veja a seguir o nome de cada ácido e base.

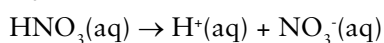
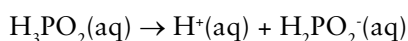
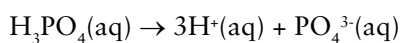
- a) ácido cloroso
- b) ácido fosforoso
- c) hidróxido de cobre I ou hidróxido cuproso
- d) hidróxido de cobre II ou hidróxido cúprico
- e) ácido nitroso
- f) ácido cianídrico
- g) ácido carbônico
- h) hidróxido de magnésio

REAÇÕES DE DISSOCIAÇÃO E IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES

Os ácidos e bases de Arrhenius, geralmente, são covalentes e iônicos, respectivamente. As reações de dissociação ocorrem para substâncias iônicas, e as reações de ionização, como o nome diz, ocorrem para substâncias que se ionizam, como as covalentes. Exemplos de reações de dissociação são:



Já as reações de ionização para ácidos de Arrhenius dizem respeito aos hidrogênios ionizáveis somente; muita atenção ao exemplo dado na **Tabela 8.2**. Exemplos de reações de ionização total são:



ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

2. Escreva as reações de ionização ou dissociação dos ácidos e bases a seguir:

- a) HClO_2
- b) H_3PO_3
- c) CuOH
- d) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- e) HNO_3
- f) H_2S
- g) H_2CO_3
- h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

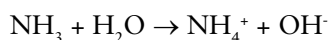
RESPOSTA COMENTADA

Lembre-se de verificar se há ácidos com hidrogênios não ionizáveis.

- a) $\text{HClO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_2^-(\text{aq})$
- b) $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_3^{2-}(\text{aq})$
- c) $\text{CuOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
- d) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
- e) $\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$
- f) $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$
- g) $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
- h) $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

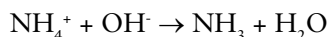
ÁCIDOS E BASES DE BRONSTED-LOWRY

Depois de Arrhenius propor a sua teoria para a classificação de ácidos e bases, Bronsted e Lowry propuseram, em trabalhos independentes, uma nova classificação ácido-base mais abrangente que a de Arrhenius, que dependia da presença de água. Segundo Bronsted e Lowry, seria ácida a substância que transferisse um próton (H^+) a outra substância. Nesse contexto, seria base a substância que recebesse esse próton (H^+). Como exemplo, veja a reação da amônia com a água:



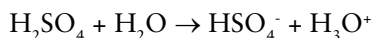
Aqui, o NH_3 é uma base de Bronsted-Lowry, pois recebe o próton da H_2O , que seria o ácido de Bronsted-Lowry.

Caso analisemos a mesma equação, porém, no sentido oposto, dos produtos para os reagentes, teremos:



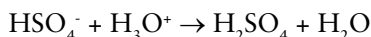
O ácido seria agora o íon NH_4^+ , e a base seria o ânion OH^- .

Outro exemplo é a reação entre ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água:



Nesse exemplo, o ácido sulfúrico é o ácido (doa próton) e a água seria uma base (ganha próton).

No sentido oposto, teríamos o ânion hidrogenossulfato (HSO_4^-) como base e o cátion hidrônio (H_3O^+) como ácido:



Johannes Nicolaus Bronsted foi um físico-químico holandês, falecido em 1947, que trabalhava com termodinâmica e se tornou conhecido pela proposta feita em 1923, concomitantemente à de T.W. Lowry, em que definia ácido e base de acordo com a tendência a ganhar ou perder prótons. Note que um íon H^+ é, na verdade, um próton!



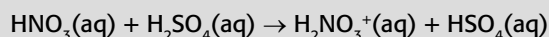
Fonte: <http://www.dec.ufcg.edu.br/biografias/JohbNico.html>

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

3. Em 1923, dois cientistas propuseram, separadamente, uma nova classificação ácido-base. O dinamarquês Bronsted e o inglês Lowry propuseram que as reações entre ácidos e bases envolvem a transferência de prótons (H^+). Algumas reações, estranhas do ponto de vista de Arrhenius, passaram a se tornar classificáveis como reação ácido-base:



Identifique o ácido e a base de Bronsted-Lowry nessa reação.

RESPOSTA COMENTADA

Na reação direta, o ácido de Bronsted-Lowry é o H_2SO_4 , que doou o próton para o HNO_3 , que é a base de Bronsted-Lowry, por ter recebido o próton. Na reação inversa, $H_2NO_3^+(aq) + HSO_4^-(aq) \rightarrow HNO_3(aq) + H_2SO_4(aq)$, o ácido de Bronsted-Lowry é o $H_2NO_3^+$, que doa próton para o HSO_4^- , que é a base de Bronsted-Lowry.

ÁCIDOS E BASES DE LEWIS

No mesmo ano em que Bronsted e Lowry fizeram suas propostas, Gilbert Lewis (o mesmo das estruturas) propôs outro método, mais abrangente, para classificar as substâncias em ácidos e bases. Segundo Lewis, ácido seria a espécie química capaz de receber um par de elétrons em uma reação, enquanto que base seria uma espécie química capaz de doar um par de elétrons em uma reação (esse tal Lewis tinha uma certa fixação por pares de elétrons). Como a teoria de Lewis não depende de um solvente específico, como a teoria de Arrhenius, ou de haver prótons envolvidos, como na teoria de Bronsted-Lowry, trata-se de uma teoria mais abrangente, podendo ser aplicada a quase todas as reações químicas. Note que a classificação segundo Lewis não destoa daquela proposta por Arrhenius ou Bronsted. Toda substância classificada como ácido ou base por Arrhenius continua sendo

ácido ou base segundo Bronsted, mas o contrário não é verdade. A água, por exemplo, não é nem ácido nem base segundo Arrhenius, mas pode ser um ácido ou uma base segundo Bronsted, dependendo da reação, como nos exemplos da seção “Ácidos e bases de Bronsted-Lowry”. A teoria de Lewis é ainda mais abrangente, contempla Arrhenius e Bronsted e vai mais além.

Um exemplo simples de reação ácido-base de Lewis já foi visto nesta aula: a formação do íon amônio a partir da incorporação do cátion H^+ (Figura 8.4).

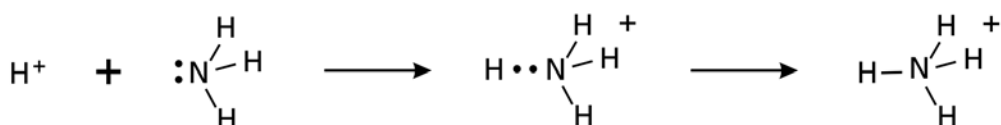


Figura 8.4: Reação ácido-base de Lewis, onde o H^+ é o ácido de Lewis por receber par de elétrons do nitrogênio da amônia, a base de Lewis.

Esse tipo de reação de Lewis, de ionização da amônia e de aminas pela reação ácido-base de Lewis entre o par de elétrons livres do nitrogênio e o íon H^+ , talvez seja o mais interessante deste tópico para entender mecanismos de formação e desnaturação de proteínas. É a partir de grupos NH_2 e NH pendent nas cadeias de aminoácidos da proteína que ocorre a ionização por reação ácido-base de Lewis com os íons H^+ .

Um resumo dos três modelos ácido-base vistos aqui está na **Tabela 8.3**:

Tabela 8.3: Resumo dos modelos ácido-base vistos neste módulo

Modelo	Ácido	Base
Arrhenius	aumenta $[H^+]$ na água	aumenta $[OH^-]$ na água
Bronsted-Lowry	doador de prótons (íons H^+)	receptor de prótons (íons H^+)
Lewis	receptor de par de elétrons	doador de par de elétrons

RELAÇÃO DA FORÇA DO ÁCIDO COM A ESTRUTURA

No começo da aula, dissemos que a solubilização de algumas substâncias em água tornava-a condutora de eletricidade; outras substâncias, pouco alteravam a condutividade; e outras, ainda, não influenciavam nesta propriedade quando dissolvidas. Às primeiras foi dado o nome de eletrólitos fortes; às segundas, o de eletrólitos fracos; e as demais foram chamadas de não eletrólitos.

Também adiantamos que a diferença entre os eletrólitos fortes ou fracos estava no grau de dissociação da molécula em água. Eletrólitos fortes estariam totalmente dissociados, e eletrólitos fracos estariam parcialmente dissociados; não eletrólitos não se dissociam. Quando o eletrólito é um ácido, falamos em ácido forte quando este se apresenta totalmente dissociado, ou ácido fraco quando este se apresenta parcialmente dissociado em solução aquosa.

Existem poucos ácidos fortes, e os principais são: ácidos clorídrico (HCl), bromídrico (HBr) e iodídrico (HI), perclórico (HClO₄), clórico (HClO₃), nítrico (HNO₃), sulfúrico (H₂SO₄) e trifluoroacético (CF₃COOH). Todos os demais são considerados ácidos fracos.

É possível prever a porcentagem de ionização para os ácidos fracos a partir da constante de ionização (K_a) característica de cada ácido fraco. Isso será feito em Química C, mas adianto que, quanto maior o K_a, mais forte é o ácido. Nos ácidos fortes, K_a tende a infinito. Por enquanto, vamos entender os fatores estruturais responsáveis pela força do ácido. Novamente, partimos da estrutura de Lewis e das ponderações acerca da eletronegatividade dos elementos e, principalmente, da atração eletrostática pelo próton (H⁺), para relacionar a estrutura com a propriedade.

De maneira bem simples e geral, para um ácido qualquer HX, quanto maior a força de atração entre o próton (H⁺) e o ânion (X⁻), mais fraco será o ácido, pois mais difícil será a separação das espécies. Por outro lado, quando a atração eletrostática entre o próton e o ânion for fraca, o ácido será forte, pois será mais fácil separar o próton do resto da molécula.

Tomemos como exemplo os ácidos formados pelos halogênios, HF, HCl, HBr e HI. Observe a posição dos elementos F, Cl, Br e I na tabela periódica. Desses ácidos, apenas o HF é considerado um ácido fraco; todos os outros são ácidos fortes. Qual é a grande diferença entre o flúor e os demais elementos? Todos possuem uma carga negativa, isso é uma semelhança.

Porém, o flúor, por ser um elemento do segundo período, é menor que o cloro (3º período), que é menor que o bromo (4º período), que é menor que o iodo (5º período). Pense nos elementos como bolinhas: o flúor seria a bolinha menor; o cloro, uma bolinha um pouco maior; o bromo, maior ainda, e o iodo seria a maior de todas (**Figura 8.5**). Se a carga é a mesma em todos mas o tamanho é diferente, então, a densidade de carga será diferente. Densidade de carga é a relação entre o número de cargas e o volume do íon.

Todos os halogênios se apresentam como ânions com uma carga negativa, mas essa carga negativa representa maior densidade de carga no caso do flúor, que tem menor tamanho. Quando passamos do flúor para o cloro, a carga permanece igual, mas o cloro é maior que o flúor, então, a densidade de carga será menor, a carga negativa estará espalhada por um volume maior, o volume do ânion cloreto. Dessa forma, na medida em que descemos na tabela periódica do flúor até o iodo, o volume do ânion vai aumentando e a densidade de carga vai diminuindo.

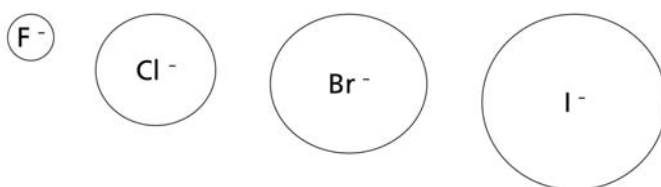


Figura 8.5: Comparação aproximada dos tamanhos dos ânions halogenetos.

Quanto maior a densidade de carga, maior a atração eletrostática entre o ânion e o próton, e mais fraco será o ácido, pois será mais difícil separar o próton do ânion. Por outro lado, quanto menor a densidade de carga, menor será a atração eletrostática entre o ânion e o próton, e mais forte será o ácido, pois será mais fácil separar o próton do ânion.

Assim, o ácido fluorídrico é o único ácido fraco desta série. Por ser pequeno, o ânion fluoreto possui maior densidade de carga, que vai atrair o próton (H^+) de maneira mais eficiente, sendo mais difícil separá-los. Os outros ânions desta série (Cl^- , Br^- e I^-), por serem maiores, terão menor densidade de carga e atração eletrostática fraca pelo H^+ , sendo mais fácil separar o H^+ do ânion.

Vejamos agora a série dos oxiácidos de cloro: perclórico, clórico, cloroso e hipocloroso. Sabemos que o perclórico e o clórico são ácidos fortes, enquanto o cloroso e o hipocloroso são ácidos fracos. Acrescento que o ácido hipocloroso ($K_a=3,0 \times 10^{-8}$) é mais fraco que o ácido cloroso ($K_a=1,1 \times 10^{-2}$). Para relacionarmos esses fatos com as estruturas das moléculas, precisamos, antes de mais nada, das estruturas de Lewis para as moléculas, que podem ser encontradas na **Figura 8.6**. Observe que todos os átomos de cloro e de oxigênio são tetraédricos.

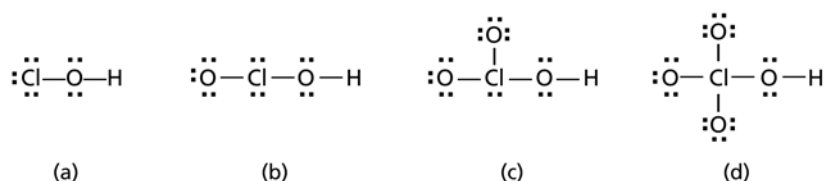


Figura 8.6: Estruturas de Lewis para os ácidos hipocloroso (a), cloroso (b), clórico (c) e perclórico (d).

O ácido hipocloroso é o mais fraco desta série. Logo, devemos supor que a atração eletrostática entre os átomos de hidrogênio e oxigênio neste ácido seja mais forte que em todos os outros da série. Isso faz supor uma maior densidade de carga negativa sobre o átomo de oxigênio ligado ao hidrogênio. Com efeito, a eletronegatividade do oxigênio (3,47) é maior que a do cloro (3,16) e muito maior que a do hidrogênio (2,1). Portanto, no ácido hipocloroso, o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, atraindo para si densidade de carga negativa de maneira muito eficiente, aumentando sua densidade de carga negativa, que vai atrair fortemente o próton (H^+), fazendo do HClO um ácido fraco.

No caso do ácido cloroso, $HClO_2$, temos dois átomos de oxigênio: um ligado ao cloro e ao hidrogênio, e outro ligado apenas ao cloro. Ambos os átomos de oxigênio vão atrair densidade eletrônica com a mesma eficiência, de modo que a densidade eletrônica disponível na molécula, agora, vai ser dividida entre dois átomos de oxigênio, diminuindo a densidade eletrônica de cada um deles. Diminuindo a densidade eletrônica, diminui a atração eletrostática entre o próton e o ânion clorito (ClO_2^-) e o ácido fica mais forte, pois é mais fácil separar o íon H^+ .

Para os ácidos clórico e perclórico, temos agora três e quatro átomos de oxigênio, respectivamente. Contudo, os ânions clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-) possuem apenas uma carga negativa, a exemplo dos ânions clorito e hipoclorito. Essa única carga negativa, no ácido clórico, está dividida sobre três átomos de oxigênio, e, no ácido perclórico, está dividida entre quatro átomos de oxigênio. Tanto em um caso como no outro, a densidade de carga sobre os átomos de oxigênio será muito pequena, resultando em fraca atração eletrostática entre o ânion e o próton, que é a condição para termos um ácido forte.

ATIVIDADE

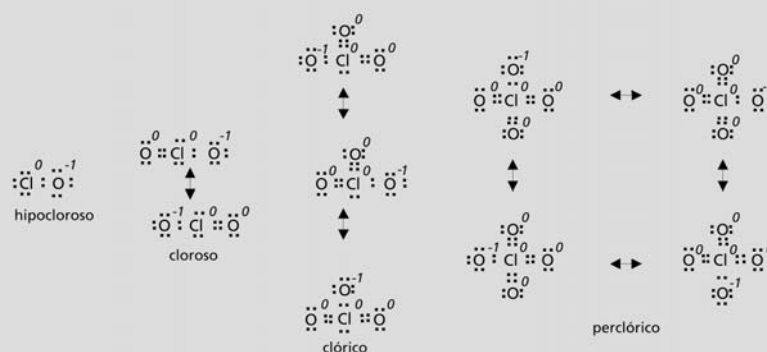


Atende ao Objetivo 4

4. Desenhe as estruturas de Lewis e as formas de ressonância possíveis para os ânions hipoclorito, clorito, clorato e perclorato. Calcule as cargas formais sobre todos os átomos em todos os casos.

RESPOSTA COMENTADA

As estruturas dos ânions, as formas de ressonância e as cargas formais são:

**CONCLUSÃO**

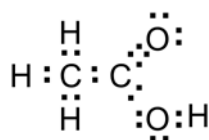
Podemos concluir que sistemas distintos podem ser usados para classificar os participantes das reações ácido-base. O objetivo final da classificação das substâncias em ácido ou base é prever como as substâncias reagirão entre si nas mais variadas situações. Nos casos das teorias abordadas nesta aula, são entre substâncias em ambientes aquosos (Arrhenius), entre substâncias que trocam o íon H^+ (Bronsted-Lowry) e entre substâncias que trocam pares de elétrons (Lewis).

ATIVIDADE FINAL**Atende aos Objetivos 1, 2 e 4**

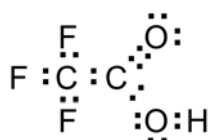
O ácido acético (CH_3COOH), conhecido como vinagre quando diluído entre 4 a 6% em água, é um ácido fraco. Já o análogo ácido trifluoroacético (CF_3COOH) é um ácido forte. Explique essa diferença.

RESPOSTA COMENTADA

Como sempre, a primeira coisa a fazer é desenhar as estruturas de Lewis:



ácido acético



ácido trifluoroacético

No caso do ácido acético, o oxigênio é o elemento mais eletronegativo que está presente. Desse modo, os átomos de oxigênio vão concentrar densidade de carga negativa. Embora a densidade de carga seja dividida entre dois átomos de oxigênio, ainda assim, a densidade de carga sobre os átomos de oxigênio será suficiente para garantir forte atração eletrostática pelo próton, característica de um ácido fraco.

No caso do ácido trifluoroacético, temos agora três átomos de flúor na molécula. O flúor é um elemento mais eletronegativo que o oxigênio, de modo que vai atrair densidade de carga negativa de maneira mais efetiva, reduzindo a densidade de carga negativa sobre os átomos de oxigênio, diminuindo, assim, a atração eletrostática pelo próton, criando um ácido forte.

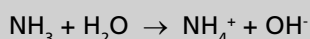
RESUMO

Existem diversos sistemas de classificação das substâncias em ácidos e bases. Estudamos três desses sistemas: Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis.

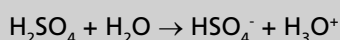
Segundo Arrhenius, ácidos são substâncias que em solução aquosa liberam o íon H^+ , enquanto as bases liberam hidroxilas (OH^-). A classificação de Arrhenius só se aplica a soluções aquosas.

Para Bronsted e Lowry, a classificação ácido-base prescinde da água como solvente; aliás, prescinde do próprio solvente, pois não se fala mais em liberar H^+ ou OH^- . O importante, agora, é observar se houve transferência de prótons (H^+) entre as espécies que participam de uma reação química específica. Sempre que

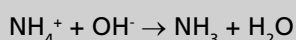
for observada essa transferência, a espécie doadora de próton será o ácido, e a espécie que recebeu o próton será a base. Note que uma mesma substância pode ser classificada como ácido em uma reação e como base em uma outra reação qualquer. A água, por exemplo, pode ser um ácido (doador de próton) na reação:



Ou uma base (receptora de prótons), na reação:



Segundo essa classificação, a hidroxila (OH^-) não caracteriza mais uma base, embora possa se comportar como uma base, receptora de prótons, como no exemplo:



Lewis propôs uma classificação ácido-base que, a exemplo de Bronsted-Lowry, também depende do comportamento das substâncias em uma reação química específica, porém, agora, o importante é observar o que ocorreu com os pares de elétrons: bases doam pares de elétrons e ácidos recebem pares de elétrons.

LEITURA RECOMENDADA

CHAGAS, A. P. Teorias ácido-base do século XX. *Química nova na escola*, São Paulo, n. 9, p. 28-30, 1999. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/historia.pdf>>. Acesso em: 31 ago. 2009.

Fatores que influenciam na acidez e basicidade de compostos orgânicos

Luís Passoni

AULA 9

Meta da aula

Compreender como a composição química e a forma estrutural das moléculas influenciam na acidez.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. realizar cálculos utilizando as definições de K_w e K_a ;
2. relacionar entre si as grandezas K_a , K_b e pK_a ;
3. identificar como os vários fatores influenciam na acidez dos compostos.

INTRODUÇÃO

Talvez esta seja a primeira vez que falamos em compostos orgânicos. Pelo menos, é a primeira vez que nos referimos aos compostos formados por átomos de carbono como compostos orgânicos.

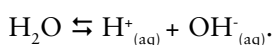
O costume de classificar compostos de carbono como *orgânicos* remonta à época em que esses compostos eram obtidos a partir de organismos vivos, animais ou vegetais. Por exemplo, o ácido fórmico foi obtido pela primeira vez por destilação de formigas e o ácido acético pela destilação de vinagre. O vinagre, por sua vez, era obtido pela fermentação acética de suco de frutas. Somente em 1828, um composto orgânico, a ureia, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, foi sintetizada em laboratório, e o produto foi demonstrado ser idêntico ao natural, obtido pela destilação da urina. Contudo, a denominação “orgânico” para compostos de carbono manteve-se, por tradição, e porque, de fato, todos os organismos vivos conhecidos em nosso planeta são baseados em compostos de carbono. Nesta aula, vamos estudar como as ligações químicas e a estrutura das moléculas orgânicas influenciam nas características ácido-base desses compostos. Compreender a acidez e a basicidade dos compostos orgânicos é fundamental para entender, por exemplo, sua reatividade.

Vamos começar discutindo a força dos ácidos, para embasar nossa discussão.

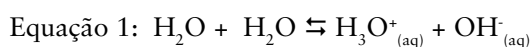
MEDINDO A FORÇA DOS ÁCIDOS

Quando realizamos uma medição qualquer, sempre estamos fazendo uma comparação contra um padrão. O metro, por exemplo, é uma barrinha de metal guardada em um museu da França. Com a acidez e a basicidade não é diferente. Estabelecemos como padrão a **ÁGUA PURA**.

A água, H_2O , é considerada neutra. Nem ácida nem básica. Ou melhor, é considerada anfótera, pois pode tanto assumir caráter ácido como básico. A água apresenta um comportamento chamado de equilíbrio de autoionização, que poderia ser descrito pela equação:



Porém, a espécie H^+ não existe isolada em solução aquosa, mas é encontrada ligada à uma molécula de água, sob a forma do íon hidrônio (H_3O^+). Portanto, o equilíbrio de auto ionização da água é melhor descrito pela Equação 1.



O índice subscrito (aq) indica que as espécies encontram-se em solução aquosa. As setas indicam que tanto acontece de duas moléculas

ÁGUA PURA

O termo “água pura” se refere à água da qual foram eliminados todos os sais minerais, gases e quaisquer outros compostos encontrados na água potável. Produzir e estocar água pura não é um procedimento trivial.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1102261>

de água reagirem para formar as espécies H_3O^+ e OH^- , quanto de essas espécies reagirem para formar duas moléculas de água.

Dizemos que as reações no sentido direto ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$) e inverso ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) estão em equilíbrio quando as velocidades das duas reações são idênticas, de modo que as concentrações das espécies H_3O^+ e OH^- permanecem constantes.

O equilíbrio estabelecido é dinâmico, uma vez que as duas reações ocorrem a todo instante. Como as concentrações de H_3O^+ e de OH^- permanecem constantes, podemos escrever uma equação para a constante de equilíbrio da autoionização da água:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}, \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

Essa expressão é lida da seguinte forma:

“A constante de autoionização da água (K_w) é igual ao produto da concentração do íon hidrônio multiplicado pela concentração do íon hidróxido ($[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$) que, por sua vez, é igual a um vezes dez elevado a menos quatorze (1×10^{-14}), quando a temperatura for 25°C .”

Nessa equação, o termo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ indica a concentração da espécie H_3O^+ , e o termo $[\text{OH}^-]$ indica a concentração da espécie OH^- . Para a água pura a 25°C , $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Note que, em outras temperaturas, mesmo para a água pura, as concentrações das espécies H_3O^+ e OH^- , embora permaneçam iguais entre si, terão valor diferente de 1×10^{-7} . E o K_w , por consequência, terá valor diferente de 1×10^{-14} . Na água de torneira, rios, fontes, lagos e do mar, a presença de íons e outras espécies altera as concentrações de H_3O^+ e OH^- . Porém, quando uma espécie aumenta, a outra diminui, de modo que, a 25°C , a constante de ionização da água é $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$, sempre.

ATIVIDADE



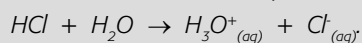
Atende ao Objetivo 1

1. Em um litro de água pura a 25°C, adicionou-se $9,11 \times 10^{-4}$ g de ácido clorídrico (HCl). Quais as concentrações das espécies H^+ e OH^- antes e após a adição do ácido clorídrico?

RESPOSTA COMENTADA

Antes da adição de ácido clorídrico, é trivial, para a água pura a 25°C, as concentrações de hidrônio e hidróxido são iguais a 1×10^{-7} mol/L ($[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ mol/L).

O ácido clorídrico é um ácido forte. Portanto, estará completamente dissociado em água (ver Aula 7). A equação de dissociação em água do ácido clorídrico poderia ser escrita como: $HCl \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$. Mas como a espécie H^+ não existe em solução aquosa, é mais correto escrever a equação de ionização do HCl como sendo:



De qualquer forma, a equação balanceada indica que, para cada mol de ácido clorídrico dissolvido em água, é gerado um mol de H_3O^+ . Só precisamos saber quantos mols de HCl foram adicionados ao litro de água pura.

Na tabela periódica, encontramos as massas atômicas do hidrogênio e do cloro, e com elas calculamos a massa molecular do HCl, que é 36,46 g/mol. Montando uma regrinha de três, calculamos quantos moles de HCl existem nas $9,11 \times 10^{-4}$ g de HCl adicionadas à água:

$$36,46\text{g} \quad - \quad 1\text{mol de HCl}$$

$$9,11 \times 10^{-4}\text{ g} \quad - \quad x\text{mol de HCl}$$

$$x = 2,50 \times 10^{-5}\text{ mol de HCl}$$

Descobrimos que adicionamos $2,50 \times 10^{-5}$ mols de HCl em 1 litro de água, o que equivale a adicionar $2,50 \times 10^{-5}$ mols de H_3O^+ em 1 L de água. Lembrando que a água pura já continha 1×10^{-7} mol/L de H_3O^+ , chegamos à conclusão que a concentração de H_3O^+ , após a adição do HCl, será $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,51 \times 10^{-5}$ mol/L.

Para encontrar a concentração de íons hidróxido após a adição do HCl, devemos lembrar que $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$, sempre que tivermos água a 25°C. Substituindo o valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ por $2,51 \times 10^{-5}$ mol/L, temos que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$2,51 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / 2,51 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 3,98 \times 10^{-10}\text{ mol/L}.$$

Outro aspecto muito curioso da autoionização da água é que, na reação direta $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$, uma molécula de água atua como ácido e a outra molécula como base. Uma molécula de água doou um próton para a outra, pela definição de ácido e base de Bronsted-Lowry ou um átomo de hidrogênio de uma molécula de água recebeu um par de elétrons do átomo de oxigênio da outra molécula, segundo a definição ácido-base de Lewis. Para a reação inversa $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, está claro que a espécie H_3O^+ é um ácido e que o OH^- é uma base. Chamamos a espécie H_3O^+ de ácido conjugado da molécula de água que funcionou como base na reação direta, e chamamos a espécie OH^- de base conjugada da molécula de água que funcionou como ácido na reação direta.

Na **Figura 9.1** reescrevemos a equação para essa reação, evidenciando os pares de elétrons e as espécies ácido-base conjugado e base-ácido conjugado.

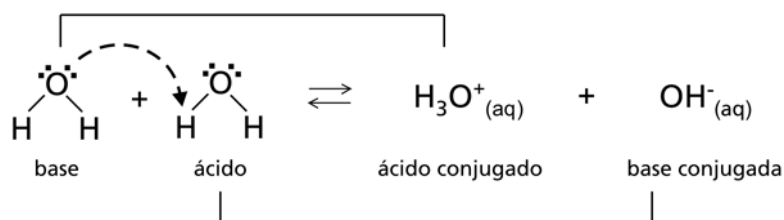
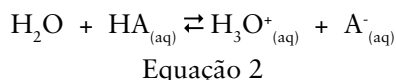


Figura 9.1: Espécies ácidas e básicas na autoionização da água.

Para um ácido qualquer HA, também podemos escrever um equilíbrio de ionização em água, mostrado na Equação 2. Note que, neste caso, a água vai atuar como base, e o H_3O^+ será seu ácido conjugado. O HA é o ácido, e a espécie A^- , sua base conjugada.



No caso da Equação 2, também podemos escrever uma expressão matemática para a constante de equilíbrio. Por tratar-se de um ácido, chamamos esta constante de K_a , de modo a ficar claro para todos os químicos que se trata da constante de ionização de um ácido. No caso hipotético da Equação 2, teríamos a expressão da constante de ionização como sendo $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$. Quanto mais forte o ácido, mais o equilíbrio da reação representada na Equação 2 desloca-se para a direita. Com isso, aumenta o valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e de $[\text{A}^-]$ e diminui o valor de $[\text{HA}]$, de modo que o valor de K_a se eleva quando há o aumento da força de um ácido.

Normalmente, o valor de K_a é dado em potência de 10. Na **Tabela 9.1**, são apresentados os valores de K_a para alguns ácidos orgânicos.

Tabela 9.1: Valor de K_a para algumas substâncias

ácido	K_a	ácido	K_a
Acético (CH_3COOH)	$1,8 \times 10^{-5}$	Cianídrico (HCN)	$4,9 \times 10^{-10}$
Fórmico (COOH)	$1,8 \times 10^{-4}$	Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	$1,3 \times 10^{-10}$

ATIVIDADE

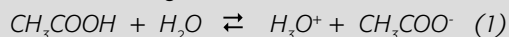


Atende ao Objetivo 1

2. Em um balão volumétrico de 1 L, adicionou-se 1 mol de ácido acético e completou-se o volume para 1 L com água destilada. Em outro balão volumétrico, adicionou-se 1 mol de ácido fórmico e completou-se o volume para 1 L com água destilada. Qual a concentração de H_3O^+ em cada caso? Qual dos dois ácidos é mais forte? Organize os ácidos da **Tabela 9.1** em ordem crescente de força ácida.

RESPOSTA COMENTADA

O enunciado do problema omitiu a temperatura da solução. Sempre que não for especificada, consideramos a temperatura $T = 25^\circ C$. Para o ácido acético, podemos escrever a seguinte equação de ionização em água:



$$\text{De modo que } K_a = [H_3O^+][CH_3COO^-] / [CH_3COOH] \quad (2)$$

Da **Tabela 9.1** sabemos que, para o ácido acético, $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, substituindo o valor do K_a na Equação 2 temos que:

$$1,8 \times 10^{-5} = [H_3O^+][CH_3COO^-] / [CH_3COOH] \quad (3)$$

Da Equação 1 aprendemos que para cada mol de ácido acético que se ioniza, é gerado um mol de hidrônio (H_3O^+) e um mol de acetato (CH_3COO^-). Portanto, as quantidades de hidrônio e acetato são iguais. Então, $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$ e a Equação 3 pode ser reescrita como:

$$1,8 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ ou } 1,8 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (4)$$

Ainda da Equação 1 percebemos que, para cada mol de hidrônio gerado, um mol de ácido acético é consumido. Se, no princípio, tínhamos 1 mol de ácido acético em um litro de água ($[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 \text{ mol/L}$), no equilíbrio teremos 1 mol menos a quantidade que foi ionizada.

Digamos que uma quantidade X de ácido acético tenha sido ionizada. A concentração restante de ácido acético na solução será $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 - X \text{ mol/L}$. E a concentração de hidrônio que surgiu será $[\text{H}_3\text{O}^+] = X \text{ mol/L}$. Substituindo esses valores na Equação 4 temos:

$$1,8 \times 10^{-5} = (X)^2 / (1 - X) \text{ ou } x^2 - 1,8 \times 10^{-5}X + 1,8 \times 10^{-5} = 0 \quad (5)$$

A Equação 5 é uma clássica equação do segundo grau. Resolvendo-a, temos dois valores possíveis para X . Porém, uma vez que uma concentração negativa não faz sentido, ficamos com o valor $X = 0,0042$.

Lembramos que a água já tinha $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ de hidrônio. Mas esse valor é desprezível quando comparado com 0,0042. Portanto, numa solução 1 mol/L de ácido acético, a 25°C , a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0042 \text{ mol/L}$. Para o ácido fórmico, fazemos as mesmas contas. Mas agora $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ e a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,013 \text{ mol/L}$.

Concluimos que 1 mol de ácido acético em 1 litro de água gera 0,0042 mol de hidrônio; enquanto que 1 mol de ácido fórmico em 1 litro de água gera 0,013 mol de hidrônio. Portanto, o ácido fórmico é mais forte que o ácido acético.

Da resposta anterior, percebemos que quanto maior o K_a , mais forte é o ácido. Portanto, ordenar os ácidos da **Tabela 9.1** em ordem crescente de força ácida é o mesmo que ordená-los em ordem crescente de K_a :

Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) < Cianídrico (HCN) < Acético (CH_3COOH) < Fórmico (COOH).

Para toda e qualquer reação química podemos escrever uma constante de equilíbrio K , obtida pela multiplicação das concentrações dos produtos, dividida pela multiplicação das concentrações dos reagentes. Essa relação será válida quando as reações direta e inversa estiverem em equilíbrio, ou seja, com a mesma velocidade, de modo que as concentrações dos reagentes e dos produtos permaneçam constante. As expressões completas para a constante de equilíbrio nas Equações 1 e 2 seriam então:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]} \quad \text{e} \quad K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]}$$

Porém, em ambos os casos, a água é o solvente. Portanto, admite-se que a concentração da água seja muito maior que a das outras espécies envolvidas. Justamente por ser muito maior, permanece praticamente constante, independente da reação, de modo que o valor de $[H_2O]$ é incorporado ao valor da própria constante:

$$[H_2O] K = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{e} \quad [H_2O] K = [H_3O^+][A^-] / [HA]$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{e} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Para não ter que trabalhar com potência de 10, o pessoal inventou uma outra grandeza, o pK_a , definido como $pK_a = -\log K_a$. Nessa nova escala, a situação se inverte: quanto mais forte o ácido, menor o pK_a . Para o ácido acético, $pK_a = 4,76$. A importância maior da escala de pK_a é poder comparar as forças ácidas relativas, mesmo entre substâncias normalmente classificadas como bases. Isso é importante, pois uma substância normalmente tida como um ácido pode reagir como uma base, quando em presença de um ácido ainda mais forte que ela.

Para usar a escala de pK_a na comparação da força ácida entre duas bases, usamos um pequeno truque. Veja o caso de uma base qualquer B que reaja com a água segundo a equação $B_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ (Eq.3). Podemos escrever uma expressão para a constante de equilíbrio, que nesse caso seria chamada de K_b , de modo que $K_b = ([BH^+][OH^-])/[B]$. Acontece que BH^+ é o ácido conjugado da base B, de modo que podemos escrever uma reação de ionização para esse ácido, que seria: $BH^+_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + B_{(aq)}$ (Eq.4). Para esse ácido, a expressão da constante de equilíbrio seria $K_a = ([H_3O^+][B])/[BH^+]$. Multiplicando o K_b dessa base pelo K_a do seu ácido conjugado, temos:

$$K_a K_b = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Portanto, para um par base-ácido conjugado, ou ácido-base conjugada, $K_a K_b = K_w$, ou $K_a = K_w / K_b$, quanto maior o valor de K_b , menor o valor de K_a do ácido conjugado. Em outras palavras, quanto mais forte a base, mais fraco o ácido conjugado e vice-versa. Assim, acidez e basicidade são como duas faces da mesma moeda: no caso de uma substância que se comporte como base, utilizamos o valor do pK_a do seu ácido conjugado na comparação da força ácida relativa pela escala de pK_a .

ATIVIDADE

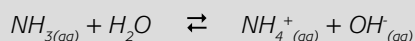


Atende ao Objetivo 2

3. A amônia, NH_3 , é um gás. Quando dissolvido em água, esse gás reage para formar o hidróxido de amônio. Para uma solução aquosa de amônia em equilíbrio, foram determinadas as seguintes concentrações: $NH_3 = 0,1$ mol/L; $NH_4^+ = 1,32 \times 10^{-3}$ mol/L e $OH^- = 1,32 \times 10^{-3}$ mol/L. Qual o pK_a para a amônia?

RESPOSTA COMENTADA

O primeiro passo é escrever a equação que representa essa reação:



Note a semelhança dessa equação com a Equação 2. Como a amônia é uma base, os dados do problema nos permitem calcular o K_b para a amônia:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Assim, substituindo os valores fornecidos temos:

$$K_b = \frac{[0,00132][0,00132]}{[0,1]}$$

Logo, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$. Como $K_a = K_w/K_b$, então, para a amônia, temos que:

$K_a = 1 \times 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5}$, logo, $K_a = 5,55 \times 10^{-10}$ e $pK_a = -\log K_a = 9,2$.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

4. Em uma tabela, um aluno encontrou os seguintes valores para as constantes de ionização em água dos compostos:

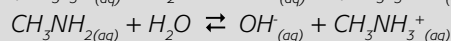
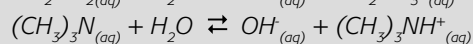
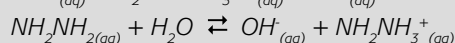
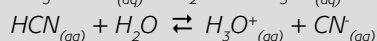
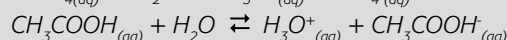
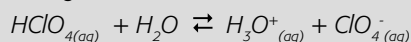
ácido perclórico (HClO_4)	$K_a = 1 \times 10^{10}$
ácido cianídrico (HCN)	$K_a = 4,9 \times 10^{-10}$
ácido acético (CH_3COOH)	$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$
hidrazina (NH_2NH_2)	$K_b = 1,7 \times 10^{-6}$
metilamina (CH_3NH_2)	$K_b = 4,5 \times 10^{-4}$
trimetilamina ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)	$K_b = 6,3 \times 10^{-5}$

Ordene os compostos em ordem decrescente de acidez e escreva a equação de ionização em água para cada um deles.

RESPOSTA COMENTADA

Para colocarmos na ordem decrescente de acidez, vamos utilizar o pK_a dos compostos. Note que, para hidrazina, metilamina e trimetilamina, foi fornecido o valor de K_b . Precisamos convertê-lo para K_a do ácido conjugado, segundo $K_a = K_w/K_b$. Para encontrar o pK , fazemos $pK_a = -\log K_a$. Quanto menor o pK , maior a acidez. Portanto, a ordem decrescente de acidez (do mais ácido para o menos ácido) seria: $HClO_4$ $pK_a = -10$; CH_3COOH $pK_a = 4,75$; NH_2NH_2 $pK_a = 8,23$; HCN $pK_a = 9,31$; $(CH_3)_3N$ $pK_a = 9,81$; CH_3NH_2 $pK_a = 10,66$.

Em água, teríamos as reações:



FATORES QUE INFLUENCIAM A ACIDEZ E A BASICIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Solvente

Finalmente, vamos começar a discutir os fatores que influenciam a acidez das substâncias. Iniciaremos pelo solvente.

Até o momento, as discussões se referiam à água como solvente. De fato, a água é o solvente mais comum em um laboratório, e praticamente o único na natureza. Mas outros sistemas de solvente podem ser usados. Depois da água, outros solventes comuns em laboratório são o metanol, etanol, piridina, hexano e acetona, entre outros. Independente do solvente, a acidez pode ser entendida da mesma forma: geração de íons H^+ em solução; transferência de íons H^+ para outra substância; ou recepção de par de elétrons, dependendo da definição.

A diferença, agora, é que o solvente vai exercer uma atração sobre os prótons diferente daquela exercida pela água, de modo que a força do ácido, entendida como a capacidade de se ionizar em solução, vai ser alterada. De modo geral, um solvente mais ácido que a água, como o metanol, vai diminuir a força dos ácidos.

Um solvente mais básico, como a piridina, vai aumentar a força dos ácidos. Esse efeito é fácil de entender. Considere que o ácido, ao se ionizar, gera um próton, H^+ , e um ânion, digamos A^- . Um solvente mais básico que a água terá maior atração pelo próton, facilitando a ionização do ácido. Por outro lado, um solvente mais ácido que a água vai apresentar a tendência de ele próprio liberar prótons, competindo com a substância dissolvida pelos sítios que poderiam absorver esse próton, dificultando a ionização ácida daquela substância.

A polaridade do solvente também vai influenciar a força do ácido dissolvido. Solventes apolares, como o hexano, tendem a diminuir a força dos ácidos. Mais uma vez, o fenômeno principal é a afinidade do próton liberado pelo ácido com o solvente. Íons carregados, tanto positiva como negativamente, interagem melhor com solventes polares.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

5. Dentre os pares de solventes listados a seguir, indique aquele no qual um ácido qualquer HA será mais ácido. Justifique a escolha:

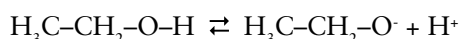
a) água e etanol; b) água e piridina; c) metanol e hexano.

RESPOSTA COMENTADA

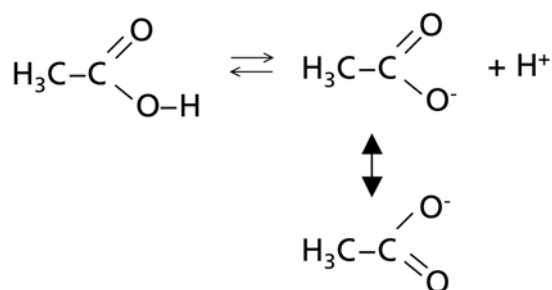
- a) Água, pois é mais polar que o etanol.
- b) Piridina, pois é mais básica que a água.
- c) Metanol é mais polar que o hexano.

Ressonância

Ressonância é um termo que você já conhece. Vimos isso quando estudamos as estruturas de Lewis. Trata-se de pequenas modificações nas ligações que não alteram a estrutura e a identidade da molécula. No caso, será favorecida a forma da molécula, ionizada ou não, que apresente estabilização por ressonância. O efeito da ressonância fica evidente quando comparamos a acidez de álcoois e de ácidos carboxílicos, como etanol e ácido acético, por exemplo. O pK_a do etanol é 16, enquanto o pK_a do ácido acético é 4,75. A equação para a reação de ionização do etanol, omitido o solvente, seria:



Não é observada nenhuma estrutura de ressonância, nem para a forma ionizada, à direita, nem para a forma não ionizada, à esquerda. Desse modo, o equilíbrio de ionização do etanol não é influenciado nem positiva nem negativamente pelo efeito de ressonância. Já para o ácido acético, temos a seguinte equação para a ionização, omitindo o solvente:

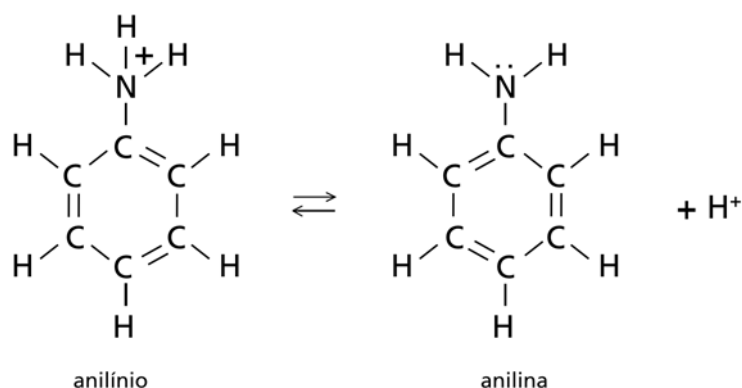


O ânion acetato, H_3CCOO^- , formado na ionização do ácido acético possui duas formas de ressonância, as quais estabilizam esse ânion, contribuindo para deslocar o equilíbrio para a direita.

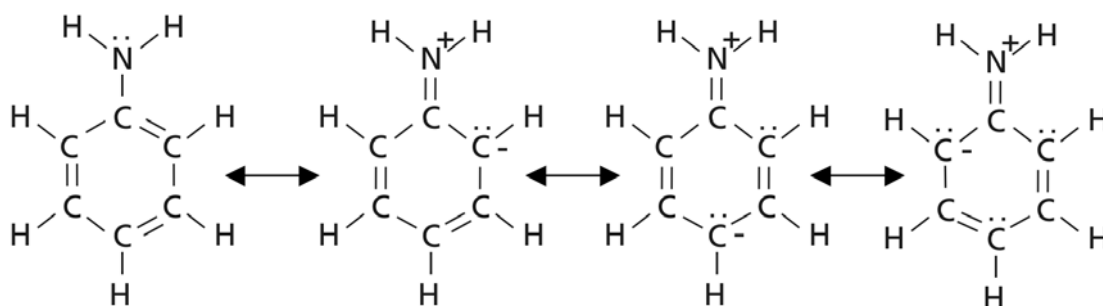
No caso das aminas, por exemplo, aminas com cadeias carbônicas lineares, que não possuem estruturas de ressonância, como a metilamina (CH_3NH_2) ou etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), possuem $pK_a \approx 10$, típico de bases, enquanto a anilina possui $pK_a = 4,63$, mais próximo ao pK_a de ácidos.

A anilina, a metilamina e a etilamina atuam como base em presença de água. Os valores de pK_a citados referem-se aos ácidos conjugados metilamônio (CH_3NH_3^+), etilamônio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$) e anilínio, respectivamente.

Para os cátions metilamônio e etilamônio não há estruturas de ressonância, nem para a forma iônica, CH_3NH_3^+ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, nem para a forma não ionizada CH_3NH_2 e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. Já para o anilínio, existem quatro formas de ressonância que estabilizam a forma anilina. A equação da reação de liberação do próton pelo anilínio seria:



E as estruturas de ressonância da anilina seriam:

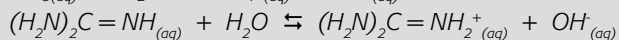
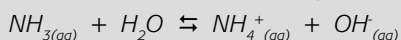


ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 3**

6. O pK_a da amônia (NH_3) é 9,2, enquanto o pK_a da guanidina ($(H_2N)_2C=NH$) é 13,4. Explique a diferença.

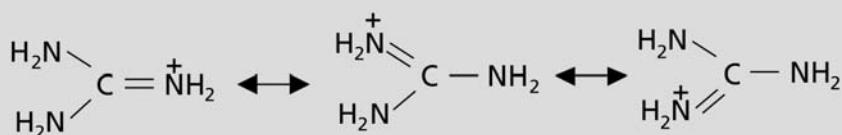
RESPOSTA COMENTADA

As reações de ionização em água dos compostos são:



Ambas são bases. Portanto, o valor de pK_a se refere aos ácidos conjugados NH_4^+ e $(H_2N)_2C=NH_2^+$. Quanto menor o valor de pK_a , mais ácida é a espécie. Portanto, o NH_4^+ é mais ácido que o $(H_2N)_2C=NH_2^+$. Ou seja, o amônio doa o próton com mais facilidade que a guanidina.

As estruturas de Lewis dos compostos deixam claro que $(H_2N)_2C=NH_2^+$ possui três formas de ressonância que ajudam a estabilizar a molécula. Enquanto o amônio não possui nenhuma forma de ressonância. A estrutura de Lewis para o íon amônio pode ser encontrada na Aula 3.

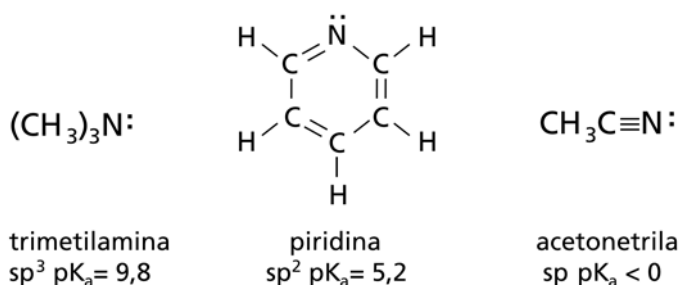


Hibridização de orbitais

A formação de ligações duplas ou triplas pode alterar a acidez dos compostos. Pares de elétrons presentes em átomos de oxigênio ou nitrogênio que participam de ligações duplas ou triplas tornam-se menos disponíveis para atrair prótons, aumentando a acidez segundo a definição de Lewis. Isso faz com que átomos de oxigênio em cetonas sejam mais ácidos que em éteres. Bem como ajuda a explicar a acidez de ácidos carboxílicos.

Esse efeito também é notado em aminas. Observe o caso da série trimetilamina, piridina e acetonitrila. Os orbitais do nitrogênio na trimetilamina possuem hibridização sp^3 e $pK_a = 9,8$. No caso da piridina, a hibridização é sp^2 , e o $pK_a = 5,2$. Para a acetonitrila, a hibridização dos orbitais do nitrogênio é sp , e o $pK_a < 0$, indicando forte acidez.

Note que, conforme aumenta a característica 's' no orbital híbrido, mais ácido é o composto. A explicação para esse fenômeno é que os elétrons dos orbitais s seriam mais fortemente atraídos pelo núcleo do átomo que os elétrons dos orbitais p. Quando ocorre a hibridização, o orbital híbrido resultante carrega as características dos orbitais que o formaram, que se manifestam no novo orbital híbrido. No caso do orbital sp^3 , estamos combinando um orbital s com três orbitais p. É como se o orbital híbrido resultante tivesse 75% de caráter p e 25% de caráter s. No caso do orbital sp , estamos combinando um orbital s com um orbital p, de modo que o orbital sp possui 50% de caráter s e 50% de caráter p. Esse aumento no caráter s quando se vai do orbital sp^3 ao orbital sp , passando pelo orbital sp^2 , é que seria responsável pela maior atração do núcleo do átomo pelos elétrons, tornando-os indisponíveis.



Efeito indutivo

Já discutimos brevemente esse efeito na Aula 8. Voltamos agora com mais um pouco. Trata-se da capacidade de alguns elementos, notadamente os elementos F; Cl; Br; I; N e O, de retirar densidade eletrônica da molécula, atraindo-a para si. Na maioria das vezes, esse efeito indutivo aumenta a força do ácido, elevando o K_a e diminuindo o pK_a . O principal motivo pelo qual esses elementos diminuem a densidade eletrônica disponível na molécula é sua eletronegatividade. Logo, é de se esperar que, quanto maior a eletronegatividade do elemento, maior será o efeito indutivo. Isso fica evidente quando comparamos a série de ácidos acético, iodoacético, cloroacético e fluoroacético, mostrados na **Figura 9.2**.

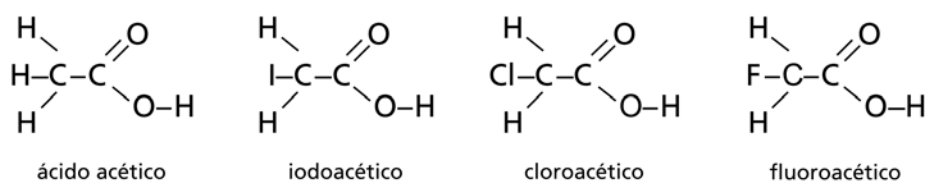


Figura 9.2: Estrutura dos ácidos acético e seus análogos.

O pK_a do ácido acético é 4,8. A substituição de um átomo de hidrogênio por iodo reduz o pK_a para 3,9. Se o átomo de hidrogênio for substituído por cloro, o pK_a é reduzido para 2,8, e o pK_a para o ácido fluoroacético é de 2,7. A acidez do ácido acético aumenta progressivamente quando um átomo de hidrogênio é substituído por um átomo de iodo, cloro ou flúor, nessa ordem.

A relação da força do ácido com a eletronegatividade do substituinte fica clara quando comparamos as eletronegatividades dos elementos em questão. A eletronegatividade do hidrogênio é 2,1, a do iodo é 2,66, a do cloro é 3,16 e a do fluor é 4,00.

Quanto maior a eletronegatividade do elemento que substitui o hidrogênio em um ácido orgânico, maior a acidez e menor o pK_a .

Além da eletronegatividade do elemento, o número de átomos também influenciará na acidez do composto. Se, para o ácido acético, CH_3COOH , o $\text{pK}_a = 4,8$ e para o ácido cloroacético, ClCH_2COOH , $\text{pK}_a = 2,8$, no caso do ácido dicloroacético, Cl_2CHCOOH , $\text{pK}_a = 1,3$, e para o ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH , $\text{pK}_a = 0,9$. É evidente o aumento da acidez com o aumento no número de átomos de cloro na molécula.

Outro fator importante a ser considerado é a posição do elemento retirador de elétrons na estrutura da molécula. Como, por exemplo, podemos observar a série do ácido butanoico e seus análogos, 2-cloro-butanoico, 3-cloro-butanoico e 4-cloro-butanoico, mostrados na Figura 9.3.

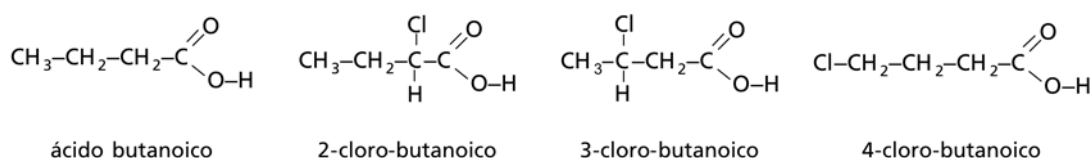


Figura 9.3: Ácido butanoico e seus análogos.

O pK_a observado para o ácido butanoico é 4,8. Para o ácido 2-cloro-butanoico, observamos $\text{pK}_a = 3,8$. No caso do ácido 3-cloro-butanoico, $\text{pK}_a = 4,1$. E para o ácido 4-cloro-butanoico, $\text{pK}_a = 4,5$.

Note que, em qualquer caso, a presença do átomo de cloro em substituição a um hidrogênio aumenta a acidez do composto. Porém, esse efeito será tanto mais pronunciado quando mais próximo do hidrogênio ionizável estiver o átomo de cloro. Quando o átomo de cloro se encontra no carbono vizinho à carbonila, o efeito de indução é máximo, e a acidez aumenta consideravelmente. À medida que deslocamos o átomo de cloro para posições mais distantes da carbonila, sua capacidade de retirar densidade eletrônica desse grupo funcional vai reduzindo, diminuindo também a acidez do composto.

CONCLUSÃO

Acidez e basicidade são dois conceitos intimamente ligados. Nenhum composto é absolutamente ácido ou básico; as substâncias possuem acidez ou basicidade relativa umas às outras. O aparente caráter

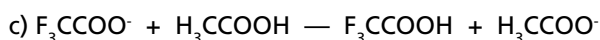
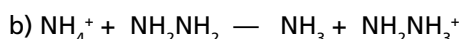
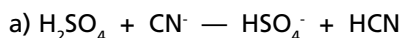
absoluto que a definição de ácido e base sugere deriva do fato de que classificamos os compostos segundo seu comportamento frente à água. Porém, mesmo em água, podemos criar uma escala de acidez, dada pelo K_a ou pK_a , que nada mais é do que o reconhecimento da relatividade do conceito de acidez: um ácido só é ácido frente a substâncias com valor de K_a menor (ou pK_a maior) que ele próprio.

Todo ácido possui uma base conjugada e vice-versa, de modo que quanto mais forte o ácido, mais fraca será a base conjugada, ou, quanto mais forte a base, mais fraco o ácido conjugado. Surge daí a possibilidade de comparar na mesma escala (de K_a ou pK_a) compostos que possuem comportamento diferenciado em água. Um composto normalmente referido como base possui um ácido conjugado, e, para esse ácido, definimos um valor de K_a .

ATIVIDADE FINAL

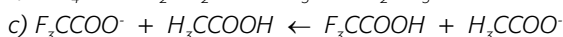
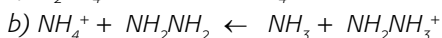
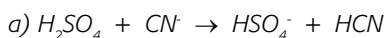
Atende aos Objetivos 1, 2 e 3

A seguir, apresentamos algumas equações para reações de transferência de prótons. Decida se as setas de reação devem apontar prioritariamente para a direita ou esquerda, indicando os pares ácido-base conjugados.



RESPOSTA COMENTADA

Para decidir sobre as direções preferenciais para as reações, devemos comparar o K_a ou o pK_a das espécies envolvidas. Os valores de K_a ou pK_a para as espécies estão dados em diversos pontos deste texto, ou em aulas anteriores desta disciplina. Quem tiver maior valor de K_a , ou menor valor de pK_a , será mais ácido, ou seja, terá maior tendência a doar próton.



Equação	Ácido	Base conjugada	Base	Ácido conjugado
a	H_2SO_4	HSO_4^-	CN^-	HCN
b	$NH_2NH_3^+$	NH_2NH_2	NH_3	NH_4^+
c	F_3CCOOH	F_3CCOO^-	H_3CCOO^-	H_3CCOOH

RESUMO

Quando uma reação atinge o equilíbrio, as concentrações das espécies (reagentes e produtos) não são mais alteradas com o tempo. Nessas condições, definimos a constante de equilíbrio para uma reação como sendo o resultado da multiplicação das concentrações dos produtos (espécies formadas na reação) dividido pelo resultado da multiplicação das concentrações dos reagentes.

Para a reação de ionização de um ácido em água, chamamos a constante de equilíbrio de K_a . Quanto maior o K_a , mais forte será o ácido. Para a água, a constante de equilíbrio para a reação de autoionização é chamada de K_w . Quando temos uma base, chamamos de K_b à sua constante de equilíbrio de ionização em água. Sempre que temos uma reação ácido-base, um reagente classificado como ácido dá origem a um produto classificado como base conjugada daquele ácido. Por outro lado, um reagente classificado com base dá origem a um produto classificado como ácido conjugado daquela base. Uma reação de ionização em água pode ser entendida como uma reação ácido-base.

O K_a e o K_b de um par ácido-base conjugados se relacionam pela expressão: $K_w = K_a K_b$. Dessa forma, podemos converter o valor de K_b de uma base no valor de K_a para seu ácido conjugado, de modo a podermos comparar substâncias de comportamentos diferentes, usando uma mesma escala.

O pK_a é definido como $pK_a = -\log K_a$, de modo que quanto menor o pK_a , mais forte será o ácido.

Ao relacionarmos as substâncias em uma escala de K_a ou pK_a , podemos prever como ocorrerão as reações ácido-base entre elas: substâncias mais ácidas tenderão a doar prótons para as substâncias menos ácidas. Uma parte muito significativa das reações que ocorrem, seja no laboratório ou no nosso dia a dia, é do tipo ácido-base.

Energia, trabalho e calor

Luis Passoni

AULA

10

Meta da aula

Apresentar conceitos fundamentais, como energia, trabalho e calor, visando discutir as transformações da energia.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. calcular a energia cinética de um objeto;
2. calcular a energia potencial de um sistema;
3. aplicar o princípio da conservação de energia;
4. calcular o trabalho envolvido num processo;
5. calcular o calor envolvido num processo;
6. calcular a variação de energia interna de um sistema.

INTRODUÇÃO

Não pense que mudamos de assunto. Continuamos a estudar como os fenômenos macroscópicos podem ser interpretados segundo as teorias e modelos de estrutura atômica e ligação química. Desta vez, vamos focar o conceito de energia – palavra da moda e centro das atenções no desenvolvimento de processos sustentáveis – e a transformação da energia em trabalho e/ou calor. Entender o que é energia, como armazená-la e como transformá-la em trabalho ou calor foi fundamental para o desenvolvimento da sociedade. A descoberta do fogo, tendo a lenha como fonte de energia, foi o primeiro grande salto tecnológico da humanidade, e permitiu ao homem ampliar sua dieta, incluindo em sua alimentação grãos cozidos, além de aumentar o tempo de conservação dos alimentos e a segurança do bando, com fogueiras para afugentar os predadores. Em seguida, o homem deixou de ser caçador-coletor e passou a praticar a agricultura, utilizando a energia solar, por meio da fotossíntese, para produzir alimentos.



Josep Altarriba

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/776849>



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1307758>

Com o decorrer dos anos, o homem cada vez mais domina a tecnologia de conversão de energia, fazendo uso de combustíveis fósseis e biocombustíveis, usinas hidroelétricas, e, finalmente, usinas nucleares, obtendo energia nuclear por meio da fissão do núcleo do átomo de urânio 237 (^{237}U).

Atualmente, a consciência de que os recursos do planeta são finitos, bem como do impacto negativo da poluição na qualidade de vida das pessoas, tem levado ao desenvolvimento de fontes alternativas para obtenção de energia limpa e renovável. Exemplos dessa energia são os biocombustíveis, a energia eólica, células a combustível, células fotovoltaicas e, a mais desafiadora de todas, fusão nuclear, que promete criar um pequeno sol artificial.

Chamamos de termodinâmica o estudo das transformações da energia. A termodinâmica é irmã da revolução industrial e constitui o arcabouço teórico sobre o qual se aprimoraram as máquinas a vapor. Vamos estudar termodinâmica nas próximas aulas. Nesta aula, vamos estabelecer o significado dos termos energia, calor e trabalho.

ENERGIA

O termo *energia* é muito familiar. Porém, defini-lo precisamente não é tarefa fácil, uma vez que a energia não é algo material, que tenha forma, massa, cor, cheiro ou qualquer outra característica sensorial. Energia é algo mais difuso. Não observamos a energia em si, mas sim suas manifestações – calor e trabalho –, que serão definidas mais adiante, ainda nesta aula.

Em Química, a energia é diferenciada em dois tipos: cinética e potencial. Alguns autores sugerem um terceiro tipo: a energia da radiação eletromagnética, como a que está contida na luz, nos raios X e nas micro-ondas (essas dos fornos domésticos). Porém, a maioria dos autores inclui este último tipo na definição de energia cinética. Então, a definição de energia se dividiu em duas: energia cinética (E_c) e energia potencial (E_p). Assim, a energia, ou energia total, agora é $E_t = E_c + E_p$.

Energia cinética

A energia cinética é aquela envolvida nos movimentos. Todo corpo em movimento possui energia cinética. Quanto maior a velocidade (v) ou a massa (m) de um corpo, maior será a sua energia cinética (E_c). Por exemplo, no caso de um carro e um caminhão, ambos viajando a 60 km/h, a energia cinética do caminhão será maior que a energia cinética do carro, uma vez que sua massa é maior. Por outro lado, no caso de dois carros idênticos, um viajando a 40 km/h e o outro a 80 km/h, o carro a 80 km/h possui energia cinética maior que o carro a 40 km/h.



sanja gjenero

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1183538>

Mas isso nós já sabemos, não é mesmo? Imagine, então, que o carro e o caminhão, ambos viajando a 60 km/h, se choquem contra um muro. Qual dos dois causará maior estrago? Obviamente, o de maior energia cinética. O mesmo ocorre no caso dos dois carros idênticos viajando a 40 km/h e 80 km/h. No choque contra um muro, o maior estrago, novamente, ficará por conta do veículo com maior energia cinética. A energia cinética pode ser quantificada como:

$$E_c = (mv^2)/2$$

onde:

E_c – Energia cinética em Joule (J);

m – massa de um objeto em quilograma (Kg);

v – velocidade de um objeto em metros por segundo (m/s).

No exemplo anterior, a energia cinética do carro de 1,2 t viajando a 40 km/h seria:

$$E_c = (1.200 \text{ kg} \times (11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})^2)/2 = 72.600 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 72.600 \text{ J} = 72,6 \text{ kJ}$$

Para poder calcular a energia cinética segundo a equação $E_c = (mv^2)/2$, precisamos adequar as unidades: a massa do veículo de 1,2 toneladas foi convertida para quilograma (1.200 kg), e a velocidade de 40 km/h foi convertida para 11 m/s, dado que 40 km equivalem a 40.000 m e 1 hora equivale a 3.600 segundos. O resultado aparece com a unidade $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$. Essa unidade foi apelidada de Joule (J), sendo que 1.000 J equivalem a 1kJ. Assim, dividindo-se 72.600 J por 1.000, temos 72,6 kJ.

A unidade J é uma homenagem a James Prescott Joule (1818-1889), químico inglês que demonstrou que trabalho e calor são manifestações de energia e podem ser interconvertidos. Não por acaso, o período de vida e a nacionalidade do Joule coincidem com a Revolução Industrial. O mesmo acontece com outros nomes famosos da termodinâmica, como James Watt (1736-1819), que emprestou o seu nome para a unidade de potência usada, por exemplo, para lâmpadas.



No mundo microscópico, o mundo dos átomos e moléculas, a energia cinética é a energia do movimento dos átomos, moléculas e das partículas subatômicas, como os elétrons. Quando os elétrons se movimentam por um fio metálico, chamamos a energia cinética dos elétrons de energia elétrica, ou eletricidade.

Os átomos e moléculas que compõem um corpo estão em constante movimento. Mesmo em um sólido existem movimentos de rotação e vibração, que são energia cinética. A energia cinética de um corpo se manifesta pela temperatura. Quanto maior a energia cinética, maior a temperatura. Quando aquecemos um pedaço de metal, como o chumbo, por exemplo, estamos aumentando a energia cinética de vibração e rotação dos átomos de chumbo que compõem o corpo de prova (o pedaço de chumbo). Quando a energia cinética dos átomos de chumbo se torna maior que a energia que mantém os átomos unidos no sólido, o chumbo sólido torna-se líquido. Essa energia cinética corresponde ao ponto de fusão, ou seja, à temperatura na qual o sólido se liquefaz.

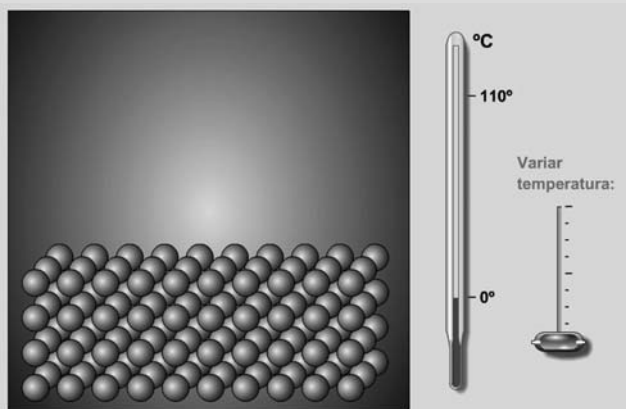
O mesmo pode ser observado quando aquecemos a água. No líquido, além da vibração e rotação, a energia cinética se manifesta também como velocidade de deslocamento das moléculas. Quando aquecemos a água, aumentamos sua energia cinética até o ponto em que essa energia das moléculas vence a energia envolvida nas pontes de hidrogênio, que mantém as moléculas de água próximas umas das outras. Esse é o ponto de ebulição da água.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1129874>



Existe um site na internet onde é possível encontrar uma animação interativa que exemplifica a relação entre a energia cinética das moléculas e a temperatura dos objetos. Está em espanhol, mas é fácil de entender. O endereço é <http://concurso.cnice.mec.es/cnice2005/93_iniciacion_interactiva_materia/curso/materiales/estados/estados1.htm>



Fonte: http://concurso.cnice.mec.es/cnice2005/93_iniciacion_interactiva_materia/curso/materiales/estados/solido.htm

É importante perceber que a velocidade com que uma molécula se movimenta nada tem a ver com a velocidade que observamos no mundo macroscópico. No ar, por exemplo, uma molécula de N_2 se movimenta a cerca de 600 m/s ou 210 km/h, mas os ventos dificilmente passam de 40 km/h. O motivo é que o movimento de cada molécula é aleatório e muda constantemente de direção devido aos choques com outras moléculas. Em uma lufada de vento, ou no curso de um rio, por exemplo, o conjunto de todas as moléculas se desloca, a certa velocidade, em uma determinada direção, mas cada molécula individualmente se movimenta, para qualquer lado, a mais de 200 km/h, inclusive para o lado oposto ao do vento, ou mesmo rio acima.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. A bola oficial da Copa do Mundo de 2010, Jabulani, pesa 433 g. Com um chute bem dado em uma cobrança de falta, um jogador profissional pode fazer uma bola chegar a 120 km/h. Imagine que um jogador acerte o chute numa cobrança de falta. Qual seria a energia cinética da bola? E qual seria a chance de o goleiro pegá-la?



Michał Zacharzewski

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1155826>

RESPOSTA COMENTADA

A energia cinética é $E_c = 1/2(m \cdot v^2)$. A massa tem que ser dada em quilogramas e a velocidade em m/s. Então:

$$E_c = [0,433 \text{ kg} \times (33,33 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2] / 2 = (0,433 \text{ kg} \times 1111 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) / 2 = 240,5 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \text{ ou } E_c = 240,5 \text{ J}.$$

Avaliar a chance de o goleiro pegar a bola é mais complicado. Precisamos combinar o aproveitamento do jogador na cobrança de faltas com o desempenho do goleiro em cobranças de faltas. Mas os dados disponíveis, do último campeonato, talvez não sejam mais válidos para o jogo atual: o goleiro pode ter melhorado e o jogador também. Além disso, a posição do sol pode influenciar o desempenho de ambos. Por isso se diz que o futebol é uma “caixinha de surpresas”. Melhor continuar na Química, que é mais, digamos assim, exata.

Energia potencial

A energia potencial (E_p) é a energia armazenada que tem “potencial” de ser liberada. Ela surge quando há a ação de uma força sobre um corpo. A força mais famosa atuando sobre os objetos é a força da gravidade, que atrai todos os corpos para o centro da Terra. Embora não saibamos exatamente a natureza da força da gravidade, sabemos que essa força atrai os corpos para o chão com uma aceleração constante no vácuo de $g = 9,8 \text{ ms}^{-2}$. Isso significa que um corpo caindo no vácuo, sem atrito com o ar, aumenta sua velocidade em $9,8 \text{ m/s}$ a cada segundo. Esse valor varia um pouco conforme a localização do objeto no planeta.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1000068>

A energia potencial devida à força da gravidade pode ser expressa como:

$$E_p = m \cdot g \cdot h$$

onde:

E_p – Energia potencial em Joule (J);

m – massa de um objeto em quilograma (Kg);

g – constante gravitacional dada em metros por segundo ($9,8 \text{ m/s}^2$);

h – distância relativa do objeto em metros (m).

A distância relativa do objeto é a distância que o corpo pode percorrer durante a queda até encontrar um obstáculo intransponível. Como a força da gravidade depende da massa do objeto, ela tem efeito considerável sobre objetos macroscópicos, mas tem efeito muito pequeno no mundo microscópico, pois a massa de um átomo ou molécula isolada é muito pequena.

Outra forma menos óbvia de energia potencial é a atração de cargas carregadas eletricamente, a atração eletrostática. Cargas que se atraem, ou mesmo que se repelem, mantidas a certa distância umas das outras, encerram uma quantidade de energia devido à ação da força eletrostática sobre elas, em função da distância entre as cargas.

A energia potencial, devido à força eletrostática, pode ser quantificada como:

$$E_p = (kQ_1Q_2)/d$$

onde:

E_p – Energia potencial em Joule (J);

K – constante de proporcionalidade ($8,99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$);

Q_1 e Q_2 – cargas dos objetos em Coulomb (C);

d – distância entre as duas cargas em metros (m).

As cargas Q , no caso dos elétrons ou prótons, valem $1,60 \times 10^{-19}$

C. Note que no caso da energia potencial, devido à força eletrostática, não importa a massa do objeto, mas sim as cargas elétricas. Também não importa a velocidade, pois os objetos são mantidos a certa distância fixa um do outro. A distância entre os objetos, por outro lado, assume papel relevante na avaliação da energia potencial devido à força eletrostática. Como o termo “ d ” aparece no denominador, temos que: quanto maior a distância, menor a energia potencial; e quanto menor a distância, maior a energia potencial.

No mundo microscópico, a energia potencial, devido à força eletrostática, é muito mais importante que a gravitacional. Isso ocorre devido à massa de uma partícula individual (átomo ou molécula) ser muito pequena, o que reduz a importância da força gravitacional. Por outro lado, a distância entre dois átomos em uma molécula, ou entre o núcleo de um átomo e seus elétrons é absurdamente pequena, o que aumenta a importância da força eletrostática.

É a energia potencial, devido à força eletrostática, que encerra a energia química; a energia que pode ser liberada em uma reação química, como a combustão, por exemplo.

Também a energia das bombas atômicas, ou usinas nucleares, é energia potencial, devido à ação da força eletrostática sobre os prótons do núcleo do átomo. A energia nuclear é tão gigantesca porque a distância entre dois prótons no núcleo de um átomo é quase zero, muito menor que a distância entre dois átomos em uma ligação química.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

2. Qual a energia potencial do sistema núcleo-elétron no átomo de hidrogênio?

RESPOSTA COMENTADA

No núcleo do átomo de hidrogênio existe apenas um próton. A carga do próton é a mesma do elétron, porém, com sinal trocado. A distância do elétron para o núcleo no hidrogênio vale $d = 5,2917 \times 10^{-11} \text{ m}$ (essa distância é tabelada).

$$E_p = (kQ_1Q_2)/d$$

$$E_p = (8,99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} \times -1,60 \times 10^{-19} \text{ C})/5,2917 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$E_p = -4,35 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Parece pouco, mas é para apenas um átomo de hidrogênio. 1 g de gás hidrogênio possui $3,01 \times 10^{23}$ átomos, que daria uma energia potencial de 1.313.443 J ou 1.313,4 kJ. O sinal negativo indica apenas que é uma força de atração. Mas há um problema: esse cálculo oferece um resultado parcial, pois pressupõe que tanto o núcleo quanto os elétrons são partículas, e estão parados. Na verdade, sabemos do comportamento ondulatório de ambos.

CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

Energia não pode ser criada nem destruída, apenas convertida. Podemos converter energia cinética em potencial, ou energia potencial em cinética, mas não *criamos* energia.

Observe o caso do etanol, celebrado como o mais provável substituto do petróleo como fonte de energia para as atividades humanas. Podemos usar o etanol como combustível em um carro. A energia potencial encerrada nas ligações químicas da molécula de etanol pode ser liberada na combustão e convertida à energia cinética, que movimenta o veículo. O etanol, por sua vez, surge como excremento de leveduras que consomem açúcar, aproveitando parte da energia potencial do açúcar para suas funções vitais. O açúcar é produzido pela planta cana-de-açúcar (além da cana, todas as frutas também produzem açúcar), que transforma a energia cinética da radiação eletromagnética (luz) do sol em energia potencial nas ligações químicas do açúcar. A energia luminosa do sol surge a partir da energia potencial dos átomos de hidrogênio liberada na reação de fusão nuclear que ocorre no sol, convertendo dois átomos de hidrogênio em um átomo de hélio. Já a energia potencial do hidrogênio...

Segundo pesquisadores da área de cosmologia, há bilhões de anos houve uma grande explosão (conhecida como *big bang*), na qual uma grande quantidade de energia, na verdade toda a energia do universo, que estava concentrada em um único ponto, explodiu. Essa explosão teria dado origem a toda a energia disponível no universo até hoje e aos elementos que conhecemos e que compõem todas as coisas.

Em suma, o princípio da conservação de energia prevê que existe certa quantidade de energia por aí, no universo, e que essa energia não pode ser destruída ou diminuída, nem tampouco pode ser criada ou aumentada. Apenas podemos converter a energia de uma de suas formas para outra, inclusive sólida! Isso mesmo, energia pode ser convertida em matéria, e vice-versa. A relação fundamental na interconversão de matéria e energia é a famosa equação:

$$E = m \cdot c^2$$

onde:

E – Energia em Joules (J);

m – massa em quilograma (Kg);

c – velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s).



Se você quiser ler mais sobre a conversão de energia em matéria e vice-versa, pode acessar o documento denominado "Pode energia virar matéria? Sim!!!" Acesse o site: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/docs/materia.doc>. Vale a pena conferir!

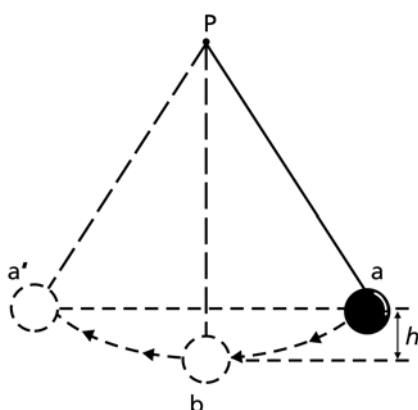


Figura 10.1: Representação de um pêndulo.

O pêndulo da Figura 10.1 move-se do ponto (a) para o ponto (a'), passando pelo ponto (b). Quando chega ao ponto (a'), o pêndulo para por um instante e retorna ao ponto (a), e assim sucessivamente. Tanto no ponto (a) quanto no ponto (a'), a energia cinética do pêndulo é zero, pois a velocidade é zero. Indo do ponto (a) até o ponto (b) o pêndulo está sendo acelerado pela força da gravidade, pois nesse percurso está caindo de uma altura h . Ao passar pelo ponto (b), o pêndulo começa a subir contra a força da gravidade e perde aceleração até parar no ponto (a') e recomeçar o movimento. No instante exato em que está passando pelo ponto (b) a velocidade do pêndulo é máxima, e máxima será sua energia cinética. O valor para este máximo depende da massa do pêndulo e do tempo que levou para ir de (a) até (b).

Por outro lado, o ponto (b) está posicionado a uma distância h abaixo dos pontos (a) e (a'). O ponto b é o ponto mais baixo, mais próximo ao centro da Terra, por onde o pêndulo passa, enquanto os pontos (a) e (a') estão à máxima altitude para o pêndulo em questão. Como a energia potencial varia com a expressão $E_p = m \cdot g \cdot h$, a energia potencial do pêndulo será máxima em (a) e (a'), pois, nesses dois pontos, h é máximo. No ponto (b) a altura h vale zero, pois esse é o ponto mais

baixo possível para o pêndulo, de modo que a energia potencial também valerá zero. Em um pêndulo ideal, para o qual não haja transferência de energia para o ar ou para o ponto (P), o movimento do pêndulo seria eterno, e sua energia total $E_t = E_c + E_p$ teria um valor constante, pois quando E_c aumenta, E_p diminui, e vice-versa.

A conservação da energia é a *Lei Zero da Termodinâmica*.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

3. Em última análise, toda a energia disponível na Terra veio do Sol. Demonstre que as cafeteiras elétricas comuns em escritórios são movidas a energia solar. Se achar necessário, pesquise artigos que descrevam como a eletricidade é produzida no Brasil.

RESPOSTA COMENTADA

A cafeteira é acionada por eletricidade, a energia cinética dos elétrons é transferida para a água pela resistência (o "rabo-quente"), as moléculas da água ganham energia cinética e aumentam sua temperatura. A energia cinética dos elétrons veio da energia cinética de uma queda d'água, o movimento da água em queda gira um eixo que faz um ímã se movimentar dentro de uma bobina, provocando o movimento dos elétrons. A energia cinética da água veio pela conversão de sua energia potencial, devido ao fato de a água estar em um lugar alto. A água chegou até esse lugar alto como chuva. A chuva foi formada pela água evaporada, principalmente, do oceano. Para evaporar do oceano, a água ganhou energia cinética da luz do Sol.

TRABALHO

Percebemos a energia não por ela mesma, mas pelas suas manifestações – trabalho e calor –, que são processos de conversão ou transferência de energia.

Por definição, trabalho (w , do inglês *work*) é o movimento, ou deslocamento, exercido contra uma força. Quando erguemos uma pedra, realizamos trabalho, pois deslocamos a pedra contra a força da gravidade. A queima de combustível em um motor a explosão realiza trabalho, pois a expansão dos gases na combustão move o pistão contra as forças de inércia e atrito que tendem a manter o pistão no lugar.

Realizar trabalho não consome energia, mas converte energia. No caso da pedra, o trabalho aumentou sua energia potencial, já no caso do pistão o trabalho realiza o processo de transformação da energia potencial do combustível em energia cinética do veículo.

Voltando à pedra que levantamos no parágrafo anterior, nós realizamos trabalho sobre a pedra, enquanto a pedra sofreu trabalho. Para realizar o trabalho sobre a pedra, convertemos a energia potencial do alimento que comemos em energia cinética dos músculos. Até aqui, zero a zero, já entendemos essa parte.

Apresentamos, agora, um novo conceito: a energia interna (U). Todas as coisas são dotadas de certa quantidade de energia, a energia interna. Não sabemos calcular exatamente quanto de energia interna um corpo possui, mas sabemos calcular a variação da energia interna. No caso da pedra, sua energia interna foi acrescida de uma certa quantidade de energia potencial. Não sabemos o total de energia interna que a pedra continha antes de ser levantada, nem sabemos o total de energia interna que a pedra contém depois de ser levantada, mas sabemos que essa energia variou em certa quantidade, que corresponde ao trabalho sofrido pela pedra. Usando o símbolo Δ para indicar variação, podemos dizer que, para a pedra, $\Delta U = w$.

A unidade de medida do trabalho é Joule e, nesse caso, podemos calcular o trabalho como sendo: $w = m.g.h$; pois o trabalho sofrido pela pedra corresponde à energia potencial que ela ganhou.

A pessoa que levantou a pedra realizou trabalho. Como de praxe, não sabemos o total de energia interna dessa pessoa, nem antes e nem depois de ela levantar a pedra. Mas sabemos que o ato de levantar a pedra

reduziu a energia interna da pessoa da exata quantidade de trabalho que foi realizado no ato de levantar a pedra, logo, para a pessoa, $\Delta U = -w$.

Em termodinâmica, costumamos chamar de “sistema” uma porção do universo separada para estudo. No exemplo anterior, podemos definir a pedra como sendo o sistema. Nesse caso, nosso sistema sofreu trabalho w e sua energia interna foi aumentada. Sempre que um sistema sofre trabalho, o valor do trabalho é positivo na expressão: $\Delta U = w$. Isso indica que a energia interna do sistema foi acrescida de certa quantidade.

A pessoa que realizou o trabalho também é um sistema, e nesse caso, dizemos que o sistema realizou trabalho e que $\Delta U = -w$. Sempre que o sistema realiza trabalho, o valor do trabalho é negativo. Isso indica que a energia interna do sistema foi diminuída de certa quantidade.

Só para tornar a coisa mais divertida, imagine que o “sistema” seja agora a pessoa mais a pedra, nesse caso a variação da energia interna do sistema é zero, $\Delta U = 0$, pois o trabalho realizado pela pessoa foi sofrido pela pedra, mas não saiu do sistema, pois o sistema agora engloba tanto a pedra quanto a pessoa. Sacou?

Um “sistema” é uma porção do universo separada para estudo. Tudo o que não é o sistema é chamado de vizinhança do sistema, de tal forma que: sistema + vizinhança = universo.

Existem três tipos diferentes de sistemas: aberto, fechado ou isolado. Um sistema aberto pode trocar (receber ou dar) calor e matéria com a vizinhança. Uma panela com água é um exemplo de sistema aberto. A partir da vizinhança (no caso, o fogão), podemos fornecer calor para o sistema “panela com água”, a água vai ferver e sair do sistema para a vizinhança (o ar em volta), na forma de vapor.



Sam Kreuzer

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/344130>

Um sistema fechado pode trocar calor com a vizinhança, mas não pode trocar matéria. Uma garrafa de refrigerante tampada é um exemplo de sistema fechado. Uma vez na geladeira, o sistema “garrafa de refrigerante” vai ceder calor para a vizinhança, sua temperatura vai ficar mais baixa, mas a quantidade de refrigerante não será alterada, pelo menos até você abrir a garrafa.



Marcelo Moura

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/484271>

Um sistema isolado é um sistema que não pode trocar nem calor nem matéria com a vizinhança. Esse sistema não existe na prática, é apenas uma idealização. O mais próximo que chegamos de um sistema isolado é uma garrafa térmica, que mantém a temperatura do seu conteúdo por mais tempo. Em laboratório, conseguimos fazer “garrafas térmicas” bem melhores que as de café que temos em casa, mas sempre há alguma troca de calor.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 4

4. Imagine que o sistema pedra, discutido anteriormente, pese 500 g e que foi levantado do chão para uma altura de 82 cm. Responda:
- Qual o trabalho realizado pela pessoa?
 - Qual o trabalho sofrido pela pedra?
 - Qual a variação da energia interna do sistema pedra?
 - Qual a variação da energia interna do sistema pessoa?

RESPOSTA COMENTADA

a) O trabalho envolvido neste processo corresponde à energia potencial que a pedra ganhou: $w = E_p = m \cdot g \cdot h = 0,5 \text{ kg} \times 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 0,82 \text{ m} = 4,0 \text{ J}$

Assim, o trabalho realizado pela pessoa é $w = 4,0 \text{ J}$

b) O trabalho sofrido pela pedra é $w = 4,0 \text{ J}$

c) O sistema pedra sofreu trabalho, o valor do trabalho é positivo na expressão: $\Delta U = w$. Então, a variação da energia interna do sistema pedra $\Delta U = w = 4,0 \text{ J}$.

d) A pessoa que realizou o trabalho é um sistema e, nesse caso, dizemos que o sistema realizou trabalho, e que $\Delta U = -w$. A variação da energia interna do sistema pessoa é $\Delta U = -w = -4,0 \text{ J}$.

Nas reações químicas, é muito comum existir a realização de trabalho pela expansão do sistema. Imagine uma reação que produza algum gás. Esse gás vai fazer com que o sistema se expanda contra uma força externa, que é, na maioria das vezes, a pressão atmosférica. Esse caso é muito recorrente, e é chamado de trabalho de expansão contra pressão constante, que pode ser representado por:

$$w = P \cdot \Delta V$$

onde:

w – trabalho de expansão contra pressão constante em atmosfera por litro ($\text{atm} \cdot \text{L}$);

P – pressão em atmosfera (atm);

ΔV – variação de volume em litros (L).

Quando P for dada em atm e o volume em litros, o resultado será o trabalho w em unidades de $\text{atm} \cdot \text{L}$. Para converter o trabalho de $\text{atm} \cdot \text{L}$ para Joules, multiplicamos pelo fator $101,325 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 4

5. Uma reação química ocorreu dentro de uma seringa de 100 mL. Observou-se que o êmbolo da seringa deslocou-se da marca de 20 para 80 mL. Qual o trabalho realizado pela reação? Desconsidere o atrito do êmbolo com a seringa.



Tijmen van dobbenburgh

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/468493>

RESPOSTA COMENTADA

Começamos com $w = P \cdot \Delta V$. Porém, alguns detalhes devem ser observados: o enunciado do problema não diz a pressão, e sempre que a pressão ou a temperatura são omitidas, devemos considerar as “Condições Normais de Temperatura e Pressão”. Nesse caso, 1 atm. Outro detalhe é que o volume é dado em mL. Precisamos do volume em litros para podermos usar nosso fator de conversão de atm·L para J.

Então, temos:

$$w = P \cdot \Delta V = 1 \text{ atm} \times (0,08 \text{ L} - 0,02 \text{ L}) = 1 \text{ atm} \times 0,06 \text{ L}$$

$$w = 0,06 \text{ atm} \cdot \text{L};$$

Para converter em Joules, usamos o fator $101,325 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

$$w = 0,06 \text{ atm} \cdot \text{L} \times 101,325 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$w = 6,0795 \text{ J}.$$

Lembrando que o sistema realizou trabalho ao empurrar o êmbolo, temos então que $w = -6,08 \text{ J}$.

CALOR

Calor é a transferência de energia de um corpo mais quente para um corpo mais frio. Chamamos esse calor de q , não me pergunte por quê.

A compreensão do significado exato de calor exige atenção. No nosso dia a dia usamos a palavra calor com um significado diferente daquele usado em termodinâmica. Quando dizemos: "Hoje está fazendo calor", na verdade, queremos dizer que "hoje a temperatura está alta". Na linguagem coloquial, calor e temperatura se confundem. Em ciência, temperatura é uma medida da energia cinética das moléculas de um corpo, e calor é o processo de transferência da energia cinética das moléculas de um corpo que se encontra em temperatura mais elevada para outro em temperatura menor.

Por definição, calor é a transferência de energia cinética de um corpo com maior temperatura para outro com temperatura menor. Nosso corpo é climatizado a 36°C , nosso sistema biológico mantém essa temperatura a todo custo. Se a temperatura ambiente for menor que 36°C , e é assim a maior parte do ano, somos nós que estamos "fazendo calor", pois o calor flui do nosso corpo para o ambiente.

Nos primórdios do estudo do calor, usava-se a unidade caloria, cal, ainda muito usada por nutricionistas. Uma caloria foi definida como sendo a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de 1 g de água em 1°C , mais precisamente, de $14,5^{\circ}\text{C}$ para $15,5^{\circ}\text{C}$. É que a quantidade de energia necessária nesse processo varia em função da temperatura. Quanto maior a temperatura, mais calor é necessário para aumentar a temperatura em 1°C . E tem que ser para a água, pois outras substâncias vão precisar de quantidades diferentes de calor para mudar a sua temperatura de $14,5^{\circ}\text{C}$ para $15,5^{\circ}\text{C}$. A unidade moderna de medida de calor é o Joule, e $1\text{ cal} = 4,184\text{ J}$.

Vamos imaginar um processo de transferência de calor. Para tal, vamos utilizar um sistema que seja um copo com água e outro sistema que seja um cubo de gelo dentro de um saquinho. É importante que o cubo de gelo esteja dentro do saquinho, caso contrário, quando derreter, a água do gelo vai misturar com a água do copo e bagunçar nosso expe-

rimento. O gelo dentro do saquinho é um sistema fechado, pois não pode trocar matéria com a vizinhança, só calor. Pois bem, todo mundo sabe o que vai acontecer quando o sistema “gelo no saquinho” for colocado em contato com o sistema “copo de água”, não é mesmo? A única diferença é que, normalmente, a gente diria que o gelo esfriou a água, porém, o rigor termodinâmico nos obriga a dizer que a água esquentou o gelo. É que definimos calor como sendo a transferência de energia do corpo com temperatura mais elevada para o corpo de menor temperatura. De fato, as moléculas de água no copo possuem maior energia cinética que as moléculas de água no gelo, então a energia flui da água para o gelo. Como perdeu energia cinética na forma de calor, a energia cinética das moléculas de água no sistema copo de água foi diminuída, diminuindo, assim, sua temperatura. O contrário aconteceu com o sistema gelo no saquinho, que ganhou energia cinética na forma de calor e aumentou sua temperatura.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/821543>

Já estamos conformados em não saber exatamente a energia interna total de um sistema, mas sabemos que o sistema copo de água teve sua energia interna diminuída da exata medida do calor cedido para o sistema gelo no saquinho, logo: $\Delta U = -q$.

Por outro lado, o sistema “gelo no saquinho” teve sua energia interna aumentada na exata medida do calor recebido, e $\Delta U = q$. Sempre que um sistema perde calor, q é negativo, e sempre que um sistema ganha calor, q é positivo. Podemos calcular o calor envolvido nesse processo pela expressão:

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

onde:

m – massa do sistema em quilograma (kg);

c – a capacidade calorífica do sistema; para a água, $c = 4,184 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ΔT – variação na temperatura do sistema em $^\circ\text{C}$.

Em termodinâmica, gostamos muito de usar a escala Kelvin (K) de temperatura, sendo que $\text{K} = ^\circ\text{C} + 273,15$. Por outro lado, a quantidade de matéria pode ser dada em mol. Se esse fosse o caso, teríamos $q = n \cdot c \cdot \Delta T$, onde n seria o número de moles de água e $c = 75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. ΔT continua sendo a variação da temperatura, só que medida em Kelvin (note que não se fala grau Kelvin, apenas Kelvin).

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 5

6. Durante um banho de chuveiro, uma pessoa gasta cerca de 100 L de água. Supondo que o chuveiro aqueça a água de 20°C para 27°C , calcule:

- a) a quantidade de energia usada para aquecer a água do banho (considere a densidade da água como sendo 1 g/mL);
- b) a que altura a pedra da Atividade 4 poderia ser alçada se a mesma energia usada para aquecer a água fosse usada para realizar trabalho.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/825093>

RESPOSTA COMENTADA

a) A energia foi utilizada na forma de calor $q = mc\Delta T$. A massa de água gasta no banho pode ser encontrada a partir da densidade da água, aproximadamente 1 g/mL.

Seguindo a transformação, 100 L são 100.000 mL, que equivalem a 100.000 g ou 100 kg.

A variação de temperatura foi de 7°C ($27^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$), então:

$$q = 100 \text{ kg} \times 4,184 \text{ J}\cdot^\circ\text{C}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1} \times 7^\circ\text{C} = 2928,8 \text{ J ou } 2,9 \text{ KJ.}$$

b) A pedra pesava 0,5 Kg, g vale $9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ e $w = m\cdot g\cdot h$, só que, agora, sabemos w , que foi emprestado do item (a), e queremos saber a altura. Então: $h = w \div m\cdot g$. Substituindo os valores temos:

$$h = 2928,8 \text{ Kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} \div (0,5 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2)$$

$$h = 597,7 \text{ m.}$$

É mais ou menos como fazer a pedra subir o corcovado.

INTERCONVERSÃO DE CALOR E TRABALHO

Pela maneira como os tópicos foram apresentados, está claro que calor e trabalho são manifestações da mesma coisa, energia. Mas isso nem sempre foi assim. Houve uma época em que as pessoas acreditavam que calor era um fluido, chamado de calórico, que fazia parte das coisas.

A teoria do calórico tem uma lógica interessante. Quando você queima um pedaço de madeira, a madeira libera calor e, ao final do processo, sobram apenas as cinzas. As cinzas que sobram são muito mais leves que a madeira que queimou. Logo, a madeira, uma matéria rica em calórico, quando libera o calórico diminui sua massa, pois a maior parte da massa da madeira é feita de calórico.

Por outro lado, quando um pedaço de ferro é aquecido, sua massa aumenta, porque, segundo a teoria do calórico, ganhou calórico. O problema é que os pesquisadores daquela época não se preocupavam com os gases! Eles não mediam a quantidade de gás que saía ou entrava no sistema. O ferro aumenta sua massa ao ser aquecido, pois reage mais facilmente com o oxigênio do ar, formando óxido de ferro e aumentando a massa. A massa da madeira diminui, pois todo o seu carbono foi perdido na forma de CO_2 .

Hoje, há um consenso de que calor e trabalho são formas de energia, mas por volta dos anos 1700 não era assim. Todo mundo naquela época aceitava que trabalho era energia, mas calor não, calor era um fluido. A teoria do calórico foi contestada por muita gente da época, inclusive Lavoisier, considerado o pai da Química moderna por seu rigor quantitativo de pesar tudo, inclusive os gases. Mas o experimento mais famoso para demonstrar a possibilidade de conversão de trabalho em calor coube a Joule, aquele do começo da aula. Seu aparato está mostrado na Figura 10.2.

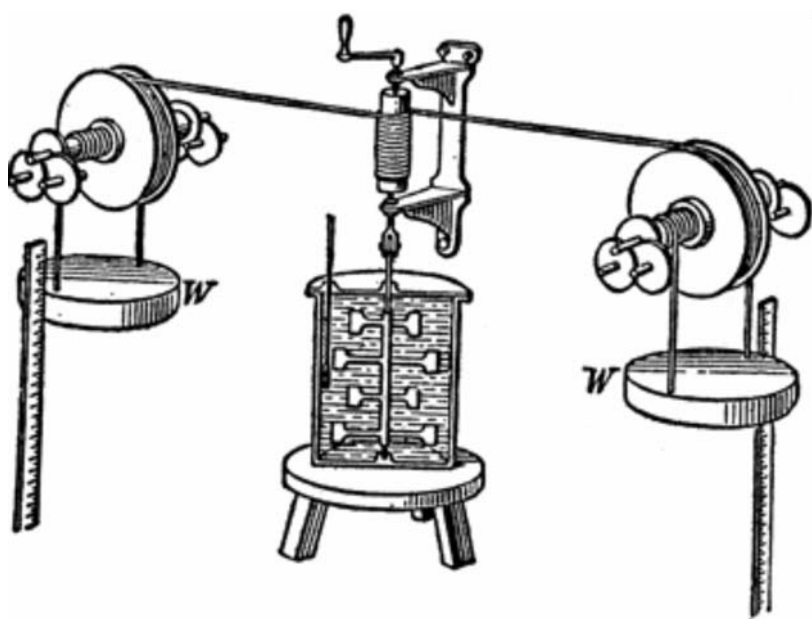


Figura 10.2: Arranjo experimental de James Prescott Joule.

O experimento é bem simples, dois pesos caindo livremente fazem girar um eixo que move algumas pás dentro de um copo com água e um termômetro. O trabalho realizado pelas pás na água faz aumentar sua temperatura. Pronto, trabalho foi convertido em calor.

Finalmente, chegamos aonde queríamos, a variação da energia interna de um sistema é dada pela quantidade de trabalho realizado ou sofrido pelo sistema mais a quantidade de calor que foi ganho ou perdido pelo sistema:

$$\Delta U = q + w.$$

onde:

ΔU – variação de energia interna em Joules (J);

q – quantidade de calor em J;

w – trabalho em J.

Essa é a *Primeira Lei da Termodinâmica*. Sendo que, sempre que o sistema realiza trabalho, w é negativo; e quando o sistema sofre trabalho, w é positivo. Quando o sistema ganha calor, q é positivo; e sempre que o sistema perde calor, q é negativo.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 6

7. Um sistema recebeu 20 kJ de calor e realizou 700 J de trabalho. Qual a variação da energia interna do sistema?

RESPOSTA COMENTADA

A relação fundamental é a Primeira Lei da Termodinâmica: $\Delta U = q + w$. No caso, o sistema recebeu calor, então o sinal do calor é positivo na equação. Por outro lado, o sistema realizou trabalho, então o sinal de w é negativo na equação. Atenção às unidades, o calor está em kJ e o trabalho em J, é necessário converter um dos dois, vamos converter o trabalho para 0,7 kJ. Agora, temos:

$\Delta U = 20 \text{ kJ} - 0,7 \text{ kJ} = 19,3 \text{ kJ}$. A energia interna do sistema foi acrescida em 19,3 kJ.

CONCLUSÃO

O princípio básico da termodinâmica, também chamado de Lei Zero, é a conservação de energia: o universo conserva certa quantidade de energia desde o começo dos tempos. A energia total disponível no universo não pode ser criada nem destruída, pode apenas ser convertida de um para outro dos seus dois tipos: cinética ou potencial, ou ainda em matéria. A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece que calor e trabalho são formas de manifestação da energia, de tal sorte que $\Delta U = q + w$. Assim como as energias cinética e potencial, calor e trabalho também são interconvertíveis.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 3

Proponha uma maneira para converter calor em trabalho e outra para converter energia cinética em calor.

RESPOSTA COMENTADA

Existem várias respostas corretas possíveis, aqui vai apenas uma delas. Se você escreveu algo diferente, consulte o monitor da disciplina.

Converter calor em trabalho é o que se faz em usinas termoelétricas. O calor gerado pela queima de algum combustível (carvão, gás, diesel, lenha, etc.) aquece a água num recipiente fechado; a água ferve e se transforma em vapor sob pressão; a pressão do vapor pode ser usada para empurrar um êmbolo ou girar uma turbina. Pronto, calor virou trabalho.

Para converter energia cinética em calor, podemos nos aproveitar do atrito. Vire a sua bicicleta de ponta-cabeça e faça a roda girar no ar. A roda girando é energia cinética. Agora, encoste alguma coisa na roda e observe que a temperatura dessa coisa aumentou. Se você sente um objeto como quente, é porque esse objeto está irradiando calor.

RESUMO

A energia total (E_t) pode ser classificada em dois tipos: cinética (E_c) e potencial (E_p). De sorte que $E_t = E_c + E_p$.

A energia cinética é aquela relacionada com o movimento, seja o movimento macroscópico dos objetos ou os movimentos de rotação e vibração dos átomos e moléculas. A energia cinética pode ser calculada como $E_c = (mv^2)/2$.

A energia potencial é função das posições relativas dos objetos em um campo de força. As principais formas de energia potencial referem-se às posições dos objetos sob ação da gravidade ou sob ação de forças eletrostáticas, podendo ser calculadas como $E_p = m \cdot g \cdot h$ ou $E_p = (kQ_1Q_2)/d$. Para os objetos macroscópicos (os que podemos ver) a energia potencial gravitacional é mais relevante que a E_p eletrostática. Já para os átomos e moléculas, a energia potencial eletrostática é mais relevante que a gravitacional.

A quantidade total de energia disponível no universo é a mesma desde o começo e, acredita-se, será a mesma até o fim dos tempos. Não podemos criar ou destruir energia, apenas podemos transformá-la de cinética em potencial e vice-versa. Também deve entrar nessa conta a possibilidade de transformar energia em matéria e vice-versa.

Calor e trabalho são as duas formas de manifestação de energia, seja ela cinética ou potencial.

Calor (q) é a transferência de energia de um corpo de temperatura mais elevada para outro em menor temperatura, sendo $q = m \cdot c \cdot \Delta T$.

Trabalho (w) é definido como sendo um movimento realizado contra uma força externa. No caso de um deslocamento contra a força da gravidade, o trabalho pode ser calculado da mesma maneira que a E_p gravitacional. Um tipo de trabalho muito comum em química é o de expansão contra pressão constante, como no caso de reações químicas que liberam gases. O trabalho relativo à expansão contra pressão constante pode ser calculado como $w = P \cdot \Delta V$.

Todas as coisas encerram certa quantidade de energia, denominada energia interna (U). Não podemos calcular o valor de U , mas podemos calcular a variação de energia interna num sistema como $\Delta U = q + w$.

Por "sistema" entendemos uma porção do universo separada para estudo, um sistema pode ser aberto, fechado ou isolado.

Calorimetria e entalpia

Luis Passoni

AULA

11

Metas da aula

Apresentar as técnicas para medição do calor envolvido nos processos, bem como definir a função termodinâmica entalpia.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. realizar os cálculos envolvidos nas determinações de calor e capacidade calorífica;
2. escrever as equações padrão de combustão e de formação;
3. determinar a entalpia de uma reação utilizando a Lei de Hess.

Pré-requisito

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você reveja os seguintes conceitos: energia cinética, energia potencial, conservação de energia, calor, trabalho, energia interna, sistemas aberto, fechado e isolado (Aula 10).

INTRODUÇÃO



Kriss Szkurlatowski

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1012769>

Vamos nos concentrar no estudo do calor, pois, em uma reação química, a maior parte da energia absorvida ou cedida é na forma de calor. As reações podem, inclusive, ser acompanhadas de trabalho, mas, muitas vezes, esse trabalho é desprezado, ou, então, é potencializado justamente pelo efeito de expansão dos gases causado pelo calor. Cozinhar e andar de carro exemplificam as duas situações: quando cozinhamos, o trabalho é desprezado e utilizamos apenas o calor; quando queimamos gasolina no motor do carro, a expansão dos gases que move o pistão é potencializada pelo calor gerado.



Rodolfo Clix

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1094194>

É fácil demonstrar que calor faz expandir os gases. Se você colocar uma garrafa de PET, aberta e vazia dentro da geladeira, esperar uns dez minutos e tampar bem, retirar da geladeira e esperar outros 10 minutos, ao abrir a tampa lentamente, perto do ouvido, escutará o barulho do ar que se expandiu com o aquecimento, escapando da garrafa. O contrário também é verdadeiro; colocando a garrafa ao sol por dez minutos, tampando e levando à geladeira, você verá a garrafa deformada pela contração do ar com o esfriamento.

A expansão de gases é uma forma de trabalho. Definimos trabalho como sendo um deslocamento contra uma força. No caso da expansão dos gases, a força atuando contra a expansão é a pressão atmosférica.

A calorimetria mede o calor envolvido nas reações químicas em duas situações: a volume constante e a pressão constante. Quando medimos calor a volume constante, proibimos o sistema de realizar trabalho, e toda energia é liberada ou absorvida pelo sistema na forma de calor. Nos casos em que deveria haver expansão do sistema, como formação de gases na reação, a energia que deveria ser usada para realizar o trabalho de expansão é convertida em calor, pois o sistema fechado não permite a expansão. Isso é conseguido com paredes de aço, rígidas e resistentes.

Quando medimos calor a pressão constante, normalmente pressão atmosférica, permitimos a eventual expansão ou contração do sistema e a respectiva realização ou absorção de trabalho. Nesse caso, medimos a energia absorvida ou liberada pelo sistema apenas sob a forma de calor, desprezando a energia absorvida ou liberada sob a forma de trabalho. Chamamos de entalpia, simbolizada por “H”, o calor liberado ou absorvido pelo sistema nesta condição de pressão constante. Para começar, vamos falar sobre calorimetria mais detalhadamente.

CALORIMETRIA

Chamamos de calorimetria o ato de medir o calor liberado ou absorvido em uma reação química. Uma reação que libera calor é chamada de *exotérmica*, e uma reação que absorve calor é chamada de *endotérmica*. Para medir o calor liberado ou absorvido em um processo qualquer, na maioria das vezes em uma reação química, utilizamos um equipamento chamado de *calorímetro*.

Para um calorímetro temos que a quantidade de calor (q) envolvida em um processo é igual à capacidade calorífica do calorímetro (C), multiplicada pela variação da temperatura (ΔT). Assim, de modo resumido, temos:

$$q = C \cdot \Delta T$$

Um bom calorímetro deve ser isolado, ou seja, não pode trocar calor nem matéria com o ambiente. Um exemplo de sistema isolado que você conhece é uma garrafa térmica, fechada, é claro.

O esquema de um calorímetro é mostrado na **Figura 11.1**.

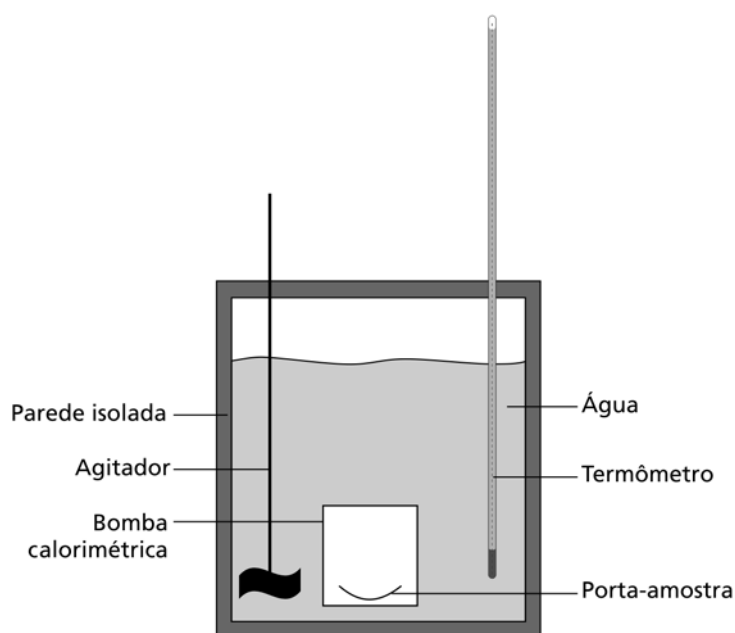


Figura 11.1: Representação de uma bomba calorimétrica.

A bomba calorimétrica, sistema fechado, mas não isolado, possui paredes rígidas, que não permitem variação de volume, porém, permitem a troca de calor com a água ao redor. É na bomba calorimétrica que acontecem as reações a serem estudadas. A água, por sua vez, está contida em um recipiente isolado, o calorímetro em si, que não permite troca de calor nem matéria com o ambiente. O agitador garante a homogeneidade da temperatura, medida com o termômetro. A amostra é colocada na porta amostra e um sistema iniciador (não mostrado na

Figura 11.1) dá início ao processo, normalmente, reação de combustão (logo veremos o porquê da reação de combustão). Toda energia liberada ou absorvida pelo processo que ocorre dentro da bomba calorimétrica é medida sob a forma de calor, já que a rigidez das paredes da bomba não permite a realização de trabalho. Vamos chamar de q_v o calor medido a volume constante.

Suponha que ocorra uma reação de combustão dentro da bomba, toda reação de combustão é exotérmica, ou seja, libera calor. O calor liberado pela reação aquece as paredes da bomba, o porta-amostra, o agitador, o termômetro e a água. Cada um desses materiais possui uma capacidade calorífica (c) característica. Para a água, já sabemos esse valor, visto na Aula 10. O conjunto de todas as capacidades caloríficas dos materiais do calorímetro é a capacidade calorífica do calorímetro a volume constante C_v , de sorte que o calor liberado na reação de combustão será:

$$q_v = C_v \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 11.1})$$

Note que na Equação 11.1, diferentemente da equação $q = m \cdot c \cdot \Delta T$ da Aula 10, não aparece nem a massa nem o número de moles. É porque no calorímetro utilizamos sempre os mesmos materiais nas mesmas quantidades, de modo que a massa, ou o número de moles, é constante, e seus valores estão incluídos no valor da constante C_v . A capacidade calorífica do calorímetro costuma ser determinada em um experimento de calibração, no qual um processo conhecido libera uma quantidade de calor também conhecida. Uma vez determinado o C_v , podemos determinar q_v para qualquer reação ou processo, mesmo os endotérmicos.



O Labvirt (Laboratório Didático Virtual – Escola do Futuro – USP) apresenta uma simulação de um calorímetro em que uma amostra de carvão é colocada a fim de verificar o seu valor calórico. Esse valor é a medida da energia térmica liberada por unidade de massa durante a queima do material. Acesse o link http://www.labvirtq.fe.usp.br/simulacoes/quimica/sim_qui_calorimetro.htm e explore esse objeto de aprendizagem. Veja que além da quantidade de calor liberado, você poderá determinar o valor calórico do carvão por uma unidade de massa qualquer.

Nas condições experimentais da bomba calorimétrica, toda energia liberada ou absorvida pelo processo é medida sob a forma de calor, pois não é possível realizar trabalho. A porção de energia que deveria se manifestar sob a forma de trabalho é obrigada a se manifestar como calor, pois as paredes rígidas da bomba calorimétrica não permitem a variação do volume. Podemos dizer, então, que $\Delta U = q_v$. A variação da energia interna do sistema em estudo é o calor envolvido no processo medido a volume constante. Lembrando a Aula 10, havíamos definido $\Delta U = q + w$ no calorímetro a volume constante, impedimos que o sistema realizasse trabalho (w), e obrigamos que essa porção de energia se manifestasse também sob a forma de calor. Por isso, temos que $\Delta U = q_v$.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Um calorímetro foi calibrado utilizando uma resistência elétrica através da qual foram fornecidos 100 kJ de calor, tendo sido observado um aumento na temperatura de 298,0 K para 307,5 K. Em seguida, uma amostra pesando 1,3284 g foi queimada dentro do calorímetro, provocando um aumento na temperatura de 298,0 para 303,2 K. Determine a capacidade calorífica a volume constante (C_v) do calorímetro e calcule o calor q_v envolvido na combustão da amostra e o calor envolvido na queima de 1,00 g da amostra.

RESPOSTA COMENTADA

Para o calorímetro, a relação fundamental é $q_v = C_v \cdot \Delta T$. Nesse caso, sabemos o valor de q_v e de ΔT . Então, rearranjamos a equação para isolar C_v :

$$C_v = q_v / \Delta T$$

$$C_v = 100 \text{ kJ} / (307,5 \text{ K} - 298,0 \text{ K}) = 100 \text{ kJ} / 9,5 \text{ K}$$

$$C_v = 10,5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

Para a amostra, vale a relação fundamental do calorímetro $q_v = C_v \cdot \Delta T$, utilizando o valor de C_v determinado anteriormente:

$$q_v = C_v \cdot \Delta T$$

$$q_v = 10,5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \times (303,2 \text{ K} - 298,0 \text{ K}) = 10,5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \times 5,2 \text{ K}$$

$$q_v = 54,6 \text{ kJ}.$$

Note que o fato de a temperatura no calorímetro ter aumentado durante o processo indica que a combustão é exotérmica, logo, o calor saiu do sistema em estudo (a amostra) para o calorímetro. Assim como fizemos para o trabalho e o calor na Aula 10, quando a energia sai do sistema, representamos com um sinal de negativo. Então, temos que $q_v = -54,6 \text{ kJ}$.

O valor de $q_v = -54,6 \text{ kJ}$ foi determinado para 1,3284 g de amostra. Para saber o valor de q_v por grama de amostra, temos que fazer uma pequena regrinha de três para concluir que $q_v = -41,1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$.

ENTALPIA

Por definição, entalpia, simbolizada por H , é o calor envolvido na reação a pressão constante (q_p). A determinação direta da entalpia seria possível em um calorímetro que pudesse se deformar, mantendo a pressão constante, quando uma reação envolvesse a variação de volume, como a geração de gases. Acontece que tal calorímetro deveria também ser isolado, o que representa uma grande dificuldade experimental. Resolvemos esse problema por lógica matemática.

A maneira rigorosa para definir entalpia é:

$$H = U + P \cdot V \quad (\text{Equação 11.2})$$

A entalpia é igual à energia interna (U) mais o produto da pressão (P) multiplicado pelo volume do sistema (V). Assim como não conhecemos o valor absoluto de U , não conhecemos o valor absoluto de H , de modo que falamos em variação da entalpia, de tal sorte que a Equação 11.2 pode ser reescrita como:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (\text{Equação 11.3})$$

A Equação 11.3 pode ser lida como: a variação da entalpia (ΔH) é igual à variação da energia interna (ΔU) mais o produto da pressão (P) multiplicado pela variação do volume (ΔV), quando a pressão é constante. Acontece que definimos na Aula 10 que $\Delta U = q + w$, então, podemos reescrever a Equação 11.3 como sendo:

$$\Delta H = q + w + P \cdot \Delta V \quad (\text{Equação 11.4})$$

Supondo que o único trabalho realizado pela reação seja o de expansão contra pressão constante, temos que: $w = - P \cdot \Delta V$. Substituindo o valor de w na Equação 11.4 chegamos à expressão $\Delta H = q - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V$, que leva a $\Delta H = q$, quando o único trabalho realizado for de expansão contra pressão constante, ou:

$$\Delta H = q_p \quad (\text{Equação 11.5})$$

Relação C_p x C_v

Voltando ao tópico *calorimetria*, tínhamos definido, no final do primeiro parágrafo, que o calor envolvido em um processo determinado experimentalmente em um calorímetro era $q = C \cdot \Delta T$. Rearranjando essa equação, temos que a capacidade calorífica do calorímetro é dada por:

$$C = q/\Delta T \quad (\text{Equação 11.6})$$

No caso de um calorímetro a volume constante, a Equação 11.6 pode ser reescrita como:

$$C_v = q_v/\Delta T \quad (\text{Equação 11.7})$$

Considerando que $\Delta U = q_v$, pois a volume constante não há trabalho e toda energia liberada ou absorvida se manifesta na forma de calor, podemos reescrever a Equação 11.7 como:

$$C_v = \Delta U/\Delta T \quad (\text{Equação 11.8})$$

De maneira análoga à Equação 11.7, para um eventual calorímetro que funcione a pressão constante, poderíamos definir tal capacidade calorífica a pressão constante (C_p), de modo que $C_p = q_p/\Delta T$. Acontece que concluímos a definição da entalpia na Equação 11.5, que define $\Delta H = q_p$. Logo, podemos escrever que a capacidade calorífica a pressão constante é:

$$C_p = \Delta H/\Delta T \quad (\text{Equação 11.9})$$

Muito bem, mantenha a calma, agora é que a coisa vai ficar boa. Definimos entalpia, na Equação 11.2, como sendo: $H = U + P \cdot V$. Acontece que a equação fundamental dos gases estabelece que $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, então, a Equação 11.2 pode ser reescrita como:

$$H = U + n \cdot R \cdot T \quad (\text{Equação 11.10})$$

Na Equação 11.10, R é a constante fundamental dos gases, e vale $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, e n é o número de moles. Se n for mantido constante, e calor for fornecido ao sistema, haverá variação na temperatura, na energia interna e, conseqüentemente, na entalpia, de modo que a Equação 11.10 pode ser reescrita como:

$$\Delta H = \Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 11.11})$$

Concluímos na Equação 11.9 que $C_p = \Delta H/\Delta T$. Substituindo ΔH na Equação 11.9 pelo valor obtido na Equação 11.11, temos que:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{n \cdot R \cdot \Delta T}{\Delta T} \quad (\text{Equação 11.12})$$

Agora sim, chegamos aonde queríamos. Na Equação 11.12, o termo $(n \cdot R \cdot \Delta T)/\Delta T$ pode ser simplificado para $n \cdot R$, e segundo concluímos com a Equação 11.8, $\Delta U/\Delta T = C_v$. Dessa forma, na Equação 11.12, onde lia-se $C_p = \Delta U/\Delta T + (n \cdot R \cdot \Delta T)/\Delta T$, podemos ler:

$$C_p = C_v + n \cdot R \quad (\text{Equação 11.13})$$

Não é genial? Uma vez determinado o C_v em uma bomba calorimétrica real, podemos estimar um C_p virtual e calcular a variação da entalpia para uma reação como sendo:

$$\Delta H = q_p = C_p \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 11.14})$$

Essa generalização tem um problema: é que a equação $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ é válida apenas para os gases ideais. É uma idealização. Na prática, o comportamento real dos gases difere um pouco desse padrão, de modo que os valores de ΔH obtidos dessa maneira são ligeiramente diferentes do que seria o real. Uma maneira de contornar esse problema é trabalhar a baixas pressões. Quanto menor a pressão dentro do sistema, mais próximo do ideal se torna o comportamento do gás.

Gostamos de trabalhar com a entalpia de uma reação, pois ela nos dá uma ideia mais adequada do calor que pode ser obtido com uma reação exotérmica, ou que precisa ser fornecido para que uma reação endotérmica aconteça, desprezando o trabalho realizado ou absorvido pela expansão ou contração do sistema. Na maioria das vezes, esse é o caso, pois trabalhamos com sistemas abertos que permitem a expansão ou contração, como, por exemplo, o gás queimando no fogão da cozinha, ou na caldeira de uma indústria. Porém, medir diretamente a variação da entalpia, ou o calor a pressão constante, é pouco viável. Temos mais facilidade em medir a variação da energia interna, ou o calor a volume constante, usando uma bomba calorimétrica.

Entalpia padrão de combustão

Interessa-nos em muito a entalpia das reações de combustão. As reações de combustão são a principal fonte de energia do mundo e estão longe de serem substituídas por fontes alternativas. Até porque, uma das alternativas mais viáveis para a substituição dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) é o etanol de cana de açúcar, que também funciona por meio da reação de combustão.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/471362>

Fazemos uma reação de combustão sempre que botamos fogo em alguma coisa, desde a fogueira de São João até o GNV (gás natural veicular). Para poder comparar as quantidades de calor liberadas nas diferentes reações de combustão, definimos condições padrão para realizar os experimentos: 1 atm, 298 K (25°C), 1 Mol da substância em estudo com alto grau de pureza e excesso do gás oxigênio, além de combustão completa. As entalpias de combustão determinadas nessas condições experimentais iniciais são chamadas de entalpias padrão de combustão molar e são representadas por ΔH_c° .



Quer saber um pouco mais sobre o etanol?

Acesse a revista eletrônica de química da Universidade Federal de Florianópolis: <http://qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/etanol.html>. Vamos dar uma "palinha" da reportagem que você irá encontrar nesse site:

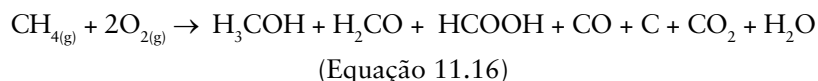
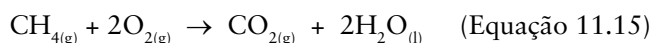
QMCWEB apresenta: O ETANOL

Para muitos brasileiros, festa é sinônimo de cerveja; diversão, sinônimo de porre. Em alguns lugares, criam-se festas de adoração à bebida alcoólica, tal como a Oktoberfest, em Blumenau. No supermercado, qualquer criança pode sair com litros de uma substância tóxica e entorpecente: etanol, a droga *legal*.

(...) O etanol é produzido desde a antiguidade pela fermentação de açúcares. Todas as bebidas alcoólicas e mais da metade do etanol industrial ainda é feito por esse processo.



Por combustão completa, entendemos o processo que gera os óxidos dos elementos presentes na substância em estudo em seu maior estado de oxidação. No mundo real, a combustão é sempre incompleta, evidenciada quando vemos a fumaça preta saindo pelo escapamento de veículos mal regulados. Mesmo que a fumaça não seja preta, a combustão deve ter sido incompleta. Tanto assim, que os carros de passeio são obrigados a usar o catalisador no escapamento. O catalisador converte o CO (monóxido de carbono), oriundo da combustão incompleta, em CO_2 . Em uma combustão completa, todos os átomos de carbono presentes na substância em estudo são convertidos a $\text{CO}_{2(g)}$; todos os átomos de hidrogênio são convertidos a $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$; todos os átomos de nitrogênio são convertidos a $\text{NO}_{2(g)}$; e todos os átomos de enxofre a $\text{SO}_{3(g)}$, e assim por diante. Na Equação 11.15, apresentamos a combustão completa do metano (GNV). Já na Equação 11.16, verificamos os possíveis produtos de uma combustão incompleta do metano; esta equação não está balanceada.



ATIVIDADE

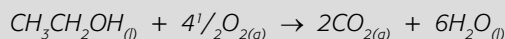
Atende ao Objetivo 2

2. Escreva a equação balanceada para a reação de combustão completa de 1 Mol de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e 1 Mol de gasolina (C_8H_{18}).



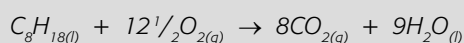
RESPOSTA COMENTADA

Combustão é a reação com o gás oxigênio. E a combustão completa é a que transforma todos os elementos da substância em questão em seus óxidos de maior estado de oxidação. Assim, temos para o etanol:



Na maioria das vezes, sempre balanceamos as equações utilizando números inteiros. Porém, foi colocada a restrição de usarmos 1 Mol de etanol. Nesse caso, o número de moles de gás oxigênio utilizados ficou fracionado, $4\frac{1}{2}$ ou 4,5.

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos, compostos de carbono e hidrogênio, cujo composto modelo é o octano C_8H_{18} , daí o termo octanagem para medir a qualidade da gasolina. A reação de combustão completa da gasolina é:



Entalpias padrão de combustão podem ser encontradas em tabelas na maioria dos livros de Química Geral ou de Físico-Química. Na **Tabela 11.1** apresentamos uma pequena tabela de entalpias padrão de combustão para algumas substâncias mais comuns. O sinal (-) indica energia liberada.

Tabela 11.1: Entalpias padrão de combustão para algumas substâncias

Substância	ΔH_c° (kJ·Mol ⁻¹)	Substância	ΔH_c° (kJ·Mol ⁻¹)
C _(s) (grafite)	-393,51	C ₂ H ₆ O _(l) (etanol)	-1368
C _(s) (diamante)	-395,40	C ₆ H ₁₂ O _{6(s)} (glicose)	-2808
CH _{4(g)} (metano)	-890	H _{2(g)} (gás hidrogênio)	-286
C ₂ H _{6(g)} (etano)	-1560	C ₂ H _{2(g)} (etino)	-1300
C ₈ H _{18(l)} (octano)	-5471		

Entalpia padrão de formação

Embora seja mais difícil de determinar experimentalmente, a entalpia padrão de formação é um dado termodinâmico que também encontramos em tabelas em quase todos os livros de Química Geral e Físico-Química. Entendemos por entalpia padrão de formação a entalpia envolvida no processo de formação de uma substância a partir dos seus elementos constituintes no estado fundamental a 298 K e 1 atm. $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $C_{(s, \text{grafite})}$, $Cl_{2(g)}$, $K_{(s)}$ e $Fe_{(s)}$ são exemplos dos estados fundamentais para os elementos H, N, O, C, Cl, K e Fe, respectivamente. No caso do carbono, que pode ser encontrado como grafite, diamante ou carvão, o grafite é considerado o estado fundamental, pois é mais abundante que o diamante, e o carvão não tem uma estrutura definida, além de conter outros elementos na sua composição, notadamente, N e S, em quantidades variadas. Todos os metais são considerados no estado fundamental quando se apresentem como sólidos, exceto o mercúrio, que é líquido, com número de oxidação zero.

Os halogênios (Cl, F, Br, I) são considerados como moléculas diatômicas em estado gasoso. A utilidade da entalpia padrão de formação vai ficar mais clara no próximo tópico. Por enquanto, divirta-se com a **Tabela 11.2**, em que apresentamos alguns valores de entalpia padrão de formação. O valor zero indica tratar-se de elemento em seu estado fundamental.

Tabela 11.2: Entalpias padrão de formação para algumas substâncias

Substância	ΔH_f° (kJ·Mol ⁻¹)	Substância	ΔH_f° (kJ·Mol ⁻¹)
$C_{(s)}$ (grafite)	0	$C_2H_6O_{(l)}$ (etanol)	-277,69
$C_{(s)}$ (diamante)	+1,895	$C_6H_{12}O_6_{(s)}$ (glicose)	-1274
$CH_{4(g)}$ (metano)	-74,81	$H_{2(g)}$ (gás hidrogênio)	0
$C_2H_{6(g)}$ (etano)	-84,68	$C_2H_{2(g)}$ (etino)	+226,73
$C_8H_{18(l)}$ (octano)	-249,9	$CO_{2(g)}$ (dióxido de carbono)	-393,51

ATIVIDADE

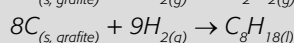
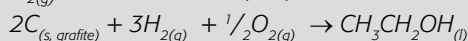


Atende ao Objetivo 2

3. Escreva as reações de formação para o etanol e para a gasolina.

RESPOSTA COMENTADA

Sem críticas à falta de imaginação do redator, já conhecemos o etanol e o composto modelo da gasolina: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e C_8H_{18} respectivamente. As reações de formação são aquelas obtidas a partir dos elementos nos estados fundamentais: $\text{C}_{(\text{s, grafite})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$ e $\text{O}_{2(\text{g})}$. Então, temos sempre para formação de 1 Mol da substância:



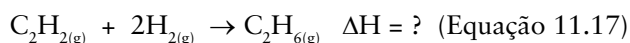
LEI DE HESS

Esta lei é genial. É um exercício de lógica que enche de alegria o espírito de um químico. A ideia fundamental é que a energia interna (U) e a entalpia (H) são funções de estado. Isso significa que o total de energia contido em um sistema depende apenas da sua composição, temperatura e pressão.

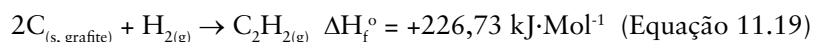
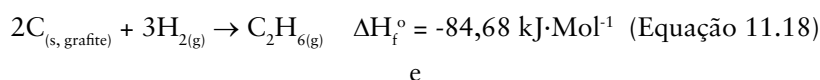
Assim, um mol de água a 25°C e 1 atm encerra uma certa quantidade de energia interna, independente de esta porção de água ter sido obtida pelo aquecimento de uma pedra de gelo ou pela reação de H_2 e O_2 . Contanto que a água esteja a 25°C e 1 atm, não importa como fizemos para chegar a essas condições, a energia interna será a mesma. Isso nos permite calcular a variação de entalpia para um processo hipotético a partir da variação de entalpia para um processo conhecido. Na maioria das vezes, a variação de entalpia conhecida é o ΔH_f° e o ΔH_c° .

Combinando corretamente esses dados, podemos calcular a variação da entalpia para qualquer reação.

Vamos a um exemplo prático. Com os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 é possível calcular o ΔH para a reação de hidrogenação do etino para etano. Esse processo não aparece em nenhuma das duas tabelas, mas, na Tabela 11.2 aparece o ΔH_f° tanto para o etano quanto para o etino. A reação para a qual eu quero calcular o ΔH é:

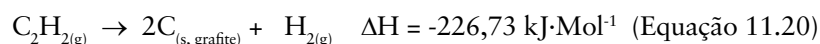


Por meio dos dados fornecidos na Tabela 11.2 temos que:

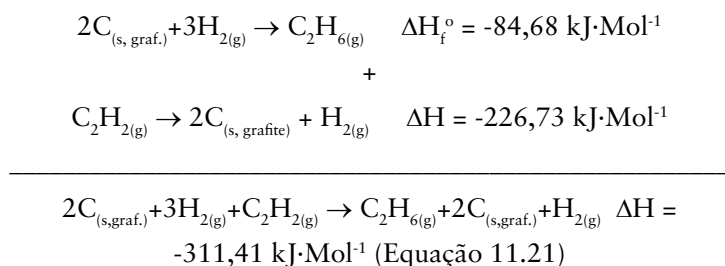


A ideia é conseguir somar as Equações 11.18 e 11.19 de modo que consigamos obter a Equação 11.17 como resultado. Conseguindo isso, basta somar também os valores conhecidos de ΔH_f° para obter o ΔH para a Equação 11.17. Somar duas equações de reações químicas é muito simples. A seta de reação divide a equação em duas partes, reagentes à esquerda e produtos à direita. Na soma de duas equações de reação basta colocar todos os reagentes das duas equações à esquerda da seta de reação e todos os produtos das duas reações à direita, feito isso, eliminamos todas as substâncias que apareçam dos dois lados da equação resultante. O ΔH para a equação resultante será simplesmente a soma dos valores de ΔH das duas reações originais. No caso, vamos somar as Equações 11.18 e 11.19 de modo a obter a Equação 11.17.

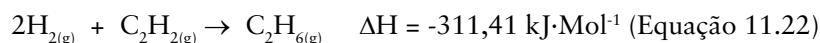
Mas não tão rápido. Note que na Equação 11.17 o etino (C_2H_2) aparece como reagente. Porém, na Equação 11.19, ele aparece como produto. Simplesmente somar as Equações 11.18 e 11.19 não vai resolver nosso problema, não vai resultar na Equação 11.17. Nós precisamos ter o etino como reagente. A solução é muito simples, basta inverter a Equação 11.19. Ao fazer isso, precisamos lembrar de inverter também o sinal do ΔH . Invertida, a Equação 11.19 ficaria assim:



Note que, na Equação 11.20 não usamos mais o símbolo ΔH_f° usamos ΔH , pois a Equação 11.20 não representa uma reação de formação, mas sim, outra reação qualquer. Note também que o valor do ΔH teve seu sinal invertido de (+) para (-), pois invertemos a reação. Agora sim, ao somarmos as Equações 11.18 com 11.20 teremos como resultado a Equação 11.17. Vamos lá:



O próximo passo é cancelar os termos que aparecem tanto do lado dos reagentes quanto do lado dos produtos. Note que em ambos os lados da seta da Equação 11.21 aparecem dois moles de carbono grafite ($2C_{(s, \text{graf.})}$) que devem ser cancelados. O gás hidrogênio também aparece nos dois lados da equação que representa a reação global. Porém, do lado dos reagentes na Equação 11.21 temos três moles de gás hidrogênio, já do lado dos produtos, temos apenas um. Logo, apenas um mol de gás hidrogênio pode ser cancelado em cada lado da Equação 11.21. Cancelando os termos que aparecem dos dois lados da Equação 11.21 temos:



Observe que a Equação 11.22 é idêntica à Equação 11.17. Em ambas as equações os reagentes e os produtos são exatamente os mesmos, na mesmíssima proporção de número de moles. Porém, agora temos um valor de ΔH para esta reação. O fato de o ΔH ter valor negativo indica que a reação libera calor, é uma reação exotérmica.

Vamos para outro exemplo. A fermentação anaeróbica é um processo bioquímico operado por um ser vivo, uma levedura, na ausência de oxigênio, que converte açúcar em etanol. É por esse processo que a levedura obtém energia para suas funções vitais. Vamos verificar quanta energia pode ser obtida na conversão de um mol de glicose em etanol.

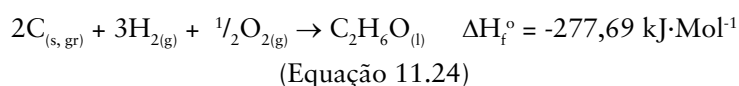
Podemos resolver essa questão tanto utilizando os dados da Tabela 11.1 quanto da Tabela 11.2. Vamos usar os dados da Tabela 11.2:

Substância	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)
C ₂ H ₆ O _(l) (etanol)	-277,69
C ₆ H ₁₂ O _{6(s)} (glicose)	-1274
CO _{2(g)} (dióxido de carbono)	-393,51

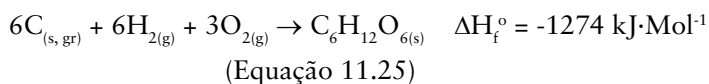
A equação da reação de conversão da glicose em etanol é:



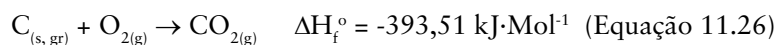
A reação de formação de etanol é:



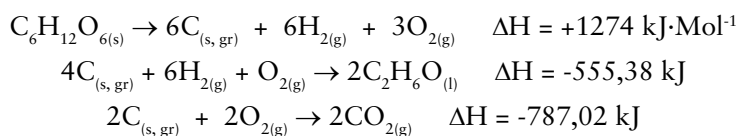
A reação de formação de glicose é:



E a reação de formação do CO₂ é:



Note que na reação da fermentação (Equação 11.23) a glicose aparece no lado dos reagentes, mas na reação de formação (Equação 11.25) ela aparece no lado dos produtos. Então, temos que inverter a Equação 11.25, lembrando de inverter também o sinal da variação de entalpia. Outro detalhe é que, na fermentação de um mol de glicose, são produzidos dois moles de etanol e dois moles de gás carbônico. As equações de formação desses compostos, Equações 11.24 e 11.26, respectivamente, se referem apenas a um mol de cada substância. Então, precisamos multiplicar ambas por dois, lembrando de multiplicar também o valor do ΔH_f° . Invertendo a Equação 11.25, multiplicando por dois as Equações 11.24 e 11.26, somando as equações e cancelando os termos que aparecem dos dois lados, temos:



Observe que na equação de formação do etanol, temos $4\text{C}_{(s, \text{gr})}$, e na equação de formação do gás carbônico, temos $2\text{C}_{(s, \text{gr})}$ no lado dos reagentes, perfazendo $6\text{C}_{(s, \text{gr})}$ no lado dos reagentes, que são cancelados com os $6\text{C}_{(s, \text{gr})}$ que aparecem no lado dos produtos na equação invertida de formação da glicose. De modo similar, para o $\text{O}_{2(g)}$, temos um total de três moles no lado dos reagentes, sendo um mol na equação do etanol e dois moles na equação do CO_2 , que se cancelam com os três moles na equação invertida da glicose. Temos, ainda, $6\text{H}_{2(g)}$ no lado dos reagentes na equação do etanol, que são cancelados com os $6\text{H}_{2(g)}$ que aparecem no lado dos produtos na equação invertida de formação de glicose.

Outro detalhe importante é que o sinal do ΔH para a reação de formação da glicose foi invertido de - para +, acompanhando a inversão da equação. Note também que o valor de ΔH para as reações de formação do etanol e do dióxido de carbono foram multiplicados por dois, uma vez que multiplicamos todos os coeficientes estequiométricos dessas equações por dois, mas mantivemos o sinal, pois as equações não foram invertidas. Observe, ainda, que o termo Mol^{-1} sumiu das unidades de ΔH nas equações do etanol e do CO_2 , pois essas equações não representam mais a equação de formação de um mol dessas substâncias, mas, sim, de dois moles. Finalmente, não usamos mais o símbolo ΔH_f° , substituído por ΔH . ΔH_f° se refere à entalpia padrão de formação das substâncias, e está definido para um mol apenas. Se a equação é invertida ou são produzidos mais de um mol, então, não é mais entalpia padrão de formação.

O fato de a entalpia de fermentação ter um sinal negativo $\Delta H = -68,4 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ indica que o processo de fermentação libera energia, e é essa energia que será usada pela levedura para se manter viva.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

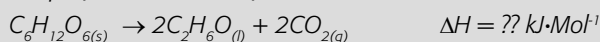
4. Repita o cálculo da variação da entalpia, desenvolvido na seção Lei de Hess, na reação de fermentação da glicose, usando os dados da **Tabela 11.1**.

RESPOSTA COMENTADA

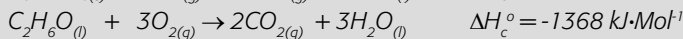
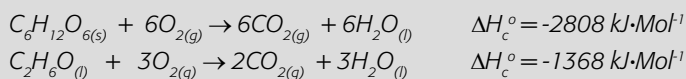
Os dados da **Tabela 11.1** são de entalpia de combustão e estão transcritos a seguir:

Substância	ΔH_c° (kJ·mol ⁻¹)
$C_2H_6O_{(l)}$ (etanol)	-1368
$C_6H_{12}O_{6(s)}$ (glicose)	-2808

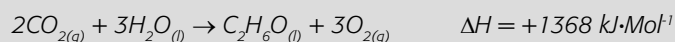
A equação da fermentação continua a mesma:



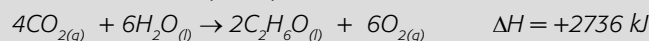
Enquanto as equações que representam as reações de combustão são:



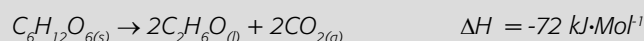
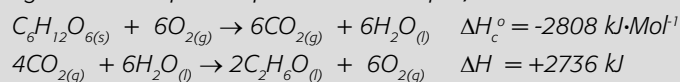
O etanol aparece no lado dos reagentes na equação da combustão, mas precisamos dele no lado dos produtos, então invertemos a equação da reação de combustão do etanol, invertendo também o sinal do ΔH :



Na equação de fermentação, temos dois moles de etanol nos produtos, enquanto na equação invertida da combustão, apenas um. Assim, multiplicamos a equação invertida da combustão por dois, lembrando de multiplicar por 2 o valor do ΔH também:



Agora estamos prontos para somar as equações:



Observamos uma diferença de $3,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ quando comparamos o método usando as entalpias de combustão com o da entalpia de formação. O valor aceito como correto para a entalpia de fermentação da glicose é de $67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, nem um nem outro. Concluímos que os cálculos de entalpia pelos métodos indiretos são aproximados.

ATIVIDADE

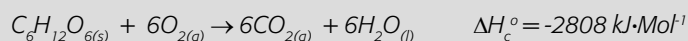


Atende ao Objetivo 3

5. Nosso organismo também utiliza a glicose para produção de energia. Porém, nas mitocôndrias, organela responsável pelas etapas finais da respiração celular aeróbica nos eucariontes, ocorre um processo de oxidação aeróbica da glicose, produzindo CO_2 e água. Calcule a entalpia envolvida nesse processo.

RESPOSTA COMENTADA

*Aposto que foi mais fácil do que você imaginava a princípio. A reação de oxidação aeróbica do açúcar é, justamente, a reação de combustão. Então, não precisa calcular nada, é só olhar a entalpia padrão de combustão na **Tabela 11.1**.*



O importante aqui é notar que o processo aeróbico é muito mais eficiente para aproveitamento da energia (libera muito mais energia) que o processo anaeróbico. É com essa energia que nos mantemos vivos e nos movimentamos. Com um mol de glicose, podemos realizar 2808 kJ de trabalho.

CONCLUSÃO

A entalpia é uma função de estado que nos indica a quantidade de calor envolvida em uma reação química. Os cálculos de entalpia são de grande importância na indústria química, pois é a partir deles que são dimensionados os reatores e os sistemas necessários para esfriar (trocador de calor) ou aquecer (caldeiras) os reatores e manter as reações sob controle.

Também é pela entalpia que avaliamos a quantidade de energia que pode ser obtida em uma reação. É com base nessa informação que se calcula a velocidade de alimentação de combustível nas usinas termelétricas, que começam a se tornar comuns no Brasil e são a principal fonte de eletricidade mundo afora.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos 1, 2 e 3

É tido como certo que, em um carro flex, é melhor abastecer com gasolina, mesmo se o preço desse combustível for até 30% maior que o preço do etanol. Isso porque o consumo de gasolina é 30% menor que o de etanol, ou seja, com 1L de gasolina, o veículo percorre uma distância 30% maior do que com etanol.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1155004>

Demonstre que essa informação está correta utilizando a entalpia.

Dados: densidade do etanol: 0,80 g/mL. Densidade do octano: 0,72g/mL. Dica: a gasolina vendida nos postos possui 25% de etanol.

RESPOSTA COMENTADA

No motor de veículos automotores, ocorre uma reação de combustão. Logo, estamos falando de entalpia de combustão do etanol e da gasolina. O composto modelo da gasolina é o octano. Na **Tabela 11.1**, encontramos as entalpias de combustão para o etanol e para o octano:

Substância	ΔH_c° (kJ·mol ⁻¹)
$C_2H_6O_{(l)}$ (etanol)	-1368
$C_8H_{18(l)}$ (octano)	-5471

O valor da entalpia de combustão se refere a 1 mol da substância. Nos postos, o combustível é vendido por litro. Então, temos que converter esses valores de entalpia para o equivalente por litro de etanol ou gasolina.

Para o etanol, 1 mol vale 46,0 g. Logo, o valor de $\Delta H = -1368$ kJ se refere a 46,0 g. A densidade do etanol é 0,80 g/mL. Logo 46,0 g correspondem a 57,5 mL ou 0,0575 L, e a entalpia é $\Delta H = -1368$ kJ em 0,0575 L ou $\Delta H = -23791$ kJ/L.

Para o octano, 1 mol vale 114,0 g e a densidade vale 0,72 g/mL. Logo, a entalpia é de $\Delta H = -5471$ kJ em 158,3 mL ou $\Delta H = -34560$ kJ/L. Porém, a gasolina vendida nos postos contém 25% de etanol, então temos que ponderar a entalpia por litro, pois esse valor se refere ao octano puro. Com os 25% de etanol, a entalpia por litro de gasolina será $\Delta H = (-34560 \times 0,75) + (-23791 \times 0,25) = -31238$ kJ/L.

A diferença percentual na entalpia da gasolina em relação ao etanol, por litro, será: $((\Delta H_{\text{gasolina}} - \Delta H_{\text{etanol}}) \div \Delta H_{\text{etanol}}) \times 100\%$ ou $((-31238 + 23791) \div 23791) \times 100\%$ que dá 31%. Bem perto dos 30%, não?

Em um calorímetro, medimos o calor envolvido em um processo como sendo $q = C \cdot \Delta T$, onde C é a constante do calorímetro, medida experimentalmente.

Nos calorímetros que trabalham a volume constante, determinamos o calor a volume constante: $q_v = C_v \cdot \Delta T$. Uma vez que, nesse caso, o sistema foi impedido de realizar trabalho (volume constante), toda energia se manifestou na forma de calor, de modo que o q_v corresponde à própria variação da energia interna $\Delta U = q_v$. Num calorímetro a pressão constante, seria possível determinar um calor a pressão constante q_p , que seria dado por $q_p = C_p \cdot \Delta T$. C_p e C_v se relacionam pela equação $C_p = C_v + n \cdot R$.

A variação da entalpia em um processo é definida como $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$. Considerando que $\Delta U = q_v$ e que $C_p = C_v + n \cdot R$, podemos reescrever a definição de entalpia como sendo $\Delta H = q_p$.

A entalpia é uma função de estado, isso significa que a entalpia de um corpo só depende do estado em que aquele corpo se encontra. Em química, isso significa as condições de pressão, temperatura e da quantidade daquele corpo.

Definimos a entalpia padrão de formação (ΔH_f°) como sendo a entalpia envolvida no processo de formação de um mol de uma substância a partir dos elementos que a compõem em seus estados fundamentais. Os dados de entalpia padrão de formação são encontrados em tabelas nos livros e manuais de físico-química.

A entalpia padrão de combustão (ΔH_c°) é definida como sendo a entalpia envolvida na queima de um mol de uma substância. Esses dados também são tabelados. Utilizando a Lei de Hess, que prevê que para uma função de estado não importa o caminho percorrido, mas apenas o estado final, podemos calcular a entalpia envolvida em qualquer reação química, combinando corretamente as reações e as entalpias padrão de formação e combustão.

Esponaneidade dos processos físico-químicos

Luís Passoni

AULA

12

Meta da aula

Apresentar as funções de estado entropia (S) e energia livre de Gibbs (G).

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. reconhecer a entropia como função probabilística;
2. calcular a variação de entropia em um processo qualquer;
3. prever a espontaneidade de um processo fazendo uso da variação da energia livre de Gibbs.

Pré-requisito

Para o bom andamento desta aula, é necessário rever o conteúdo das Aulas 10 e 11 desta disciplina.

INTRODUÇÃO

Nosso objetivo agora é encontrar uma maneira de prever se e quando um determinado processo será espontâneo. Note que eu disse “processo” e não “reação química”. Uma reação química também é um processo, que é um termo mais amplo e envolve também outras transformações, como a transformação do gelo em água.



Michael Faes

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1327546>.

A fusão do gelo é um processo espontâneo, certo? Então pense num esquimó, daqueles tradicionais que moram em iglus. O iglu é feito de gelo, não é mesmo? E não derrete.

Um primeiro parâmetro da espontaneidade de um processo é a entalpia, vista na Aula 11. Um processo exotérmico ($\Delta H < 0$) tende a ser espontâneo, enquanto que um processo endotérmico ($\Delta H > 0$) tende a não ser espontâneo. Mas nem sempre é assim. Transformar gelo em água é um processo endotérmico: é necessário fornecer calor para que ocorra. Porém, para nós que moramos em um país tropical, esse é um processo espontâneo. Já para o esquimó, que vive no Círculo Polar Ártico, espontâneo é justamente o processo contrário: a água se transformar em gelo.

Para a água, já está claro que abaixo de 0°C (273,15K), o processo espontâneo é a transformação da água em gelo. Acima dessa temperatura, o processo espontâneo é a transformação do gelo em água. Mais que isso, em um sistema isolado, sem troca de calor com o ambiente, 273,15K é a temperatura de

equilíbrio dos processos de fusão/solidificação da água: nessa temperatura, o que está em forma de gelo assim permanece, e o que está em forma de água assim permanece.

Nossa larga experiência em manipular a água nos permite tirar essas conclusões acerca da fusão, bem como nos permite fazer uma discussão muito parecida para o processo de ebulição, com a única diferença de que a temperatura agora será de 100°C ($373,15\text{K}$).

Para processos com os quais tenhamos pouca familiaridade também é possível prever a espontaneidade, bem como as condições de equilíbrio. Para tal, precisamos lançar mão de outra função de estado termodinâmica: a entropia.

ENTROPIA

A entropia, representada por S , é uma função de estado associada com a probabilidade. Quanto mais provável é um estado, maior sua entropia. Como a tendência natural de todas as coisas é se acomodar no estado mais provável, a entropia de um sistema também tende para o seu maior valor possível.

Vejam os um exemplo. Imagine um sistema fechado composto por dois lóbulos unidos um ao outro. Imagine também que esse sistema contenha apenas uma molécula de um gás qualquer. A chance de essa molécula estar em um dos dois lóbulos é de 50%, pois, ou a molécula está em um lóbulo ou em outro, conforme representado na **Figura 12.1**. Logo, existe uma probabilidade $1/2$ (uma em duas) de a molécula estar no lóbulo da esquerda, e uma probabilidade $1/2$ de a molécula estar no lóbulo da direita. Nenhum estado é preferível ao outro.

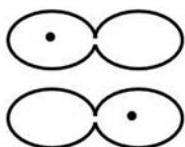


Figura 12.1: Duas posições possíveis para uma molécula em um sistema de dois compartimentos.

Agora, vamos imaginar que mais uma molécula do mesmo gás seja adicionada ao sistema. Ambas as moléculas são idênticas, mas vamos colocar uma etiqueta nelas para diferenciar uma da outra. Em princípio, a posição de uma molécula não influencia a posição da outra, logo, cada evento é independente. Existem, então, quatro possibilidades de arranjar as duas moléculas nos dois lóbulos: as duas no lado direito; as duas no lado esquerdo; a molécula '1' no lado esquerdo e a '2' no lado direito; ou a molécula '2' no lado direito e a '1' no lado esquerdo, conforme representado na **Figura 12.2**.

Note que existem quatro maneiras de arrumar as duas moléculas nos dois lóbulos, mas, apenas uma dessas maneiras coloca as duas moléculas no lado direito. Então, a chance de as duas moléculas estarem do lado direito é de uma em quatro ($1/4$ ou 25%). Idem para as duas moléculas do lado esquerdo: apenas uma chance em quatro arranjos possíveis. Já para o caso de uma molécula em cada lóbulo, existem duas possibilidades (a molécula '1' no lado esquerdo e a '2' no lado direito, ou a molécula '2' no lado direito e a '1' no lado esquerdo). Mas as moléculas são idênticas, então ambos os arranjos são equivalentes: qualquer dos dois leva à mesma situação. Então, existem duas situações em quatro ($2/4=1/2$ ou 50%) segundo as quais uma molécula se coloca em cada lóbulo.

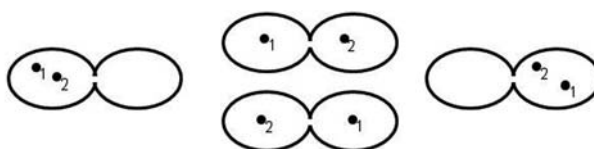


Figura 12.2: Arranjos possíveis para duas moléculas em dois lóbulos.

Nesse exemplo simples, a diferença de probabilidade parece não ser muito grande. Mas se tivéssemos, digamos, 100 (cem) moléculas, o que ainda é pouco (um mol contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas), teríamos 10.000 (dez mil) arranjos possíveis, dos quais apenas um corresponderia a todas as moléculas no lado direito.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Monte os arranjos possíveis para a distribuição de quatro moléculas idênticas em um sistema de dois lóbulos.

Monte um gráfico com o número de arranjos possíveis no eixo das ordenadas e com as configurações 4:0; 3:1; 2:2; 1:3 e 0:4 nas abscissas.

Calcule a probabilidade de todas as moléculas estarem no lóbulo direito, e a probabilidade de termos duas moléculas em cada lóbulo.

RESPOSTA COMENTADA

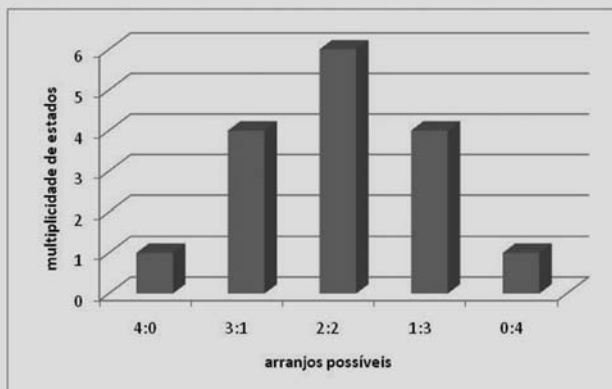
Para facilitar, vamos representar as moléculas como *a*, *b*, *c* e *d*, lembrando que elas são idênticas, apesar de as letras serem diferentes. Montamos também uma matriz com duas colunas e várias linhas: cada coluna representará um lóbulo, e cada linha um estado.

a b c d	
b c d	a
a c d	b
a b d	c
a b c	d
a b	c d

a c	b d
a d	b c
b c	a d
b d	a c
c d	a b
a	b c d

b	a c d
c	a b d
d	a b c
	a b c d

Colocando em forma de gráfico temos:



Note que a situação 2:2 é preferível, pois existe maior número de arranjos que levam a essa situação.

O cálculo da probabilidade é dado em termos de número de eventos de interesse sobre o número de eventos totais. O número de eventos totais é o número de arranjos possíveis, ou seja, dezesseis.

O número de eventos de interesse é o número de arranjos que conduzem à situação para a qual queremos calcular a probabilidade.

Só um evento conduz à situação de todas as moléculas estarem no lado direito. Então, a probabilidade será $1/16$ ou 0,0625 ou 6,25%.

Já para duas moléculas de cada lado, temos seis arranjos que levam a essa situação, em dezesseis possíveis. Logo, a probabilidade será $6/16$ ou 0,375 ou 37,5%.

Dito de outra maneira, a entropia (S) é uma função (f) do número de estados possíveis (W) para um sistema:

$$S = f(W)$$

Essa função f que relaciona a multiplicidade de estados W com a entropia S é a função logaritmo, de modo que:

$$S = k \ln W$$

A constante k é conhecida como constante de Boltzmann, em referência a Ludwig Boltzmann, e vale $1,38 \times 10^{-23}$ J/K.

ENTROPIA NO ZERO ABSOLUTO

Vamos recorrer a outro exemplo. Imagine uma molécula de ácido clorídrico, HCl. A diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio, H, e o cloro, Cl, é de 2,06. Isso indica uma molécula muito polar (~65% de caráter iônico, ver Aula 6), com densidade de carga positiva sobre o átomo de hidrogênio, e densidade de carga negativa sobre o átomo de cloro. Vamos representá-la como: (+ -)

Nas condições ambientes, o ácido clorídrico é um gás. O ácido clorídrico que você usa em laboratório é uma solução do gás em água. Partindo do HCl puro, gasoso, podemos transformá-lo em líquido por resfriamento (PE = -85°C). Retirando ainda mais calor, podemos transformá-lo em um sólido (PF = -115°C). Um sólido possui uma estrutura cristalina bem organizada, mas ainda existem movimentos de vibração e rotação das moléculas, de modo que estas podem mudar de posição, mesmo no estado sólido. Quanto mais esfriamos a amostra abaixo do ponto de fusão, 158K no caso do HCl, menor serão os movimentos das moléculas, e mais organizado será o cristal. No limite, quando chegamos ao zero absoluto, 0K (zero Kelvin) ou $-273,15^{\circ}\text{C}$, consideramos que os movimentos cessam completamente. Nessas condições, devido à polaridade das moléculas, só existe um arranjo possível para o cristal de HCl, representado na **Figura 12.3**.

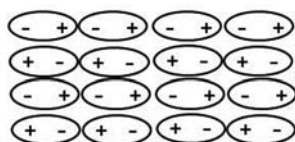


Figura 12.3: Representação de um cristal de HCl no zero absoluto (0K).

Como só existe um arranjo possível, $W = 1$, logo $S = k \ln 1 = 0$, ou seja, no zero absoluto, a entropia de um sistema é zero.



A afirmação de que “ $S = 0$ quando a temperatura $T = 0K$ ” só é válida para moléculas muito polares, para as quais o momento de dipolo obriga as moléculas a se organizarem alternando densidades de cargas positivas e negativas. Para moléculas menos polares, como o monóxido de carbono, CO, por exemplo, existe uma entropia residual, mesmo a 0K, que atende à possibilidade de ocorrerem “defeitos” no arranjo cristalino.

A consequência dessa conclusão é que, para a entropia, podemos conhecer exatamente o seu valor, pois temos um ponto de partida em que $S = 0$ para o sistema. Diferente da entalpia ou energia interna, para as quais não conhecíamos o valor absoluto em um sistema, mas apenas a variação em um processo qualquer.

À medida que vamos fornecendo calor para a mostra, aumenta sua energia cinética, aumentam os movimentos de rotação e vibração das moléculas, e aumenta, também, a chance de uma ou outra molécula sair daquela posição bem definida que tinha a 0K. Se for possível para as moléculas se arranjamem em posições diferentes, começam a surgir outros arranjos, e W cresce, de modo que cresce também o valor de S . Então, veja: se fornecemos calor, aumentamos a entropia, ou seja, a variação da entropia em um processo deve ser proporcional ao calor envolvido naquele processo. De fato, podemos escrever que:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

A equação acima pode ser lida como: a variação da entropia em uma transformação é igual ao calor envolvido no processo reversível dividido pela temperatura em que o processo ocorre.

Um processo reversível é uma idealização. Na prática, é muito difícil realizar um processo reversível. Mas isso não importa, pois a função entropia, assim como a entalpia e a energia interna, são funções de estado. Não importa se o processo que levou àquele estado seja reversível ou irreversível. A entropia numa determinada condição de temperatura e pressão será sempre a mesma.

Um processo reversível é uma idealização a partir de um processo real. Imagine um processo real qualquer, para facilitar em um sistema fechado (sem alteração da quantidade de matéria), como por exemplo, aquecer um pedaço de metal. Colocamos o metal no fogo e ele esquenta, digamos que de 25°C até 100°C. Esse é um processo real. Num processo reversível, esse aquecimento seria feito dividindo a amplitude da transformação (no caso, mudança de 75°C na temperatura) em um número muito grande de etapas; um número tão grande, que a diferença de temperatura de uma etapa para outra seria muito pequena, desprezível. No limite, podemos dividir esse processo em infinitas etapas, de modo que cada etapa tenha amplitude infinitesimal, praticamente zero. Nessa situação, duas etapas consecutivas estariam em equilíbrio. Não haveria diferença de temperatura mensurável entre elas, de modo que esse processo seria perfeitamente reversível. Não haveria diferença na temperatura quando o sistema passasse de uma etapa qualquer para a subsequente ou para a anterior.

CÁLCULO DA VARIAÇÃO DA ENTROPIA PARA ALGUNS PROCESSOS SIMPLES

Transição de fase

Voltando ao exemplo do gelo, para transformar gelo em água é necessário fornecer calor. Esse calor será usado para desagregar o cristal de gelo, mas a temperatura permanece constante durante o processo. Se a pressão também for mantida constante, então o calor (q) envolvido nesse processo será o calor a pressão constante (q_p) para esse processo. Como visto na Aula 11, $q_p = \Delta H$, então, para uma transição de fase:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Se foi necessário fornecer calor, então o processo é endotérmico: ΔH e ΔS serão positivos. Ao contrário, numa transformação de água em gelo, é necessário retirar calor, o processo será exotérmico, e tanto ΔH quanto ΔS serão negativos. Os valores para entalpia de fusão, solidificação, vaporização ou condensação são encontrados em tabelas nos livros de físico-química. Na **Tabela 12.1**, listamos alguns valores de ΔH de fusão e vaporização a 1 atm.

Tabela 12.1: Entalpias (ΔH) de fusão e vaporização para algumas substâncias

Substância	Temperatura de fusão (K)	Entalpia de fusão (kJ/mol)	Temperatura de ebulição (K)	Entalpia de vaporização (kJ/mol)
H ₂ O	273,15	6,01	373,15	40,66
CO ₂	217,0	8,33	194,6*	25,23*
NH ₃	195,4	5,65	239,7	23,35
CH ₄	90,68	0,941	111,7	8,18
C ₂ H ₅ OH	158,7	4,60	352	43,5

* Refere-se à sublimação.

ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 2**

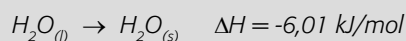
2. Calcule a variação da entropia de um sistema composto por 5g de água pura a 0°C e 1 atm quando da solidificação da água a pressão e temperatura constantes.

RESPOSTA COMENTADA

Na **Tabela 12.1**, você vai encontrar a entalpia de fusão da água a 273,15K. Na Aula 9, você aprendeu a converter a temperatura de Kelvin para grau Celsius, e já sabe que o seu sistema, que está a 0°C, está a 273,15K, exatamente a temperatura de fusão que aparece na **Tabela 12.1**. Mas atenção: fusão se refere à transformação de gelo em água; a entalpia de fusão se refere à transformação de gelo em água:



Esse detalhe é fácil de resolver, basta lembrar-se da Lei de Hess (Aula 10). Solidificação é a transformação de água em gelo, o inverso da fusão. Então:



Como visto no Item 3.1 desta aula, numa transição de fase

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Na **Tabela 12.1**, os valores são dados por mol. Mas nosso sistema tem apenas 5g de água. Precisamos converter essa massa para número de moles:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol de água} & \text{-----} & 18,00\text{g} \\ x \text{ mol de água} & \text{-----} & 5,00\text{g} \quad x = 5,00/18,00 = 0,28 \text{ mol} \end{array}$$

Agora sim, estamos prontos para aplicar a fórmula:

$$\Delta S = \Delta H/T = (-6,01 \text{ kJ/mol} \cdot 0,28 \text{ mol}) / 273,15 \text{ K} = -6,2 \times 10^{-3} \text{ kJ/K}$$

ou -6,2J/K.

A entropia do sistema diminui quando eu passo do estado líquido para sólido. Isso faz sentido, pois no sólido existem menos arranjos possíveis para as moléculas.

Aquecimento a pressão constante

A quantidade de calor envolvida no aquecimento de um sistema é função da capacidade calorífica do sistema, bem como da amplitude da mudança na temperatura (ver Aula 9). Considerando a pressão constante durante o processo, temos que $q_p = C_p \Delta T$. Como a variação da entalpia é dada por $\Delta S = q_p/T$, substituindo-se o valor de q_p por $C_p \Delta T$ e integrando-o temos:

$$\Delta S = \frac{q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \Delta T = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

O estudante tem mania de se assustar quando vê uma integral. Mas não é necessário. A conclusão é que a variação da entropia (ΔS) é igual à capacidade calorífica (C_p) multiplicada pelo logaritmo natural (ln) de T_2/T_1 , onde T_2 é a temperatura final e T_1 é a temperatura inicial, ou seja:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Na **Tabela 12.2**, encontramos o valor de C_p a 298K para algumas substâncias. Uma tabela mais completa pode ser encontrada em livros de físico-química. A rigor, C_p varia com a temperatura, mas vamos considerá-lo constante para facilitar os cálculos.

Tabela 12.2: Capacidade calorífica molar a pressão constante e 298K

Substância	C_p (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Substância	C_p (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
H ₂ O _(l)	75,29	C ₂ H ₅ OH _(l)	111,46
H ₂ O _(g)	33,58	C ₂ H ₅ OH _(g)	65,44
NH _{3(g)}	35,06	Fe _(s)	25,10
CH _{4(g)}	35,31	C _(s,graf.)	8,53
CO _{2(g)}	37,11	C _(s,diam.)	6,11

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

3. Um prego pequeno pesa cerca de 0,67g. Calcule a variação da entropia desse prego quando o mesmo é aquecido de 25°C até 80°C. Considere que o prego é feito de ferro puro.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1161115>.

RESPOSTA COMENTADA

O prego em questão é uma amostra de ferro puro, pesando 0,67g. A capacidade calorífica do ferro é $25,10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (vide **Tabela 12.2**). Mas note que a capacidade calorífica é válida para um mol da substância, e, em nosso caso, não temos um mol de ferro, mas apenas 0,67g. Para saber o equivalente em mols de 0,67g de ferro, fazemos uma regrinha de três:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol de ferro} & \text{-----} & 55,85\text{g} \\ x \text{ mol de ferro} & \text{-----} & 0,65\text{g} \\ x = & & 0,012 \text{ mol de ferro.} \end{array}$$

As temperaturas inicial e final devem ser convertidas para Kelvin, segundo a relação $K = ^\circ\text{C} + 273,15$. Temos, então, $T_1 = 298,15\text{K}$ e $T_2 = 353,15\text{K}$.

Substituindo os dados na equação $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$, temos que:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0,012\text{mol} \cdot 25,10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \ln(353,15\text{K}/298,15\text{K}) \\ \Delta S &= 0,051 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

Expansão isotérmica de um gás contra pressão constante

Da Aula 11, lembramos que $\Delta U = q + w$ (Eq.1), bem como $\Delta U = q_v = C_v \Delta T$. Rearranjando (Eq.1), temos que $q = \Delta U - w$. Substituindo o valor de ΔU , concluímos que $q = C_v \Delta T - w$ (Eq.2).

Numa expansão isotérmica, não há variação de temperatura, logo $\Delta T = 0$ e a (Eq.2) simplifica para $q = -w$. Como se trata de expansão, w terá valor negativo, de modo que para a expansão isotérmica de um gás contra pressão constante, $q = w$.

Da Aula 10, lembramos que $w = P \Delta V$, e a equação dos gases nos lembra que $PV = nRT$. Rearranjando, temos $P = (nRT)/V$. Substituindo na definição de trabalho, temos:

$$w = \frac{nRT}{V} \Delta V$$

No começo desta Aula, definimos que:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Considerando que na expansão isotérmica de um gás contra pressão constante $q = w$, chegamos em:

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{nRT}{VT} \Delta V = \frac{nR}{V} \Delta V = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{\Delta V}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ou, simplesmente:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Onde V_1 é o volume inicial, V_2 é o volume final, n é o número de moles e R é a constante universal dos gases e vale $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Mistura de dois gases a pressão e temperatura constantes

As restrições de pressão e temperatura constantes facilitam muito as coisas. Obviamente, temos que considerar os gases como sendo inertes. Não pode haver reação química entre eles, apenas a mistura física dos dois. Também não se trata de adicionar um gás a um recipiente que já contenha outro gás, pois assim a pressão vai aumentar, como quando colocamos mais ar em um pneu de bicicleta. É necessário que o sistema se expanda para manter P e T constantes. Uma representação para o processo de que estamos tratando pode ser encontrada na **Figura 12.4**.

No sistema separado por uma divisória, o gás ‘a’ ocupa um volume V_a e o gás ‘b’ outro volume V_b , ambos à mesma pressão P . Quando a divisória é removida, ambos os gases passam a ocupar o volume total do sistema, V_2 , e a pressão permanece constante.

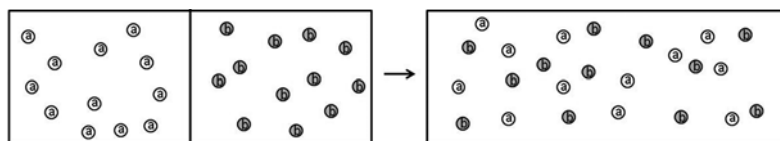


Figura 12.4: Representação da mistura de dois gases a P e T constantes.

Nessa situação, consideramos o processo como sendo a expansão dos dois gases de V_a ou V_b para V_2 , e a variação total da entropia do sistema será a soma das variações de entropia para cada gás, segundo a mesma fórmula que aprendemos nesta aula em “expansão isotérmica contra pressão constante”, de modo que:

$$\Delta S = n_a R \ln \frac{V_2}{V_a} + n_b R \ln \frac{V_2}{V_b}$$

Onde, n_a é o número de moles do gás ‘a’ e n_b é o número de moles do gás ‘b’; V_a é o volume inicial do gás ‘a’; V_b é o volume inicial do gás ‘b’; e V_2 é o volume final, igual para os dois gases.

Variação da entropia em uma reação química

Esta vai ser legal, e muito simples. Bastam algumas considerações. A primeira delas, é que a entropia é uma função de estado, ou seja, não importa como nós chegamos a uma determinada situação. Apenas a temperatura e pressão definem a entropia de uma porção de uma substância qualquer, mesmo que a tenhamos obtido por reação química.

Outra consideração é que, como todas as substâncias partem de $S = 0$ a $0K$, então podemos conhecer a entropia de qualquer substância a qualquer temperatura: basta calcular o aumento da entropia, conforme visto em “Aquecimento a pressão constante” nesta aula. Se houver mudança de fase, acrescentamos a entropia calculada, conforme em “Transição de fase” nesta aula.

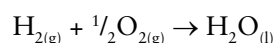
O melhor de tudo é que alguém já fez isso, e, em livros de físico-química, encontramos o valor da entropia padrão molar (S^0) a $298K$ e 1 atm para um número muito grande de substâncias.

Na **Tabela 12.3**, encontramos a entropia-padrão para algumas substâncias.

Tabela 12.3: Entropia-padrão molar a 1 atm e $298K$

substância	$S^0 (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	substância	$S^0 (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	69,91	$\text{O}_{2(g)}$	205,14
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	188,83	$\text{CO}_{2(g)}$	213,74
$\text{H}_{2(g)}$	130,68	$\text{C}_{(s,\text{graf.})}$	5,74

Outra consideração importante é que a entropia de um sistema é dada pela soma das entropias das substâncias constituintes do sistema, do mesmo modo como para a mistura de gases em “Mistura de dois gases a pressão e temperatura constantes” nesta Aula. Finalmente, a variação da entropia em um processo é dada pela diferença entre a entropia após o processo e a entropia antes do processo. Exemplificando, para a reação de formação de 1 mol de água:



A variação da entropia nesse processo será o resultado da entropia da água líquida menos as entropias somadas do hidrogênio e oxigênio gasosos $\Delta S = S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (S_{\text{H}_2(\text{g})} + S_{\text{O}_2(\text{g})})$.

Na **Tabela 12.3**, encontramos os valores da entropia para essas substâncias, desde que a pressão seja de 1 atm e a temperatura de 298 K. Nessas condições, a variação da entropia para essa reação será: $\Delta S = 69,91 - (130,68 + 102,57)$, $\Delta S = - 163,34 \text{ J K}^{-1}$.

Note que o valor usado para a entropia do oxigênio é metade daquele mostrado na Tabela 12.3. É que, na tabela, os valores referem-se a 1 mol, e nós usamos apenas 1/2 mol de O_2 . De modo genérico, o cálculo da variação de entropia numa reação química pode ser expresso conforme a equação:

$$\Delta S = \sum_{\text{produtos}} nS^0 - \sum_{\text{reagentes}} nS^0$$

Observe também que a entropia diminuiu nesse processo. A entropia sempre diminui quando passamos de um sistema gasoso para outro líquido, e sempre aumenta quando passamos de um sistema líquido para outro gasoso.

ATIVIDADE

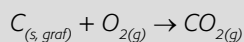


Atende ao Objetivo 2

4. Uma amostra de grafite pesando 10g foi queimada em presença de excesso de oxigênio gasoso. Calcule a variação da entropia nesse processo.

RESPOSTA COMENTADA

A equação balanceada que representa essa reação é:



No caso, não temos um mol de carbono, que seriam 12,01g, mas apenas 10g, que representam 0,83 mols. Partindo de 0,83 mols de carbono grafite, apenas 0,83 mols de gás oxigênio serão consumidos, e 0,83 mols de gás carbônico (CO_2) podem ser produzidos. O excesso de O_2 pode ser desprezado, pois não participa da reação e permanece inalterado após o processo.

O único produto dessa reação é o gás carbônico. Na **Tabela 12.3**, temos para o $CO_{2(g)}$ que $S^0 = 213,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Na mesma tabela, encontramos os valores da entropia-padrão para os reagentes: $C_{(s, \text{graf})}$ $S^0 = 5,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $O_{2(g)}$ $S^0 = 205,14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Substituindo os valores na equação $\Delta S = \sum_{\text{produtos}} nS^0 - \sum_{\text{reagentes}} nS^0$, temos:

$$\Delta S = (0,83 \text{ mol} \cdot 213,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) - (0,83 \text{ mol} \cdot 5,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 0,83 \text{ mol} \cdot 205,14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S = 2,37 \text{ JK}^{-1}$$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Finalmente, chegamos à função de estado que vai ponderar a entalpia e a entropia para nos permitir prever a espontaneidade de um processo. A tendência é que um processo seja espontâneo quando há aumento na entropia do sistema ($\Delta S > 0$). Um processo que leve à diminuição da entropia ($\Delta S < 0$) tende a não ser espontâneo. Por outro lado, um processo tende a ser espontâneo quando for exotérmico ($\Delta H < 0$). Um processo endotérmico ($\Delta H > 0$) tende a não ser espontâneo.

A transformação da água em gelo (Atividade 2) apresenta variação da entropia menor que zero. Logo, é um processo que tende a não ser espontâneo, segundo a entropia. Por outro lado, transformar água em gelo é um processo exotérmico ($\Delta H < 0$), que, pelo critério da entalpia, tende a ser favorável.

Para saber se um processo será ou não espontâneo, temos que ponderar a entalpia e a entropia: um processo de entalpia desfavorável (endotérmico, $\Delta H > 0$) poderá ser espontâneo se a entropia for favorável ($\Delta S > 0$); por outro lado, um processo de entropia desfavorável ($\Delta S < 0$) poderá ocorrer se a entropia for favorável ($\Delta H < 0$, exotérmico).

A função que pondera a entalpia e entropia num processo é a energia livre de Gibbs (G), ou, mais precisamente, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para um processo, definida como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde T é a temperatura em Kelvin.

Supondo um processo qualquer, que pode ser uma reação química ou uma mudança de estado físico $A \rightarrow B$, esse processo será espontâneo se ΔG for negativo ($\Delta G < 0$); por outro lado, se ΔG for positivo ($\Delta G > 0$), o processo espontâneo será justamente o inverso: $B \rightarrow A$. E quando $\Delta G = 0$, dizemos que o sistema está em equilíbrio. Ambos os processos, direto e inverso, vão ocorrer simultaneamente, de modo que as quantidades das espécies A e B permanecerão constantes.

Note que, observando a equação para variação da energia livre de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, podemos ponderar sobre a espontaneidade de um processo em função da entalpia, entropia e temperatura.

Para que o processo seja espontâneo, ΔG deve ser negativo ($\Delta G < 0$). Essa situação será observada sempre que tanto a entalpia (H) quanto a entropia (S) forem favoráveis ($\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$). Nessas condições, ΔG será sempre negativo, independente da temperatura.

Quando a entalpia for desfavorável ($\Delta H > 0$), mas a entropia for favorável ($\Delta S > 0$), o processo poderá ser espontâneo ($\Delta G < 0$), se a temperatura, T , for grande o suficiente para que o valor do termo $T\Delta S$ seja maior que o valor do ΔH .

Por outro lado, quando a entalpia for favorável ($\Delta H < 0$), o processo poderá ser espontâneo ($\Delta G < 0$) mesmo se a entropia for desfavorável ($\Delta S < 0$). Basta que a temperatura seja pequena o suficiente para que o valor do termo $T\Delta S$ seja menor que o valor de ΔH .

Finalmente, numa situação em que tanto a entropia quanto a entalpia forem desfavoráveis, o processo não será espontâneo em nenhuma condição de temperatura.

No exemplo da transformação de água em gelo, temos uma entalpia favorável ($\Delta H < 0$) e uma entropia desfavorável ($\Delta S < 0$). Esse processo será espontâneo quando a temperatura for baixa. A temperatura baixa diminui o valor do termo $T\Delta S$, permitindo que a entalpia seja dominante. Por outro lado, quando a temperatura for alta, o valor do termo $T\Delta S$ será grande, sobrepondo o valor do ΔH , fazendo com que seja espontâneo justamente o processo contrário, de transformação do gelo em água.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

5. Partindo de 2 mols de água líquida, calcule a temperatura na qual um mol de água líquida encontra-se em equilíbrio com um mol de água em estado gasoso, em um sistema fechado a 1 atm.

RESPOSTA COMENTADA

A equação que representa esse processo é: $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$.

No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Portanto, a equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ pode ser reescrita como $\Delta H = T\Delta S$ (1).

O processo envolvia a transformação de um mol de água líquida em um mol de vapor d'água. Na **Tabela 12.1**, encontramos a entalpia de vaporização da água, $\Delta H = 40,66 \text{ kJmol}^{-1}$. Note que o valor do ΔH já é dado por mol.

O valor para o ΔS pode ser calculado como no Item 3,5. Considerando a água líquida como reagente e o vapor d'água como produto, os valores de S° para os reagente e produtos desse processo podem ser encontrados na **Tabela 12.3**:

$H_2O_{(l)} S^\circ = 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $H_2O_{(g)} S^\circ = 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Note que os valores já estão dados por mol. Então, $\Delta S = 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta S = 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Substituindo os valores encontrados para ΔH e ΔS em (1), temos: $40,66 \text{ kJmol}^{-1} = T \cdot 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Isolando T , chegamos em:

$$T = 40,66 \text{ kJmol}^{-1} \div 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ (2)}.$$

Note que o valor de ΔH é dado em kJ (quilojoule), enquanto o valor de ΔS é dado em J (Joule). Precisamos que ambos estejam na mesma unidade. Então, vamos converter o valor de ΔH para Joule, sabendo que $1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$. A equação (2) fica então: $T = 40.660 \text{ Jmol}^{-1} \div 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, e a temperatura de equilíbrio será $T = 341,91 \text{ K}$, ou $68,76^\circ\text{C}$.

Talvez o estudante esperasse encontrar a temperatura de 100°C para o equilíbrio entre vapor e água líquida, mas nessa temperatura, a água seria totalmente convertida para vapor. Note que não é necessária a temperatura de 100°C para que ocorra a volatilização da água. Lembre-se das roupas no varal ou da louça no escorredor. Água pode se converter em vapor a temperaturas menores que o ponto de ebulição.

CONCLUSÃO

A entropia (S) é uma função de estado definida como $S = k \ln W$. Onde W representa a multiplicidade de estados possíveis para um sistema, de modo que a entropia guarda estreita relação com a probabilidade, de tal sorte que quanto mais provável for um estado, maior será sua entropia.

Como o natural é que os sistemas se apresentem no estado mais provável, também a entropia tende sempre para o maior valor possível. De modo similar, numa transformação, a variação da entropia (ΔS) tende a ser maior que zero. Esse é um dos critérios de espontaneidade de um processo: um evento que leve ao aumento da entropia do sistema tende a ser espontâneo; eventos que diminuam a entropia, não.

Outra função termodinâmica que influencia a espontaneidade dos processos é a entalpia (H). Processos exotérmicos tendem a ser espontâneos, enquanto processos endotérmicos, não.

A energia livre de Gibbs pondera a influência da entalpia e entropia na medida da espontaneidade de um processo, conforme a equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Num processo espontâneo $\Delta G < 0$, no equilíbrio $\Delta G = 0$ e quando $\Delta G > 0$, temos que o processo inverso ao descrito é espontâneo.

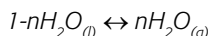
ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 3

Um recipiente fechado de volume variável, inicialmente contendo apenas ar seco, é mantido a 25°C e 1 atm. Acrescentou-se 1 mol de água líquida, também a 25°C. Quando for atingido o equilíbrio, quantos mols de água estarão na fase líquida? E quantos estarão na fase gasosa?

RESPOSTA COMENTADA

Esta atividade guarda estreita relação com a Atividade 5. Porém, agora, partimos de 1 mol de água líquida e, no final, restamos com 1-n mol de água líquida e n mol de vapor d'água. A equação que representa esse processo é:



Nas **Tabelas 12.1** e **12.3**, encontramos que a entalpia de vaporização da água vale $\Delta H = 40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$, e que as entropias padrão da água valem $\text{H}_2\text{O}_{(l)} S^0 = 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(g)} S^0 = 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

O valor de ΔH deve ser ponderado para o número de mols, apenas n mols de água foi transformada em vapor, logo $\Delta H = n\text{mol} \cdot 40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H = n \cdot 40,66 \text{ kJ}$.

Para o cálculo do ΔS , dispomos de n mols de vapor d'água e 1-n mols de água líquida.

Segundo "Variação da entropia em uma reação química" nesta aula, temos que:

$$\Delta S = (n \text{ mol} \cdot 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) - ((1-n) \text{ mol} \cdot 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S = (n \cdot 188,83 \text{ JK}^{-1}) - ((1-n) \cdot 69,91 \text{ JK}^{-1})$$

$$\Delta S = n \cdot 188,83 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1} + n \cdot 69,91 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S = n \cdot 258,74 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1}$$

Substituindo os valores de T (definidos como 298,15K no enunciado), ΔH e ΔS (calculados acima) na equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, e lembrando que no equilíbrio $\Delta G = 0$, temos que:

$$n \cdot 40,66 \text{ kJ} = 298,15\text{K}(n \cdot 258,74 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1})$$

Note que o primeiro termo da igualdade está em kJ, enquanto o segundo em J.

Transformando kJ em J temos:

$$n \cdot 40.660 \text{ J} = 298,15\text{K}(n \cdot 258,74 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1})$$

$$n \cdot 40.660 \text{ J} = n \cdot 77.143 \text{ J} - 20.844 \text{ J}$$

$$20.844 \text{ J} = n \cdot 77.143 \text{ J} - n \cdot 40.660 \text{ J}$$

$$20.844 \text{ J} = n \cdot 36.483 \text{ J}$$

$$n = 0,57!$$

No equilíbrio, em um sistema fechado a 25°C e 1 atm, partindo de 1 mol de água líquida, encontramos 0,57 mols de vapor d'água ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) e 0,43 mols de água líquida.

RESUMO

A entropia, representada por S , é uma função de estado que está associada com a probabilidade. Quanto mais provável é um estado, maior sua entropia. Como a tendência natural de todas as coisas é se acomodar no estado mais provável, a entropia de um sistema também tende para o seu maior valor possível.

Admite-se que no zero absoluto (0K ou $-273,15^{\circ}\text{C}$) a entropia de qualquer sistema seja zero. A partir desse ponto, pode-se calcular a entropia para um sistema em qualquer estado de temperatura e pressão, considerando que a variação da entropia seja igual ao calor reversível dividido pela temperatura:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

A variação da entropia (ΔS) é um dos parâmetros da espontaneidade de um processo. Um processo tende a ser espontâneo quando há aumento da entropia, $\Delta S > 0$. Outro parâmetro da espontaneidade de um processo é a variação da entalpia (ΔH). Um processo tende a ser espontâneo quando for exotérmico ($\Delta H < 0$).

A variação da energia livre de Gibbs pondera a influência da entalpia, da entropia e da temperatura na espontaneidade de um processo, conforme a equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Um processo será espontâneo quando $\Delta G < 0$. Quando $\Delta G > 0$, o processo espontâneo é o inverso do descrito, e quando $\Delta G = 0$, o sistema estará em equilíbrio. Abaixo, resumimos as condições nas quais um processo qualquer é espontâneo:

$\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$: espontâneo em qualquer temperatura.

$\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$: espontâneo em temperatura baixa.

$\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$: espontâneo em temperatura alta.

$\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$: não espontâneo em qualquer temperatura.

Química B - UENF

Referências

Aula 1

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. *Chemical Principles: the quest for insight*. Nova York: W. H. Freeman & Co., 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1970.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

Aula 2

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. *Chemical Principles: the quest for insight*. New York: W. H. Freeman & Co, 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher LTDA. 1970.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

SANTOS FILHO, P. F. dos. *Estrutura atômica e ligação química*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1999.

Aula 3

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. *Chemical Principles: the quest for insight*. New York: W. H. Freeman & Co, 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

HUHEEY, J. E. *Inorganic Chemistry*. London: Harper & Row, 1975.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1970.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

SANTOS FILHO, P. F. dos, *Estrutura atômica e ligação química*. Editora da Unicamp, Campinas, 1999.

Aula 4

ATKINS P. W.; JONES, L. L. *Chemical principles: the quest for insight*. New York: W.H. Freeman & Co., 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

HUHEEY, J. E. *Inorganic chemistry*. London: Harper & Row, 1975.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

SANTOS FILHO, P. F. dos. *Estrutura atômica e ligação química*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1999.

Aula 5

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. *Chemical principles: the quest for insight*. Nova York: W. H. Freeman & Co., 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

HUHEEY, J. E. *Inorganic chemistry*. Londres: Harper & Row, 1975.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1970.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

Aula 6

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. *Chemical Principles: the quest for insight*. Nova York: W. H. Freeman & Co., 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

HUHEEY, J.E. *Inorganic Chemistry*. London: Harper & Row, 1975.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1970.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

Aula 7

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. *Chemical Principles: the quest for insight*. Nova York: W. H. Freeman & Co., 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

HUHEEY, J. E. *Inorganic Chemistry*. London: Harper & Row, 1975.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

RUIZ, A. G.; Guerrero, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

SANTOS FILHO, P. F. dos. *Estrutura atômica e ligação química*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1999.

Aula 8

ATKINS, P.W.; Jones L. L. *Chemical Principles: the quest for insight*. Nova York: W. H. Freeman & Co., 2000.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

HUHEEY, J. E. *Inorganic Chemistry*. Londres: Harper & Row, 1975.

MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blucher., 1970.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002.

Aula 9

ATKINS, P.W.; Jones, L. L. *Chemical Principles: the quest for insight*. New York: W. H. Freeman & Co., 2000.

HENDRICKSON, J. B.; CRAM, D. J.; HAMMOND, G. S. *Organic Chemistry*. 3.ed. London: McGraw-Hill, 1970.

HUHEEY, J. E. *Inorganic Chemistry*. London: Harper & Row, 1975.

Aula 10

ATKINS, P.W. *Físico-Química*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

CASTELAN, G.W. *Physical Chemistry*. 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1972.

LEVINE, I.N. *Physical Chemistry*. 4. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1994.

Aula 11

ATKINS, P. W. *Físico-química*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

CASTELAN, G. W. *Physical Chemistry*. 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1972.

LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 4. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1994.

ATKINS, P. W. *Físico-química*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTCSA., 1999.

CASTELAN, G.W. *Physical Chemistry*. 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1972.

LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

ISBN 978-85-7648-864-4



9 788576 488644



UENF
Universidade Estadual
do Norte Fluminense



UFF
Universidade
Federal
Fluminense



Fundação Carlos Chagas Filho de Amperó
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro



**GOVERNO DO
Rio de Janeiro**

SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério da
Educação

