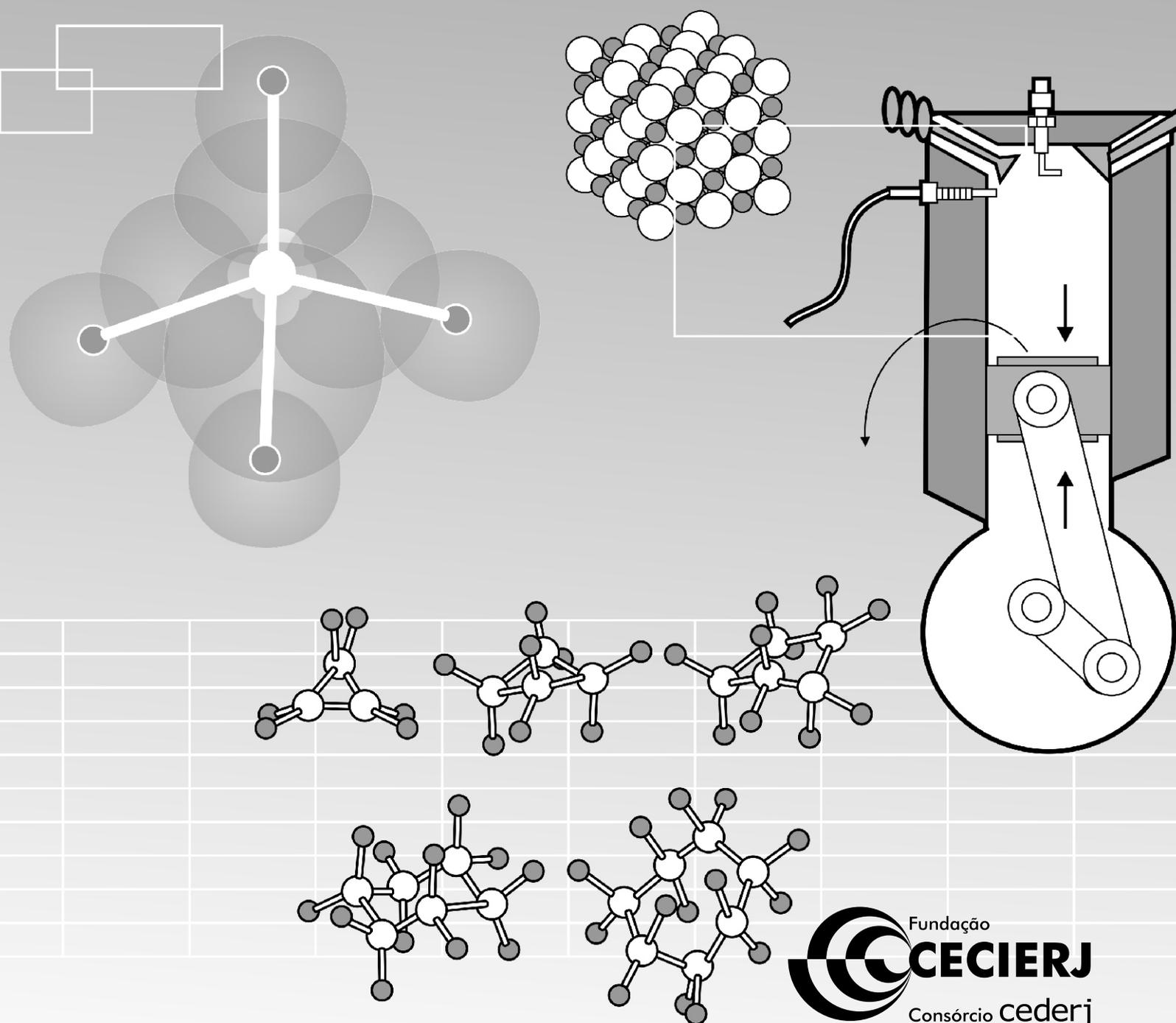


## Química II







Fundação

**CECIERJ**

Consórcio **cederj**

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

## Química II

Volume 1  
2ª edição

Marco Antonio Chaer Nascimento  
Pierre Mothé Esteves



**GOVERNO DO  
Rio de Janeiro**

**SECRETARIA DE  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA**



Ministério  
da Educação



Apoio:



**FAPERJ**

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

# Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Rua Visconde de Niterói, 1364 – Mangueira – Rio de Janeiro, RJ – CEP 20943-001

Tel.: (21) 2334-1569 Fax: (21) 2568-0725

## Presidente

Masako Oya Masuda

## Vice-presidente

Mirian Crapez

## Coordenação do Curso de Química

UENF - Edmilson José Maria

UFRJ - Marco Antonio Chaer Nascimento

## Material Didático

### ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Marco Antonio Chaer Nascimento

Pierre Mothé Esteves

### COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO

#### INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

### SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO

#### INSTRUCIONAL

Cristiane Brasileiro

### DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

#### E REVISÃO

Gustavo de Figueiredo Tarcsay

Marcelo Bastos Matos

### AVALIAÇÃO DO MATERIAL DIDÁTICO

Thaís de Siervi

## Departamento de Produção

### EDITORA

Tereza Queiroz

### REVISÃO TIPOGRÁFICA

Cristina Freixinho

Elaine Bayma

Patrícia Paula

### COORDENAÇÃO DE

#### PRODUÇÃO

Katy Araujo

### PROGRAMAÇÃO VISUAL

Bianca Lima

Katy Araujo

### ILUSTRAÇÃO

Jefferson Caçador

### CAPA

Jefferson Caçador

### PRODUÇÃO GRÁFICA

Patrícia Seabra

Oséias Ferraz

Copyright © 2007, 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.

N244q

Nascimento, Marco Antonio Chaer.

Química II. v. 1/ Marco Antonio Chaer Nascimento, Pierre Mothé Esteves. – Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2010.

222p.; 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-639-8

1. Combustíveis. 2. Compostos químicos. 3. Reações químicas. 4. Formas de energia. I. Esteves, Pierre Mothé. II. Título.

CDD: 540

2010/1

Referências Bibliográficas e catalogação na fonte, de acordo com as normas da ABNT e AACR2.

# Governo do Estado do Rio de Janeiro

## Governador

Sérgio Cabral Filho

## Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia

Alexandre Cardoso

## Universidades Consorciadas

**UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO**

Reitor: Almy Junior Cordeiro de Carvalho

**UERJ - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

Reitor: Ricardo Vieiralves

**UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**

Reitor: Roberto de Souza Salles

**UFRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

Reitor: Aloísio Teixeira

**UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**

Reitor: Ricardo Motta Miranda

**UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

Reitora: Malvina Tania Tuttman



**SUMÁRIO**

<b>Aula 1</b>	– Fontes de combustíveis _____	<b>7</b>
<b>Aula 2</b>	– Composição química e nomenclatura dos combustíveis _____	<b>27</b>
<b>Aula 3</b>	– Notações compactas e modernas de compostos químicos _____	<b>59</b>
<b>Aula 4</b>	– Representação das reações químicas _____	<b>87</b>
<b>Aula 5</b>	– As diferentes formas de energia _____	<b>109</b>
<b>Aula 6</b>	– Transformações de energia e a Primeira Lei da Termodinâmica _	<b>153</b>
<b>Aula 7</b>	– Uso das reações químicas para a obtenção de informações estruturais _____	<b>191</b>
<b>Referências</b>	_____	<b>221</b>



## Fontes de combustíveis

AULA

1

### Meta da aula

Mostrar quais são os principais combustíveis, de que fonte eles são obtidos, e qual a composição química desses combustíveis.

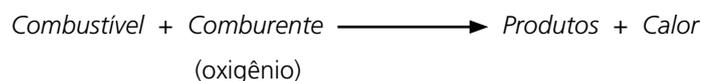
# objetivos

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

- reconhecer o que são combustíveis;
- identificar as fontes e principais processos de obtenção de combustíveis;
- reconhecer a estrutura química dos combustíveis;
- identificar como a escolha do combustível afeta o meio ambiente;
- reconhecer a necessidade do beneficiamento (refino) dos combustíveis.

## INTRODUÇÃO

Na disciplina de Química I, falamos bastante sobre a importância das reações de combustão no nosso dia-a-dia. Vimos, também, que para uma reação de combustão ocorrer, necessitamos de *combustível* e de oxigênio (*comburente*):



A energia liberada por essas reações move carros, ônibus etc. e faz funcionar aparelhos domésticos tais como o forno, o fogão e o aquecedor a gás, por exemplo.

Você já está habituado a alguns tipos de combustível como a gasolina, o álcool e o gás. No entanto, a gasolina é uma mistura de substâncias e nos postos encontramos a gasolina comum e a aditivada, com maior octanagem. Mas qual a diferença entre elas? O que é octanagem? O gás de botijão também é uma mistura de substâncias químicas. Quais são elas?

Na disciplina de Química II, vamos aprender sobre os combustíveis mais importantes, como ocorrem as reações de combustão e por que delas podemos tirar energia. Nesta aula, trataremos especificamente dos combustíveis mais usuais.

## FONTES DE COMBUSTÍVEIS

A energia é fundamental para todos nós, a começar pela energia que retiramos dos alimentos.

Nos primórdios da civilização, o homem contava apenas com a energia advinda de sua força física, dos animais que domesticava e da queima da lenha que usava para cozinhar seus alimentos e se aquecer. Com o passar dos séculos, foi aprendendo a usar outras fontes de energia e combustíveis. Hoje, os principais combustíveis são produzidos a partir do petróleo, do gás natural e do carvão, que são fontes de combustíveis fósseis.

Esses combustíveis, que levaram centenas de milhões de anos para se formarem, vêm sendo consumidos pelo homem a uma velocidade tão grande que, calcula-se para aproximadamente cinquenta anos, as vastas reservas mundiais hoje existentes já terão sido totalmente extintas. Um outro problema grave vem da grande quantidade de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, produzida durante a queima dos combustíveis fósseis. O CO<sub>2</sub>, emitido para a atmosfera, contribui para o chamado **EFEITO ESTUFA** e o *aquecimento global*. Esses graves problemas serão examinados em detalhe na disciplina Química III.

### EFEITO ESTUFA

O efeito estufa é um fenômeno ambiental natural que ocorre pela presença de gases na atmosfera que possuem a capacidade de absorver radiação infravermelha e dissipá-la sob forma de calor. Vapor d'água e dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, são dois desses gases que apresentam esta propriedade (existem outros, tais como o metano – CH<sub>4</sub>). Mas enquanto o primeiro pode ser retirado por precipitação pluviométrica (chuva), o segundo não pode. Ou seja, quanto maior a quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera, maior a temperatura do meio ambiente. A emissão de CO<sub>2</sub> devido à atividade humana, em especial a emissão de combustíveis fósseis, aumenta a concentração desse gás na atmosfera, provocando aumento da temperatura. Um aumento global de 5 °C na temperatura média na Terra deve acarretar um acréscimo de 1 a 5 metros no nível dos mares e oceanos por conta da fusão dos blocos de gelo encontrados nos pólos. Com isto, diversas cidades litorâneas correm o risco de serem total ou parcialmente submersas. O termo estufa vem da comparação com estufas de jardinagem, onde o vidro deixa entrar luz no ambiente, mas não deixa o calor sair.

Portanto, existe hoje uma preocupação muito grande em se desenvolverem combustíveis alternativos, que sejam obtidos de fontes renováveis e que poluam menos.

No nosso país, a utilização do álcool e, mais recentemente, do biodiesel, como alternativa de combustível para os meios de transporte, é de grande importância e por isso vamos também incluí-los no nosso estudo. Nossa principal fonte de álcool combustível é a cana-de-açúcar. Para o biodiesel, podem ser utilizados óleos dos mais variados, desde o óleo de oleaginosas (algodão, mamona, soja, amendoim, pinhão-manso etc.) até mesmo o de sebo e o de gorduras animais (bovino, suíno, galinha etc.) Outra fonte renovável de obtenção de biocombustíveis é o biogás, que pode ser obtido do tratamento de esgoto, por exemplo, entre outras possibilidades. Assim, existem muitas oportunidades para inovação abertas na área de combustível.

## O petróleo e a sua composição

O petróleo é um recurso natural extremamente importante, não só como fonte para a produção de diversos combustíveis, mas também como matéria-prima para a fabricação de uma grande variedade de materiais, de importância fundamental no nosso dia-a-dia, como plásticos, fibras sintéticas, graxas, lubrificantes e detergentes.

O óleo cru (ou petróleo cru) é uma mistura líquida, que tanto pode ter aspecto escuro e muito viscoso, como de melado ou de piche derretido, quanto possuir aparência clara e fluida. A sua composição varia muito, dependendo da região onde se encontra o campo petrolífero.

Por exemplo, o petróleo brasileiro da região do Recôncavo Baiano contém grande quantidade de um material denominado cera parafínica, um sólido que se encontra dissolvido na fase líquida do óleo. A presença dessa cera pode até causar o entupimento dos oleodutos. Já o petróleo da **BACIA DE CAMPOS**, no estado do Rio de Janeiro, é muito mais fluido, com alta percentagem de substâncias chamadas de naftenos pela indústria de petróleo.

### Bacias Petrolíferas

São áreas geográficas que exibem uma depressão, formando uma grande bacia que recebe os sedimentos orgânicos e inorgânicos provenientes das áreas altas que a circundam, os quais vão se acumulando e, à medida que vão sendo soterrados, são submetidos a um aumento de pressão e temperatura, que acaba por levar a formação de petróleo.

### BACIA DE CAMPOS

A bacia de Campos é uma bacia sedimentar que vai da costa norte do estado do Rio de Janeiro até o sul do Espírito Santo. Ela é a maior província petrolífera do Brasil, responsável por mais de 80% da produção nacional de petróleo. Portanto, a economia do estado do Rio de Janeiro está fortemente atrelada ao petróleo. Entretanto, boa parte do beneficiamento desse petróleo (refino) é realizada no estado de São Paulo, o que acarretou a campanha por novas refinarias no estado do Rio de Janeiro.

A cera parafínica e os naftenos são tipos diferentes de uma classe de substâncias denominadas *hidrocarbonetos*, que você vai conhecer melhor ao longo desta disciplina. Os hidrocarbonetos são substâncias de composição muito simples, já que suas moléculas são formadas por apenas dois tipos de átomos: carbono e hidrogênio.

A mistura que constitui o óleo cru contém milhares de compostos diferentes, na maioria hidrocarbonetos. Em menores proporções, compostos oxigenados (que contêm átomos de oxigênio), sulfurados (que contêm enxofre) e nitrogenados (que contêm nitrogênio) podem também ser encontrados no óleo cru. Você vai aprender sobre esses outros tipos de compostos ao longo do nosso curso.

#### A Petrobras

A Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.) é uma empresa estatal brasileira de economia mista, que opera na exploração, produção, refino e distribuição de petróleo e derivados. Ela foi criada por Getúlio Vargas em 1953 de modo a responder à campanha "O petróleo é nosso", na qual Monteiro Lobato foi um dos principais protagonistas.

#### REFINARIA DE PETRÓLEO

Planta industrial para o processamento de petróleo bruto, transformando-o em materiais de maior valor comercial, tais como gasolina, diesel, querosene e gás de botijão (Gás Liquefeito de Petróleo – GLP).

Nem todos os hidrocarbonetos presentes no petróleo são usados como combustíveis. Portanto, temos que arrumar uma maneira de *separar*, dessa complexa mistura, aqueles hidrocarbonetos que nos servirão como combustíveis, para os mais variados propósitos. Esta separação é feita nas **REFINARIAS DE PETRÓLEO**. A partir das centenas de hidrocarbonetos diferentes que existem no óleo cru, as refinarias fabricam muitos produtos e matérias-primas para outras indústrias, além dos combustíveis. Na obtenção dessas várias substâncias, são usados dois tipos principais de processos: *processos de separação*, que simplesmente separam o óleo cru em diferentes frações, e os *processos de craqueamento*, que modificam a estrutura molecular dos hidrocarbonetos que compõem a mistura. Adiante falaremos um pouco mais sobre esses dois importantes processos.

**Tabela 1.1:** Principais frações do petróleo

Frações	Composição aproximada/ Característica	Ponto de ebulição/°C	Utilização principal
Gás natural	1 a 2 carbonos: CH <sub>4</sub> (70% a 99%) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (de 0,5% a 7%) H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , He, etc.	-162 a -75	Combustível e matéria-prima na síntese de compostos orgânicos e na fabricação de plásticos.
GLP (gás liquefeito do petróleo)	3 a 4 carbonos	-42 a 20	Combustível, gás de cozinha e matéria-prima na síntese de compostos orgânicos e na fabricação de borracha.
Éter de petróleo	5 a 6 carbonos	20 a 60	Solventes em lavagens a seco. O nome éter vem da alta volatilidade desses hidrocarbonetos.
Benzina	7 a 8 carbonos	60 a 90	Solvente orgânico.
Nafta ou ligroína	8 a 9 carbonos	90 a 120	Solvente e matéria-prima na indústria petroquímica.
Gasolina	6 a 10 carbonos	40 a 200	Combustível de motores de explosão.
Querosene	10 a 16 carbonos	150 a 300	Iluminação, solvente, combustível doméstico, e combustível para aviões.
Óleo diesel	15 a 18 carbonos	250 a 350	Combustível de ônibus e caminhões.
Vaselina	acima de 20 carbonos		Lubrificante, pomadas, cosméticos, indústria alimentícia.
Parafina	Sólidos de massa molar elevada, acima de 25 carbonos	47 a 65 (ponto de fusão)	Fabricação de velas, indústria de alimentos, indústria cosmética, impermeabilização, revestimento de papel.
Asfalto	Mistura de hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e compostos heterocíclicos que contêm enxofre, nitrogênio e oxigênio.	132 (ponto de inflamação)	Pavimentação de ruas e calçadas, vedação de encanamentos e paredes, impermeabilização de cascos de embarcações, adesivos e laminados elétricos, revestimentos antioxidantes.
Coque	Resíduo sólido da destilação destrutiva (carbonização do petróleo).		Produção do ferro em alto forno, revestimento de fornos refratários, obtenção do alumínio e como fonte de gás de síntese.



### ATIVIDADE

1. Por que não usamos diretamente petróleo cru em nossos motores?

---

---

---

---

### RESPOSTA COMENTADA

*Não existe um único tipo de petróleo. O que existem são vários tipos de petróleo, que podem variar de pouco viscosos e fluidos e de aparência clara (petróleos leves) a verdadeiros "piches", viscosos, com aparência quase de asfalto, sem contar com o teor de impurezas que cada um deles pode possuir. Assim, a não homogeneidade desta mistura impossibilita seu uso em motores por não ser possível desenhar um motor que aceite qualquer combustível. Os motores também são diferentes, necessitando de combustíveis diferentes. Um motor a diesel é conceitualmente diferente de um motor a gasolina. Um motor de avião tem características muito diferentes de um motor de um navio. É preciso, desta forma, produzir combustíveis com características físico-químicas específicas preestabelecidas para melhor uso de um determinado tipo de motor, obtidos através do refino.*

### O gás natural

Quando você ouve falar em gás combustível, provavelmente pensa no gás usado para cozinhar, que em algumas regiões do Brasil é fornecido ao consumidor através de encanamentos (gás encanado) e, em outras regiões, embalado em botijões. O gás embalado vem das refinarias de petróleo. Ele é obtido na forma de gás, durante o *fracionamento* do petróleo, e em seguida liquefeito através do uso de altas pressões. Daí o nome de GLP, *Gás Liquefeito de Petróleo*. O gás encanado, dependendo da região, pode ser o gás sintético (o chamado gás d'água), o gás de hulha (proveniente do processamento do carvão mineral) ou o gás natural.

O gás natural é uma mistura gasosa de hidrocarbonetos e, embora a sua composição varie, constitui-se, em geral, de aproximadamente 90-95% de um hidrocarboneto chamado *metano*, 5-10% de outro chamado *etano*. Além desses dois, outros hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição estão geralmente presentes na mistura.

O gás natural é encontrado em reservatórios (rochas porosas) no subsolo, podendo estar, ou não, associado a uma jazida de petróleo. Nos reservatórios associados, o gás pode estar formando uma fina camada acima do reservatório de petróleo ou mesmo estar dissolvido no óleo, enquanto que nos reservatórios não-associados, a quantidade de petróleo é muito pequena ou até inexistente.

No gás natural associado, a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Caso não haja condições econômicas para a extração, o gás natural é reinjetado na jazida ou queimado, a fim de evitar o acúmulo de gases combustíveis próximos aos poços de petróleo. O último procedimento tem, entretanto, desvantagens ambientais graves, pois aumenta o teor de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, contribuindo para o efeito estufa.

O gás natural não-associado é mais interessante do ponto de vista econômico, devido ao grande acúmulo de propano e de hidrocarbonetos mais pesados. Neste caso, só se justifica, comercialmente, produzir o gás. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás não-associado.

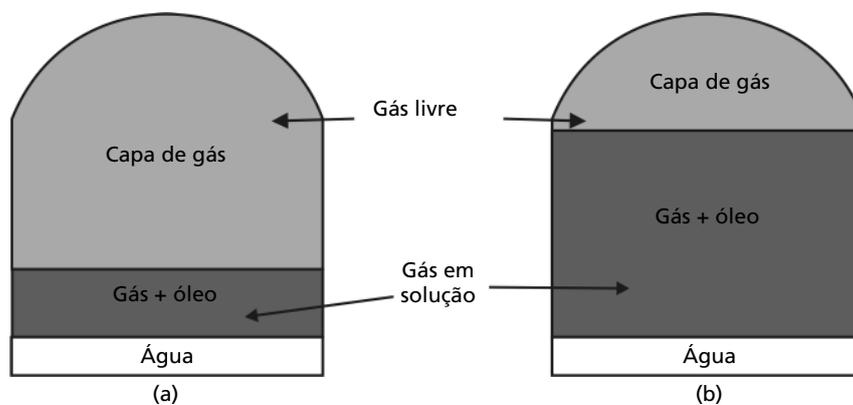


Figura 1.1: Reservatório de gás não-associado (a) e associado (b).

O gás natural consumido no Brasil provém de jazidas nacionais e também da importação de gás da Bolívia. Por ser uma fonte de combustível mais limpa, seu consumo tem aumentado nos últimos anos em nosso país. O gás natural tem uma combustão uniforme, com baixos níveis de emissão de fuligem e de gases poluentes, como os compostos de enxofre e nitrogênio. Além disso, os riscos de contaminação ambiental são menores durante o seu transporte e armazenamento. Esses fatos têm incentivado a ampliação da sua distribuição, não só como gás encanado para residências e indústrias, mas também como combustível para táxis e ônibus.

#### Metano e o efeito estufa

Infelizmente, o metano ( $\text{CH}_4$ ) presente no gás natural também é um causador do efeito estufa, sendo considerado um vilão de 20 a 60 vezes pior do que o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ). O metano é o segundo maior contribuidor para o aquecimento global, perdendo somente para o gás carbônico. Sua concentração na atmosfera é em torno de 1,7 partes por milhão volumétrico, muito menos que o dióxido de carbono, mas estima-se que cada molécula de metano seja cerca de 20 vezes mais efetiva para a absorção de radiação na região do infravermelho (causadora do aquecimento global) do que o  $\text{CO}_2$ . Assim, apesar de o gás natural ser encarado como uma fonte mais limpa de energia que os combustíveis líquidos como a gasolina e o diesel, especialmente em ambientes urbanos, seu efeito na atmosfera a longo prazo certamente trará problemas relacionados ao aquecimento global. Basta dizer que além das emissões relacionadas com atividade humana, que correspondem hoje a 70% das emissões, o degelo das calotas polares devido ao aquecimento global liberará quantidades enormes desse gás na atmosfera. Isso se deve à grande quantidade de metano armazenada naturalmente em poros microscópicos do gelo, formando os chamados hidratos de metano, encontrados no fundo do mar, nos pólos e nas tundras siberianas. Acredita-se que esse processo potencialmente acelerará ainda mais o aquecimento global, liberando cada vez mais metano, em um ciclo que acabará por levar o planeta a um cataclismo climático, com secas prolongadas e que possivelmente será seguida por uma nova era do gelo. Fenômenos como esse foram um dos principais responsáveis pela extinção de muitas espécies da superfície da Terra.



Figura 1.2: Posto de gás natural.

Fonte: (<http://www.secom.mt.gov.br/storage/webdisco/2005/12/06/original/1f40f9d5b18bf07c05c76f0dd3aa908e.jpg>).

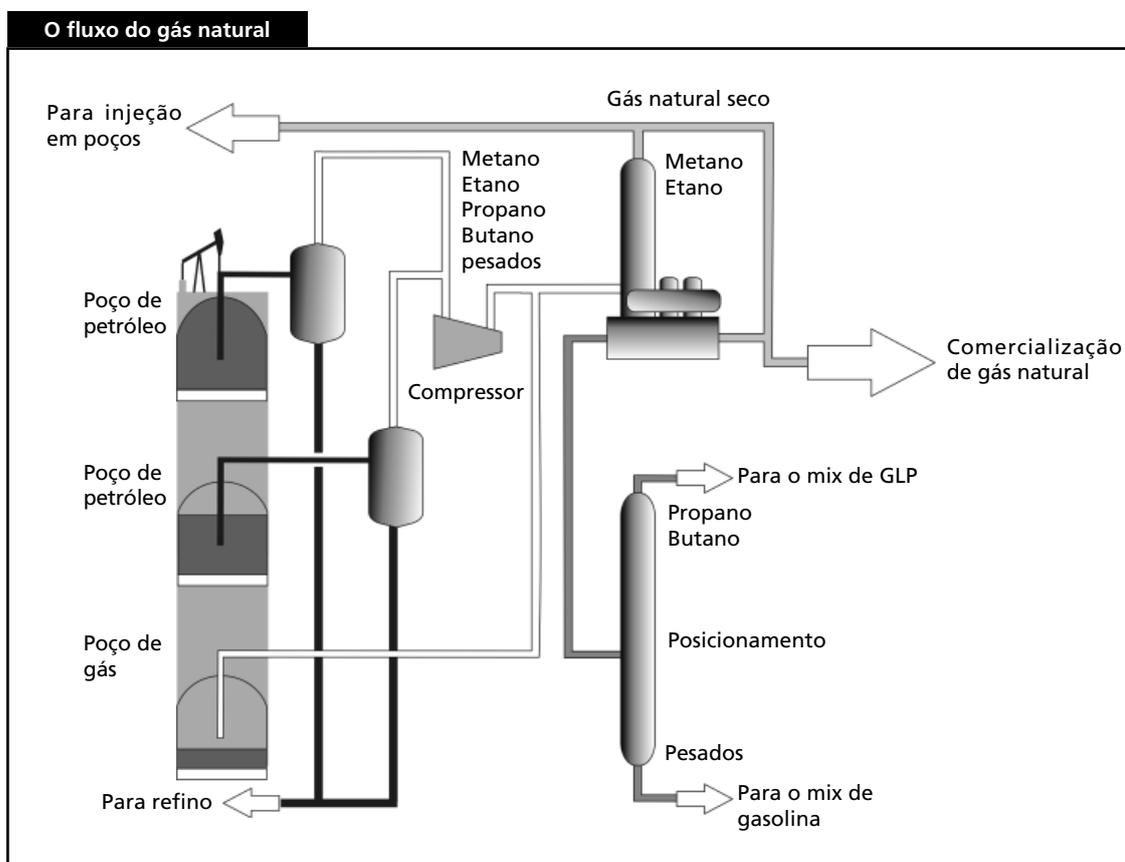


Figura 1.3: Unidade de processamento de gás natural.

Ao ser retirado do subsolo, o gás passa por vários estágios de processamento para atender às especificações do mercado. Na Unidade de Processamento de Gás Natural – UPGN – são removidas, sob a forma de líquidos condensados, as frações de propano e butano e outros hidrocarbonetos mais pesados. O gás natural, agora enriquecido em metano e em etano, é então enviado para os consumidores.



Figura 1.4: Unidade de Processamento de Gás Natural na Amazônia (visão noturna).

Fonte: (<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/img/urucu.jpg>).

**CARVÃO MINERAL**

Os carvões são fontes fósseis de carbono com baixo conteúdo de hidrogênio. Dependendo da sua estrutura e teor de carbono, ganha nomes diferentes, tais como antracito, linhito, turfa e hulha.

**O carvão mineral e o xisto**

Além do petróleo e do gás natural, outras duas fontes importantes de hidrocarbonetos são o **CARVÃO MINERAL** e o xisto betuminoso. Ambos têm também a sua origem na sedimentação, há milhões de anos, de resíduos vegetais e seres marinhos, sendo assim também classificados como rochas sedimentares.

O carvão mineral pode ser usado diretamente como combustível, ou pode ser processado para dar origem a outros combustíveis e produtos com outras aplicações. Por outro lado, a utilização do xisto como fonte de combustível é hoje inviável. Entretanto, vale a pena falar sobre este material, mesmo que brevemente, já que o Brasil possui a segunda maior jazida mundial de xisto.

No processo de carbonização que ocorreu ao longo do tempo, o oxigênio e o hidrogênio foram sendo gradativamente *liberados da rocha*, aumentando, assim, o teor de carbono e de extensas estruturas aromáticas no carvão mineral. Você vai ver o que são *estruturas aromáticas* na disciplina de Química III. Os diferentes tipos de carvão que existem na natureza, como o antracito, linhito, turfa e hulha, contêm diversos teores de carbono. No Brasil, a hulha é o mais importante, chegando ao ponto de o termo a ser utilizado como sinônimo para carvão mineral.

**Tabela 1.2:** Composição dos diferentes tipos de carvão

Tipo	% oxigênio	% hidrogênio	% carbono
Celulose	49.4	6.2	44.4
Turfa	40.0	6.0	54 a 60
Linhito	25.0	5.0	65 a 75
Hulha	15.0	4.5	75 a 85
Antracito	3.0	2.0	95.0

Embora, no passado, fosse comum a utilização do carvão mineral, como combustível de trens e navios, hoje a sua queima é evitada, por liberar uma grande quantidade de poluentes, como cinzas e óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , ou genericamente  $\text{SO}_x$ ) e de nitrogênio ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , ou genericamente  $\text{NO}_x$ ). Além disso, o carvão mineral produz também uma grande quantidade de  $\text{CO}_2$ , contribuindo para o efeito estufa.

No Brasil, o carvão mineral é usado em termelétricas para a geração de energia elétrica. Ele é também transformado em gás e outros produtos, em instalações industriais chamadas *coquearias*.



**Figura 1.5:** Coqueria no Espírito Santo.

Fonte: (<http://www.cst.com.br/aplicacoes/documentos/02sq107/custom/inc/imagem.asp?campo=arquivo&arquivoid={C702B9FA-0B57-4040-B946-B78FBB54CB8F}>)

O xisto betuminoso é um minério que ocorre em muitas regiões do Brasil, que possui a segunda maior reserva mundial. A Petrobras desenvolveu um processo (*Petrosix*, usado na Usina de São Mateus do Sul, Paraná), no qual o xisto sofre **RETORTAGEM**, dando origem a vários tipos de óleo que contêm, além de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, oxigenados e sulfurados.

Como a maior parte do xisto minerado é constituída por um *material não-oleígeno*, semelhante a uma *argila*, o óleo produzido tem hoje um custo de produção relativamente alto, quando comparado ao dos óleos provenientes do petróleo.

#### **Argilominerais**

São aluminossilicatos em formas de folhas que podem conter diferentes quantidades de ferro, magnésio, metais alcalinos, entre outros cátions. Eles costumam formar folhas planas hexagonais.

Projetos de aproveitamento da parte não-oleígena, para a produção de materiais como cerâmicas e vidros, poderão vir a diminuir o custo do óleo de xisto.

#### **RETORTAGEM**

O processo de retortagem corresponde a um tratamento térmico. A rocha de xisto é aquecida a altas temperaturas em atmosfera isenta ou pobre em oxigênio. A matéria orgânica presente no xisto se decompõe pela ação do calor, sendo que uma grande parte dela vaporiza da rocha-mãe na forma de hidrocarbonetos gasosos e  $H_2$ . Após o resfriamento, os hidrocarbonetos gasosos se condensam formando um líquido, chamado de óleo de xisto.



Figura 1.6: Mina de xisto em São Mateus do Sul, Paraná.  
Fonte: <http://www.abbra.eng.br/minaa.jpg>



### ATIVIDADE

2. Por que a utilização de lenha, ou carvão vegetal, obtidos a partir de florestas, não mantém o equilíbrio ambiental?

---

---

---

---

### RESPOSTA COMENTADA

Não é apenas a não emissão de  $\text{CO}_2$  que determina o equilíbrio ambiental. Se fosse assim, a utilização de lenha e carvão vegetal conteria emissão de  $\text{CO}_2$  nula e não deveria contribuir para o efeito estufa. Entretanto, se essa lenha ou carvão vegetal for obtido de florestas virgens, haverá desmatamento e isso mudará o ciclo de chuvas e de temperatura do planeta, causando grave desequilíbrio ambiental.

## A cana-de-açúcar

Se você é morador do norte fluminense, do interior de São Paulo ou do Nordeste, ou se já visitou essas regiões, certamente tem alguma familiaridade com as imagens a seguir.



**Figura 1.7:** Plantação de cana-de-açúcar.  
Fonte: (<http://www.santopolisdoaguapei.sp.gov.br/plantacaocanaacucar.jpg>)



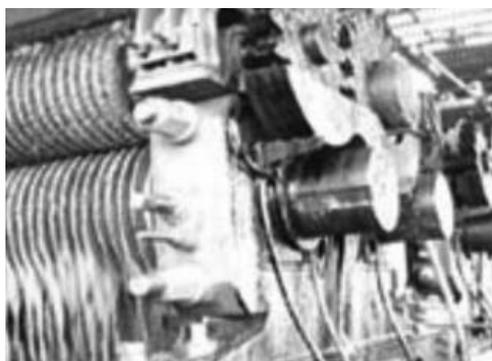
**Figura 1.8:** Queimada em uma plantação de cana-de-açúcar.



**Figura 1.9:** Corte da cana-de-açúcar.



**Figura 1.10:** Transporte da cana-de-açúcar.



**Figura 1.11:** Moagem e fermentação do caldo de cana.  
Fonte: <http://www.colonial.ind.br/moa.jpg>



**Figura 1.12:** Destilação do etanol. Este processo é a principal forma de produção do combustível etanol em nosso país, e a mais importante atividade agroindustrial dessa região.  
Fonte: (<http://www.profcupido.hpg.ig.com.br/bioq/fermentacao-21.jpg>)

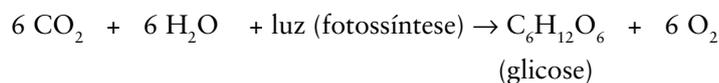
A cana-de-açúcar é uma gramínea originária da Ásia, provavelmente da Nova Guiné, e que durante séculos foi utilizada como planta ornamental, tendo sido transformada na Índia, de planta de jardim para de colheita, vários séculos antes da era cristã. Somente em 641 da nossa era é que se estabeleceram as primeiras agroindústrias canavieiras/açucareiras, instaladas ao longo da costa mediterrânea, na Espanha, Sicília, Egito e Marrocos.

Daquela época até recentemente, a principal atividade associada a essa planta era exclusivamente a produção de açúcar, sendo sua utilização como fonte de combustível um produto secundário. Todavia, dois fatores vieram a contribuir para que esse perfil fosse alterado: primeiro, a crise do petróleo, na década de 1970, quando um elevado aumento do preço do petróleo fez com que países importadores, principalmente o Brasil, buscassem, no etanol, uma fonte alternativa de combustível para seus veículos automotivos; e segundo, por questões ambientais relacionadas ao aumento do *efeito estufa*, provocado pelo uso de combustíveis fósseis (carvão e petróleo).

Se fizermos uma estimativa sobre a quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) liberado para a atmosfera desde os primórdios da humanidade, principalmente após a Revolução Industrial do século XIX, chegaremos à conclusão de que deveríamos estar afogados há tempos. Por que isso não aconteceu? Porque, misteriosamente, grande parte do CO<sub>2</sub> produzido *desapareceu* da nossa atmosfera.

Apesar de até hoje a Ciência não ter como explicar esse desaparecimento do CO<sub>2</sub>, as plantas exercem papel preponderante, sejam as florestas nos continentes ou as microalgas (fitoplâncton) nos oceanos.

Isso porque toda planta, através da fotossíntese, efetua transformação de CO<sub>2</sub> em glicose, um tipo de açúcar, através da reação:



Essa glicose, por sua vez, é utilizada como fonte de energia em diversos processos metabólicos das plantas (respiração, por exemplo), na construção de outros açúcares (sacarose, por exemplo), e de biomassa vegetal como celulose, amido etc.

Esse fato revela a grande importância ambiental do uso da cana-de-açúcar, ou de qualquer combustível baseado em biomassa vegetal, na preservação do meio ambiente. Apesar de tanto o etanol quanto os hidrocarbonetos (combustíveis fósseis) e o bagaço da cana-de-açúcar (utilizado como combustível nas usinas produtoras de açúcar e/ou etanol) fornecerem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e energia por combustão, os combustíveis vegetais liberam o  $\text{CO}_2$  que haviam fixado em seu processo de formação. Ou seja, a cana-de-açúcar, além de constituir-se num combustível renovável, mantém o equilíbrio de gás carbônico na atmosfera, enquanto os combustíveis fósseis não.



### ATIVIDADE

3. Por que o uso de combustíveis de origem fóssil promove o aquecimento global e o baseado em agricultura não?

---



---



---



---



---

### RESPOSTA COMENTADA

*Todos os combustíveis fósseis possuem compostos orgânicos, ou seja, compostos contendo carbono. Os combustíveis fósseis, usualmente formados ao longo de milhares de anos através de processos geológicos e químicos, formam na realidade um verdadeiro estoque de carbono no subsolo. A utilização desses materiais como combustíveis, ou seja, a sua queima, implica na emissão de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. Como esse carbono, agora sob a forma de  $\text{CO}_2$ , estava inicialmente estocado no subsolo, ele não afetava os efeitos climáticos, como o efeito estufa. Ter colocado, nos últimos 150 anos em especial, boa parte desse carbono estocado na atmosfera contribuiu para o fenômeno do aquecimento global (efeito estufa). Os combustíveis obtidos a partir da agricultura não contribuem para o efeito estufa, pois as plantas que dão origem aos biocombustíveis (cana-de-açúcar, mamona, palma - árvore do dendê - etc.) fazem fotossíntese, consumindo  $\text{CO}_2$  presente no ar. Assim, quando esses biocombustíveis são queimados, gerando  $\text{CO}_2$ , esse  $\text{CO}_2$  somente vem repor aquele que foi inicialmente consumido pela planta, dando um saldo líquido de emissões de  $\text{CO}_2$  em teoria nulo.*

## Biodiesel

O biodiesel é o nome genérico que se dá para os combustíveis derivados de óleos vegetais e animais. Exemplos de matérias-primas são óleo de mamona, de dendê, de babaçu, de soja, de gordura animal (sebo) etc. A adição e/ou substituição de biodiesel ao diesel de origem fóssil é uma boa alternativa de combustível para o transporte e geração de energia elétrica.



Figura 1.13: Fontes de matéria-prima para produção de biodiesel.

Países como a Alemanha, França e Itália já possuem programas bem desenvolvidos para a produção e uso do biodiesel. O Brasil está se empenhando para a produção de biodiesel em grande escala e na sua utilização em todo território, como combustível.

O *biodiesel* é composto de uma classe de substâncias diferentes daquelas anteriormente mencionadas. Essas substâncias pertencem à classe dos ésteres, que estudaremos, em detalhe, mais à frente, no nosso curso.

Os ésteres do biodiesel têm cadeia linear de, aproximadamente, 16 átomos de carbono, um número na mesma faixa de átomos de carbono das substâncias que compõem o diesel. Diferentemente do diesel do petróleo (petrodiesel), o biodiesel apresenta baixos teores de enxofre, o que contribui para uma menor poluição, especialmente nas grandes cidades.

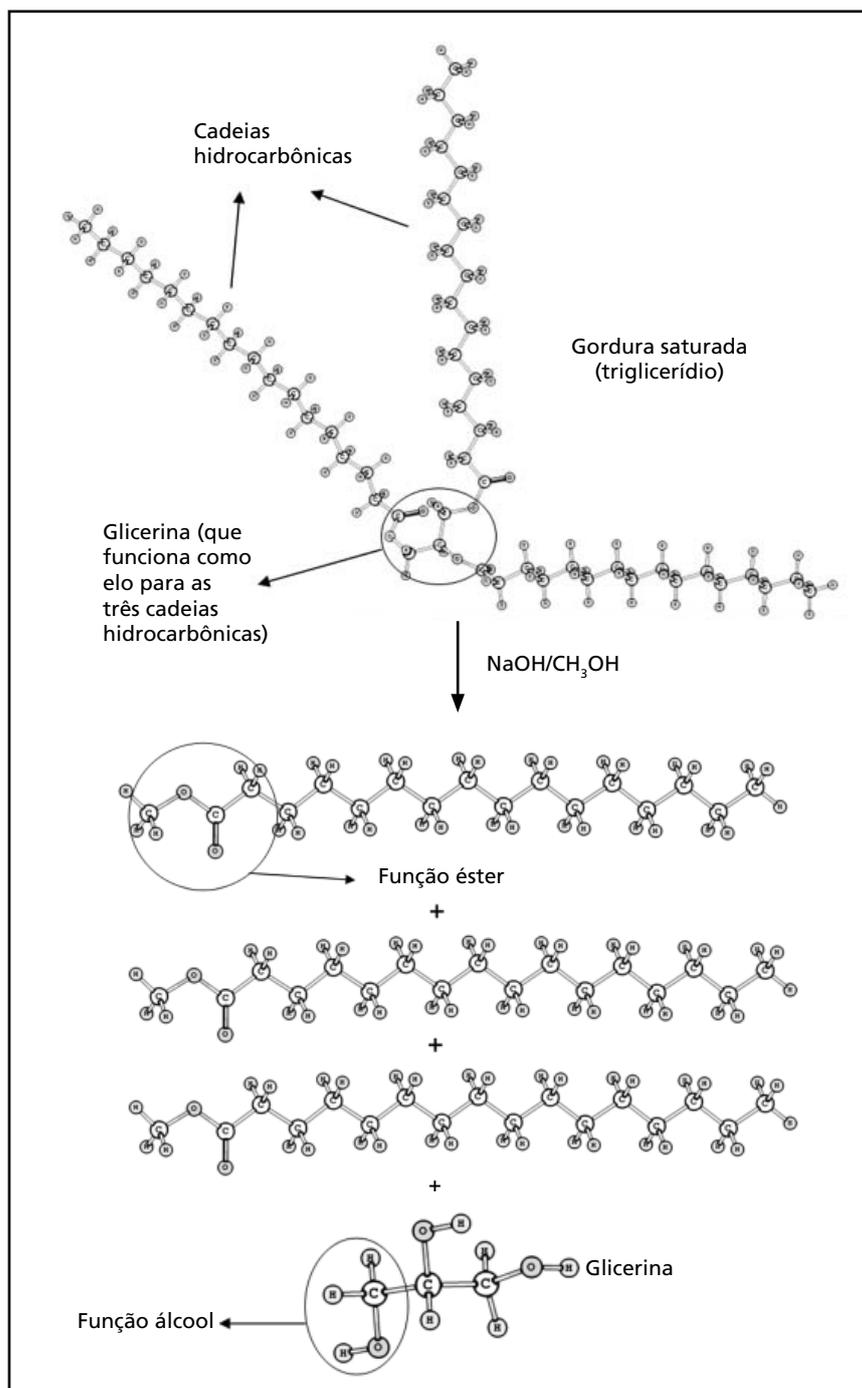


Figura 1.14: Transesterificação de uma gordura saturada.

A **Figura 1.14** exemplifica uma reação típica de *transesterificação* de uma gordura saturada, tal como o sebo bovino, por exemplo. Portanto, não se preocupe caso você nunca tenha ouvido falar das substâncias mencionadas nesse exemplo. Uma gordura contém três cadeias hidrocarbônicas ligadas a uma ponte de glicerina, formando uma classe de compostos chamados triglicerídios. Essas cadeias são derivadas dos chamados ácidos graxos. Ao se separarem as cadeias carbônicas do elo de glicerina, através da reação de transesterificação, obtemos três moléculas de éster desses ácidos graxos, que são na verdade o biodiesel, e uma molécula de glicerina como subproduto. Existe um esforço atualmente no sentido de transformar esse subproduto em produtos de maior valor agregado.



#### **ATIVIDADE**

4. Por que o biodiesel, que é um éster, pode ser considerado substituto do diesel convencional (petrodiesel), que é um alcano?

---

---

---

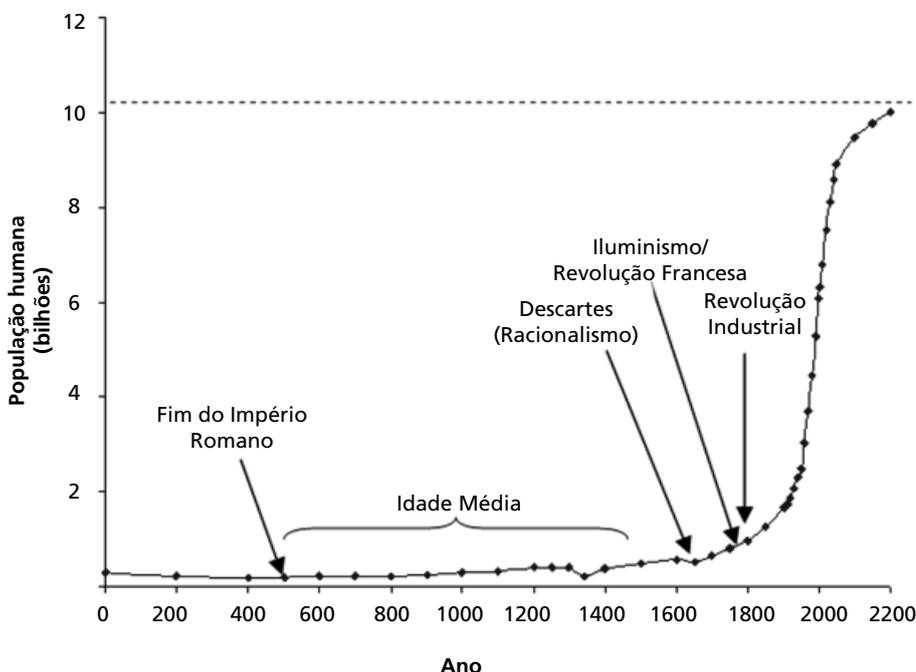
---

#### **RESPOSTA COMENTADA**

*As cadeias hidrocarbônicas de muitos dos ácidos graxos, que dão origem ao biodiesel são em geral não ramificadas e usualmente contêm entre 14-18 átomos de carbono. Elas se parecem, portanto, com os principais componentes do diesel, que são alcanos não-ramificados, contendo em torno de 15-18 átomos de carbono. Assim, a queima e desempenho de biodiesel nos motores a diesel são aproximadamente as mesmas, sendo, portanto, um possível substituto do (petro)diesel.*

## ATIVIDADE FINAL

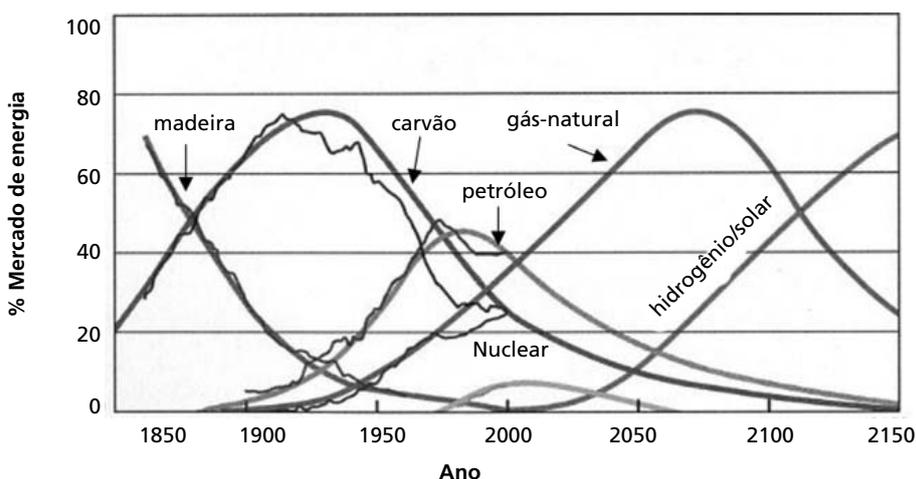
A figura a seguir é baseada em dados da Organização das Nações Unidas (ONU). Em 2007, a população mundial é estimada em 6,3 bilhões de habitantes. Em 2050, estima-se que a população humana será de 10 a 12 bilhões de habitantes, ou seja, a população deverá dobrar. Energia (combustíveis são uma das formas que usamos e armazenamos energia) é certamente sinônimo de conforto e progresso. Imagine, por exemplo, como seria sua vida sem combustível e sem eletricidade. O que ocorrerá quando o petróleo e outras fontes não renováveis se esgotarem? Imagine que tipo de energia será necessária para sustentar o conforto humano em 2050.



### RESPOSTA COMENTADA

A humanidade provavelmente passará da era do petróleo para alguma outra era da história humana pela mudança de tecnologia. O ser humano não mudou da idade da pedra para a idade do bronze pela falta de pedras. O que ocasionou a mudança foi a descoberta de uma nova tecnologia, naquele caso, da metalurgia, produto vinculado à descoberta do fogo. No futuro, teremos que encontrar alternativas ao petróleo, que foi um presente que a natureza nos deu. O uso de tecnologias e combustíveis mais limpos são, talvez, o desafio do século. O que existem hoje são apostas, visto que é sempre difícil prever o futuro. Mas certamente a energia solar e eólica poderão ter papel importante no futuro, assim como a energia nuclear. A figura a seguir apresenta projeções (curvas grossas) para o uso de vários

*tipos de energias em um cenário de 150 anos, baseado na análise da história de consumo (curvas finas). Há aposta que uma nova economia surja e seja baseada no hidrogênio (economia do hidrogênio) ou nos biocombustíveis. Nesse caso, quem viver verá o que vai ocorrer. Por outro lado, quem antever isso poderá ganhar muito dinheiro, fama e status. Novas idéias também são muito bem-vindas.*



## RESUMO

Os principais combustíveis hoje em dia são obtidos a partir de fontes fósseis, tais como o petróleo, o gás, o xisto e o carvão. O uso indiscriminado desses materiais nos últimos 150 anos levaram a um aumento de teores de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, que se acredita estar relacionado com o efeito estufa. Assim, combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis ganham cada vez maior importância nas nossas vidas. O etanol e o biodiesel são dois exemplos marcantes no Brasil e para o resto do mundo, pois são produtos de origem agrícola. Todas as fontes de combustíveis passam por algum processamento para transformarem-se no combustível que se compra nos postos de gasolina. Esses podem ser o refino (petróleo), retortagem (xisto), fermentação (etanol) ou transesterificação (biodiesel).

## INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na Aula 2, iniciaremos o estudo mais detalhado de um dos principais componentes dos combustíveis e produtos derivados do gás natural e do petróleo: os hidrocarbonetos.

# Composição química e nomenclatura dos combustíveis

AULA

# 2

## Meta da aula

Mostrar as estruturas dos alcanos, alcenos, alcinos e álcoois, suas representações gráficas e o sistema de nomenclatura da IUPAC.

## objetivos

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

- identificar os principais tipos de hidrocarbonetos;
- nomear os hidrocarbonetos;
- identificar os principais tipos de álcoois;
- nomear os álcoois;
- visualizar as moléculas tridimensionalmente.

## OS COMBUSTÍVEIS MAIS USUAIS

Na aula anterior, você aprendeu um pouco sobre as principais fontes de combustíveis. Vamos agora falar sobre esses combustíveis e algumas de suas propriedades.

## OS HIDROCARBONETOS

Agora que já sabemos que os principais constituintes do gás natural são o metano, o etano e o propano e que o petróleo também é rico em diversos hidrocarbonetos, vamos examinar três importantes classes desses compostos: alcanos, alcenos e alcinos.

Os hidrocarbonetos são compostos que contêm somente átomos de C e H, podendo ser classificados em **ALIFÁTICOS** e aromáticos. Essa classificação surgiu no século XIX, quando os nomes das substâncias conhecidas eram escolhidos de modo a indicar a origem das mesmas. Duas fontes naturais de hidrocarbonetos alifáticos são os óleos e as ceras. Já os hidrocarbonetos aromáticos, independentemente do odor, eram assim conhecidos por serem obtidos de extratos de plantas que possuíam aromas agradáveis. Os hidrocarbonetos aromáticos são também chamados arenos. Os arenos possuem propriedades bem diferentes dos hidrocarbonetos alifáticos e, por isso, serão estudados em separado.

Os hidrocarbonetos alifáticos são divididos em três grandes grupos ou famílias de compostos: alcanos, alcenos e alcinos. O que diferencia esses três grupos de compostos é o tipo de ligação que pode existir entre dois átomos de carbono das moléculas. Assim, enquanto nos alcanos só existem ligações simples entre dois átomos quaisquer de carbono, nos alcenos encontramos ligações duplas; e nos alcinos, ligações triplas.

### ALIFÁTICOS

Palavra derivada do grego *aleiphar*, que significa ceras e óleos.

**Tabela 2.1:** Classificação dos hidrocarbonetos

Tipo de composto	Grupamento funcional/ ligação química típica	Exemplo
Alcanos	C-C ligação simples	Propano
Alcenos	C=C ligação dupla	Propeno
Alcinos	C≡C ligação tripla	Propino
Aromáticos	anel aromático	Etilbenzeno



#### Alcanos não têm grupo funcional

Os alcanos são considerados uma classe de compostos com ausência de grupos funcionais, razão da sua baixa reatividade. Somente condições relativamente severas para a maior parte dos compostos químicos de natureza orgânica são capazes de fazer modificações na estrutura dos alcanos.

## ALCANOS

Alcanos são hidrocarbonetos que contêm somente ligações simples. Os alcanos são chamados também hidrocarbonetos saturados, ou **PARAFINAS**, já que cada átomo de carbono se encontra ligado a quatro outros átomos, estando assim cada um deles com a sua capacidade de se ligar a outros elementos (valência) saturada.

Na aula em que discutiremos o processamento do petróleo, você verá que a gasolina e o querosene são frações do petróleo constituídas de alcanos com 5 a 15 átomos de carbono. Alguns desses alcanos apresentam cadeias lineares, como o pentano, o hexano e o heptano. Outros são ramificados, como o iso-octano. O gás de botijão, que você usa para cozinhar, contém principalmente propano, butano e 2-metil-propano (também conhecido como isobutano). Portanto, os alcanos estão bastante presentes na sua vida, embora você possa não se dar conta. Seus nomes parecem estranhos, mas têm uma razão de ser. Agora vamos falar sobre a nomenclatura dos hidrocarbonetos.

Os alcanos de cadeia linear são chamados *alcanos normais*, para serem diferenciados dos de *cadeia ramificada*. A fórmula química geral desses compostos é  $C_n H_{2n+2}$ , em que  $n$  é o número de átomos de carbono da molécula. Assim, os alcanos mais simples teriam as fórmulas  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  e  $C_3H_8$ , para  $n = 1, 2$  e  $3$ , respectivamente.

#### PARAFINAS

Do latim *parum affinis*, que significa “sem afinidade”, referindo-se à baixa reatividade (afinidade) da parafina.

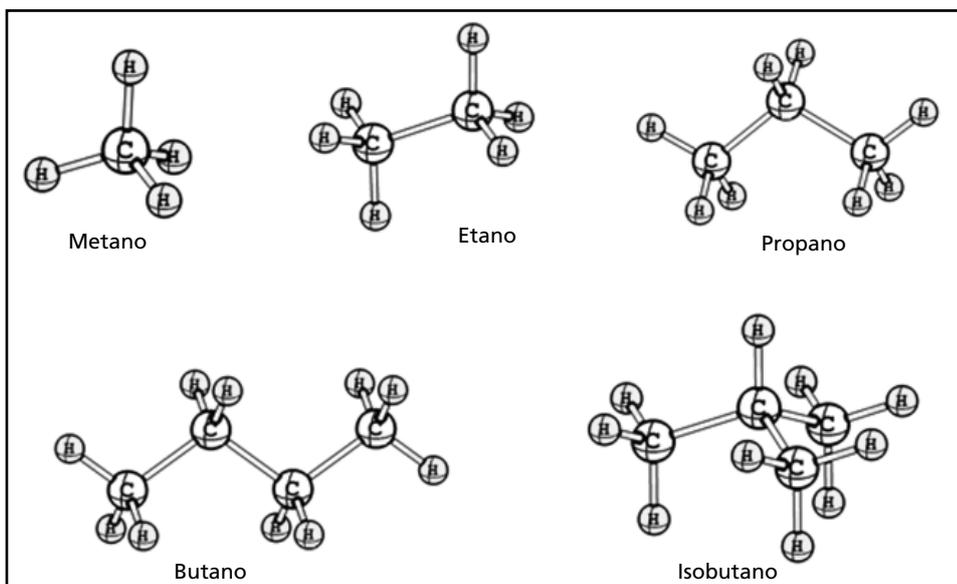


Figura 2.1: Alcanos acíclicos.

Além dos alcanos normais e ramificados, existem também os *cicloalcanos*, que contêm átomos de carbono ligados em forma de anel. Para esses alcanos, a fórmula química geral é:  $C_nH_{2n}$ . É evidente que, para formar um anel, precisamos de pelo menos três átomos de carbono. Assim, a fórmula do mais simples cicloalcano seria  $C_3H_6$ . Na Tabela 2.2 e na Figura 2.2, a seguir, estão representados alguns alcanos típicos dessas três categorias.

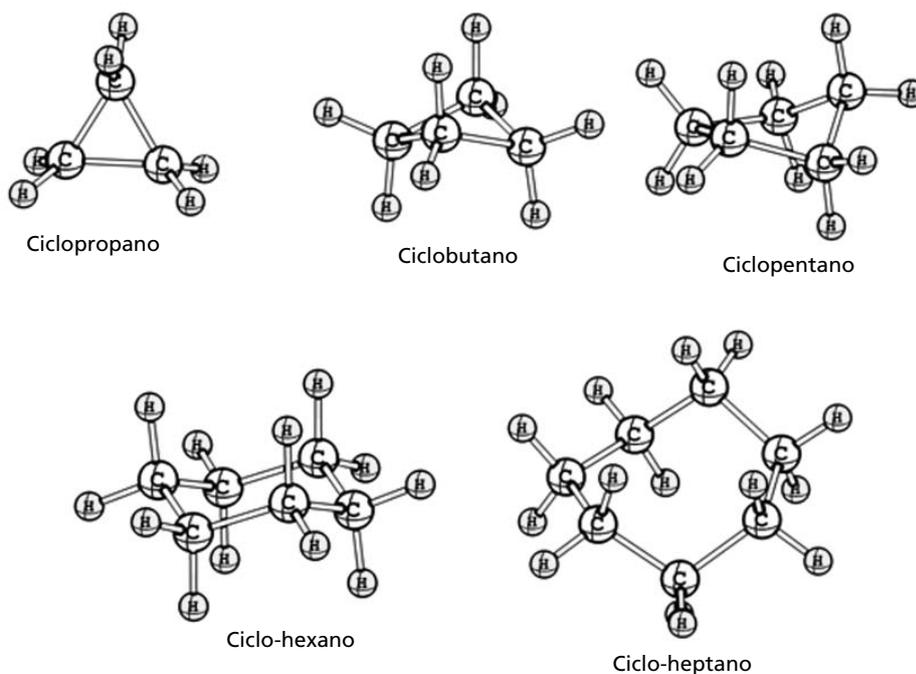


Figura 2.2: Alcanos cíclicos contendo anéis de 3, 4, 5, 6 e 7 membros.

Tabela 2.2: Hidrocarbonetos simples e suas fórmulas moleculares

Alcano	Fórmula molecular
Butano	$C_4H_{10}$
Isobutano	$C_4H_{10}$
Pentano	$C_5H_{12}$
Isopentano	$C_5H_{12}$
Neopentano	$C_5H_{12}$
Ciclopentano	$C_5H_{10}$
Ciclo-hexano	$C_6H_{12}$

Embora o ciclopentano e o ciclo-hexano estejam presentes no petróleo, normalmente os cicloalcanos não são encontrados na natureza. Por outro lado, é muito freqüente encontrarmos produtos naturais que apresentem em seus esqueletos unidades cíclicas.

Os alcanos cujas fórmulas químicas são derivadas de uma mesma fórmula geral são denominados homólogos, e o conjunto desses compostos forma o que chamamos de série homóloga. Por exemplo, os compostos  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  etc. são homólogos, e membros da série homóloga dos alcanos acíclicos. Por outro lado, os compostos  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$  etc. formam outra série homóloga, a dos cicloalcanos. O conceito de série homóloga pode ser usado para outras classes de compostos, como veremos mais adiante. Lembre-se de que o conceito de série homóloga, introduzido por Gerhard, foi de grande importância para o desenvolvimento da tabela periódica dos elementos químicos, por Mendeleev (Química I, Aula 12).

**!** Série homóloga dos alcanos

	$C_n H_{2n+2}$	
n=1	$CH_4$	metano
n=2	$C_2H_6$	etano
n=3	$C_3H_8$	propano
...	...	...



### ATIVIDADE

1. Analise as **Figuras 2.1 e 2.2**. Você pode imaginar por que as moléculas assumem aquelas formas tridimensionais? Elas poderiam assumir outras formas?

---



---



---



---

### RESPOSTA COMENTADA

*A forma tridimensional das moléculas é dada de modo que a sua energia total seja a menor possível. Isso é conseguido minimizando as forças de repulsão (elétron-elétron e núcleo-núcleo) e maximizando as de atração (elétron-núcleo).*

## ALCENOS

### OLEFINAS

Termo antigo, mas ainda muito utilizado para denominar os alcenos. Isso se deve ao fato de o alceno mais simples, eteno ( $C_2H_4$ ), ser chamado de gás olefiante (do latim *oleum*, óleo + *facio*, fazer), pois, ao reagir com cloro ( $Cl_2$ ), forma um óleo (o 1,2-dicloroetano). Como a adição de cloro é característica da química de todos os alcenos, o termo olefina passou a designar todos os compostos dessa classe.

Os alcenos, também chamados alquenos ou **OLEFINAS**, são caracterizados por possuírem uma ou mais ligações duplas unindo dois átomos de carbono. A fórmula química geral dos alcenos é  $C_nH_{2n}$ . Repare que essa é a mesma fórmula geral dos cicloalcanos. Entretanto, não há como confundi-los, porque os alcenos possuem uma ligação dupla entre dois átomos de carbono da sua estrutura química, o que não ocorre nos cicloalcanos. Assim, embora suas fórmulas químicas sejam geradas a partir de uma mesma fórmula geral, cicloalcanos e alcenos formam séries homólogas distintas.

Os alcenos fazem parte do seu dia-a-dia de várias formas diferentes. São eles, por exemplo, que dão o cheiro característico da gasolina. Eles são utilizados como matéria-prima para a confecção de materiais como garrafas plásticas de refrigerantes, embalagens para xampu, sacos plásticos, borracha para pneus, enfim, uma grande variedade de materiais para diversos usos. Ao longo do nosso curso, veremos como esses materiais podem ser produzidos. A utilidade dos alcenos seria limitada caso eles não fossem produzidos em grandes quantidades e a um custo reduzido. De fato, eles são produzidos em larga escala por meio do refino do petróleo, visto que o petróleo bruto não contém essas substâncias.

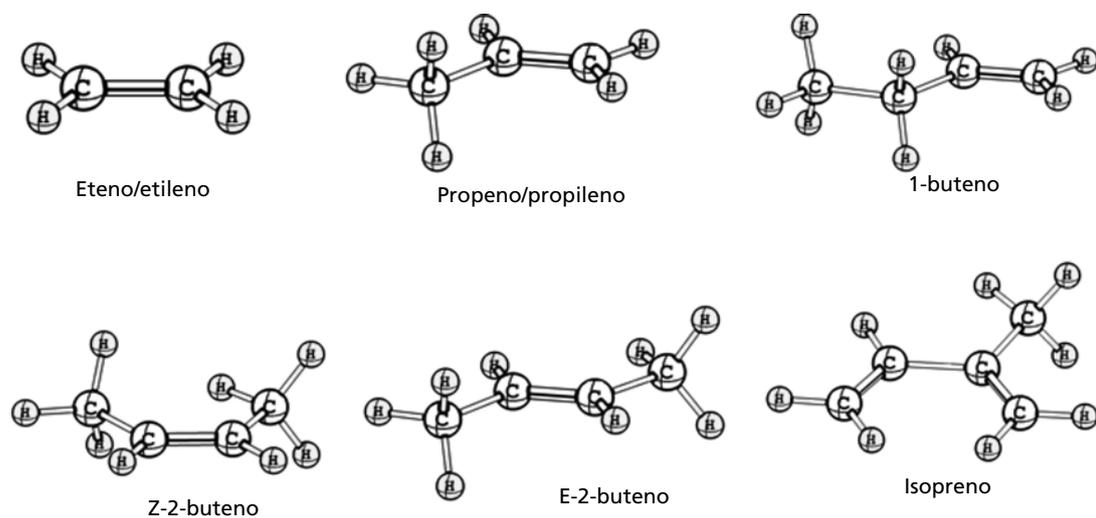
**Craqueamento do petróleo**

É um dos processos químicos utilizados no refino do petróleo em que os alcanos de grande massa molecular são transformados em derivados de menor massa molecular, dentre os quais os alcenos. Atualmente o craqueamento catalítico se faz por meio do uso de catalisadores ácidos, com poros de dimensões moleculares, chamados de zeólitas.

Na Tabela 2.3 e na Figura 2.3, a seguir, estão representados alguns alcenos de grande importância para a indústria química.

**Tabela 2.3:** Alguns alcenos importantes para a indústria

Alceno	Fórmula molecular
Eteno	$C_2H_4$
Propeno	$C_3H_6$
Buteno	$C_4H_8$
Butadieno	$C_4H_6$
Isopreno	$C_5H_8$



**Figura 2.3:** Alguns alcenos de importância industrial.

É curioso saber que o isopreno, obtido do látex da seringueira, era cozido em fogo pelos maias, na Guatemala, para formar uma borracha (borracha de látex) que eles usavam para mascar. Essa é a origem do chiclete.

### HIDROCARBONETOS INSATURADOS

Os hidrocarbonetos insaturados são compostos que contêm ligações duplas ou triplas em sua estrutura. Esse nome deve-se ao fato de essas ligações, chamadas insaturações, reagirem facilmente com, por exemplo, cloro ( $\text{Cl}_2$ ) ou bromo ( $\text{Br}_2$ ). Uma vez que todas as ligações duplas ou triplas são eliminadas, não há mais absorção desses gases pelo composto, ou seja, há saturação da absorção desses gases. O produto é dito, então, saturado. Enquanto houver ligações duplas ou triplas livres, não haverá saturação da capacidade de absorção, ou seja, haverá insaturações.

## ALCINOS

Você já conheceu duas classes de hidrocarbonetos, os alcanos e os alcenos. Agora você vai conhecer os alcinos ou alquinos, que são uma classe de **HIDROCARBONETOS INSATURADOS**, caracterizados por possuírem uma ligação tripla unindo dois átomos de carbono. A fórmula geral dos alcinos é  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Portanto, os alcinos contêm uma proporção menor de hidrogênios do que os alcanos e alcenos com o mesmo número de átomos de carbono. O alcino mais simples é o etino, cuja fórmula química é  $\text{C}_2\text{H}_2$ . O etino também é conhecido como acetileno. Por ser o membro mais importante dessa classe de substâncias, os alcinos são frequentemente chamados de “compostos acetilênicos”.

Tendo em vista a fórmula química do acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) e que o carbono é tetravalente e o hidrogênio monovalente, a única forma possível de se construir sua estrutura química é por meio de uma ligação tripla entre os dois átomos de carbono, como mostra o esquema a seguir:



Mas o que faz do acetileno uma substância tão importante? A resposta a essa pergunta você encontrará um pouco mais à frente, quando aprender a calcular a energia liberada numa reação química de combustão. Em particular, você verá que a combustão de hidrocarbonetos produz uma grande quantidade de energia, na forma de calor, que pode ser usada para diversas finalidades. Acontece que nenhum outro hidrocarboneto produz na sua combustão mais calor do que o acetileno. Quando misturado com oxigênio, uma mistura conhecida como oxiacetileno, a chama resultante atinge temperaturas superiores a  $3.000^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.4:** Queima do acetileno + oxigênio (oxiacetileno).  
Fonte: [http://www.comersul.com.br/fotos/colmonoy\\_02.gif](http://www.comersul.com.br/fotos/colmonoy_02.gif)

Como tirar proveito de uma temperatura tão elevada? Você conhece alguma substância, ou algum material que possa resistir a essa temperatura? De fato, é mais fácil imaginar que a  $3.000^{\circ}\text{C}$  praticamente tudo o que conhecemos já teria sido derretido. Mas o que é derreter? Não é passar do estado sólido para o estado líquido? Isso mesmo. No entanto, o termo correto é  *fusão*. Portanto, a combustão do acetileno pode ser utilizada para fazer a fusão de alguns elementos químicos e substâncias.

Consulte a tabela periódica, escolha alguns elementos químicos e verifique-lhes o ponto de fusão, ou seja, a temperatura em que esses elementos passam do estado sólido para o líquido. Qual deles é de grande interesse para a fabricação de navios e aviões, por exemplo? Se você pensou no elemento ferro (Fe), acertou. O ponto de fusão do ferro é  $1.535^{\circ}\text{C}$ . Logo, a combustão do acetileno produz calor suficiente para fundir (derreter) o ferro.



Quando você observar um avião, um navio, uma escultura em metal ou alguma outra estrutura metálica, esteja certo de que o acetileno foi fundamental para que ela fosse construída.



**Figura 2.5:** Uso da energia liberada pela queima de acetileno para fundir e cortar peças de um navio de guerra norte-americano.

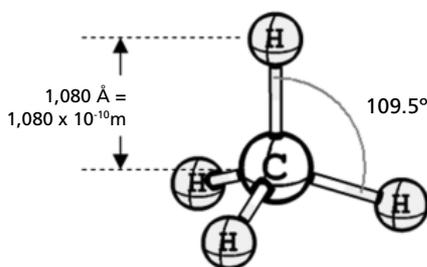
Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8b/Oxy-fuel\\_welding.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8b/Oxy-fuel_welding.jpg)

## NOMENCLATURA DOS HIDROCARBONETOS

Agora você já sabe que existem três classes de hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos e alcinos) e que cada uma dessas classes é formada por um grande número de substâncias químicas diferentes. Se resolvêssemos batizar cada uma delas com um nome próprio, sem nenhuma relação com sua fórmula química e sua estrutura química, precisaríamos de uma memória de elefante para guardar todos os nomes. Lembre-se de que a fórmula química de uma substância indica quantos átomos de cada espécie existem na molécula, e que a estrutura química indica como esses diferentes átomos estão ligados na molécula. Assim, a **FÓRMULA QUÍMICA** do metano é  $\text{CH}_4$ , e sua estrutura química é a seguinte:

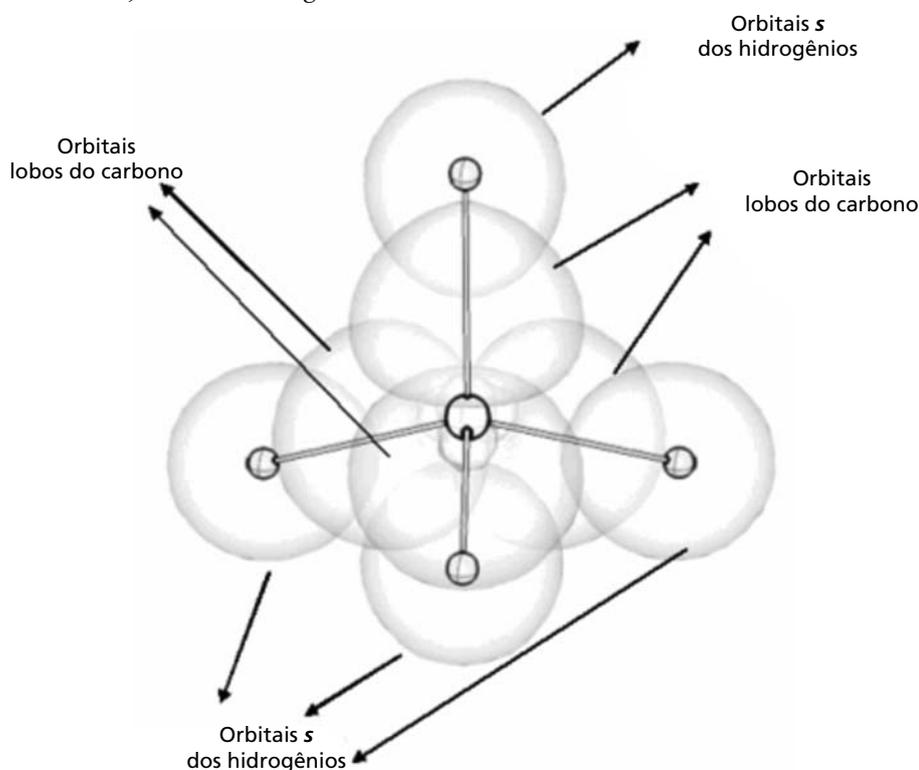
### FÓRMULA QUÍMICA, ESTRUTURA MOLECULAR E ESTRUTURA QUÍMICA

Vale recordar que a fórmula química indica o tipo e o número de átomos em uma substância, sua estrutura molecular indica a posição relativa dos átomos no espaço e a estrutura química representa como esses átomos estão ligados na molécula.



**Figura 2.6:** Estrutura química do metano com a distância interatômica C-H e ângulos de ligação H-C-H indicados.

Como vimos na Aula 16 da disciplina Química I, a geometria tetraédrica do metano deve-se ao arranjo espacial dos orbitais do átomo de carbono, mostrado a seguir.



**Figura 2.7:** Orbitais do átomo de carbono e dos átomos de hidrogênio.

Como discutimos naquela aula, esse é o único hidrocarboneto em que os orbitais lobos do átomo de carbono são formados pela combinação do orbital 2s com *iguais quantidades* dos orbitais  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ . Por essa razão, esses orbitais são também chamados de  $sp^3$ . Infelizmente, como também comentamos naquela aula, essa designação é usada, erroneamente, para designar orbitais lobos dos átomos de carbono em outras moléculas.

Os orbitais lobos com composição  $sp^3$  orientam-se espacialmente apontando para os vértices de um tetraedro cujo centro coincide com a posição do átomo de carbono. Essa orientação dos orbitais lobos permite a formação de quatro ligações covalentes (C-H), de tal forma a minimizar a repulsão entre os pares de elétrons das diferentes ligações.

Você pode entender isso melhor fazendo uma analogia com bolas de aniversário, amarradas bem juntas. Se você tentar colocar as quatro bolas de aniversário em um mesmo plano, verá o quanto isso pode ser difícil. O problema é que as bolas, cheias de ar, empurram-se mutuamente. O empurra-empurra das bolas é minimizado quando elas assumem uma geometria na qual cada bola aponta para o vértice de um tetraedro. Experimente fazer essa experiência em casa.

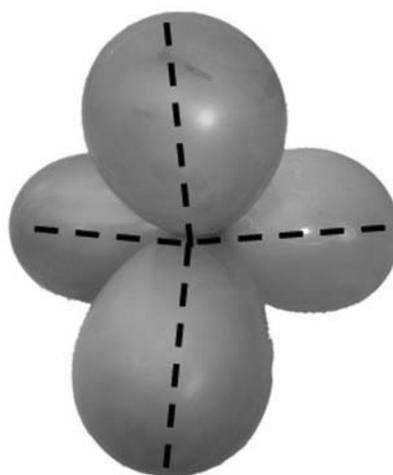


Figura 2.8: Estrutura tetraédrica com bolas de aniversário.

Assim como as bolas se “empurram”, os elétrons na molécula do metano também o fazem devido à repulsão eletrônica. Assim, a melhor maneira de compensar o “empurra-empurra” eletrônico (repulsão eletrônica) é tomando a forma de um arranjo tetraédrico.

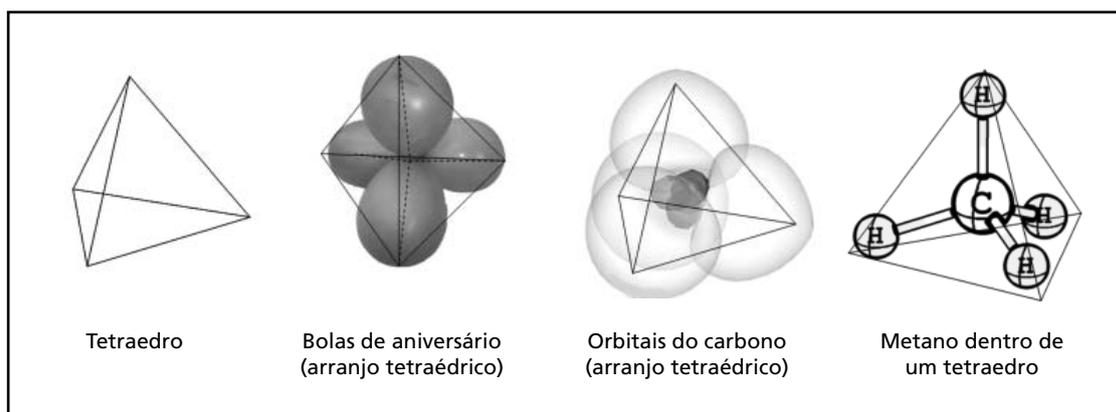
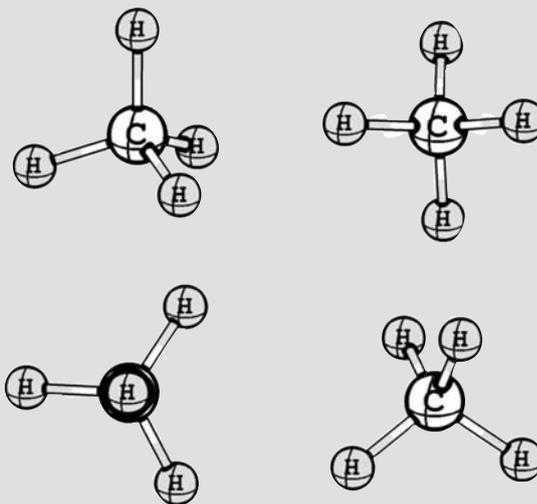


Figura 2.9: O arranjo tetraédrico do metano.



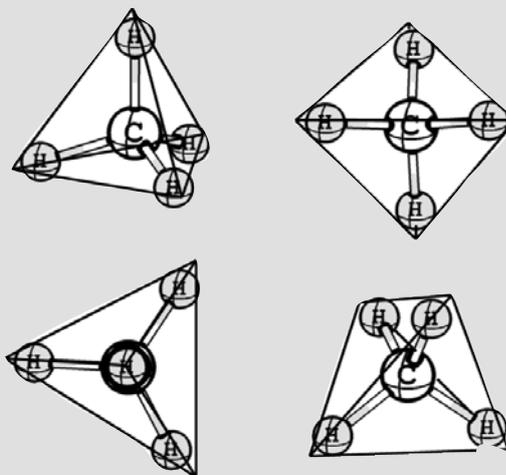
**ATIVIDADE**

2. Desenhe os tetraedros em cada um dos diferentes arranjos espaciais da molécula de metano mostrados a seguir.



**RESPOSTA COMENTADA**

Cada átomo de hidrogênio define um vértice do tetraedro. Assim, pode-se desenhar os tetraedros da seguinte maneira:



Voltemos ao problema da nomenclatura dos hidrocarbonetos. O ideal seria ter um sistema de nomenclatura em que o nome da substância estivesse diretamente ligado à sua estrutura química. Dessa maneira, dada a estrutura química da substância, poderíamos imediatamente dizer seu nome, e vice-versa. Ou seja, dado o nome da substância, poderíamos imediatamente escrever sua estrutura química. Não seria ótimo?

Claro que sim, mesmo que em consequência disso os nomes acabem por parecer estranhos. A vantagem é que, em vez de termos que memorizar um número incrivelmente grande de nomes, o que seria praticamente impossível, precisaríamos apenas guardar umas poucas regras de nomenclatura.

Em 1892, um químico francês, Auguste Laurent, sugeriu um conjunto de regras de nomenclatura que poderia ser usado para várias classes de compostos, tomando como base os nomes dos hidrocarbonetos. Esse conjunto de regras foi, mais tarde, adotado e ampliado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (**IUPAC**). Vejamos inicialmente como essas regras se aplicam aos hidrocarbonetos. À medida que outras classes de substâncias forem sendo tratadas, as regras de nomenclatura serão discutidas. Porém, é importante mencionar que várias substâncias já tinham seus nomes, digamos, consagrados, antes de as regras serem formuladas. Por isso, os nomes dos quatro primeiros alcanos lineares,  $\text{CH}_4$  (metano),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (etano),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propano) e  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (butano) foram mantidos.

### IUPAC

*International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Entidade científica internacional não-governamental que visa contribuir para o avanço das ciências químicas e para que as suas aplicações sejam usadas em favor da humanidade.

Página da IUPAC:  
[http://www.iupac.org/dhtml\\_home.html](http://www.iupac.org/dhtml_home.html)

**Tabela 2.4:** Alguns alcanos e suas fórmulas químicas

Alcano	Fórmula molecular
Metano	$\text{CH}_4$
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6$
Propano	$\text{C}_3\text{H}_8$
Butano	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
Isobutano	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
Pentano	$\text{C}_5\text{H}_{12}$
Isopentano	$\text{C}_5\text{H}_{12}$
Neopentano	$\text{C}_5\text{H}_{12}$
Ciclopentano	$\text{C}_5\text{H}_{10}$
Ciclo-hexano	$\text{C}_6\text{H}_{12}$

## REGRAS DA IUPAC

### Nomenclatura dos alcanos

A IUPAC aceita alguns nomes de alcanos como o isobutano, o isopentano e o neopentano, consagrados por longo uso. Entretanto, tanto os alcanos mais simples como os mais complexos podem ser nomeados de maneira sistemática por meio da aplicação de umas poucas regras. É importante aprendê-las porque elas serão usadas para dar nomes aos alcanos ramificados e aos membros de muitas outras famílias de compostos. Essas regras são as seguintes:

1. Os nomes dos alcanos de cadeia linear, não ramificada, são formados pela combinação de um prefixo, que indica o número de átomos de carbono na cadeia, com o sufixo (terminação) –ano. Os nomes atribuídos aos alcanos lineares mais comuns encontram-se indicados na tabela a seguir.

**Tabela 2.5:** Os alcanos, seus nomes e algumas propriedades físicas

Alcano linear	Nome	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
CH <sub>4</sub>	Metano	-183	-162
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	-172	-89
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano	-187	-42
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butano	-138	0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Pentano	-130	36
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexano	-95	69
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Heptano	-91	98
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Octano	-57	126
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Nonano	-54	151
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Decano	-30	174
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Undecano	-26	196
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Dodecano	-10	216

Veja que é mais simples do que parece. Se o seu time de futebol ganha cinco vezes o campeonato do estado do Rio de Janeiro, você se dirá *pentacampeão*, não é mesmo? Por que *penta*? Porque *penta* é um prefixo, de origem grega, que significa cinco. Assim como *octa* significa oito vezes. Portanto, tirando os quatro primeiros hidrocarbonetos que já tinham seus nomes consagrados, é muito fácil batizar os demais. Por exemplo, o  $C_5H_{12}$ . Como ele tem cinco átomos de carbono, seu nome será *penta* + *-ano*, ou, fundindo-se o prefixo com a terminação: *pentano*. E daí por diante. Não é fácil? Você só terá de memorizar os nomes dos quatro primeiros hidrocarbonetos, que não saem de regra alguma. Como dissemos anteriormente, os nomes podem ser extremamente estranhos, *mas não precisamos decorá-los*, pois eles são facilmente construídos a partir de umas poucas regras.

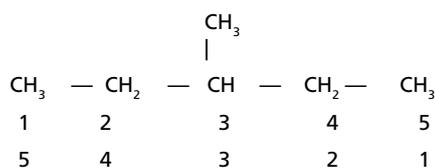
Para fins de nomenclatura, os alcanos ramificados podem ser tratados como sendo derivados dos alcanos lineares pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por grupos de átomos. Esses grupos de átomos são denominados substituintes. O nome do grupo substituinte formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano é obtido alterando-se a terminação *-ano* por *-ila*. Esses grupos são chamados genericamente de **GRUPOS ALQUILA**.

#### GRUPOS ALQUILA

$CH_4$	metano
$-CH_3$	metila
$C_2H_6$	etano
$-C_2H_5$	etila

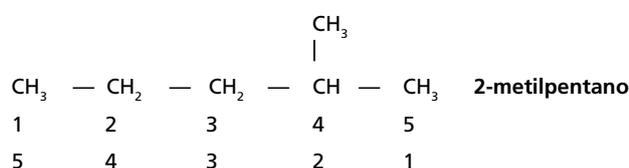
2. Para se nomear um composto de cadeia ramificada, primeiro seleciona-se a sua cadeia linear de carbonos mais longa, a *cadeia base*. Usa-se o nome do alcano linear, correspondente a essa cadeia linear mais longa, para servir de base para o nome completo.

3. Acrescenta-se, como prefixo ao nome da cadeia base, o nome do grupo de átomos (diferentes do hidrogênio) ligado à cadeia base. Esses grupos, que formam a ramificação ou a cadeia lateral, são considerados como substituintes. Numera-se a cadeia base, seqüencialmente, começando-se pela extremidade da cadeia que permita atribuir-se o menor número possível ao carbono que está ligado ao substituinte. As duas últimas regras parecem complicadas, mas um exemplo servirá para mostrar que elas são, ao contrário, muito simples. Considere o exemplo a seguir:



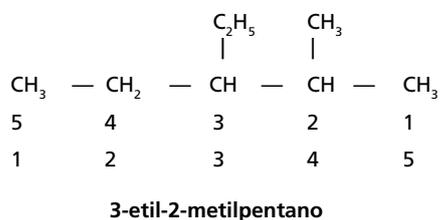
Como a sua cadeia mais longa tem 5 carbonos, esse composto é nomeado como um pentano. Este nome não inclui o grupo  $-\text{CH}_3$  ligado ao carbono central da cadeia. Numerando-se a cadeia a partir de qualquer das extremidades, o grupo  $-\text{CH}_3$  estará ligado ao carbono de número 3. Portanto, o seu nome é 3-metilpentano. Repare que, na formação do nome do alcano ramificado, cai o *a* do nome do grupo substituinte. Assim, embora o nome do grupo substituinte  $-\text{CH}_3$  seja metila, o nome do alcano é *3-metilpentano*, e não 3-metilapentano.

Observe, agora, que o composto a seguir também é um metilpentano.

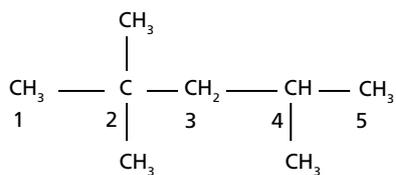


O grupo  $-\text{CH}_3$  está ligado ao carbono de número 2, se a cadeia for numerada da direita para a esquerda. Este composto é nomeado 2-metilpentano. Se tivéssemos numerado na outra direção, o grupo metila estaria no carbono de número 4 e o nome seria 4-metilpentano. Entretanto, segundo a regra, devemos sempre numerar a cadeia a partir da extremidade mais próxima dos substituintes.

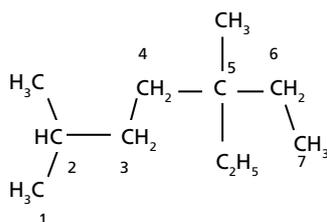
4. Se existir mais de um substituinte na cadeia base, deve-se nomear e numerar cada um dos substituintes. Numera-se a cadeia base de átomos de carbono partindo-se da extremidade que permita atribuir *o menor número ao substituinte que está mais próximo da extremidade da cadeia*. Por exemplo:



5. Se o mesmo substituinte aparece mais de uma vez, indica-se o número de vezes usando os prefixos di, tri, tetra, penta, e assim por diante. Indica-se a posição de cada substituinte pelo número apropriado:



**2,2,4-trimetilpentano**



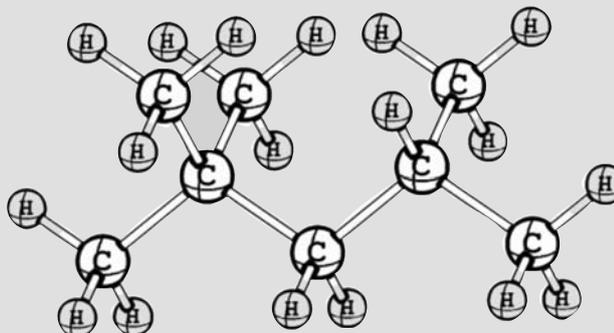
**2,5-dimetil-5-etil-heptano**

Observe que cada substituinte é indicado por um número. Repare que, se tivéssemos iniciado a numeração da cadeia pela extremidade da direita, o composto anterior seria chamado de 3,6-dimetil-3-etil-heptano. Entretanto, o nome correto é aquele que se obtém pela numeração a partir da outra extremidade, pois ele apresenta a menor numeração para o substituinte mais próximo à extremidade da cadeia.

Nomenclatura IUPAC:  
<http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac/>

**ATIVIDADE**

3. Veja a molécula a seguir. Ela é um dos principais componentes das gasolinas de alto desempenho utilizadas na Fórmula 1.



Você é capaz de dar um nome IUPAC para ela?

---



---



---



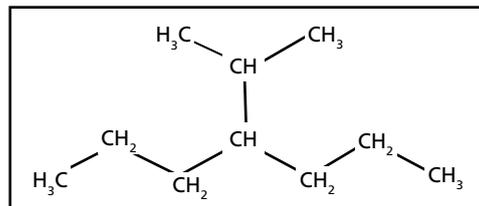
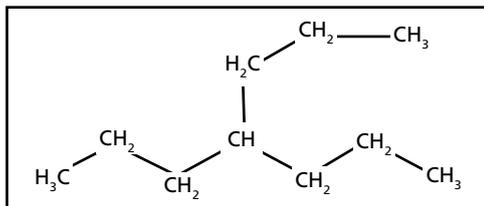
---

**RESPOSTA COMENTADA**

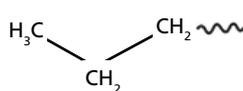
Essa molécula é a 2,2,4-trimetilpentano, também conhecida como isooctano. Ela é um alcano ramificado acíclico, de fórmula  $C_8H_{18}$ . Para a gasolina, quanto maior o grau de ramificação, melhor.

Vejamos agora alguns exemplos de alcanos ramificados cujos grupos substituintes contêm mais de dois átomos de carbono.

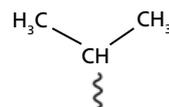
Ambos os compostos a seguir têm cadeias de sete carbonos, às quais estão ligados substituintes com três átomos de carbono.



Apesar de os substituintes possuírem três carbonos, eles são diferentes, e precisamos de algum meio de nomear cada um. O grupo ligado por meio do carbono da extremidade é chamado de propila (ou n-propila, para indicar uma cadeia linear), enquanto que o ligado por meio do carbono central é chamado isopropila.

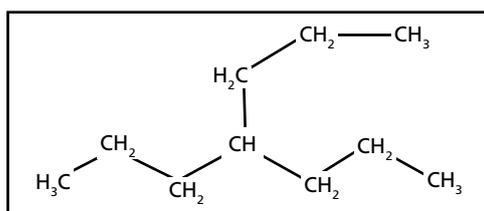


Propila

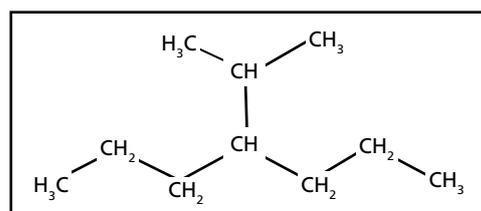


Isopropila

Assim, os nomes desses compostos são:

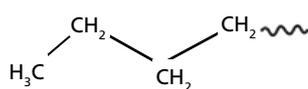


4-propil-heptano

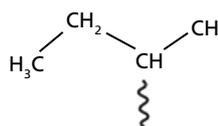


4-isopropil-heptano

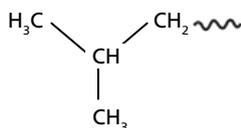
Existem quatro grupos butila isoméricos:



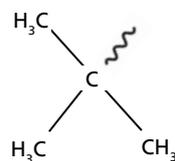
Butila



Sec-butila



Isobutila



Terc-butila

Os grupos butila e sec-butila (butila secundário) têm cadeias lineares de quatro carbonos. Esses grupos correspondem ao butano menos um hidrogênio. Os grupos isobutila e terc-butila (butila terciário) têm cadeias ramificadas e correspondem ao isobutano menos um hidrogênio.

Os nomes dos grupos alquila que contêm de um até quatro carbonos são muito usados em nomenclatura, e é importantíssimo aprendê-los. Só raramente vamos encontrar grupos alquila com mais de quatro átomos de carbono.

## Nomenclatura dos alcenos

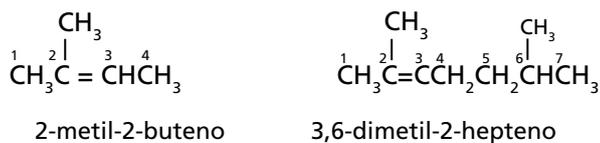
As regras de nomenclatura da IUPAC para alcenos são, em muitos aspectos, semelhantes à nomenclatura dos alcanos, como mostrado a seguir:

1º) *Identifique o nome da cadeia principal que contém a ligação dupla* e acrescente a terminação *eno* (*en* para alceno + *o* para hidrocarboneto). Portanto, se a cadeia mais longa contendo a ligação dupla possuir quatro átomos de carbono, o nome principal do alceno será *buteno*; se forem cinco átomos de carbono, o nome principal será *penteno*, e assim por diante.

2º) Para numerar a cadeia, você deve considerar os dois átomos de carbono da ligação dupla, começando a numeração sempre da extremidade da cadeia mais próxima da ligação dupla. A posição da ligação dupla é determinada pelo número do primeiro átomo de carbono que dela participa. Veja os exemplos:

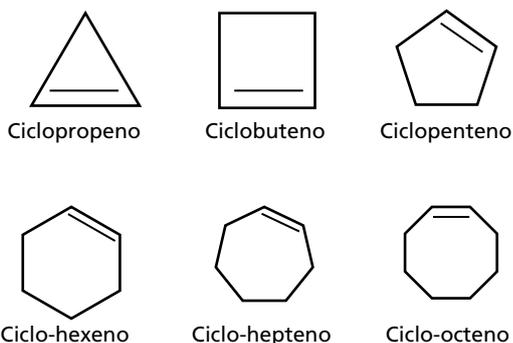


3º) Caso haja alguma ramificação na cadeia principal, você deve indicar a sua posição pela numeração do átomo de carbono ao qual a ramificação está ligada. Veja mais alguns exemplos:

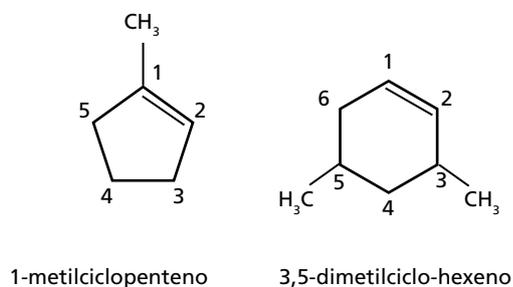


## CICLOALCENOS

Os alcenos também podem apresentar estruturas cíclicas. Essa classe de substâncias é chamada de *cicloalcenos*, e a sua nomenclatura segue as mesmas regras dos cicloalcanos, aplicando, porém, o sufixo *eno*, conforme os exemplos a seguir:



E quando o anel tiver substituintes? Nesse caso, os cicloalcenos são numerados de forma que os carbonos da ligação dupla tenham as posições 1 e 2, e os grupos substituintes tenham o número mais baixo possível. Compare o nome das seguintes substâncias:



Você pode estar se perguntando: pode haver mais de uma ligação dupla na mesma molécula? Sim! Dependendo do seu tamanho, uma molécula pode conter várias ligações duplas. Portanto, há uma nomenclatura para essas moléculas também. Vamos considerar primeiro os alcadienos, ou seja, hidrocarbonetos com duas ligações duplas.

De acordo com a posição das ligações duplas, os alcadienos podem ser de três tipos diferentes: dienos isolados, dienos conjugados e dienos acumulados. Os dienos isolados são aqueles nos quais as duas ligações duplas estão separadas por pelo menos um átomo de carbono que forma somente ligações simples. Nos dienos conjugados, as duas ligações duplas

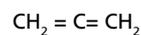
estão separadas por uma ligação simples. Por fim, nos dienos acumulados, um átomo de carbono forma as duas ligações duplas. Esta última classe de hidrocarbonetos também é conhecida como cumulenos.



Dieno isolado

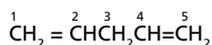


Dieno conjugado



Dieno acumulado

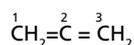
Para dar o nome correto do composto, basta seguir a primeira regra para a nomenclatura de alcenos, ou seja, você deve identificar a cadeia mais longa contendo todas as ligações duplas. Em seguida, basta acrescentar a terminação *adieno*, colocando sempre o menor número para os átomos de carbono da ligação dupla. Veja os seguintes exemplos:



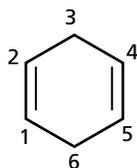
1,4-pentadieno



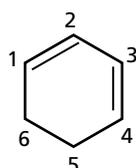
1,3-butadieno



1,2-propadieno



1,4-ciclo-hexadieno



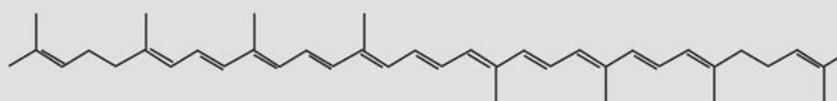
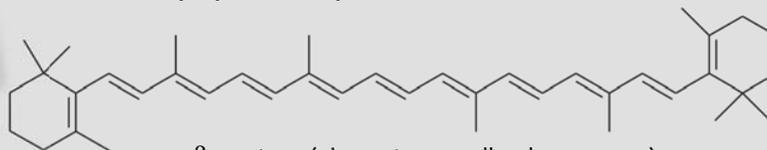
1,3-ciclo-hexadieno

E se o hidrocarboneto possuir mais de duas ligações duplas? Nesse caso, as mesmas regras se aplicam, mudando apenas a terminação: *trieno*, para três ligações duplas; *tetraeno*, para quatro ligações duplas, e assim por diante. Substâncias contendo várias ligações duplas também podem ser chamadas de polienos (do grego *polys*, que significa muitos).



**ATIVIDADE**

4. Os dois compostos a seguir são os responsáveis pela cor da cenoura ( $\beta$ -caroteno) e do azeite-de-dendê (licopeno). Quais as similaridades estruturais e de propriedades que você vê entre elas?




---

---

---

---

---

---

---

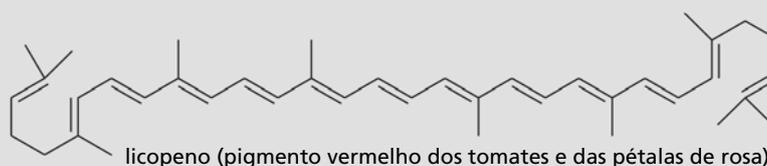
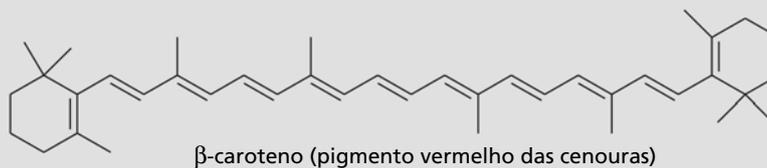
---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

Verifique que os dois compostos possuem ligações duplas alternadas e são ramificados. O  $\beta$ -caroteno é cíclico, enquanto o licopeno é acíclico. É interessante notar que, apesar disso, eles apresentam cores assemelhadas, que se devem basicamente ao número de ligações duplas conjugadas presentes. Elas totalizam 11 em cada estrutura, na parte central das moléculas. Se o licopeno for redesenhado como mostrado a seguir, é possível observar que elas apresentam inclusive boa similaridade estrutural. O licopeno apresenta ainda duas ligações duplas extras, mas essas não são conjugadas.



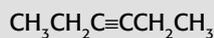
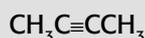
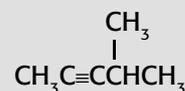
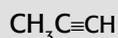
## Nomenclatura dos alcinos

Com base no que você já conhece sobre nomenclatura de alcanos e alcenos, você já deve ter percebido que o etino, devido ao prefixo “et”, deve possuir apenas dois átomos de carbono. Se pensou assim, você acertou. A nomenclatura de alcinos é semelhante à dos alcanos e alcenos, sendo que, depois do prefixo que identifica a cadeia principal, é necessário acrescentar a terminação *ino* (*in* para alcino + *o* para hidrocarboneto).



### ATIVIDADE

5. Veja se você consegue dar o nome dos seguintes alcinos:



### RESPOSTA COMENTADA

O composto  $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CH}$  é um alcino (contém ligação tripla), contém três átomos de carbono, sendo então chamado de propino (**prop**, significando três + **ino**, significando alcino). O  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  é o alcino contendo seis átomos de carbono. Logo, deve-se chamar **hex** (significando seis) + **ino** (terminação para os alcinos), ou hexino. Entretanto, o nome hexino não é suficiente para designar essa molécula, pois a molécula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ , também é um hexino. O que diferencia esses dois compostos é a posição da ligação tripla na cadeia. Precisamos, desta forma, dizer em que posição ela se encontra, o que fazemos incluindo um número como prefixo ao nome do alcino, de modo a indicar o átomo de carbono que faz a ligação tripla. Como são dois os átomos envolvidos numa tripla ligação, escolhe-se o número do átomo de carbono mais próximo da extremidade da cadeia base.

Assim, o composto  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  chama-se 1-hexino, enquanto que o composto  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$  chama-se 3-hexino. Seguindo raciocínio análogo, é possível concluir que o  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  chama-se 2-butino e que o  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  chama-se 4-metil-2-pentino.

## OS ÁLCOOIS

Conforme já foi mencionado anteriormente, o álcool é um combustível amplamente utilizado no país. Ele é obtido a partir da cana-de-açúcar, por meio de um processo chamado fermentação. Alguns módulos à frente você irá aprender com detalhes como essa transformação ocorre. No momento, basta saber que o caldo da cana-de-açúcar pode ser utilizado tanto para produzir o álcool quanto o açúcar. Sim, aquele mesmo açúcar que você coloca no seu cafezinho.

O que mais você sabe sobre o álcool? Bem, você já deve ter visto em algum lugar o seguinte conselho: “Se beber não dirija, se dirigir não beba.” Pois bem, o álcool pode causar problemas muito sérios se for ingerido pelo motorista. É claro que agora estou me referindo ao álcool presente nas bebidas alcoólicas. Caso você não saiba, trata-se do mesmo álcool que serve de combustível para o automóvel. Porém, o álcool utilizado como combustível possui aditivos que ajudam a preservar o motor do carro. Por outro lado, o álcool das bebidas alcoólicas está misturado com várias substâncias que produzem o sabor característico de uma determinada bebida.

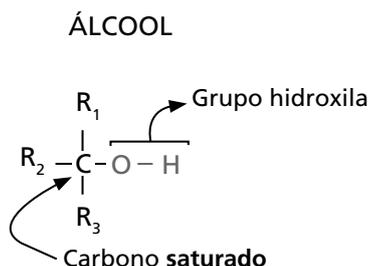
Existe ainda o álcool que você encontra nas farmácias e supermercados. Ele é utilizado para fins de esterilização, ou seja, para matar bactérias. Você já deve ter notado que, antes de se aplicar uma injeção ou vacina, é necessário passar no braço um pedaço de algodão embebido em álcool. Dessa maneira, é possível evitar que as bactérias presentes no local da injeção penetrem no organismo, causando uma infecção. Mais uma vez, trata-se do mesmo álcool utilizado como combustível, e que também está presente nas bebidas alcoólicas; no entanto, esse álcool de uso medicinal, está diluído com água, e obviamente não deve ser utilizado nem para beber, nem como combustível.

Após conhecer tantos usos do que até agora chamamos de *álcool*, você deve estar se perguntando, afinal, o que é esta substância, e qual a sua composição? Como é a sua estrutura? Bem, vamos por partes. Do ponto de vista químico, a palavra álcool não é utilizada para se referir a apenas uma substância, mas uma família de substâncias que têm em comum o mesmo *grupo funcional*.

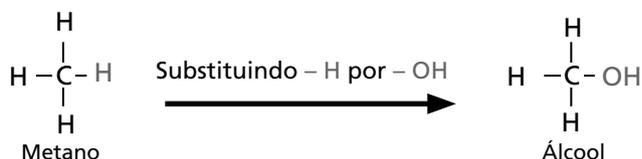
Mas o que é um grupo funcional? Um grupo funcional consiste de um ou mais átomos, ligados de forma bem particular, que permite classificar as moléculas em famílias de substâncias. As substâncias de uma determinada família têm em comum o mesmo grupo funcional.

Você já conhece alguns grupos funcionais. Lembra-se dos alcenos? Eles são caracterizados por apresentarem ligações duplas unindo dois átomos de carbono. Portanto, a ligação C=C é o grupo funcional característico dos alcenos. Os alcinos também têm um grupo funcional, que é a ligação tripla entre dois átomos de carbono. Como você pode notar, esse arranjo de átomos permite diferenciar a família dos alcenos da família dos alcinos.

E quanto ao álcool? Que grupo funcional caracteriza essa família de substâncias? Os álcoois são caracterizados por possuírem um grupo hidroxila (–OH) ligado a um átomo de carbono saturado. A figura a seguir representa a estrutura geral de um álcool, em que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> podem ser grupos alquila ou átomos de hidrogênio.



Um álcool também pode ser visto como derivado de um alcano no qual um átomo de hidrogênio foi substituído por um grupo hidroxila. Veja como é simples. Imagine, por exemplo, o metano (CH<sub>4</sub>). Agora retire um dos átomos de hidrogênio e coloque um grupo hidroxila em seu lugar. Esta seqüência está representada a seguir.



Neste caso, o álcool obtido é aquele no qual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são átomos de hidrogênio. Porém, como você pode perceber, à medida que esses grupos são modificados, é possível escrever vários álcoois com estruturas diferentes. De fato, esse é um dos grupos funcionais mais

abundantes na natureza. Os álcoois também possuem uma grande importância econômica, sendo largamente empregados na indústria de alimentos e cosméticos e, conforme já vimos, na indústria de bebidas, na farmacêutica e como combustível.

## NOMENCLATURA DOS ÁLCOOIS

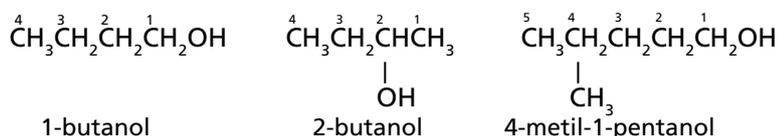
Tendo em vista a grande variedade estrutural dos álcoois, torna-se necessário atribuir o nome correto a cada um deles. Para tal, é necessário seguir as regras da IUPAC para a nomenclatura de álcoois, bastando seguir os seguintes passos:

1º) Selecione a cadeia de carbono mais longa na qual o grupo hidroxila está ligado.

2º) Mude o nome do alcano correspondente a esta cadeia, removendo o final “o” e adicionando “ol”.

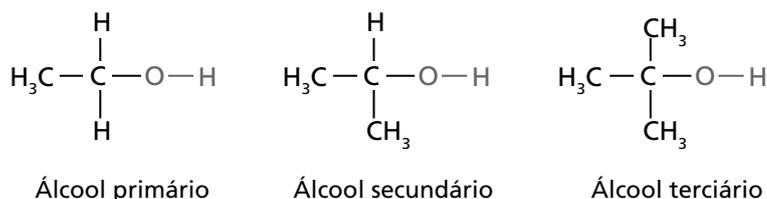
3º) Numere a cadeia mais longa de forma a atribuir o menor número possível para o átomo de carbono ligado ao grupo hidroxila. Este número deve ser colocado antes do nome da cadeia principal.

4º) Indique as posições de outros substituintes da cadeia principal (se houver) usando os números correspondentes às suas posições. Veja os exemplos a seguir:



## CLASSIFICAÇÃO DOS ÁLCOOIS

Os álcoois podem ser classificados em três grupos: primários, secundários ou terciários. Esta classificação é baseada no grau de substituição do átomo de carbono ao qual o grupo hidroxila está ligado. Se for um carbono primário, o álcool será classificado como primário. O mesmo raciocínio se aplica para classificar um álcool como secundário ou terciário. Veja os seguintes exemplos:





#### Classificação dos carbonos

##### Carbono primário

É a designação que se usa para um átomo de carbono ligado a somente um outro átomo de carbono.

##### Carbono secundário

Designa um átomo de carbono ligado a dois outros átomos de carbono.

##### Carbono terciário

Designação usada para um átomo de carbono ligado a três outros átomos de carbono.

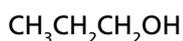
De acordo com a sua classificação, o álcool possuirá propriedades físicas e químicas diferentes. Você aprenderá mais sobre esses aspectos nos próximos módulos.

Como dissemos anteriormente, o álcool utilizado como combustível é o mesmo que está presente na bebida alcoólica, e que também é comprado nas farmácias para esterilização. Trata-se do etanol. Agora você pode escrever a estrutura do etanol.

Para alguns álcoois de estrutura mais simples, uma outra nomenclatura, também aprovada pela IUPAC, é frequentemente utilizada. Essa nomenclatura é conhecida como *radicofuncional*, e permite fazer uma associação rápida com a estrutura do álcool. Veja como é fácil: basta escrever a palavra “álcool”, seguida do nome da cadeia à qual o grupo hidroxila está ligado, adicionando a terminação “ico”. Compare os exemplos abaixo:



Álcool butílico



Álcool propílico



Álcool etílico

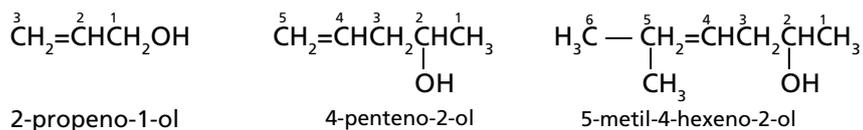


Álcool metílico

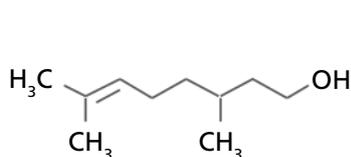
Agora que você já conhece os alcenos e alcinos, você pode estar se perguntando se a cadeia de um álcool pode conter um desses grupos funcionais, ou seja, uma cadeia insaturada. A resposta é afirmativa, e na verdade uma molécula pode conter vários grupos funcionais diferentes.

É claro que o nome da molécula fica mais complicado, e por isso usamos nomes não oficiais (que não seguem as regras da IUPAC) para essas substâncias. Você conhecerá várias delas durante o seu curso. No momento, vamos nos deter apenas nos álcoois insaturados.

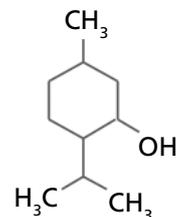
O primeiro fator que nos chama a atenção é a nomenclatura. A posição de menor número será do álcool ou do alceno? O grupo hidroxila tem precedência sobre a ligação dupla. Portanto, o carbono ligado ao grupo hidroxila recebe a menor numeração. Para ajudar a compreender esse detalhe, analise os exemplos abaixo:



Existem vários álcoois encontrados na natureza e que são de grande importância econômica. Podemos citar o mentol, que é utilizado nas balas de menta, e mais recentemente tem sido empregado pela indústria de tabaco. Outro álcool muito utilizado é o citrionelol, que é o responsável pelo odor característico do eucalipto. Esses dois álcoois estão apresentados a seguir.



Citrionelol

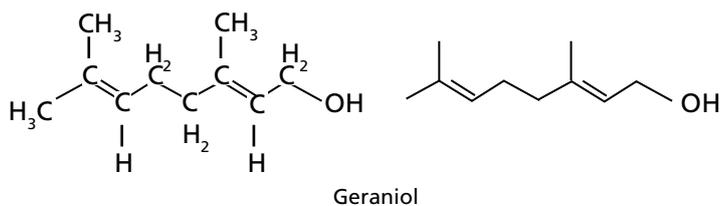


Mentol

Voce poderá, com base nessas regras, dar nome a boa parte dos compostos contendo cadeias de átomos de carbono. Concluímos, assim, a parte de nomenclatura química para os principais componentes dos combustíveis.

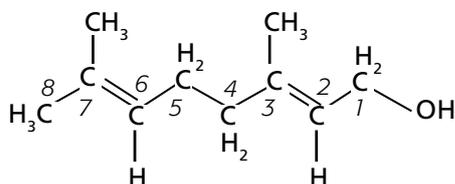
## ATIVIDADE FINAL

A molécula a seguir tem o nome vulgar de geraniol. Ela é um dos componentes do óleo de rosa, e um dos responsáveis pelo agradável aroma desta flor. Forneça a nomenclatura IUPAC para o geraniol. O composto é saturado ou insaturado? A molécula possui quantas ramificações?



### RESPOSTA COMENTADA

O composto é ramificado, pois possui dois grupamentos metila ( $\text{CH}_3$ ) ligadas à cadeia principal, apresentando, portanto, duas ramificações. Ele também é insaturado, pois possui duas ligações duplas. Além de ser um alceno, ele é um dieno isolado, pois possui duas ligações duplas separadas por várias ligações simples, e é um álcool, devido à presença do grupo  $\text{OH}$  na molécula. A cadeia principal contém oito carbonos, e deve ser numerada de modo a dar o menor número para o grupamento álcool. A numeração das ramificações e das ligações duplas segue então a numeração da cadeia principal.



Assim, o nome IUPAC do geraniol é 3,7-dimetil-2,6-octadieno-1-ol.

## RESUMO

As regras da IUPAC lhe serão de grande ajuda para nomear os compostos químicos. O nomes dos alcanos são construídos juntando um prefixo indicando o número de carbonos (*met, et, prop* etc.) com o sufixo *-ano*. Se existirem ramificações, deve-se buscar a cadeia mais longa e fazer a numeração de modo aos substituintes receberem os menores números. Nos alcenos a nomenclatura segue regra parecida com a dos alcanos, mas deve-se indicar a posição da ligação dupla, com o número do átomo de carbono na cadeia principal, seguido do sufixo *-eno*. Os alcenos podem ser conjugados, isolados, acumulados ou ramificados. Os alcinos, por sua vez, seguem novamente regra similar à dos alcenos, mas com a terminação *-ino*. Os alcenos e os alcinos são hidrocarbonetos que possuem insaturações. Os álcoois devem apresentar a terminação *-ol*. O sistema de nomenclatura da IUPAC sempre visa o nome da maior cadeia e com a numeração referente às insaturações e às ramificações, de modo a ter os menores números no nome do composto.

## INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, veremos representações gráficas mais compactas e tridimensionais das fórmulas estruturais. Veremos também que um mesmo composto pode assumir várias formas, chamadas conformações.

# Notações compactas e modernas de compostos químicos

AULA

# 3

## Metas da aula

Mostrar o uso de representações gráficas compactas para os compostos formados por cadeias de átomos de carbono; introduzir e discutir aspectos estereoquímicos desses compostos.

## objetivos

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

- representar moléculas tridimensionalmente;
- fazer análise conformacional de sistemas simples;
- representar de maneira compacta as estruturas de compostos formados por cadeias de átomos idênticos;
- reconhecer aspectos estereoquímicos das moléculas;
- reconhecer e nomear alguns tipos de estereoisômeros.

## INTRODUÇÃO

O elemento carbono ocupa um lugar de destaque na Química, em virtude da sua capacidade de formar uma imensa variedade de diferentes compostos contendo cadeias desse átomo. Na aula anterior, falamos sobre os combustíveis mais usuais e todos eles são formados de compostos contendo cadeias de átomos de carbono (hidrocarbonetos e álcoois). Além disso, o próprio elemento carbono pode ser usado como combustível, sob a forma de carvão vegetal ou mineral, e a versatilidade desse elemento parece não ter fim. Mais recentemente foram descobertos novos compostos, fulerenos e nanotubos de carbono, que, assim como o grafite e o diamante, são formados somente de átomos de carbono. Outros elementos também podem formar compostos em que os átomos estão ligados em cadeias, mas nenhum é tão versátil quanto o elemento carbono. Falaremos sobre esses outros compostos em momento oportuno. Nesta aula, concentraremos-nos naqueles formados por cadeias de átomos de carbono. O elemento carbono pode formar cadeias bastante longas, o que cria um problema para a representação das estruturas químicas dos compostos. Além disso, à medida que a cadeia aumenta, passa a existir um número muito grande de diferentes compostos com a mesma fórmula química, ou seja, aumenta o número de possíveis isômeros. E, para cada isômero, dependendo do tamanho e da flexibilidade da cadeia de seus átomos, poderá haver vários arranjos espaciais, com energias totais diferentes. Esses diferentes *confôrmeros* de um dado composto também precisam ser adequadamente representados. A meta desta aula é, portanto, mostrar a você como representar, de forma adequada, os compostos formados por cadeias de átomos de carbono.

## REPRESENTAÇÃO DAS FÓRMULAS ESTRUTURAIS

Hoje em dia, já são conhecidos diversos alcanos de cadeia longa (alcanos superiores), como o hidrocarboneto  $C_{390}H_{782}$ , sintetizado em laboratório em 1985. Imagine, agora, tentar escrever a estrutura química para esse composto, de uma maneira que não seja abreviada. Como você já deve ter percebido, representar cadeias de átomos de carbono (ou, mais simplesmente, cadeias carbônicas) pode ser bem trabalhoso em alguns casos.

Existe uma maneira bem simples de representar estruturas químicas, que tem grande aceitação entre os químicos. Essa representação é conhecida com o nome de *fórmula de linha de ligação*. Esse tipo de representação é especialmente útil no caso de cadeias carbônicas, pois permite que as

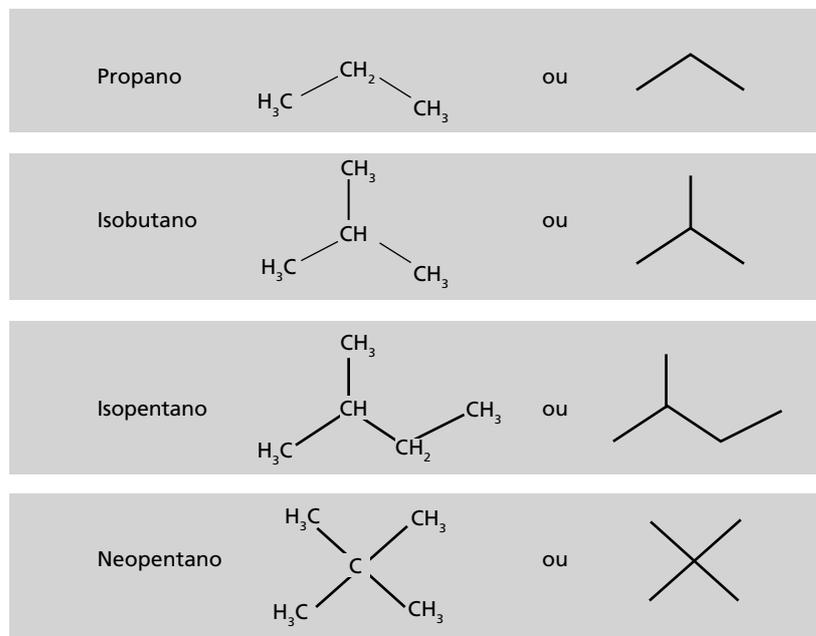
mais diferentes cadeias sejam escritas de forma muito rápida, bastando, somente, que sejam adotadas as regras indicadas a seguir. Supomos que os átomos de hidrogênio, necessários para satisfazerem as valências dos átomos de carbono estejam presentes, mas não os representamos. Outros átomos, diferentes de H (por exemplo O, N, Cl), se presentes, deverão ser indicados.

### Regras básicas para representar fórmulas estruturais através de *linha de ligação*

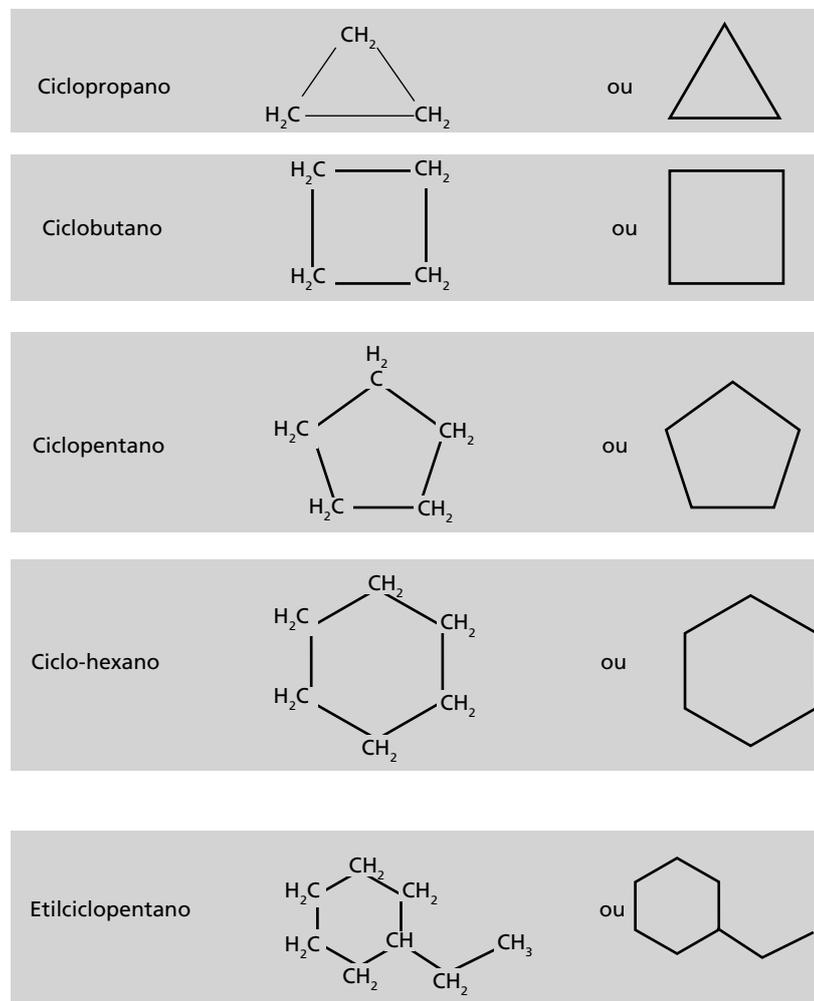
- a cadeia deverá ser representada em ziguezague;
- cada ponta representará um grupo  $\text{CH}_3$ ;
- a junção de dois traços corresponderá a um grupo  $\text{CH}_2$ ;
- a junção de três traços indicará um grupo  $\text{CH}$ ;
- a junção de quatro traços corresponderá a um carbono *quaternário* (carbono ligado a *quatro* outros carbonos).

### Classificação dos carbonos

Por exemplo, o propano, o isobutano, o isopentano e o neopentano podem ser assim representados:

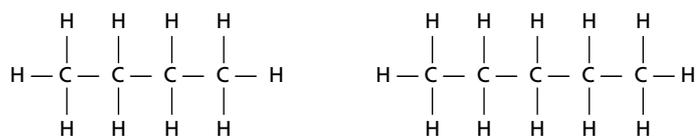


Essas mesmas regras também são adotadas para os cicloalcanos. Por exemplo, o ciclopropano, o ciclobutano, o ciclo-hexano e o etilciclopentano podem ser representados da seguinte forma:



Você já deve ter notado que a representação de uma cadeia de átomos através da fórmula de linha de ligação corresponde *mais fielmente à forma real da molécula* do que outras representações anteriormente adotadas (por exemplo, fórmula plana).

Observe a figura a seguir e tente responder por que a cadeia carbônica deve ser representada em ziguezague.



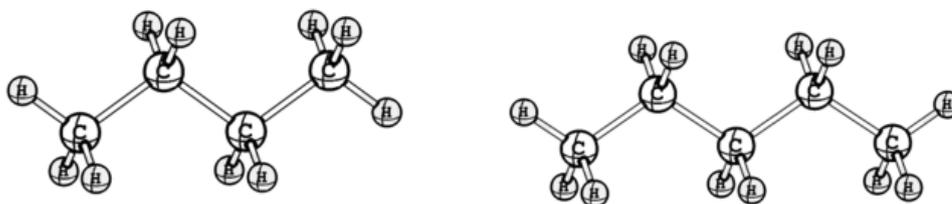


Figura 3.1: Diversas representações do butano (à esquerda) e pentano (à direita).

E aí, “enxergou” sua resposta? Ainda não?

Se você dispuser de um modelo de plástico de “pinos e bolas” ou de qualquer outro tipo, tente montar a estrutura do butano ou a de qualquer outro n-alcano com mais de três átomos de carbono.

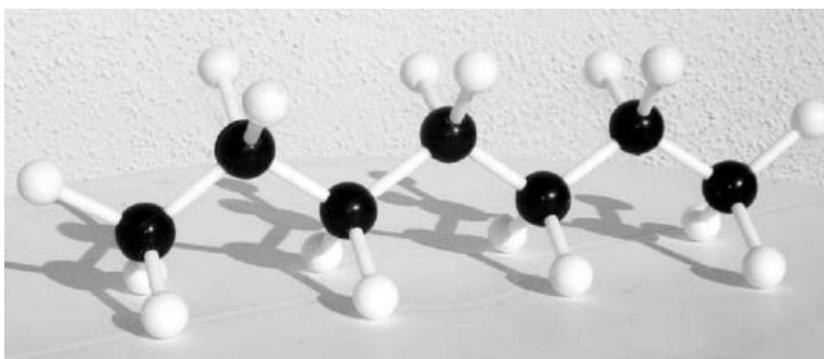


Foto: Pierre Mothé Esteves

Figura 3.2: Um modelo molecular de pinos e bolas do heptano.

Observe, no modelo molecular, como é fácil perceber que os átomos de carbono se dispõem em ziguezague.

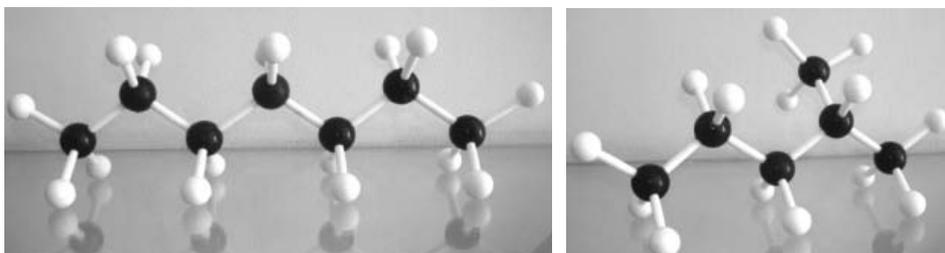


Foto: Pierre Mothé Esteves

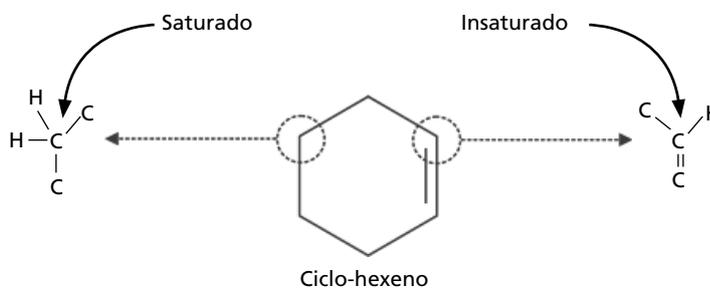
Figura 3.3: Modelos moleculares de um alcano linear (à esquerda) e ramificado (à direita).

Muitas vezes nos referimos aos n-alcanos como *alcanos de cadeia linear*. Agora você já sabe que essas “denominações” são empregadas somente para indicar que os n-alcanos não são “ramificados”!

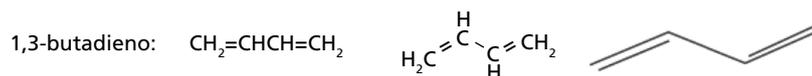


As cadeias carbônicas dos diversos alcanos, ramificados ou não, tendem sempre a adotar um formato zigzague.

Da mesma forma, os alcenos também podem ser representados de uma maneira mais simplificada, omitindo o átomo de hidrogênio e colocando apenas dois traços paralelos para representar a ligação dupla. Cada átomo da extremidade desses dois traços paralelos representaria um átomo de carbono não saturado. Veja o exemplo a seguir para o ciclo-hexeno. Da mesma forma que os átomos de hidrogênio do carbono saturado não foram representados, aqueles ligados ao carbono não saturado também foram omitidos.



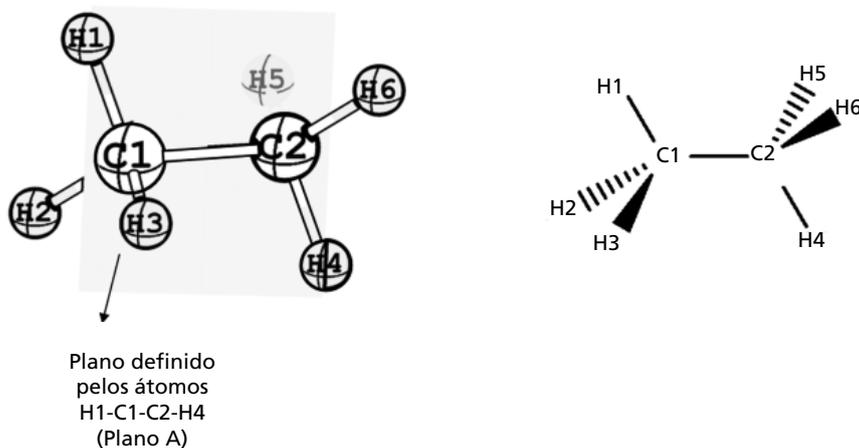
À medida que você for praticando essa forma de representação, ficará mais fácil de entender a sua simplicidade e precisão. Veja como o 1,3-butadieno pode ser representado:



## REPRESENTAÇÕES TRIDIMENSIONAIS DAS FÓRMULAS ESTRUTURAIS

Moléculas poliatômicas são objetos tridimensionais, embora isso nem sempre seja óbvio ao exame das fórmulas de traços. Para destacar esse caráter tridimensional, criou-se uma representação padrão para indicar a orientação dos seus átomos no espaço. A tridimensionalidade é expressa através do uso de ligações em cunha preenchida ( $\blacktriangleleft$ ), para indicar que o átomo na extremidade da cunha está acima do plano do papel, e uma cunha tracejada ( $\dashleftarrow$ ), para indicar que a ligação está para baixo do plano do papel. Convencionou-se, ainda, para esse tipo de representação estrutural em 3D, empregar um “segmento de reta”

( — ) para representar as ligações no plano do papel. Essa maneira de indicar tridimensionalidade é chamada de projeção de Natta. Vejamos o exemplo a seguir:



**Figura 3.4:** Representação de cunhas e traços para representar o etano.

Veja que os átomos H1, C1, C2 e H4 encontram-se no plano A. As ligações químicas entre esses átomos continuam sendo representadas por traços, e a folha de papel em que estamos escrevendo a estrutura passa a ser nossa referência ao plano A. Os átomos H3 e H6 encontram-se acima desse plano, ou seja, mais perto dos seus olhos, ou para a “frente” do papel. Para representar essa tridimensionalidade, desenhemos as ligações desses átomos aos respectivos carbonos com uma cunha preenchida. Os átomos H2 e H5, por suas vezes, estão atrás do plano A, ou seja, mais longe dos seus olhos e por “trás” do plano do papel. A representação tridimensional nesse caso é feita com uma cunha tracejada. Dessa forma, a molécula de etano pode ser representada no papel, que é bidimensional, mostrando todos os aspectos da sua tridimensionalidade.

Observe que tanto faz desenharmos o metano da maneira A, B, C ou D, já que todas as representações correspondem à mesma substância (metano). Qualquer uma das quatro representações pode facilmente se converter na outra, por rotação.

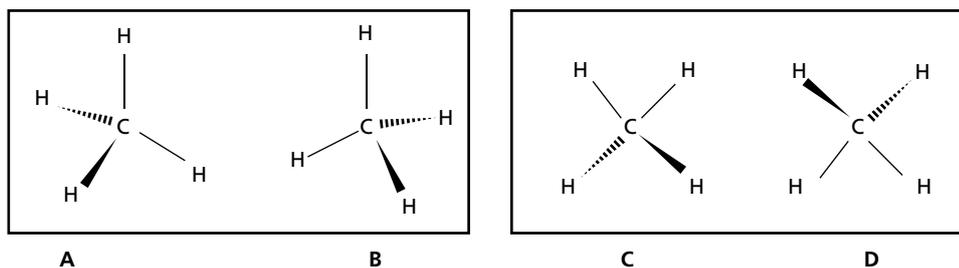


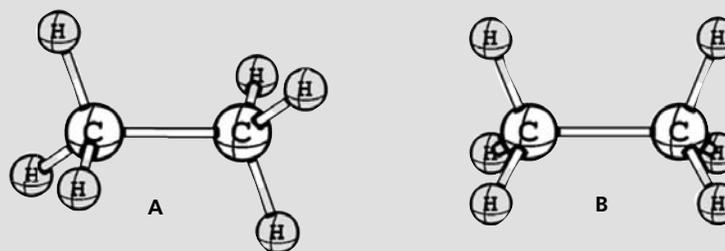
Figura 3.5: Diversas representações do metano.

**!** Tenha sempre em mente que uma mesma molécula pode ser desenhada de vários modos no papel, sem que com isso cada desenho passe a representar um composto diferente.



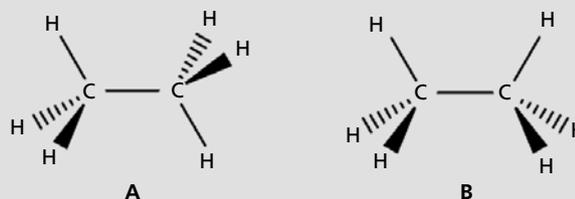
**ATIVIDADE**

1. Analise as duas estruturas a seguir. Faça a representação tridimensional com a notação usando cunhas. Que molécula é esta?

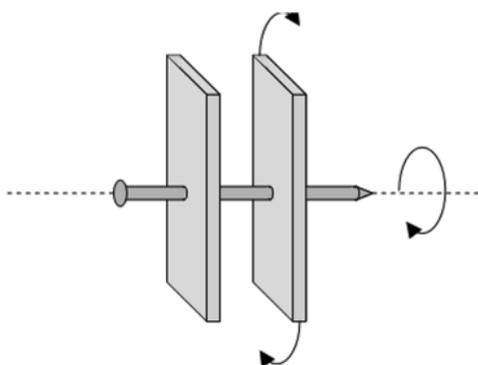


**RESPOSTA COMENTADA**

As duas representações são alcanos contendo dois carbonos. Pela regra IUPAC, elas correspondem ao et + ano = etano. Suas representações tridimensionais são as seguintes:



Repare que um aspecto interessante na atividade que você acabou de fazer é que as estruturas *A* e *B* correspondem ao etano. Entretanto, se você olhar com cuidado, perceberá que as estruturas são ligeiramente diferentes. A estrutura *B* assemelha-se a um cavalete, em uma forma que chamamos de eclipsada, enquanto que a estrutura *A* está na forma que chamamos alternada. Essas são formas diferentes que o etano pode assumir, devido à rotação dos grupos  $\text{CH}_3$  em torno de um eixo imaginário que passa pela ligação C-C. Você pode fazer a seguinte analogia: imagine duas tábuas presas por um único prego.



**Figura 3.6:** Duas tábuas rodando em torno do eixo de um prego.

Como a ligação entre as tábuas é simples (um único prego), as tábuas podem rodar uma em relação à outra no eixo do prego.

Pense agora no que ocorre com o etano. Se olharmos para sua estrutura, podemos imaginar o plano que é definido pelos átomos de hidrogênio ligados a cada um dos átomos de carbono. Vamos chamá-los de planos  $\alpha$  e  $\beta$ . Se fixarmos os átomos em um dos planos (imagine uma tábua), veremos que é possível rodar os átomos contidos no outro plano em torno do eixo da ligação C-C (“prego”). Esse tipo de rotação é chamada de *rotação interna* e difere da rotação da molécula como um todo, discutida em Química I. Ao efetuar essa rotação, veremos que a posição relativa dos átomos da molécula de etano mudará. Como seria de se esperar, isso muda a energia do sistema, pois as posições relativas dos núcleos e elétrons na molécula de etano mudará.

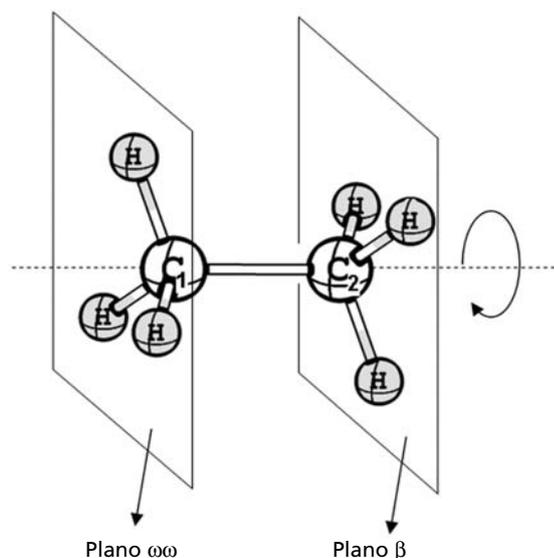


Figura 3.7: Rotação do etano em torno do eixo da ligação carbono-carbono.

#### CONFÔRMEROS

São as várias formas distintas que uma mesma molécula pode assumir, usualmente pela rotação em torno de uma ou mais ligações simples. Podemos fazer associação com uma pessoa chamada, digamos, João. Se a pessoa estiver sentada, ela ainda será o João. Se estiver de pé, ainda assim, será o João, mas com uma forma diferente. Se estiver deitada ou de cócoras, será sempre o João. Assim as diversas formas de uma molécula seriam chamadas de confôrmeros. Um sinônimo para confôrmero é o termo *rotâmero*.

Com isso, você pode ver que uma mesma molécula pode assumir diferentes formas. Chamamos de **CONFÔRMEROS** as diferentes formas de uma mesma substância.

Uma alternativa à representação em cunha é a projeção de Newman. Nessa projeção, olhamos através de alguma ligação química. Veja o caso do etano na figura a seguir. Vamos analisar a ligação C-C e desenhá-la através de uma projeção de Newman. Desenhemos um círculo, que representa a nuvem de elétrons da ligação sendo investigada. Desenhemos, então, o que seria a visão do nosso observador. Os átomos ligados ao átomo C1 são desenhados, seguido dos átomos ligados ao C2. Repare que o C1 encobre o átomo de C2. As ligações correspondentes ao carbono da frente (C1) são representadas por linhas saindo do centro do círculo, e as ligações relativas ao carbono de trás são representadas por linhas saindo do eixo do círculo.



Melvin Spencer Newman (3 de outubro de 1908 - 30 de maio de 1993) foi um químico norte-americano, conhecido por ter inventado as chamadas projeções de Newman para notação de conformações. Nascido em Nova York, ele estudou na Universidade de Yale e trabalhou praticamente toda a sua vida na Universidade do Estado de Ohio. Fora da Química, ele tinha paixão por jazz e golfe.

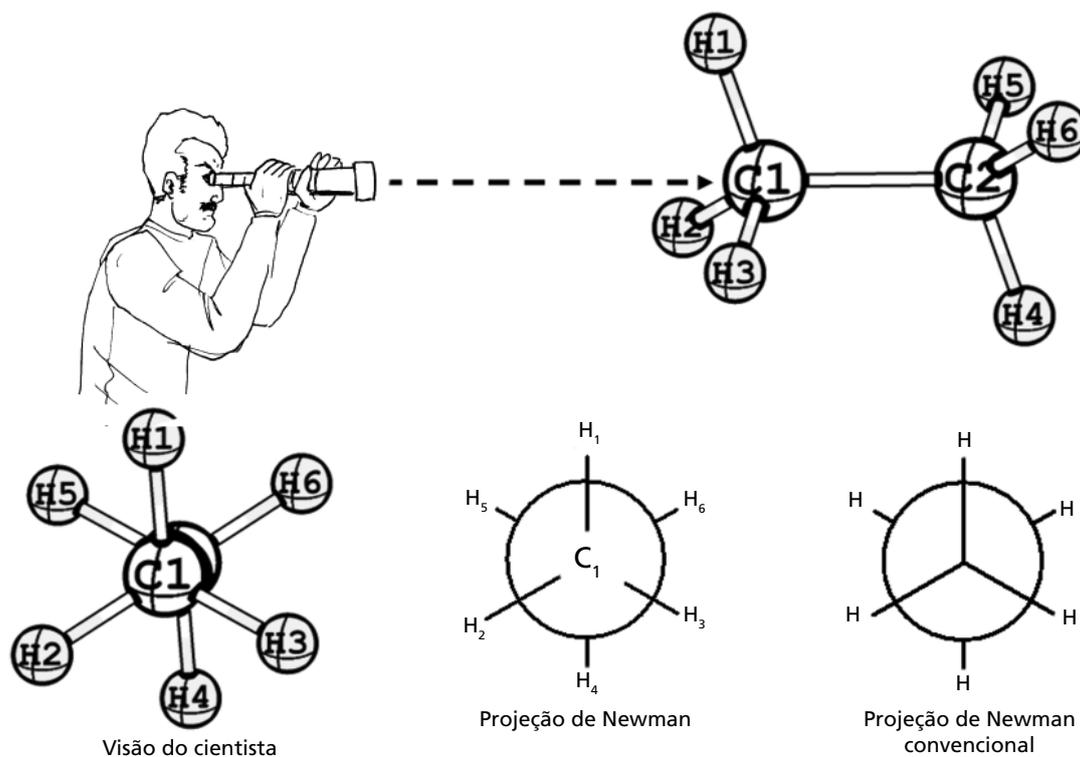
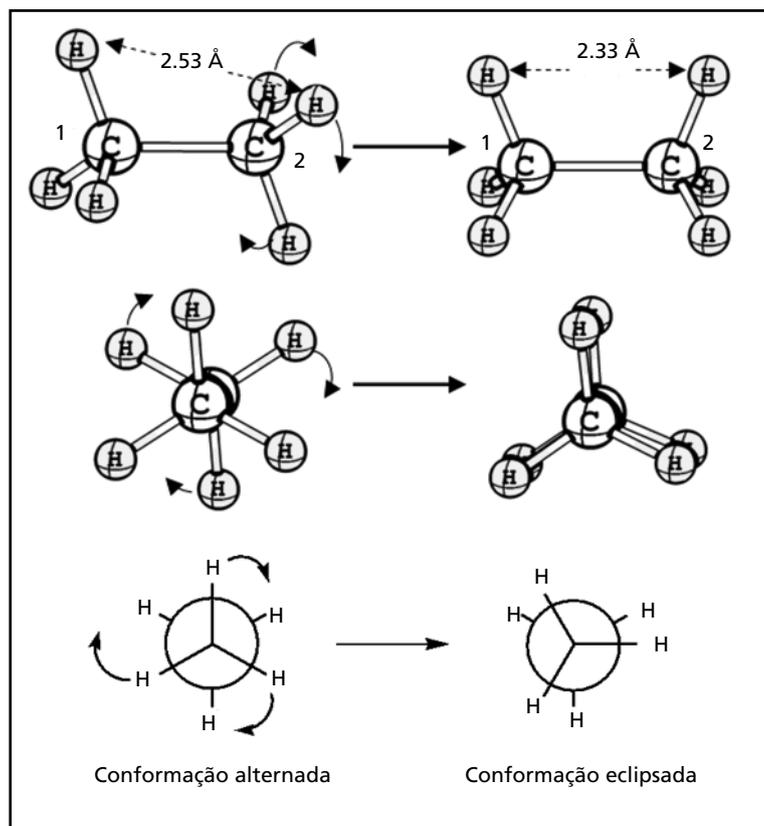


Figura 3.8: Projeção de Newman para o etano.

## ANÁLISE CONFORMACIONAL

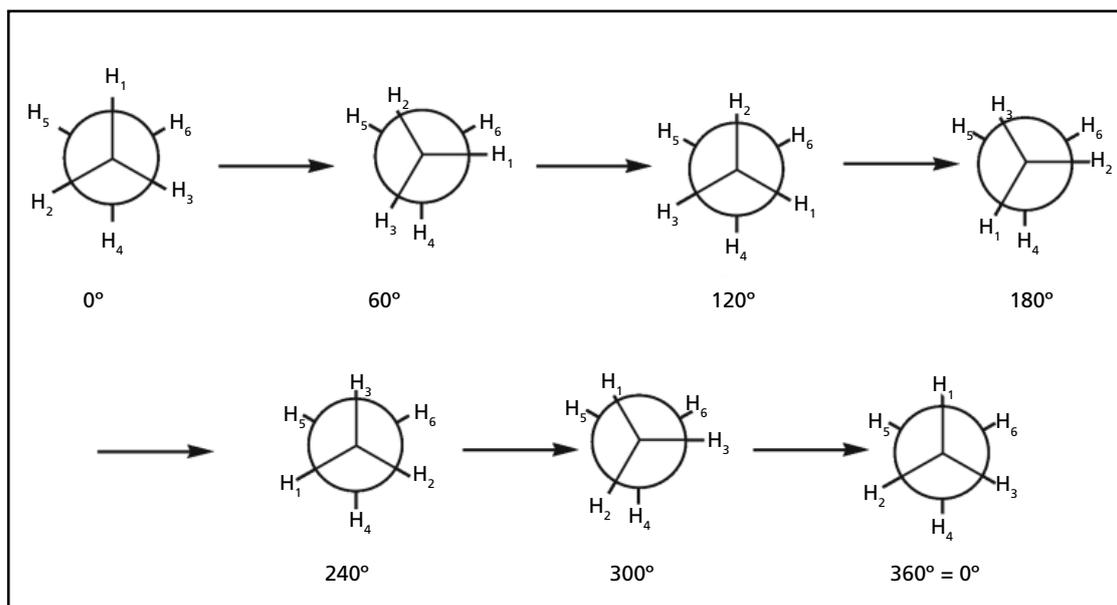
Vamos ver o que ocorre quando giramos um grupo em relação ao outro através da ligação C-C do etano. A Figura 3.9 mostra várias representações de dois confôrmeros da molécula de etano, após uma rotação interna de  $60^\circ$ , a partir do confôrmero à esquerda da figura.



**Figura 3.9:** Projeção de Newman para o etano nas conformações alternada e eclipsada.

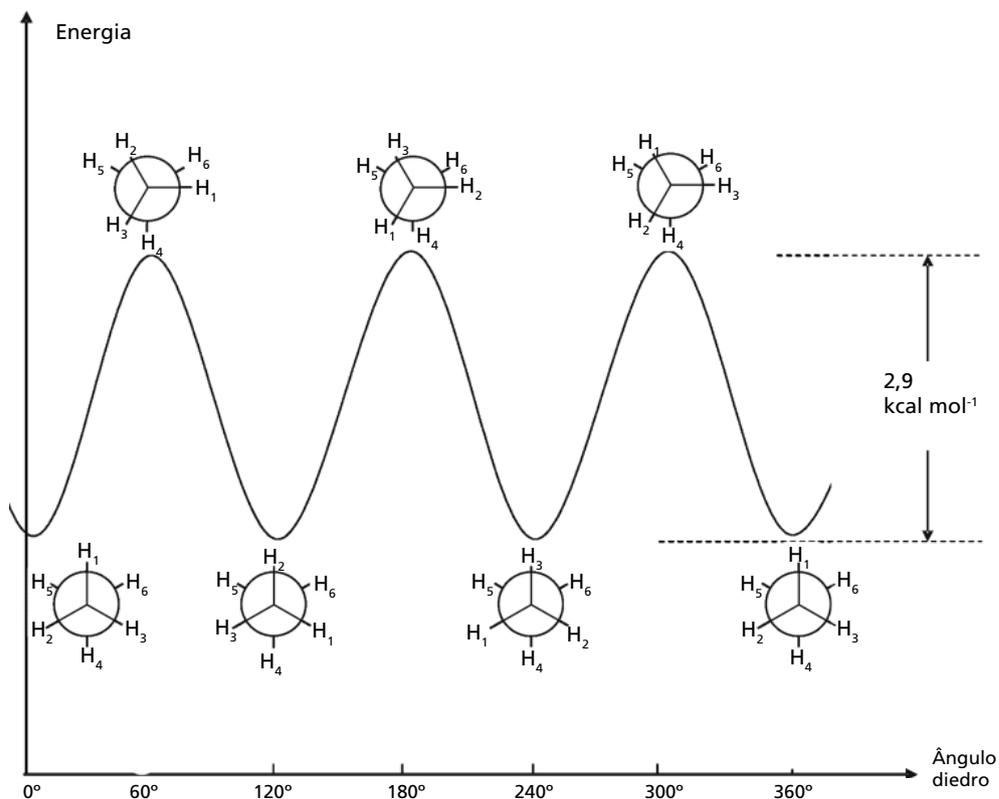
Vemos que, quando giramos  $60^\circ$  a partir da estrutura alternada, obtemos a estrutura eclipsada. O que ocorre com a energia da molécula? Quando alteramos a geometria molecular, alteramos também a distância média entre os núcleos e a distribuição eletrônica dos elétrons de valência. Ao analisarmos as geometrias das duas conformações, alternada e eclipsada, vemos que a distância entre os átomos de hidrogênio indicada na mesma figura varia de  $2.53 \text{ \AA}$  na forma alternada para  $2.33 \text{ \AA}$  na forma eclipsada. Como consequência dessa maior aproximação, na forma eclipsada, haverá maior chance de entrosamento dos orbitais envolvidos nas ligações CH do átomo C1 e do C2, indicados na figura e, portanto, maior repulsão entre os pares de elétrons envolvidos nessas ligações.

Na verdade, a forma eclipsada nesse caso corresponde a um máximo de energia potencial. Se continuarmos essa rotação em torno do eixo da ligação C-C, vários outros confôrmeros serão formados, como mostrado a seguir.



**Figura 3.10:** Rotação em torno da ligação carbono-carbono do etano.

Como todas as rotações geram ou conformações alternadas ou eclipsadas exatamente idênticas às discutidas anteriormente, isso faz com que as energias também o sejam. Pode-se então mostrar que o gráfico da energia em relação ao ângulo de rotação (chamado de ângulo diedro ou ângulo de torção) contém mínimos correspondentes às formas alternadas, e máximos correspondentes às formas eclipsadas. Isso significa que as moléculas de etano preferem ficar na forma alternada, pois têm menor energia. Entretanto, para interconversão entre as formas alternadas, há a necessidade de vencer uma barreira energética, chamada de *barreira rotacional*, que é de  $2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  no caso do etano. Isso corresponde a passar pela conformação eclipsada, de maior energia. Essa barreira é relativamente pequena e, na temperatura ambiente, a molécula tem energia suficiente para superar essa barreira. Nesse caso, cerca de 1.000.000.000 (um bilhão) de rotações ocorrem por segundo em uma molécula de etano. Isso significa que, se pudéssemos tirar uma foto de um recipiente contendo etano, seria possível verificar que, para cada 100 moléculas de etano na forma alternada, apenas uma estaria na conformação eclipsada.



**Figura 3.11:** Variação da energia potencial do etano devido à rotação em torno da ligação carbono-carbono.



A diferença de energia entre duas conformações distintas de uma mesma molécula é comumente chamada de diferença de energia potencial. Isso porque ela pode ser associada à diferença das posições relativas dos átomos da molécula. Mas lembre-se de que, para definir a energia potencial, precisamos de um ponto de referência, para o qual atribuímos energia potencial zero. Como nesse caso estamos interessados em diferenças de energia potencial de distintas conformações de uma dada molécula, temos que escolher uma determinada conformação como referência, e a ela atribuir  $E_p = 0$ . Essas diferenças de energia potencial são também chamadas de *diferenças de energia conformacional*.

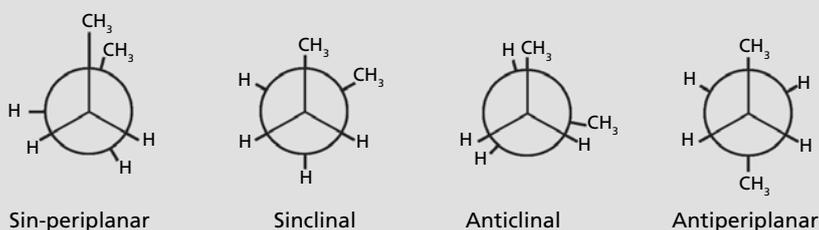
Com um certo esforço, podemos agora visualizar moléculas como *objetos tridimensionais!* Procure ficar atento não só aos *ângulos das ligações*, como também às *distâncias* entre os diversos átomos ou quaisquer outros grupos presentes.

**ATIVIDADE**

2. Pense o que aconteceria se substituíssemos um hidrogênio em cada carbono por um grupo metila. Desenhe as projeções de Newman para esse caso.

**RESPOSTA COMENTADA**

Se substituirmos um hidrogênio em cada um dos átomos de carbono, veremos que teremos o butano. As projeções de Newman para esse caso são mostradas a seguir.



Evidentemente a nomenclatura utilizada é para apresentar cada um dos tipos de conformações expostas nesta resposta, pois você ainda não tem como nomeá-los dessa maneira.

As conformações são dadas com seus respectivos nomes. Como o grupamento metila é maior que o átomo de hidrogênio, a conformação *sin-periplanar* tem mais energia que a *anticlinal*, e as conformações *sinclinais* são mais energéticas que as *antiperiplanares*. Via de regra, conforme o tamanho do alcano cresce, o número de conformações moleculares (combinações de todas as possíveis conformações de cada ligação química individualmente) cresce imensamente. Entretanto, as conformações *antiperiplanares* são sempre energeticamente favorecidas.

Na Atividade 2, você viu que as conformações do butano ganham nomes. Basicamente as conformações podem ser chamadas de *sin-periplanar*, *antiperiplanar*, *sinclinal* e *anticlinal*. O termo *sin-* indica que os grupos estão do mesmo lado de um determinado plano de referência (plano A na Figura 3.12), ao contrário do termo *anti*, que significa estarem em lados opostos desse mesmo plano. O termo *periplanar* significa estar no mesmo plano. Assim, se dois grupos estiverem no mesmo plano e no mesmo lado de um plano perpendicular a este, dizemos que os grupos têm entre si uma relação *sin-periplanar*.

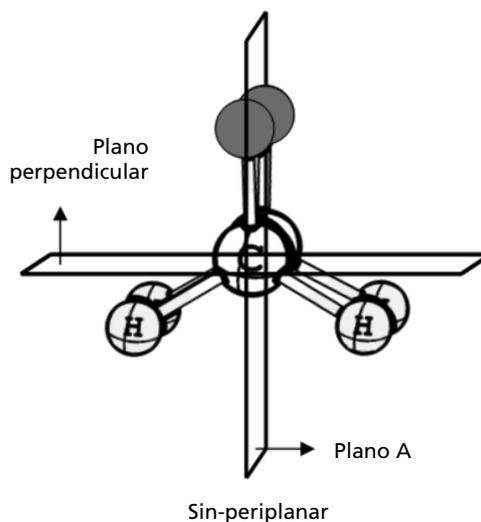


Figura 3.12: Conformação sin-periplanar.

Se eles estão no mesmo plano, mas encontram-se em lados opostos de um plano perpendicular a este primeiro plano, usamos a designação *antiperiplanar*.

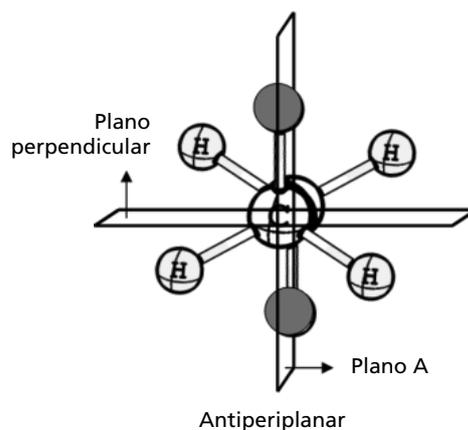


Figura 3.13: Conformação antiperiplanar.

Um raciocínio análogo vale para a definição dos termos *sinclinal* e *anticlinal*. O termo *clinal* vem de inclinado. Assim, se os dois grupos estiverem em planos inclinados um em relação ao outro, mas em lados opostos (*anti*) de um plano de referência perpendicular a um dos grupos, este é dito *anticlinal*. Se estiverem em planos inclinados (*clinal*), mas do mesmo lado em relação a um plano perpendicular a um dos grupos, dizemos que eles estão numa relação *sinclinal*.

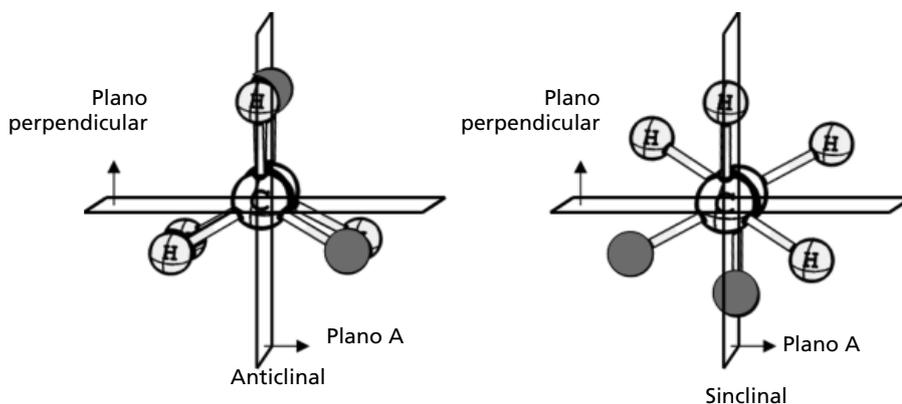


Figura 3.14: Conformações anticlinal (à esquerda) e sinclinal (à direita).

Bem, vamos agora analisar o que ocorre com o gráfico da energia potencial do butano (Figura 3.16), se girarmos esta molécula em torno de um eixo ao longo da ligação C2-C3. O que precisamos fazer é basicamente seguir um procedimento similar ao que foi feito para o etano. Entretanto, neste caso, as energias das várias conformações alternadas e eclipsadas não são equivalentes. Isso ocorre porque as distâncias relativas dos grupos são diferentes.

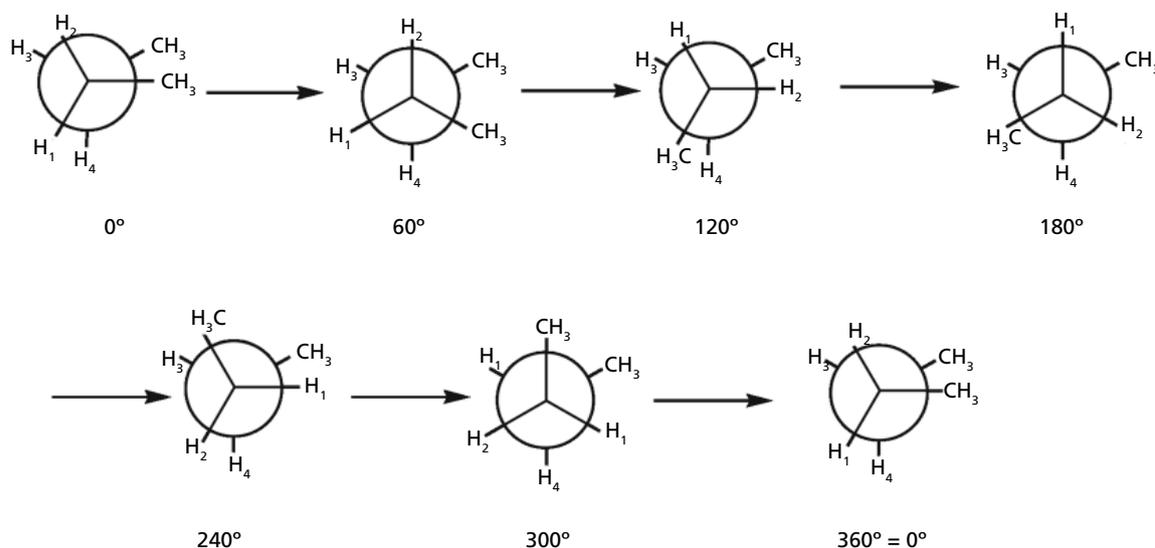


Figura 3.15: Projeções de Newman em torno da ligação C2-C3 do butano.

À medida que o ângulo de rotação varia, a distância dos átomos dos dois grupos metila àqueles ligados aos átomos C2 e C3 também varia. Assim, como já sabemos que a energia de uma molécula é diretamente relacionada à sua geometria, se as distâncias entre os grupos variarem, sua energia também mudará. No caso do butano, o gráfico da variação da energia em função do ângulo de rotação é dado a seguir:

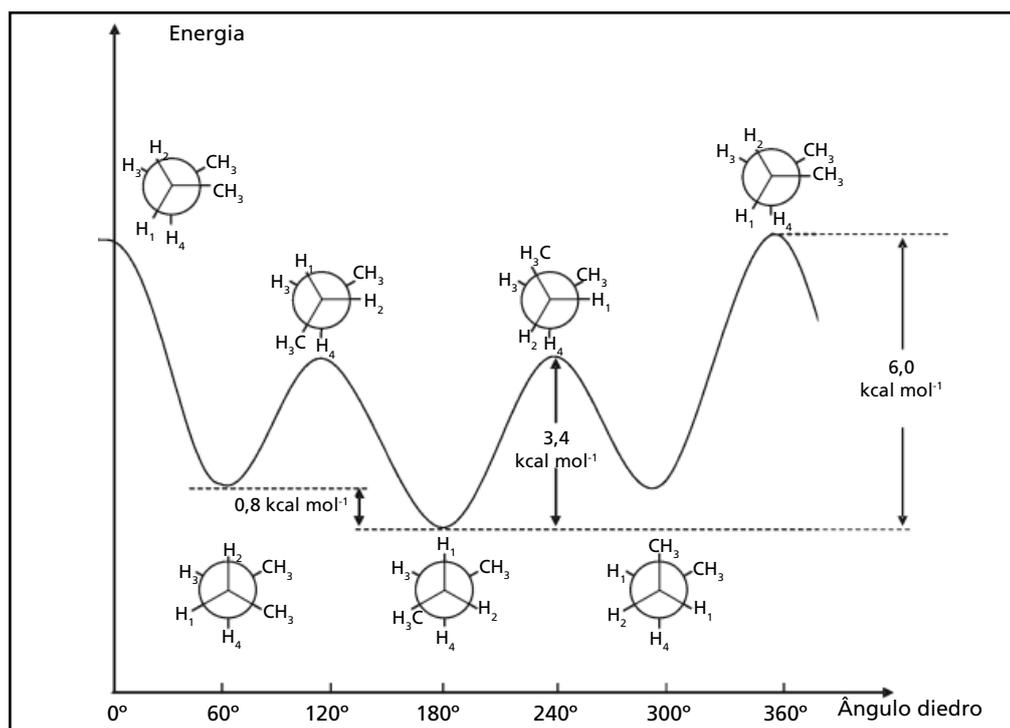


Figura 3.16: Variação da energia potencial em função da rotação em torno da ligação C2-C3 do butano.

Tabela 3.1: Barreiras de energia rotacional dos compostos do tipo  $\text{CH}_3\text{-R}$ , onde R é um radical

Composto	Radical R	Altura da barreira (kcal mol <sup>-1</sup> )
<b>Alcanos</b>		
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{-CH}_3$	2,9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_3$	$\text{-CH}_2\text{CH}_3$	3,4
$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	3,9
$\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	4,7
$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{-SiH}_3$	1,7
<b>Haloetanos</b>		
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$	$\text{-CH}_2\text{F}$	3,3
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	$\text{-CH}_2\text{Cl}$	3,7
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$	$\text{-CH}_2\text{Br}$	3,7
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{I}$	$\text{-CH}_2\text{I}$	3,2
<b>Com heteroátomos</b>		
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	$\text{-NH}_2$	1,98
$\text{CH}_3\text{-NHCH}_3$	$\text{-NHCH}_3$	3,62
$\text{CH}_3\text{-OH}$	$\text{-OH}$	1,07
$\text{CH}_3\text{-OCH}_3$	$\text{-OCH}_3$	2,7

A substituição dos átomos de hidrogênio por grupos metila em um dos átomos de carbono do etano promove um aumento de cerca de 0,6 kcal/mol na barreira rotacional. A barreira rotacional no caso do etano é 2,9 kcal/mol. No propano, a barreira é de 3,4 kcal/mol. Quando substituímos mais um hidrogênio por outra metila temos o isobutano, cuja barreira rotacional é aumentada para 3,9 kcal/mol. No caso do neopentano, que pode ser visto como o etano onde os átomos de hidrogênio de um dos átomos de carbono são substituídos por grupos metila, a barreira sobe ainda mais, atingindo 4,7 kcal/mol.

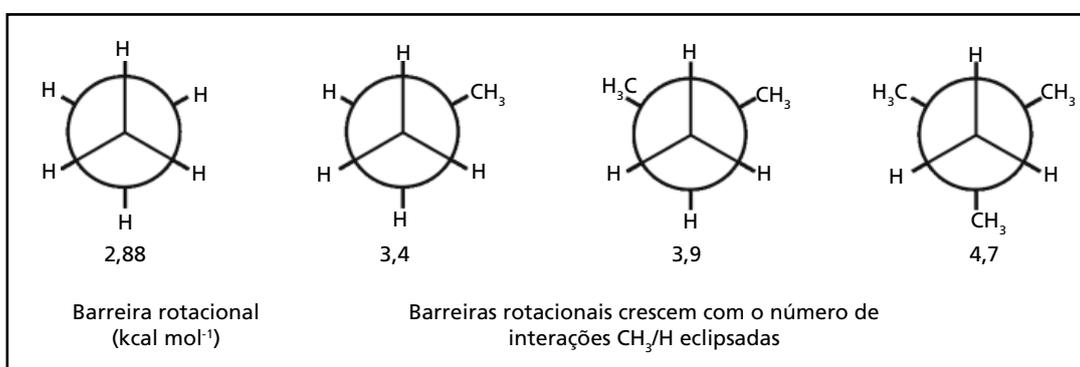


Figura 3.17: Barreiras rotacionais para um grupo metila em vários compostos.

Por outro lado, a barreira do metilsilano (CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>) é bem menor do que a do etano (1,7 kcal/mol *versus* 2,88 kcal/mol). Isso reflete a maior distância entre os pares de elétrons das ligações, visto que a distância Si-C 1,87 Å é maior do que a distância C-C, de 1,54 Å. Nos álcoois, a barreira rotacional é menor do que no etano, provavelmente devido ao menor número de interações H/H eclipsadas no álcool em relação ao etano.

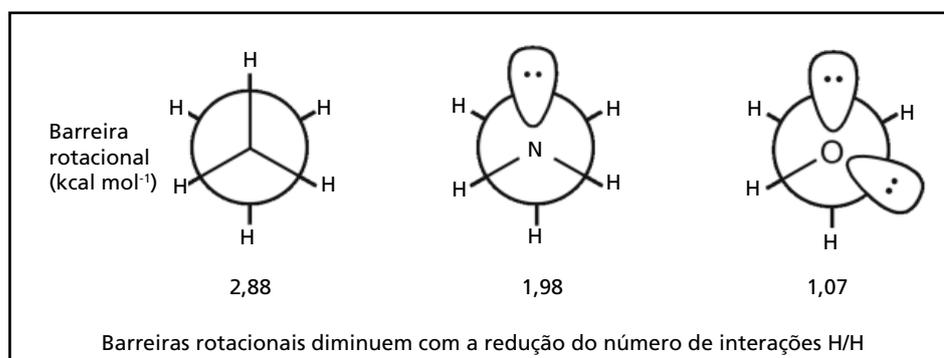


Figura 3.18: Barreiras rotacionais para um grupo metila em vários compostos.

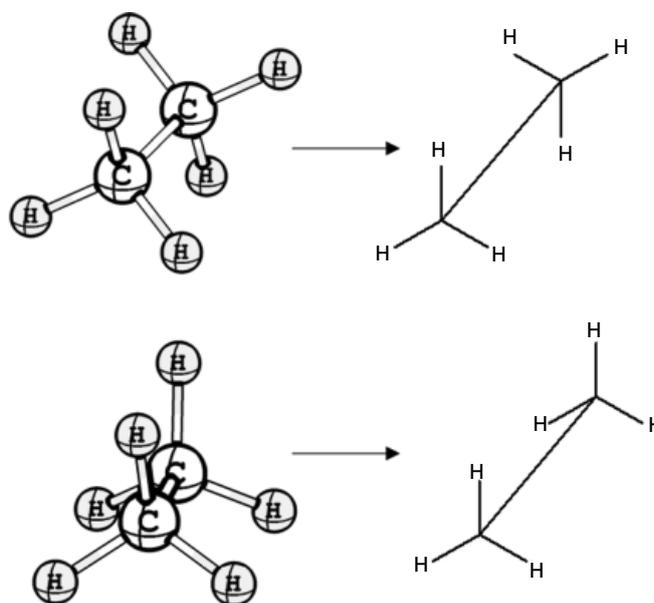
Na verdade, as moléculas, além de serem objetos tridimensionais, estão em contínuo movimento.

### Outras representações

Várias outras formas de representar moléculas são usadas na literatura, e a escolha de que representação usar vai depender do que se deseja destacar na estrutura da molécula. Vamos mencionar brevemente mais algumas formas de representação que vocês poderão encontrar nos livros de química.

### Projeções de cavalete

Na projeção de cavalete, a molécula é representada como vista através de um ângulo oblíquo à ligação carbono-carbono. Trata-se basicamente da representação do que se vê sob um determinado ângulo, como mostrado na **Figura 3.19**, a seguir.



**Figura 3.19:** Projeções de cavalete para o etano.

### Projeção de Fischer

Uma outra projeção que reflete a tridimensionalidade das moléculas é a **PROJEÇÃO DE FISCHER**. Ela é uma projeção da molécula tridimensional, em um plano. Nesta notação, todas as ligações são representadas como linhas verticais ou horizontais. A cadeia principal de átomos de carbono é descrita verticalmente, com os grupos ligados a cada carbono representados horizontalmente. A orientação da cadeia carbônica é tal, que o carbono C1 fica na parte superior da representação. Em uma projeção de Fischer, todas as ligações horizontais se projetam para fora do plano da estrutura, enquanto que as verticais se projetam para baixo do plano. As projeções de Fischer são mais comumente usadas em bioquímica e na química de açúcares e de aminoácidos.

**PROJEÇÃO DE FISCHER**  
 A projeção de Fischer foi inventada por Herman Emil Fischer, um dos mais geniais químicos do século XX, e Nawar Sheling.

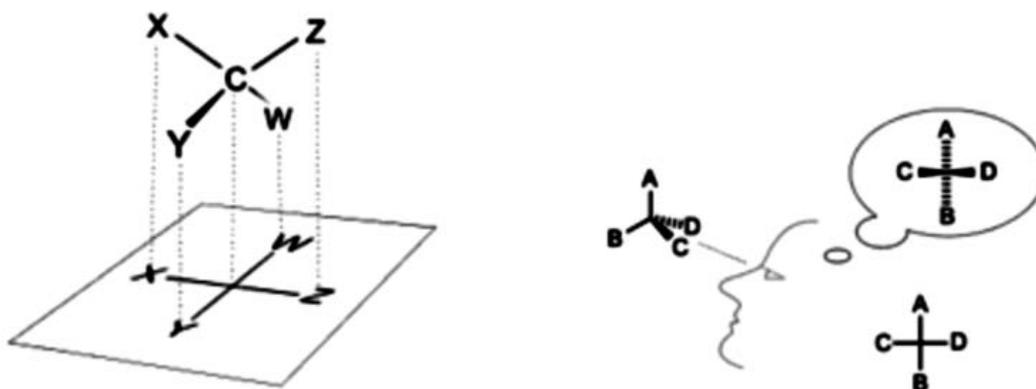
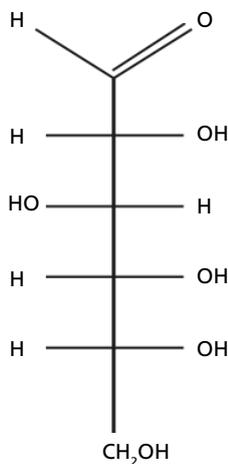


Figura 3.20: Projeções de Fischer.

Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/thumb/6/6c/Fischer\\_projection.png/180px-Fischer\\_projection.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/thumb/6/6c/Fischer_projection.png/180px-Fischer_projection.png)

Veja a seguir a projeção de Fischer para a D-glicose.



### Projeções de Haworth

As projeções de Haworth são um modo convencional de representar açúcares de uma perspectiva tridimensional simples. Foram inventadas pelo químico inglês Walter N. Haworth. A seguir são mostradas a representação em cunha da glicose, à esquerda, em sua forma cíclica (chamada de  $\alpha$ -D-glicopirranose) e sua projeção de Haworth, à direita.

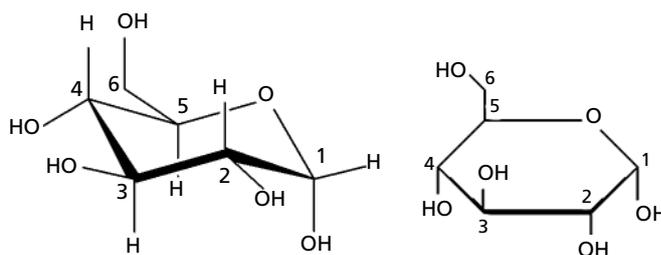


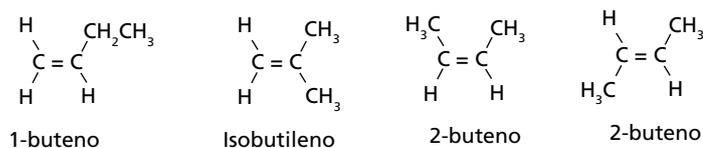
Figura 3.21: Projeção de Haworth para a  $\alpha$ -D-glicopirranose.

Uma projeção de Haworth tem as seguintes características:

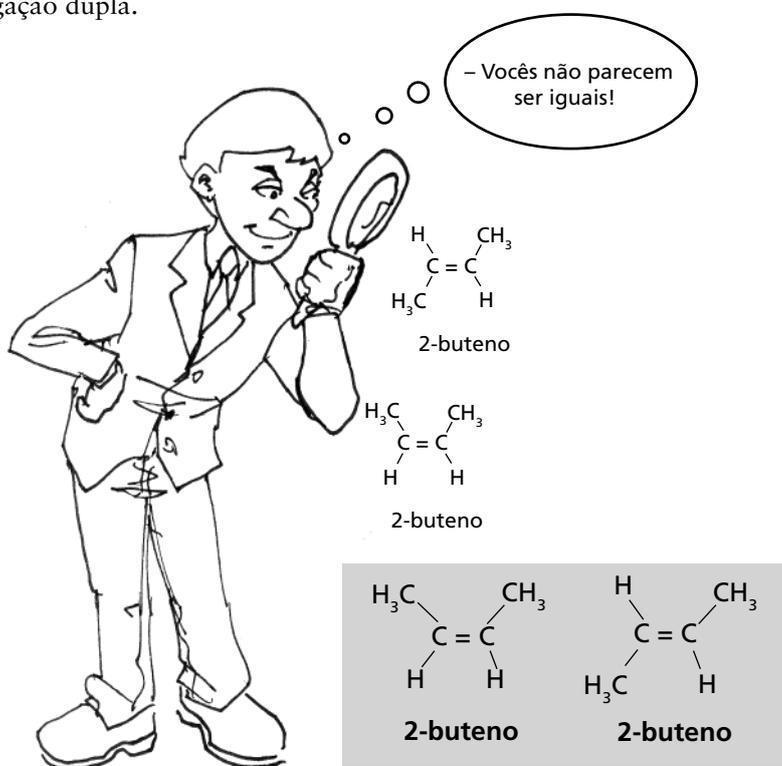
O carbono 1, chamado de carbono anomérico, é sempre desenhado à direita. O resto da cadeia é numerados de acordo como mostrado na figura anterior. Os átomos de hidrogênio são implícitos, tal como na representação por traços. A linha mais grossa indica que essa ligação está mais próxima ao observador.

### ISOMERIA GEOMÉTRICA

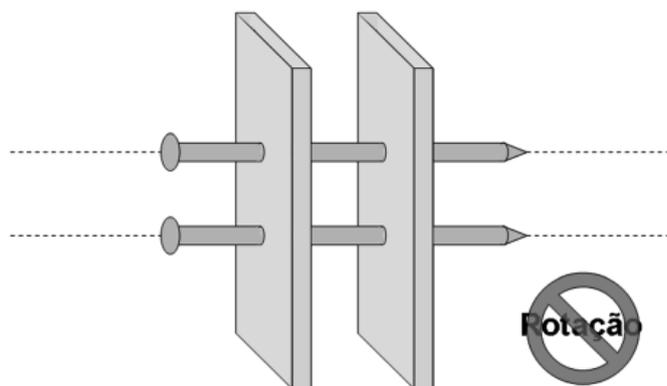
Você já viu que alcanos com quatro ou mais átomos de carbono podem formar isômeros, ou seja, substâncias contendo o mesmo número de átomos de carbono e hidrogênio, mas que possuem diferentes estruturas químicas. O mesmo fenômeno é observado para os alcenos. Enquanto o etileno é o único alceno com dois átomos de carbono, e o propeno é o único alceno com três átomos de carbono, existem quatro alcenos com a fórmula molecular  $C_4H_8$ . Repare com atenção a estrutura desses alcenos com quatro átomos de carbono:



Como você pode perceber, o 1-buteno pode ser comparado a uma molécula de etileno, na qual um dos átomos de hidrogênio foi substituído por um grupo etila. A molécula ao lado, o 2-metil-1-propeno, também conhecido como isobutileno, possui a estrutura do propeno acrescentada de um grupo metila na posição 2. Esse mesmo grupo metila pode ser colocado na posição 1. Mas, ao fazer isso, duas moléculas de 2-buteno poderão ser desenhadas. Será que elas são idênticas? Observe com atenção: em uma delas, as duas metilas, bem como os dois átomos de hidrogênio da ligação dupla, estão do mesmo lado da ligação dupla. Porém, na outra molécula de 2-buteno, eles estão em lados opostos da ligação dupla.



Você deve então ficar imaginando que basta fazer uma simples rotação na ligação dupla, para que elas sejam transformadas uma na outra. Mas será que isso é possível? Vamos fazer uma simples demonstração para esclarecer essa dúvida. Você se lembra das duas tábuas presas por um prego, que podem ter rotação interna mostrada na **Figura 3.6**? Se colocarmos um segundo prego nesse sistema, teremos uma ligação dupla entre as tábuas (dois pregos) e você pode verificar que não será mais possível rodar uma tábua em relação à outra.

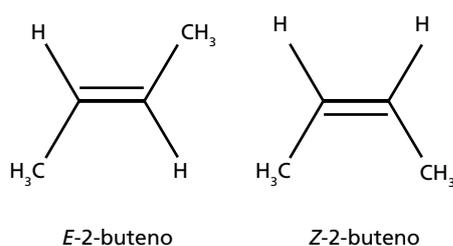


**Figura 3.22:** Duas tábuas presas com rotação interna impedida pela colocação de um segundo prego.

Se você ficou em dúvida, pode tentar a experiência. O que você observa? É bem mais difícil, não é?

Então, como você pode perceber, a ligação simples deixa a molécula com possibilidade de ter rotações internas. A ligação dupla, no entanto, não permite movimentos de rotação, tornando a molécula menos flexível, ou seja mais rígida.

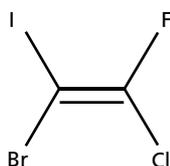
Desta forma, as duas moléculas de 2-buteno não podem ser transformadas uma na outra. Para diferenciá-las você deve aplicar a nomenclatura *Z* e *E*. A regra é muito simples: quando os substituintes estão do mesmo lado da ligação dupla, o nome da substância deverá possuir o prefixo *Z*-, e quando estiverem em lados opostos da dupla, o nome da substância deverá possuir o prefixo *E*-.



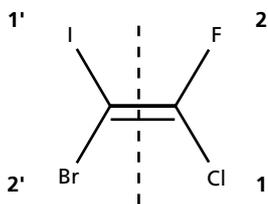
Note que tanto o *Z*-2-buteno quanto o *E*-2-buteno possuem a mesma conectividade, ou seja, ambos apresentam a mesma seqüência de ligações:  $\text{CH}_3\text{-HC=CH-CH}_3$ . Porém, os grupos metila ocupam uma região do espaço diferente. Esse é um tipo de isomeria especial, encontrada nos alcenos, e que se chama *isomeria geométrica*. Observe que o 1-buteno e o isobutileno não são isômeros geométricos. Eles são isômeros constitucionais, pois a conectividade nessas substâncias é diferente.

Os isômeros geométricos são parte do que chamados de isômeros espaciais, ou estereoisômeros. *Estereo* é usado para indicar a noção de espaço. Esta área da química é o que chamamos de *estereoquímica*.

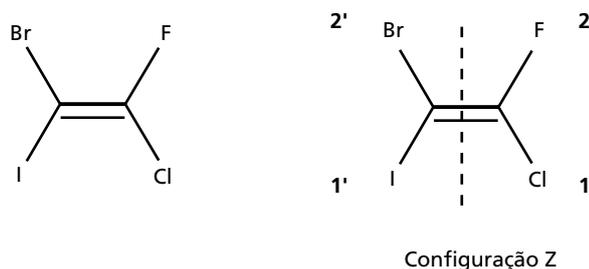
O critério para decisão da configuração da ligação dupla, ou seja se ela é *Z* ou *E*, é baseada na análise das prioridades dos átomos ligados diretamente ao átomo da ligação dupla. O critério principal é o número atômico do átomo ligado diretamente ao átomo que participa da ligação dupla. Átomos com maior número atômico têm maior prioridade. Veja o caso seguinte. Este alceno é *Z* ou *E*?



Para respondermos a essa questão, você tem que verificar cada átomo envolvido na ligação dupla e seus substituintes. Vamos começar pelo átomo da esquerda. Se compararmos o número atômico do átomo de flúor ( $Z = 9$ ; cuidado, esse  $Z$  é o número atômico, que é o número de prótons no núcleo do átomo, e não tem a ver com a nomenclatura  $Z$  e  $E$ ) e do átomo de cloro ( $Z = 17$ ), vemos que o cloro ganha em prioridade do flúor. Assim o cloro ganha prioridade 1 e o flúor ganha prioridade 2. Vamos olhar o outro átomo de carbono agora. Os substituintes são iodo ( $Z = 53$ ) e bromo ( $Z = 35$ ). Comparando os números atômicos desses dois elementos, veremos que o iodo ganha em prioridade do bromo, sendo o iodo rotulado como de prioridade 1', e o bromo, de prioridade 2'.



Para sabermos a configuração da ligação dupla, temos de analisar a posição relativa dos grupos de maior prioridade. Como nesse caso eles estão em lados opostos, a ligação dupla apresenta configuração *E*. Assim, esse composto é o *E*-1-cloro-1-flúor-2-bromo-2-iodo-eteno. Se a molécula tivesse os grupos de maior prioridade do mesmo lado, como no caso a seguir, ela teria configuração *Z*.



Se por um acaso houver “empate” dos números atômicos, a comparação deve ser feita usando os mesmos critérios de prioridade baseados no número atômico, nos átomos ligados aos átomos em que houve empate, até que ocorra a primeira diferença.

Os ciclo-alcenos também podem apresentar estereoisomeria. Veja os casos a seguir:

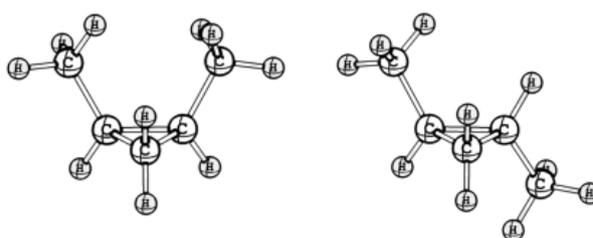


Figura 3.23: Dois isômeros do dimetilciclopropano.

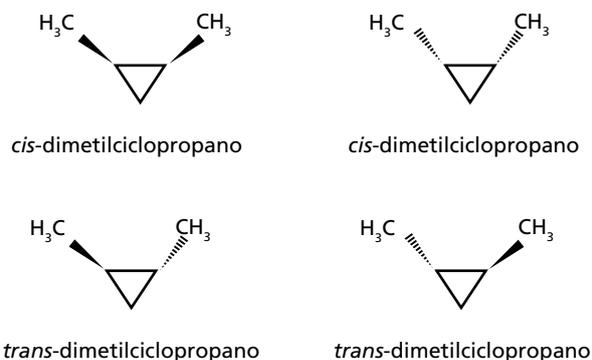
Essas moléculas são de 1,2-dimetilciclopropano. Entretanto, apesar do nome aparentemente igual, elas são moléculas diferentes, pois, se você tentar sobrepor as duas estruturas, verá que isso não é possível. Elas são duas moléculas diferentes, com propriedades físico-químicas diferentes e precisam ser diferenciadas. Para isso foi criada a terminologia *cis* para indicar que os substituintes estão do mesmo lado. Assim, a molécula da esquerda é o *cis*-dimetilciclopropano. Para representar substituintes em lados opostos, usamos a terminologia *trans*. Portanto, a molécula da esquerda é a *TRANS*-dimetilciclopropano.

***CIS***

Do latim, significa "do mesmo lado".

***TRANS***

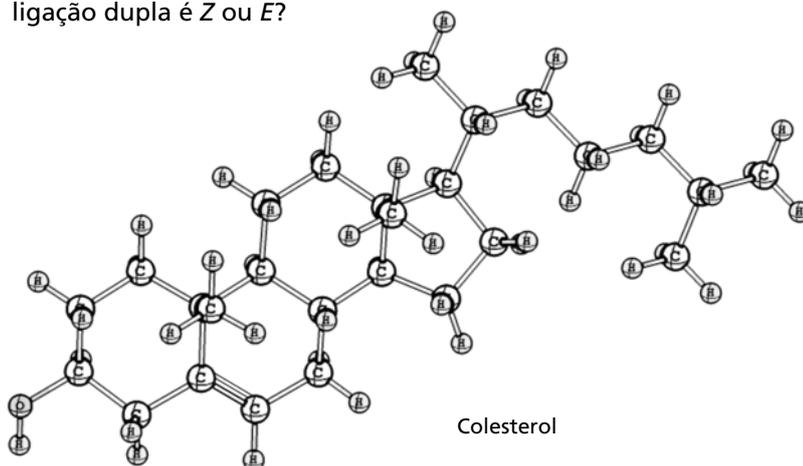
Do latim, significa "de lados opostos".



Antigamente usava-se também *cis* e *trans* para designar a isomeria dos alcenos, mas isso foi abolido pela IUPAC mais recentemente, deixando a terminologia *E* e *Z* para sistemas insaturados e *cis* e *trans* para anéis e sistemas assemelhados.

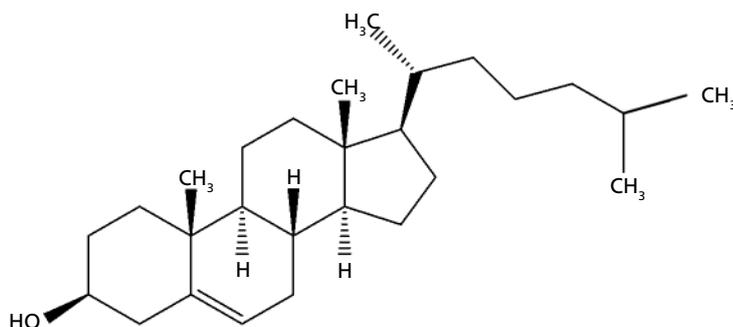
### ATIVIDADE FINAL

O colesterol é um esteroide (uma combinação de esteróide e álcool) encontrado nas membranas celulares, em todos os tecidos e no plasma sanguíneo de todos os animais. A sua estrutura molecular tridimensional é dada a seguir. Faça uma notação de traços, com representações tridimensionais dessa molécula, indicando as funções químicas presentes na molécula. Indique a estereoquímica relativa (*cis* ou *trans*) de cada um dos substituintes em relação à hidroxila. A configuração da ligação dupla é *Z* ou *E*?



#### RESPOSTA COMENTADA

A fórmula de traços é dada a seguir. O colesterol é um álcool secundário devido à presença do grupo hidroxila (OH) ligado a um carbono secundário, e também um alceno, pois há a presença da ligação dupla. Na sua geometria, percebe-se que ele tem sistemas cíclicos no esqueleto carbônico, assim como um grupamento lateral acíclico e ramificado.



*Todos os grupamentos metila têm relação cis com a hidroxila, pois encontram-se do mesmo lado deles no anel, assim como a cadeia carbônica mais extensa de oito carbonos. Os hidrogênios representados com notação de cunha tracejada, para baixo do plano do papel, são trans em relação à hidroxila, e cis entre si. A ligação dupla tem configuração Z, pois os grupos de maior prioridade estão do mesmo lado.*

## RESUMO

Com o que aprendeu nesta aula, você agora pode representar as moléculas com uma notação gráfica simples, compacta e moderna (fórmula de traços), a qual espero que venha a usar rotineiramente. O uso da notação gráfica moderna em Química não deixa de ser um símbolo de elegância e pode dizer muito sobre o seu grau de educação em química, assim como é possível ter-se uma idéia do grau de instrução de uma pessoa pela sua caligrafia. As formas tridimensionais das moléculas também não devem sair da sua cabeça, pois elas são objetos tridimensionais, que se apresentam em constante movimento, e muito da química é fruto disso. Assim, o uso da notação de cunha (projeções de Natta), das projeções de Newman, de Fischer, de cavalete ou de Haworth vão ser ferramentas importantes para a ajudar na sua compreensão do mundo molecular. Lembre-se também de que um mesmo composto pode adquirir formas diferentes, denominadas conformações. Agora que você já sabe que as moléculas não são objetos estáticos, podendo sofrer rotações internas, que levam a estruturas de energias diferentes, poderá fazer análise das suas energias e verificar as formas preferidas assumidas por várias moléculas (análise conformacional).

## INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, começaremos a estudar as reações químicas, suas representações e propriedades.

## Representação das reações químicas

AULA

4

### Metas da aula

Apresentar as reações químicas como equações matemáticas e mostrar como se trabalha com relações entre massas.

# objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

- balancear e escrever equações químicas;
- determinar quantidades necessárias de material para a realização de uma reação química.

## EQUAÇÕES QUÍMICAS

Agora que você já aprendeu alguma coisa sobre os combustíveis mais usuais na Aula 2, vejamos como ocorrem as reações químicas, como vimos na disciplina Química I.

As reações químicas podem ser representadas graficamente, sob a forma de uma *equação química*. Por meio dessa equação, indicamos quais as substâncias necessárias para que a reação ocorra (*os reagentes*) e que substâncias são formadas (*os produtos*). Além dessas informações, muitas outras podem ser obtidas a partir da equação química, como veremos a seguir.

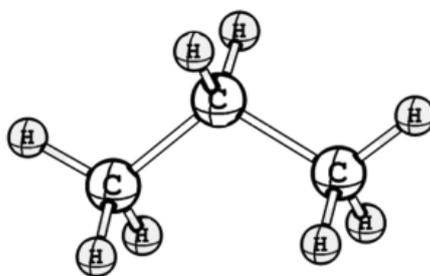
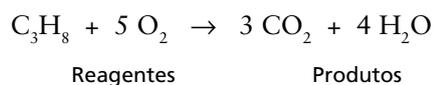


Figura 4.1: Estrutura tridimensional do propano.

O gás propano,  $C_3H_8$ , mostrado na Figura 4.1, pode ser usado como gás de cozinha ou gás de fogareiros portáteis, por ser facilmente liquefeito e transportado. A equação química que indica a queima desse gás pode ser assim representada:



Nessa equação, estão representados os *reagentes*,  $C_3H_8$  (gás propano) e  $O_2$  (gás oxigênio), e também os *produtos*,  $CO_2$  (gás carbônico) e  $H_2O$  (água). Na equação também estão indicadas as quantidades relativas dos reagentes e dos produtos, que podem ser assim interpretadas: para a combustão de uma molécula de propano são necessárias cinco moléculas de gás oxigênio ( $O_2$ ), e serão formadas três moléculas de gás carbônico ( $CO_2$ ) e quatro moléculas de água ( $H_2O$ ). Vamos supor agora que nós vamos efetuar a combustão de um número maior de moléculas de propano, conforme a Figura 4.2.

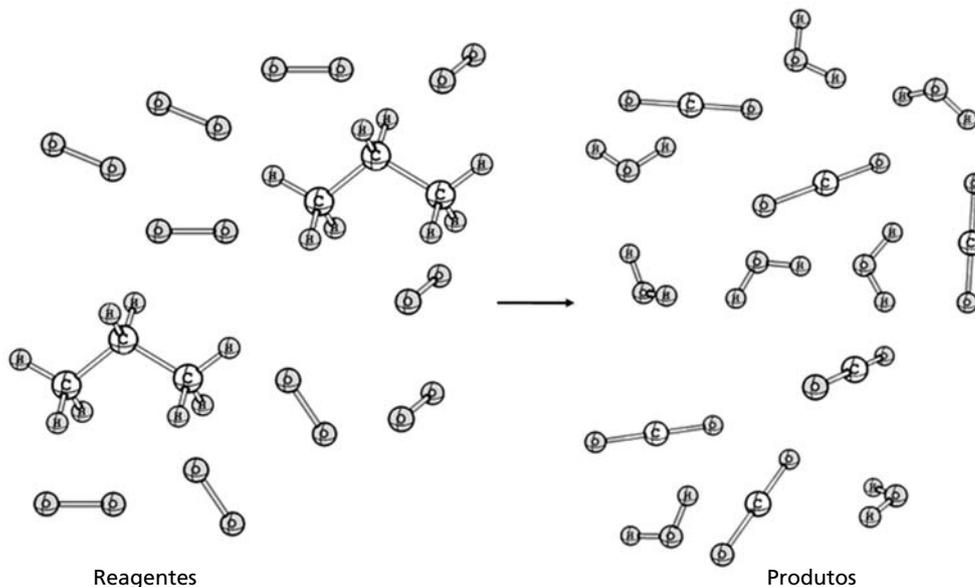


Figura 4.2: Reação de combustão do propano.

**ATIVIDADE**



1. Conte o número de cada um dos átomos do lado dos reagentes e dos produtos na **Figura 4.2**. Veja quantas moléculas de cada tipo existem de cada lado da reação e escreva a equação estequiométrica.

---



---



---

**RESPOSTA COMENTADA**

Do lado esquerdo da equação (reagentes), temos:

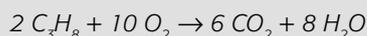
- 6 átomos de carbono (3 em cada molécula de propano);
- 16 átomos de hidrogênio (8 em cada molécula de propano);
- 20 átomos de oxigênio (nas moléculas de O<sub>2</sub>).

Do lado direito da equação (produtos), temos:

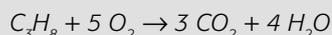
- 6 átomos de carbono (um em cada CO<sub>2</sub>);
- 16 átomos de hidrogênio (dois em cada H<sub>2</sub>O);
- 20 átomos de oxigênio (2 em cada CO<sub>2</sub> e um em cada H<sub>2</sub>O).

O número de átomos total de cada elemento é o mesmo antes e depois da reação! Veja, portanto, que átomos não desaparecem. Uma reação química nada mais é do que um rearranjo da estrutura molecular dos reagentes para formar os produtos, o que obviamente conserva o número de átomos. Daí vem a famosa frase: "Na natureza, nada se cria, nada se perde, tudo se transforma."

No exemplo anterior, os átomos das moléculas de propano e de oxigênio (reagentes) rearranjaram-se para formar as moléculas de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{H}_2\text{O}$  (produtos), mantendo constante o número de átomos antes e depois da transformação. Nenhum átomo é criado nem perdido. Existem no lado dos reagentes duas moléculas de propano e dez de oxigênio. Nos produtos, existem seis de dióxido de carbono e oito de água. Podemos escrever a equação como:



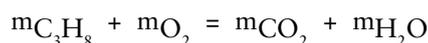
Podemos dividir os dois lados da equação por dois, de modo a ter o menor número inteiro possível para o menor dos coeficientes.



Assim, chegamos à equação estequiométrica mostrada anteriormente.

*Balancear uma equação* é procurar coeficientes que mantenham os dois lados da equação com o mesmo número de átomos de cada tipo.

Entretanto, moléculas são as menores quantidades possíveis das substâncias, e uma equação química também expressa uma igualdade de massas, já que a massa total tem de ser conservada:



Ora, assim como numa equação algébrica, essa igualdade não será alterada se multiplicarmos todas as massas por um mesmo número. Se escolhermos o *número de Avogadro* ( $N_A$ ) como elemento multiplicador, teremos:

1 molécula de  $\text{C}_3\text{H}_8 \times N_A = 1 \times N_A$  moléculas de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , ou 1 mol de  $\text{C}_3\text{H}_8$

4 moléculas de  $\text{H}_2\text{O} \times N_A = 4 \times N_A$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , ou 4 mols de  $\text{H}_2\text{O}$

Assim, as quantidades relativas expressas em número de *moléculas*

podem também ser expressas em termos do número de *mols*: para a queima de um mol de gás propano são necessários cinco mols de gás oxigênio, e serão formados três mols de gás carbônico e quatro mols de água, conforme a equação 4.1. Os números que nos indicam as quantidades de mols na reação são chamados *coeficientes da equação*. Logo, no nosso exemplo, os coeficientes dos reagentes são 1 e 5, e os coeficientes dos produtos são 3 e 4. Note que coeficientes iguais a 1 (por exemplo, o coeficiente do propano,  $C_3H_8$ , no exemplo) são omitidos.

Numa equação química, podemos também representar os estados físicos das substâncias envolvidas, utilizando a notação: (s) sólido, (l) líquido, (g) gás, ou, ainda, (aq) quando a substância se encontra em solução aquosa.



#### ATIVIDADE

2. Escreva a equação química referente ao seguinte fenômeno: 2 mols de magnésio sólido reagem com 1 mol de gás oxigênio, produzindo 2 mols de óxido de magnésio (MgO) sólido.

---

---

#### RESPOSTA COMENTADA



*Essa reação é bem interessante devido à forte emissão de luz. Durante muito tempo, os flashes das máquinas fotográficas eram de magnésio. Veja um vídeo da queima (reação com oxigênio) de magnésio metálico no seguinte endereço:*

*Fonte: <http://www.youtube.com/watch?v=qSr39UwpELO>*

## BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES QUÍMICAS

Para podermos calcular com exatidão a energia liberada numa reação de combustão, ou qualquer outra reação química, precisamos balanceá-la. Balancear uma equação química é fazer com que ela respeite a Lei da Conservação das Massas, enunciada por Lavoisier no século XVIII. Mas agora que já sabemos que as moléculas das substâncias são formadas por átomos, essa lei pode ser enunciada de outra forma:



Em toda reação química, o número de átomos de cada um dos elementos presentes tem de ser igual nos dois lados da equação química que a representa.

Como todos os átomos de um mesmo elemento são iguais e, portanto, têm a mesma massa, as massas totais de reagentes e produtos devem ser iguais. Na verdade, sabemos que os átomos de um mesmo elemento podem ter massas diferentes (isótopos). Porém, mesmo que os elementos que constituem as moléculas dos reagentes possuam isótopos, esses mesmos átomos aparecerão do lado dos reagentes, e a massa total será conservada.

### LAVOISIER

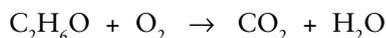
Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) é considerado o pai da Química moderna. Nascido em uma família rica em Paris, ele fazia parte da nobreza francesa e foi um cientista muito importante não somente para a Química, mas para outras áreas tão distintas como a Biologia e Economia. Dentre suas inúmeras contribuições para a Ciência, podemos destacar: Lei da Conservação das Massas ("Na natureza, nada se perde, nada se cria, tudo se transforma", base da estequiometria); pesquisas sobre gases e combustão; reforma da nomenclatura química; o reconhecimento da respiração como sendo uma combustão; introdução do sistema métrico. Infelizmente, seu envolvimento com aspectos políticos e econômicos (trabalhava, segundo ele, para conseguir dinheiro para suas pesquisas, na Ferme Générale, agência ligada ao governo e responsável pelo recolhimento de impostos) conduziu-o à morte na guilhotina, aos 51 anos de idade, durante a Revolução Francesa. Sua importância para a Ciência foi bem resumida pelo famoso matemático Joseph-Louis Lagrange, que, lamentando sua decapitação, teria dito: "Necessitou-se apenas um instante para cortar sua cabeça, mas, talvez, um século não seja suficiente para produzir outra igual."



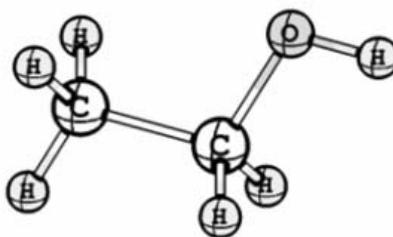
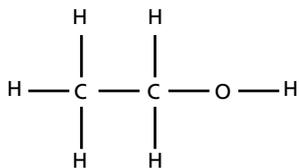
**Figura 4.3:** Antoine-Laurent de Lavoisier.

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lavoisier>

Como primeiro exemplo, vamos balancear a reação da combustão do etanol:

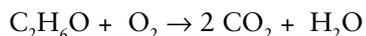


Observamos que na fórmula do etanol há dois átomos de carbono. Logo, no segundo membro da equação (produtos), deverá haver a mesma quantidade.

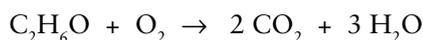


Etanol

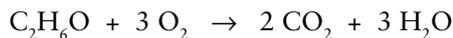
Colocamos assim o coeficiente 2 para o gás carbônico:



Observe agora o elemento hidrogênio. Na fórmula do álcool, temos 6 átomos desse elemento. Para balancear, vamos colocar o coeficiente 3 para a água, visto que cada molécula de água contém 2 átomos de hidrogênio por molécula:

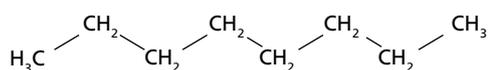
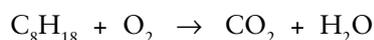


Por fim, vamos ao oxigênio. Com os coeficientes já colocados, temos 7 átomos de oxigênio nos produtos. Então, deveremos ter o mesmo número do lado dos reagentes. Como o etanol já possui 1 átomo desse elemento, precisamos de mais 6, o que pode ser conseguido colocando-se um coeficiente 3 para a molécula de oxigênio:

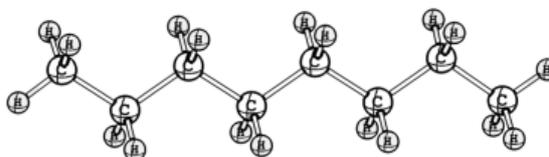


A equação está devidamente balanceada. Confira.

Agora vamos juntos balancear a equação que representa a reação de combustão de um dos principais componentes da gasolina: o octano ( $C_8H_{18}$ ).



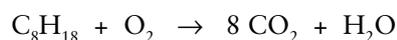
Fórmula condensada em ziguezague



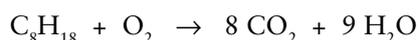
Estrutura química de pinos e de bolas.

Figura 4.4: Fórmulas do octano.

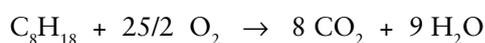
Começaremos o balanceamento pelo carbono, que aparece em apenas dois compostos da equação.



Vamos agora balancear o hidrogênio. Como temos 18 átomos na molécula do octano, multiplicaremos o número de mols da água por 9, pois cada molécula tem 2 átomos de hidrogênio ( $18/2 = 9$ ):



No lado dos produtos da reação temos 25 átomos de oxigênio, 16 referentes às 8 moléculas de  $CO_2$  e 9 das moléculas de  $H_2O$ . Para ajustar esse elemento, deveremos colocar o coeficiente  $25/2$  para a molécula de oxigênio.



No balanceamento de equações químicas, normalmente evitamos números fracionários. Para retirarmos a fração  $25/2$  dessa equação, deveremos multiplicar *todos* os coeficientes por 2. Assim, ficaremos com a seguinte equação balanceada:





### ATIVIDADE

3. Quando você esquentar a água para fazer seu café pela manhã, na verdade, está usando o calor produzido pela reação de queima de gás natural (formado principalmente de metano,  $\text{CH}_4$ ) ou de gás liquefeito de petróleo (GLP, composto basicamente de propano e butano). Escreva a equação que representa a queima de 1 mol de gás metano ( $\text{CH}_4$ ), o principal componente do gás natural, produzindo 1 mol de gás carbônico e 2 mols de água. Lembre-se de que para ocorrer a queima é necessária a presença de gás oxigênio (o comburente). Mas de onde vem esse oxigênio? E o calor produzido?

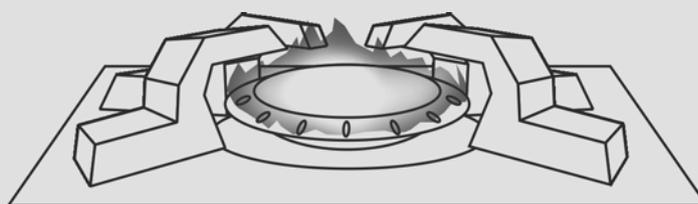
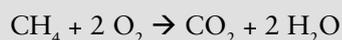


Figura 4.5: Química na boca do fogão?! Sim! É uma reação de combustão!

### RESPOSTA COMENTADA

Como vimos, a reação de combustão precisa de oxigênio. Esse oxigênio vem do ar presente no ambiente quando colocamos fogo na boca do fogão. Se em casa você usa gás natural, estará queimando basicamente metano,  $\text{CH}_4$ . Para balancear a equação, é necessário colocar o mesmo número de átomos de cada tipo em cada um dos lados da equação. A reação a seguir representa a combustão total de um mol de metano:



Do lado dos reagentes, temos 1 átomo de carbono (no  $\text{CH}_4$ ), 4 de hidrogênio (no  $\text{CH}_4$ ) e 4 de oxigênio (em duas moléculas de  $\text{O}_2$ ). Veja como é o mesmo número de átomos depois da reação. Temos 1 átomo de carbono no  $\text{CO}_2$ , 4 átomos de hidrogênio (nas 2 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ) e 4 átomos de oxigênio (2 no  $\text{CO}_2$  e 2 nas moléculas de água).

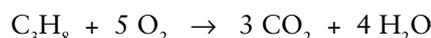
Mas, e o calor gerado, de onde vem? Como vimos em Química I, a transformação de reagentes em produtos envolve a quebra de ligações nas moléculas dos reagentes e a formação de novas ligações, nos produtos. Se as moléculas formadas forem mais estáveis (com menos conteúdo energético) do que as dos produtos, o excesso de energia pode ser usado, entre outras coisas, para aumentar a temperatura das moléculas dos produtos.

## ESTEQUIOMETRIA

Em geral, uma reação química é realizada com o objetivo de obter um determinado produto ou gerar uma certa quantidade de energia, a partir de reagentes disponíveis. Se necessitássemos de uma determinada quantidade de produto, digamos 100g, ou de uma certa quantidade de energia liberada, seria importante saber qual a quantidade de reagentes necessária para obter os 100g do produto desejado ou a quantidade de energia necessária para se realizar um certo trabalho.

Assim como para fazer um bolo precisamos conhecer as proporções certas dos ingredientes que serão utilizados, numa reação química também precisamos saber as proporções com que as substâncias irão reagir. A Lei das Proporções Definidas, de Proust, diz que a proporção, em número de mols, das substâncias envolvidas numa reação é definida e pode ser determinada pela equação química balanceada, como já vimos anteriormente. À determinação quantitativa das proporções relativas entre reagentes e produtos denomina-se **ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO**.

Utilizando a equação de combustão do propano já vista, podemos calcular a massa de oxigênio necessária para queimar uma massa de 440g de gás propano.



Segundo a equação, 1 mol de propano reage com 5 mols de gás oxigênio. Podemos determinar a **MASSA MOLAR** dessas substâncias envolvidas consultando as massas atômicas numa tabela periódica:

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ massa molar} = 3 \times 12 + 8 \times 1 = 44\text{g/mol}$$

$$\text{O}_2 \text{ massa molar} = 2 \times 16 = 32\text{g/mol}$$

Assim sendo, 1 mol de  $\text{C}_3\text{H}_8$  tem massa de 44g. Logo, 440g de propano correspondem a 10 mols deste gás:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ ————— } 44\text{g} \\ x \text{ mols } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ ————— } 440\text{g} \quad x = 10 \text{ mols} \end{array}$$

### ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO

É a descrição quantitativa das proporções das substâncias em uma reação química. O termo estequiometria deriva do grego *stoicheion* (elemento) e *metron* (medir).

### MASSA MOLAR

A massa molar é a massa de um mol de uma substância, ou seja, a massa de  $6,02 \times 10^{23}$  unidades dessa substância. A massa molar é calculada, em gramas, pela soma das massas atômicas dos elementos que constituem a substância.  
Exemplo:  
 $\text{CO}_2$  massa molar =  $(12 \times 1) + (2 \times 16) = 44\text{g/mol}$

Aplicando a proporção molar:

1 mol de  $C_3H_8$  reage com 5 mols de  $O_2$ , assim como

10 mols de  $C_3H_8$  reagirão com 50 mols de  $O_2$ .

A massa de gás oxigênio referente a esse número de mols é de:

$50 \times 32\text{g/mol} = 1.600\text{g}$  de  $O_2$ .



Para a solução de problemas de estequiometria, precisamos conhecer a equação química que descreve a reação observada.



#### ATIVIDADE

4. Utilizando as proporções molares da última equação, calcule a massa de gás carbônico produzida, considerando que a reação teve rendimento de 100%.

---



---



---

#### RESPOSTA COMENTADA

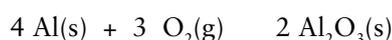
Você viu que a estequiometria para a combustão de propano é a seguinte:



Dessa forma, para cada 1 mol de propano, 3 mols de  $CO_2$  (gás carbônico) são formados. Assim, como a massa molar de  $CO_2$  é igual a  $12 \times 1 + 16 \times 2 = 44\text{g/mol}$ , a quantidade de  $CO_2$  formada deverá ser igual a  $3 \text{ mol} \times 44\text{g/mol} = 132 \text{ gramas}$  de gás carbônico.

Vamos analisar outros exemplos de problemas envolvendo combustão:

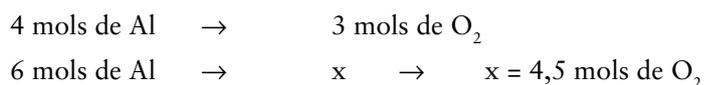
1) Uma estrutura (porta, janela) feita do metal alumínio é muito resistente a danos adversos por se recobrir com uma camada de óxido de alumínio, que protege o metal do ambiente agressivo. Essa reação é idêntica à da combustão do alumínio, que ao reagir com oxigênio produz óxido de alumínio, segundo a equação:



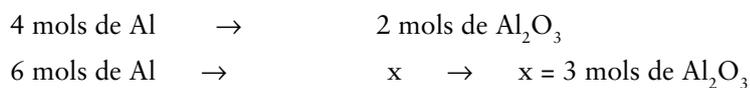
a) Se você dispuser de 6,0 mols de Al, quantos mols de O<sub>2</sub> serão necessários para completar a reação?

Segundo o balanceamento da reação:

4 mols de Al reagem com 3 mols de O<sub>2</sub>, logo:



b) Qual a massa (em gramas) do óxido obtido?



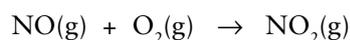
Como a massa molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é 2 x 27 + 3 x 16 = 102 g/mol, 3 mols de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terão massa de 3 x 102 = 306 gramas.

2) O monóxido de nitrogênio é um gás que, ao reagir com oxigênio, produz o dióxido de nitrogênio, também gasoso.

a) Determine a massa de oxigênio necessária para reagir com 3,0 gramas de monóxido de nitrogênio.

b) Calcule o volume, nas **CNTP**, do gás obtido na reação (considere o comportamento do gás como ideal).

Primeiro precisamos escrever a equação química que representa a reação enunciada no problema:

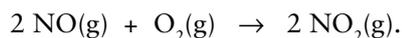


Em seguida precisamos balanceá-la. O nitrogênio é uma boa escolha para começarmos esse ajuste, visto que só aparece em dois compostos.

#### CNTP

A sigla CNTP significa Condições Normais de Temperatura e Pressão. Temperatura de 273K (0°C) e pressão de 760mmHg (1 atm). Nas CNTP, o volume ocupado por 1 mol de uma substância gasosa com comportamento ideal é de 22,4 litros.

O coeficiente do reagente NO deverá ser necessariamente o mesmo do produto  $\text{NO}_2$ , para o perfeito balanceamento da equação. Se somarmos o número de átomos de oxigênio, teremos 3 no lado dos reagentes e 2 no lado dos produtos. Para igualar, basta que os coeficientes estequiométricos do NO e  $\text{NO}_2$  sejam iguais a 2. Assim, teremos:



Agora já conseguimos a proporção molar das substâncias envolvidas nessa reação.

2 mols de NO reagem com 1 mol de  $\text{O}_2$ .

Vamos calcular as massas molares dessas duas substâncias, com o auxílio da tabela periódica:

$$\text{NO} = 14 + 16 = 30\text{g/mol}$$

$$\text{O}_2 = 2 \times 16 = 32\text{g/mol}$$

Logo, 3,0 gramas de NO correspondem a 0,1 mol desse gás:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol NO} \rightarrow 30\text{g} \\ x \quad \quad \rightarrow 3,0\text{g} \quad \quad x = 0,1 \text{ mol} \end{array}$$

Utilizando a proporção molar:

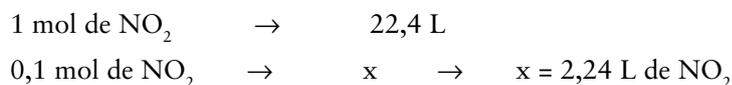
$$\begin{array}{l} 2 \text{ mols NO} \rightarrow 1 \text{ mol O}_2 \\ 0,1 \text{ mol NO} \rightarrow x \rightarrow x = 0,05 \text{ mol de O}_2 \end{array}$$

Calculando a massa de 0,05 mol de  $\text{O}_2$ :

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol O}_2 \rightarrow 32\text{g} \\ 0,05 \text{ mol O}_2 \rightarrow x \rightarrow x = 1,6\text{g de O}_2 \end{array}$$

2 mols de NO produzem 2 mols de  $\text{NO}_2$ , ou seja, a proporção em número de mols é de 1:1 (leia-se 1 para 1). Como em 3,0g de NO temos 0,1 mol de NO, será produzido 0,1 mol de  $\text{NO}_2$ .

Calculando o volume, nas CNTP, teremos:



#### Gás Ideal e volume molar nas CNTP

Um gás ideal é um gás hipotético que consiste de partículas que não interagem entre si, colidindo de maneira elástica entre si e com as paredes do recipiente em que estão contidas. Um gás ideal obedece à equação de estado  $PV = nRT$  (lei do gás ideal), onde  $p$  é a pressão,  $V$  é o volume do recipiente,  $n$  é a quantidade de moléculas de gás,  $R$  é a constante dos gases, e  $T$  é a temperatura em graus Kelvin. O comportamento dos gases reais não segue essa lei de estado, embora ela seja uma boa aproximação no caso de baixas pressões. O volume de 1 mol de gás ideal nas CNTP é de 22,4 L. Esse volume é chamado de volume molar.

Sabemos que o ar que nos envolve não é formado apenas de oxigênio; aliás, o nosso ar é, em sua maior parte, formado por moléculas de gás nitrogênio ( $N_2$ ).

Tabela 4.1: Composição volumétrica do ar ao nível do mar

Composto	Fórmula	Percentual (v/v)
Nitrogênio	$N_2$	78,084 %
Oxigênio	$O_2$	20,9476 %
Argônio	Ar	0,934 %
Dióxido de carbono	$CO_2$	0,0314 %
Neônio	Ne	0,001818 %
Metano	$CH_4$	0,0002 %
Hélio	He	0,000524 %
Criptônio	Kr	0,000114 %
Hidrogênio	$H_2$	0,00005 %
Xenônio	Xe	0,0000087 %

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide (ed.), 1997.

Observamos, então, que a porcentagem de oxigênio no ar atmosférico é de aproximadamente 21%. Dessa forma, se formos usar o ar ambiente como fonte de oxigênio para a reação, teremos de levar em conta esse dado para calcular a quantidade de ar necessário numa combustão.

**ATIVIDADE**

5. Fala-se muito da economia baseada no hidrogênio (economia do hidrogênio), que alguns apostam que irá substituir a economia baseada no petróleo. O estilo de vida ocidental moderno será muito influenciado por essa mudança. A economia do hidrogênio baseia-se na sua queima para a geração de energia, como, por exemplo, em carros movidos a hidrogênio. Qual é o volume de ar, nas CNTP, necessário para a combustão completa de 10g de combustível nos veículos movidos a gás hidrogênio?

---



---



---



---



---



---



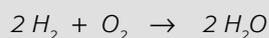
---



---

**RESPOSTA COMENTADA**

Vamos escrever e balancear a equação de combustão de hidrogênio:



Massa molar do  $\text{H}_2 = 2 \text{ g/mol}$ , então, em 10g de  $\text{H}_2$ , temos 5 mols (=  $10\text{g} / 2 \text{ g/mol}$ ) desse gás. Segundo a proporção molar, temos:

2 mols de  $\text{H}_2$  reagem com 1 mol de  $\text{O}_2$   
 5 mols de  $\text{H}_2$  reagirão com  $x$   $x = 2,5 \text{ mols de } \text{O}_2$

Nas CNTP, 1 mol de um gás corresponde a 22,4L;  
 então,  $2,5 \text{ mols} = 2,5 \times 22,4 = 56 \text{ litros de } \text{O}_2$

Na composição do ar, esse volume corresponde apenas a 21% do volume total.

56L  $\rightarrow$  21%

$x$   $\rightarrow$  100%

Temos:  $x = 266,67 \text{ litros de ar}$ .

Vamos agora aplicar a estequiometria para outros tipos de reações em que não haja combustão. O raciocínio será exatamente o mesmo. Imagine que um caminhão derramou acidentalmente na estrada uma solução contendo 730kg de ácido clorídrico (HCl). Para neutralizar o ácido, o Corpo de Bombeiros jogou carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) na pista. Vamos calcular a massa de CaCO<sub>3</sub> necessária para neutralizar o ácido clorídrico.

Para isso, precisamos escrever a equação entre as duas substâncias:



Agora, vamos balanceá-la:



Encontramos, assim, a seguinte proporção molar:

1 mol de CaCO<sub>3</sub> reage com 2 mols de HCl.

Passando essa proporção para massa em gramas, teremos:

1 mol de CaCO<sub>3</sub> = 100g/mol

2 mols de HCl = 2 x 36,5g/mol = 73g

Logo: 100g → 73g

m → 730.000g (730kg)

Então: m = 1.000.000g = 1 ton. de CaCO<sub>3</sub>

Vamos determinar agora o volume de gás carbônico produzido nas CNTP.

Observando a proporção molar nessa equação, temos que:

2 mols de HCl produzem 1 mol de CO<sub>2</sub>

Passando essa proporção para massa (em gramas) e volume (em litros):

2 mols de HCl = 73g

1 mol de CO<sub>2</sub> = 22,4 L

Assim sendo:

73g → 22,4 L

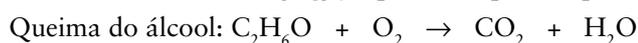
730.000g → V

E finalmente: V = 224.000 L

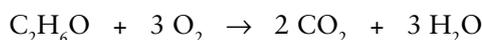
Assim, o volume de  $\text{CO}_2$  nas CNTP produzido é de 204.000 litros.

Atualmente, muito tem sido falado sobre efeito estufa, que seria causado pela emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera. No Brasil, cerca de 70% das emissões de  $\text{CO}_2$  são devidas às queimadas. As crescentes queimadas na floresta amazônica estão colocando o Brasil entre os dez maiores emissores do planeta, ao lado de grandes poluidores como Estados Unidos, China, Rússia e Japão, entre outros. Entretanto, a substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis pode ser um ponto-chave para o desabrochar de uma nova sociedade, e o Brasil está na dianteira desse processo, servindo de exemplo mundial no uso de energia limpa. Sabendo-se que a gasolina vendida nos postos brasileiros contém em torno de 22% de álcool anidro, e considerando a gasolina restante como octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), vamos usar nosso conhecimento sobre estequiometria para saber quanto  $\text{CO}_2$  de origem fóssil deixará de ser emitido por 1 litro de gasolina se todo o combustível for substituído por biocombustíveis.

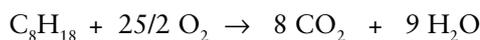
A gasolina brasileira é composta por moléculas de vários tamanhos, mas consideraremos que ela tenha 22% de etanol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , e 78% de octanos, de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . A queima da gasolina brasileira pode ser representada pelas equações não-balanceadas, da queima da fração hidrocarbônica (considerada na média como isômeros de octano) e da fração álcool:



Como o álcool etanol já é um biocombustível, pois vem da cana-de-açúcar, a sua queima, apesar de emitir  $\text{CO}_2$ , não emite  $\text{CO}_2$  de origem fóssil. Sua equação balanceada, entretanto, é a seguinte:



A gasolina, que tem como composição média os octanos, de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , entretanto, vem do petróleo e, portanto, é emissora de  $\text{CO}_2$  de origem fóssil. Sua equação química balanceada é a seguinte:



Assim, é possível ver que 1 mol de octano gera 8 mols de dióxido de carbono. Em um litro de gasolina, entretanto, 78% do volume são de gasolina (octanos) e 22% são de álcool. Logo, podemos dizer que em

1 L de gasolina existem aproximadamente 0,22 L de álcool e 0,78 L de alcanos de composição média  $C_8H_{18}$ . A massa específica (d) da gasolina sem álcool é de 0,737kg/L (ou g/ml), ou seja, em 0,78 L temos:

$$\text{Massa específica} = \text{massa/volume}$$

ou

$$d = m/V$$

Reescrevendo. Assim, temos:

$$m = d \cdot V;$$

Assim:

$$m = 0,737\text{kg} / \text{L} \times 0,78 \text{ L} = 0,575\text{kg de } C_8H_{18}$$

Portanto, se considerarmos esses 0,575kg como octano, veremos que o número de mols de octano será:

$$\text{Número de mols (n)} = \text{massa (m)/massa molecular (PM)}.$$

Ou, em notação mais compacta:

$$n = m/PM.$$

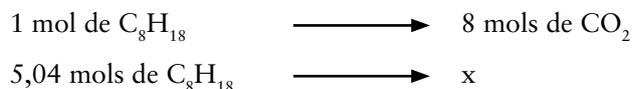
Como,

$$PM (C_8H_{18}) = 8 \times PM (C) + 18 \times PM (H) = 8 \times 12 + 18 \times 1 = 114\text{g/mol}$$

Logo,

$$n = 0,575 \times 1.000 \text{ g} / 114 \text{ g/mol} = 5,04 \text{ mol de } C_8H_{18}.$$

Como pela equação química da queima, para cada 1 mol de octano temos 8 mols de  $CO_2$  produzidos:



$$x = 5,04 \text{ mols de } C_8H_{18} \cdot 8 \text{ mols de } CO_2 / 1 \text{ mol de } C_8H_{18} = 40,35 \text{ mols de } CO_2$$

Se 1 mol de  $CO_2$  nas CNTP ocupa 22,4 L, o volume emitido de  $CO_2$  fóssil por 1 L de gasolina será de  $40,35 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L/mol} = 903,8 \text{ L}$ , volume quase suficiente para encher uma caixa-d'água de 1.000 L.

A massa de  $CO_2$  de origem fóssil pode ser obtida multiplicando o número de mols de  $CO_2$  de origem fóssil (40,35 mol) pelo peso molecular do  $CO_2$  que é  $12 \times 1 + 16 \times 2 = 44\text{g/mol}$ .

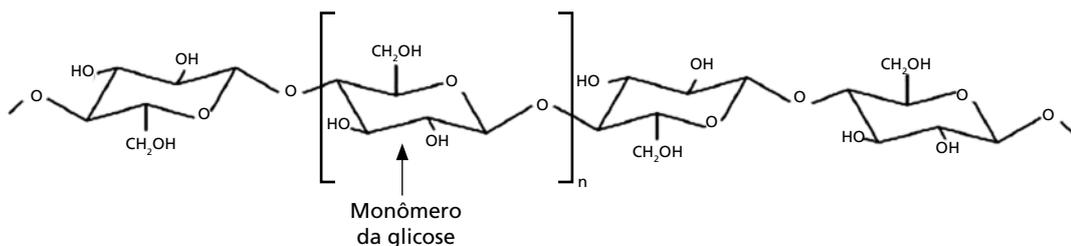
Assim,

$$\text{massa de CO}_2 \text{ fóssil por litro gasolina} = 40,35 \text{ mol} \times 44 \text{ g/mol} = 1775,4\text{g, ou } 1,775\text{kg}$$

Portanto, se substituíssemos toda a nossa gasolina por biocombustíveis, estaríamos deixando de emitir 1,775kg de CO<sub>2</sub> de origem fóssil na atmosfera para cada litro de gasolina. Agora imagine que um tanque de gasolina que tem cerca de 50 litros e que usualmente é gasto em uma ou duas semanas por uma pessoa que vai de carro todos os dias para o trabalho. Se essa pessoa passasse a usar biocombustíveis, estaria deixando de emitir 1,775kg/L x 50 L = 88,75kg de CO<sub>2</sub> fóssil na atmosfera. Isso é muito! Portanto, estimule sua família e seus amigos a andarem de bicicleta, pegarem carona ou mesmo irem a pé. A natureza agradece.

### ATIVIDADE FINAL

Como boa parte das emissões de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) (um gás que contribui para agravar o efeito estufa) no Brasil provém de queimadas, estime quanto de CO<sub>2</sub> é emitido se queimarmos 1kg de floresta, supondo que ela seja basicamente composta de celulose seca. A celulose é um polímero da glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), cuja estrutura é mostrada a seguir.



**RESPOSTA COMENTADA**

Um outro aspecto é a queima da floresta. Infelizmente, ela é responsável por boa parte (cerca 70%) das emissões de  $\text{CO}_2$  brasileiras. A composição básica da floresta é de vegetais, que tem celulose como componente principal.

Podemos supor que a floresta seja formada basicamente de celulose e que esteja seca. Assim, a queima da celulose pode ser descrita pela seguinte equação, já balanceada, onde  $n$  é o número de unidades de glicose na celulose (grau de polimerização):



Logo, se considerarmos PM ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) =  $6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 264 \text{ g/mol}$ , podemos calcular quantos mols de monômero existem em 1 kg (ou 1.000g) de celulose.

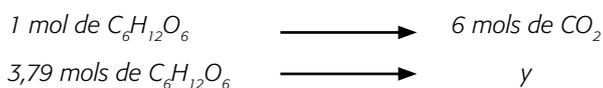
$$1.000\text{g}/264\text{g/mol} = 3,79 \text{ mols}$$

ou

$$n = 3,79 \times 6,022 \times 10^{23}$$

Na verdade, podemos imaginar o processo como sendo a queima de 3,79 mols do monômero, pois isso seria equivalente a dividir toda a equação por  $n$ .

Como



$$y = 3,79 \text{ mols de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 6 \text{ mols de } \text{CO}_2 / 1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 22,72 \text{ mols de } \text{CO}_2$$

Assim, se queirmos 1 kg de celulose, representando 1 kg de floresta, estaremos emitindo =  $22,72 \text{ mols} \times 44\text{g/mol} = 999,68\text{g}$ , ou aproximadamente 1 kg de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. Pense nisso quando você ou alguém da família estiver queimando as folhas da calçada no outono.

**RESUMO**

Nesta aula, você foi apresentado às representações das reações químicas sob a forma de equações químicas e seu significado. Agora você deve saber balancear as equações e sabe usá-las para calcular quantidades de produtos ou de reagentes, que podem ser úteis em vários aspectos da vida cotidiana, como é o caso do uso de combustíveis e de aspectos ecológicos. Também reforçamos o uso do conceito de mol e como devemos utilizá-lo para contar matéria, seja ela líquida, sólida ou gasosa, e aplicar essas quantidades em conjunto com as equações estequiométricas para fazer dosagens e pesagens de reagentes e realizar reações.

**INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA**

Na próxima aula, vamos estudar como as reações químicas funcionam como fontes de fornecimento de energia.



## As diferentes formas de energia

AULA

5

### Metas da aula

Definir o conceito de energia e trabalho e mostrar as diferentes formas de energia.

Espera-se que, ao final desta aula, você seja capaz de:

- definir trabalho e energia;
- reconhecer as diferentes formas de energia;
- diferenciar as energias cinética, potencial, interna e térmica;
- identificar e medir as transferências térmicas entre objetos.

## INTRODUÇÃO

Nas aulas anteriores, você aprendeu sobre os combustíveis mais usuais, suas principais fontes e como escrever corretamente reações químicas que representam uma reação de combustão. Agora estamos bem mais próximos de poder entender como uma reação química pode produzir de energia e quantificá-la. Mas você sabe exatamente o que é energia?

Em Química I, vimos como a energia se manifesta em todas as nossas atividades. A alimentação é fundamental para repor a energia de que necessitamos para continuar vivo. O processo de combustão produz energia para movimentar carros, ônibus, caminhões, navios e aviões. Esses meios de transporte viabilizam a existência do comércio, permitindo, por exemplo, que um microcomputador feito na China seja vendido em Varre-Sai, ou que o feijão colhido no Paraná seja consumido em Cachoeiras de Macacu. Você já imaginou como seria complicada a vida se não pudéssemos transportar as mercadorias dos centros produtores aos consumidores?

## ENERGIA E TRABALHO

Graças à presença do termo “energia” em nosso dia-a-dia e sua divulgação nos meios de comunicação, temos uma concepção intuitiva do que seja energia. Assim, quando o noticiário da televisão anuncia que irá faltar energia elétrica em uma determinada região devido a reparos na rede de distribuição, as pessoas que ali vivem dirão que não puderam trabalhar porque “faltou energia”. Assim, intuitivamente fazemos uma *correlação entre energia e trabalho*, ao afirmarmos que para trabalhar precisamos de energia.

Mas essa concepção não se presta a fins científicos, principalmente porque o conceito de trabalho, em ciência, é diferente do utilizado anteriormente. Porém, antes de conceituar energia, vejamos mais alguns exemplos que mostram a associação entre energia e trabalho na linguagem do cotidiano.

Existem, no mercado, bebidas que são comercializadas com a finalidade de repor as energias gastas em nossas atividades diárias. São chamadas, genericamente, isotônicos. A publicidade desses produtos é quase sempre feita por meio da sua associação com atletas, principalmente corredores. E isso por causa da idéia, extremamente difundida hoje em dia, de que correr e andar são atividades saudáveis para o corpo humano.

O objetivo da publicidade é levar os consumidores a fazer a associação entre cansaço, demonstrado na expressão facial do corredor, antes de beber o refrigerante, e a reposição de energia, após o consumo do refrigerante.

A empresa de publicidade espera que o consumidor faça a associação entre o cansaço e a reposição de energia, e utilize o refrigerante em questão para repor as energias que perdeu. Mas essa associação seria mais próxima do conceito científico de energia do que a anterior? Ora, no nosso dia-a-dia, o cansaço não vem apenas porque corremos ou não. É muito comum utilizarmos expressões do tipo “estou cansado porque deu muito trabalho mudar os móveis do lugar”, ou “estou muito cansado porque andei o dia inteiro”, ou “estou cansado porque deu um trabalhão carregar a televisão para o segundo andar”.

Para a ciência, *energia é a capacidade de executar trabalho* ( $W$ ), e este é definido, por meio de uma equação matemática, como sendo o produto da força ( $\vec{F}$ ) usada para executar o trabalho pelo deslocamento ( $\vec{d}$ ) resultante da aplicação dessa força:

$$W = \vec{F} \cdot \vec{d} \quad (5.1)$$

Note que o trabalho é uma *grandeza escalar*, já que é definido como o produto escalar dos vetores,  $\vec{F}$  e  $\vec{d}$ .

A princípio, como a idéia de trabalho, nos casos vistos anteriormente, está ligada ao deslocamento de um “peso” (o do móvel, no caso da mudança; o seu próprio, quando andou o dia inteiro; e o da televisão, quando esta foi levada para o segundo andar), poderíamos supor que isso aproxima o conceito de trabalho, baseado nas nossas experiências diárias, e a sua definição científica. Porém, ainda há diferenças e uma delas está no conceito de peso.

Para a ciência, peso ( $\vec{P}$ ) é um tipo de força dado pelo produto da massa ( $m$ ) do corpo pela aceleração da gravidade ( $g$ ). Mais especificamente, o peso de um corpo é igual à força com que ele é atraído pela Terra:

$$\vec{P} = m\vec{g} \quad (5.2)$$

**Peso em relação a gravidade**

Um aspecto interessante é que seu peso pode variar. Isso ocorre porque ele está relacionado com a gravidade. Assim, se você for para a Lua e subir em uma balança, o valor que aparecerá será diferente do que você mediria ao subir nessa mesma balança sobre a Terra. Entretanto, você continua com a mesma massa.

Assim, vemos que a ciência distingue massa de peso, enquanto no nosso dia-a-dia não fazemos essa distinção. Isso implica dizer que, para as nossas concepções do dia-a-dia (que de agora em diante denominaremos de concepções do senso comum), a quantidade de trabalho necessária para arrastar um televisor por 3 metros deveria ser igual ao trabalho necessário para levá-lo para o andar de cima, se admitirmos que este fique 3 metros acima do local anterior.

Conseqüentemente, a energia gasta para executar os dois trabalhos seria a mesma. Entretanto, se você já fez essas experiências, sabe que o esforço para realizá-las é diferente. Certamente, você dirá que deu mais “trabalho” levar o televisor para o andar de cima. Como explicar essa diferença usando o conceito de trabalho do senso comum? Para a ciência, isso não é problemático. O trabalho necessário para arrastar o televisor,  $W_1$ , seria dado pelo produto da força para superar o atrito com o chão,  $\vec{F}_a$ , pela distância,  $\vec{d}$ , de 3 metros.

$$W_1 = \vec{F}_a \cdot \vec{d} = 3 F_a ,$$

enquanto que para levá-lo para o andar de cima, o trabalho seria:

$$W_2 = m_t \vec{g} \cdot \vec{d} = 3 m_t g$$

onde  $m_t$  é a massa do televisor e  $g$  é a aceleração da gravidade (9,8 m/s<sup>2</sup>).

Vejamos um outro exemplo que, provavelmente, vai chocá-lo, mas que servirá para distinguir claramente o conceito científico de trabalho daquele do senso comum. Imagine-se segurando um objeto qualquer (de massa  $m$  e peso  $P = m \cdot g$ ) acima da sua cabeça. É evidente que você vai dizer que, para mantê-lo naquela posição, você está fazendo um trabalho e que isso lhe custa uma certa energia. Entretanto, se o objeto estiver

parado, ou seja, se  $d = 0$ , embora você necessite empregar força para mantê-lo naquela posição, do ponto de vista da ciência (equação 5.1) o trabalho que está sendo executado é igual a ZERO ( $W = F \cdot 0 = 0$ ).



**ATIVIDADE**

1. Por que a força é uma grandeza vetorial? Será que a mesma força será necessária para jogar uma bola de futebol a 20 metros de distância em qualquer direção?

---



---



---

**RESPOSTA COMENTADA**

*Não, porque, para defini-la, precisamos indicar seu valor numérico (módulo), além da direção e sentido de aplicação da força. Assim, a força depende da direção e sentido. A força para jogarmos a bola a 20 metros de altura de baixo para cima será diferente daquela para deslocá-la, dessa mesma distância, na superfície da terra.*

Agora que você já sabe o significado científico de trabalho, vamos explorar um pouco o conceito de energia e sua relação com o trabalho. Dissemos, anteriormente, que a energia é uma medida da capacidade de se realizar trabalho. Por exemplo, qual seria a energia necessária para realizar o trabalho de colocar uma televisão, de 15kg de massa, em uma prateleira a uma altura,  $h$ , de 2 metros do chão? Pela definição, o trabalho necessário será dado por:

$$W = m \cdot g \cdot h$$

$$W = 15 \text{ (kg)} \cdot 9,8 \text{ (m/s}^2\text{)} \cdot 2 \text{ (m)} = 294 \text{kg m}^2\text{/s}^2 = 294 \text{ Joules}$$

e, para realizá-lo, precisaremos “gastar” esse mesmo valor de energia.

Logo,

$$\Delta E = W = 294 \text{ Joules}$$

Mas, por que  $\Delta E$ ? Na verdade, o que acabamos de calcular é exatamente a *diferença de energia potencial* da televisão no chão e na prateleira. E essa diferença teve de ser suprida por outra fonte, no caso, a nossa energia. *Portanto, a execução do trabalho (no sentido científico) correspondeu a uma troca de energia.* A energia (química) “gasta” pelo nosso corpo para colocar a televisão na prateleira é exatamente igual à **ENERGIA (POTENCIAL)** “ganha” pela televisão. Assim, ao efetuarmos o trabalho, não destruimos nem criamos energia, somente a transformamos. Nesse exemplo, nossa energia química foi transformada em energia potencial da televisão.

#### ENERGIA POTENCIAL

É a energia que só depende da posição do sistema ou da posição relativa das partículas ou partes do sistema.

É sempre assim? Há centenas de anos os cientistas se defrontam com essa pergunta, e a resposta parece ser SIM! Dizer que “a resposta parece ser sim” soa pouco científico, não é? Bem, pode ser, mas você deve ir se acostumando com o fato de que em ciência nem sempre podemos afirmar as coisas com absoluta certeza. Não temos como *provar* que “energia não pode ser criada nem destruída, mas só transformada”. Porém, acreditamos que isso seja verdade, porque ninguém até hoje foi capaz de observar qualquer transformação na natureza em que a energia fosse criada ou destruída. E se a energia não pode ser criada nem destruída, ela tem que ser *conservada*.

Essa é uma das LEIS FUNDAMENTAIS da natureza: a **LEI DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA**. É evidente que se algum dia for observada uma transformação em que ocorra criação ou destruição de energia, teremos que construir uma nova ciência, baseada em novas leis.



Em resumo, ao contrário do que supõe o senso comum, energia não pode ser criada nem destruída, mas apenas transformada.

#### LEI DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

Essa lei diz que a energia do universo é constante. Assim, não se pode criar nem destruir energia. A única coisa que pode ser feita é *transformar uma forma de energia em outra.*

A hidrelétrica de Itaipu, por exemplo, não “cria” energia elétrica, mas apenas transforma energia potencial (da queda d’água) em energia elétrica.

Da mesma forma, quando chutamos uma bola de futebol, transformamos parte de nossa energia química em energia de movimento da bola. Esta última forma de energia, associada ao movimento de um corpo (uma bola, no caso), é chamada de energia cinética.

Quando andamos ou corremos, transformamos energia química também em energia cinética, que causa o movimento do nosso próprio corpo. Ao subirmos uma escada, transformamos parte da nossa energia química em energia potencial.



([http://www.fi.edu/wright/again/wings.avkids.com/wings.avkids.com/Book/Vehicles/Images/train\\_old.jpg](http://www.fi.edu/wright/again/wings.avkids.com/wings.avkids.com/Book/Vehicles/Images/train_old.jpg))

Uma locomotiva a vapor transforma energia química em energia cinética. A combustão de madeira ou carvão na caldeira é uma reação química que libera calor, gerando vapor que move a locomotiva.

Portanto, quando dizemos que gastamos energia para realizar um certo trabalho, é incorreto pensar que essa energia desapareceu. O que fizemos foi transferi-la para outro objeto, diminuindo a nossa energia e aumentando a do objeto que a recebeu.

#### Outros exemplos de transformação de energia

Muito se fala de energias alternativas. A seguir, encontram-se, por exemplo, várias maneiras de se obter energia elétrica por transformação de outras formas de energia.

Origem	Fonte	Equipamento
Energia	Reação nuclear	Usina nuclear
Térmica	Nascentes hidrotermais	Central geotérmica
	Queima de resíduos	Incinerador/central termoelétrica
	Queima de outros combustíveis	Incinerador/central termoelétrica
Energia eletromagnética	Sol	Célula fotoelétrica
Energia cinética	Vento	Aerogerador
	Ondas do mar	Central talassomotriz
Energia potencial	Água dos rios	Central/usina hidrelétrica
Energia química	Reações químicas	Célula eletrolítica/pilha



### ATIVIDADE

2. Das várias formas de energia que você usa ou que possa usar, qual você julga mais correta do ponto de vista ambiental? Quais delas produzem produtos secundários (subprodutos)?

---



---



---



---



---

### RESPOSTA COMENTADA

*Certamente o uso das várias formas de energia, que está associado com o conforto humano, vai aumentar, especialmente devido aos padrões de consumo modernos. Do ponto de vista ambiental, o interessante seria que a energia que utilizássemos não gerasse subprodutos ou dejetos. Esse é o caso das energias obtidas a partir da queima de quaisquer combustíveis, que sempre produzirão, na melhor das hipóteses,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Estamos em uma época em que a química mudou. Antes a solução para os “dejetos” era a diluição nos vários meios disponíveis (ar, água, solos). Entretanto, essa é uma prática cada vez menos aceitável. Agora o ideal é gerar energia, mas sem gerar esses dejetos. Assim, as energias a partir de fontes hidroelétricas, das marés e solar são consideradas energias limpas. Todas as outras são geradoras de subprodutos, que podem se tornar prejudiciais ao meio ambiente.*

## AS DIFERENTES FORMAS DE ENERGIA

Ao longo dessa nossa discussão, você pôde perceber que várias “formas” diferentes de energia foram mencionadas: energia química, cinética, potencial, elétrica. Além disso, vimos que a execução de um trabalho em geral envolve a transformação de uma forma de energia em outra, e que essa transformação se passa com conservação de energia. Mas, afinal, quantas formas diferentes de energia existem? É sempre possível transformar integralmente uma forma de energia em outra?

Essas são perguntas extremamente importantes e que serão estudadas mais detalhadamente ao longo do curso. No momento, para que possamos alcançar, mais rapidamente, o objetivo de mostrar como uma reação química pode fornecer energia (e quanto), faremos somente uma breve análise.

As diferentes formas de energia que um objeto possui (uma televisão, uma bola de futebol, nosso corpo etc.) podem ser classificadas em dois tipos fundamentais: cinética e potencial. A energia cinética está associada ao movimento do objeto, enquanto a energia potencial depende de sua posição. Por sua vez, a energia potencial pode se apresentar de diversas formas: gravitacional, elétrica, magnética etc. Mais tarde, quando falarmos de campos elétricos e magnéticos, você entenderá por que as energias elétrica e magnética são consideradas formas de energia potencial.

Geralmente, quando usamos a expressão energia potencial, estamos nos referindo à gravitacional, embora esta seja apenas uma modalidade de energia potencial. Nos exemplos da seção anterior, estávamos realmente falando de energia potencial gravitacional, tanto no caso da televisão quanto no caso da queda-d'água. É claro que uma queda-d'água não é “um objeto”, mas se considerarmos um dado volume de água, com massa  $m$ , inicialmente no topo da comporta e, após a queda, ao pé da comporta, podemos dizer que aquela massa de água teve variação de energia potencial.

Como vimos em Química I, a energia cinética de um objeto de massa  $m$ , movimentando-se com velocidade  $\vec{v}$ , é dada por:

$$E_c = 1/2 (mv^2)$$

Por outro lado, a energia potencial gravitacional de um objeto de massa  $m$ , a uma altura  $h$ , é dada por:

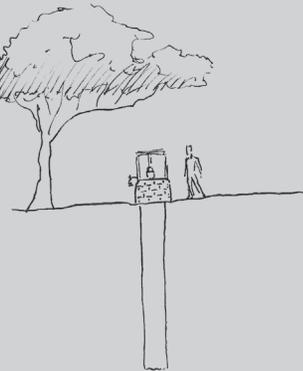
$$E_p = m.g.h = P . h ,$$

que é exatamente igual ao trabalho necessário para deslocá-lo *verticalmente* de uma altura  $h$ . Mas espere! De uma altura  $h$  medida a partir de onde?



Para calcularmos a energia potencial, precisamos de um *ponto de referência* no qual, *por definição*, a energia potencial é nula. Para cada tipo de energia potencial existe um ponto de referência (zero de energia) mais adequado. No caso da energia potencial gravitacional, esse ponto é a superfície da Terra. Afinal, do chão ninguém passa, não é mesmo? Então, um objeto qualquer colocado na superfície da terra tem energia potencial gravitacional nula, *por definição*.

É evidente que esse ponto de referência pode ser alterado conforme a necessidade. Se você cavar um buraco na superfície da Terra, um objeto qualquer colocado no topo do buraco terá uma energia potencial não nula em relação ao seu fundo, tomado como *referência*.



Um objeto pode ter mais de uma forma de energia, e a quantidade de cada uma delas pode ser modificada de maneira independente ou não. Por exemplo, um avião voando possui energia cinética e potencial (gravitacional). Se o piloto acelerar o avião, mas o mantiver à mesma altura do solo, a energia cinética aumentará, mas a potencial continuará a mesma. Por outro lado, se o piloto variar a altura do avião mantendo sua velocidade constante, a energia potencial variará, mas a cinética permanecerá constante.



### ATIVIDADE

3. Embora essa discussão sobre a variação de energia cinética e potencial do avião esteja qualitativamente correta, mesmo que o piloto mantenha a velocidade e altura constantes, as energias cinética e potencial variarão durante toda a viagem. Por quê?

---



---



---



---

### RESPOSTA COMENTADA

Porque o combustível (que é parte da massa do avião) está sendo consumido continuamente durante o vôo. Dessa forma, tanto a energia cinética quanto a potencial gravitacional variarão durante toda a viagem.

Vejam agora um outro exemplo em que as energias cinética e potencial de um objeto não podem variar independentemente. Pegue uma bola de futebol, de massa  $m$  e peso  $mg$ , e chute-a para cima. Ao receber sua energia (chute), a bola adquire energia cinética ( $\frac{1}{2}mv^2$ ) e começa a subir. Porém, à medida que se afasta do solo, ela começa a ter também uma certa energia potencial ( $mgh$ ). Mas veja que, após o chute inicial, nenhuma outra energia foi fornecida à bola. Portanto, o aparecimento de energia potencial só pode se dar às custas da diminuição da outra forma de energia que a bola possui, ou seja, da sua energia cinética.

Mas a energia cinética só pode diminuir se a velocidade da bola diminuir, já que sua massa é constante. E quanto mais sobe a bola, mais energia potencial ela adquire e, conseqüentemente, menos energia cinética ela terá. Isso está de acordo com o que você observa?

É claro que, tanto na subida quanto na descida, a bola encontra no seu caminho moléculas de ar, que têm de ser deslocadas para que a bola ocupe aquele espaço. Para deslocá-las, a bola cede parte de sua energia para as moléculas de ar que encontra em seu caminho. Entretanto, esta quantidade de energia é tão pequena, quando comparada com as energias cinética e potencial da bola, que podemos desprezá-la. De uma maneira mais simplificada, dizemos que a bola perde parte de sua energia por *atrito* com o ar.



#### ATIVIDADE

4. Se  $E_0$  é a energia inicialmente transferida à bola, qual a altura máxima que ela atinge ao ser chutada? Com que velocidade ela atinge o chão na volta? Lembre-se de que a energia total tem que ser conservada! Despreze o atrito com o ar.

---



---



---



---



---

#### RESPOSTA COMENTADA

Se desprezarmos o atrito ou "arraste" causado pelo ar, vemos que a energia total ( $E_T$ ) tem de ser constante. Na verdade ela é a soma da energia cinética ( $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ ) mais a energia potencial ( $E_p = mgh$ ). Ao nos prepararmos para chutar a bola, ela está parada

( $v = 0$ ), significando que  $E_c = 0$ . Ao chutarmos a bola, ela adquire energia cinética  $E_c = \frac{1}{2} mv^2$ , mas a energia potencial zero ainda é zero ( $E_p = 0$ ). A energia total nesse instante é então  $E_T = E_c + E_p = \frac{1}{2} mv^2 + 0 = \frac{1}{2} mv^2$ . Ao atingir uma determinada altura, a bola pára, por um instante ( $v = 0$ ), e começa a cair. Nesse instante, a bola atingiu seu ponto mais alto (altura  $h$ ), com  $E_p = m.g.h = P . h$ . Como a energia total sempre se conserva, no momento em que a bola pára, a sua energia cinética é zero, e  $E_T = E_c + E_p = 0 + m.g.h = m.g.h$ . Se no instante do chute a energia total era  $\frac{1}{2} mv^2$ , essa terá de ser igual à energia total da bola na sua altura máxima. Assim,

$$\frac{1}{2} mv^2 = m.g.h$$

Voce pode verificar então que a altura máxima que a bola chega é de  $h = v^2/2g$ .

## ENERGIA TÉRMICA

Existe uma outra forma de energia que comumente “aparece” quando um trabalho é realizado. Você já tentou partir um pedaço de arame? Fino, é claro. Essa é uma experiência simples que você pode fazer de pelo menos duas maneiras. Uma possibilidade seria utilizando um alicate com lâmina de corte (Figura 5.1).

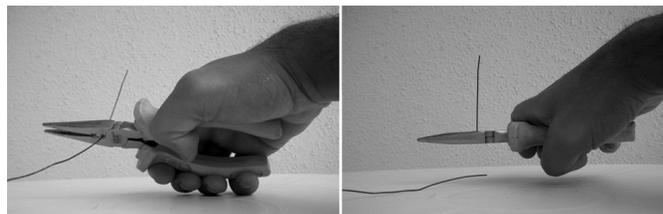
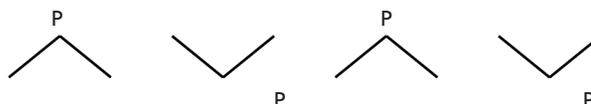


Foto: Pierre Mothé Esteves

Figura 5.1: Cortando um arame com um alicate.

Nesse processo, sua energia química será transferida ao arame, por meio do alicate, para quebrar as ligações químicas presentes naquele ponto do arame. Imediatamente após o corte, toque nas duas pontas onde o arame foi cortado e verifique se elas estão mais quentes do que o resto do arame. Agora pegue um outro pedaço do mesmo arame e tente quebrá-lo flexionando-o, para cima e para baixo, em torno de um mesmo ponto P, como mostrado na figura que se segue.



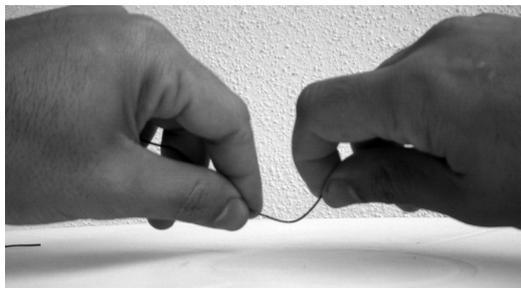


Foto: Pierre Mothé Esteves

Figura 5.2: Quebrando um arame por flexão.

Após um certo número de flexões, você acabará partindo o arame. Só que, nesse caso, ao contrário da experiência anterior, o arame ficará mais quente do que estava inicialmente. Ou seja, parte da energia que transferimos ao arame foi usada para aquecê-lo. Em outras palavras, parte da energia que transferimos ao arame foi transformada *em calor*. Mas, lembre-se de que energia não pode ser criada nem destruída, *pois tem de ser conservada*. Energia só pode ser transformada em energia! Logo, se parte da energia que transferimos “apareceu” sob a forma de calor, não temos alternativa senão considerarmos que calor é uma *forma de energia*, também chamada *energia térmica*.

Agora vejamos uma coisa extremamente curiosa. Nas duas experiências realizadas, o produto final é o mesmo: o arame partido. Entretanto, dependendo do processo que utilizamos para cortá-lo, há ou não “aparecimento” de energia térmica. Na verdade, mesmo na experiência com o alicate, as pontas onde o arame foi cortado estarão a uma temperatura ligeiramente maior do que a do resto do arame. Porém, essa diferença será tão pequena que precisaríamos de um termômetro altamente sensível para percebê-la.

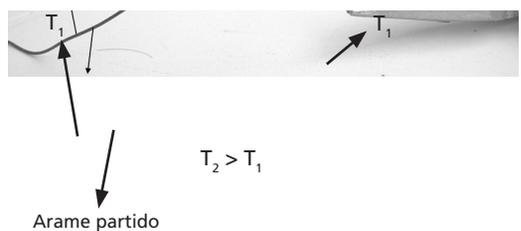


Foto: Pierre Mothé Esteves

Figura 5.3: Temperaturas diferentes em pontos diferentes do arame partido “na mão”.

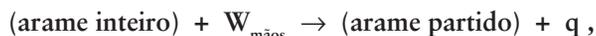
! Dependendo do processo utilizado para realizar o trabalho de partir o arame, parte da energia transferida pode ser convertida em energia térmica.

Podemos representar essas duas experiências da mesma forma que representamos uma reação química:

Quebra com o alicate:



Quebra manual:



onde  $W$  representa o trabalho realizado, em cada caso, para partir o arame, e  $q$  é a quantidade de energia convertida em energia térmica. Comumente nos referimos a  $q$  como calor “gerado”. Bem, podemos até continuar a usar esse termo desde que esteja claro para você que “gerado” não pode ser confundido com criado, porque energia não se cria nem se destrói.

A maioria dos processos químicos ocorre com liberação ou absorção de energia térmica. Por exemplo, as reações de combustão “produzem”, em geral, grande quantidade de calor. Por essa razão, será de fundamental importância estabelecer uma maneira de medir e/ou calcular a quantidade de calor envolvida em um processo químico. Mas antes disso, vamos falar um pouco mais sobre essa forma de energia.

Há algumas coisas curiosas com relação a essa forma de energia, quer ver? Bem, imagine uma bola descendo em um trilho, como mostrado na figura a seguir.

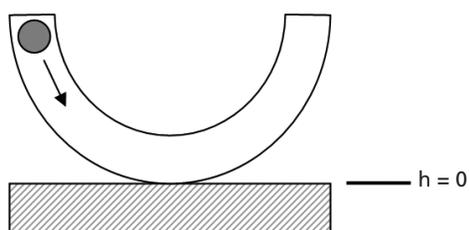


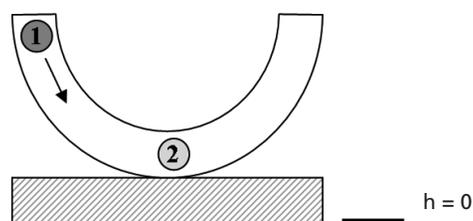
Figura 5.4: Bola descendo em um trilho.

Você já sabe que a bola pode ficar passeando de um lado para o outro do trilho por conta de transformações contínuas de energia cinética em potencial e vice-versa. Vamos agora colocar uma outra bola no trilho, parada, na posição de energia potencial zero (Figura 5.5). O que acontecerá se soltarmos a bola 1?

Ela descera o trilho e se chocará com a bola 2. Durante o choque haverá transferência de energia da bola 1 para a bola 2, e esta começará a subir pelo ramo da direita. Se a transferência de energia for completa, a bola 1, após a colisão, ficará parada na mesma posição onde se encontrava a bola 2. Esta, por sua vez, ao atingir a altura máxima no ramo da direita, começará a descer e irá se chocar novamente com a bola 1.

Nesse choque, ela poderá devolver à bola 1 toda ou parte da energia que recebeu dela, no momento do primeiro choque.

Se não fosse o atrito com o trilho (e com o ar), as duas bolas



**Figura 5.5:** Bola descendo em um trilho e colidindo com outra bola.

poderiam ficar trocando energia para sempre. E, se elas colidissem em qualquer ponto do trilho que não fosse o ponto correspondente a  $h = 0$ , elas estariam trocando, na colisão, energia cinética e potencial continuamente (lembre-se de que só quando  $h \neq 0$  as bolas terão energia potencial). Em resumo, podemos passar energia cinética e/ou potencial da bola 1 para a 2 e vice-versa.

Veja um vídeo que ilustra essa experiência no endereço:  
<http://www.youtube.com/watch?v=vtj6Th6wb8g>

Agora imagine que você tenha realizado essa experiência em pleno verão, no Rio de Janeiro, em um dia em que a temperatura for de  $35^{\circ}\text{C}$ . Provavelmente as bolas estariam a essa temperatura ou próxima dela. E se você fizesse essa mesma experiência em Friburgo, que é bem mais fresco do que o Rio, o resultado seria diferente? Acho que você concordará comigo que o resultado seria o mesmo, isto é, pouco importa a temperatura em que as bolas estejam, elas vão continuamente trocar energias cinética e potencial.

Mais uma experiência? Vamos imaginar que uma das bolas esteja a 15°C e a outra a 30°C. Você acha que o fato de elas estarem em temperaturas diferentes vai impedir que elas troquem energias cinética e potencial? Certamente não. E essa troca continuará a se dar em qualquer direção: da bola 1 para a bola 2 ou vice-versa, independentemente de qual delas tiver temperatura maior ou menor.

Outra observação importante: tanto a transferência de energia da bola 1 para a bola 2 quanto da 2 para a 1 é acompanhada da realização de um trabalho. Claro! A bola 2 estava inicialmente parada e foi colocada em movimento pela ação de uma força exercida pela bola 1. Na segunda colisão, será a bola 2 a exercer uma força sobre a bola 1. Portanto, podemos dizer que *transferências de energia cinética e/ou potencial se fazem por meio da realização de um trabalho*.

Mas, afinal, o que isso tudo tem a ver com energia térmica? Pois bem, contrariamente às outras formas de energia, energia térmica só pode ser transferida de um sistema para outro se eles *estiverem em temperaturas diferentes!* E tem mais: energia térmica só é transferida espontaneamente de um sistema mais quente (temperatura maior) para um mais frio (temperatura menor).

Estas são experiências bastante simples de se fazer. Pegue um copo com água quente (sistema 1) e coloque-o junto a outro contendo água fria (sistema 2). Você já sabe o que vai acontecer, não é? Sem que façamos nada sobre os sistemas (ou seja, espontaneamente), a água quente vai esfriando, e a fria vai esquentando, como resultado da transferência de energia térmica de um sistema para outro. Você pode repetir essa experiência quantas vezes quiser e nunca verá energia térmica sendo *espontaneamente* transferida da água fria para a quente.

Portanto, contrariamente ao caso das bolas do exemplo anterior, em que a energia pôde ser transferida espontaneamente da bola 1 para a 2 ou vice-versa, a energia térmica só flui espontaneamente de um sistema mais quente para um mais frio.

Se esperarmos tempo suficiente, veremos que chegará uma hora em que a temperatura da água nos dois copos ficará igual. A partir desse ponto, podemos esperar a vida inteira, mas não observaremos mais nenhuma transferência espontânea de energia térmica entre os dois sistemas. Como a energia térmica só pode ser transferida espontaneamente de um sistema mais quente para um mais frio, quando os dois tiverem

a mesma temperatura, não haverá mais transferência. Essa situação é completamente diferente do caso das bolas. Na verdade, aquelas bolas poderiam ficar eternamente e espontaneamente trocando energia, se não fosse pelo atrito delas com o trilho e com o ar. E isto independentemente da temperatura em que elas se encontrarem.

Agora um outro ponto. Durante a transferência de energia da água quente para a água fria, você acha que foi realizado algum trabalho? Ou seja, você acha que o copo com água quente exerceu algum tipo de força sobre a água fria e houve algum tipo de deslocamento dos copos? Ou de água? Claro que não. Portanto, a energia térmica foi transferida sem que *nenhum trabalho tivesse sido executado*. Isso novamente difere do caso das bolas, onde a transferência de energia se fez por meio da realização de trabalho.

Temos agora um pequeno problema, não é mesmo? Começamos por definir energia como a *capacidade de executar trabalho*, e definimos trabalho pela expressão:

$$W = \vec{F} \cdot \vec{d}$$

Além disso, vimos que as energias cinética e potencial são transferidas de um sistema para outro por meio da realização de trabalho. Porém, calor (ou energia térmica) é também energia, mas que pode ser transferida sem a realização de trabalho. Isso parece complicado? Nem tanto, desde que nós redefinamos trabalho e calor da seguinte maneira:



Trabalho é a energia transmitida de um sistema a outro sob a forma de energia cinética e/ou potencial. A quantidade de energia transmitida é dada por:

$$\Delta E = W = \vec{F}_s \cdot \vec{d}$$

Calor, ou energia térmica, é a energia transferida de um sistema a outro, devido à diferença de temperatura entre eles e sem realização de trabalho.

Pronto, resolvido o problema! Então, um sistema pode transferir energia a outro sob a forma de calor ou por meio da realização de um trabalho. Tudo perfeito, exceto um pequeno problema. Veja só: se você quiser determinar a quantidade de energia transferida de um sistema para

outro sob a forma de trabalho, basta usar a expressão  $\Delta E = W = \vec{F}_s \cdot \vec{d}$ , que define trabalho. Mas como calcular a quantidade de calor,  $q$ , transferida de um sistema para outro?

Veremos isso em seguida, mas, antes, temos que introduzir mais um conceito importante.

## ENERGIA INTERNA

Até agora toda a nossa discussão sobre energia e trabalho foi feita usando *objetos macroscópicos*, como uma televisão, um pedaço de arame, uma bola de futebol etc. Mas você sabe que todos os objetos macroscópicos são feitos de átomos e/ou moléculas, não é? Vamos então olhar essa questão da energia sob o ponto de vista *microscópico*.

Imagine um copo contendo água, apoiado sobre a superfície da Terra. Quanto vale sua energia potencial gravitacional? Zero, não é? E a cinética? Também, porque o copo está parado. Portanto, do ponto de vista macroscópico, o sistema copo d'água tem *energia zero*. Você está de acordo com isso?

Ora, naquele copo temos uma infinidade de moléculas de água em constante movimento. Portanto, elas têm *energia cinética*. Por outro lado, cada molécula de água está interagindo com todas as suas vizinhas, e essa interação envolve certa quantidade de energia que depende da posição relativa das moléculas. Logo, elas também têm *energia potencial*. Além disso, existe certa quantidade de energia associada com as ligações químicas em cada molécula e também com as vibrações e rotações das moléculas. A soma de todas essas formas de energia associadas às moléculas de água é chamada de *energia interna*. É claro que o copo também tem sua energia interna, mas vamos fixar nossa atenção na água.

Agora, com cuidado, vamos aquecer ligeiramente a água. Olhando-o como um objeto macroscópico, o copo d'água continua parado e apoiado no solo e sua energia não se alterou e continua igual a zero. Por outro lado, ao aquecermos o líquido, estamos transferindo energia para a água. Essa energia absorvida pela água causa aumento na velocidade das moléculas (aumento da energia cinética) e maior contato entre elas (aumento da energia potencial). Além disso, a energia absorvida pode também aumentar a vibração e/ou a rotação das moléculas. Em

conclusão, a energia transferida ao líquido por aquecimento causa aumento de sua *energia interna*. Ou seja, a energia que “gastamos” para aquecer a água foi transformada em energia interna da água.

Esse conceito de energia interna é extremamente importante, porque na maioria dos fenômenos químicos de interesse é a energia interna que varia, como veremos mais à frente. É evidente que a energia interna de *um sistema* só pode variar se ele receber ou ceder energia a *outro sistema*. Por exemplo, quando agitamos a água (um sistema) com uma colher, aumentamos sua energia interna, mas diminuimos a energia interna do nosso corpo (o outro sistema). Energia pode ser transferida de um sistema a outro sob a forma de trabalho e/ou calor (energia térmica), mas nesse processo de transferência a energia total *tem de ser conservada*.

Será que podemos estabelecer uma relação entre a variação de energia interna de um sistema que sofre transformação e as quantidades de calor e de trabalho envolvidas no processo? É claro que sim! Basta usar a *lei de conservação de energia*.

Voltemos ao exemplo do arame que você já viu nesta aula sofrendo uma transformação, ou seja, sendo partido. Chamemos de  $U_i$  e  $U_p$  as energias internas do arame inteiro e partido. Quanto valem  $U_i$  e  $U_p$ ? Não sabemos, mas isso pouco importa uma vez que só podemos medir e/ou calcular variações de energia. Na primeira experiência (**Figura 5.1**), o arame recebeu uma quantidade  $W_I$  de trabalho e se partiu. Logo, pela lei de conservação de energia:

$$U_i + W_I = U_p$$

ou

$$(\Delta U)_I = U_p - U_i = W_I,$$

ou seja, a variação de energia interna do sistema (arame) é exatamente igual ao trabalho cedido pelo nosso corpo. Na segunda experiência (**Figura 5.2**) teríamos:

$$U_i + W_{II} = U_p + q$$

ou

$$(\Delta U)_{II} = U_p - U_i = W_{II} - q$$

Agora veja o seguinte. Tanto na primeira experiência quanto na segunda, o sistema inicial é o mesmo: arame inteiro e sua energia interna  $U_i$ . Se, na segunda experiência, esperarmos os dois pedaços de arame esfriarem, a energia interna deles será a mesma dos dois pedaços de arame obtidos na primeira experiência, ou seja,  $U_p$ .

$$\text{Portanto: } (\Delta U)_I = (\Delta U)_{II}$$

Mas, para que tenhamos  $(\Delta U)_I = (\Delta U)_{II}$ ,  $W_{II}$  terá que ser maior do que  $W_I$ . Isso lhe parece razoável? Pense um pouco.



Para partir o arame, temos de fornecer uma quantidade de energia necessária para quebrar as ligações químicas presentes naquela parte do sistema. E essa quantidade de energia é a mesma, independentemente do processo usado para transferi-la ao arame.

Entretanto, no segundo caso, além de quebrar o arame, houve “aparecimento” de calor. Logo a energia cedida na segunda experiência tem de ser maior, isto é,  $W_{II} > W_I$ . Portanto, para produzir o mesmo efeito, quebrar o arame, gastamos mais energia na segunda experiência.

## CALORIMETRIA

Já sabemos como calcular a quantidade de energia trocada entre dois sistemas sob a forma de trabalho. Vejamos, agora, como calcular a quantidade de energia transferida de um objeto a outro sob a forma de calor. Mas, antes disso, será importante distinguir claramente os conceitos de *calor e temperatura*.

No nosso dia-a-dia, costumamos tratar calor e temperatura como conceitos equivalentes. Assim, em um dia quente é comum dizermos que “está fazendo calor”. Ou, se tomamos muito sol, e a temperatura do nosso corpo aumenta, dizemos que “estamos com muito calor”.

Naturalmente associamos calor a uma temperatura alta e frio a uma temperatura baixa. Mas agora você já sabe que calor é uma *forma de energia* que é transferida de um objeto a outro, desde que eles estejam em temperaturas diferentes.

Todos os corpos, vivos ou inanimados, possuem armazenada uma certa quantidade de energia que pode ser transferida a outros. O processo de transferência se faz pela execução de um trabalho, sob a forma de calor (caso haja diferença de temperatura) ou por ambos os meios. Não

possuímos uma certa quantidade de trabalho ou de calor armazenada no nosso corpo. *O que temos armazenado é energia.* Trabalho e calor só “aparecem” no processo de *transferência de energia*. E, dependendo de como essa transferência é feita, as quantidades de trabalho e de calor transferidas podem variar. Lembre-se da experiência da quebra do arame. Portanto, trabalho e calor representam energia *em trânsito*.

E temperatura? A temperatura é uma propriedade do objeto e serve para indicar quão quente ou frio ele se encontra. Assim, enquanto podemos sem problemas dizer que um determinado objeto está à temperatura de 30°C, não há o menor sentido dizer que ele está com *tanto de calor ou de trabalho*. Em conclusão, calor e temperatura são coisas *bastante diferentes*. Mais adiante voltaremos a examinar o conceito de temperatura, sob o ponto de vista microscópico.

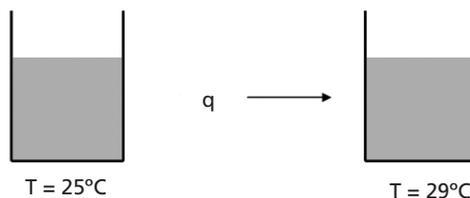
Bem, voltemos ao problema de como medir a quantidade de energia transferida sob a forma de calor. Você sabe medir a temperatura de um objeto, não é? É fácil, basta usar um termômetro. Tem mais uma coisa que você sabe: quando fornecemos calor (energia térmica) a um objeto, sua *temperatura*, em geral, *aumenta*; quando *retiramos calor* de um objeto, a sua *temperatura*, em geral, *diminui*.



Nem sempre quando fornecemos calor a temperatura de um objeto aumenta. Um bloco de gelo que você tirou do *freezer*, por exemplo, quando recebe calor, muda sua temperatura de cerca de -25 °C para 0 °C continuamente. Entretanto, quando a primeira gota de água líquida é formada em cima desse, na temperatura 0 °C, todo o calor que é dado ao bloco de gelo é usado para fundir o gelo, sendo que a temperatura fica constante em 0°C durante todo o tempo. Quando todo o gelo derrete, a água continua a aquecer continuamente até 100 °C, que é a temperatura de ebulição (fervura) da água. Nesse ponto, novamente a temperatura fica constante, mesmo com fluxo contínuo de calor para o objeto, até que toda a água vire gás. Ou seja, durante as transições de fase (fusão, ebulição etc.) a temperatura fica constante, mesmo que o sistema receba continuamente calor.

Ora, quem sabe poderíamos arrumar uma maneira de medir a quantidade de calor absorvida ou retirada de um objeto medindo a variação da sua temperatura?

Vamos inicialmente imaginar um conjunto de experiências e em seguida discutiremos como realizá-las. Imaginemos um copo contendo 10 gramas de água, inicialmente a 25°C. Agora vamos fornecer uma quantidade de calor conhecida e igual a  $q$ . Não importa, no momento, como essa transferência de calor é feita.



**Figura 5.6:** Aquecimento da água de 25°C para 29°C pelo fornecimento de calor ( $q$ ).

Após a transferência de energia, a temperatura da água sobe para 29°C. Ou seja, a absorção da quantidade  $q$  de calor provocou um aumento de 4°C:

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} = 29 - 25 = 4^{\circ}\text{C}$$

Vamos repetir a experiência anterior aumentando a massa de água no copo para, digamos, 15 gramas. Se após a transferência da *mesma quantidade de calor*  $q$  medirmos a temperatura da água, encontraremos uma temperatura *menor* do que 29°C. A conclusão que podemos tirar dessas duas experiências é que a variação de temperatura da água, causada pela absorção de uma certa quantidade de calor, depende da massa de água usada na experiência.

Essas duas experiências podem ser repetidas para qualquer outra substância, e o resultado será semelhante.



A variação de temperatura de uma substância qualquer, causada pela absorção de calor, depende da massa da substância.

Em um segundo conjunto de experiências, vamos usar álcool (etanol) no lugar de água. Usando a mesma massa (10g) e supondo a mesma temperatura inicial (25°C), ao transferirmos a mesma quantidade de calor  $q$  vamos observar uma variação de temperatura praticamente duas vezes maior do que no caso da água! A temperatura final estará por volta de 33°C, ou seja, uma variação,  $\Delta T$ , de 8°C:

$$\Delta T_{\text{etanol}} \approx 2 \times \Delta T_{\text{água}}$$

Pode parecer estranho, mas é exatamente isso que acontece.

Bem, o resultado dessa experiência nos leva a uma segunda conclusão:



A variação de temperatura de uma substância qualquer, causada pela absorção de uma certa quantidade de calor, depende não só da massa da substância mas também da sua natureza.

Se fizermos uma série de medidas com diferentes substâncias e diferentes massas, vamos achar uma relação matemática bastante simples entre a quantidade de calor ( $q$ ) absorvida ou cedida pela substância, sua massa ( $m$ ) e sua variação de temperatura ( $\Delta T$ ):

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot (T_f - T_i) \quad \text{ou} \quad \Delta T = \frac{q}{mc} \quad (5.4)$$

Nessa equação,  $c$  é uma propriedade da substância (lembre-se de que  $\Delta T$  depende da natureza da substância), chamada de *capacidade calorífica*. Cada substância tem um valor próprio de  $c$ . Por isso que, mesmo usando massas iguais de duas substâncias e fornecendo a elas a mesma quantidade de calor, observamos diferentes variações de temperatura.

Muito bem, já temos uma relação que nos permite calcular a quantidade de calor recebida ou cedida por uma substância. O problema é que para usá-la precisamos conhecer a sua *capacidade calorífica*. Podemos medi-la usando-se um *calorímetro*. A idéia é simples. Vamos partir de uma massa conhecida  $m$  da substância para a qual desejamos medir a capacidade calorífica e fornecer a essa massa  $m$  uma quantidade de calor conhecida,  $q$ . Isso feito, vamos medir a variação de temperatura,  $\Delta T$ , causada pela absorção de calor.

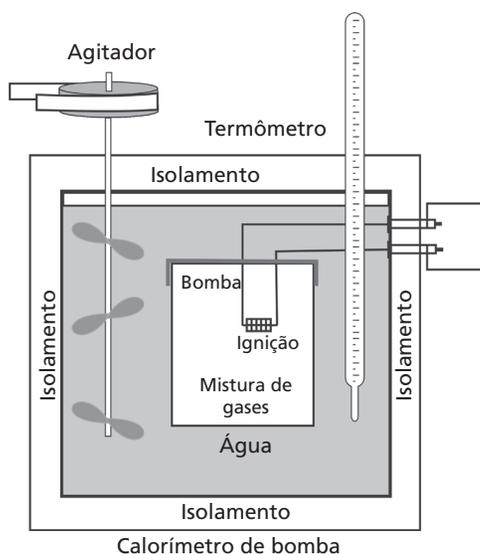
A capacidade calorífica pode ser calculada pela expressão:

$$c = \frac{q}{m\Delta T} \quad (5.5)$$

Na prática temos alguns problemas. Como saber exatamente a quantidade de calor  $q$  fornecida à substância? Como garantir que essa quantidade de calor foi integralmente absorvida pela substância? Afinal, ela não está isolada do resto do mundo. Por exemplo, se quisermos medir  $c$  da água no estado líquido, teremos de colocá-la em um recipiente.

E esse recipiente também pode absorver parte do calor. Para medir a variação de temperatura, temos que colocar um termômetro dentro da água, e o material de que é feito o termômetro também vai absorver parte do calor.

Bem, não há como nos livrarmos do termômetro nem do recipiente que contém a água. Eles são parte do processo de medida, assim como a fonte que cede a quantidade de calor,  $q$ , sobre a qual ainda não falamos. Vamos então considerar o recipiente, o termômetro e a fonte como parte do equipamento de medida. Esse equipamento, chamado *calorímetro*, é mostrado na **Figura 5.7**.



**Figura 5.7:** Esquema de um calorímetro.



Para ver um experimento com um calorímetro, veja o vídeo mostrado no endereço <http://www.youtube.com/watch?v=y4hJAxVAltk>

Para garantir que não haja transmissão de calor para o exterior do calorímetro, ele precisa ser *termicamente isolado*. Isso não chega a ser difícil. A garrafa térmica, do nosso uso diário, é um exemplo de um sistema termicamente isolado. Claro que não existe isolamento térmico perfeito e, após algumas horas, o café colocado em uma garrafa térmica acaba esfriando, mesmo que ela não seja aberta. Entretanto, as medidas de capacidade calorífica realizadas no equipamento mostrado na **Figura 5.7** podem ser feitas em tempos relativamente curtos, de modo a garantir que durante a medida o sistema permaneceu isolado termicamente.

O problema de determinar quanto da quantidade de calor  $q$  foi absorvida pela substância colocada no interior do calorímetro, pode ser resolvido por meio da determinação do que se chama **EQUIVALENTE EM ÁGUA** do calorímetro.

Só nos falta agora arrumar uma maneira de ceder à substância uma quantidade de calor  $q$  bem conhecida. Quando estudarmos eletricidade, você verá que, se passarmos uma corrente elétrica de intensidade  $I$  por uma resistência de valor  $R$  durante um tempo  $t$ , será “produzida” uma quantidade de calor dada por:

$$q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (5.6)$$

Temos agora tudo pronto para medir essa importante propriedade de uma substância determinada: a sua capacidade calorífica. Comumente utilizamos os valores da *capacidade calorífica específica*, que é igual à capacidade calorífica dividida pela massa da substância usada na medida ( $c_s = c / m$ ), ou a *capacidade calorífica molar*, definida como  $C_m = c / n$ , onde  $n$  é o número de moles contidos na massa  $m$ . Da equação de definição (5.5), vemos que as unidades de  $c_s$  e  $C_m$  no SI são, respectivamente, J/g K e J/mol K.

## CAPACIDADE CALORÍFICA

Você realmente achou estranho o fato de a capacidade calorífica da água e do etanol serem diferentes? Mas se as moléculas de água e de etanol são diferentes, não deveríamos esperar propriedades diferentes? Claro que sim! Portanto, não há o que estranhar.

Mas talvez o que lhe perturbe é o fato de, ao tomarmos uma mesma massa de água e de álcool, numa mesma temperatura inicial e fornecermos a ambas uma mesma quantidade de calor,  $q$ , as temperaturas finais da água e do álcool serem diferentes. Bem, do ponto de vista matemático, se olharmos para a equação (5.4), esse resultado seria esperado, já que as capacidades caloríficas são diferentes. Mas uma explicação puramente matemática não nos esclarece o que realmente está acontecendo físico-quimicamente.

Vamos examinar essa questão em mais detalhe. Na Aula 18, da disciplina de Química I, estudamos como os átomos e moléculas se movimentam quando temos uma substância no estado gasoso, líquido ou sólido. Caso você não se lembre, sugiro uma releitura daquela aula.

### EQUIVALENTE EM ÁGUA

Equivalente em água de um corpo é a massa de água que, trocando a mesma quantidade de calor que esse corpo, sofre a mesma variação de temperatura.

Sendo o calor específico da água, 1 cal/g °C, decorre que o equivalente em água de um corpo é numericamente igual à sua capacidade térmica.

Se um corpo tem capacidade térmica igual a 30 cal/°C, o seu equivalente em água é 30g.

Isso significa que o corpo, em questão, ou os 30g de água, ao receberem a mesma quantidade de calor, sofrem a mesma variação de temperatura.

Se nos limitarmos à equação (5.4), podemos definir capacidade calorífica, específica ou molar, de uma substância, como sendo a quantidade de energia necessária para elevar de  $1^\circ$  ( $\Delta T = 1$ ) uma massa de 1g (específica) ou de 1 mol (molar) da substância. Esta é a definição que você normalmente encontra nos livros. Entretanto, se examinarmos esse problema sob o ponto de vista microscópico, vamos concluir que a *capacidade calorífica* de uma substância é, na verdade, uma medida da *capacidade de armazenar energia térmica* a ela fornecida.

Um gás monoatômico só possui energia cinética de translação e energia eletrônica ( $E_{el}$ ). Assim, ao fornecermos energia térmica (calor) a um gás monoatômico, ela só poderá ser armazenada sob as formas de energia cinética e eletrônica dos átomos. Entretanto, sabemos que os níveis eletrônicos de um átomo são quantizados e com energias bem diferentes ( $\Delta E_{el}$  grande), ao contrário dos níveis de energia de translação. Dessa forma, enquanto que qualquer quantidade de calor fornecida ao átomo, por menor que seja, pode sempre ser transformada em energia cinética, é praticamente impossível transformar essa energia térmica *diretamente* em energia eletrônica do átomo. Além de precisarmos de uma grande quantidade de energia térmica, ela teria que ser integralmente absorvida por um dos elétrons do átomo, para provocar a excitação eletrônica, o que é praticamente impossível de ser realizado.

Portanto, ao aquecermos um gás monoatômico, sua energia interna aumenta em decorrência do aumento da energia cinética translacional dos átomos do gás. Em outras palavras, o aumento da energia interna se traduz em termos de um aumento da velocidade dos átomos.



#### **ATIVIDADE**

##### **5. Capacidade calorífica de gases monoatômicos**

Se um gás monoatômico só pode armazenar a energia térmica a ele fornecida sob a forma de energia cinética de translação, e sabendo que os níveis de energia translacional não são quantizados, seria correto dizer que todos os gases monoatômicos têm a mesma capacidade calorífica?

---

---

---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

O primeiro ponto a observar é que não temos como medir a capacidade calorífica de somente um átomo do gás. Podemos até calculá-la, mas não medi-la. Se usarmos na experiência uma mesma massa  $m$ , por exemplo, de hélio e neônio, como suas massas atômicas são diferentes, teremos um número muito maior de átomos de hélio do que de neônio na massa  $m$ . Assim, a amostra de hélio terá capacidade de absorver uma maior quantidade de energia térmica, por unidade de massa, do que a de neônio. Entretanto, se fizermos as medidas usando 1 mol de cada gás, as amostras conterão o mesmo número de átomos, igual ao número de Avogadro. Nesse caso, as duas amostras terão praticamente a mesma capacidade de absorver energia térmica. Concluindo, podemos prever que hélio e neônio devem ter diferentes capacidades caloríficas específicas, mas capacidades caloríficas molares muito parecidas.

Os valores experimentais, a 25°C, são:

	$c_s$ (J/g K)	$C_m$ (J/mol K)
He	5,1932	20.7862
Ne	1,0301	20.7862

Esses resultados estão de acordo com as nossas previsões. Como em 1 mol de cada gás temos o mesmo número de átomos, os resultados mostram que as capacidades caloríficas atômicas são iguais.

Por outro lado, as moléculas de um gás diatômico possuem energia cinética de translação, rotação e de vibração além, é claro, de energia eletrônica. Assim, ao aquecermos um gás diatômico, a energia térmica fornecida pode ser transformada em energia cinética de translação, rotação e de vibração de suas moléculas. Ou seja, um gás diatômico pode armazenar energia de diferentes maneiras, ao contrário de um gás monoatômico.

Bem, sabemos que, assim como os níveis eletrônicos, os níveis de energia rotacionais e vibracionais de uma molécula diatômica são também quantizados. Entretanto, o espaçamento entre eles é, em geral, bem menor do que entre os níveis de energia eletrônica. Portanto, é bem mais fácil transformar energia cinética translacional em rotacional e/ou vibracional, quando da colisão entre duas moléculas diatômicas.

Em conclusão, um gás diatômico tem uma capacidade maior de armazenar energia interna do que um gás monoatômico.



**ATIVIDADE**

**6. Capacidade calorífica de gases diatômicos**

Que previsão qualitativa você poderia fazer com relação às capacidades caloríficas específicas e molares dos seguintes gases diatômicos:  $H_2$ ,  $N_2$  e  $O_2$ ?

---



---



---



---



---



---



---



---

**RESPOSTA COMENTADA**

Os três gases, por serem todos diatômicos, dispõem, em princípio, das mesmas maneiras de armazenar energia. Entretanto, suas massas atômicas são diferentes, e em uma mesma massa  $m$  de amostra teremos:  $N(H_2) \gg N(N_2) > N(O_2)$ , onde  $N$  é o número de moléculas e o símbolo  $\gg$  significa “muito maior do que”. Portanto, podemos esperar  $c_s(H_2) \gg c_s(N_2) > c_s(O_2)$ . Por outro lado, as capacidades caloríficas molares deverão ser parecidas. Os valores experimentais, a  $25^\circ C$ , são:

	$c_s$ (J/g K)	$C_m$ (J/mol K)
$H_2$	14.30	28.824
$N_2$	1.040	29.125
$O_2$	0.918	29.355

Repare que as capacidades caloríficas molares são maiores do que as dos gases monoatômicos, como esperado. Porém, as capacidades caloríficas moleculares são diferentes. Você conseguiria explicar essas pequenas diferenças entre as capacidades caloríficas molares?

Para um gás diatômico, a possibilidade de armazenar a energia fornecida sob a forma de energia eletrônica também sofre as mesmas restrições que um gás monoatômico. Assim, é praticamente impossível transformar energia térmica *diretamente* em energia eletrônica em um gás diatômico.

Entretanto, algumas poucas moléculas diatômicas (NO, por exemplo) têm estados eletronicamente excitados bem próximos do estado fundamental. Nesses casos, poderemos ter conversão de energia cinética de translação em energia eletrônica, quando de uma colisão entre duas moléculas do gás. Esse é um processo indireto, em que a energia térmica, inicialmente transformada em energia cinética, acaba sendo convertida em energia eletrônica. Repare, que embora possível, para que esse processo ocorra, a energia transferida de uma molécula para outra tem de ser igual à diferença de energia dos dois estados eletrônicos envolvidos. Portanto, embora possível, esse processo deve ser pouco eficiente.

O que deveríamos esperar para um gás poliatômico? Bem, à medida que aumentamos o número de átomos da molécula aumentamos também o número de *graus de liberdade de vibração*, ou seja, o número de diferentes maneiras que a molécula pode vibrar e cada um desses modos pode armazenar energia. Além disso, algumas moléculas de gases poliatômicos poderão armazenar energia em modos internos de rotação, como, por exemplo, as moléculas de etano e de butano, estudadas na Aula 3. Portanto, à medida que aumentamos o número de átomos da molécula sua capacidade calorífica deve aumentar.

Na **Tabela 5.1**, listamos o valor da capacidade calorífica de alguns gases poliatômicos a 25°C. Note que agora uma discussão, mesmo que qualitativa, não seria tão simples de se fazer porquanto os níveis de energia vibracional e rotacional e, por conseguinte, a quantidade de energia que pode ser armazenada nesses modos pode diferir bastante, de molécula para molécula. Além disso, algumas moléculas podem apresentar rotações internas e outras não.

**Tabela 5.1:** Capacidade calorífica molar de alguns gases poliatômicos, na temperatura de 25°C

		Cm (J/mol K)
CH <sub>4</sub>	metano	35,31
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etano	52,63
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	eteno	43,56
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propano	73,50
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propeno	63,89
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butano	97,45

Por outro lado, sabemos que a energia para excitar as vibrações de uma molécula cresce de acordo com a energia das ligações. Assim sendo, em alguns casos, poderemos fazer análises comparativas baseadas no nosso conhecimento sobre as energias relativas das ligações químicas.

**ATIVIDADE****7. Capacidade calorífica e energias de ligação**

As energias das moléculas de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e F<sub>2</sub> valem, respectivamente, 9,759 eV, 5,115 eV e 1,602 eV. Com base nesses dados e usando seus conhecimentos de como variam os níveis de energia rotacional e vibracional de uma molécula diatômica, ordene esses gases em ordem crescente das suas capacidades caloríficas.

---



---



---



---



---

**RESPOSTA COMENTADA**

Sabemos que as ligações mais fortes são, em geral, mais curtas e mais difíceis de se excitar vibracionalmente. A diferença de energia entre dois níveis vibracionais adjacentes, em uma molécula diatômica, vale  $\Delta E_v = (h/4\pi) (k/\mu)^{1/2}$ , em que  $\mu$  é a massa reduzida da molécula e  $k$  a constante de força da ligação, que cresce de acordo com a energia da ligação. Assim, quanto mais forte a ligação, maior será a energia necessária para excitar vibracionalmente a molécula. Analogamente, quanto maior a massa reduzida da molécula, menor será a diferença entre os níveis vibracionais. A diferença entre dois níveis de energia rotacionais adjacentes vale  $\Delta E_j = J (h^2/4\pi^2) (1/\mu r^2)$ . Assim, quanto maior a distância interatômica ( $r$ ), mais facilmente a molécula poderá ser rotacionalmente

*excitada. A partir dos dados fornecidos, podemos concluir que a molécula de  $F_2$  será a mais fácil de se excitar vibracionalmente, por ter a maior massa e menor energia de ligação. Ela também será a mais fácil de se excitar rotacionalmente porque a distância de ligação deve também ser a maior. Portanto, será muito mais fácil armazenar energia nos modos de vibração e de rotação na molécula de  $F_2$ . Em resumo, podemos prever que  $C_m(F_2) > C_m(O_2) > C_m(N_2)$ . Os resultados experimentais, em (J/mol K), a 25°C, são:  $C_m(F_2) = 31,30$ ;  $C_m(O_2) = 28,355$ ;  $C_m(N_2) = 20,195$ , de acordo com as nossas previsões.*

Está vendo como todas essas coisas estão ligadas? Mas, essa percepção só é possível através de uma análise microscópica da matéria.

Vamos em frente. O que poderíamos esperar para o caso de substâncias no estado líquido? Bem, na Aula 18 de Química I, vimos que as moléculas de uma substância no estado líquido estão muito mais próximas, uma das outras, do que no estado gasoso. Isso decorre do fato de a energia de interação entre as moléculas no líquido ser da mesma ordem de grandeza da energia cinética (de rotação, vibração e translação) de cada uma das moléculas do líquido. Assim sendo, cada molécula no líquido está circundada de vizinhos.

O número de vizinhos e a proximidade entre eles vão depender, é claro, da natureza da molécula. Por exemplo, se as moléculas forem apolares, as forças de interação molecular serão mais fracas (como vimos na Aula 17 de Química I) e as moléculas estarão mais distantes. Por outro lado, se as moléculas forem polares, as forças de interação serão mais fortes e poderemos formar aglomerados moleculares no interior do líquido. Além disso, certas moléculas, como a da água e dos álcoois, podem se associar por meio da formação de ligações hidrogênio.

Ao fornecermos energia térmica a um líquido, ela poderá ser armazenada da mesma forma que nas moléculas de um gás. Mas, além disso, ela poderá ser usada para afastar as moléculas do líquido e destruir aglomerados moleculares ou redes de ligações hidrogênio. Assim, além da energia poder ser armazenada em cada uma das moléculas, ela também pode ser usada para *dilatar* o líquido. Assim sendo, *a capacidade calorífica dos líquidos é, em geral, maior do que a dos gases.*

Agora, atenção com essa última afirmativa. Eu disse, em geral, porque essa comparação tem que ser feita com muito cuidado. Por exemplo, se escolhermos um gás praticamente apolar, cuja molécula possui muitos graus de liberdade de vibração (butano,  $C_m = 97,45$  J/mol K, a  $25^\circ\text{C}$ ), além de rotação interna, e um líquido apolar, cujas moléculas são bem mais simples ( $\text{CS}_2$ ,  $C_m = 75,7$  J/mol K, a  $25^\circ\text{C}$ ), a comparação dos resultados das capacidades caloríficas levaria a uma conclusão contrária a esperada.

Para perceber a grande diferença entre as capacidades caloríficas de um gás e de um líquido, temos de procurar comparações mais adequadas, já que são muitas as variáveis estruturais que podem contribuir para essa diferença. O mais fácil seria comparar as capacidades caloríficas de uma mesma substância, no estado gasoso e no estado líquido. Ou mesmo de duas substâncias estruturalmente similares, uma delas no estado líquido e a outra no estado gasoso. Essa comparação é mostrada na **Tabela 5.2**.

**Tabela 5.2:** Capacidade calorífica molar de algumas substâncias, nos estados líquido (l) e gasoso (g), na temperatura de  $25^\circ\text{C}$

		$C_m$ (J/mol K)
$\text{Br}_2$ (g)	bromo	36,02
(l)		75,689
$\text{H}_2\text{O}$ (g)	água	33,58
(l)		75,291
$\text{CH}_3\text{OH}$ (g)	metanol	43,89
(l)		81,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (g)	etanol	65,44
(l)		111,46
$\text{C}_6\text{H}_6$ (g)	benzeno	81,36
(l)		136,1

Note que quando comparamos uma mesma substância, sua capacidade calorífica é bem maior no estado líquido do que no estado gasoso, numa mesma temperatura. Além disso, se compararmos substâncias de uma série homóloga, as capacidades caloríficas aumentam com o número de átomos da molécula. Finalmente, a molécula estruturalmente mais complexa (benzeno) apresenta os maiores valores de capacidade calorífica, tanto no estado gasoso quanto no estado líquido. Tudo conforme esperado da nossa análise microscópica. Muito legal, não é?

Bem, e quanto à capacidade calorífica de sólidos, o que podemos esperar? Vou lhe dar alguns minutos para pensar.

Qual a sua conclusão? Sou capaz de apostar que você chegou à conclusão de que a capacidade calorífica dos sólidos é maior do que a dos líquidos e gases, não foi? Mas, por quê? Bem, num sólido, independente do seu tipo (atômico ou molecular, covalente ou iônico) as forças de atração entre as suas unidades (átomos, moléculas ou íons) são fortes o suficiente para mantê-las muito próximas uma das outras, impedindo os movimentos de translação e de rotação das unidades. Dependendo do tipo de sólido e da temperatura, pode ainda haver rotação interna das unidades, mas um sólido apresenta essencialmente graus de liberdade de vibração.

Embora tenhamos perdido três graus de liberdade de translação e três de rotação, o número de graus de liberdade de vibração aumenta enormemente, já que as vibrações agora envolvem toda a rede do sólido. Portanto, um sólido tem uma grande capacidade de armazenar energia nos modos de vibração da rede. *Portanto, em princípio, a capacidade calorífica dos sólidos deve ser maior do que a dos líquidos e gases.*

Bem, não é tão simples assim. Quando chegamos ao estado sólido, qualquer análise comparativa tem de ser feita com muito mais cautela ainda, uma vez que, além da complexidade estrutural das unidades, *o tipo de sólido formado* (atômico ou molecular, covalente ou iônico) *pode influenciar bastante no valor da capacidade calorífica.* Mesmo quando comparamos as capacidades caloríficas de uma mesma substância, nos estados sólido e gasoso, ou líquido e gasoso, podemos notar o efeito da estrutura cristalina na capacidade calorífica (**Tabela 5.3**). A influência da estrutura cristalina fica ainda mais evidente nos casos em que uma substância apresenta mais de uma forma de cristalização.

**Tabela 5.3:** Comparação entre as capacidades caloríficas molares de algumas substâncias, em diferentes estados físico-químicos ou de cristalização, na temperatura de 25°C

		$C_m$ (J/ mol K)
$I_2$ (s)	iodo	54,44
(g)		36,90
Pb (s)	chumbo	26,44
(g)		20,79
Au (s)	ouro	25,42
(g)		20,79
Zn (s)	zinco	25,40
(g)		20,79

Al (s)	alumínio	24,35
(l)		24,21
(g)		21,38
Be (s)	berílio	16,44
(g)		20,79
C (s)	grafite	8,527
	diamante	6,113
S (s)	rômbico ( $\alpha$ )	22,64
	monoclínico ( $\beta$ )	23,6
PbO (s)	óxido de chumbo amarelo	45,77
	óxido de chumbo vermelho	45,81

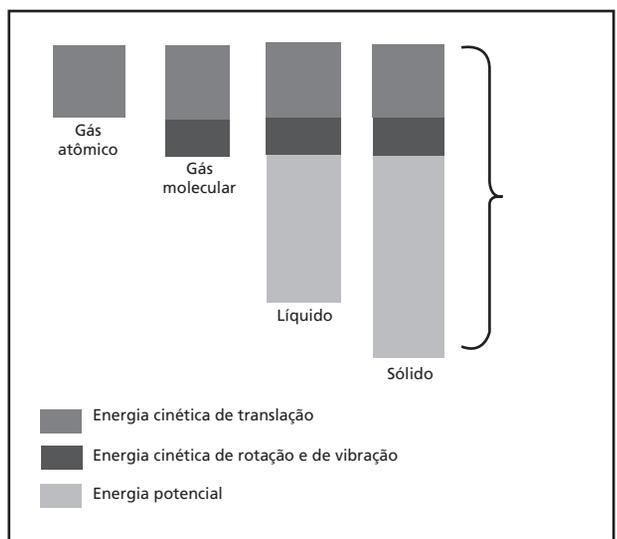
Tem mais uma coisa que eu preciso lhe contar a respeito dessa grandeza –, capacidade calorífica. Quando medimos a capacidade calorífica de um gás, por motivos óbvios, temos de mantê-lo em um recipiente fechado, que tem um volume constante. O gás, por sua vez, ocupa todo o volume a ele oferecido. Portanto, durante a determinação da sua capacidade calorífica, o gás recebe energia térmica a volume constante. Por essa razão, a capacidade calorífica assim medida é chamada de capacidade calorífica a volume constante, e representada por  $c_v$  (específica) ou  $C_v$  (molar). Em geral, em se tratando de gases, os valores tabelados referem-se a essas grandezas.

No caso de líquido e sólidos, seria complicado fornecer energia térmica mantendo o volume ocupado pela amostra constante, porque as amostras de sólidos e de líquidos tendem a se dilatar, ou seja, aumentar o seu volume, quando aquecidas. Por outro lado, ao fornecermos calor a uma amostra líquida ou sólida, a pressão externa que atua sobre as amostras não varia. Assim, o calor é transferido à pressão constante. A capacidade calorífica determinada nessas condições é chamada de capacidade calorífica a pressão constante ( $c_p$  ou  $C_p$ ). Para líquidos e sólidos, os valores normalmente tabelados referem-se a  $c_p$  ou  $C_p$ .

As capacidades caloríficas a volume e a pressão constante podem ser relacionadas, como veremos mais adiante. Para facilitar a nossa análise comparativa das capacidades caloríficas de gases, líquido e sólidos, os valores apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 referem-se todos a capacidades caloríficas a pressão constante ( $C_p$ ).

Muito bem. Agora já sabemos que a capacidade calorífica de uma substância é uma medida da sua *capacidade de armazenar energia*

*térmica*. Assim, ao fornecermos calor a uma substância, *aumentamos a sua energia interna*. A energia fornecida pode ser armazenada das mais diferentes formas, dependendo não só da estrutura química da substância como do seu estado físico-químico. A **Figura 5.8** ilustra como a energia interna pode estar armazenada em diferentes substâncias, todas *numa mesma temperatura, T*.



**Figura 5.8:** Contribuição das diversas formas de energia para a energia interna de gases, líquidos e sólidos, a uma mesma temperatura.

Energia interna

Mas se uma substância A tiver maior capacidade calorífica do que uma outra, B, ao aquecermos uma mesma massa das duas substâncias, a temperatura final da substância A não deveria ser maior do que a da B? Entretanto, de acordo com a equação (5.4), a temperatura final da substância de maior capacidade calorífica será *menor*! Isso faz sentido para você?

Sabe qual é o problema? Nós estamos analisando a experiência usando uma *visão microscópica da grandeza capacidade calorífica*, mas uma *visão macroscópica da grandeza temperatura*. Para entender o que está acontecendo, temos de desenvolver uma visão também microscópica do conceito de temperatura.

## Temperatura: uma visão microscópica

Como você mede a temperatura de um objeto? Com um termômetro, é óbvio. Mas como funciona o termômetro? Bem, em contato com o objeto que se deseja medir a temperatura, o termômetro recebe uma certa quantidade de energia térmica do objeto e a substância no seu interior (a substância termométrica) se dilata, aumentando de volume. Portanto, para medir a temperatura de um objeto, precisamos de um sistema selado contendo uma substância que se dilata ao receber energia térmica, e uma escala que mede o quanto essa substância se dilata.

A substância termométrica pode ser um gás, um líquido ou um sólido. Por razões práticas, é muito mais fácil de se trabalhar com líquidos, embora nada nos impeça de construir um termômetro de gás. A substância termométrica deve ser capaz de se dilatar de forma apreciável mesmo recebendo pequenas quantidades de calor. Isto é, ela deve possuir um alto coeficiente de dilatação térmica. O mercúrio possui um dos mais altos *coeficientes de dilatação térmica*, razão pela qual é a substância termométrica mais utilizada. O termômetro de mercúrio foi inventado por Daniel Gabriel *Fahrenheit*.

Para que a gente possa perceber pequenas variações de volume da substância termométrica, ela é colocada em um tubo muito fino, chamado tubo capilar (capilar vem de cabelo, que é muito fino).

E a escala, de onde vem? Bem, a escala é totalmente arbitrária. Você mesmo pode inventar uma escala própria. O problema será convencer o resto do mundo a usá-la. Por exemplo, Anders Celsius, em 1742, sugeriu que se construísse uma escala termométrica tomando como referência os pontos de fusão do gelo e de ebulição da água, aos quais ele atribuiu os valores de  $0^{\circ}$  e  $100^{\circ}$ , respectivamente. Essa escala de temperatura é chamada de escala Celsius. Várias outras escalas foram propostas, mas a escala Celsius é a preferencialmente usada, exceto em alguns países de língua inglesa, onde a escala utilizada é a Fahrenheit.

Na **Tabela 5.4**, mostramos as relações entre as temperaturas medidas em várias das escalas conhecidas. Repare que, por convenção, para a escala Kelvin não usamos  $^{\circ}\text{K}$ , mas somente K.

**Tabela 5.4:** Relação entre as temperaturas medidas em diferentes escalas termométricas

De	Para	Relação
Kelvin	Celsius	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.15$
Celsius	Kelvin	$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$
Kelvin	Rankine	$^{\circ}\text{R} = \text{K} \times 1.8$
Rankine	Kelvin	$\text{K} = ^{\circ}\text{R} \div 1.8$
Kelvin	Fahrenheit	$^{\circ}\text{F} = (\text{K} \times 1.8) - 459.67$
Fahrenheit	Kelvin	$\text{K} = (^{\circ}\text{F} + 459.67) \div 1.8$

Bem, voltemos agora ao problema de tentar responder a pergunta colocada ao final da seção anterior: se uma substância A tem maior capacidade calorífica do que uma outra, B, ao aquecermos uma mesma massa das duas substâncias, a temperatura final da substância A não deveria ser maior do que a da B?

Vamos imaginar o que se passa quando colocamos um termômetro em contato com um sistema qualquer para determinar a sua temperatura. Vamos começar com um sistema formado por um gás monoatômico.

Como você já sabe, um gás monoatômico armazena energia térmica sob a forma de *energia cinética de translação*. Ao colocarmos um termômetro em um recipiente contendo esse gás, os átomos do gás vão colidir com as paredes do termômetro e transferir energia cinética. O material da parede (vidro) absorve essa energia e pode transferi-la de volta aos átomos do gás ou para o mercúrio. Se esperarmos por algum tempo, vamos observar que a altura da coluna de mercúrio na escala não mais se altera. Isso acontece porque o sistema e o termômetro atingem a mesma temperatura.

Mas isso quer dizer que as moléculas do gás param de se chocar contra as paredes do termômetro? Claro que não. Entretanto, atingido o equilíbrio térmico, *a mesma quantidade de energia que passa do gás para o termômetro também passa do termômetro para o gás*. Ou seja, do ponto de vista macroscópico, atingido o equilíbrio térmico cessa a transferência de energia. Entretanto, do ponto de vista microscópico, o equilíbrio térmico indica que a mesma quantidade de energia que passa do gás para o termômetro, também passa do termômetro para o gás.

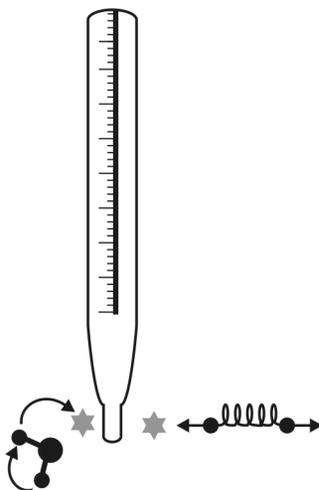
Quanto mais aquecermos o gás monoatômico, mais *energia cinética de translação* ele terá e mais energia ele poderá transferir, por colisão, ao termômetro. Mais adiante no curso, você verá que a *energia cinética média* do gás está ligada à sua temperatura pela relação:

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = (3/2) k_B T \quad (5.6),$$

onde  $k_B$  é uma constante, conhecida como constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) e  $T$  é a temperatura do gás, na escala Kelvin. Portanto, quanto maior a energia cinética do gás, maior será a sua temperatura.

Um gás poliatômico possui energia cinética de translação, de rotação e de vibração. Será que uma molécula desse gás, ao colidir com a parede do termômetro, consegue transferir, com a mesma facilidade, qualquer uma dessas formas de energia cinética?

Na **Figura 5.9**, vemos uma molécula diatômica e uma triatômica colidindo contra o bulbo de um termômetro de mercúrio. A molécula diatômica também gira e se translada, mas estamos interessados em ver o que acontece com a sua energia cinética de vibração. Da mesma forma, a molécula triatômica também tem movimento de translação e de vibração, mas vamos nos concentrar no seu movimento de rotação.



**Figura 5.9:** Colisão de moléculas diatômica e triatômica com a parede de um termômetro.

Como vimos na Aula 18 da disciplina de Química I, as vibrações de uma molécula podem ser representadas por osciladores harmônicos. Em princípio, ao colidir com a parede do termômetro, a molécula diatômica poderia transferir energia cinética de translação, de rotação e de vibração. A energia cinética de translação é transferida da mesma forma que no caso de um gás monoatômico. E as demais formas de energia?

Lembre-se de que as paredes do termômetro são também feitas de moléculas, que estão permanentemente vibrando. Para simplificar a figura vamos representar somente um pequeno segmento da parede do termômetro onde a molécula diatômica colide. Se houver transferência de energia de vibração para a parede do termômetro, as ligações na parede do termômetro serão comprimidas. Mas, o que acontece ao comprimimos uma mola? Ela imediatamente tende a se distender novamente, a menos que tenhamos uma maneira de mantê-la comprimida.

Como a molécula diatômica “não tem mãos” para manter a mola comprimida, as ligações da parede do tubo contraem-se e expandem-se rapidamente. Se a molécula diatômica ainda estiver em contato com a parede, isto é, *se o tempo de colisão for grande*, a parede devolverá a energia para a molécula diatômica (Figura 5.10). O resultado é que praticamente não há transferência de energia de vibração da molécula para a parede do termômetro. Acho que não será difícil para você perceber que o mesmo aconteceria no processo de transferência de energia rotacional da molécula triatômica para o termômetro.

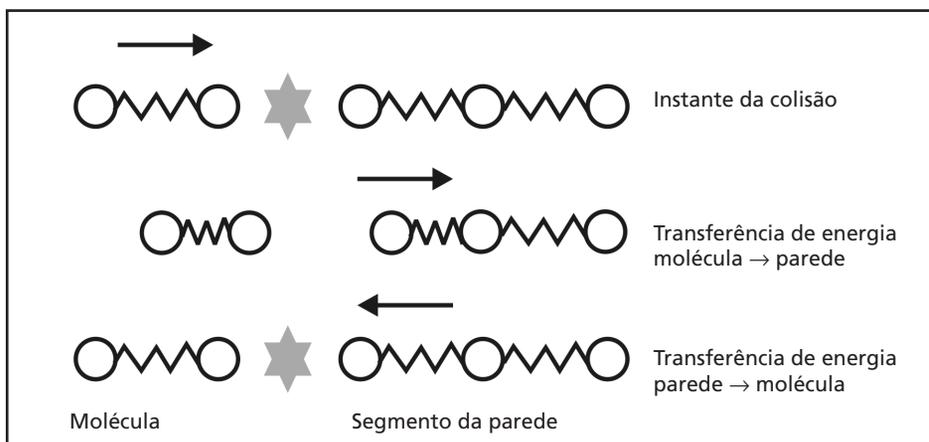


Figura 5.10: Detalhe microscópico do processo de colisão.

A conclusão a que chegamos é de que a *temperatura de uma substância é determinada predominantemente pelo conteúdo de energia cinética translacional de suas moléculas, já que somente esta é a forma de energia mais facilmente transferida para o termômetro*. Em outras palavras, do ponto de vista microscópico, a temperatura de uma substância é uma medida do conteúdo de energia cinética translacional de suas moléculas ou dos seus átomos.

Pronto! Agora já podemos entender o que se passa quando fornecemos *a mesma quantidade de calor,  $q$ , a uma mesma massa* de duas substâncias, A e B, com capacidades caloríficas diferentes. Se as duas substâncias estão na mesma temperatura, isso significa dizer que elas têm a mesma quantidade de energia cinética translacional armazenada nas respectivas moléculas. Vamos agora tomar uma mesma quantidade das duas substâncias e fornecer a elas uma mesma quantidade de energia térmica.

A energia fornecida vai sendo armazenada pelos vários *graus de liberdade* (translação, vibração e rotação). Em alguns poucos casos excepcionais, a energia também pode ser armazenada sob a forma de energia eletrônica. Se a substância A tem maior capacidade calorífica, isto significa dizer que a quantidade de energia  $q$  fornecida vai ser distribuída por um *número maior* de possíveis graus de liberdade e, conseqüentemente, uma quantidade menor de energia será acumulada sob a forma de *energia cinética translacional*. Para a substância B, com menor capacidade calorífica, uma parcela maior da energia  $q$  absorvida fica sob a forma de energia cinética de translação. Resultado? A temperatura final da amostra da substância B (de menor capacidade calorífica) será maior do que a da substância A (de maior capacidade calorífica) já que as moléculas de B têm um conteúdo maior de energia cinética translacional. Bonito, não é?

### De volta à capacidade calorífica

Tem mais uma experiência que eu gostaria de fazer, antes de encerrar esta aula. Vamos tomar duas amostras de uma mesma substância, ambas com a mesma massa  $m$ , mas uma delas na temperatura  $T_1$  e outra na temperatura  $T_2$ , sendo  $T_2 > T_1$ . Se fornecermos a ambas amostras a mesma quantidade  $q$  de calor, qual será a variação de temperatura de cada amostra?

De acordo com a equação (5.4) as variações de temperatura seriam idênticas, porquanto as massas e também as capacidades caloríficas são iguais, uma vez que as duas amostras são da mesma substância. Bem, lamento lhe informar que se fizermos a experiência as variações de temperatura serão diferentes! Quão diferentes? Isso vai depender da substância usada e das temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  escolhidas.

E agora? Como entender esse resultado? Muito simples. Basta examinar a experiência do ponto de vista microscópico, usando o seu conhecimento sobre a estrutura dos níveis de translação, de rotação e de vibração das moléculas e também o conceito microscópico de temperatura. Vamos lá?

Ao fornecermos energia térmica a uma substância monoatômica ela será armazenada sob a forma de energia cinética de translação, já que os níveis eletrônicos são quantizados e a diferença de energia entre eles é, em geral, muito grande. Para um gás poliatômico, a energia vai sendo inicialmente acumulada como energia cinética de translação, já que esta é a maneira mais fácil da molécula acumular energia, devido ao fato de os níveis de energia de translação não serem quantizados.

Entretanto, à medida que as moléculas do gás colidem, começa a haver transferência de energia cinética de translação para os graus de liberdade internos da molécula, isto é, para os modos de vibração e rotação. Os níveis de energia rotacional e vibracional são quantizados, como você já sabe e a energia transferida nas colisões precisará ser grande o suficiente para colocar a moléculas em estados rotacionais e vibracionais excitados.

Porém, à medida que as moléculas vão acumulando mais energia rotacional e vibracional, elas passam a ocupar níveis de energia cada vez maiores. Mas, como a diferença entre os níveis de energia diminui com o aumento da energia rotacional, vai ficando cada vez mais fácil transformar energia cinética de translação em energia rotacional. O mesmo se aplica para os níveis de energia vibracional.

A quantidade de energia cinética translacional transformada, por colisão, em energia de rotação e de vibração depende de uma série de fatores. Um desses fatores é, sem dúvida, a quantidade de energia cinética de translação que as moléculas possuem. Assim, quanto maior for a energia cinética translacional das moléculas, maior será a chance, numa colisão, de parte dela ser transformada em energia de rotação e de vibração da molécula.

Mas, a energia cinética translacional será tanto maior quanto maior for a *temperatura* do gás, não é verdade? Em conclusão, quanto maior a temperatura maior será o número de estados rotacionais e vibracionais excitados que poderão ser ocupados e, portanto, maior será a quantidade de energia que a molécula poderá armazenar nos seus graus

de liberdade internos. Como a capacidade calorífica de uma substância mede exatamente a sua *capacidade de armazenar energia térmica*, somos forçados a concluir que esta grandeza *depende da temperatura*:  $C_p = C_p(T)$ . E a sua dependência é tal que ela deve *aumentar* com a *temperatura*.

Voltando então à experiência anterior, podemos agora entender porque  $\Delta T$  para a amostra à temperatura  $T_2$  será menor do que para a amostra à temperatura  $T_1$  (eq. 5.4). Como  $C_p(T_2) > C_p(T_1)$ , teremos uma maior variação de temperatura para a amostra na temperatura  $T_1$ . Para deixar clara essa dependência, a equação (5.4) deve ser reescrita como:

$$\Delta T = \frac{q}{mc(T)} \quad (5.7).$$

Você entende agora por que, em todas as comparações que fizemos sobre a capacidade calorífica de gases (mono e poliatômicos), líquidos e sólidos (Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e Figura 5.8) usamos uma mesma temperatura? Como  $C_p$  (e também  $C_v$ ) depende da temperatura, só faz sentido comparar capacidades caloríficas a uma mesma temperatura.

Antes de concluir, preciso lhe confessar uma coisa. A discussão apresentada sobre os processos de transferência de energia está bastante simplificada. As conclusões estão corretas, mas a descrição microscópica desses processos é bem mais complexa. Entretanto, uma discussão mais aprofundada está fora do escopo do nosso curso, pois exigiria um conhecimento bem amplo de mecânica quântica. Por outro, é fundamental que você perceba que todos os fenômenos que observamos no nosso dia-a-dia estão intimamente ligados às propriedades dos átomos e moléculas que constituem o sistema sendo observado.

## ATIVIDADE FINAL

Você já pensou na razão para certos pratos serem servidos em panela de barro ou cerâmica, como é o caso do bobó de camarão ou da moqueca, e outros não? Tente encontrar uma explicação razoável para esse conhecimento popular tão sábio, usando os conceitos que você aprendeu nesta aula.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### RESPOSTA COMENTADA

*A panela de barro ou de cerâmica tem capacidade de guardar calor maior do que a do metal. Pense em uma bola de alumínio e uma pedra, de mesma massa. Quando você coloca ambas em água fervendo, qual delas esquenta primeiro? E se você tirar da água, qual delas esfria primeiro? Se você disse que é a bola de alumínio, acertou. A pedra demora muito mais para esquentar, mas uma vez quente, demora mais para esfriar. Assim, quando fazemos comida na panela de pedra, de barro ou de cerâmica, a panela consegue reter mais calor, e quando colocamos a comida à mesa, esse calor mantém a comida quente por mais tempo. Isto é extremamente desejável para determinados pratos, como o delicioso bobó de camarão ou a moqueca capixaba. Em alguns locais inclusive têm o hábito de servir sopas com algumas pedras dentro. A sopa não é de pedra, ela serve somente para manter a sopa quente.*

## RESUMO

Nesta aula, estudamos as diferentes formas de energia e vimos, também, que elas podem realizar trabalho. Energia e trabalho são úteis para a construção de máquinas e para facilitar nossa vida. Entre as diversas formas de energia existe a energia térmica e a energia interna. A energia interna está relacionada com a natureza das ligações químicas, que pode ser extraída delas, podendo haver geração de calor. O calor sempre flui do objeto mais quente para o menos quente, até ambos estarem à mesma temperatura. A técnica que empregamos para medir a quantidade de calor é a calorimetria, em que estudamos a transferência de calor entre objetos. Esses objetos, por sua vez, têm capacidades diferentes de armazenar calor, chamado de capacidade calorífica, que estão relacionadas com os movimentos de translação, rotação, vibração e níveis energéticos das substâncias.

## INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, estudaremos as transformações de energia nas reações químicas.

# Transformações de energia e a Primeira Lei da Termodinâmica

AULA

# 6

## Metas da aula

Apresentar a Primeira Lei da Termodinâmica mostrando que ela representa o princípio da conservação da energia; introduzir os conceitos de sistema e suas redondezas e o conceito de entalpia.

## objetivos

Espera-se que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. reconhecer as várias formas de energia e calcular transferências de calor entre objetos;
2. reconhecer o que são ambiente e estados termodinâmicos;
3. associar a Primeira Lei da Termodinâmica com o princípio da conservação da energia;
4. definir quais quantidades estão envolvidas em uma mudança de fase ou de estado termodinâmico.

## INTRODUÇÃO

Agora já sabemos que existem diferentes formas de energia e como calcular a quantidade de energia cedida ou absorvida por um objeto, sob a forma de trabalho ou calor. Vimos também que qualquer transformação na natureza ocorre com conservação de energia. Assim, energia pode ser convertida de uma forma em outra, mas jamais pode ser criada ou destruída. Por exemplo, nas reações de combustão, a energia química é convertida em outras formas de energia.

No nosso dia-a-dia, estamos constantemente observando transformações de energia. Tente se lembrar de tudo que normalmente acontece com você durante um dia e verá que quase todos os acontecimentos envolveram algum tipo de transformação de energia. Assim, se quisermos entender como a energia influencia as nossas vidas, o controle das reações químicas, os processos bioquímicos no interior do nosso organismo e todos os outros fenômenos que vivenciamos diariamente, temos de aprender um pouco mais sobre as transformações de energia.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 1

1. Quais as transformações energéticas envolvidas nos experimentos a seguir?
  - a. acender uma lâmpada;
  - b. ligar o motor de um carro;
  - c. usar o liquidificador.

---



---



---



---



---



---



---



---



---



---

#### RESPOSTA COMENTADA

*É interessante notar que grande parte das transformações de energia envolve liberação ou absorção de calor. Assim, uma lâmpada fluorescente, que tem por finalidade transformar energia elétrica em energia eletromagnética (luz), depois de certo tempo ligada acaba aquecendo. Quando ligamos nosso carro, inicialmente*

*transformamos energia química, das baterias, em energia elétrica, que produz centelhas no motor por meio das velas, que faz então com que a mistura do combustível com o ar entre em ignição. Essa ignição produz gases aquecidos, que ao se expandirem empurram o pistão do motor, transformando parte dessa energia em energia cinética, o que de fato faz o carro andar. O motor acaba ficando aquecido. Quando ligamos um liqüidificador numa tomada elétrica, ativamos um processo de conversão de energia elétrica em energia mecânica. Porém, é comum observar, após certo tempo, o aquecimento do liqüidificador e até da tomada. Quando fizemos a experiência da quebra do arame, parte da nossa energia química acabou sendo transformada em calor.*

## O CALOR

É claro que muitas vezes o aparecimento de calor é altamente desejável. Se quisermos esquentar o leite, precisamos converter energia química em calor. Entretanto, a reação de combustão que ocorre no motor de um ônibus, além da energia para movê-lo, produz também grande e indesejável quantidade de calor, que precisa ser eficientemente dissipada para não fundir o motor.

Agora observe: a fórmula que nos permite calcular a quantidade de calor cedida ou absorvida ( $q$ ) por um corpo de massa  $m$  envolve a variação da sua temperatura ( $\Delta T$ ):

$$q = m \cdot c(T) \cdot \Delta T \quad (6.1).$$

Por outro lado, o cálculo da energia trocada sob qualquer outra forma é feito pela expressão que define o trabalho realizado:

$$w = \vec{F} \cdot \vec{d} \quad (6.2).$$

Portanto, quando calculamos a quantidade de energia trocada sob a forma de trabalho, o resultado é expresso em unidades de trabalho (Joules, por exemplo). Mas se o calor é também uma forma de energia, somos capazes de expressar as quantidades de calor nesta mesma unidade de energia (**JOULE**).

### JAMES PRESCOTT JOULE

(1818-1889)

Físico britânico que estudou a natureza do calor e descobriu suas relações com o trabalho mecânico. Isso o direcionou para a teoria da conservação da energia (a Primeira Lei da Termodinâmica).

O nome da unidade de trabalho no sistema internacional, joule, só foi adotado após sua morte. Joule trabalhou com lord Kelvin e foi aluno de John Dalton. Encontrou relações entre o fluxo de corrente através de uma resistência elétrica e o calor dissipado, agora chamada Lei de Joule. A descoberta da conservação da energia foi uma das chaves para a nova ciência da Termodinâmica.

O problema é que, durante muito tempo, o calor não era entendido como forma de energia. E como sua medida envolve uma variação de temperatura, foi inventada uma unidade, a *caloria* (cal), para expressar quantidades de calor. Por *definição*, 1 caloria é a quantidade de energia térmica necessária para elevar a temperatura de 1g de água de 14,5°C a 15,5°C. Esquisito, não é? Da mesma forma, 1 *quilocaloria* (kcal) é definida como a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1.000g de água (= 1Kg) de 14,5°C a 15,5°C.

Em ciência, essa unidade (cal ou kcal) é pouco utilizada, mas continua sendo bastante usada pelos médicos e principalmente pelos nutricionistas, para indicar o conteúdo energético dos alimentos.



Cuidado! É comum encontrar-se, principalmente nos produtos dietéticos, a indicação "só contém 2 calorias". Isso não é verdade. O correto seria dizer que ele contém 2kcal.

Da mesma forma, os nutricionistas às vezes indicam o conteúdo energético dos alimentos em calorias, quando o correto seria em kcal. Por exemplo:

1g de proteínas contém 4,1 cal *errado*

1g de proteínas contém 4,1 kcal *certo*

Com relação aos alimentos, esses números indicam a quantidade de energia química que poderia ser convertida em calor pela combustão desses alimentos.

Mas voltemos ao problema de expressar as quantidades de calor e trabalho numa mesma unidade. Ora, se conseguirmos transformar uma certa quantidade conhecida de trabalho em calor, poderemos estabelecer uma relação entre as duas unidades de energia. Joule realizou uma série de experiências convertendo energia elétrica e mecânica em calor.

Dessas experiências de transformação de energia, foi possível estabelecer uma relação entre as unidades *caloria* e *Joule*. A relação atualmente aceita é:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Quando iniciamos nossa discussão sobre as diferentes formas de energia (Aula 5), algumas perguntas foram feitas:

- a) quantas formas diferentes de energia existem?
- b) é sempre possível transformar integralmente uma forma de energia em outra?

A primeira pergunta foi respondida, e as várias formas de energia foram exemplificadas. Quanto à segunda pergunta, vimos vários exemplos de transformação de energia cinética em potencial e vice-versa. As experiências de Joule mostraram a transformação de energia mecânica e elétrica em calor.

Curiosamente, embora na prática possamos converter uma certa quantidade de trabalho integralmente em calor, *jamais se conseguiu uma maneira de converter integralmente uma certa quantidade de calor em trabalho.*

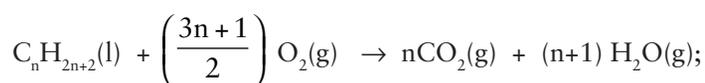
Essa é uma informação nova. Já sabemos que qualquer transformação na natureza ocorre com *conservação de energia*. Porém, agora estamos dizendo que nem todas as transformações que conservam energia são observadas. Um exemplo é a transformação integral de uma quantidade de calor em trabalho. Por que será?

Para ganharmos um pouco mais de entendimento sobre os processos de transformação de energia – vitais para a nossa compreensão dos fenômenos químicos – e as limitações existentes nesses processos de transformação, teremos de conhecer um pouco de *Termodinâmica*, que é a parte da Química que estuda as transformações energéticas e suas limitações.

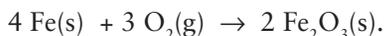
## TRANSFORMAÇÕES DE ENERGIA EM REAÇÕES QUÍMICAS

Quando estudamos Química, estamos querendo compreender e realizar transformações na matéria que chamamos de *reações químicas*. No cotidiano observamos diversas reações, como, por exemplo:

a) a gasolina queimando no motor de um carro, processo representado pela equação química seguinte ( $n=1, 2, 3\dots$ )



b) O aparecimento de ferrugem, também chamado de corrosão, em tubulações, estruturas de viadutos, na lataria de um carro etc.



A parte da Química que estuda as trocas de energia durante uma transformação é a *Termodinâmica*. Ela vai nos permitir estabelecer se uma determinada reação química pode ocorrer, e em que condições. Por exemplo, suponha a seguinte reação:



Será que ela ocorre espontaneamente à temperatura e pressão ambientes ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ )? A Termodinâmica poderá nos dar essa resposta. Caso seja negativa, será que a Termodinâmica poderá nos dizer em que condições ( $T$  e  $P$ ) ela poderá ocorrer espontaneamente? A resposta é *sim!* Não é incrível isso? Só tem uma coisa: a Termodinâmica pode nos dizer se a reação vai ocorrer ou não, mas nada pode dizer sobre quanto tempo ela levará para ocorrer, ou seja, sobre a velocidade da reação.

A parte da Química na qual encontraremos a resposta para essa outra pergunta é a *Cinética Química*.

## PROCESSOS ESPONTÂNEOS

Embora estejamos, no momento, interessados em estudar as trocas energéticas associadas a reações químicas – em particular, às reações de combustão –, vamos iniciar esta seção fazendo uma abordagem bastante geral. Isso porque a Termodinâmica e os seus princípios são aplicáveis a *todo e qualquer* processo que ocorre na natureza, envolvendo ou não uma reação química. Assim, nos prepararemos para analisar trocas energéticas envolvendo várias outras transformações que você irá encontrar ao longo do curso.

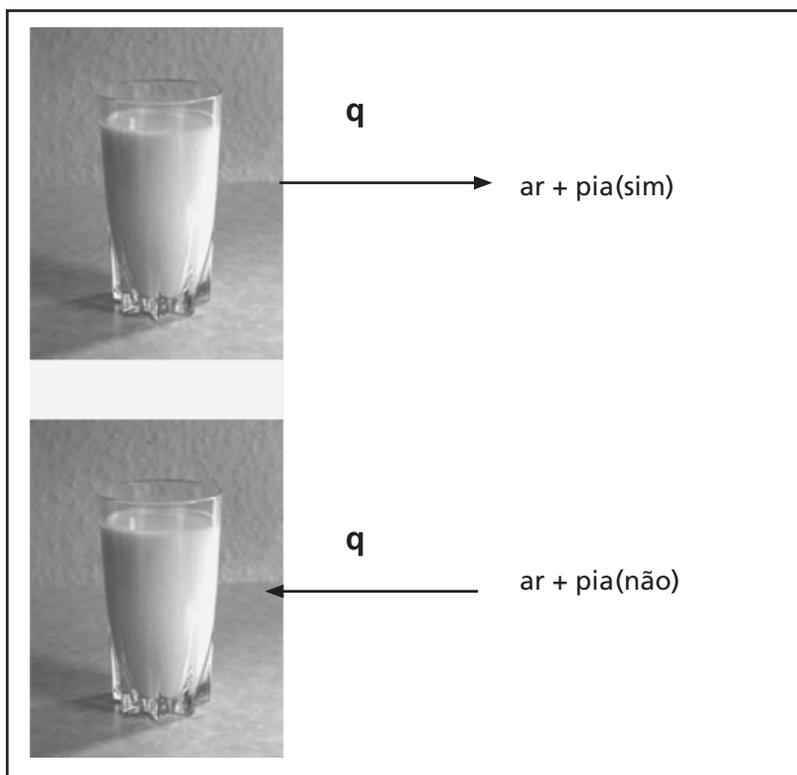
Ao estudarmos um processo, que pode ser uma reação química, devemos, primeiramente, fazer uma avaliação termodinâmica, ou seja, determinar todas as variações de energia ocorridas, considerando apenas o início e o fim do processo. Se o balanço energético indicar que houve conservação de energia, sabemos que ele poderá ocorrer na natureza.

Por exemplo:

- a) um objeto caindo por ação da gravidade;
- b) uma xícara de café esfriando.

Se, ao contrário, a energia não foi conservada, dizemos que o processo não ocorrerá. Por exemplo, um objeto, sem qualquer interferência, vindo do chão para cima de uma mesa é algo que não ocorre.

Por outro lado, podemos imaginar uma série de processos que conservam energia, mas que não são observados na natureza. Por exemplo, se colocarmos um copo de leite quente sobre a pia da cozinha, ele naturalmente esfriará, cedendo calor à pia onde está apoiado e ao ar que o cerca, já que ambos estão em temperatura mais baixa. Por que o copo de leite não absorve calor da pia e do ar e se aquece ainda mais? Embora, pela Lei de Conservação de Energia, ambos os processos possam ocorrer, somente o primeiro é observado.



**Figura 6.1:** Transferências de calor entre um copo de leite e o ambiente.

Além disso, a passagem de calor do copo com leite para a pia e o ar acontece *naturalmente*, isto é, sem necessidade de nenhuma ajuda externa. Em Termodinâmica, os processos que ocorrem naturalmente são chamados *processos espontâneos*. Por exemplo, se colocarmos um pouco de açúcar num copo d'água, o açúcar espontaneamente se dissolverá.



### ATIVIDADE

#### Atende aos Objetivos 1, 2 e 3

2. Vários processos espontâneos devem ter acontecido com você hoje. Pela manhã, ao abrir a torneira da pia, a água escorreu para o ralo, que fica em uma altura menor do que a da torneira. O vapor da chaleira subiu e se dissipou no ar. O farelo do pão francês que você possivelmente comeu deve ter caído no chão. Sua xícara de café deve ter esfriado. Tente agora imaginar outros processos que poderiam ocorrer por conservação de energia mas que não são espontâneos.

---



---



---



---



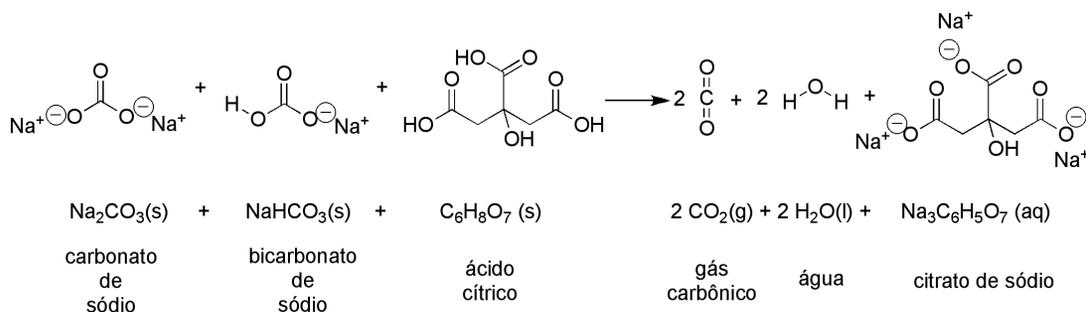
---

#### RESPOSTA COMENTADA

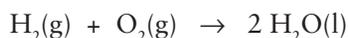
Vários processos que em tese seriam possíveis de ocorrer conservando energia não ocorrem. Um exemplo seria uma bola de futebol parada começar a pular sozinha. Outro seria um copo de água começar a esquentar até a fervura, com abaixamento da temperatura em torno deste. Ou a água de um rio subir em direção às montanhas.

Um processo espontâneo pode, todavia, levar séculos para acontecer, porque a velocidade com que ele se desenvolve é extremamente baixa. Portanto, após uma avaliação termodinâmica, é necessário que façamos uma avaliação cinética do processo, de forma a podermos determinar o tempo necessário à ocorrência da reação.

A dissolução de um antiácido em água, por exemplo, é um processo espontâneo e rápido. Além da solubilização, vemos o desprendimento do gás  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono), caracterizado pela efervescência.



Um exemplo de reação espontânea e lenta é a mistura de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) misturado com gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ) para formar água, sem estímulo como uma centelha ou uma chama. A reação demorará anos para acontecer.



Além de definir a espontaneidade ou não de uma reação, a Termodinâmica é, também, capaz de informar quanto de cada substância envolvida na reação foi consumido ou formado, ao que chamamos de *posição de equilíbrio* da reação.

## SISTEMA E AMBIENTE

A análise termodinâmica de um processo qualquer exige uma perfeita caracterização do *sistema* que está sendo estudado. Isso porque, embora estejamos, em princípio, interessados numa pequena parte do universo onde o processo sob investigação está ocorrendo – por exemplo o copo d’água –, em que a reação envolvendo o antiácido está acontecendo – as leis da Termodinâmica dizem respeito ao universo como um todo. Quando dizemos que as transformações na natureza ocorrem com conservação de energia, isso implica que *se a energia do sistema que está sendo investigado diminui, a do resto do mundo tem de aumentar no mesmo valor*.

A Termodinâmica interpreta o universo dividindo-o em duas partes; uma delas é o próprio processo estudado, definido como sistema; a outra é tudo mais que cerca o sistema, definida como ambiente (ou exterior). Assim, todas as variações de energia ocorrem do sistema para o ambiente ou vice-versa.

Os sistemas, por serem porções particulares do universo, podem ser classificados como:

*Sistemas abertos*: aqueles que podem trocar massa e energia com o ambiente.

Exemplos: o corpo humano; um motor de carro.

*Sistemas fechados*: aqueles que possuem uma quantidade fixa de matéria e podem trocar energia com o ambiente.

Exemplo: uma bolsa de gelo usada para aliviar contusões.

*Sistemas isolados*: aqueles que não têm contato com o ambiente.

Exemplo: uma garrafa térmica cheia de café quente.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 2

3. Pense em sistemas do dia-a-dia e classifique-os como sistemas abertos, fechados ou isolados.

---

---

---

---

---

#### RESPOSTA COMENTADA

Uma caixa-d'água doméstica é um sistema aberto, assim como uma xícara de café. Exemplos de sistemas isolados são a caixa de isopor do sorveteiro na praia. Um sistema fechado poderia ser uma latinha de refrigerante ou então uma bola de futebol.

## ALTERANDO O ESTADO DE UM SISTEMA

Em seções anteriores discutimos bastante os conceitos de energia, trabalho e calor. Falamos e demos exemplos de vários processos de transformação de energia. O que talvez não tenha ficado claro para você é o fato de que, para um sistema (no sentido termodinâmico) sofrer uma transformação, ele tem de receber ou ceder energia ao ambiente (ou exterior).

Vejam inicialmente um caso simples, usando uma análise macroscópica. Suponhamos uma bola de massa  $m$ , à temperatura  $T$ , colocada num canto da sala da sua casa. Qual o *estado* da bola? Bem, se ela está parada, a energia cinética é nula ( $E_c = 0$ ). Se você nos der seu endereço completo, saberemos a que altura do nível do mar ela se encontra e, portanto, sua energia potencial ( $E_p$ ) poderá ser determinada. Isso basta para definir o estado da bola? Não. Você terá também de nos dizer, por exemplo, a que distância ( $x_i, y_i$ ) ela se encontra das paredes (A) e (B) da sala.

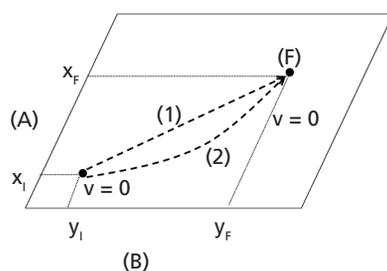


Figura 6.2: Coordenadas de um sistema.

Dado esse conjunto de informações ( $E_c$ ,  $E_p$ ,  $m$ ,  $T$ ,  $x_i$ ,  $y_i$ , endereço completo), qualquer pessoa no mundo saberá o estado em que a bola se encontra.

Do ponto de vista termodinâmico, esse conjunto de informações define as *coordenadas* que caracterizam o estado do sistema (bola). Se nenhuma energia for cedida à bola, ela permanecerá indefinidamente nesse estado. E se as coordenadas que especificam o estado de um sistema (a bola, no caso) não se alteram com o tempo, dizemos que o sistema se encontra em *equilíbrio termodinâmico*. Assim, se não houver troca de energia entre o sistema (bola) e o exterior, ele permanecerá no estado (I).

Repare que isso implica dizer que a temperatura  $T$  da bola é igual à temperatura ambiente. Caso contrário, haverá troca de energia térmica entre o sistema e o ambiente, e não poderemos dizer que o sistema está em equilíbrio termodinâmico, *mesmo que a bola esteja parada*.

Podemos tirá-la da posição de equilíbrio com um leve chute. Ao chutá-la, estaremos efetuando um trabalho sobre a bola, ou seja, transferindo um pouco de nossa energia química para ela. Se ela se deslocar todo o tempo sobre o chão da sala, a energia cedida aparecerá sob a forma de energia cinética da bola. Suponhamos que ela siga a trajetória retilínea (1), indicada na **Figura 6.2**. Eventualmente, como você sabe, a bola irá parar numa outra posição, digamos (F), nessa figura. Ora, o que aconteceu com a energia que ela recebeu?

*Ela não pode ter sido transformada em energia potencial porque a bola se deslocou em um plano. Na verdade, ela foi transformada em calor, por conta do atrito com o chão e com o ar durante seu deslocamento de (I) para (F). A bola irá parar quando toda a sua energia cinética tiver sido transformada em calor. No ponto (F), a bola terá coordenadas ( $E_c$ ,  $E_p$ ,  $m$ ,  $T$ ,  $x_f$ ,  $y_f$ , endereço completo) que não mais serão alteradas com o tempo. Portanto, o ponto (F) representa um novo *estado termodinâmico* do sistema.*

*Na mudança de estado, a bola (sistema) recebeu energia (sob a forma de trabalho) do exterior, e cedeu energia (sob a forma de calor), ao exterior.*

Note que, embora a energia da bola ( $E_p$ ) seja a mesma em (I) e (F), os estados *são diferentes*.

Suponhamos agora que, em vez de seguir a trajetória (1), a bola tenha atingido a posição (F) seguindo o caminho (2). Bem, isso não é muito fácil, mas se você for bom de bola, um chute com um pouco de efeito pode levar a bola a percorrer o caminho (2).

Ora, esse caminho é mais longo que o caminho (1). Isso quer dizer que, ao percorrê-lo, a bola se atritará mais com o chão e trocará mais calor do que seguindo o caminho (1). Logo, para conseguir chegar ao mesmo estado (F) pelo caminho (2), tendo trocado mais calor com o ambiente (exterior), a bola teria de receber mais energia cinética no chute, certo?



Na verdade, a força de atrito entre a bola e o chão (e também com o ar) diminui à medida que a velocidade da bola aumenta. No caminho (2), a energia cinética inicial deveria ser maior, a velocidade inicial também seria maior do que aquela do caminho (1). Entretanto, a diferença entre essas velocidades será muito pequena para que o efeito seja notado. Podemos, portanto, considerar que a força de atrito será a mesma nos caminhos (1) e (2).

Denominamos *transformação termodinâmica* qualquer alteração do estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema. Assim, uma transformação termodinâmica conduz o sistema de um estado de equilíbrio (I) a outro estado de equilíbrio (F).

Denominamos *processo termodinâmico* o *caminho* seguido pelo sistema para evoluir do estado (I) ao estado (F).

Na **Figura 6.2**, a *transformação termodinâmica* corresponde a levar a bola da posição inicial (I) à posição final (F). Entretanto, essa transformação pode ser realizada de diferentes maneiras (caminhos 1 e 2, por exemplo), e cada uma das diferentes maneiras caracteriza um distinto *processo termodinâmico*.

## A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Os resultados de experiências realizadas e repetidas por diversos cientistas ao longo de muitos anos conduziram à conclusão de que em *uma transformação qualquer* a energia não é criada nem destruída. Em outras palavras: se durante uma transformação o sistema libera energia, esta será absorvida pelo ambiente; se a transformação absorve energia, o ambiente fornecerá essa energia.

Essa observação constitui a base da chamada *Lei da Conservação da Energia*, que podemos usar como declaração da *Primeira Lei da Termodinâmica*, que é representada pela seguinte equação:

$$\Delta U = q + w \quad (6.3),$$

na qual,

$\Delta U$  é a variação de energia interna;

$q$  é o calor liberado ou absorvido pelo sistema;

$w$  é o trabalho realizado sobre o ambiente pelo sistema ou pelo ambiente sobre o sistema.



**Convenções**

Se o sinal de  $\Delta U$  é (+), a energia interna do sistema aumentou;  
 se o sinal de  $\Delta U$  é (-), a energia interna do sistema diminuiu.  
 Se o sinal de  $q$  é (+), calor é adicionado ao sistema;  
 se o sinal de  $q$  é (-), calor é liberado pelo sistema.  
 Se o sinal de  $w$  é (+), trabalho é realizado pelo ambiente sobre o sistema;  
 se o sinal de  $w$  é (-), trabalho é realizado pelo sistema sobre o ambiente.

Exemplos:

1) Um motor de automóvel realiza 640 kJ de trabalho e perde 280 kJ de calor. Qual é a variação de energia interna do motor?

Solução:

$$\Delta U = q + w$$

$$\text{como } w = -640 \text{ kJ, e } q = -280 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = (-280) + (-640)$$

$$\Delta U = -920 \text{ kJ}$$

2) Um sistema absorve 150 kJ de calor e tem um aumento de sua energia interna de 120 kJ. Calcule o valor do trabalho, especificando se é realizado pelo sistema ou pelo ambiente.

Solução:

$$\Delta U = q + w$$

$$\text{como } q = +150 \text{ kJ, } \Delta U = +120 \text{ kJ}$$

$$w = \Delta U - q$$

$$w = (+120) - (+150)$$

$$w = -30 \text{ kJ}$$

Como o sinal de  $w$  é negativo, trabalho é realizado pelo sistema sobre o ambiente.

No primeiro exemplo, vimos que para calcular a variação de energia interna,  $\Delta U$ , precisamos apenas dos valores associados ao trabalho total realizado e ao calor total envolvido no processo. Não precisamos saber como a transformação ocorreu, ou seja, que caminho (processo) o sistema seguiu para ir do estado inicial (I) ao final (F). Na verdade, essa observação é válida para qualquer transformação termodinâmica e para qualquer sistema que possamos imaginar. Em resumo, o valor de  $\Delta U$  para uma transformação termodinâmica não depende do processo, mas somente dos estados inicial (I) e final (F) do sistema.

Essa situação caracteriza o que chamamos *função de estado*. Uma função de estado é qualquer grandeza cuja variação numa transformação depende somente dos estados inicial e final do sistema e independe do processo pelo qual a transformação foi efetuada.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} \quad (6.4).$$

O conceito de função de estado é de extrema importância na termodinâmica, como você irá perceber ao longo do curso.

No exemplo citado, se no lugar de realizar 640 kJ de trabalho e liberar 280 kJ de calor o sistema tivesse realizado 540 kJ de trabalho e liberado 380 kJ de calor, a variação de energia interna teria sido *a mesma*. Todavia, o caminho percorrido do ponto inicial ao ponto final teria sido diferente. *Portanto, a energia interna é uma função de estado, mas calor e trabalho não são funções de estado.*

## O TRABALHO DE EXPANSÃO

Como vimos na aula anterior, trabalho é a energia transmitida de um sistema a outro durante uma transformação. Vimos também que existem várias formas de energia: cinética, potencial gravitacional, elétrica, térmica etc. Portanto, durante uma transformação termodinâmica, o trabalho efetuado pelo sistema ou sobre o sistema pode aparecer sob essas diversas formas de energia.

Na expressão da Primeira Lei da Termodinâmica, escrevemos a variação da energia interna do sistema sofrendo uma transformação, como uma combinação de duas parcelas,  $q$  e  $w$ . Fizemos essa separação porque, do ponto de vista macroscópico, definimos a energia térmica como sendo uma forma de energia que é transferida de um sistema a outro sem realização de trabalho. Assim sendo, *a parcela  $w$  engloba todas as outras formas de energia que podem ser trocadas pelo sistema e o ambiente durante uma transformação*. Em outras palavras,  $w$  representa todas as formas de trabalho trocado pelo sistema e o exterior durante uma transformação termodinâmica.

Nos sistemas que sofrem transformações químicas, principalmente quando a transformação envolve uma reação de combustão, é muito comum haver uma expansão ou uma contração do volume do sistema.

Mas para que o sistema possa se expandir ou se contrair, algum trabalho tem de ser realizado pelo sistema (expansão) ou sobre o sistema (contração). Como esse tipo de trabalho é muito comum, por convenção, subdividimos a parcela  $w$  (que representa todas as formas de trabalho trocado pelo sistema e o exterior) em duas outras: uma denominada trabalho de expansão e a outra trabalho de não-expansão.

Por exemplo, o trabalho realizado para deslocar um objeto de massa  $m$  (sistema) de uma certa distância é um *trabalho de não-expansão*. Numa pilha (sistema), uma reação química gera corrente elétrica que pode ser cedida ao exterior, para acender uma lanterna ou girar um motor. A pilha fornece trabalho elétrico, que é outra forma de trabalho de não-expansão.

Por outro lado, o *trabalho de expansão* envolve variação de volume do *sistema*, que se expande contra uma pressão externa. Por exemplo, o volume do cilindro de um motor de carro pode variar porque uma das suas bases é móvel (êmbolo ou pistão). Quando uma reação de combustão ocorre no interior do cilindro, os gases produzidos empurram a parede móvel, aumentando o volume do cilindro (sistema). Assim, para aumentar o seu volume, o sistema realiza um trabalho de expansão contra o exterior, representado pela pressão externa, que mantinha o pistão em uma determinada posição antes de a reação ocorrer.

O trabalho de não-expansão é calculado diretamente, pois ele representa a energia trocada entre o sistema e o ambiente (exterior) durante a transformação.

*Exemplo:*

Calcular o trabalho necessário para levantar um objeto de massa igual a 10 quilogramas a uma altura de 10 metros ( $g = 9,81\text{m/s}^2$ ).

*Solução:*

O trabalho a ser realizado corresponderá ao aumento da energia potencial do objeto, já que ele está sendo levantado. Portanto,

$$w = \Delta E_p = E_p(\text{final}) - E_p(\text{inicial}) .$$

Como queremos calcular o trabalho envolvido, precisamos apenas determinar a variação de energia potencial. Assim podemos assumir que

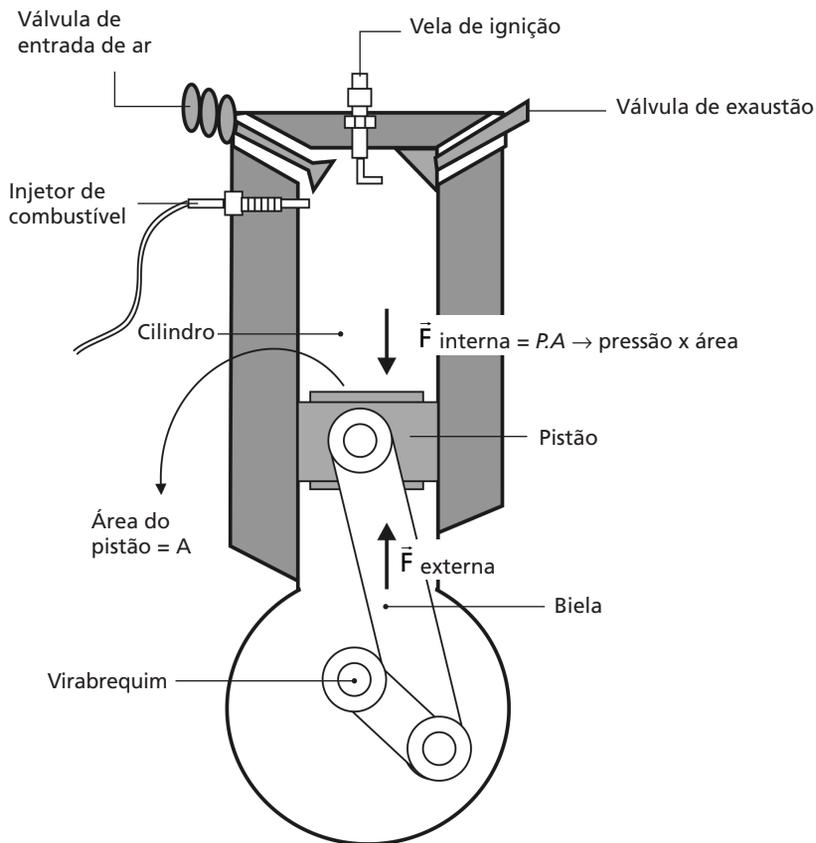
$$E_p(\text{inicial}) = 0$$

e

$$w = \Delta E_p = E_p(\text{final}) - 0 = m \cdot g \cdot h(\text{final})$$

$$w = 10 \times 9,81 \times 10 = 981 \text{ J}$$

Já um trabalho de expansão envolve variação de volume do sistema contra uma pressão externa (trabalho de expansão) ou pela aplicação de uma pressão externa sobre o sistema (trabalho de compressão). Quando o êmbolo de um cilindro se desloca por efeito de uma expansão dos gases em seu interior, o sistema, cilindro, realiza um trabalho de expansão. A **Figura 6.3** mostra como se dá a expansão no cilindro do motor de um carro, responsável pela movimentação do mesmo.



**Figura 6.3:** Expansão dentro do cilindro de um motor a gasolina.

A expansão ocorrerá se a força no interior do cilindro for maior que a força externa aplicada ao pistão. Se a força no interior do cilindro for menor, não haverá expansão, *mas sim uma contração*. Como o pistão apresenta área  $A$ , a força atuante pode ser calculada pelo produto da pressão  $P$  pela área  $A$ :

$$\vec{F} = \vec{P} \cdot \vec{A} \quad \text{ou} \quad \vec{P} = \vec{F}/\vec{A} \quad (6.5).$$

O trabalho realizado para deslocar o pistão da sua posição inicial será igual ao produto da força,  $\vec{F}$ , pelo deslocamento,  $\vec{d}$ , do pistão, causado pela ação da força:

$$w = \vec{F} \cdot \vec{d} \quad (6.6).$$

*Exemplo:*

Calcular o trabalho necessário para realizar o deslocamento de um objeto de massa (peso) igual a 100 quilogramas por uma distância de 1,0 metro, sendo  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ .

Solução:

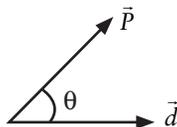
$$w = F \cdot d = m \cdot g \cdot d,$$

$$w = 100 \times 9,81 \times 1 = 981 \text{ J}$$

No caso do cilindro, temos que o trabalho realizado na expansão do pistão será igual a:

$$w = \vec{P} \cdot A \cdot \vec{d} = A \cdot |\vec{P}| |\vec{d}| \cos\theta$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{P}$  e  $\vec{d}$ .



Como nesse caso eles são colineares,  $\theta = 0$  e  $\cos\theta = 1$ . Entretanto, o produto  $A \cdot |\vec{d}|$  (área vezes distância) é igual à variação de volume do cilindro (sistema) na expansão e, portanto,

$$A \cdot |\vec{d}| = \Delta V \quad \text{e} \quad A \cdot |\vec{P}| = \Delta P$$

**Pressão e conversão de unidades**

$$1 \text{ atm (atmosfera)} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa (Pascal)}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ J/m}^3$$

então:

$$1 \text{ L atm} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ L atm} = 101,325 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$1 \text{ L atm} = 101,325 \text{ J}$$

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 4**

4. Calcular o trabalho realizado pelos cilindros de um motor de 1,6 litro de um carro durante um ciclo de ignição, assumindo que o eixo de manivela exerce uma força que equivale a uma pressão 9,5 atm.

**RESPOSTA COMENTADA**

Você pode usar a equação

$$w = \vec{F} \cdot \vec{d} = |\vec{P}| \Delta V$$

A variação total de volume durante um ciclo de ignição é igual à cilindrada total do motor, ou seja, 1,6 litro, portanto

$$w = |\vec{P}| \Delta V = 9,5 \text{ atm} \times 1,6 \text{ L} = 15 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$\text{temos: } 1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101,325 \text{ J}$$

$$w = 15 \times 101,325 \text{ J} \cong 1.500 \text{ J} = 1,5 \text{ kJ}$$

por definição, quando o sistema realiza trabalho sobre o ambiente o sinal de  $w$  é (-), então

$$w = - 1,5 \text{ kJ}$$

Sua bolinha de pingue-pongue amassou? Como você pode usar a dilatação do gás para consertá-la?

Dica: mergulhe a bola em água bem quente. Aguarde alguns instantes. A pressão extra do ar dentro da bola deverá empurrar para fora a parte amassada, deixando-a novamente perfeita. É a termodinâmica em ação!

## O TRABALHO MÁXIMO DE EXPANSÃO

Processo reversível e processo irreversível

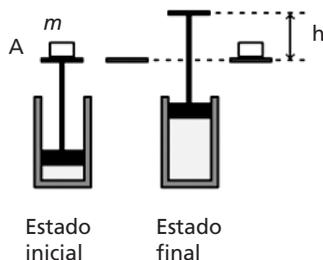
Vimos que o trabalho de expansão é calculado multiplicando a variação de volume ocorrida na expansão pela pressão externa que atua sobre o sistema.

$$w = P_{\text{externa}} \cdot \Delta V \quad (6.6).$$

Esse é o trabalho obtido em um processo real, no qual a pressão é mantida constante durante toda a transformação, sendo que, na maioria dos casos, essa pressão é a atmosférica.

Dessa equação podemos concluir que, em uma transformação na qual não há variação de volume  $\Delta V=0$ , o trabalho de expansão realizado é zero. Conseqüentemente, como  $\Delta U = q + w$ , para essa transformação, a variação de energia interna do sistema é exatamente igual ao calor liberado ou absorvido pelo sistema. A segunda conclusão que podemos tirar é que numa expansão contra o vácuo, ou seja, contra uma pressão externa igual a zero, não há realização de trabalho.

Podemos agora levantar a seguinte questão: é possível *calcular* o trabalho máximo de expansão que um sistema pode realizar? A resposta é sim, e para entendermos isso, vamos analisar a seguinte situação. Suponhamos um cilindro mantido à temperatura  $T$  constante, dotado de um êmbolo móvel. Atuando sobre o êmbolo, existe uma pressão externa, causada pelo peso de uma massa  $m$  apoiada em cima dele ( $\bar{P} = m\bar{g}$ ), tal que essa pressão seja igual à pressão do gás no cilindro. Nessas condições, o êmbolo estará parado. No interior do cilindro, temos um gás que não apresenta qualquer tipo de interação entre suas moléculas (um gás ideal). Se removermos a massa  $m$ , o gás passa a ter a uma pressão maior que a pressão externa, condição necessária para que ocorra a expansão, pelo deslocamento do êmbolo.



**Figura 6.4:** Cilindro mantido a uma temperatura  $T$  constante, cujo pistão pode ser mantido em uma determinada posição com pesos e dentro do qual ocorre uma expansão ideal.

Como a temperatura do cilindro será mantida constante, as **TRANSFORMAÇÕES** que examinaremos serão todas **ISOTÉRMICAS**.

Vamos realizar a expansão empregando dois processos e calcular o trabalho de expansão realizado, supondo as seguintes condições iniciais, em ambos os casos:  $V_i = 10\text{L}$ ,  $T_i = T_f = 0^\circ\text{C}$  (transformação isotérmica) e  $P_i = 10\text{ atm}$ .

#### *Primeiro processo*

Vamos destravar o êmbolo, tirando os pesos, e deixar o sistema se expandir, até que a pressão interna se iguale à pressão externa de  $1\text{ atm}$ , como mostrado na **Figura 6.4**. Supondo que houve uma variação de volume de  $90,0$  litros, o trabalho realizado nessa expansão é igual a

$$w = -P_{\text{externa}} \cdot \Delta V$$

$$w = - (1,0 \text{ atm} \times 90,0 \text{ L}) = - 90,0 \text{ L.atm}$$

$$1 \text{ L.atm} = 101,325 \text{ J}$$

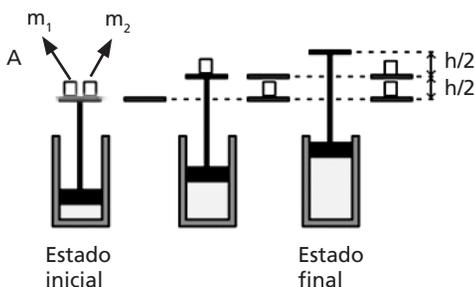
$$w = - 90,0 \times 101,325 \text{ J} \cong - 9.119,25 \text{ J}$$

#### *Segundo processo*

Vamos realizar a expansão em duas etapas: na primeira, a pressão externa aplicada será de  $5,0 \text{ atm}$  e na segunda etapa a pressão externa será de  $1,0 \text{ atm}$ , conforme mostrado na **Figura 6.5**. Isso pode ser conseguido primeiro removendo a massa ( $m_1$ ) e, atingido o equilíbrio, retirando a massa ( $m_2$ ) de cima do êmbolo.

#### **TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA**

É aquela que ocorre sem variação de temperatura do sistema.



**Figura 6.5:** Cilindro mantido a temperatura constante, cujo pistão pode ser mantido em uma determinada posição com as massas  $m_1$  e  $m_2$  e dentro do qual ocorre uma expansão ideal, em duas etapas.

Suponhamos que o volume do gás, após o primeiro processo, seja de 20L e que após o segundo processo, seja de 100L. Repare que os estados inicial ( $P_i = 10 \text{ atm}$  ;  $V_i = 10\text{L}$  ;  $T_i = 0^\circ\text{C}$ ) e final ( $P_f = 1\text{atm}$  ;  $V_f = 100\text{L}$  ;  $T_f = 0^\circ\text{C}$ ) do sistema são os mesmos, independentemente do processo escolhido para realizar a expansão. Entretanto, para o segundo processo, o trabalho total da expansão será:

$$w = w_1 + w_2 = - (P_{\text{externa},1} \cdot \Delta V_1 + P_{\text{externa},2} \cdot \Delta V_2)$$

$$w = - ((5,0 \times 10) + (1,0 \times 80)) = - (50 + 80) = - 130,0 \text{ L.atm}$$

$$1 \text{ L.atm} = 101,325 \text{ J}$$

$$w = - 130,0 \times 101,325 = - 13.172,25 \text{ J}$$

Analisando os dois processos, vemos que o trabalho realizado no segundo é bem maior do que no primeiro. A razão para isso é que fizemos a expansão em duas etapas, empregando pressões diferentes em cada uma delas. Esse resultado nos permite concluir que se pudermos fazer a expansão do êmbolo em muitas etapas, aplicando, em cada uma delas, uma pressão externa ligeiramente maior que a pressão interna e permitindo uma variação de volume muito pequena, ao final de todas as etapas, o trabalho realizado deverá ser o máximo possível.

É claro que, do ponto de vista prático, essa experiência seria impossível de ser realizada porque teríamos de considerar um número imenso de etapas, de forma a garantir que, em cada uma delas, a pressão exercida fosse infinitamente próxima daquela da etapa anterior, assim como as variações de volume. Porém, nada nos impede de imaginá-la e tentar calcular o trabalho máximo realizado.

Vamos supor que, em cada etapa, a variação de volume seja muitíssimo pequena,  $dV_i$ , o que corresponderia a um trabalho realizado também muitíssimo pequeno,  $dw_i$ . Os matemáticos costumam chamar variações muito pequenas de variações *infinitesimais* e usam a notação  $dx$  para indicar uma variação infinitesimal da propriedade “x”. Adotando esta terminologia, vamos imaginar a transformação sendo realizada numa sucessão de etapas, em que as variações de volume e de trabalho são infinitesimais.

Se, ao final de um número imenso ( $\infty$ ) de etapas, somarmos todas as variações infinitesimais de trabalho,  $dw_i$ , obteremos o trabalho final. Da mesma forma, se somarmos ao volume inicial do sistema,  $V_i$ , todas as variações infinitesimais  $dV_i$ , obteremos o volume final do sistema. Assim, podemos escrever:

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} dw_i = \sum_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV_i \quad (6.6).$$

Tubo bem, mas como somar um número infinito de parcelas? Você pode não acreditar, mas existe uma maneira belíssima de fazer isso. Antes de tentar efetuar a soma, vamos achar um símbolo apropriado para indicar essa operação. O que queremos obter é o valor de  $w$  no limite em que o número de parcelas,  $i$ , tende para infinito. Podemos representar essa condição da seguinte maneira:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{\infty} dw_i \quad (6.7).$$

Feita essa conta, obteríamos o valor total, ou *integral*, do trabalho. Podemos substituir o símbolo  $\lim_{x \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{\infty}$  por um outro, mais compacto,  $\int$  e reescrever a equação acima da seguinte maneira:

$$w = \int dw \quad (6.8).$$

Portanto, o valor integral do trabalho pode ser obtido somando as parcelas  $dw_i$ , ou, usando uma expressão mais comum, *integrando*  $dw_i$ . Em outras palavras, o valor total do trabalho é obtido integrando-se  $dw$  ou ainda, pela integral de  $dw$ , onde  $\int$  é um símbolo que representa esta operação de integração. Note que em (6.8) não precisamos mais do índice inferior  $i$  na expressão da variação infinitesimal de trabalho, já que o símbolo  $\int$  representa o somatório de todas as parcelas.

É claro que o valor do trabalho vai depender dos estados inicial e final do sistema. Podemos indicar quais os estados envolvidos acrescentando índices ao símbolo que representa a operação de integração:

$$w = \int_i^f dw \quad (6.9),$$

onde, por convenção, o índice inferior indica o estado inicial enquanto que o superior indica o estado final.

Da mesma forma, poderíamos indicar a operação a ser feita do lado direito da equação (6.6) da seguinte maneira:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV_i \quad (6.10),$$

ou, usando o conceito de integral:

$$\int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV \quad (6.11).$$

Finalmente, para uma experiência realizada através de um número infinitamente grande de etapas, podemos escrever:

$$w_i = \int^f dw = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV \quad (6.12).$$

Repare que os índices inferiores e superiores das duas integrais têm que se referir a um *mesmo estado do sistema*.

Muito bem, mas como determinar o valor do trabalho total? Nesse ponto, é importante lembrar que a transformação foi imaginada de maneira que, em cada uma das infinitas etapas, o valor da pressão externa,  $P_{ext}$ , diferisse de um infinitésimo do valor da pressão interna,  $P$ , do gás. Assim sendo, podemos substituir em (6.12) o valor da pressão externa pelo da pressão do gás:

$$w = \int^f dw = \int_{V_i}^{V_f} -P dV \quad (6.12').$$

Agora, para prosseguir, será necessário especificar a natureza do gás que está sofrendo a transformação. Isto porque, para efetuar a integral do lado direito da equação, precisamos saber como a pressão do gás se relaciona com o seu volume. Será que isso é mesmo necessário? Vejamos.

Lembre-se de que não estamos realizando, mas simplesmente idealizando a experiência. Isto significa que não estamos efetuando nenhuma medida de pressão e/ou variação de volume do sistema. É claro que podemos supor, numa dada etapa  $i$  qualquer, que a variação de volume,  $dV_i$ , tenha sido de  $10^{-10}$  litros. Muito bem, mas que valor de pressão  $P$  causou essa variação de volume nessa etapa? Eu preciso saber o valor da pressão  $P$  para poder computar a parcela  $PdV$ , relativa a essa etapa. Caso contrário, não há como fazer a soma. Entretanto, se soubermos como a pressão do gás se relaciona com o seu volume, esse problema fica resolvido.

Qualquer equação que relacione as grandezas  $T$ ,  $P$  e  $V$  de um sistema qualquer (sólido, líquido ou gasoso) é chamada de equação de estado. Não existe uma equação geral de estado, válida para todas as substâncias. Creio que você pode facilmente entender a razão para isso, uma vez que diferentes substâncias são formadas por diferentes moléculas, que têm propriedades distintas. Apesar disso, existem gases, principalmente aqueles formados de moléculas apolares ou muito pouco polares, que obedecem a uma equação de estado muito simples. A principal característica desses gases é o fato de que a interação entre as suas moléculas é muito pequena, praticamente desprezível. Esses gases são *chamados ideais* e obedecem à seguinte equação de estado:

$$PV = n R T \quad (6.13),$$

onde  $n$  é o número de mols no volume  $V$ , à pressão  $P$  e temperatura  $T$ , e  $R$  é uma constante, denominada *constante dos gases ideais* ( $R = 8,31441$  J/mol K ou  $0,082568$  L atm/mol K).

Portanto, para um gás ideal, a pressão pode ser expressa em função do seu volume da seguinte maneira:

$$P = n R T / V \quad (6.14).$$

Substituindo na equação (6.12) e lembrando que a transformação é realizada a uma temperatura  $T$  constante, obtemos:

$$w = \int_i^f dw = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad (6.15).$$

Bem, agora só falta calcular as integrais. A do lado esquerdo é fácil, pois ela representa o trabalho total realizado,  $w$ . A do lado direito, quando calculada, vai nos fornecer o valor do trabalho. Na disciplina de Cálculo I você vai aprender como calcular as mais variadas formas de integrais. Para podermos prosseguir, vou lhe adiantar o resultado:

$$-nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} \quad (6.16).$$

Logo, o trabalho máximo que pode ser realizado na expansão isotérmica vale:

$$w = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} \quad (6.17).$$

Pronto. Mesmo sem fazer a experiência, podemos calcular o trabalho máximo que seria realizado.

A expansão de um gás feita à temperatura constante e por meio de variações infinitesimais de volume e pressão é chamada de *expansão isotérmica reversível*. O termo *reversível* indica que, pelo fato de as alterações serem infinitesimais, o processo pode ser deslocado tanto no sentido da expansão quanto no da contração, pois a variação necessária para isso é a menor possível. Esses processos são chamados de *processos reversíveis*.

Os processos nos quais as variações são finitas e não infinitesimais, ou seja, os processos reais, são chamados de *processos irreversíveis*.

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 4**

5. Suponhamos que 1,0 mol de um gás ideal, mantido a 298 K e 4,0 atm, expande-se de um volume inicial de 6,0 litros para um volume final de 24,0 litros contra uma pressão externa de 1,0 atm. Calcule o trabalho realizado, supondo uma expansão reversível e uma expansão irreversível.

**RESPOSTA COMENTADA**

*Expansão reversível*

*Da equação 6.16, temos que*

$$w = -nRT \ln(V_f/V_i)$$

$$w = -1,0 \times 8,31 \times 298 \times \ln(24,0/6,0) \text{ kJ}$$

$$w = -3,4 \text{ kJ}$$

*Expansão irreversível, fazemos a mudança de acordo com a equação 6.6:*

$$w = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

$$w = -1,0 \times (24,0 - 6,0) \times 101,325 \text{ kJ}$$

$$w = -1,8 \text{ kJ}$$

## TRANSFORMAÇÕES A PRESSÃO CONSTANTE: A FUNÇÃO DE ESTADO ENTALPIA

Quando uma transformação ocorre sem que haja variação de volume, ou seja, com  $\Delta V = 0$ , nenhum trabalho de expansão é realizado. Se, nessa transformação, nenhum outro tipo de trabalho for realizado pelo sistema ou sobre o sistema, a variação de energia interna será igual ao calor fornecido ou retirado do sistema.

$$\Delta U = q_V \quad (6.17).$$

(Leia-se: variação de energia interna a volume constante).

Entretanto, no cotidiano, a maioria das transformações de interesse prático ocorre à pressão constante, ou melhor, à pressão atmosférica. Por essa razão, vamos dar atenção especial a esse tipo de transformação. Nessas transformações, em geral, as variações de volume do sistema são consideráveis.

No estudo desse tipo de transformação é conveniente introduzir uma função termodinâmica auxiliar, denominada *entalpia*, simbolizada por  $H$  e definida pela expressão:

$$H = U + PV \quad (6.18).$$

onde  $U$  é a energia interna,  $P$  é a pressão e  $V$  é o volume.

Para qualquer transformação ocorrendo à pressão constante, teremos:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (6.19).$$

Vejamos qual a vantagem de introduzir essa nova função termodinâmica.

Se um sistema sofre uma transformação à pressão constante, a variação de energia interna do sistema, dada pela primeira lei, é igual ao calor trocado na transformação mais o trabalho realizado:

$$\Delta U = q + w$$

Substituindo  $\Delta U$  na expressão de  $\Delta H$  (6.19), obtemos:

$$\Delta H = q + w + P\Delta V$$

Supondo que o único tipo de trabalho que o sistema possa realizar seja o de expansão contra uma pressão externa:

$$w = P_{\text{externa}} \Delta V$$

Mas no termo  $P\Delta V$  da equação de definição de  $\Delta H$ ,  $P$  é a pressão interna do sistema. Para uma transformação à *pressão constante*,  $P$ , uma vez que os vetores têm sentidos contrários. Assim sendo, podemos escrever:

$$P\Delta V = -P_{\text{externa}} \Delta V$$

ou

$$-P\Delta V = P_{\text{externa}} \Delta V$$

Substituindo essa última expressão na equação que define a variação de entalpia, obtemos:

$$\Delta H = q + w + P\Delta V$$

$$\Delta H = q - P_{\text{externa}} \Delta V + P\Delta V$$

$$\text{ou } \Delta H = qP \quad (6.20),$$

onde  $q_p$  refere-se ao calor sob pressão constante.

Em conclusão, a variação de entalpia de um sistema numa transformação sob pressão constante, quando somente trabalho de expansão pode ser realizado, é igual ao calor trocado entre o sistema e o ambiente durante a transformação ( $q_p$ ).

De acordo com a convenção anteriormente estabelecida, se durante a transformação, em pressão constante, o sistema recebe calor do exterior, a sua variação de entalpia,  $\Delta H$ , é positiva (+). Por outro lado, se na transformação o sistema libera calor para o ambiente à pressão constante, a entalpia do sistema diminui e o sinal de  $\Delta H$  é negativo (-).

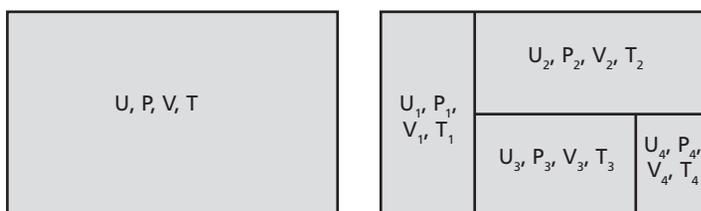
A entalpia foi definida em termos da energia interna, que é uma função de estado, e das variáveis termodinâmicas P e T, que juntamente com o volume do sistema têm valores bem definidos para cada *estado de equilíbrio do sistema*. Assim sendo, a entalpia também é uma função de estado. Ou seja, sua variação, em uma transformação qualquer, depende unicamente dos estados inicial e final e não do processo (caminho) seguido pela transformação.

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \quad (6.21).$$

### GRANDEZAS INTENSIVAS E EXTENSIVAS

Até o momento você já foi apresentado às seguintes grandezas termodinâmicas: energia interna (U), volume (V), pressão (P), temperatura (T) e entalpia (H). Imaginemos um sistema termodinâmico em equilíbrio, por exemplo, um recipiente contendo um gás, à temperatura T, pressão P, volume V e com energia interna U. Se dividirmos esse sistema em N partes, iguais ou diferentes (**Figura 6.6**), que relações devem existir entre as grandezas U, T, P e V do sistema original e essas mesmas grandezas para cada uma das partes em que ele foi dividido?

É evidente que o volume do sistema será igual à soma dos volumes



**Figura 6.6:** Sistema original e sua divisão em quatro sub-sistemas.

de cada uma das partes:  $V = \sum_{i=1}^4 V_i$ . Entretanto, para um sistema em equilíbrio, sua temperatura tem o mesmo valor em cada ponto do sistema. Assim sendo, independente do número de partes em que ele for subdividido, a temperatura, em cada uma das partes, será a mesma do sistema como um todo, ou seja,  $T_i = T$ . O mesmo se aplica para a pressão:  $P_i = P$ . Por outro lado, a energia do sistema será a soma das energias de cada uma das partes em que o sistema foi subdividido:  $U = \sum_{i=1}^4 U_i$ .

Uma grandeza é dita *extensiva* quando o seu valor para um dado sistema for igual à soma do valor dessa grandeza para cada uma das partes em que o sistema for subdividido. Volume e energia interna são exemplos de grandezas extensivas.

Uma grandeza é dita *intensiva* quando o seu valor for o mesmo para cada uma das partes em que o sistema seja subdividido. Temperatura e pressão são grandezas intensivas.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 4

6. A entalpia é uma grandeza intensiva ou extensiva?

---



---

#### RESPOSTA COMENTADA

Por definição,  $H = U + PV$ . Como tanto  $U$  como  $V$  são grandezas extensivas, a entalpia também será uma grandeza extensiva.

## VARIAÇÃO DE ENTALPIA EM UMA REAÇÃO QUÍMICA

Como na Química um dos tópicos mais importantes é o estudo das reações, a determinação da variação de entalpia de uma reação é um dado fundamental a ser considerado. Assim, para uma reação química qualquer



temos:

$$\Delta H_{\text{reação}} = (\Sigma \Delta H_f \text{ dos produtos}) - (\Sigma \Delta H_f \text{ dos reagentes})$$

$\Delta H_f$  - entalpia de formação

$$(\Sigma \Delta H_f \text{ dos produtos}) = c \cdot \Delta H_f \text{ de C} + d \cdot \Delta H_f \text{ de D}$$

$$(\Sigma \Delta H_f \text{ dos reagentes}) = a \cdot \Delta H_f \text{ de A} + b \cdot \Delta H_f \text{ de B}$$

onde  $\Delta H_f$  representa a entalpia de formação da substância, ou seja, o calor liberado ou absorvido na reação de formação desta substância, a partir dos seus elementos constituintes, e  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são os coeficientes estequiométricos da reação.

**FORMAS  
ALOTRÓPICAS**

Alotropia é o termo que designa o fenômeno em que um mesmo elemento químico puro pode originar substâncias simples (elementares) diferentes.

As substâncias elementares distintas são conhecidas como *alótropos* ou *formas alotrópicas*.

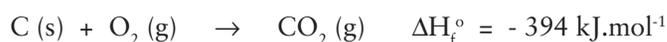
O problema com esta definição de entalpia de formação é que podemos imaginar mais de uma maneira de formar uma dada substância a partir de seus elementos constituintes. Por exemplo, podemos formar CO<sub>2</sub> a partir de carbono no estado sólido e O<sub>2</sub> no estado gasoso. Porém, o elemento carbono apresenta várias **FORMAS ALOTRÓPICAS** (grafite, diamante, fulerenos, nanotubos, carbono amorfo etc.) e, para cada uma delas, o valor da entalpia de reação será certamente diferente. Além disso, podemos também imaginar a formação de CO<sub>2</sub> a partir de vapor de carbono e oxigênio. Claro que, para termos vapor de carbono, precisamos de altas temperaturas. Portanto, o calor de formação de uma substância depende das condições de temperatura, pressão e do estado físico (sólido, líquido ou gasoso) dos reagentes.

Entretanto, podemos associar a cada substância um único valor de entalpia de formação se estabelecermos condições padrões nas quais a reação de formação da substância deve ser realizada. Essas condições são as seguintes:

a) o estado padrão de uma substância química, a uma dada temperatura, é definido como sendo aquele em que a substância pura se apresenta, naquela temperatura e na pressão de 1 atm. Se a temperatura não for especificada, toma-se o valor de 25°C ou 298,15K.

b) a entalpia de cada elemento, na sua forma mais estável, a 25°C ou 298,15 K e 1 atm de pressão é, por convenção, igual a zero.

A entalpia padrão de formação de uma substância é definida como sendo igual ao calor liberado ou absorvido na reação de formação desta substância, a partir dos elementos que a constituem, nos seus respectivos estados padrão. Exemplo:



Quando carbono sólido, em sua forma mais comum, reage com oxigênio gasoso à pressão de 1 atm para formar dióxido de carbono gasoso, a reação libera 393,5 kJ de calor por mol de CO<sub>2</sub> formado.

Assim, por definição, dizemos que a entalpia-padrão de formação do  $\text{CO}_2(\text{g})$  é de  $-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na Tabela 6.1 mostramos alguns valores de entalpia padrão de formação.

**Tabela 6.1:** Entalpias padrão, a  $25^\circ\text{C}$

Substância	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	Substância	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$
$\text{AlCl}_3$	-695,4	$\text{NO}$	90,37
$\text{NH}_3$	-46,19	$\text{NO}_2$	33,85
$\text{BaCl}_2$	-860,1	$\text{N}_2\text{O}_4$	9,67
$\text{BaSO}_4$	-1465	$\text{O}_3$	142
$\text{BeCl}_2$	-511,7	$\text{PCl}_3$	-306,4
$\text{BCl}_3(\text{l})$	-418,4	$\text{PCl}_5$	-389,9
$\text{HBr}$	-36,2	$\text{KBr}$	-392,2
$\text{CaF}_2$	-1215	$\text{KCNS}$	-203,4
$\text{C}$ (grafite)	1,9	$\text{KOH}$	-425,85
$\text{CO}_2$	-393,5	$\text{NaCl}$	-411,0
$\text{HCl}$	-92,3	$\text{SiO}_2$ (quartzo)	-859,4
$\text{CuCl}$	-136	$\text{AgCl}$	-127,0
$\text{CuCl}_2$	-206	$\text{NaBr}$	-359,9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,9	$\text{NaHCO}_3$	-947,7
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	-1925
$\text{FeCl}_3$	-405	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	-975,9
$\text{FeSO}_4$	-922,6	$\text{S}$ (monoclínico)	0,30
$\text{PbSO}_4$	-918,4	$\text{SF}_6$	-1100
$\text{LiF}$	-612,1	$\text{H}_2\text{S}$	-20,15
$\text{MgCl}_2$	-641,8	$\text{SO}_2$	-296,9
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	-264,9	$\text{UF}_6$	-2110
$\text{HgCl}_2$	-230	$\text{ZnCl}_2$	-415,9

Fonte: ATKINS, 1990.

Os valores tabelados de entalpia-padrão de formação nos permitem calcular, usando a equação

$$\Delta H_{\text{reação}} = (\Sigma \Delta H_f \text{ dos produtos}) - (\Sigma \Delta H_f \text{ dos reagentes}) \quad (6.22),$$

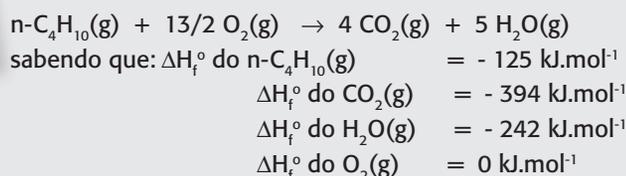
a entalpia-padrão de um grande número de reações químicas.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 4

7. Calcule a entalpia-padrão de combustão de n-butano, supondo que são formados apenas  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  de acordo com a seguinte reação:



#### RESPOSTA COMENTADA

Usando a equação (6.22)

$$\Delta H_{\text{reação}} = (\sum \Delta H_f \text{ dos produtos}) - (\sum \Delta H_f \text{ dos reagentes})$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = \Delta H_{\text{combustão}}$$

$$\Delta H_{\text{combustão}} = (4 \times (-394) + 5 \times (-242)) - (1 \times (-125) + 0)$$

$$\Delta H_{\text{combustão}} = ((-1.576) + (-1.210)) - (-125)$$

$$\Delta H_{\text{combustão}} = (-2.786) - (-125)$$

$$\Delta H_{\text{combustão}} = -2.661 \text{ kJ/mol}$$

Portanto, quando se queima 1 mol de n-butano, são liberados para o ambiente 2.661 kJ de calor.

## VARIAÇÃO DE ENTALPIA EM UMA MUDANÇA DE FASE

Quando uma substância sofre uma mudança de estado, ou seja, do estado líquido para o sólido, do líquido para o gasoso, do gasoso para o sólido, etc., chamamos estas transformações de *mudança de fase* ou transição de fase.

FUSÃO	SÓLIDO	→	LÍQUIDO
SUBLIMAÇÃO	SÓLIDO	→	GÁS
VAPORIZAÇÃO	LÍQUIDO	→	GÁS
SOLIDIFICAÇÃO	LÍQUIDO	→	SÓLIDO
CONDENSAÇÃO	GÁS	→	LÍQUIDO
RESSUBLIMAÇÃO	GÁS	→	SÓLIDO

Se a mudança de fase ocorre à pressão constante, a energia necessária para que ocorra qualquer uma dessas transformações, é a própria variação de entalpia da transição. Portanto, dizemos que a entalpia de vaporização ou de qualquer outra mudança de fase, é a variação de entalpia associada a essa mudança de fase.

A unidade geralmente usada para especificar os valores das entalpias de mudança de fase é o quilojoule por mol ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Assim, dizemos que a entalpia-padrão de vaporização da água ( $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ ) é  $40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Isto significa que precisamos de  $40,7 \text{ kJ}$  de calor para transformar  $1,0 \text{ mol}$  de água no estado líquido a  $100^\circ\text{C}$  em  $1,0 \text{ mol}$  de água no estado gasoso a  $100^\circ\text{C}$ . A condição padrão citada refere-se à pressão padrão de  $1,0 \text{ atm}$ , daí usarmos  $\Delta H^\circ$ .

Como a condensação é o processo inverso da vaporização, quando  $1,0 \text{ mol}$  de água no estado gasoso passa ao estado líquido a  $100^\circ\text{C}$  e  $1,0 \text{ atm}$ , são liberados  $40,7 \text{ kJ}$  de calor. Portanto, podemos escrever que a  $100^\circ\text{C}$  e  $1,0 \text{ atm}$



Vimos, nesta aula, que podemos quantificar as transformações de energia e os fins mais diversos, sendo que a energia é sempre conservada.

## ATIVIDADE FINAL

### Atende aos Objetivos de 1 a 4

Calcule a energia necessária para evaporar totalmente  $1,0 \text{ litro}$  de água a  $27^\circ\text{C}$  e à pressão de  $1,0 \text{ atm}$ , sabendo-se que:

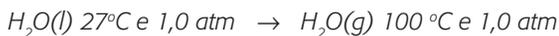
Peso molecular da água =  $18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$C_p$  (capacidade calorífica molar) da água =  $75 \text{ J}\cdot^\circ\text{C}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$  (entalpia-padrão de vaporização) da água = 40,7 kJ.mol<sup>-1</sup>.

**RESPOSTA COMENTADA**

O processo



ocorre à pressão constante, então o calor necessário será igual à variação de entalpia do processo. Assim:

$$\Delta H_{\text{total}} = q_1 + q_2$$

onde  $q_1$  é o calor necessário para aquecer a água de 27°C a 100°C e  $q_2$  é o calor necessário para vaporizar a água.

1º) Determinação do número de moles de água que serão vaporizados:

$$1,0 \text{ litro de água} = 1.000 \text{ ml de água} = 1.000 \text{ g de água}$$

$$\text{N}^{\circ} \text{ de mols} = m / P.M. = 1.000 / 18,0$$

$$\text{N}^{\circ} \text{ de mols} = 55,5$$

2º) Determinação do calor de aquecimento –  $q_1$ :

$$q_1 = C_p \cdot n \cdot \Delta T$$

$$q_1 = 75 \times 55,5 \times (100-27) = 304.167 \text{ J} = 304 \text{ kJ}$$

3º) Determinação do calor de vaporização –  $q_2$ :

$$q_2 = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} \cdot n$$

$$q_2 = 40,7 \times 55,5 = 2.260 \text{ kJ}$$

então

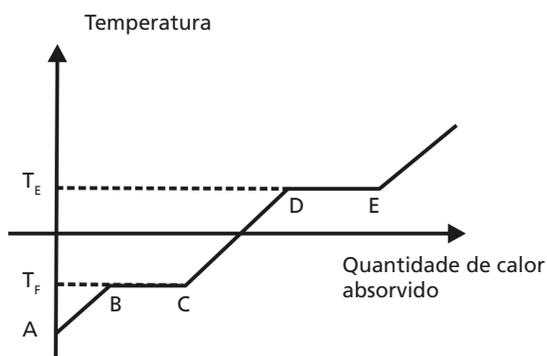


Figura 6.7: Curva de aquecimento.

**RESUMO**

$$\begin{aligned}\Delta H_{total} &= q_1 + q_2 \\ \Delta H_{total} &= 304 + 2.260 \\ \Delta H_{total} &= 2.560 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Nesta aula, aprendemos que as várias formas de energia (térmica, elétrica, mecânica – cinética e potencial –, química, nuclear e radiante) podem se transformar umas nas outras, sempre se conservando. Energia nunca é perdida, apenas transformando-se em uma outra forma de energia. No caso das reações químicas, estas podem, por exemplo, liberar calor. Esta é a chamada primeira lei da termodinâmica, que nada mais é do que o princípio da conservação da energia. A energia pode realizar trabalho, através de uma força. Alguns dos processos vistos no dia-a-dia são sempre processos espontâneos. Sistemas e ambientes têm várias peculiaridades, podendo ser abertos, fechados, isolados ou não isolados. É possível alterar o estado de um sistema e é possível extrair trabalho a partir de expansões. O trabalho de expansão de um gás, por exemplo, será máximo se realizarmos expansões de volumes infinitesimais, em um processo de expansão

isotérmica reversível. A função entalpia refere-se ao conteúdo de calor de um sistema. O seu papel nas mudanças de fase e nas reações químicas é de grande importância prática.

**INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA**

Na próxima aula, você estudará a variação da entalpia em uma reação química e a usará para a obtenção de informações estruturais das moléculas.



# Uso das reações químicas para a obtenção de informações estruturais

AULA

7

## Metas da aula

Apresentar como usar as entalpias de reações químicas para obter informações a respeito da estrutura e comportamento de sistemas moleculares; apresentar a estrutura e análise conformacional dos cicloalcanos.

## objetivos

Espera-se que, ao final desta aula, você seja capaz de:

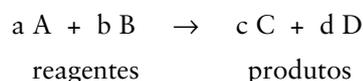
1. usar reações termoquímicas e aplicar a lei de Hess;
2. usar reações de combustão para avaliar a estrutura química;
3. reconhecer aspectos estereoquímicos dos cicloalcanos;
4. fazer a análise conformacional dos cicloalcanos.

## Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, reveja o tópico variação de entalpia de uma reação química (Aula 6) e o conceito de estrutura molecular (Aula 14 – Química I).

## A VARIAÇÃO DE ENTALPIA EM UMA REAÇÃO QUÍMICA

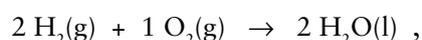
Vimos, anteriormente, que a variação de entalpia para uma reação genérica do tipo



é igual a:

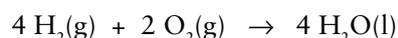
$$\Delta H_{\text{reação}} = (\Sigma \Delta H_f \text{ dos produtos}) - (\Sigma \Delta H_f \text{ dos reagentes}).$$

Contudo, é importante ressaltar que a variação de entalpia de uma reação depende da quantidade de reagentes empregada. Por exemplo, para a reação de formação da água a partir de hidrogênio e oxigênio, conforme descrita a seguir,



a variação de entalpia, na condição padrão de pressão e temperatura, ( $\Delta H^\circ$ ) é igual a  $-572 \text{ kJ}$ , mostrando que para cada dois moles de água formados,  $572 \text{ kJ}$  de calor são liberados para o ambiente.

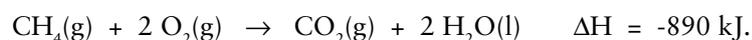
Se a reação fosse escrita da seguinte forma:



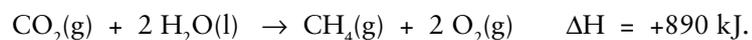
e considerando a condição padrão de pressão e temperatura, a variação de entalpia, agora, seria de  $-1.144 \text{ kJ}$ .

Para evitar valores diferentes pelo uso de diferentes quantidades de reagentes, os valores de variação de entalpia para as reações são normalizados em unidades de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

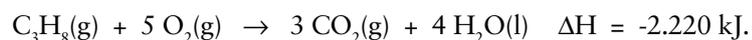
Quando escrevemos uma reação química e a variação de entalpia associada a esta, como uma expressão única, dizemos que essa expressão é uma *equação termoquímica* como, por exemplo:



Para a reação inversa, podemos escrever:



Uma importante classe de reação química é a das reações de combustão. Define-se combustão como o processo em que uma substância reage com o oxigênio. Na maioria das vezes, a reação é exotérmica. Por exemplo, a reação de combustão do propano é:



As reações de combustão são importantes por liberarem grande quantidade de energia térmica, que pode ser empregada como tal ou ser transformada em outros tipos de energia.

O gás de botijão é uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente o propano,  $C_3H_8$ , e o butano,  $C_4H_{10}$ . Ele é conhecido como gás liquefeito de petróleo (GLP) e é obtido por meio da condensação desses gases a partir do gás natural, do petróleo ou do processo de craqueamento catalítico. O botijão de 13 kg, comumente utilizado em residências no Brasil, produz cerca de 11.920 kcal/kg GLP x 13 kg GLP/botijão = 154.960 kcal/botijão de energia. Se usarmos todo o conteúdo do botijão para gerar calor para fazer café, por exemplo, produziremos cerca de 39 kg de  $CO_2$  que será jogado para a atmosfera.

## COMBINANDO ENTALPIAS DE REAÇÃO: A LEI DE HESS

Na aula anterior, você aprendeu que a entalpia é uma função de estado. Assim sendo, o cálculo da sua variação em uma transformação só depende das características do estado inicial e do estado final e não do caminho (processo), segundo o qual a transformação ocorre. Portanto, qualquer que seja a transformação, podemos sempre imaginar que ela ocorra por meio de qualquer processo, ou mesmo de uma combinação de diferentes processos, desde que os estados inicial e final sejam exatamente os mesmos da transformação que estamos interessados em estudar.

Como veremos a seguir, o fato de podermos imaginar uma transformação ocorrendo em várias etapas distintas vai nos permitir determinar a variação de entalpia para uma reação a partir do conhecimento dos valores de variação de entalpia de outras reações.

Essa regra de combinação, que decorre do fato de que a entalpia é uma função de estado, é conhecida como Lei de Hess, que estabelece:

*Se uma reação química pode ser desmembrada em (ou constituída por) várias etapas, a variação de entalpia da reação será o somatório das variações de entalpia de todas as etapas.*

$$\Delta H_{\text{reação}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$$

Vejamos algumas aplicações da Lei de Hess:

a) Cálculo da entalpia padrão de formação de uma substância empregando valores de variações de entalpia de reações de combustão.

Exemplo:

Sabendo-se que a entalpia padrão de combustão do n-octano,  $C_8H_{18}$ , é  $\Delta H_c^\circ = -5.471 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e que as entalpias padrão de formação de  $CO_2(g)$  e  $H_2O(l)$  são, respectivamente:

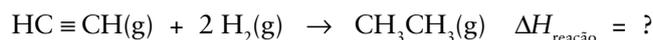
$\Delta H_f^\circ = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $\Delta H_f^\circ = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , vamos calcular o valor da entalpia padrão de formação do n-octano.

$$\begin{aligned}
 & \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\
 & \Delta H_c^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} = \\
 & = [8 \times \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + 9 \times \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}] - [\Delta H_f^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} + 25/2 \times \Delta H_f^\circ \text{O}_2] \\
 & \Delta H_f^\circ \text{O}_2 = 0 \\
 & \Delta H_c^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} = [8 \times (-394) + 9 \times (-286)] - [\Delta H_f^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} + 0] \\
 & \Delta H_c^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} = [(-3.152) + (-2.574)] - \Delta H_f^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} \\
 & -5.471 = (-5.726) - \Delta H_f^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} \\
 & \Delta H_f^\circ \text{C}_8\text{H}_{18} = 5.471 - 5.726 = -255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

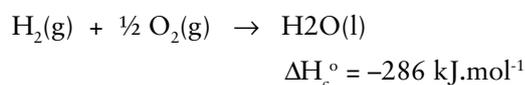
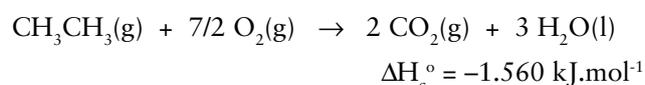
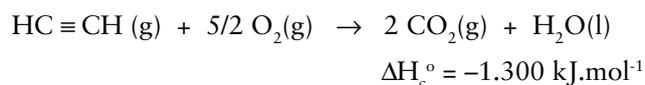
b) Cálculo da variação de entalpia de uma reação usando valores de variação de entalpia de outras reações.

Exemplo:

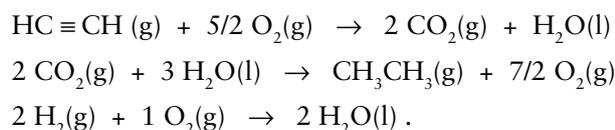
Vamos calcular a variação de entalpia da reação de hidrogenação de acetileno (etino,  $\text{HC} \equiv \text{CH}$ ) a etano ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ )



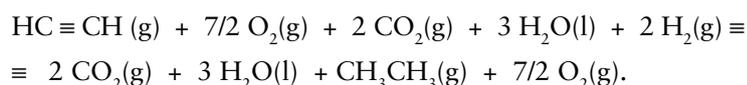
a partir dos seguintes dados:



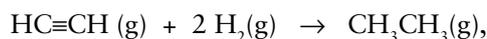
Aplicando a Lei de Hess, montamos a seguinte seqüência de reações:



Somando-se todos os termos de um lado e do outro das equações químicas e as respectivas variações de entalpias, observando que a segunda reação foi invertida e a terceira reação multiplicada por dois, temos:



Eliminando os termos iguais de um lado e do outro da reação global, temos



que é a própria reação de hidrogenação desejada.

Portanto, o  $\Delta H_{\text{total}}$  calculado é o próprio  $\Delta H_{\text{reação}}$ , assim

$$\Delta H_{\text{total}} = (-1.300) + (+1.560) + (2 \times -286)$$

$$\Delta H_{\text{total}} = -312 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

## Entalpia média de ligação

Definimos entalpia de ligação como a energia necessária para romper uma ligação química. Todavia, uma ligação entre um átomo de carbono e um átomo de hidrogênio em um alcano é diferente de uma ligação igual em um alceno ou mesmo de um outro alcano, como mostrado na Tabela 7.1. Assim, referimo-nos sempre a uma entalpia de ligação média.

**Tabela 7.1:** Energia de DISSOCIAÇÃO HOMOLÍTICA de algumas ligações químicas em moléculas específicas

Ligação	$\Delta H$ (kcal/mol)
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	105.1
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	98.2
$\text{C}_3\text{H}_8$ (C-H primário)	98
$\text{C}_3\text{H}_8$ (C-H secundário)	95.1
i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ (C-H terciário)	93.2
$\text{H}_3\text{CO}-\text{H}$	104.4
$\text{HO}-\text{H}$	119
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	88
$\text{H}_5\text{C}_2-\text{CH}_3$	85
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_3$	83
$\text{H}_5\text{C}_2-\text{C}_2\text{H}_5$	82
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	174.1
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	230.7

Fonte: Adaptado de *Modern Physical Organic Chemistry*, E. V. Anslyn e D. A. Dougherty, University Science Books, Sausalito, Califórnia, 2006.

### DISSOCIAÇÃO HOMOLÍTICA

A dissociação homolítica define-se pela seguinte equação:



$\Delta H = DH_o =$  Energia de dissociação homolítica (kcal/mol).

### Dissociação homolítica e dissociação heterolítica

A dissociação de uma ligação química entre um átomo A e um átomo B, que usualmente envolve dois elétrons, pode ocorrer de maneiras distintas. Chamamos a quebra da ligação ou sua dissociação de homolítica se a quebra ocorrer e cada um dos átomos terminar com um dos elétrons (representamos cada um dos elétrons por pontos). Nesse caso, há formação de dois radicais livres que são espécies químicas com elétrons desemparelhados, como  $\text{A}\cdot$  e  $\text{B}\cdot$ .



Na cisão ou dissociação heterolítica, os dois elétrons ficam com um dos átomos.



Entalpias de ligação são sempre positivas porque o processo de rompimento da ligação é sempre endotérmico, ou seja, precisamos de energia para quebrar as ligações. Ao contrário, na formação de uma ligação há liberação de energia, e o processo é, então, exotérmico.

c) Cálculo da variação de entalpia de uma reação usando valores de entalpias de ligação médias.

Vamos calcular a variação de entalpia da reação de halogenação de etano,  $C_2H_6$ , para formar cloroetano,  $C_2H_5Cl$ ,



a partir dos dados fornecidos a seguir:

ligação	entalpia de ligação média (kJ.mol <sup>-1</sup> )
C – H	412
Cl – Cl	242
C – Cl	338
H – Cl	431

Analisando a reação, vemos que uma ligação C–H e uma ligação Cl–Cl são rompidas, e uma ligação C–Cl e uma ligação H–Cl são formadas. Portanto:

$$\Delta H_{\text{reação}} = (\Sigma \Delta H_B \text{ das ligações quebradas}) - (\Sigma \Delta H_B \text{ das ligações formadas})$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = (412 + 242) - (338 + 431)$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = 654 - 769$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = -115 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

d) Cálculo da entalpia da rede de um sólido iônico: ciclo Born-Haber.

O ciclo Born-Haber é um esquema que nos permite calcular a energia de ligação em um retículo cristalino (energia da rede), a partir das energias envolvidas em todas as etapas de formação do sólido e da entalpia padrão de formação desse sólido.

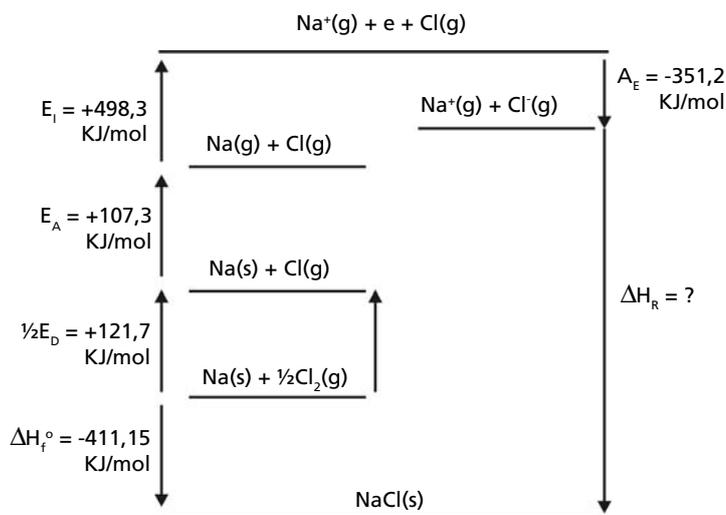


Figura 7.1: Ciclo de Born-Haber para a determinação da entalpia de rede do NaCl.

Usando como exemplo o cloreto de sódio, NaCl, podemos definir as energias associadas a todas as etapas de formação do sal conforme mostrado a seguir:

$\text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$	$\Delta H_f^\circ$
$\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$	E <sub>A</sub> (energia de atomização)
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl(g)}$	E <sub>D</sub> (energia de dissociação)
$\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g})$	E <sub>I</sub> (energia de ionização)
$\text{Cl(g)} + e \text{ (elétron)} \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	A <sub>E</sub> (afinidade por elétrons)
$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$	ΔH <sub>R</sub> (entalpia de rede)

analisando o esquema da **Figura 7.1**, podemos escrever que

$$\Delta H_f^\circ = E_A + \frac{1}{2} E_D + E_I + A_E + \Delta H_R.$$

Como todas as energias, com exceção da entalpia de rede, ΔH<sub>R</sub>, são geralmente disponíveis, podemos, dessa forma, calcular a entalpia de rede.

É importante ressaltar que essa é a única forma de se calcular a entalpia da rede para um sólido iônico, pois em um sólido desse tipo um íon não interage apenas com um outro íon de carga oposta, mas sim com todos os íons da rede. Dessa forma, não é possível determinar diretamente o valor da energia de ligação entre um único par de íons. Somente como ilustração, a estrutura cristalina do cloreto de sódio é mostrada a seguir:

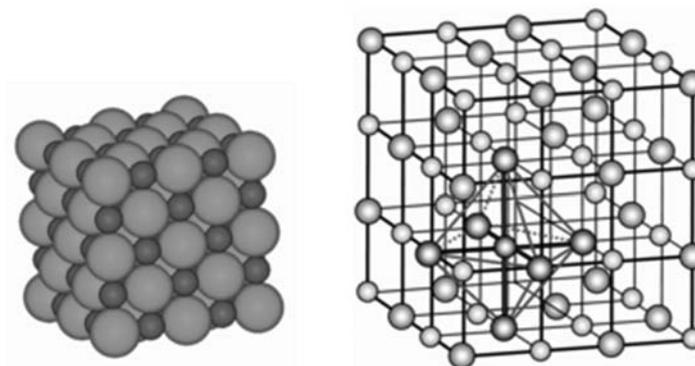


Figura 7.2: Célula básica da estrutura de um cristal de sal (NaCl). Note a ordenação dos átomos.

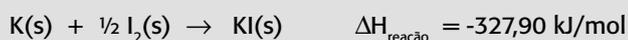
Fonte: Do autor.

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 1

1. Calcule a entalpia de rede para o iodeto de potássio, KI, sabendo que:



#### RESPOSTA COMENTADA

Partindo da relação anterior, podemos escrever:

$$\Delta H_{\text{reação}} = E_A + \frac{1}{2} E_D + E_I + A_E + \Delta H_R$$

$$\Delta H_R = -\Delta H_{\text{reação}} - E_A - \frac{1}{2} E_D - E_I - A_E$$

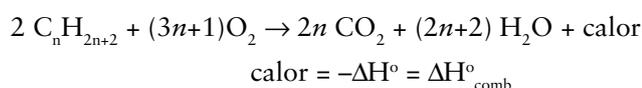
$$\Delta H_R = -(-327,90) - 242 - \frac{1}{2} \times 151 - 418,8 - 295,3$$

$$\Delta H_R = -703,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

## USANDO REAÇÕES PARA INVESTIGAR A ESTRUTURA QUÍMICA

Além da sua importância intrínseca como “geradora” de energia, as reações de combustão podem também ser utilizadas para estudar mais a fundo a estrutura química das moléculas. Vamos ilustrar como isso pode ser feito examinando os calores de combustão de alguns alcanos.

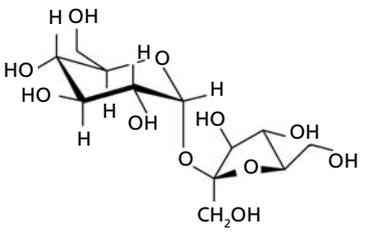
O calor liberado na reação de queima é chamado de *calor de combustão*,  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ . Podemos escrever a reação de combustão de alcanos da seguinte maneira:



Como os produtos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , são moléculas com energia interna muito baixa, as quantidades de calor liberadas pela reação são relativamente altas (por isso o fogo da boca do fogão é tão quente). Esses valores altos permitem a medida dos calores de combustão com alta acurácia (exatidão). A **Tabela 7.2** mostra os calores de combustão para vários compostos:

**Tabela 7.2:** Calor de combustão para vários materiais combustíveis

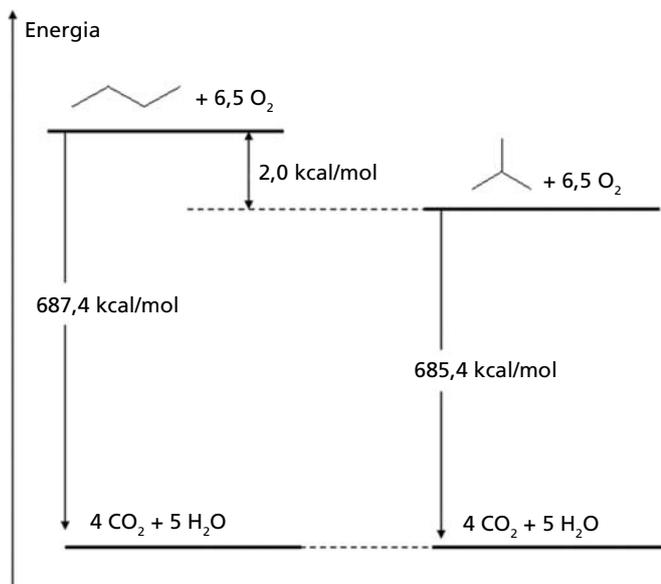
Composto (estado)	Nome	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (kcal/mol)
$\text{CH}_4$ (gás)	metano	-212,8
$\text{C}_2\text{H}_6$ (gás)	etano	-372,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (gás)	propano	-530,6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (gás)	butano	-687,4
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ (gás)	2-metil-propano (isobutano)	-685,4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (gás)	pentano	-845,2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (líquido)	pentano	-838,8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (líquido)	hexano	-995,0
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ 	ciclo-hexano	-936,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (gás)	etanol	-336,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (líquido)	etanol	-326,7

<p style="text-align: center;"><math>C_{12}H_{22}O_{11}</math> (sólido)</p> 	<p>açúcar (sacarose)</p>	<p>-1348,2</p>
---	--------------------------	----------------

Repare que o valor da energia de combustão depende do estado físico-químico do composto. Compare, por exemplo, os calores de combustão de etanol líquido e gasoso. A diferença entre os calores de combustão de 9,7 kcal/mol deve-se à energia de vaporização.

É interessante notar que os valores de  $\Delta H^{\circ}_{\text{comb}}$  dos alcanos aumentam quando a cadeia aumenta, já que existem mais átomos de carbono e hidrogênio para queimar (e mais ligações químicas para serem quebradas) quando se analisa a série homóloga. Mas a análise dos alcanos isoméricos, que têm o mesmo peso molecular, é especialmente interessante. Nesse caso, o número de átomos de carbono e hidrogênio é o mesmo. Você não acha então que deveríamos esperar os mesmos calores de combustão?

Os valores experimentais mostram que não. A comparação dos calores de combustão experimentais dos vários isômeros dos alcanos mostra que eles usualmente não são iguais. É melhor ir se acostumando, pois a Química é cheia de sutilezas. Vamos analisar o caso do butano e do isobutano (2-metilpropano). A combustão do butano libera 687,4 kcal/mol, e a do isobutano libera 685,4 kcal/mol. A diferença entre eles é de  $687,4 - 685,4 = 2,0$  kcal/mol. Como ambas as moléculas levam à formação dos mesmos produtos nas mesmas proporções, ou seja, quatro moléculas de  $CO_2$  e cinco moléculas de  $H_2O$ , isso significa que aquela diferença deve-se ao fato de que as energias internas dos dois alcanos isoméricos são diferentes. Isso pode ser visto na **Figura 7.3**. Assim, como a energia dos produtos finais é a mesma, isso significa que o butano tem mais 2,0 kcal/mol de energia interna do que o isobutano, nas mesmas condições de temperatura e pressão.



**Figura 7.3:** Gráfico da energia potencial para queima dos butano e do isobutano (isômeros de fórmula  $C_4H_{10}$ ).

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 2

2. Qual deles é o mais estável? Olhando os dados da **Tabela 7.1** você poderia explicar por que as energias internas do butano e do isobutano são diferentes?

#### RESPOSTA COMENTADA

Se existe diferença de energia nesses dois compostos, é porque isso reflete a natureza da estrutura química. As ligações C-H e C-C não são necessariamente todas iguais, como havíamos comentado. A **Tabela 7.1** mostra que uma ligação C-H no metano é mais forte do que a ligação C-H no etano. Se olharmos bem para a tabela, veremos que ligações C-H envolvendo carbonos primários (chamadas de ligações C-H primárias) são mais fortes do que ligações C-H envolvendo carbonos secundários (chamadas de ligações C-H secundárias), que, por sua vez, são mais fortes do que as ligações C-H envolvendo carbonos terciários (chamadas de ligações C-H terciárias):  $E(C-H)_p > E(C-H)_s > E(C-H)_t$ . O mesmo vale para ligações C-C. Assim, no butano temos quatro ligações C-H secundárias e seis C-H primárias e nenhuma terciária, ao passo que no isobutano temos nove ligações primárias, nenhuma secundária e uma terciária.

*Conclui-se, portanto, que o isobutano é mais estável.  
Esses conceitos são bastante úteis para mostrar a sutileza da Química, e certamente são muito importantes na química dos combustíveis e de petróleo.*

Você pode notar também que a diferença nos  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$  dos alcanos lineares é aproximadamente constante quando o número de carbonos da série aumenta.

$\text{CH}_3\text{CH}_3$	-372,8	} → } → } →	-157,8 Kcal/mol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-530,6		-156,8 Kcal/mol
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-687,4		-157,8 Kcal/mol
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-845,2		

Esses números mostram que o incremento é de cerca de 157 kcal/mol por grupo  $\text{CH}_2$ . Quando se calcula a média usando um grande número de alcanos, esse valor tende a 157,4 kcal/mol. Podemos dizer então que, na média, cada grupo  $\text{CH}_2$  de um alcano linear libera cerca de 157,4 kcal/mol na reação de queima.

Vamos considerar agora a queima de vários cicloalcanos homólogos.

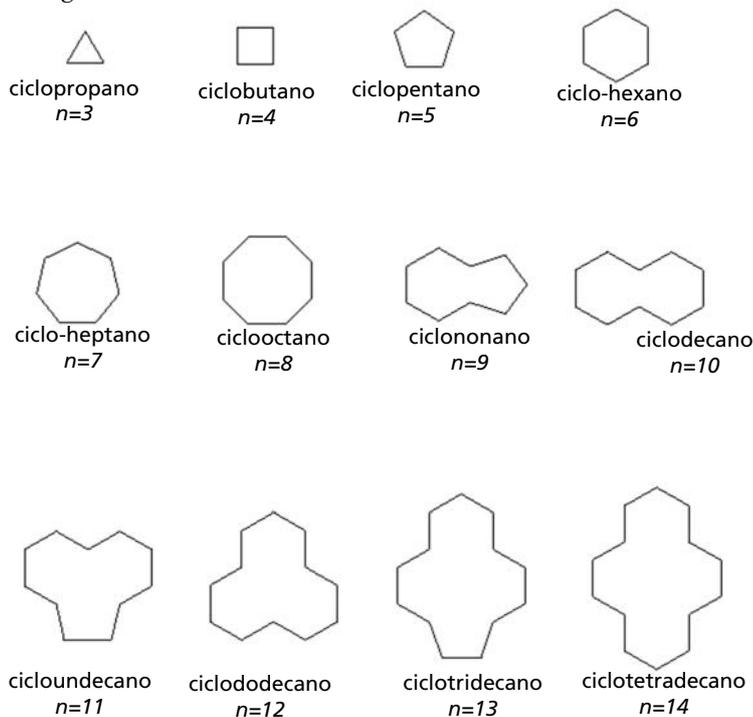


Figura 7.4: Os cicloalcanos homólogos.

A Tabela 7.3 mostra os calores de combustão para os vários cicloalcanos,  $C_nH_{2n}$ , onde  $n$  define o tamanho de cada ciclo.

**Tabela 7.3:** Calor de combustão para vários cicloalcanos,  $C_nH_{2n}$  onde  $n$  define o tamanho de cada ciclo

Tamanho do anel ( $n$ )	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}/n$ (kcal/mol) <sup>a</sup>	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}/n$ relativo ao do ciclohexano (kcal/mol)	Tensão total (de todo anel) <sup>b</sup> (kcal/mol)
3	-499,8	-166,6	9,2	27,6
4	-655,9	-164,0	6,6	26,4
5	-793,5	-158,7	1,3	6,5
6	-944,5	-157,4	0,0	0,0
7	-1108,2	-158,3	0,9	6,3
8	-1269,2	-158,7	1,3	10,4
9	-1429,5	-158,8	1,4	12,6
10	-1586,0	-158,6	1,2	12,0
11	-1742,4	-158,4	1,0	11,0
12	-1891,2	-157,6	0,2	2,4
14	-2203,6	-157,4	0,0	0,0
Alcano linear	-	-157,4	0,0	0,0

<sup>a</sup> Contribuição de cada  $CH_2$  para o calor de combustão.

<sup>b</sup> Tensão total do anel =  $((\Delta H^\circ_{\text{comb}}/n)_{\text{relativo}}) \times n$

Deveríamos esperar que os cicloalcanos monocíclicos, que seguem a fórmula molecular  $(CH_2)_n$ , ou seja, são formados por grupos  $CH_2$  ligados entre si de forma cíclica, tivessem o calor de combustão aproximadamente dado por  $(n \times -157,4)$  kcal/mol. Entretanto, os calores de combustão medidos experimentalmente são numericamente *maiores* do que o esperado. Para começar, não é possível analisar diretamente o calor de combustão de cada um dos cicloalcanos, pois vimos que eles têm números de átomos e de ligações diferentes. Entretanto, podemos ver quanto cada um dos grupamentos  $CH_2$ , em cada cicloalcano, contribui para o calor de combustão. Isso pode ser feito dividindo  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$  pelo número de grupamentos  $CH_2$  ( $n$ ). Temos, então, que a razão  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}/n$  é diferente para cada cicloalcano. Ora, mas os  $CH_2$  não são todos iguais? A resposta mais uma vez é *não!* Os grupamentos  $CH_2$  no ciclopropano, por exemplo, têm um conteúdo energético diferente do  $CH_2$  no ciclohexano. Por outro lado, no ciclo-hexano a contribuição de cada  $CH_2$  para a  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$  é igual à contribuição de um  $CH_2$  em um alcano linear.

A origem dessa discrepância entre vários alcanos cíclicos deve-se, mais uma vez, às diferenças nas estruturas molecular e química. Atribuímos essa energia extra que alguns sistemas cíclicos apresentam à *tensão de anel*. Vamos entender isso melhor.

Por exemplo, a contribuição de cada grupo  $\text{CH}_2$  do ciclopropano para a sua energia de combustão está 9,2 kcal/mol acima da contribuição de cada grupo do ciclo-hexano ou de um alcano linear. Assim, como o ciclopropano é composto de três grupos  $\text{CH}_2$  (chamados de grupos *metilenos* ou *metilênicos*), associamos essa diferença de energia a uma tensão extra na molécula. Essa tensão extra na molécula de ciclopropano é de  $9,2 \times 3 = 27,6$  kcal/mol. Isso é bastante energia! Essa tensão devida ao anel tem duas origens distintas: a *deformação angular* e a **TENSÃO TORCIONAL**.

#### TENSÃO TORCIONAL

A tensão torcional ocorre devido às interações não ligadas entre dois átomos ou grupo eclipsados. Ela é, por exemplo, uma das interações responsáveis pela existência de uma barreira rotacional e portanto de uma rotação restrita em torno da ligação C-C no etano. Faça uma analogia quando você torce um pano de chão. Você não faz força para tentar torcê-lo. Daí vem o termo "tensão torcional". É como se você tentasse torcer um grupo em relação ao outro, como no etano, e o sistema resistisse a esse movimento de torção.

No ciclopropano, o mais simples dos ciclos, o ângulo entre os três átomos de carbono é necessariamente de  $60^\circ$  (lembre-se da Matemática, em que os ângulos internos de um triângulo têm de somar  $180^\circ$ ).

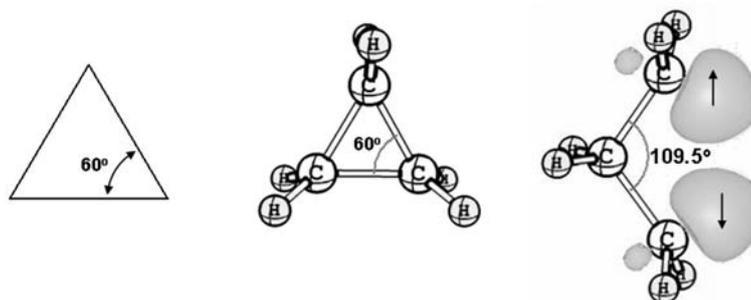
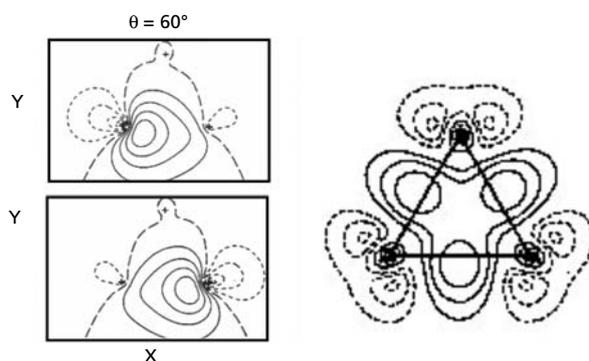


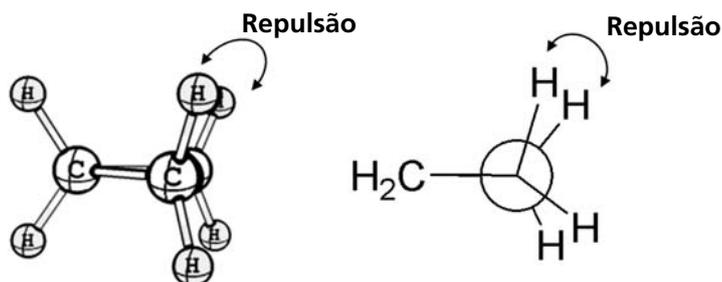
Figura 7.5: Deformação angular no ciclopropano.

Mas você deve recordar que o ângulo ideal para um átomo de carbono tetraédrico é de  $109,5^\circ$ . Na verdade, essa distorção do ângulo ideal faz com que a energia do ciclopropano aumente. Se ele escolher ficar com o ângulo ideal, seus orbitais não terão sobreposição adequada para formar ligações químicas. Por conta do ângulo de  $60^\circ$ , nas ligações químicas do ciclopropano a sobreposição dos orbitais lobos dos átomos de carbono não é perfeitamente frontal, mas é um pouco *enviesada*, como mostrado na Figura 7.6. Como conseqüência, as ligações C-C do ciclopropano são relativamente fracas ( $DH^\circ = 65$  kcal/mol), se comparadas, por exemplo, à ligação C-C do butano ( $DH^\circ = 82$  kcal/mol). Assim, as ligações C-C do ciclopropano são relativamente fáceis de se romperem em uma reação química.



**Figura 7.6:** Orbitais de ligação de valência (*Generalized Valence Bond, GVB*) de uma das ligações C-C do ciclopropano e o mapa de densidade eletrônica experimental, obtido a partir de difração de raios X, mostrando a densidade eletrônica fora da linha que une os núcleos de carbono (esquerda).

Além da questão angular, no ciclopropano, os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono vizinhos estão todos em conformação eclipsada, o que acarreta uma repulsão entre esses.



**Figura 7.7:** Hidrogênios eclipsados no ciclopropano.

Dessa forma, a tensão total de anel observada é, portanto, a soma da tensão de deformação angular com a tensão torcional.

## O ciclobutano

Mas e os outros cicloalcanos? Não sei se você percebeu, ao olhar as geometrias dos vários alcanos cíclicos, que elas não são planas. Qual seria a razão para eles não serem planos? Vamos olhar o caso do ciclobutano.

A molécula de ciclobutano não é plana. Ela foge da planaridade e fica parecendo uma folha dobrada, com ângulo de dobra de  $26^\circ$ , como mostra a **Figura 7.8**. Se fosse plana, ela sofreria dos mesmos problemas que o ciclopropano, ou seja, teria tensão angular devido a ângulo de  $90^\circ$  (ângulos internos de um quadrado) distante do valor ideal de  $109,5^\circ$ ,

e teria interações eclipsadas entre as ligações C-H de átomos de carbono vizinhos. Ao se dobrar, apesar de o ângulo de ligação não mudar muito de  $90^\circ$ , o ciclobutano pode ao menos aliviar a tensão torcional, fazendo com que os átomos de hidrogênio fiquem aproximadamente alternados, uns em relação aos outros.

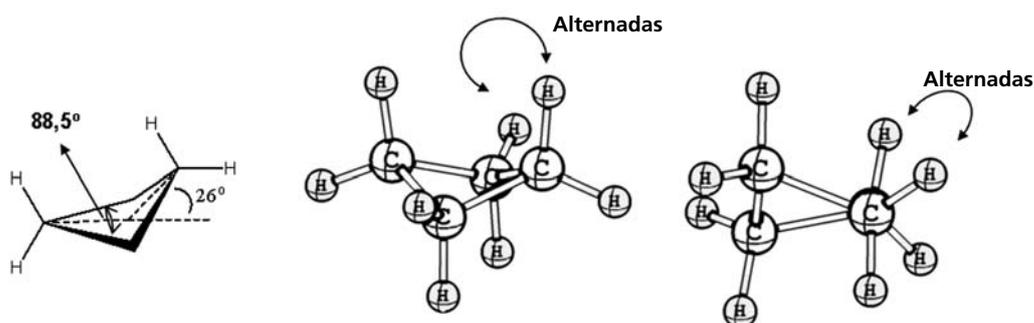


Figura 7.8: Arranjo espacial do ciclobutano.

O ciclobutano pode, entretanto, adotar uma outra conformação, equivalente à da Figura 7.8, mas com uma outra curvatura (Figura 7.9.c). Por serem equivalentes, as conformações da Figura 7.8 (ou 7.9.a) e da Figura 7.9.c da molécula de ciclobutano têm a mesma energia interna. Entretanto, para passar da conformação da Figura 7.9.a para a conformação equivalente (Figura 7.9.c) sem quebrar nenhuma ligação, a molécula tem de passar pela conformação intermediária, plana, mostrada na Figura 7.9.b. Porém, a energia associada a essa conformação intermediária será maior do que a das anteriores, por conta da tensão angular e das interações entre as ligações C-H eclipsadas.

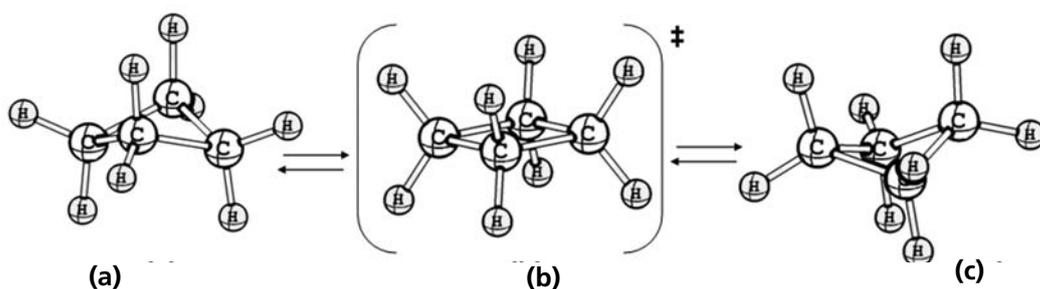


Figura 7.9: Interconversão entre duas formas do ciclobutano.

Podemos calcular (usando o método GVB, por exemplo) como a energia interna da molécula varia com o ângulo de dobra (Figura 7.8) e, em seguida, representar graficamente essa variação da energia. Isso feito, obteríamos um gráfico como o da Figura 7.10.

No gráfico, podemos observar dois pontos de mínimo, correspondentes às duas conformações mais estáveis da molécula e, entre eles, um ponto de maior energia, correspondente à estrutura intermediária (Figura 7.9.b). O que esse gráfico nos mostra é que a molécula não pode passar livremente de uma forma estável para a outra. Para que haja essa interconversão, a molécula, numa de suas formas estáveis, tem de receber uma certa quantidade de energia para alcançar a conformação intermediária e, aí sim, converter-se na outra forma estável, liberando o excesso de energia.

Essa quantidade mínima de energia, de acordo com a Figura 7.10, é de 1,4 kcal/mol (6,0 KJ/mol). A essa quantidade mínima denominamos *barreira de potencial*.

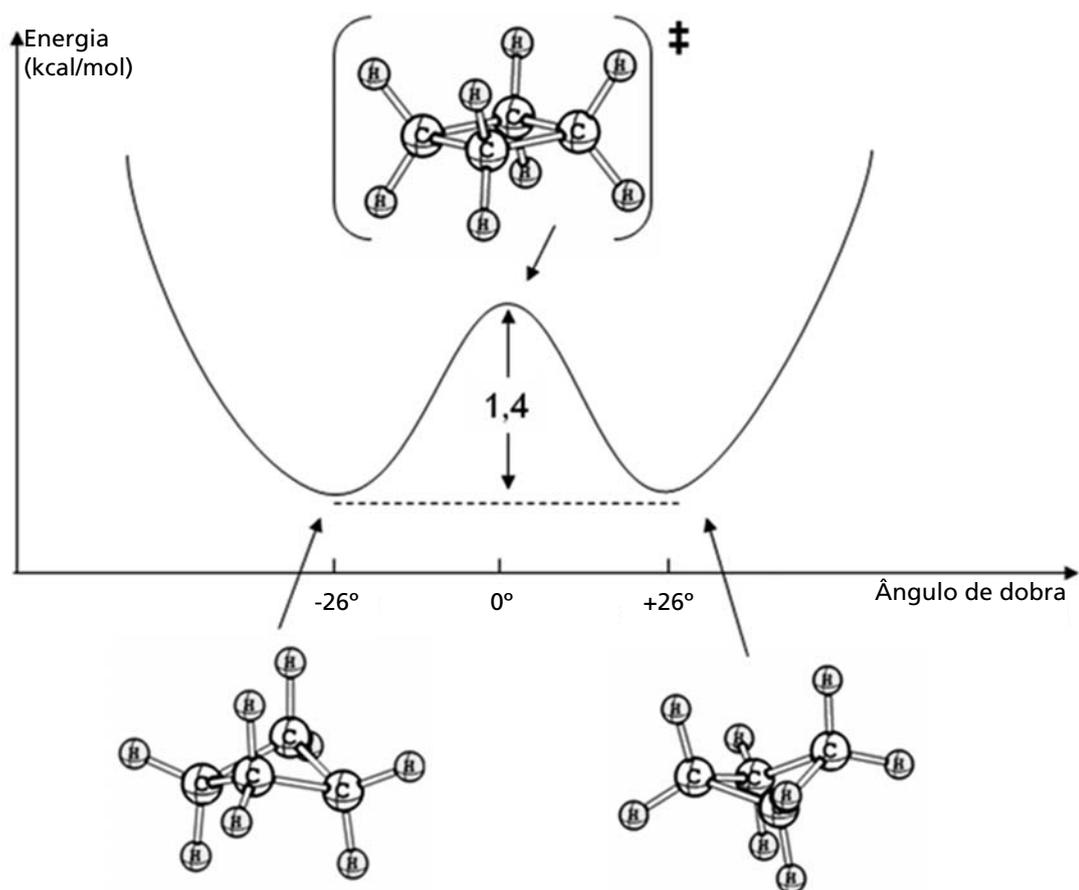
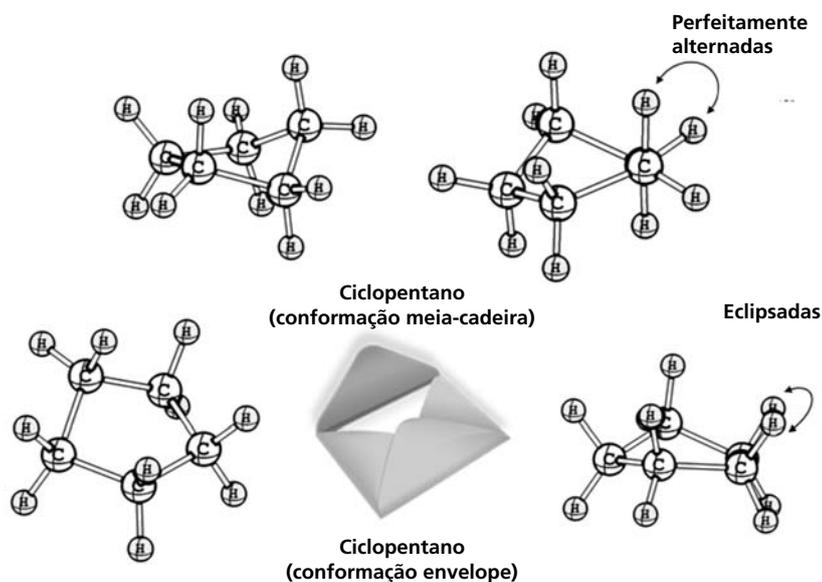


Figura 7.10: Variação da energia potencial para interconversão das formas não planas do ciclobutano.

## O ciclopentano

O caso do ciclopentano é bastante interessante de se examinar. Os ângulos internos de um pentágono regular são aproximadamente  $108^\circ$ , muito próximo do ângulo ideal do carbono tetraédrico, de  $109,5^\circ$ . Entretanto, como você pode verificar na **Figura 7.11**, a molécula de ciclopentano assume uma conformação parecida com a de um *envelope* aberto. Duas possíveis conformações podem existir: a *meia-cadeira* e o *envelope*.



**Figura 7.11:** Conformação meia-cadeira e envelope do ciclopentano.

Isso ocorre porque, se o ciclopentano fosse plano, ele teria dez interações C-H eclipsadas. De modo a minimizar essas interações, um dos átomos sai do plano. No entanto, isso provoca o aumento de tensão angular no anel. A conformação de menor energia vem de um compromisso entre esses dois efeitos que minimizam a energia do sistema, originando a conformação meia-cadeira.

Na conformação envelope, quatro das ligações C-H ficam eclipsadas e, por conta disso, a energia da molécula é um pouco mais alta do que na conformação meia-cadeira.

O ciclopentano é relativamente flexível e tem pouca tensão de anel (6,5 kcal/mol) em relação ao ciclopropano (27,6 kcal/mol) e ao ciclobutano (26,4 kcal/mol). A barreira para interconversão entre as conformações envelope e meia-cadeira é relativamente baixa, de 0,24 kcal/mol ( $\sim 1$  KJ/mol). Entretanto, a barreira de interconversão direta entre as conformações envelope é mais elevada (5,21 kcal/mol).

## O ciclo-hexano

É muito interessante analisar os dados referentes ao ciclo-hexano na Tabela 7.3. Eles mostram que o ciclo-hexano é um cicloalcano sem nenhuma tensão de anel. Mas como isso é possível? Bem, vamos mais uma vez dar uma olhada na estrutura do ciclo-hexano.

Se o ciclo-hexano fosse plano e um hexágono perfeito, os ângulos de ligação seriam de  $120^\circ$ , ou seja, bem maiores do que o ângulo tetraédrico perfeito ( $109,5^\circ$ ). Além disso, teríamos, mais uma vez, várias ligações C-H eclipsadas. Para evitar esses problemas, a molécula de ciclo-hexano adota uma conformação chamada de *cadeira*, que leva esse nome pela semelhança da sua forma com a daquelas cadeiras que ficam ao lado de piscinas.

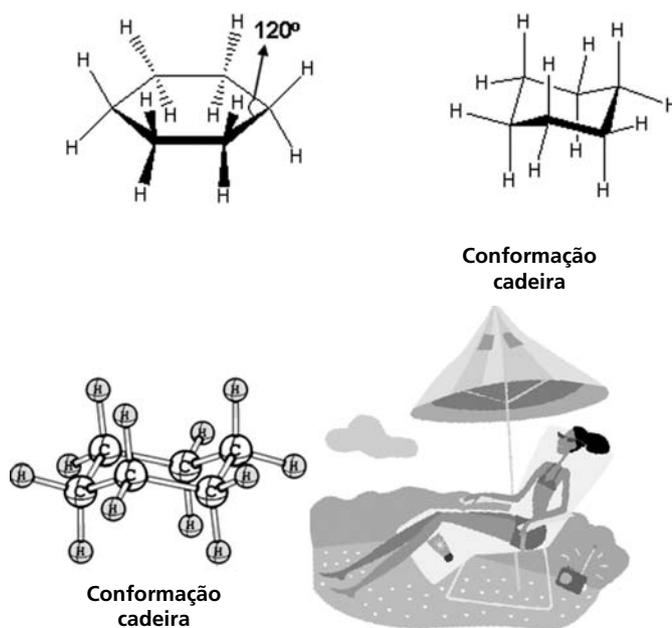


Figura 7.12: Conformação cadeira do ciclo-hexano.

No ciclo-hexano na conformação cadeira existem átomos de hidrogênio não-equivalentes. A Figura 7.13 mostra as posições chamadas de *axiais* e *equatoriais* do ciclo-hexano. Você pode pensar nos hidrogênios axiais como “sapatos”, visto que se você apoiar um modelo de pinos e bolas do ciclo-hexano sobre uma mesa, verá que os hidrogênios axiais funcionarão como “pés” para o seu modelo. As posições equatoriais, por sua vez, apontam para fora do ciclo-hexano.

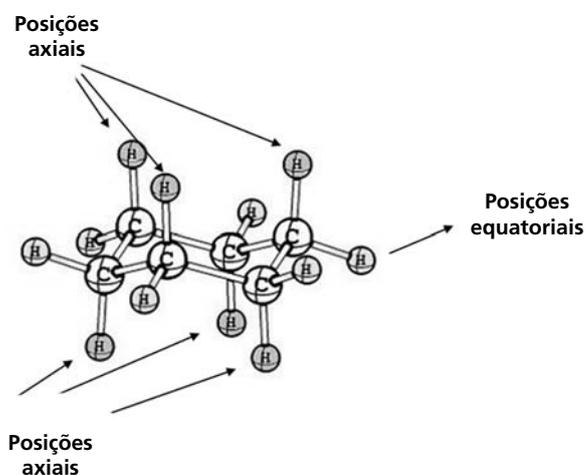


Figura 7.13: Posições equatoriais e axiais no ciclo-hexano.

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 3

3. Escolha um átomo de carbono qualquer, que será chamado de Número 1. Um de seus carbonos adjacentes será o Número 2, e assim sucessivamente.

Os átomos de hidrogênio axiais mostrados na **Figura 7.13** são *cis* ou *trans*? A relação entre um hidrogênio e o seu vizinho é anticlinal, sinclinal, antiperiplano ou sin-periplano?

#### RESPOSTA COMENTADA

Os átomos de hidrogênio ligados, digamos, ao carbono de Número 1, guardam uma relação *trans* com os átomos de hidrogênio axiais ligados ao carbono 2, *cis* com os hidrogênios axiais no carbono 3, e *trans* com os hidrogênios axiais no carbono 4. Os hidrogênios axiais vizinhos estão antiperiplanos uns em relação aos outros.

Vamos olhar a perspectiva, através de uma projeção de Newman, da conformação cadeira, de modo a compreender melhor essa conformação (Figura 7.14).

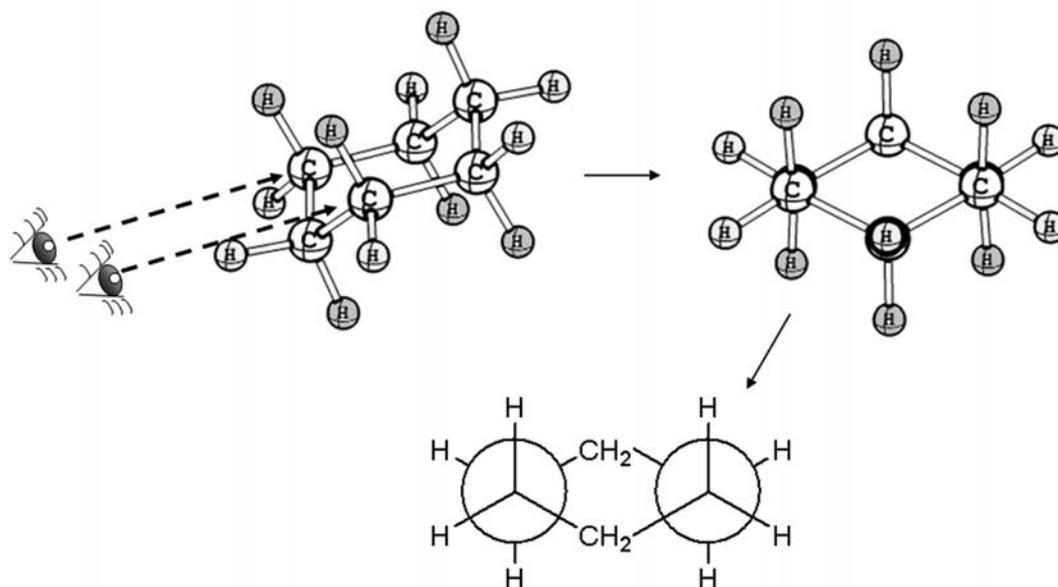


Figura 7.14: Projeção de Newman da conformação cadeira.

Nessa conformação, o ciclo-hexano tem todas as ligações C-H perfeitamente alternadas, bem como todos os ângulos perfeitamente tetraédricos. Assim, não existe nenhum efeito adverso nessa conformação, diferentemente do que ocorre nos ciclos apresentados anteriormente, levando a uma tensão de anel nula para esse hidrocarboneto cíclico.

Um aspecto interessante é que não existe uma única conformação cadeira para o ciclo-hexano. Olhe a figura a seguir:

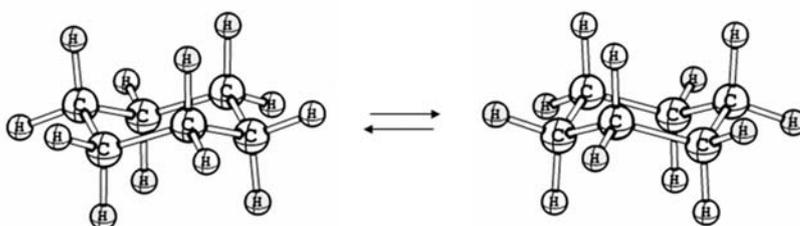
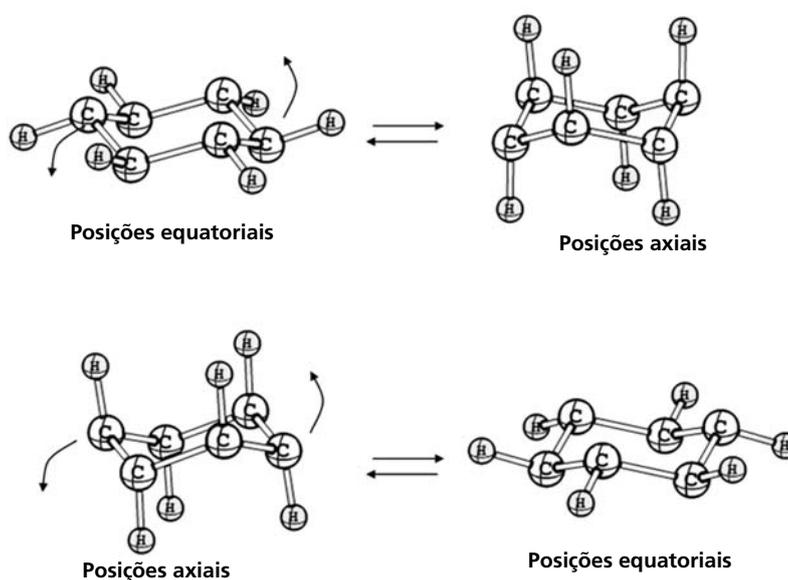


Figura 7.15: Interconversão das formas cadeira do ciclo-hexano.

Conseguiu perceber as diferenças? Vamos por partes. Os átomos de hidrogênio equatoriais e axiais na estrutura da esquerda têm tons de cinza diferentes. Veja também que o “bico” da esquerda está para cima e que o da direita está para baixo, nessa estrutura. Agora olhe para a conformação cadeira da direita e veja que está tudo trocado. Os hidrogênios que estavam em posição equatorial na estrutura da esquerda agora estão nas posições axiais e vice-versa. O bico que antes estava para baixo agora está para cima e o que estava para cima, agora ficou para baixo. Bem, talvez seja mais fácil se omitirmos alguns átomos de hidrogênio para o desenho ficar mais claro. Acompanhe essa movimentação na figura a seguir:



**Figura 7.16:** Interconversão entre os confôrmeros transforma os hidrogênios equatoriais em axiais.

Bem interessante, não? Há uma interconversão entre os átomos de hidrogênio, e, apesar de se parecerem, as cadeiras são diferentes. No caso do ciclo-hexano, essas duas cadeiras são completamente equivalentes e têm a mesma energia.

O que acontece no meio dessa interconversão? Nesse caso, durante a interconversão, vamos obter várias conformações menos estáveis; uma delas é a *bote torcido*. Passamos também por outras conformações, chamadas de meia-cadeira e bote. Vamos acompanhar, passo a passo, essa interconversão:

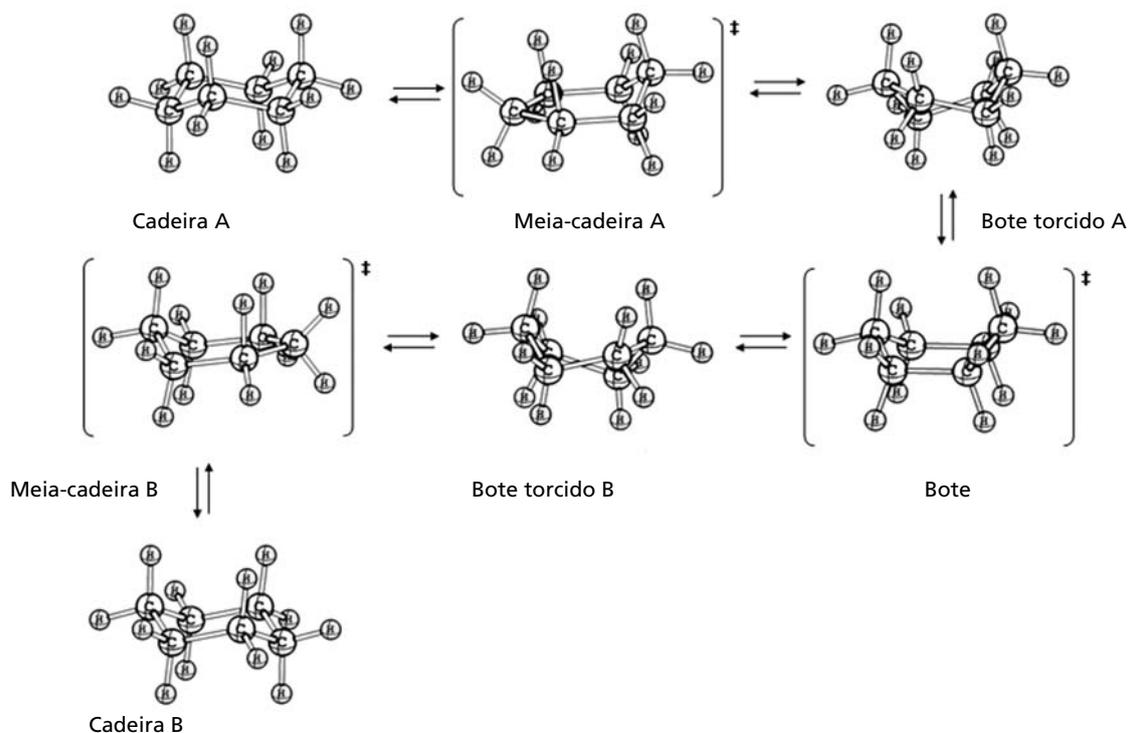


Figura 7.17: Interconversão do ciclo-hexano.

Nas conformações chamadas de meias-cadeiras, o ângulo C-C-C aumenta, colocando várias das ligações C-H eclipsadas, bem como aumentando a tensão angular.

A Figura 7.18 ilustra como a energia potencial do ciclo-hexano varia com a mudança de conformação. Vamos tomar como referência a cadeira indicada como *A* na Figura 7.17. Após passar pela meia-cadeira *A*, chegamos a uma conformação chamada de *bote torcido A*. A barreira para essa interconversão é de 10,8 kcal/mol. A conformação *bote torcido* tem maior energia que a cadeira porque existem interações sinclinais extras entre as ligações C-C e o sistema não é perfeitamente alternado como na conformação cadeira. Essas “imperfeições” conformacionais fazem com que a conformação *bote torcido* seja 5,5 kcal/mol menos estável que a conformação cadeira.

A conformação *bote torcido A* pode se interconverter na conformação *bote torcido B*, passando por uma conformação chamada de *bote*.

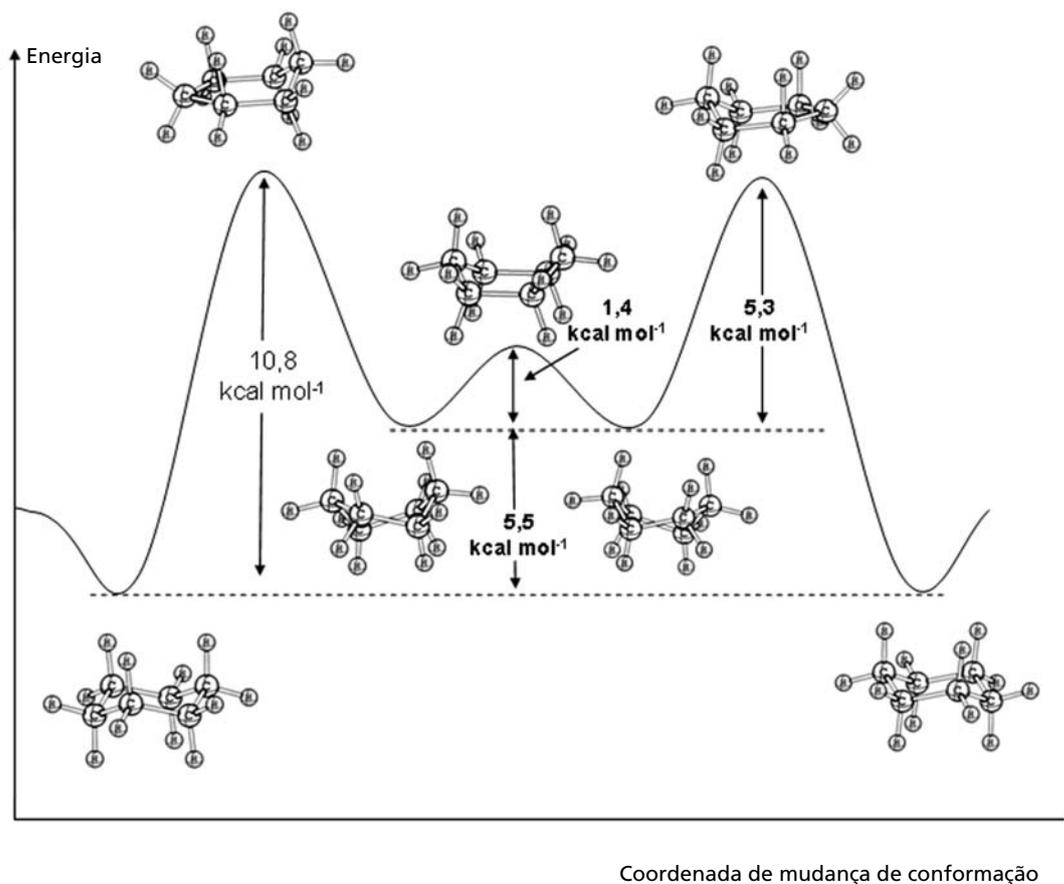


Figura 7.18: Perfil energético para a interconversão do ciclo-hexano.

Na conformação *bate*, a molécula tem quase todas as suas ligações adjacentes eclipsadas. Além disso, existe uma interação repulsiva, chamada *interação 1,4*, que envolve os átomos de hidrogênio ligados nos carbonos 1 e 4. Veja na Figura 7.19 a projeção de Newman para essa conformação, na qual as interações eclipsadas estão ressaltadas. Por essas razões, a energia da conformação *bate* é maior do que a das conformações *bate torcido*.

A barreira de interconversão da conformação *bate torcido A* para a *bate torcido*, a por meio da conformação *bate*, é de 1,4 kcal/mol.

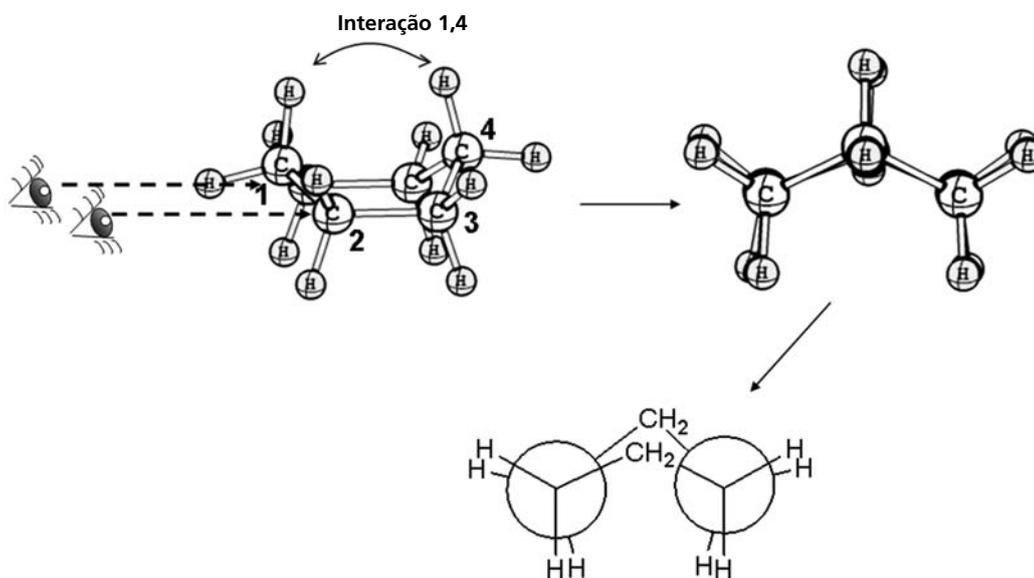


Figura 7.19: Conformação *bote* do ciclo-hexano.

### Demais cicloalcanos

Nos demais cicloalcanos, o ângulo começa a crescer, mas como há mais liberdade devido ao maior número de átomos no anel, as moléculas podem adotar um número bem maior de conformações. Dentre elas, haverá sempre conformações em que a maior parte das ligações C-H estará alternada e os ângulos de ligação mais próximos daquele ideal ( $109,5^\circ$ ) para um carbono tetraédrico. Dessa forma, a tensão de anel tende a diminuir aos valores do ciclo-hexano à medida que o tamanho de anel aumenta. Entretanto, no ciclo-heptano e no ciclo-octano, a tensão de anel ainda é um pouco maior do que o do ciclo-hexano, devido basicamente a algumas interações alternadas fora da idealidade. A Figura 7.20 mostra as conformações mais estáveis do ciclo-heptano e do ciclo-octano.

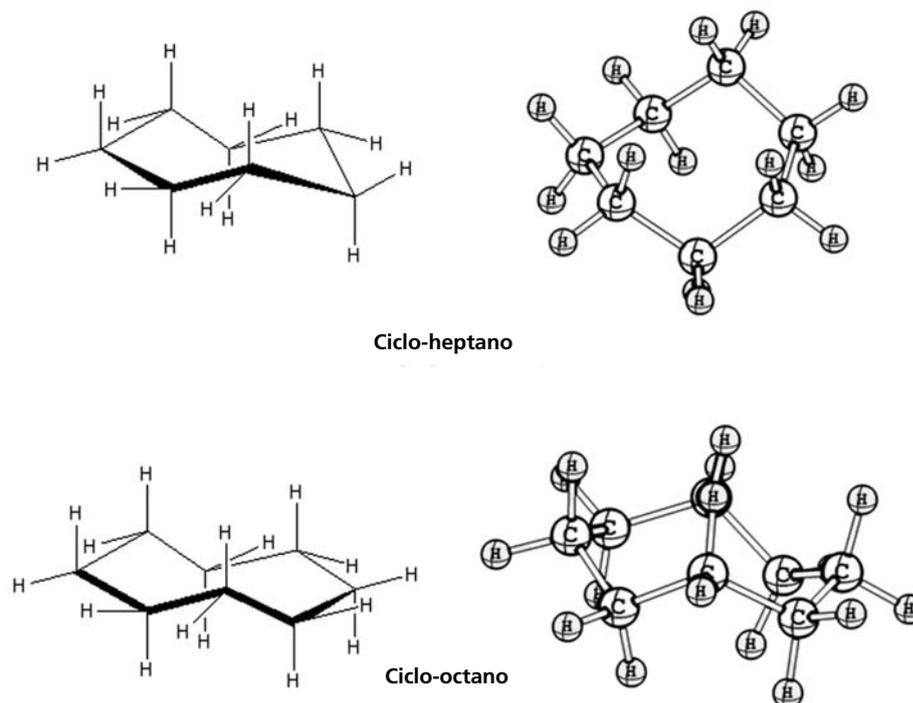


Figura 7.20: Conformações do ciclo-heptano e do ciclo-octano.

### Caminho de reação e estado de transição

Antes de encerrar esta aula, e aproveitando toda essa discussão sobre diferentes confôrmeros dos cicloalcanos e das barreiras de interconversão, vamos introduzir dois conceitos de extrema importância na Química: o de *caminho de reação* (ou de menor energia) e o de *estado de transição*. Mas, para começar, seria importante lembrar (Química I, Aula 14) que o conceito de *estrutura molecular* está intimamente ligado à validade da aproximação de Born-Oppenheimer (BO). A partir dessa aproximação, podemos construir superfícies de energia potencial (SEPs) e definir a estrutura molecular. Essas superfícies representam como a energia do conjunto de átomos que formam a molécula varia com a posição relativa de todos os átomos do conjunto.

As Figuras 7.10 e 7.18 foram construídas supondo a validade da aproximação BO. Agora, repare o seguinte: a Figura 7.10 mostra como a energia da molécula de ciclobutano varia quando dois átomos de carbono sobem (e os respectivos átomos de hidrogênio a eles ligados) e dois descem em relação ao plano definido pelos quatro átomos, como na conformação que corresponde ao máximo de energia na superfície de

energia potencial. Portanto, na construção da **Figura 7.10**, imaginamos que um confôrmero se transforma no outro por meio desse movimento sincronizado.

No entanto, não é difícil imaginar outros *processos* (caminhos) pelos quais essa *transformação* (interconversão dos confôrmeros) ocorreria. Poderíamos, inclusive, imaginar um processo no qual todas as ligações de um confôrmero seriam desfeitas e, em seguida, refeitas, mas com os átomos nas posições relativas referentes a outro confôrmero. Isso é possível, mas pouco provável. Por que pouco provável? Porque isso envolveria uma quantidade enorme de energia para quebrar todas as ligações de um confôrmero. É claro que toda essa energia seria devolvida ao ambiente quando as ligações fossem refeitas, e a variação de energia interna seria a mesma, já que os estados inicial e final são os mesmos do processo sincronizado descrito.

Embora vários processos de interconversão possam ser imaginados, é razoável supor que o sistema “escolha” aquele que envolve a menor quantidade de energia. Já sei, já sei. "Como é que o sistema sabe qual o caminho de menor energia?", você irá perguntar. A resposta é muito simples: ele não sabe de nada. Com a energia de que dispõe (recebida do exterior ou adquirida de outra molécula por colisão), ele testa diferentes caminhos e só consegue seguir por aquele em que a barreira é suficientemente baixa para ser transposta. Ou seja, de todos os milhares de caminhos possíveis, ao longo da superfície de energia potencial, é razoável supor que o sistema siga, preferencialmente, o de menor energia.

O conceito de *caminho de menor energia* (ou de *caminho de reação*) é de extrema importância na Química, e, por isso, é preciso que você perceba exatamente o seu significado e as hipóteses envolvidas na sua definição. Voltaremos a usar esse conceito muitas outras vezes durante o curso.

Admitindo, então, que a transformação siga o caminho de menor energia, vamos acompanhar as mudanças estruturais da molécula ao longo desse caminho. Se fizermos esse acompanhamento, vamos descobrir que *ao longo do caminho de menor energia existe uma conformação de máxima energia*. A essa conformação denominamos *estado de transição*.

Agora você poderia perguntar: "Mas isso realmente acontece?" Bem, lembre-se de que todas essas idéias repousam na validade da aproximação BO. Mas, se para o sistema em que estamos interessados houver evidências suficientes para acreditarmos que a aproximação BO seja válida, sua pergunta

certamente passa a fazer sentido. Supondo, então, que a aproximação é válida, como poderíamos testar a idéia de que o sistema realmente prefere o caminho de menor energia, passando pelo estado de transição indicado nas Figuras 7.10 e 7.18? O problema é o seguinte: esses estados são bastante instáveis porque eles representam a conformação de maior energia ao longo do caminho. E, como existem muitas outras conformações de menor energia, o sistema certamente ficará muito pouco tempo na conformação do estado de transição. Teríamos que dispor de técnicas experimentais muito rápidas, capazes de detectar essas espécies altamente instáveis.

Só muito recentemente passamos a dispor de técnicas capazes de observar eventos ocorrendo na faixa do “*femto* segundo”, isto é,  $10^{-15}$  do segundo. Não dá nem para imaginar o que seja isso, não é? Mas, acredite, usando-se *lasers* pulsados, como estroboscópios, que operam na faixa do *femto* segundo, alguns estados de transição começam a ser “observados”. Por essa razão, acreditamos que esse conceito é mais do que uma mera figura de interpretação e, pelo menos em certos casos, representa algo que realmente está acontecendo em nível microscópico.

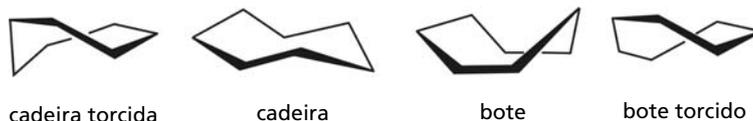
## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 4

Quantas conformações você poderia prever para o ciclo-heptano? Sabendo-se que o ciclo-heptano pode ser pensado como sendo uma combinação de conformações do ciclopentano com conformações do ciclo-hexano, use esses conceitos para desenhar os confôrmeros do ciclo-heptano.

**RESPOSTA COMENTADA**

Sabemos que os confôrmeros do ciclopentano são basicamente a meia-cadeira e o envelope, ao passo que o ciclo-hexano tem as conformações cadeira, bote e bote torcido. Pela combinação dessas conformações extrapolando-as para o anel de 7 membros, podemos escrever uma conformação cadeira, bote, bote torcido e cadeira torcida. As estruturas são mostradas a seguir:

**RESUMO**

Agora você sabe como usar entalpias e reações termoquímicas para calcular e investigar uma série de fenômenos químicos. A lei de Hess é de fundamental importância para isso e permite que vários casos diferentes sejam estudados. Isso vai desde o estudo de reações de combustão até a obtenção de energias de rede em sólidos iônicos. Você pode também estimar calores de reação por meio do balanço das energias das ligações quebradas e formadas em uma reação química, utilizando para isso as energias médias de ligação. Isso é extremamente útil. Você agora também já sabe que as ligações envolvendo os mesmos átomos são na verdade ligeiramente diferentes, dependendo do sistema em que elas estão inseridas. Essas diferenças são um dos fatores que determinam as estabilidades de diferentes isômeros. Com o uso de equações termoquímicas para a combustão, você agora é capaz de descobrir e investigar aspectos da estrutura molecular, como a força relativa das ligações químicas. Quando estudamos os cicloalcanos e sua combustão, foi possível verificar que alguns têm tensão de anel. As causas da tensão de anel, ou tensão anular, são a deformação angular e a existência, às vezes inevitável, de ligações eclipsadas devido à natureza cíclica dos sistemas. Entretanto, as moléculas podem adotar certas geometrias que minimizam tais interações repulsivas. O sistema que faz isso da melhor forma possível é o ciclo-hexano na sua conformação cadeira. As conformações dos diversos cicloalcanos foram estudadas, assim como as interconversões entre elas. Nos cicloalcanos menores não há tanta flexibilidade conformacional, levando a poucos ou mesmo

nenhum confômero, como no caso do ciclopropano, ao passo que os anéis com maior número de grupos  $\text{CH}_2$  há maior facilidade de acomodação de uma série de conformações. Os vários confômeros se conectam uns aos outros na superfície de energia potencial, atravessando o caminho de menor energia, cujo ponto de maior energia corresponde ao estado de transição.

### INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, vamos apresentar e estudar a segunda lei da termodinâmica, seus fundamentos, conseqüências e aplicações.

Química II

# Referências

## Aula 2

---

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. *Organic chemistry*. Oxford: Organic Chemistry, 2001.

CRAM, D. J.; HAMMOND, G. S. *Organic chemistry*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1959.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. *Química orgânica: estrutura e função*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

## Aula 4

---

RUSSELL, J. B. *Química geral*. 2. ed. São Paulo: Pearson, 1994.

## Aula 6

---

ATKINS, P.W.; PAULA J. de. *Físico-química*. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

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

HINRICHS, Roger A.; KLEINBACH, Merlin. *Energia e meio ambiente*. São Paulo: Thompson, 2002. Tradução da 3ª edição.

## Aula 7

---

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced organic chemistry*. 3. ed. New York: Plenum, 1993. Parte A.

CLAYDEN, J. et al. *Organic chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2001.

MASKILL, H. *The physical basis of organic chemistry*. New York: Oxford University Press, 1986. 480 p.

MCMURRY, J. *Química orgânica*. Tradução da 6. edição norte-americana. São Paulo: Thomson Learning, 2005. v. 1.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. *Química orgânica: estrutura e função*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.



Serviço gráfico realizado em parceria com a Fundação Santa Cabrini por intermédio do gerenciamento laborativo e educacional da mão-de-obra de apenados do sistema prisional do Estado do Rio de Janeiro.



Maiores informações: [www.santacabrini.rj.gov.br](http://www.santacabrini.rj.gov.br)

ISBN 978-85-7648-639-8



9 788576 486398



**UENF**  
Universidade Estadual  
do Norte Fluminense



Universidade Federal Fluminense

**uff**



**UNIRIO**



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



**GOVERNO DO  
Rio de Janeiro**

SECRETARIA DE  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério  
da Educação

**BRASIL**  
UM PAÍS DE TODOS  
GOVERNO FEDERAL