

QUÍMICA PARA CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

Prof. Mário Luiz Araújo de Almeida Vasconcellos

UNIDADE 1

ESTRUTURA DA MATÉRIA, LIGAÇÕES QUÍMICAS E FORÇAS INTERMOLECULARES

1. OS MODELOS ATÔMICOS

Modelos atômicos são as “formas” que os cientistas **imaginam** para o átomo. São baseados em observações experimentais, lógica e muita criatividade. Um determinado modelo atômico é “aceito” pelos cientistas, até que outro modelo mais adequado aos fatos experimentais seja proposto.

1.1. MODELO ATÔMICO DE DALTON (JOHN DALTON, 1766-1844, INGLATERRA)

De acordo com o modelo atômico proposto por John Dalton:

- 1- Qualquer **matéria** na natureza é constituída de um “amontoado” de partículas minúsculas de formas esféricas chamadas **átomos**, sendo eles as **menores partículas da natureza**.
- 2- Todos os átomos de um elemento são idênticos. Cada tipo diferente de elemento (por exemplo, Ferro, Alumínio, Ouro entre outros) é constituído por diferentes tipos de átomos.
- 3- Somente um número relativamente pequeno de átomos existe na natureza e toda ela é feita pela combinação destes átomos.
- 4- Uma reação química acontece pela união e a separação entre átomos. Os átomos são unidades contínuas, maciças e **indivisíveis**, como representado na figura 1.

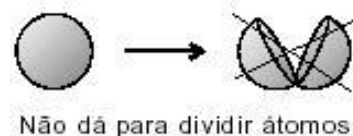


Figura 1. Átomo indivisível proposto por J.Dalton

1.2. MODELO DE THOMSON (JOSEPH J. THOMSON, 1856-1940, INGLATERRA, NOBEL DE FÍSICA EM 1906)

Mediante experimentos muito acurados, J.J.Thomson anunciou a descoberta do **elétron** em 1897 (mas o cálculo exato da carga negativa de $-1,60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$ ou **carga relativa -1**, foi medida posteriormente pelo norte americano R.A.Millikan) como **partículas subatômicas**, o que colocou em “cheque-mate” o modelo de Dalton.

Como os átomos na forma elementar são neutros, **ele propôs que devia existir também no átomo a carga positiva, para a manutenção da neutralidade atômica.**

Este modelo se baseia em um **átomo esférico** mostrado na figura 2 em que se representa um corte hipotético de um átomo esférico de carga maciça **toda positiva**, contendo **inúmeros elétrons negativos**, originando assim a neutralidade atômica. Este modelo é, às vezes, denominado de modelo de **passas no pudim**, onde as **passas** seriam os **elétrons (-)** e o **pudim**, a **parte positiva**. Neste modelo, **o átomo foi proposto ser uma partícula divisível, existindo assim, partículas ainda menores que ele.**

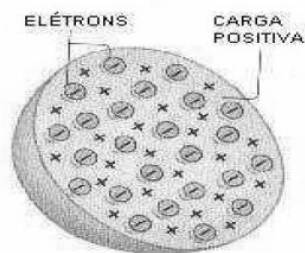


Figura 2. Modelo atômico proposto por J.J. Thomson, em corte longitudinal.

Fonte: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/modelo-atomico-de-thomson/modelo-atomico-de-thomson.php>

1.3. MODELO DE RUTHERFORD (ERNEST RUTHERFORD, 1871-1937, NOVA ZELÂNDIA, NOBEL DE QUÍMICA EM 1908)

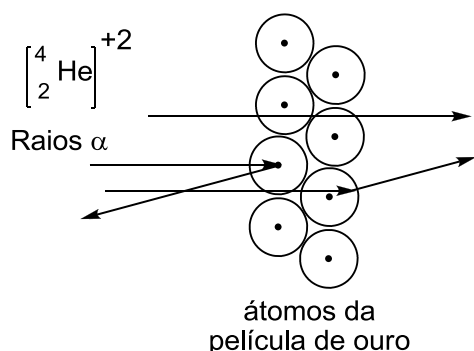


Figura 3. Experimento de E. Rutherford.

Mediante estudo de impacto de partículas α (partícula do gás hélio, com 2 prótons, dois nêutrons e sem elétrons, He^{+2}) contra uma película muito fina de ouro (veja a figura 3), observou-se que: algumas partículas passavam pela folha sem alterar seu percurso; algumas tinham seus percursos alterados; outras até retornavam! Era como se um projétil fosse atirado sobre uma folha de papel e ele voltasse contra o atirador! Como explicar isto considerando o modelo de Thomson, onde cargas positivas e negativas são espalhadas no átomo?

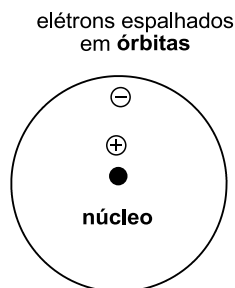


Figura 4. O modelo de átomo proposto por E. Rutherford.

Rutherford propôs que **o átomo concentrava-se quase que toda a massa e a carga positiva (prótons), em uma esfera muito pequena, chamada núcleo**, em relação ao átomo total (figura 4). Os elétrons (de carga negativa e massa aproximadamente 2000 vezes menor que o próton) permanecem em **órbitas** em relação a este núcleo. Como a massa de um átomo é bem maior que somente a massa dos prótons, E. Rutherford propôs que deveria existir outra partícula subatômica de massa aproximadamente igual a do próton, mas eletricamente neutra denominada de **nêutron**.

Vários cientistas trabalharam neste tema e as medidas das unidades subatômicas estão mostradas na tabela 1.1 a seguir.

Tabela 1. Valores experimentais obtidos para as sub-partículas do átomo.

Partícula	Massa absoluta	Massa rel.	Carga rel.	símbolo
Elétron	$9,109382 \times 10^{-28}\text{g}$	0,0005485799	-1	e-
Próton	$1,672622 \times 10^{-24}\text{g}$	1,007276	+1	p+
Nêutron	$1,674927 \times 10^{-24}\text{g}$	1,008665	0	n ⁰

O raio nuclear do hidrogênio mede aproximadamente 1 fm (um fentômetro = 10^{-15} m) e o raio do átomo 1Å (1 angstrom = 10^{-10} m). Por exemplo, se um núcleo fosse do tamanho de uma bolinha de vidro de 1cm de raio, o átomo seria de 1000m ou 1km de raio!

1.4. MODELO DE BOHR (NIELS BOHR, 1885-1962, DINAMARCA, NOBEL DE FÍSICA EM 1922)

Em 1913, o físico dinamarquês **Niels Bohr** mostrou que as leis da Física clássica não eram válidas para os sistemas microscópicos, tais como o átomo e suas partículas constituintes. De acordo com a **teoria clássica da Física**, adotada naquela época também para os átomos, uma partícula negativa (elétron) em movimento próximo a um campo elétrico positivo (núcleo) perderia energia e seria atraído até colidir com ele. Cálculos estimavam em 1segundo para o colapso atômico! Sabemos, entretanto, que isto não ocorre. Se assim fosse, o universo não existiria!

N.Bohr criou um novo modelo atômico fundamentado na teoria dos **quanta** de Max Planck, estabelecendo os seguintes postulados:

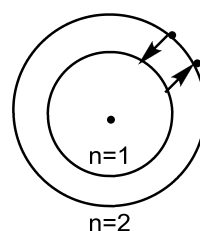
1- Um elétron dentro de um átomo só poderia “transitar” em determinadas **órbitas estacionárias** de **energias quantizadas**, e nestas órbitas, **sua energia seria inalterada** (não há aumento nem perda de energia).

2- As órbitas esféricas permitidas (K, L, M, N, O, P, Q) apresentam determinados raios. Quanto maior for a energia de um elétron no átomo, maior será o raio de sua órbita. Cada camada (ou órbita) está relacionada ao correspondente número quântico principal ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$).

3- Para mudar de órbita, o elétron muda seu nível de energia E_1 para outro de energia maior E_2 ; ele absorve um **quantum** de energia igual a $(E_2 - E_1)$. Por outro lado, quando o elétron muda de nível de energia maior (E_2) para o seu nível de energia primitivo E_1 , ele diminui sua energia (fica mais estável) emitindo um **fóton** de energia $(E_2 - E_1)$ sob a forma de uma **onda eletromagnética** (figura 5).

de n_1 para n_2 $\Delta E = +$ (absorve energia eletromagnética))

de n_2 para n_1 $\Delta E = -$ (emite um fóton)



corte virtual de uma forma esférica do modelo atômico de Borh

Figura 5. Transições eletrônicas no modelo atômico de N.Bohr.

1.5. MODELO DE SCHRÖDINGER (ERWIN SCHRÖDINGER, 1887-1961, ÁUSTRIA, NOBEL DE FÍSICO EM 1933)

Baseado em fatos experimentais obtidos na época para os elétrons, Schoröndinger propôs em 1926, um modelo atômico baseado na **mecânica ondulatória** que **é o modelo atualmente aceito por todos os cientistas**.

Nesta **teoria matemática**, a energia do elétron (E) está associada a uma **função de onda** Ψ e é obtida pelo cálculo matemático (operador Hamiltoniano \hat{H}) da correspondente função de onda deste elétron.

Na mecânica quântica, não é possível saber exatamente a **posição** do elétron e sua **velocidade**, de acordo com o **princípio da incerteza de Heisenberg**. O quadrado da função de onda (Ψ^2) é a região no espaço tridimensional onde existe 90% de **probabilidade** de encontrarmos este elétron. Esta região de probabilidade (Ψ^2) é denominada **orbital atômico** (figura 6).

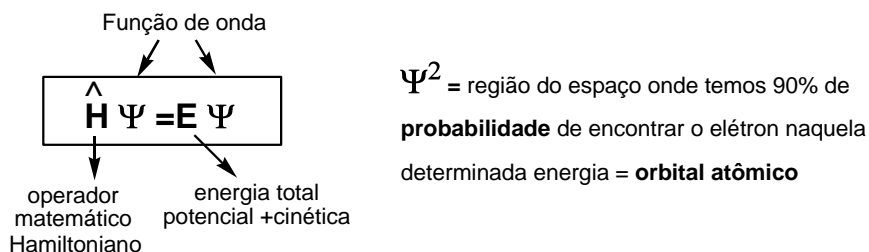


Figura 1.6. Os fundamentos da mecânica ondulatória.

Se pudéssemos filmar o átomo (não podemos!) durante um segundo, veríamos uma **nuvem difusa** relativa ao movimento incrivelmente rápido do elétron (mostrada nos eixos cartesianos x, y, z) e esta nuvem seria o orbital (figura 1.7). A “forma” do orbital de mais baixa energia 1s (o mais estável) está mostrada na figura 1.7. Com esta nova teoria, “sai de cena” o conceito de **órbita** e “entra em cena” o conceito de **orbital**!

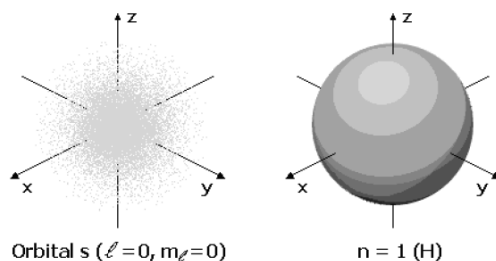


Figura 1.7. Orbital atômico 1s, adaptado de <http://pt.wikipedia.org/wiki/orbitalat%C3%B4mico>.

Neste modelo atômico atual, denominamos:

- 1- **Orbital atômico**: a região do espaço que temos 90% de probabilidade de encontrar um elétron em uma dada energia.
- 2- **Número quântico principal** (n): determina o **tamanho** do orbital atômico, onde $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 7.
- 3- **Número quântico secundário (ou azimutal)**: determina a forma do orbital, onde orbital s ($l=0$); orbital p ($l=1$); orbital d ($l=2$); orbital f ($l=3$).
- 4- **Número quântico magnético** (m_l): define a orientação tridimensional deste orbital.

A forma de qualquer orbital s ($l=0$) é **esférica** e o tamanho dependerá do número quântico principal ($n = 1, 2, 3 \dots 7$). A forma do orbital (p) se assemelha a de um **halteres** de ginástica (veja figura 1.8) e o seu tamanho também depende de seu (n). O posicionamento no eixo cartesiano (x, y, z) depende do número quântico magnético (m_l) onde para cada número quântico azimutal (l) temos **2 x l + 1** valores possíveis de (m). Por exemplo, os orbitais s têm o número quântico

azimutal $l = 0$ e $2 \times 0 + 1 = 1$ posição geométrica possível (logicamente a esfera é completamente simétrica e só pode ter uma posição no espaço). Os orbitais (p) onde $l=1$ têm $2 \times 1 + 1 = 3$ posições geométricas, o eixo x, y e z. Estes orbitais têm, entretanto, a mesma energia.

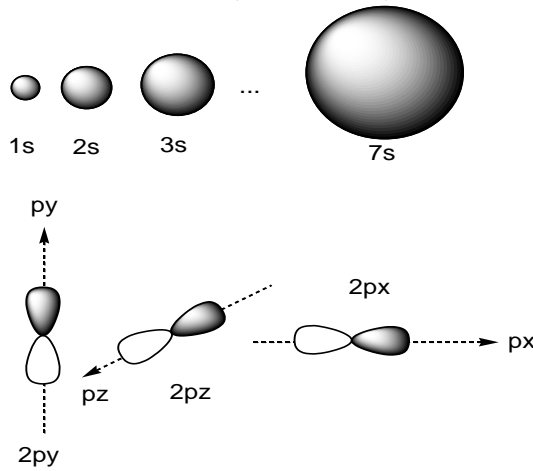


Figura 8. Formas, tamanhos e posicionamentos espaciais dos orbitais s e p.

A notação completa dos orbitais dos números quânticos 1, 2 e 3 está mostrada na tabela 2, a seguir.

Tabela 2. Notação completa dos orbitais dos numeros quânticos 1, 2 e 3 até o terceiro período da tabela periódica.

n	l	Orbital (O.A.)	m_l	Notação completa dos O.A.
1	0	1s	1	1s
2	0	2s	1	1s
2	1	2p	3	2p _x ; 2p _y ; 2p _z
3	0	3s	1	3s
3	1	3p	3	3p _x ; 3p _y ; 3p _z
3	2	3d	5	3d _{z²} ; 3d _{x²-y²} ; 3d _{xy} ; 3d _{xz} ; 3d _{yz}

Baseado no conhecimento do fenômeno do magnetismo, alguns anos depois da definição destes números quânticos (n, l e m) foi definido o **número quântico magnético de spin** (m_s), que representa a rotação do elétron sobre o seu próprio eixo, podendo ter somente dois sentidos: o sentido horário (convencionalmente chamado de spin = +1/2) ou no sentido anti-horário (-1/2) (figura 9).

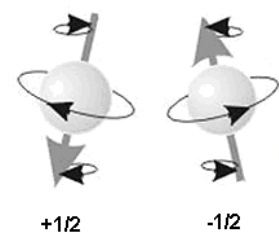


Figura 9. Rotação do elétron no sentido horário ou anti-horário.

Usamos o **princípio da construção** (chamado de *aufbau*, do idioma alemão com tradução de “princípio da construção”), o **princípio da exclusão de Pauli** e a **regra de Hund**, para preencher os orbitais dos átomos de muitos elétrons, seguindo as seguintes orientações:

- 1- Cada orbital atômico pode ter somente 2 elétrons e estes deverão ter spin de sinais diferentes.
- 2- Adicionamos elétrons **em ordem crescente de energia dos orbitais atômicos** (do mais estável para o mais energético).
- 3- Se um orbital possui um elétron e temos outro orbital vazio **de mesma energia**, colocamos o elétron seguinte neste outro orbital vazio, com o mesmo número de spin do anterior.

Na figura 10 e figura 11 ilustramos o preenchimento de elétrons dos átomos do **primeiro e do segundo período da tabela periódica** (tenha sempre em mãos a sua tabela periódica disponível no final deste capítulo).

${}_1\text{H}$	$1s^1$	${}_6\text{C}$	$[\text{He}] 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$
${}_2\text{He}$	$1s^2$	${}_7\text{N}$	$[\text{He}] 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$
${}_3\text{Li}$	$[\text{He}] 2s^1$	${}_8\text{O}$	$[\text{He}] 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$
${}_4\text{Be}$	$[\text{He}] 2s^2$	${}_9\text{F}$	$[\text{He}] 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^1$
${}_5\text{B}$	$[\text{He}] 2s^2, 2p_x^1$	${}_{10}\text{Ne}$	$[\text{He}] 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^2$

Figura 10. Distribuição eletrônica do primeiro e segundo períodos da tabela periódica.

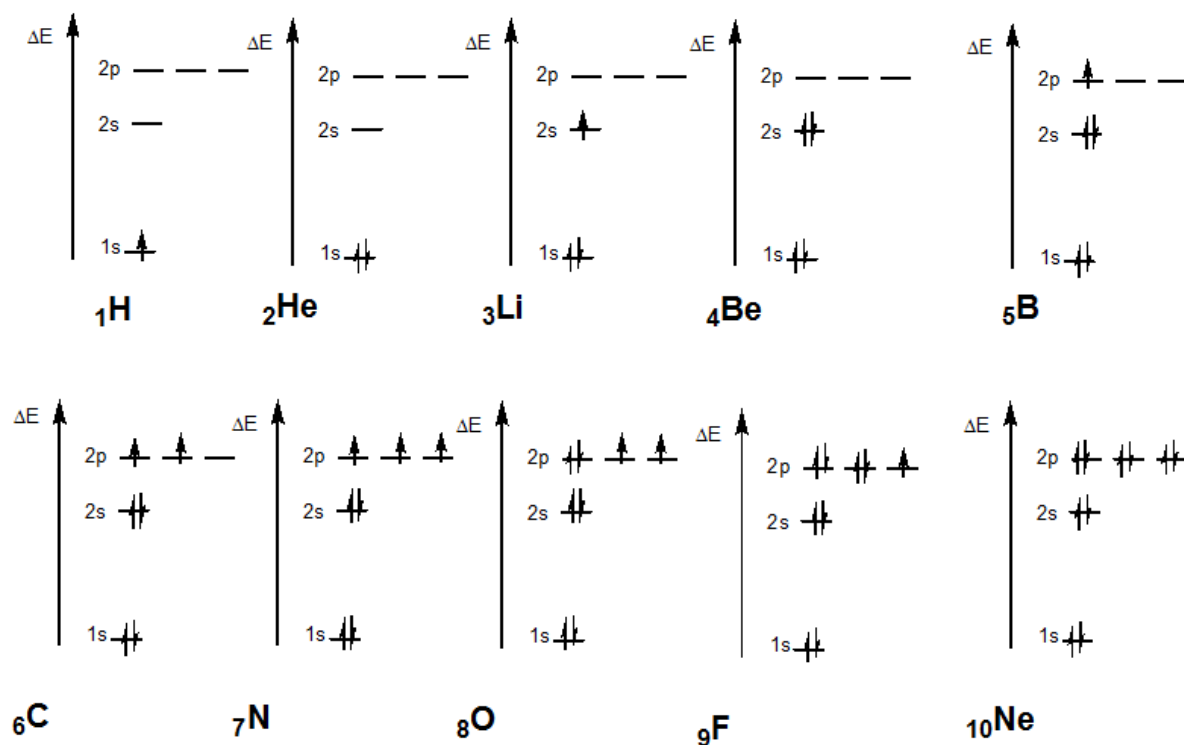


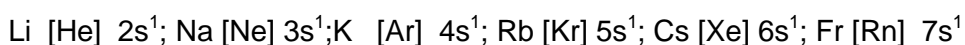
Figura 11. Distribuição eletrônica do primeiro e segundo períodos da tabela periódica e representação de energias crescentes.

Note que o **gás nobre** (muito pouco reativo) **He** apresenta 2 elétrons e **Ne** apresenta 10 elétrons, estando com as correspondentes camadas K e L completas (lembre-se que as camadas completas de elétrons têm respectivamente $K=2e$; $L=8e$; $M=18e$; $N=32$; $O=32e$; $P=18e$; $Q=8e$).

A **reatividade dos elementos** está relacionada com a quantidade de elétrons e a **distribuição eletrônica**, e normalmente os elementos tendem a transferir (**ligação iônica**) ou compartilhar (**ligação covalente**) elétrons para atingir a configuração dos gases nobres.

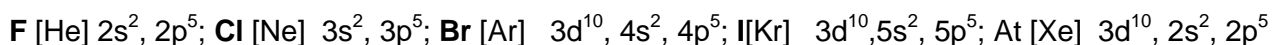
Representamos somente a configuração eletrônica da camada mais externa (**camada de valência**) subsequente à notação do gás nobre anterior. Assim, as notações corretas para as distribuições eletrônicas do $_{11}\text{Na}$ e do $_{20}\text{Ca}$ seriam respectivamente $[\text{Ne}]3s^1$ e $[\text{Ar}]3s^2$ (consulte tabela periódica disponível no final do capítulo).

As propriedades dos elementos dependem da distribuição dos elétrons. Vejamos, por exemplo, as distribuições eletrônicas dos elementos alcalinos (grupo 1)



Todos os elementos deste grupo 1 (em algumas tabelas usa-se IA) têm somente **um elétron a mais** do que a configuração eletrônica do **gás nobre anterior**. Assim, a perda de 1 elétron conduz à formação de um íon positivo (cátion, lembre que elétron é negativo e perder algo negativo, transforma o átomo em íon positivo) de **mesma configuração eletrônica deste gás nobre**.

Os elementos do grupo 17 (em algumas tabelas usa-se VIIA) têm as seguintes distribuições eletrônicas:



Todos os elementos deste grupo 17 (em algumas tabelas usa-se VIIA) têm somente **um elétron a menos** do que a configuração eletrônica do **gás nobre posterior**. Assim, o ganho de 1 elétron conduz à formação de um íon negativo (**ânion**), de **mesma configuração eletrônica deste gás nobre**.

É fundamental para entender a **reatividade química** dos elementos, saber que “perder 1 elétron” para os metais **alcalinos** (grupo 1) não é difícil, pois ele alcança a estrutura eletrônica dos gases nobres. Entretanto, perder 2 elétrons ou mais, é muitíssimo difícil para estes elementos, pois elétrons deveriam ser retirados de **camadas internas completas!** Assim, os cátions Na^+ , K^+ ... Fr^+ são muito comuns, mas os cátions Na^{2+} ou Na^{3+} não se formam.

Diferentemente dos metais alcalinos, o átomo de magnésio ($^{12}\text{Mg } [\text{Ne}]3s^2$), que é do grupo 2 (ou IIA) chamado de alcalinos terrosos, atinge a configuração eletrônica do neônio quando “perde” dois elétrons do orbital $3s^2$. Assim, o Magnésio (e todos os outros elementos de períodos maiores que ele deste grupo) tem a tendência de formar cátion $^{2+}$ (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+}). Já os elementos do grupo do Oxigênio, $_{16}\text{O } [\text{He}] 2s^2, 2p^4$ (grupo 16 ou VIA, os **calcogênios**) atingem a configuração do gás nobre posterior com o “ganho” de 2 elétrons, tornando-se ânions de carga $^{2-}$ (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} e Po^{2-}).



Caro(a) e-aluno(a), está meio confuso(a)? Isto é muito normal! Entender tudo, em uma só leitura, é muito difícil! **Pare agora a leitura.** Releia com toda atenção as últimas informações apresentadas. Escreva um resuminho do que entendeu. Tente fazer os exercícios pertinentes à esta matéria, na plataforma moodle desta semana. Se ainda não aprendeu, peça socorro aos colegas ou tutor na plataforma moodle. **Você não está sozinho!** Somente quando sentir que aprendeu bem estes novos conceitos, siga em frente para o tópico: Ligações Químicas.

2. LIGAÇÕES QUÍMICAS

2.1. ELETRONEGATIVIDADE E REPRESENTAÇÃO DE LEWIS

O químico **Linus Pauling** (1901-1994, Nobel de Química em 1954 e Nobel da Paz em 1962, <http://www.exatas.com/quimica/pauling.html>) apresentou o termo **eletronegatividade, como a tendência do átomo receber (ou atrair) elétrons e eletropositividade a tendência do átomo repelir (ou perder) elétrons.** O átomo de Flúor (${}_{9}\text{F}$) foi considerado o átomo mais eletronegativo (arbitrariamente foi-lhe conferido a $E_n=4$). O elemento menos eletronegativo é o frâncio (${}^{87}\text{Fr}$), $E_n = 0,7$, sendo este o mais eletropositivo. Na tabela periódica, a eletronegatividade aumenta em geral, na seqüência dos grupos de 1 até 18 e na seqüência dos períodos de 7 até 2.

Em 1916, o químico **G.Lewis** descreveu uma teoria muito simples e elegante para o entendimento das **ligações químicas**: as **estruturas de Lewis**. As ligações químicas são classificadas como **ligações iônicas** e **ligações covalentes** (figura 1.12).

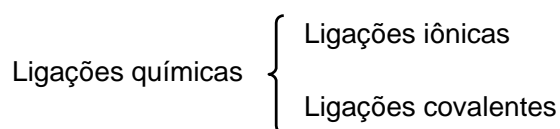


Figura 1.12. Classificação das ligações químicas.

G.Lewis representou como **um ponto**, cada **elétron** na camada mais externa dos elementos (**camada de valência**) e os elétrons das camadas mais internas não eram representados. As **representações de Lewis** para os átomos do H até Ne (primeiro e segundo períodos da tabela periódica) estão mostradas na figura 1.13.

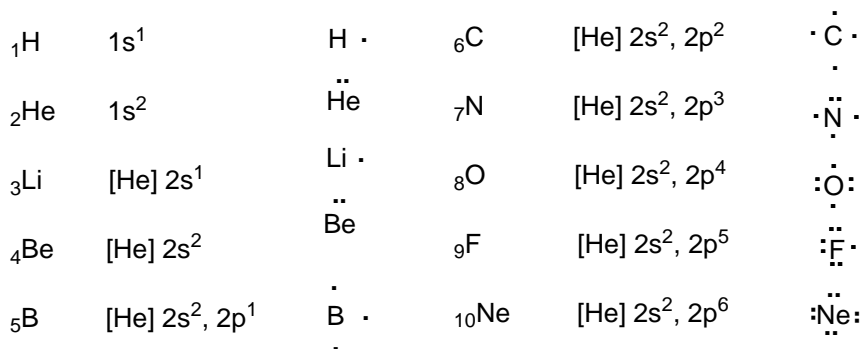


Figura 1.13. Representações de Lewis para os átomos do primeiro e segundo períodos da tabela periódica.

Por que ao misturarmos o gás cloro (Cl_2), um gás irritante e lacrimogêneo, com o sódio (Na) temos a formação do sal comum de cozinha ou cloreto de sódio (NaCl) na proporção de 1 mol de átomos de cloro para cada mol de átomos de sódio (equação (a), figura 1.14)? Por que não se formam o Na_2Cl nem o NaCl_2 ? Porque quando este mesmo elemento (sódio) reage com o oxigênio do ar (O_2) forma o óxido de sódio (Na_2O), e neste caso 2 mols de átomos de sódio reagem com 1 mol de átomos oxigênio (equação (b), figura 1.14).

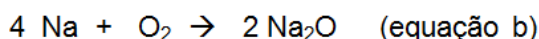
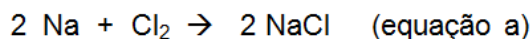


Figura 1.14. Reações químicas balanceadas. Veremos a definição de mol e balanceamento de reações químicas na unidade 2.

As proporções entre os elementos após as reações químicas dependem principalmente da configuração eletrônica da **camada de valência** dos átomos envolvidos nestas reações (figura 1.15).

		Camadas		
		K	L	M
$_{11}\text{Na}$	$[\text{Ne}] 2s^1$	$\xrightarrow{-1e^-}$	Na^{+1}	$[\text{Ne}]$
		cátion sódio		
$_{8}\text{O}$	$[\text{He}] 2s^2, 2p^4$	$\xrightarrow{+2e^-}$	O^{-2}	$[\text{Ne}]$
		ânion oxigênio		
$_{17}\text{Cl}$	$[\text{Ne}] 3s^2, 3p^5$	$\xrightarrow{+1e^-}$	Cl^{-1}	$[\text{Ar}]$
		ânion cloreto		

íons mais estáveis

Figura 1.15. Configurações eletrônicas dos átomos e íons mais estáveis de sódio, oxigênio e cloro.

G. Lewis, também usou a **teoria do octeto**, que diz que os átomos do segundo período da tabela periódica, tendem a transferir ou compartilhar elétrons para atingir o **octeto eletrônico**, ou seja, oito elétrons na camada de valência (a última camada), ficando iguais às estruturas eletrônicas dos gases nobres mais próximos (O Hidrogênio tende a atingir 2 elétrons, como o Hélio).

2.2. LIGAÇÕES QUÍMICAS IÔNICAS E COVALENTES

Notamos que 1 mol do cátion sódio se liga com 1 mol do ânion cloreto, para o composto atingir a neutralidade. Por outro lado, são necessários 2 mols do cátion sódio para cada mol de oxigênio (ânion do oxigênio de carga -2), para que o composto atinja a neutralidade.

Representa-se também este tipo de **transferência de elétrons**, considerando que 1 mol de sódio “doa” 1 um mol de elétrons para 1 mol de cloro e que 2 mols de sódio “doam” 2 mols de elétrons para 1 mol de cloro (figura 1.16).

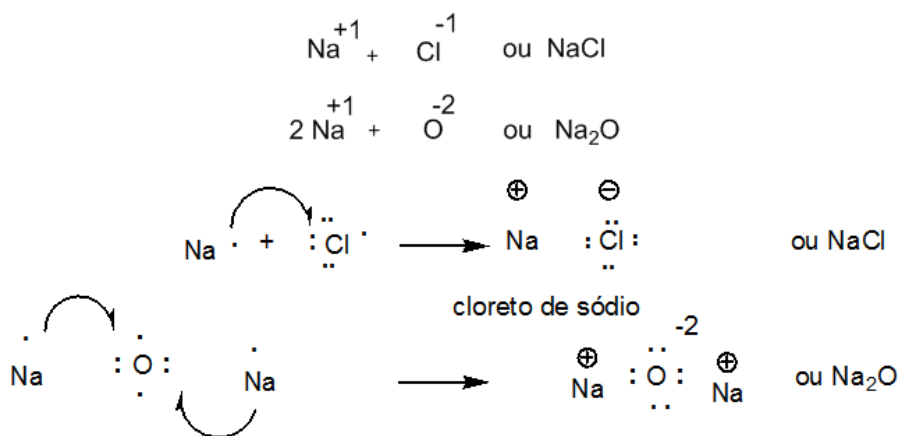


Figura 1.16. Ligações iônicas entre NaCl e Na₂O.

Este tipo de ligação chama-se **ligação iônica** e os íons se ligam mediante atração das cargas opostas (cátion atrai ânion) mediante a **lei de Coulomb**, representada pela equação $\Delta E_{\text{lig}} = c (q^+ \times q^- / d)$, onde c é uma constante, q⁺ = carga do cátion; q⁻ = carga do ânion e d = distância entre o cátion e o ânion. No caso do NaCl, a distância entre o cátion e o ânion, medida experimentalmente, é de 2,8Å e a energia da ligação ou **força da ligação** é de aproximadamente 500 kJ/mol.

Uma **dica** útil para identificar uma ligação iônica é:

Em geral, **ligações iônicas** entre dois átomos **A** e **B** ocorrem quando a diferença de eletronegatividade entre eles é maior ou igual que 1,9. ($\Delta E_{\text{En A-B}} \geq 1,9$)

A estrutura de Lewis do carbono (⁶C, [He] 2s², 2p²) nos indica que seria necessário que ele “perdesse” 4 elétrons para alcançar a configuração do He ou ganhasse 4 elétrons para a configuração do Ne. A energia necessária para que isto ocorra **seria muito alta** e desta maneira, não ocorre (figura 1.17).

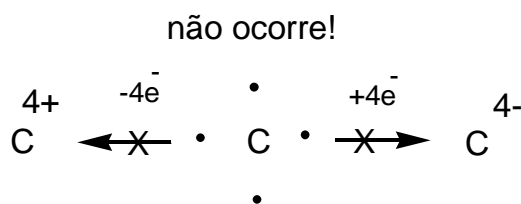
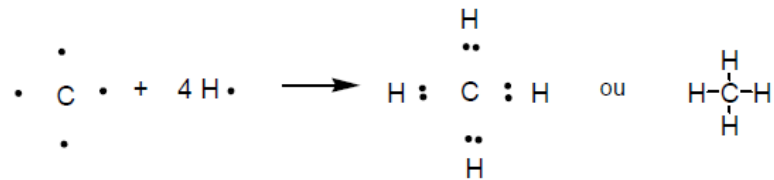


Figura 1.17. Ionizações hipotéticas do átomo do carbono, que não ocorrem.

Na verdade, o carbono prefere **compartilhar elétrons** com outros átomos e este tipo de ligação chama-se **ligação covalente**.

Em geral, **ligações covalentes** entre dois átomos **A** e **B** ocorrem quando a diferença de eletronegatividade entre eles é menor que 1,9. ($\Delta E_{\text{En A-B}} < 1,9$)

A formação do metano (biogás, obtido das fermentações) é representada da seguinte forma:



Cada par de pontos representa dois elétrons e representa uma ligação química covalente. Um **par de pontos** pode ser substituído por **um traço** e esta **fórmula** é chamada de **fórmula de traços** ou **fórmula de Kekulé**. As estruturas das moléculas dos gases H_2 e Cl_2 estão mostradas na figura 1.18, a seguir.

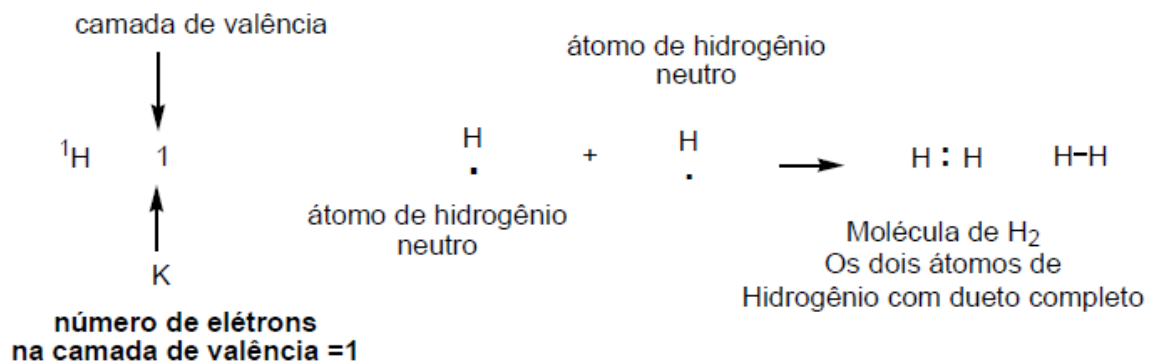


Figura 1.18. Representação da formação da molécula de H_2 .



Está cansado? **Dê uma pausa**, descanse agora e... continue firme na luta pelo seu sonho!

2.3. GEOMETRIA MOLECULAR E LIGAÇÕES COVALENTES POLARES OU APOLARES

Em uma **ligação covalente** há o compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Por exemplo, na molécula do gás flúor (F_2), como os dois átomos que fazem a ligação covalente são iguais, os elétrons desta ligação estão compartilhados de forma **igualitária** entre os dois átomos de F e este tipo de ligação é chamada de **covalente apolar** (não forma pólo positivo nem negativo). Entretanto, quando uma ligação covalente é formada por dois átomos diferentes, os elétrons da ligação estarão mais deslocados no sentido do átomo **mais eletronegativo**. Como a eletronegatividade de átomo de cloro é 3,0 e a do átomo do hidrogênio é 2,2 (*as eletronegatividades dos elementos devem ser consultadas na sua tabela periódica*) e átomos mais eletronegativos “atraem” mais os elétrons para si, os elétrons da ligação covalente do ácido clorídrico (HCl) estão mais próximos do átomo de cloro. Chamamos este tipo de ligação de **covalente polar** (forma **dipolos parciais** $\delta+$ e $\delta-$, pois os elétrons estão ainda compartilhados,

mas não igualmente). O mesmo acontece na molécula da água (H_2O) onde cada par de elétrons envolvido na ligação covalente está mais próximo do elemento mais eletronegativo, o oxigênio (Eletronegatividade do O = 3,4) (figura 1.19).

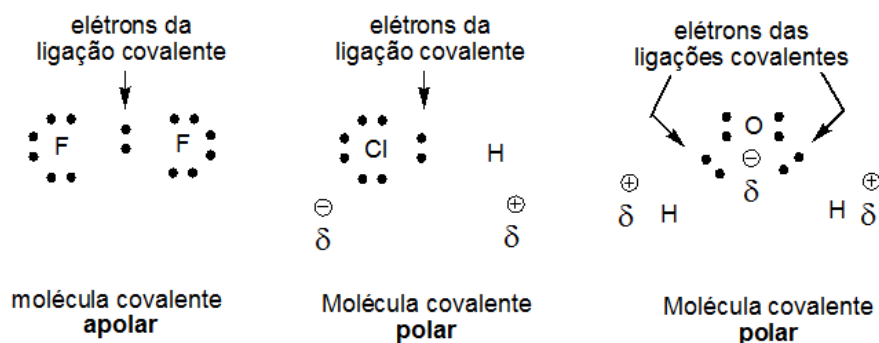


Figura 1.19. Ligações covalentes polares e apolares

Então, para prevermos se uma molécula é **polar** ou **apolar**, é necessário sabermos as **diferenças entre as eletronegatividades** dos átomos envolvidos nas ligações covalentes e também conhecermos **a geometria molecular**.

Representamos a polaridade de uma ligação covalente por um **vetor** (uma flecha) que colocamos no sentido do átomo mais eletronegativo. A polaridade total da molécula (polaridade molecular) é a soma de todos estes vetores. Vejamos a seguir exemplos das moléculas de BH_3 (triidreto de boro) e de NH_3 (amônia). Uma vez que a geometria do BH_3 é **triangular plana**, os vetores de cada ligação irão se anular (figura 1.20).

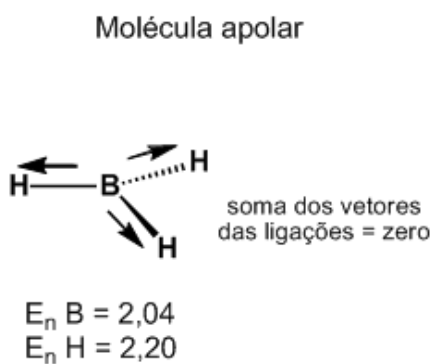


Figura 1.20. Vetores nas ligações covalentes da molécula de BH_3 .

O caso da amônia é diferente, pois ela é de geometria piramidal (considerando somente os núcleos) ou tetraédrica (considerando os elétrons não ligados) e os vetores não se anulam, sendo a soma dos vetores diferente de zero, sendo a molécula de amônia considerada **polar** (figura 1.21).

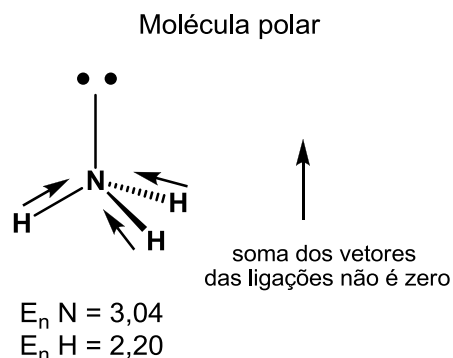


Figura 1.21. Geometria molecular da amônia e o somatório vetorial dos dipolos das ligações.

Para sabermos a geometria de uma molécula, é necessário conhecer o **número de ligantes do átomo central**. Classificamos nesta unidade como um **ligante** qualquer átomo, grupo de átomos ou **pares de elétrons** (cada par de elétrons conta-se também como um ligante). Se o átomo em questão contiver 4 ligantes, a molécula será um **tetraedro** (sempre considerando os elétrons não ligados), se contiver 3 ligantes um **triângulo planar**, se tiver dois ligantes uma **geometria linear** (tabela 1.3).

Tabela 1.3. Geometria molecular

Número de Ligantes	Hibridização	Ângulo aproximado	Geometria (considerando os elétrons)
4	sp^3	~109,5 graus	tetraédrica
3	sp^2	~120 graus	triangular
2	sp	~180 graus	linear

Você me pergunta:

- Mas professor, não está escrito na molécula da amônia e do triidreto de boro os elétrons não ligados “em cima” do átomo do N e do B na questão. Como eu posso saber que eles existem ou não existem e então prever a geometria molecular?

Vejam um exemplo de como podemos estimar a geometria da molécula da amônia (NH_3) e a do triidreto de boro (BH_3), descobrindo **se há ou não há elétrons não ligados** no átomo de N e B.

Acompanhe os “passos” mostrados na figura 1.22.

- 1- Consultando o número atômico 5 para o átomo de B na tabela periódica (${}_5B$), fazemos a distribuição em camadas, sabendo que a primeira camada tem no máximo 2 elétrons.
- 2- A segunda camada é a **camada de valência e ela tem três elétrons**. Como no BH_3 temos 3 Hidrogênios, a camada de valência do H tem 1 elétron (ele só tem mesmo 1 elétron!), a soma total dos elétrons de valência no BH_3 é 6 elétrons (veja na figura 1.22, esquerda).
- 3- Como cada ligação simples tem 2 elétrons, escrevemos a molécula de BH_3 e observamos que “não sobram elétrons” para ficar não ligado no átomo de B.
- 4- Como o B tem 3 ligantes, ela será triangular plana (veja tabela 1.3).

- 5- No caso do N da NH_3 (amônia), temos uma diferença importante, pois o número atômico do **N=7** e o **5 são os elétrons na camada de valência**. (Figura 1.22, a direita)
- 6- Temos o somatório dos elétrons de **valência** na molécula de amônia =8 (5e do N+3x1e dos hidrogênios). Completando as ligações simples com 2e cada, ainda sobra 2e que colocamos no átomo de N.
- 7- Como o N tem agora 4 ligantes (3H e 1par de elétrons), a geometria é tetraédrica (considerando os elétrons).

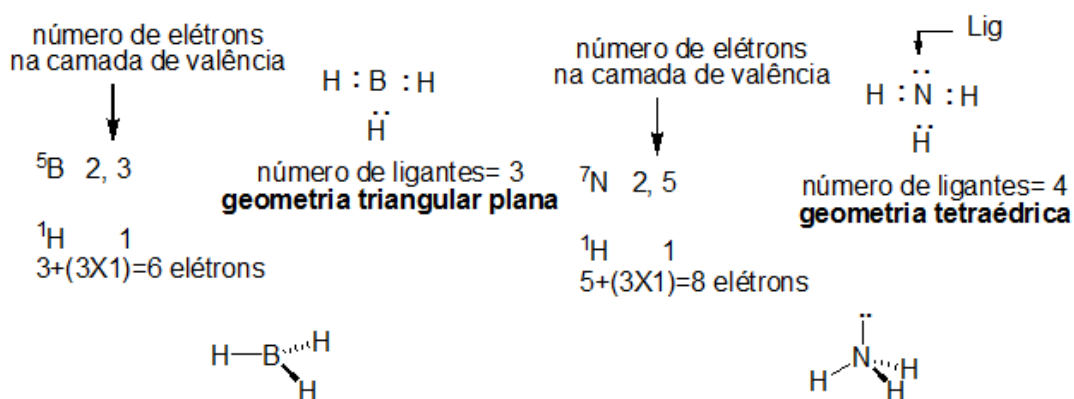


Figura 1.22. Descobrimo a geometria molecular da amônia e do triidreto de boro.

Tentem fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, que se encontra na plataforma de aprendizado moodle, relativos a esta semana. **Dúvidas?** Estudem em grupo e tirem suas dúvidas nos fóruns. Só depois, sigam adiante.

3. AS FORÇAS INTERMOLECULARES (ENTRE AS MOLÉCULAS)

Todo o tipo de **matéria** (sólida, líquida ou gasosa) é feita de átomos, moléculas ou íons. Vimos que os átomos nestas moléculas são unidos pelas ligações químicas. Mas **existem forças que unem as moléculas umas as outras**, pois se não existissem, não existiriam as células, os organismos, a vida! Chamamos de **Forças intermoleculares**, as forças de atração entre as moléculas (o que unem as moléculas) e são do tipo:

1- Ligações entre íons (íon-íon)

Nas moléculas iônicas, como o cloreto de sódio (NaCl), o **arranjo do sólido** não se resume a uma única molécula de NaCl e sim em um “empacotamento” tridimensional, onde cada cátion Na^+ de uma molécula de NaCl atrai um ânion Cl^- de outra formando $(\text{NaCl} \dots \text{NaCl} \dots \text{NaCl})_n$ em uma **rede cristalina**, como a exemplificada na figura 1.23. Este é o tipo **força intermolecular** mais forte. A estabilidade da rede cristalina é mantida pela **atração eletrostática** entre os íons presentes, tais como os íons Na^+ e Cl^- na molécula NaCl (cloreto de sódio, o sal de cozinha comum)

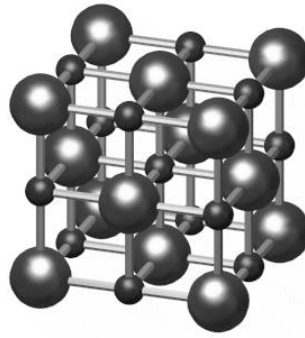


Figura 1.23. Rede cristalina no NaCl, onde as esferas maiores representam o ânion cloreto e as esferas menores o cátion sódio. Figura adaptada de <http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/gifsemic/pbtecell.gif>

2- Ligações entre íons com dipolos (íon-dipolo)

Sabemos, por exemplo, que o sal comum (NaCl) se dissolve muito bem com água. A molécula da água (H_2O) é polar, devido a diferença entre as eletronegatividades entre os átomos de H e O e também por sua **geometria tetraédrica** (considerando os 2 pares de elétrons não ligados) como mostrado na figura 1.24.

Pares e elétrons não ligados

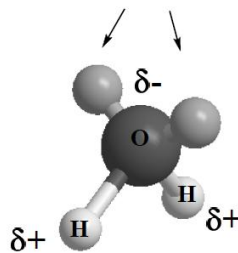


Figura 1.24. Representação tridimensional da molécula da água.

Desta forma, há uma atração muito forte entre o cátion sódio (Na^+) com o átomo de oxigênio da água (dipolo negativo, representado como δ^-) e o ânion cloreto (Cl^-) com o hidrogênio da água (dipolo positivo, representado como δ^+). **Estas fortes atrações conseguem “substituir” a forte atração eletrostática entre os íons na rede cristalina e estes ficam dissolvidos** (figura 1.25).

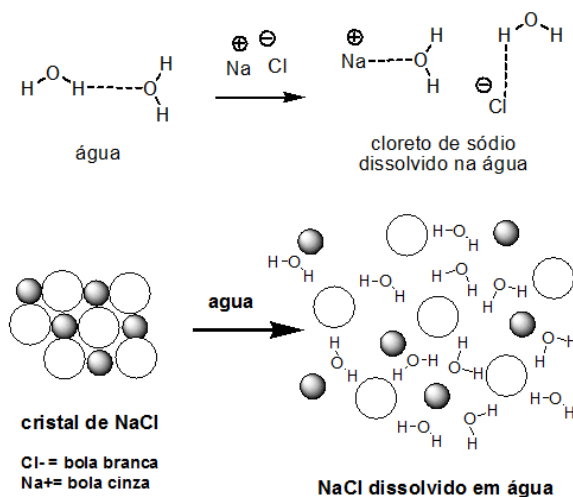


Figura 1.25. Processo de solubilidade por substituição de ligações intermoleculares de forças semelhantes.

3- Ligações de Hidrogênio (“pontes de hidrogênio”)

É uma atração entre um átomo de **hidrogênio** (δ^+), ligado covalentemente a outro átomo bem eletronegativo, como os átomos de F, N ou O de uma dada molécula, com outro átomo eletronegativo (F, N ou O) de outra molécula. Representamos este tipo de força intermolecular como **X-H...Y**, onde X e Y são os átomos de F, N ou O e os três pontos representam a **ligação de hidrogênio** (veja alguns exemplos na figura 1.26).

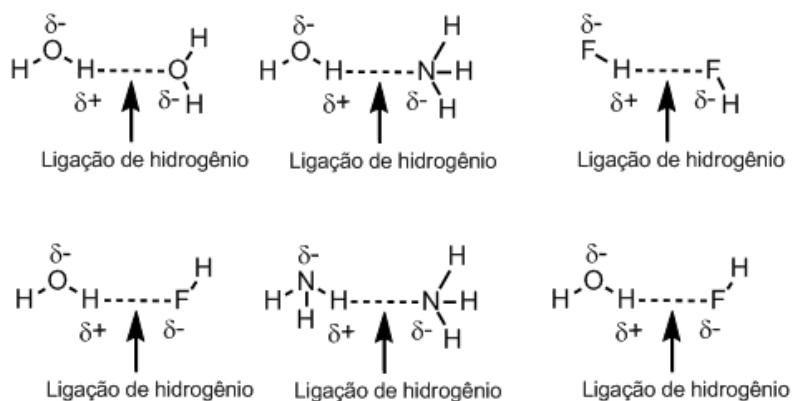


Figura 1.26. Exemplos de ligações de hidrogênio

Esta força é **importantíssima** para o entendimento das propriedades físicas de inúmeras moléculas como a estrutura do DNA (figura 1.27) onde duas bases nitrogenadas (guanina e citosina) encontram-se pareadas na estrutura complexa do DNA (ácido desoxirribonucleído).

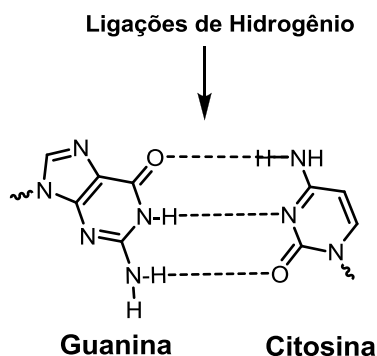


Figura 1.27. Ligações de hidrogênio entre a guanina e a citosina na estrutura complexa do DNA.

4- Ligações de dipolos permanentes (dipolo-dipolo).

É a força de atração entre duas moléculas **covalentes polares**. O **dipolo positivo atrai o dipolo negativo mediante forças eletrostáticas**. Mostramos na figura 1.28, a atração entre várias moléculas de acetona, que se usa para retirar esmalte de unhas. Note que o átomo de oxigênio da acetona tem um dipolo negativo, pois este átomo é mais **eletronegativo** que o carbono. Assim, o átomo de oxigênio (δ^-) de uma molécula da acetona, atrai o átomo de carbono (δ^+) da outra molécula de acetona (figura 1.28.).

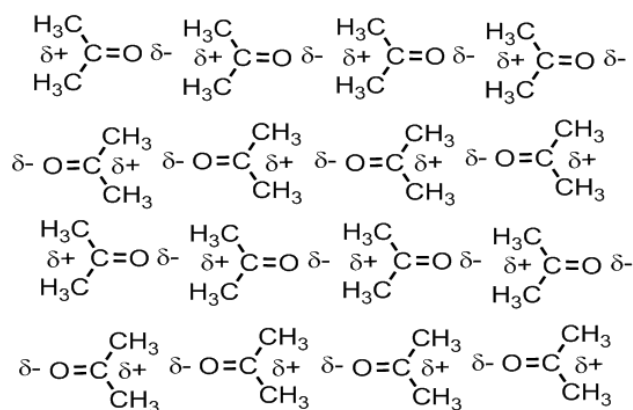


Figura 1.28. Representação da estrutura da acetona líquida.

5- Ligações de dipolo induzido (forças de dispersão de London).

Moléculas apolares ou pouco polares, como o metano (CH_4 , biogás), o butano (C_4H_{10} , gás liquefeito de petróleo ou GLP), os óleos e gorduras, são atraídas uma das outras por forças fracas chamadas de **dispersão de London**.

No exemplo ilustrado na figura 1.29, é possível notar que entre duas moléculas do butano, não há um dipolo quando elas estão muito afastadas uma da outra. Entretanto, quando uma se aproxima da outra, a “nuvem eletrônica” de uma, que é negativa, **induz** a polarização momentânea da outra e forma-se um **dipolo induzido**, causando uma atração fraca entre estas moléculas.

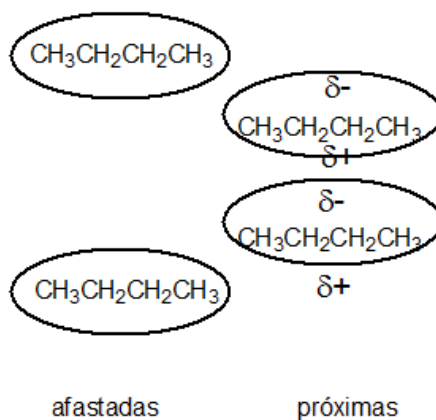


Figura 1.29. Forças de dispersão de London (dipolos induzidos) nas moléculas de Butano.

Entre as **propriedades físicas** dos compostos, a **solubilidade** é uma das mais importantes para o estudo da biologia. Chamamos de **solvente**, um composto (gasoso, líquido ou sólido) que dissolve um **soluto** (gasoso, líquido ou sólido). Em uma **mistura homogênea** consideramos o **solvente o composto em maior proporção na mistura**.

Em geral, **solventes polares** dissolvem **solutos polares** e **solventes apolares** dissolvem **solutos apolares**. Solventes muito polares não dissolvem os solutos apolares e vice-versa. Compostos com forças intermoleculares semelhantes se dissolvem muito bem!

Por exemplo, a água se mistura muito bem com o álcool etílico (álcool comum), pois **as forças intermoleculares destas duas moléculas são do tipo ligação de hidrogênio**. Como há a possibilidade da formação de ligação de hidrogênio entre a água e o álcool etílico, estes dois compostos se misturam (figura 1.30).

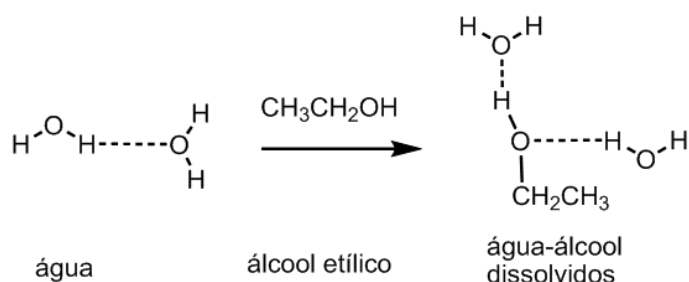


Figura 1.30. Processo de solubilidade por substituição de ligações intermoleculares semelhantes.

Entretanto, a água não se dissolve com a gasolina (combustível fóssil constituído principalmente de C_8H_{18}) ou com o solvente hexano (solvente muito usual em laboratório de química orgânica). As moléculas de água são polares e fazem ligação de hidrogênio entre si e as moléculas de C_8H_{18} se unem por dispersões de London que são bem mais fracas que as ligações de hidrogênio. Assim, as forças fracas de dispersão de London não conseguem “substituir” as forças fortes de ligação de hidrogênio e “entrar no meio destas moléculas”, não se dissolvendo.

Quando uma molécula é **polar**, ela tem “afinidade” por água e a denominamos de **hidrofílica** (hidro=água e filia=afinidade). Por outro lado, molécula com baixa polaridade tem “aversão” à água e são chamadas de **hidrofóbicas** (fobia=medo). Em algumas moléculas, existe uma parte (ou região molecular) que tem a maior afinidade por água e outra região molecular de baixa afinidade por água (figura 1.30).

Os **ácidos carboxílicos** de cadeia hidrocarbônica longa são chamados de **ácidos graxos**. Os sabões são formados pela reação ácido-base entre este ácido carboxílico e o hidróxido de sódio, formando um carboxilato de sódio, que é um grupo muito polar (uma ligação iônica entre o cátion sódio, Na^+ , e o ânion carboxilato RCO_2^-). Assim, os **sabões** são constituídos de uma porção **hidrofílica**, na função química carboxilato, que interage muito bem com a água, e uma porção hidrocarboneto **hidrofóbica**, que interage bem com **as gorduras da pele**, que também são apolares. A mistura dos sabões com as gorduras levam à formação de **miscelas**. A miscela é constituída na parte externa da esfera, de uma porção solúvel em água (hidrofílica) e na parte interna insolúvel em água (hidrofóbica) e solúvel na gordura. Quando lavamos a mão, a água “arrasta” a **miscela**, devido à afinidade da água com os íons Na^+ e CO_2^- , eliminando a sujeira gordurosa (figura 1.31).

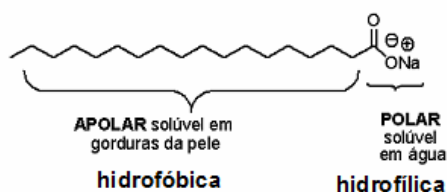


Figura 1.30. Parte polar (hidrofílica) e apolar (hidrofóbica) da estrutura geral dos sabões.

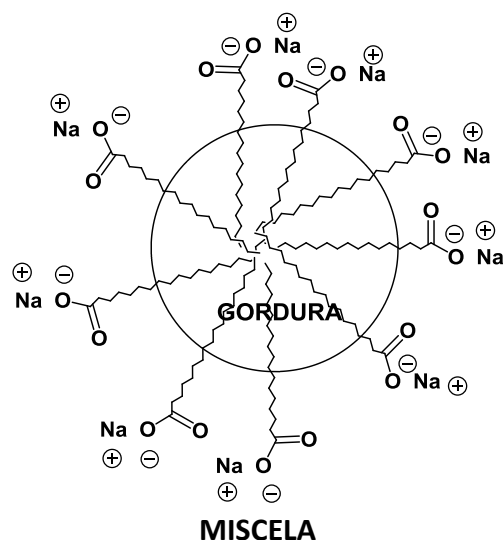


Figura 1.31. A físico-química dos sabões: representação esquemática da formação de micela.

3.1. Ponto de Fusão e de Ebulição

Chamamos de **ponto de fusão** de uma dada substância pura, a temperatura que um **sólido** transforma-se em **líquido**. Esta temperatura é igual a temperatura do congelamento e é uma **propriedade física** característica desta substância.

A água líquida transforma-se em gelo (água sólida) quando a resfriamos até exatamente 0°C ou 273,15 K. Nesta mesma temperatura, um gelo começa se transformar em água líquida quando o aquecemos.

A água ferve, quando aquecida em uma chaleira, até 100°C e transforma-se em vapor. Este é o **ponto de ebulição** da água. Quando o vapor é resfriado, transforma-se em água líquida nesta mesma temperatura. **O ponto de ebulição e o ponto de fusão são propriedades constantes para uma dada substância pura** e alguns valores destas propriedades estão mostrados na tabela 1.4.

Tabela 1.4. Pontos de ebulição (p.e.) e de fusão (p.f.) de algumas substâncias puras.

Substância	p.e. (°C)	p.f.(°C)	Solubilidade em água
NaCl (sal comum)	1465	801	35,9 g/100 ml a 25°C
Água (H ₂ O)	100	0	100%
Metanol (CH ₃ OH)	64,7	-97	100%
1-Butanol (C ₄ H ₁₀ O)	117,7	-89,5	9.1 mL/100 mL, 20°C
Terc-butanol (C ₄ H ₁₀ O)	-89,5	-25	100%
Etanol (C ₂ H ₆ O)	78,4	-114,3	100%
Butanona (C ₄ H ₁₀ O)	80	-86	29 g/100 ml (20 °C)
Acetona (C ₃ H ₆ O)	56,5	-94,9	100%
Clorofórmio (CHCl ₃)	61,2	-63,5	0.8 g/100 ml a 20 °C
Naftaleno (C ₁₀ H ₈)	218	80,2	30 mg/L
Octano (C ₈ H ₁₈)	125,5	-57	Muito pequena
Pentano (C ₅ H ₁₂)	36,1	-129,8	0.01 g/100 mL (20 °C)
Butano (C ₄ H ₁₀)	-0,5	-138,4	6.1 mg/100 ml (20 °C)
Biogás (CH ₄)	-161,6	-182,4	Muito pequena

O **ponto de ebulição** e de **fusão** de uma substância está relacionado com a **massa molar** e principalmente com o tipo de **força intermolecular** que estes compostos fazem entre suas

moléculas. Isto ocorre, pois para passarmos da fase sólida, onde as moléculas encontram-se muito próximas uma das outras, para a fase líquida, onde as moléculas estão mais “livres”, temos que “afastar” as moléculas (ponto de fusão). Para passar da fase líquida para a fase vapor (gasosa), necessitamos separar mais ainda as moléculas e a temperatura (ponto de ebulição) é maior que a necessária para a fusão. **Quanto maior a força intermolecular, maior a temperatura necessária para fundir este sólido e maior será o ponto de fusão e de ebulição.**

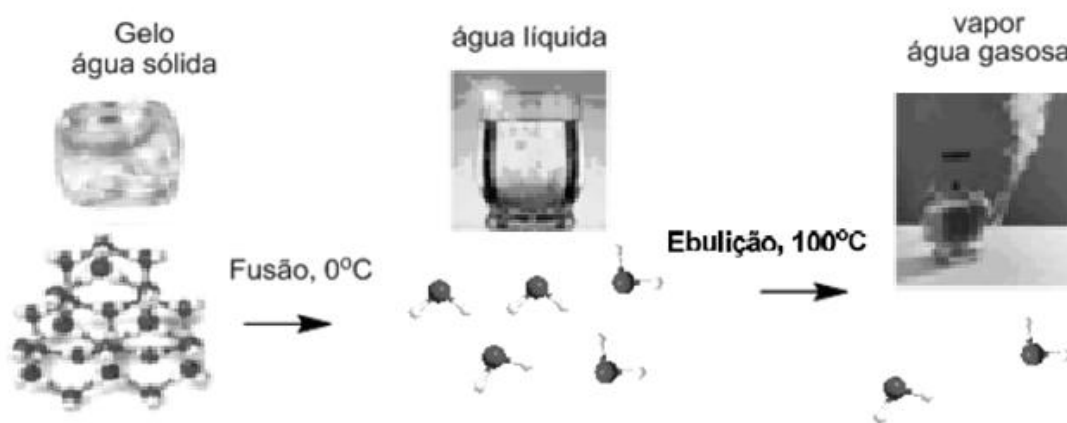


Figura 1.32. Moléculas de água organizadas em uma rede cristalina do gelo, em fase líquida (menos organizadas) e na fase vapor (bem livres uma das outras).

O cloreto de sódio (NaCl), entre outros **compostos iônicos**, onde a rede cristalina é conectada por fortíssimas ligações iônicas, tem pontos de ebulição e fusão muito altos (p.e.=1465°C e p.f.=801°C). Compostos orgânicos, onde as forças intermoleculares são as apresentadas anteriormente, tem p.f. e p.e. bem menores (ver tabela 1.4). Hidrocarbonetos (formados somente de carbonos e hidrogênios) de até 4 carbonos são todos gasosos na temperatura de 25°C, e as forças entre as moléculas são as **dispersões de London**, que são fracas. Moléculas pequenas, como o etanol (CH₃CH₂OH) são líquidas a 25 °C, devido às **fortes ligações de hidrogênio** entre as moléculas.

As moléculas de acetona não fazem ligações de hidrogênio. Elas fazem interação tipo dipolo-dipolo, que são forças mais fracas que as ligações de hidrogênio. Assim, mesmo a acetona tendo uma maior massa molar do que a água, o seu p.f. e p.e. são menores que os da água. Se compararmos, entretanto as propriedades da acetona com a butanona (ver tabela 1.4) podemos observar que a butanona tem p.f. e p.e. mais altos que a acetona. **Quando os tipos de forças intermoleculares são as mesmas em dois diferentes compostos, o composto de maior massa molar terá maior p.e..** Note na tabela 1.4 esta mesma tendência entre a série dos **alcanos**: octano, pentano, butano, metano.

Pontos de fusão nem sempre respeitam esta última regra, pois seus valores também dependem do tipo de “arranjo” das moléculas na rede cristalina do sólido e conseqüentemente da **geometria molecular** do composto. Em geral, quanto mais a molécula se aproximar da **forma esférica**, mais ela se “empacota” na rede cristalina, e maior temperatura é necessária para fundir este composto (figura 1.33) (compare os p.f. dos **isômeros** butanol e do terc-butanol e reflita sobre isto).

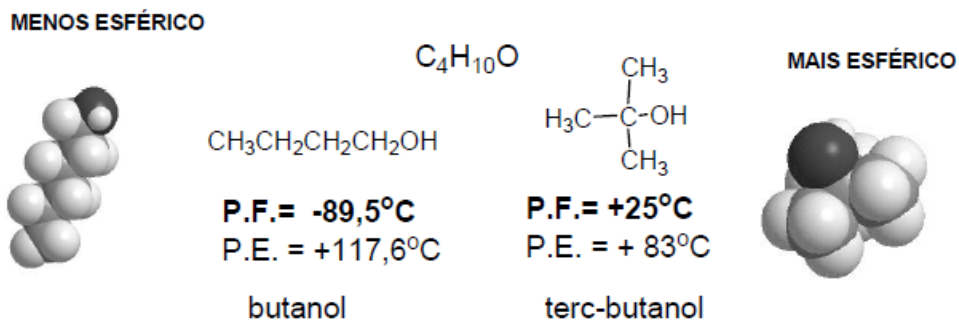


Figura 1.33. Estruturas isoméricas do butanol/terc-Butanol

:: ARREGAÇANDO AS MANGAS!! ::



VEJA NA PLATAFORMA MOODLE CORRESPONDENTE A ESTA SEMANA

Tente fazê-las, discuta-as com seus e-colegas e tutores presenciais, tire dúvidas com seus colegas e tutores a distância no fórum “dúvidas sobre o conteúdo”. Os gabaritos comentados serão colocados posteriormente na nossa plataforma de aprendizado.

Bom estudo!

UNIDADE 2

O MOL, COMPOSIÇÃO PERCENTUAL, QUÍMICA ORGÂNICA

1. DEFINIÇÃO DE MOL E COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS ELEMENTOS NAS MOLÉCULAS

1.1. DEFINIÇÃO DE MOL

A unidade do Sistema Internacional de medidas (S.I.) para quantidade de matéria é o **mol**. Por definição:

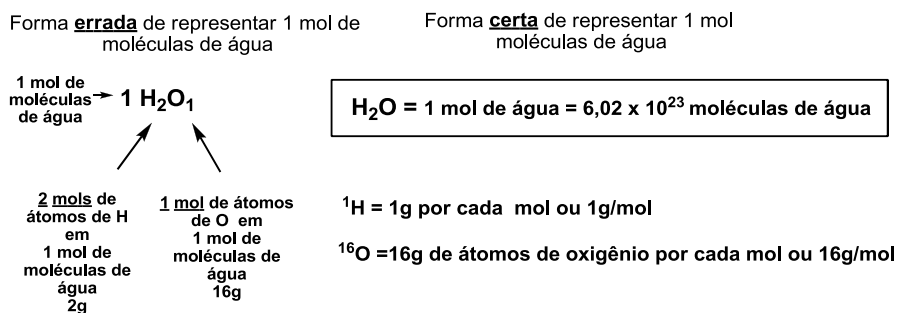
Um **mol de qualquer coisa** (átomos, moléculas, partículas) tem o mesmo número de partículas que estão contidas em 12g de átomos de carbono = **$6,02 \times 10^{23}$ partículas**

O número de massas do carbono é 12 unidades de massa atômica (u) e do átomo de hidrogênio é $1u$, sendo que 1 mol de átomos de hidrogênio pesa 1g. Outros **átomos** abundantes fundamentais para a vida na terra são os de: oxigênio ($16 u$), nitrogênio ($14 u$), fósforo ($31 u$) e o enxofre ($32 u$). Representamos estes elementos (átomos) e seus números médios das suas massas da seguinte forma: ^{12}C , ^1H , ^{16}O , ^{14}N , ^{31}P e ^{32}S .

Métodos físicos acurados foram usados para determinar a quantidade de matéria (átomos, moléculas, partículas) contida em 1 mol, sendo = **$6,02 \times 10^{23}$ partículas** ou exatamente 602.214.199.000.000.000.000.000 partículas ou 602 septilhões de partículas!

O átomo é realmente minúsculo quando comparado com coisas usuais em nossa vida, pois se tivéssemos 1mol de bananas de 100g em média de massa, teríamos 100g por banana $\times 6,02214199 \times 10^{23}$ bananas ou 602214199000000000000000000000 g de bananas ou $6,02 \times 10^{25}$ g de bananas! Como a massa do nosso planeta Terra é de $5,9742 \times 10^{26}$ g, um mol hipotético de bananas de 100g, teria a massa aproximadamente 10 vezes menor que a massa total da Terra!

Observando a figura a seguir (figura 2.1) que representa um mol de moléculas de água (H_2O , tem **massa molar** de = **18g** e existem $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de água nesta massa. Note que não representamos o número 1 (coeficiente estequiométrico) na frente da molécula de água, pois quando estes coeficientes são iguais a 1, eles não são escritos explicitamente. Percebemos também nesta figura 2.1, que existem **2 mols de átomos de hidrogênio** em 1 mol de moléculas de H_2O . Note que este número **2** subscrito logo na frente do átomo de H no H_2O , representa isto. Existe 1 mol de átomos de oxigênio em 1 mol de moléculas de água e este coeficiente 1 não é escrito (mas, ele está lá!).



Atenção!!

Quando os coeficientes estequiométricos são iguais a **1** eles não são escritos

Figura 2.1.
Representação da fórmula molecular da água.

Vejamos na figura 2.2 como é representada reação balanceada da síntese da água.

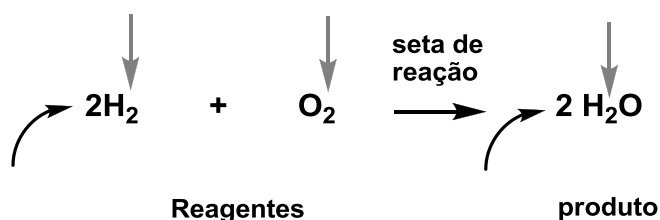


Figura 2.2 Síntese da água.

Vamos compreender o que representa cada um destes números na equação química da figura 2.2. Os dois números **2** que estão na frente das moléculas de H_2 , e H_2O (setas pretas e curvas) representam que há necessidade que 2 mols de moléculas de gás hidrogênio (H_2) reajam (o lado esquerdo da seta de reação horizontal é destinada aos reagentes), para a produção (o lado direito da seta de reação é destinada para os produtos) de 2 mols de moléculas de água (H_2O). Como não escrevemos nenhum número na frente do reagente gás oxigênio (O_2) fica subentendido que há necessidade de 1 mol de gás oxigênio (O_2) para reagir com 2 mols de gás hidrogênio ($2 H_2$) para a produção de 2 mols moléculas de água ($2 H_2O$).

Assim, necessita-se que $2 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 12,04 \cdot 10^{23} = 1,204 \cdot 10^{24}$ moléculas de gás hidrogênio reajam com $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas de gás oxigênio para a síntese de que $2 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 12,04 \cdot 10^{23} = 1,204 \cdot 10^{24}$ moléculas de água.

Os números assinalados pelas setas cinza representam o número de mols de átomos do elemento escrito na frente deste número, necessários para a caracterização da molécula. Por exemplo, na **molécula** do gás hidrogênio (H_2), existem **2 mols de átomos** do elemento hidrogênio e na molécula do gás oxigênio (O_2), existem 2 mols de átomos do elemento Oxigênio. Finalmente, chegamos à seguinte conclusão: $2 H_2$ representam que existem 2 mols de **moléculas** do gás hidrogênio, e em cada mol de moléculas de H_2 existem 2 mols de átomos do elemento hidrogênio. Assim, temos ao todo $2 \times 2 = 4$ mols de átomos do elemento H no lado dos reagentes. Pense um pouco e chegue à conclusão que existem também 4 mols de átomos do elemento H no lado dos produtos.

Vamos concretizar este aprendizado, observando a reação de formação da ferrugem (Fe_2O_3) pela oxidação do Ferro metálico (Fe) (figura 2.3).

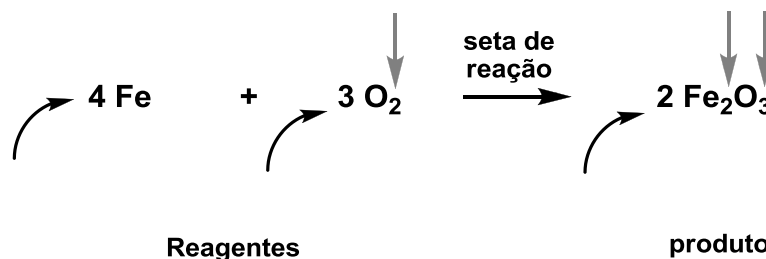


Figura 2.3. Reação do ferro para a formação de ferrugem (óxido férrico).

Representamos o ferro metálico simplesmente como Fe. Assim, neste caso específico, 1 mol de moléculas de Fe é igual a 1 mol do elemento Fe. Observamos que temos 4 mols de elementos Fe nos reagentes. Para reagir com 4 mols de ferro, necessitamos de 3 mols do gás oxigênio (O_2), que é formado de 2 mols do elemento oxigênio. Assim, temos ao todo $3 \times 2 = 6$ mols de átomos do elemento oxigênio nos reagentes reagindo com 4 mols do elemento ferro, para

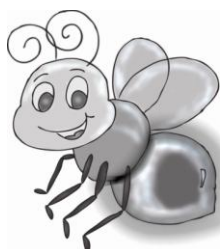
produzir 2 mols de moléculas de ferrugem (Fe_2O_3). Temos então $2 \times 2 = 4$ mols do elemento ferro no produto e $2 \times 3 = 6$ mols do elemento oxigênio no produto. Cabe ressaltar aqui que a fórmula da ferrugem (óxido férrico) será sempre Fe_2O_3 (proporção de 2 mols de átomos de ferro para 3 mols de átomos de oxigênio). É esta proporção entre os átomos que caracteriza as propriedades da ferrugem e isto não muda nunca.

Então, para calcular a massa molar de uma molécula é só multiplicar a massa molar de cada elemento pelo número de elementos na molécula e ir somando com os outros componentes da molécula. Como $^{56}\text{Fe} = 56\text{g/mol}$ e $^{16}\text{O} = 16\text{g/mol}$ (vejam a tabela periódica), a massa molar da ferrugem (Fe_2O_3) é $[56 \times 2] + [16 \times 3] = 160\text{g/mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas de Fe_2O_3 .

1 mol do biogás metano (CH_4), usado como combustível para automóveis, tem a massa molar ($1\text{C} \times 12\text{ g/mol de C} + 4\text{ H} \times 1\text{g/mol de H} = 16\text{g/mol}$). Já o butano (C_4H_{10}), gás usado na cozinha em botijões, tem massa molar = $(4 \times 12) + 10 = 58\text{g/mol}$.

Outra substância muito comum é o **cloreto de sódio** (NaCl), o sal que usamos para temperar nossas comidas (ótimo para churrasco!). Observando uma **tabela periódica dos elementos** (consulte a tabela periódica no final deste capítulo do livro) verificamos que ^{23}Na e ^{35}Cl e 1 mol de NaCl pesa 58g (23g de átomos de Na + 35g de átomos de Cl = **58g/mol** de NaCl).

:: FIQUE LIGADO!! ::



Calcule a massa molar da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Quanto é a massa de 5 mols de glicose? Em 1kg de glicose, quantos mols de glicose existem?

Como as massas molares dos elementos são ^{12}C , ^1H e ^{16}O (consultando a tabela periódica), temos; $[12 \times 6\text{C}] + [1 \times 12\text{H}] + [16 \times 6\text{O}] = 180\text{g/mol}$. Isto representa que cada mol de glicose tem 180g de massa. Em 5 mols temos $5 \times 180\text{g} = 900\text{g}$. Como $1\text{kg} = 1000\text{g}$, em 1kg de glicose temos:

180g glicose ----- 1 mol

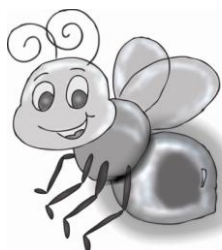
1000g glicose----- x mols; $x \text{ mols} = 1000/180 = 5,6\text{mols}$

Tentem fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, que se encontra na plataforma de aprendizado moodle, relativo a esta semana. **Dúvidas?** Estudem em grupo e tirem suas dúvidas nos fóruns. Só depois, sigam adiante.

1.2. A Composição Percentual dos Elementos nas Moléculas

Conhecendo as massas molares dos átomos e das substâncias, podemos conhecer facilmente a **composição percentual** de um dado elemento em uma substância (composto). Este conhecimento é muito importante para químicos, biólogos, agrônomos entre outros profissionais, para determinar a quantidade percentual de um elemento, por exemplo, do nitrogênio (^{14}N) em um determinado fertilizante. Os **fertilizantes** (adubos) são compostos que visam suprir as deficiências em substâncias vitais à sobrevivência dos vegetais, como o N, P entre outros. São aplicados na agricultura com o intuito de melhorar a produção.

:: FIQUE LIGADO!! ::



1- Qual a percentagem (composição percentual) dos elementos Na, N e O no fertilizante “salitre do Chile” (nitrato de sódio, NaNO_3)? Qual a % de massa de N existente em 1 tonelada (1000 kg) deste fertilizante?

Consultando a tabela periódica dos elementos, observa-se que as massas molares destes elementos são: Na = 23 g/mol; N = 14 g/mol; ^{16}O =16 g/mol. A massa molar de $\text{NaNO}_3 = 23 + 14 + (16 \times 3) = 85$ g/mol. Usando simplesmente a regra de três, temos:

% Na

85 g de NaNO_3 -----100% do composto
23 g de Na -----x% de sódio no composto

então; $85 \cdot x = 23 \cdot 100$, logo; $x = 2300/85 = 27\%$

% N

85 g de NaNO_3 -----100% do composto
14 g de N -----x% de nitrogênio no composto

então; $85 \cdot x = 14 \cdot 100$, logo; $x = 1400/85 = 16,5\%$

% O (notem que existem **3 mols** e O em 1 mol de NaNO_3 !)

85 g de NaNO_3 -----100% composto
(3×16)=48 g de O -----x% de oxigênio no composto

então; $85 \cdot x = 48 \cdot 100$, logo; $x = 4800/85 = 56,5\%$

Conferindo: 27% Na + 16,5% de N + 56,5% de O = 100%

Como a composição e por cento (percentagem), em 100g de NaNO_3 existem 16,5g de N e em 1000 kg (1 t) de NaNO_3 existem **165 kg** de N.

2- Qual é o adubo mais “rico” em nitrogênio: o “salitre do Chile” ou o nitrato de amônio, NH_4NO_3 ?

A massa molar de $\text{NH}_4\text{NO}_3 = [14+(1 \times 4)] + 14+(16 \times 3)=80$ g /mol]. Como temos **2 mols de N** por mol de NH_4NO_3 ;

% N

80 g de NH_4NO_3 -----100% do composto
(2×14)= 28g de N -----x% de nitrogênio no composto

então; $80 \cdot x = 28 \cdot 100$, logo; $x = 2800/80 = 35\%$

O que é mais que o dobro da percentagem de N no salitre do Chile.

Tentem agora fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, no final desta unidade 2. Estudem em grupo e tirem dúvidas nos fóruns. Só depois, sigam adiante.

2. QUÍMICA ORGÂNICA E AS REAÇÕES ORGÂNICAS

A biodiversidade é composta principalmente da combinação entre poucos tipos de átomos diferentes, sendo eles: **C**, H, O, N, P, S (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre).

O objetivo da **Química Orgânica** é estudar as substâncias formadas entre átomos de **carbono** e as combinações possíveis entre ele e outros elementos químicos.

Mas, por que a estrutura do carbono é tão especial para existir uma área somente para estudar a química deste elemento? Por que o carbono consegue fazer tantos compostos diferentes e ter um papel de destaque na natureza? O que o carbono tem que os outros não têm?

O carbono pode fazer 4 ligações covalentes fortes ($\Delta H_{C-C}=348$ kJ/mol, compare com a ligação Si-Si $\Delta H_{Si-Si}=222$ kJ/mol), sendo estável o suficiente para resistir a degradações do meio biológico. A **valência** também explica a possibilidade do carbono fazer cadeias carbônicas lineares ou ramificadas (como 2-Metilbutano), ligações duplas e simples (Buteno e no Butino). A possibilidade de formação de **isômeros estruturais e espaciais** torna os arranjos quase ilimitados! A força da ligação covalente entre o carbono e outros átomos, como o hidrogênio ($\Delta H_{C-H}=414$ kJ/mol, $\Delta H_{Si-H}=318$ kJ/mol), o oxigênio e muitos outros conduz à formação de inúmeras **funções químicas**, que têm semelhantes propriedades físicas e químicas entre si.

Os mais de 20 milhões de compostos orgânicos conhecidos podem ser obtidos ou de **fontes naturais** (como as plantas, fungos, animais) ou podem ser preparados **artificialmente em laboratórios**.

2.1. QUÍMICA ORGÂNICA: AS FÓRMULAS, OS GRUPOS FUNCIONAIS E AS FUNÇÕES QUÍMICAS

Classificamos como **hidrocarbonetos**, os compostos constituídos unicamente por átomos de carbono e hidrogênio.






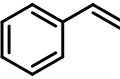
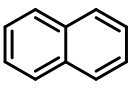








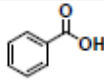





Alcanos	cicloalcanos	Alcenos	Alcinos	Outros
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	
Metano (biogás) CH_4	 ciclopentano	 propeno	C_2H_2 Etino (acetileno)	Benzeno (benzina)
 (GLP) butano gás liquefeito de petróleo	 ciclohexano		 Estireno (para a síntese de plásticos)	 Naftaleno (naftalina)

Figura 2.4. Alguns hidrocarbonetos

Os **alcanos** são constituídos somente de ligações simples entre carbonos, os **alcenos** de ligações duplas C=C e os **alcinos** de ligações triplas C≡C. Os hidrocarbonetos aromáticos (como **benzeno**, C₆H₆) apresentam ligações duplas e simples alternadas e apresentam uma alta estabilidade termodinâmica. Muitos hidrocarbonetos são obtidos de combustíveis fósseis como o **petróleo**. Outros são obtidos por síntese e fermentações, como o **Metano** (biogás) (figura 2.4).

Quando outros átomos diferentes de C e H estão presentes nas fórmulas químicas, como o O, N, P, S entre tantos outros, temos a formação de inúmeros compostos. O tipo de ligação entre o C e H e estes átomos dão origem aos **grupos funcionais** e estes grupos funcionais dão as características físicas e químicas destes compostos, sendo estes classificados em **funções químicas**. Veja na tabela 2.1 alguns grupos funcionais importantes e suas correspondentes funções químicas.

Tabela 2.1 Alguns grupos funcionais, suas correspondentes funções químicas e alguns exemplos

Grupo funcional	Função química	Exemplos
R-OH	Álcool ou fenol	 Etanol  Fenol
R-O-R	Éter	 Éter dietílico
R-NH ₂ , R ₂ NH; R ₃ N	Amina	 Etanamina  dimetilamina  trimetilamina
R-CO-R'	Cetona	 Acetona dimetilcetona
R-CHO	Aldeído	 Etanal
R-COOH	Ácido carboxílico	 ácido benzóico  ácido etanóico ácido acético
R-CO ₂ R'	Éster	 acetato de metila
R-CONH ₂ , R- CONHR', R-CONR' ₂	Amida	 Etanamida  N-metil- Ethanamida  N,N-dimetil- Ethanamida

2.2. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS POR FÓRMULAS

Existem várias formas de **representarmos** uma substância orgânica. Conhecer as diferentes formas de **notações químicas** nos torna aptos a compreender a “linguagem” dos químicos orgânicos, sendo este o ponto de partida para a leitura de um livro moderno ou de um artigo científico atual neste domínio da ciência. Observe a seguir na figura 2.5, algumas das diversas moléculas orgânicas naturais escritas em suas **representações de linha** (a mais atual e usual).

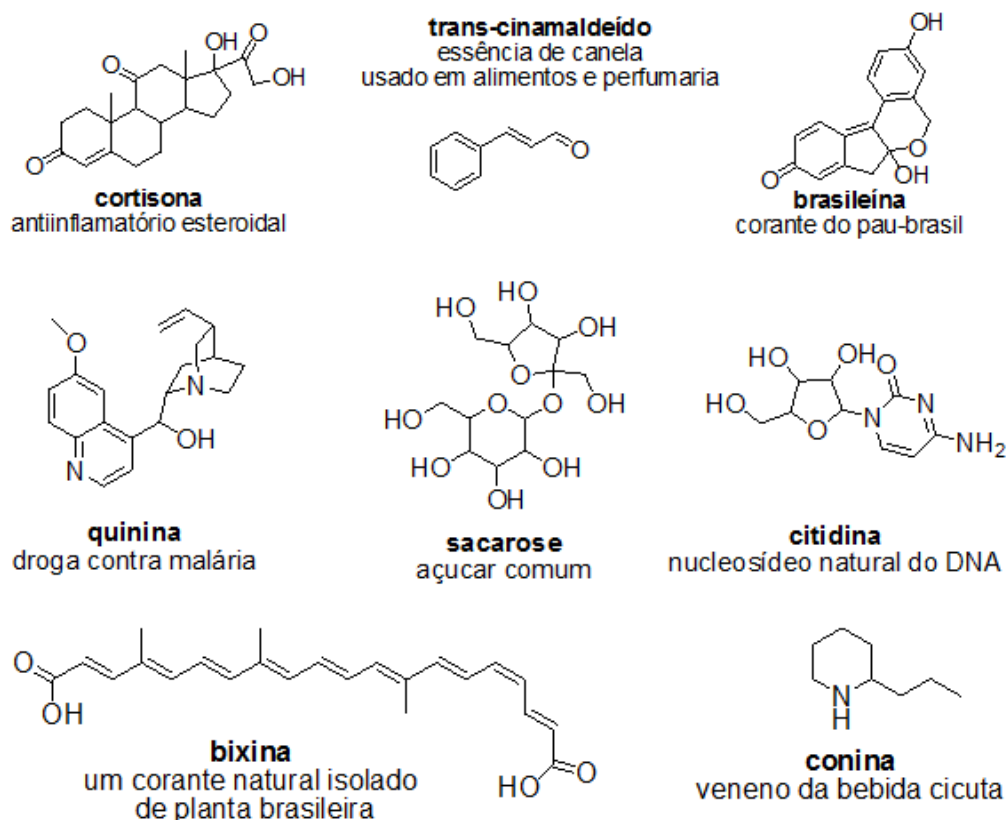


Figura 2.5 Produtos naturais representados em **fórmulas de linha**.

É esperado que, neste estágio do aprendizado, você ainda não esteja entendendo muito este tipo de **representação de linha**, normalmente não apresentada no ensino médio (onde estão os carbonos? Onde estão os hidrogênios?). Entretanto, esta é a linguagem vigente e compreender exatamente o que estas “linhas” representam é fundamental para estudar bioquímica, biofísica e todas as matérias relacionadas com a química orgânica.

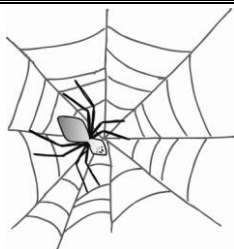
Antes de iniciarmos nossa discussão sobre as representações químicas, faremos apenas um lembrete esquemático sobre a valência dos átomos não metálicos do primeiro e segundo período da tabela periódica, mostrada na figura 2.6.

Valência de um átomo = é o número de ligações simples que este átomo faz com outros átomos na forma neutra.

monovalente	divalente	trivalente	tetravalente
H, F	Be, O	B, N	C
valência dos átomos do primeiro e segundo períodos, em moléculas neutras			

Figura 2.6. Valência dos átomos do primeiro e segundo período da tabela periódica dos elementos.

:: TA NA WEB!!! ::



Pesquise a nomenclatura básica dos hidrocarbonetos no sítio da internet

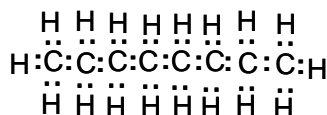
http://web.rcts.pt/luisperna/pdf/nomen_org1.pdf

Pesquise a nomenclatura de compostos orgânicos no sítio

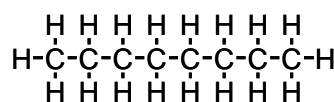
http://www.fabianoraco.oi.com.br/download/apostilas/ensinomedio/teoria_23_nomenclaturaorganica.pdf

Vamos iniciar com o exemplo, mostrado na figura 2.7 Na primeira seqüência desta figura, mostra-se o **octano** (C₈H₁₈), um dos componentes da gasolina, que é um hidrocarboneto fóssil extraído do petróleo e classificado como um **alcano**. Os alcanos têm fórmula geral **C_nH_{2n+2}**.

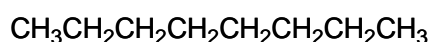
Representações Químicas para o Octano



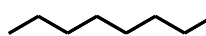
Estrutura de Lewis



Estrutura de Kekulé



Fórmula condensada



Representação de Linha

Figura 2.7. Representações químicas para o octano.

Com o uso das **estruturas de Lewis**, evidenciamos todos os átomos envolvidos na molécula, bem como os elétrons da camada de valência. Na estrutura de **Kekulé** ou **fórmula de traços**, todos os átomos continuam em evidência, mas, **cada par de elétrons envolvido em uma ligação covalente fica representado por um traço**. Note que esta representação já é uma simplificação em relação à fórmula de pontos, facilitando a escrita da estrutura do octano.

Na **fórmula condensada**, omitimos os traços e condensamos todos os átomos pertencentes à molécula. Note que o número de átomos de hidrogênios ligados a cada carbono encontra-se subscrito, após o H (hidrogênio). Esta maneira de escrever poupa-nos um significativo trabalho na representação molecular, quando comparadas com as duas formas anteriores.

Na **fórmula de linha** temos a maior simplificação existente para representar moléculas. Nesta, **os átomos de carbono e os de hidrogênio ligados ao carbono não são jamais escritos explicitamente (entretanto eles estão lá!)**. Cada ponto no final da estrutura final ou vértice representa um carbono (figura 2.8).

Assim, existem no octano, dois pontos externos (carbonos primários) e seis vértices (carbonos secundários), totalizando oito carbonos. E os hidrogênios? Bom..., os hidrogênios também não são representados explicitamente, mas, considerando que o carbono faz quatro ligações covalentes com outros átomos, concluímos: o primeiro ponto (**um carbono**, acompanhe sempre esta discussão vendo a figura 2.8) está ligado somente com outro carbono, faltando 3H para este ficar com quatro ligações.

O segundo carbono (**um vértice**) está ligado a dois carbonos (para a esquerda e para a direita, carbono secundário, figura 2.8) e concluímos que ele está também ligado a dois hidrogênios, para completar suas quatro ligações. É assim em todos os **carbonos em vértices** até o último carbono, que é um carbono primário, representado por um ponto. Note que este tipo de representação simplifica de forma impressionante o trabalho de escrever moléculas orgânicas complexas!

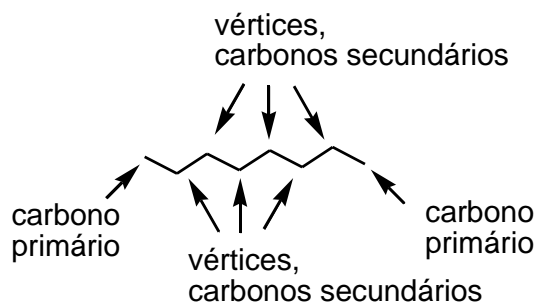


Figura 2.8. Indicação de carbonos na representação de linha.

Nos exemplos subseqüentes destacamos o cicloexano (um **cicloalcano**, fórmula geral C_nH_{2n}), um **alceno** (But-2-eno) e dois **alcinos** (Pent-2-ino ou 2-Pentino e o But-1-ino ou 1-Butino (figura 2.9), sendo que estas duas variações de nomenclatura são aceitas). Fica clara a grande simplificação na escrita do cicloexano na fórmula de linha, onde todos os carbonos são representados como pontos em vértices (carbonos secundários), sendo as ligações C-C as arestas do hexágono regular. No caso dos alquenos, o segundo carbono evidencia a presença de uma ligação simples com um grupo substituinte metila (CH_3) e uma ligação dupla com um metileno (CH_2), que podemos considerar como se fossem “três ligações”. Desta maneira, neste segundo carbono tem que existir mais um hidrogênio, que está “camuflado” na fórmula de linha e evidenciado na fórmula de traço.

O caso que normalmente conduz a alguma confusão e devemos tomar algum cuidado, é o caso com os alcinos. Note que diferentemente dos alcanos e alquenos, onde escrevemos as suas fórmulas de linha em “zig-zag” evidenciando todos os vértices (carbonos), nos alquinos isto não acontece. Devido à questão referente à sua geometria linear, os dois átomos de carbono que fazem a ligação tripla e os átomos ligados antes e depois destes carbonos (totalizando quatro átomos subseqüentes), encontram-se na mesma linha, num ângulo de 180° , e desta forma os vértices desaparecem (mas os carbonos estão lá e têm que ser contados!). Não podemos desconsiderar também, o átomo de hidrogênio ligado a um alcino terminal, como no 1-Butino. Ele não “aparece” na fórmula de linha, mas está lá, e deve ser contado.

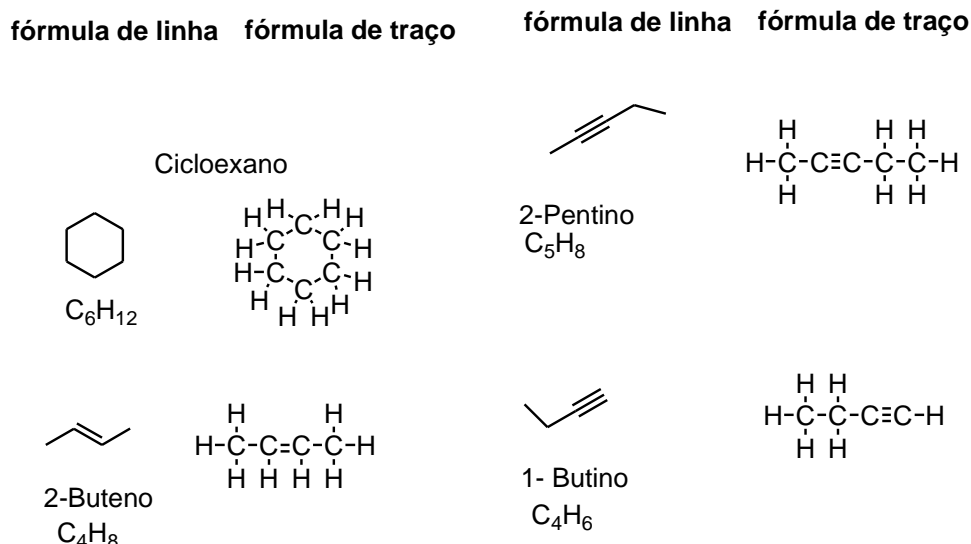


Figura 2.9. Notações químicas de hidrocarbonetos.

Escrevemos fórmulas de linha para substâncias orgânicas contendo átomos diferentes de carbono e hidrogênio da mesma maneira que discorremos anteriormente para os hidrocarbonetos.

Alguns cuidados devem ser, porém, tomados. Por exemplo, na fórmula de linha, jamais escrevemos o hidrogênio ligado ao carbono. Assim, o **grupo funcional carbonila** ($C=O$) de um **aldeído** como o butanal (C_4H_8O , butano-o+al = Butanal, é escrito como mostrado na figura 2.10. O Hidrogênio ligado ao carbono da carbonila do aldeído não está assinalado, mas não podemos esquecer que ele está lá! Entretanto, escrevemos os átomos de hidrogênio ligados a outros átomos diferentes do C, como no **grupo funcional hidroxila** (OH) no butanol (**função química álcool**) e no **grupo funcional amina** (NH_2) na butilamina (**função química amina**).

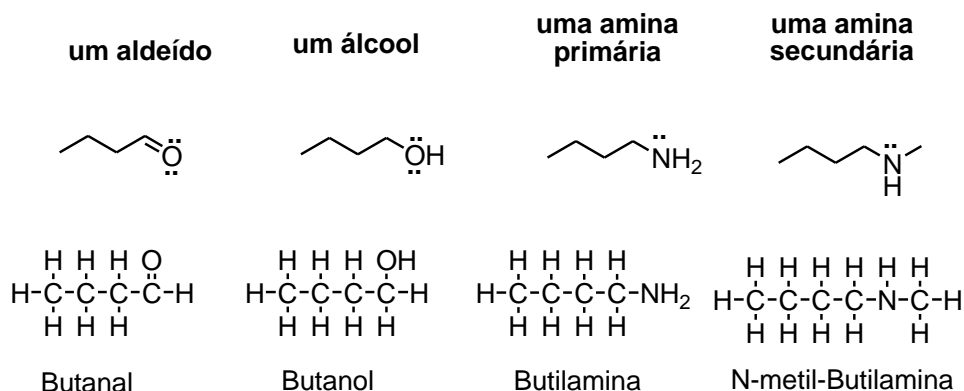


Figura 2.10. Representações químicas de algumas classes de compostos orgânicos.

As propriedades físicas e químicas de um composto orgânico dependem muito do **grupo funcional** que classifica estes compostos em **funções químicas**. Mostramos na tabela 2.1 alguns grupos funcionais, suas correspondentes classes de funções químicas e alguns exemplos.

Um grande número de compostos orgânicos são **polifuncionais**. Isto quer dizer que este composto apresenta mais de uma função química na sua estrutura. Por exemplo, a aspirina (AAS), apresenta as funções ácido carboxílico e éster (figura 2.11).

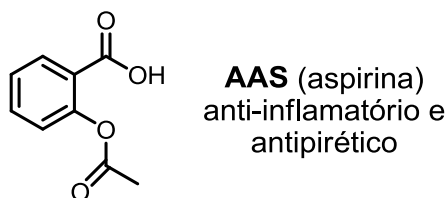
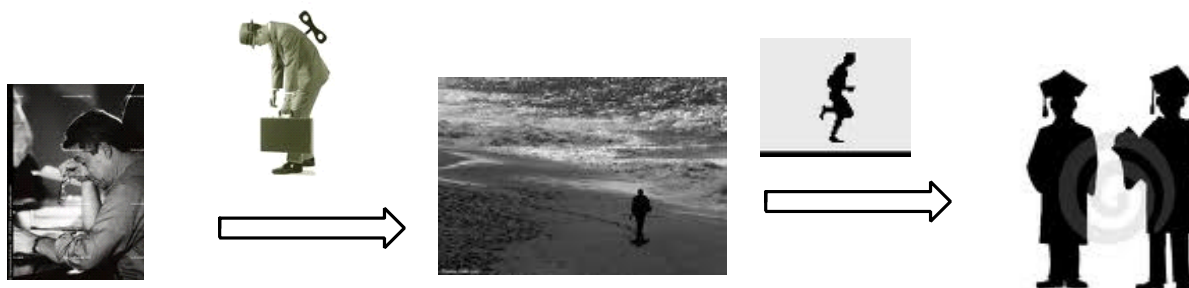


Figura 2.11. Aspirina



Está cansado? **Dê uma pausa**, descanse agora e... continue firme na luta pelo seu sonho!

2.3. A COMBUSTÃO COMPLETA: BALANCEANDO REAÇÕES PELO MÉTODO DAS TENTATIVAS

A combustão completa (ou queima) é uma das reações químicas mais importantes para o fornecimento de energia. Toda combustão completa ocorre em presença de oxigênio molecular (O_2). Por exemplo, a combustão do metano CH_4 (o biogás das fermentações) em presença do oxigênio (O_2) presente no ar pode ser representada como na figura 2.12

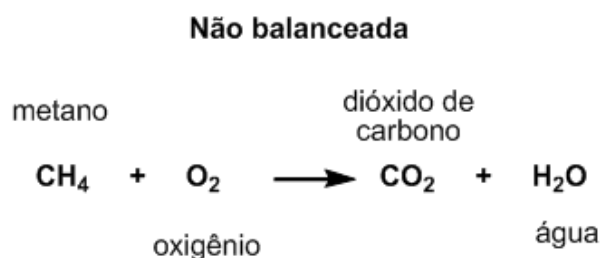


Figura 2.12 Equação química da combustão do metano não balanceada. Não respeita a Lei da conservação da massa.

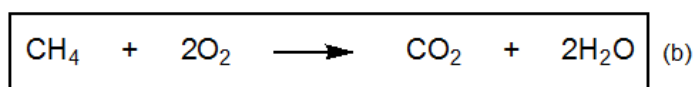
Entretanto, notamos que o número de átomos dos reagentes não está igual aos dos produtos, pois existem 4 mols de átomos de hidrogênio nos reagentes e somente 2 mols de átomos nos produtos e temos 2 mols de átomos de oxigênios nos reagentes e 3 mols de átomos de oxigênios nos produtos o que é contra a lei da conservação das massas. Assim, esta equação não está corretamente representada e deve ser balanceada. Igualmente ao apresentado para as reações inorgânicas, necessitamos fazer o balanceamento de equações químicas, que é denominado **estequiometria**.

Vamos apresentar aqui o método mais simples (e eficiente) para balancear equações químicas orgânicas, que é o **método das tentativas**. Neste, vamos modificando o número de mols de cada molécula nos reagentes e nos produtos, até conseguir que a lei da conservação das massas seja respeitada.

Uma vez que existe 1 mol de carbono no **Metano (CH₄)** e 1 mol de carbono no **CO₂**, o número de carbonos já está balanceado e não é necessário escrever o número 1 (quando nenhum **coeficiente estequiométrico** é escrito está implícito que o número é 1) e continuamos a contar outros mols de átomos.

Observamos que existem 4 mols de átomos de hidrogênio nos reagentes (**CH₄**) e 2 mols de átomos de hidrogênio nos produtos (**H₂O**). Para balancear o número de mols de hidrogênio, basta adicionar o coeficiente 2 antes da fórmula da água (equação (a) figura 2.13), que representa que dois mols de água estão se formando na combustão do metano.

Finalmente, somamos 4 mols de átomos de oxigênio nos produtos (2 mols de átomos de oxigênio na molécula do **CO₂** + 2 mols de átomos de oxigênio nos dois mols de água (**H₂O**)). Para balancear, é necessário adicionar o coeficiente 2 na frente do **O₂**, que representa que 2 mols do gás oxigênio (**O₂**) são consumidos na combustão, totalizando **2 O₂ = 4** mols de átomos de O. Temos então a equação totalmente balanceada (equação (b) figura 2.13).



equação balanceada

Figura 2.13. Método das tentativas para balancear a equação da combustão do metano.

Vamos balancear a equação de combustão total do **etanol (C₂H₆O**, ou **CH₃CH₂OH**, um álcool). Como dica, iniciamos sempre balanceando os átomos de carbono. Existem 2 mols de átomos de carbono no etano e logicamente 2 mols de átomos de carbono (**2CO₂**) devem se formar, para que os carbonos fiquem balanceados (equação (a) figura 2. x). Como existem 6 mols de átomos de H no etanol, 3 mols de água são necessários serem formados para balancearmos os átomos de hidrogênio (equação (b) figura 2.14).

Existem 7 mols de átomos de oxigênio nos produtos (4 mols de átomos de O em 2 mols de **CO₂** + 3 mols de átomos de O em 3 mols de **H₂O**). Para balancearmos este número, temos que ter **3** mols do gás **O₂** sendo consumidos na combustão (equação (c) figura 2.14), pois, neste caso, 1 mol de átomos de **O** já está presente no Etanol.

Esta equação nos informa que, para a combustão de 1 mol de etanol (46g de etanol), necessitamos de 3 mols de gas oxigênio (3x32=96g), para produzirmos 2mols de dióxido de carbono (2x44=88g) e 3 mols de água (3x18=54g). Podemos facilmente conferir, que a massa dos reagentes (46+96=142g) é a mesma massa produzida nos produtos da combustão completa (88+54=142g), estando esta equação de acordo com a **lei da conservação das massas**.

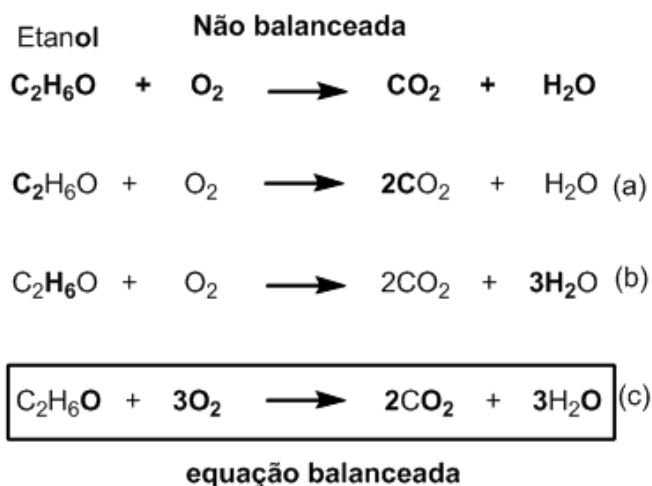
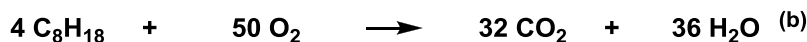
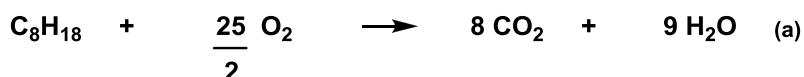
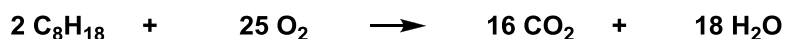


Figura 2.14. Método das tentativas para balancear a equação da combustão completa do etanol.

Cabe ainda destacar, meus caros (as) e-alunos (as), que **os números dos coeficientes estequiométricos de uma dada equação química para torná-la balanceada de forma correta, devem ser os menores possíveis, sendo que todos estes coeficientes devem ser inteiros.** Por exemplo, na queima do octano (C_8H_{18} , um dos principais constituintes da gasolina) temos as seguintes equações balanceadas:

Equação Balanceada na forma escrita certa

menores números para os coeficientes
estequiométricos, onde todos sejam inteiros



Equações Balanceadas na forma escrita errada

Notem que na equação escrita na forma certa, temos os menores números possíveis para os coeficientes estequiométricos, que tornam a equação balanceada e todos estes números são inteiros. As equações (a) e (b) também estão balanceadas, mas representadas de forma errada. Na equação **(a)** temos um **coeficiente fracionário (25/2)** e na equação **(b)** temos números **múltiplos** para os coeficientes, que se **dividindo por 2** encontrar-se-á a forma certa de escrever a equação balanceada.

2.4. As Reações de Adição, de Substituição e de Eliminação.

As principais reações da química orgânica podem ser classificadas de Adição, de Substituição ou de Eliminação. Estas reações orgânicas podem ser feitas em laboratórios de pesquisas ou em indústrias. O entendimento destas reações facilita a compreensão das reações que ocorrem nos organismos vivos.

Classificamos como reação de **adição** ($A + B \rightarrow C$), as reações onde **todos os átomos dos reagentes (A e B) encontram-se no produto da reação (C)**. Reações deste tipo têm altos valores econômicos (não há perda de átomos) e ecologicamente corretas (não há dejetos industriais oriundos dos reagentes) (Figura 2.15).

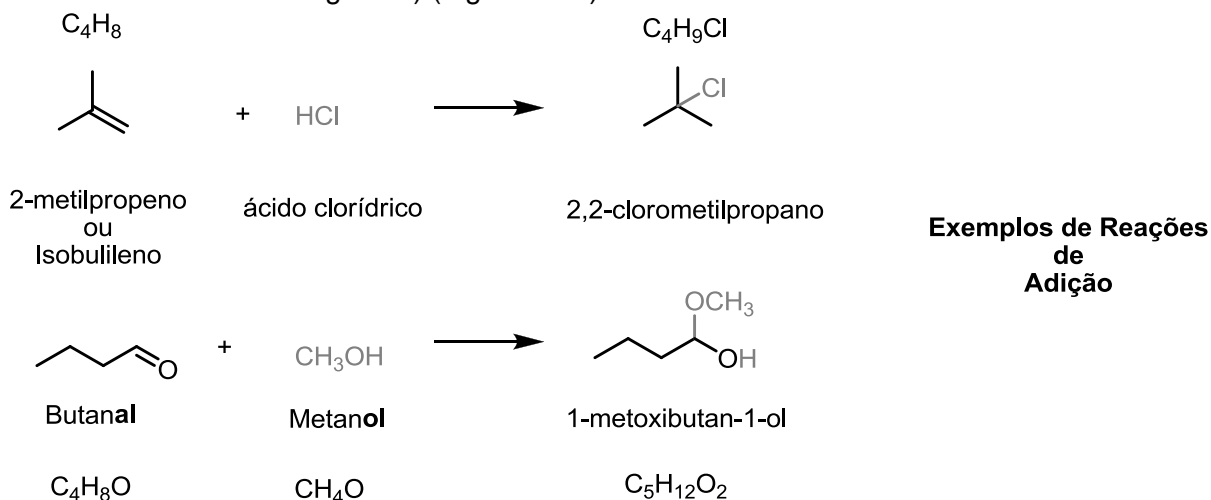


Figura 2.15 Exemplos de Reações de Adição

Nas reações de **substituição** ($A + B \rightarrow C + D$) ocorre a troca entre os átomos dos reagentes, para formar os produtos (figura 2.16).

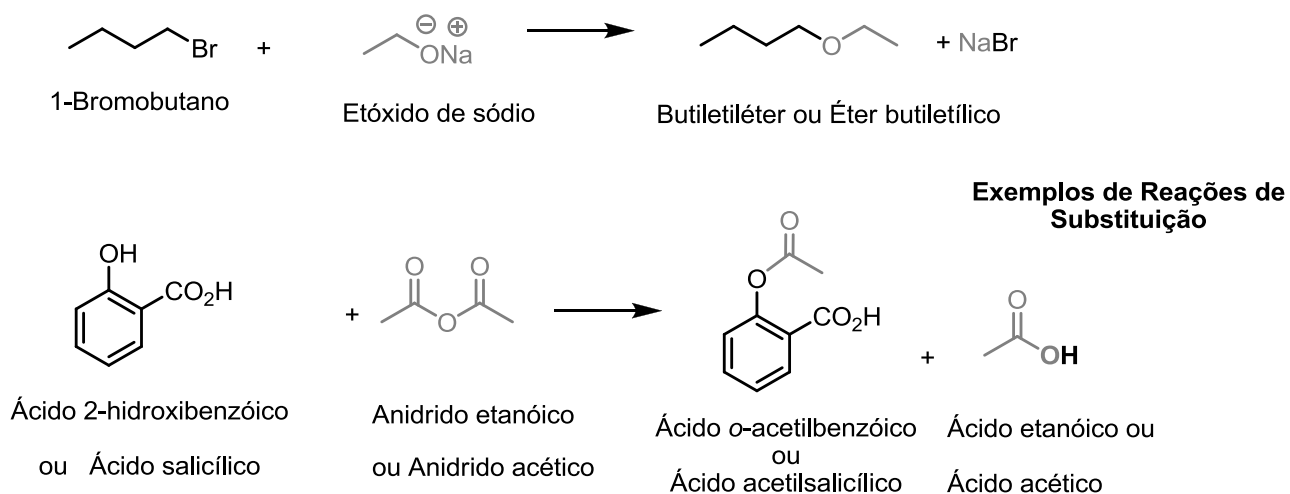


Figura 2.16 Exemplos de Reações de substituição.

Nas reações de **Eliminação**, ocorre perda de átomos no produto orgânico principal, para formar novos produtos ($A \rightarrow C + D$ ou $A + B \rightarrow C + D + E$). Observe nos exemplos da figura 2.17, que há sempre uma redução de átomos no **reagente orgânico principal**.

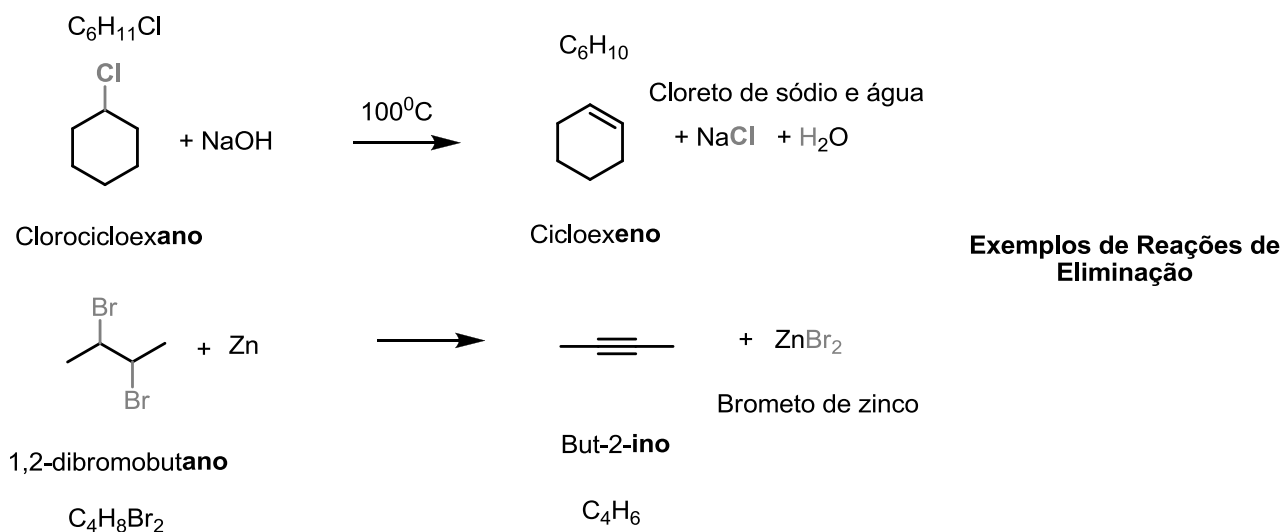
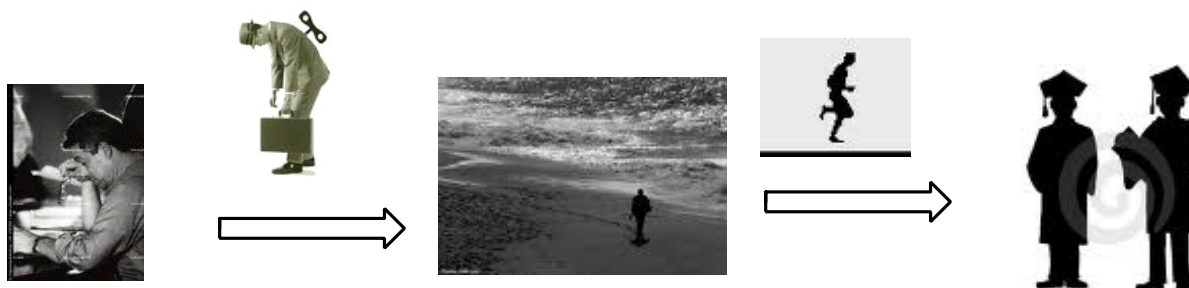


Figura 2.17 Exemplos de Reações de Eliminação.



Está cansado? **Dê uma pausa**, descanse agora e... continue firme na luta pelo seu sonho!

Tentem fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, que se encontra na plataforma de aprendizado moodle, relativo a esta semana. **Dúvidas?** Estudem em grupo e tirem suas dúvidas nos fóruns. Só depois, sigam adiante.

2.5. O RENDIMENTO EXPERIMENTAL DE UMA REAÇÃO

Vamos aprender como calcular o **rendimento experimental** (ou simplesmente rendimento) de uma dada reação química. Vejamos um exemplo bem simples: a reação combustão total do metano (figura 2.18).

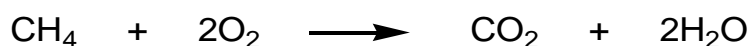
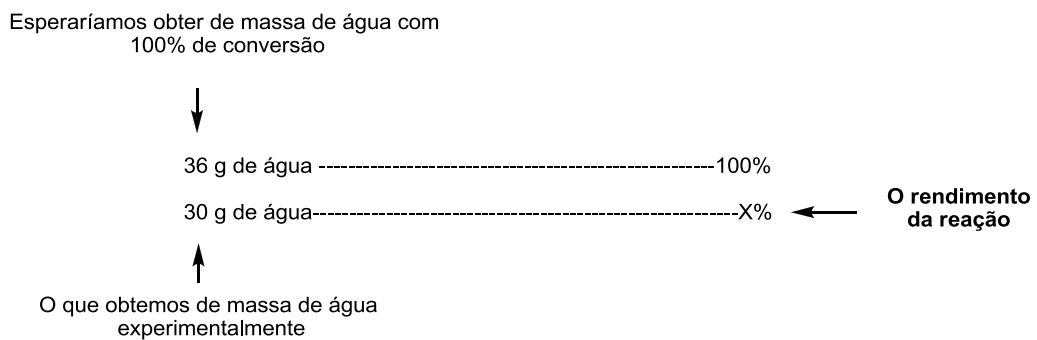


Figura 2.18 Equação química balanceada da combustão do metano.

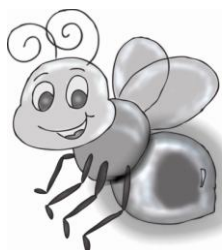
Assim, se queirmos 1 mol de gás metano, esperar-se-ia obter 1 mol de gás carbônico e 2 mols de água, supondo uma **conversão completa** de reação (onde todos os reagentes completamente se convertem nos produtos). Na conversão completa temos sempre 100% e este é o rendimento teórico. Desta forma, se queimar 1 mol de metano (16g deste gás) esperaríamos obter 36 g de água (2 mols) e 44g de CO₂ (1 mol), se a conversão fosse completa e/ou não houvesse perdas de massa durante a medida dos produtos. Entretanto uma reação com 100% de conversão nem sempre ocorre, pois podemos ter perda de massa durante processo.

Para calcular o rendimento real da reação (rendimento experimental ou simplesmente rendimento da reação), relacionamos a massa que obtivemos experimentalmente com o que esperaríamos obter. Por exemplo, se nesta reação obtivemos experimentalmente 30g de água, relacionamos esta massa com 36g, que é a massa teóricamente esperada

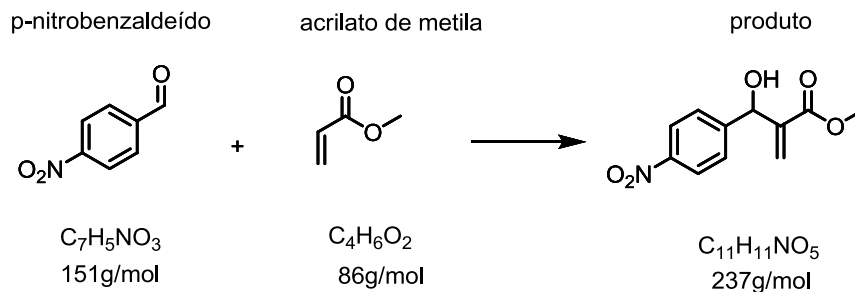


Então, $36 \cdot X = 30 \cdot 100$, e $X = 3000/36 = 83\%$ (rendimento da reação)

:: FIQUE LIGADO!! ::



A reação de 4,3 g de acrilato de metila com 7,55 g de *p*-nitrobenzaldeído, conduz à formação de 10,53g do produto (figura x). Calcule a massa teórica esperada de produto e o **rendimento** desta reação.



Iniciamos a resolução deste problema, verificando se a reação está balanceada. Sim, ela está!

Agora, calculamos quantos mols de reagentes estão reagindo:

$$C_4H_6O_2 \quad 86g/mol \quad \text{ou} \quad 86 \text{ g} \text{-----} 1mol$$

$$4,3 \text{ g} \text{-----} X \text{ mols de acrilato de metila}$$

$$X = 4,3 \cdot 1 / 86 = 0,05 \text{ mols}$$

$$C_7H_5NO_3 \quad 151g/mol \quad \text{ou} \quad 151 \text{ g} \text{-----} 1mol$$

$$7,55 \text{ g} \text{-----} X \text{ mols de } p\text{-nitrobenzaldeído}$$

$$X = 7,55 \cdot 1 / 151 = 0,05 \text{ mols}$$

Assim, esperaríamos obter 0,05 mols de produto ou a massa teórica esperada é:

$n^\circ \text{ mols} = \frac{m}{M}$

ou $m = n^\circ \text{ mols} \times M$, logo $m = 0,05 \times 151 = 11,85g$

massa teórica

Desta forma, se obtivéssemos experimentalmente 11,85 g o rendimento da reação seria 100%. Entretanto, obtivemos 10,53g como massa experimental e o rendimento real ou rendimento da reação é:

massa teórica		
↓		
11,85 g -----100%		
10,53 g -----X%		
↑		
massa experimental		

$$X = 100 \cdot 10,53 / 11,85 = 89\%$$

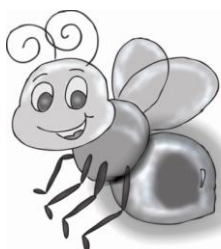
rendimento da reação

Devemos prestar atenção que, neste exemplo, houve uma reação **equimolar** entre os reagentes (0,05 mols de um dos reagentes com 0,05 mols de outro reagente, fornecendo 0,05 mols do produto). Mas nem sempre é assim! Quando um dos reagentes está em excesso em relação ao outro (existe mais mols de um dos reagentes do que o outro), este excesso não irá reagir!

O **reagente limitante** é o reagente que se encontra em **menor quantidade molar** entre todos os reagentes. O rendimento do produto é calculado em relação ao reagente limitante.

Assim, se 1 mol de um reagente **A** reagir com 0,5 mols de outro reagente **B**, o máximo de produto que podemos obter é 0,5 mols. O reagente **B** é o **reagente limitante** e o reagente **A** está em excesso.

:: FIQUE LIGADO!! ::



Em reação de esterificação (formação de um Éster) entre 10g de Etanol e 10g de ácido acético, qual a massa teórica do acetato de etila que pode ser produzida? Quem é o reagente limitante? Qual o rendimento da reação, sabendo que foi produzido 15g de Acetato de etila.?

Devemos calcular **rendimentos** de reações considerando diretamente as **relações** entre os **números de mols** (nº mols) dos reagentes e produtos e nunca diretamente entre as suas massas.

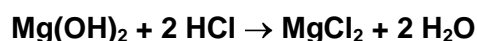
Podemos ver na figura 2.19, que 0,17 mols do **reagente limitante** (o ácido acético) reagem com 0,17 mols do Etanol, sobrando 0,05 mols de Etanol que está em excesso, para fornecer no máximo, 0,17 mols do acetato de etila. Como se obteve experimentalmente 0,15 mols de produto o rendimento é de 88%.

Ácido acético	Etanol		Acetato de etila	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
10g		10g		13g
60g/mol		46g/mol		88 g/mol
0,17mols		0,22 mols		0,15 mols experimental
reagente limitante		reagente em excesso		0,17 mols máximo teórico de nº de mols.
		0,05 mols em excesso não reage		0,17-----100%
				0,15-----X%; X= 88%

Figura 2.19. Reação de síntese do Acetato de etila.

O balanceamento de algumas **reações inorgânicas** segue a mesma metodologia descrita anteriormente. O método mais usual de balanceamento é também o **método das tentativas**, porém nem todas as equações químicas são fáceis de balancear por este método. Entretanto, nesta nossa disciplina será cobrada em tarefas e em provas somente este método.

Por exemplo, a suspensão aquosa de Hidróxido de magnésio Mg(OH)_2 é chamado de **leite de magnésia**, usado como antiácido estomacal. O Mg(OH)_2 neutraliza o excesso de ácido clorídrico HCl presente no suco gástrico, mediante a seguinte equação ácido-base



Notem que, novamente, os coeficientes estequiométricos são inteiros e os menores possíveis para que a equação esteja balanceada e escrita na forma correta.



Calma e-Alunas(os)! Respire fundo e descanse. Só depois continue.

:: ARREGAÇANDO AS MANGAS!! ::



VEJA NA PLATAFORMA MOODLE

Tente fazer-las, discuta-as com seus e-colegas e tutores presenciais, tire dúvidas com seus colegas e tutores a distância no fórum "dúvidas sobre o conteúdo". Os gabaritos comentados serão colocados posteriormente na nossa plataforma de aprendizado.

Bom estudo!

UNIDADE 3

PRINCÍPIOS DA TERMODINÂMICA E DA CINÉTICA DAS REAÇÕES

Durante o estudo da Química, você já deve ter-se feito as seguintes perguntas: **(a)** por que algumas reações acontecem e outras não? **(b)** Por que certas reações são mais rápidas que outras?

A primeira pergunta é explicada pela **termoquímica** e a segunda pela **cinética** das reações, temas abordados nesta unidade.

1. TERMODINÂMICA

1.1. A CONSERVAÇÃO DA ENERGIA (PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA)

A **termodinâmica** é a ciência que estuda transformações entre diferentes formas de **energia** e o **trabalho** que essa energia possa produzir. **Energia potencial química**: refere-se à energia de atração entre os átomos, à energia envolvida na transferência de elétrons em ligações químicas. **Energia cinética**: a energia do movimento dos átomos e moléculas.

As transferências ou transformações de energia ocorrem entre o sistema e sua vizinhança, que formam o universo (figura 3.1). Definimos como **sistema** o objeto de estudo, como por exemplo, uma reação química. A **vizinhança** é tudo o que não faz parte deste sistema. O **universo contém o sistema e a vizinhança**. Quando a energia do **sistema** diminui (fica mais estável) a mesma quantidade de energia é transferida para a vizinhança tornando a energia do universo constante.

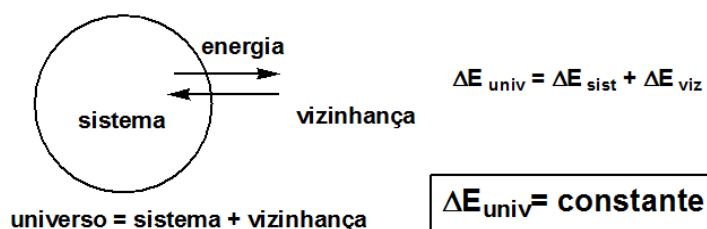


Figura 3.1. Troca de energia entre o sistema e a vizinhança, no universo.

1.1.1. AS ENERGIAS DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Vamos estudar a energia envolvida no processo de formação e de clivagem de uma ligação química, por exemplo, na molécula de H_2 . Imagine dois átomos de hidrogênio muito distantes um do outro. Eles têm uma determinada **energia potencial** que é igual ao dobro da energia potencial de um átomo sozinho. Vamos definir como **sistema** a energia destes dois átomos de hidrogênio.

Quando estes átomos vão se aproximando, a energia potencial do **sistema** vai diminuindo até alcançarem o comprimento ideal entre eles. Este comprimento ideal é o **comprimento da ligação**, que no caso da molécula do H_2 é de $0,74\text{Å}$, formando-se então a **ligação covalente H-H** (figura 3.2).

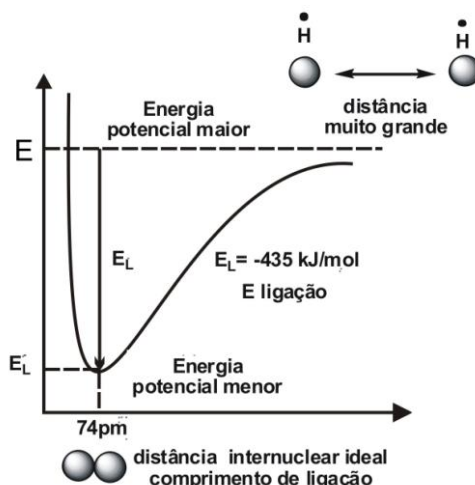


Figura 3.2 Gráfico de energia versus distancia inter-atômica.

Ao formarem esta ligação, a energia potencial destes átomos (sistema) diminui e este **sistema H-H fica mais estável** do que antes. Esta energia é a **energia da ligação H-H** ($\Delta E_{\text{sistema}} = -435 \text{ kJ/mol}$). O valor negativo indica que sistema ficou **mais estável** e **liberou** 435 kJ/mol para a vizinhança.

Cada tipo de ligação química apresenta uma energia diferente e alguns valores estão mostrados na tabela 3.1

Tabela 3.1 Energias das ligações de alguns tipos de sistemas.

Tipo de ligação	ΔH ligação (kJ/mol)	Tipo de ligação	ΔH ligação (kJ/mol)
O-H	461	C-S	260
H-H	435	N-O	222
P-O	419	S-S	214
C-H	414	C=O	712
N-H	389	C=N	615
C-O	352	C=C	611
C-C	348	P=O	502
S-H	339	C \equiv C	816
C-N	293	N \equiv N	930

Representamos a variação de **energia térmica** com o símbolo ΔH (**variação de entalpia** = variação de calor) sendo classificado como processo **endotérmico** quando ocorre o **aumento de energia do sistema** ($\Delta H > 0$, positivo) e **exotérmico** quando ocorre a **diminuição de energia do sistema** ($\Delta H < 0$, negativo).

Note que **os valores das energias de formação e de rompimento de um mesmo tipo de ligação química são sempre iguais em valor relativo (valores modulares), mas com os sinais invertidos**. Como tudo na vida depende do referencial, o sinal tem como referência o **sistema em estudo**.

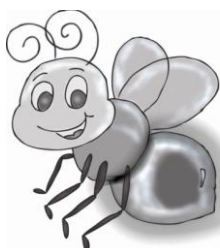
A **Bioenergética** descreve a forma como os organismos vivos capturam, transformam e usam energia na forma de trabalho. Os organismos vivos obtêm a sua energia direta ou indiretamente da energia radiante da luz solar, através da **fotossíntese**.

Grande parte das biomoléculas é formada por ligações covalentes entre os átomos de C, H, O, N, P, S e os valores das principais energias de ligações (denominadas de variações de **entalpia**, ΔH) entre estes átomos foram mostrados na tabela 3.1. Define-se como **entalpia** (H) a quantidade de calor envolvida em um processo químico (ou físico) à pressão constante. Os químicos estão interessados nas **variações de energia** que acompanham as transformações químicas, sendo a variação da entalpia ($\Delta H = H_{\text{produto}} - H_{\text{reagente}}$) usual para avaliarmos a **termoquímica das reações**.

Para calcular o **balanço energético de uma reação**, soma-se toda a energia que o sistema necessita receber da vizinhança para **romper** as ligações químicas (**dica: “esqueçam”, neste caso, os sinais negativos ou positivos! Some os valores em módulo**). Este valor é subtraído da energia que o sistema **libera** para a vizinhança ao formar as novas ligações covalentes.

Se o valor modular (sem considerar o sinal) da *energia necessária para romper as ligações envolvidas no sistema for maior que a liberada para a vizinhança ao formar as ligações*, a reação será **endotérmica** (o sistema libera menos calor para a vizinhança do que absorve da vizinhança) e o sistema fica mais energético. Entretanto, se a energia que o sistema libera para a vizinhança ao formar as ligações for maior que a energia necessária para romper as ligações durante a reação, a reação será **exotérmica** (o sistema libera mais calor para a vizinhança do que absorve da vizinhança). É realmente muito prudente seguir a dica de fazer estes cálculos sem considerar os sinais negativos e positivos, o maior causador de erro pelos estudantes neste tipo de cálculos.

:: FIQUE LIGADO!! ::



Calcule a energia envolvida na reação de hidrogenação do eteno (C_2H_4), para a formação do etano (C_2H_6). Esta reação é exotérmica ou endotérmica?

Σ ligações rompidas 1 C=C + 1 H-H = 611 + 435 = 1046 kJ/mol

Σ ligações formadas 1 C-C + 2x C-H = 348 + 2 x 414 = 1176 kJ/mol

Σ ligações rompidas < Σ ligações formadas, logo a reação é **exotérmica**.

Como a referência é o **sistema**, temos que $\Delta H_{\text{reação}} = -130 \text{ kJ/mol}$

1.1.2. AS ENERGIAS ENVOLVIDAS NAS REAÇÕES

Uma pergunta bem pertinente neste momento, meus e-alunos (as), seria: “- como podemos **medir** o valor do calor (energia) liberado (ΔH =negativo, processo exotérmico) ou absorvido (ΔH =positivo, processo endotérmico) em uma dada reação química?” Na muitos dos casos, a energia envolvida em uma reação química pode ser medida em um **calorímetro**, cujo exemplo esquemático está mostrado na figura 3.3. Por definição, “a energia envolvida para a variação da temperatura de 1g de água de 14,5 °C para 15,5 °C é denominada caloria (símbolo: cal, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Caloria>)”. Entretanto, mesmo sendo muito usual, esta unidade não pertencente ao Sistema Internacional de Unidades (SI), sendo o **joule (J)** a unidade oficial, sendo 1 cal = 4,1868 J exatamente (usamos em nossas contas **1 cal = 4,2 J** aproximadamente).

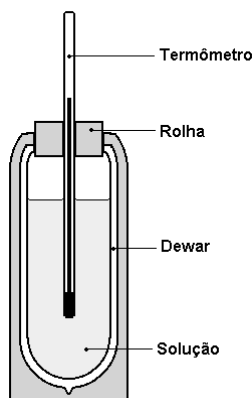


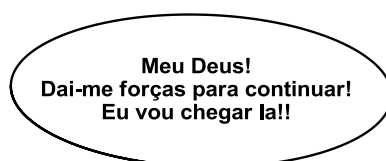
Figura 3.3. Uma representação de um calorímetro chamado vaso de Dewar. http://w3.ufsm.br/juca/fsc310r1_2003_1.htm

Quando queimamos (combustão completa) 1 mol do biogás metano (CH_4), há a liberação de aproximadamente -191 kcal ou -802 kJ. Para termos uma noção, com esta energia liberada poderíamos aquecer 191L de água de 14,5 °C para 15,5°C.



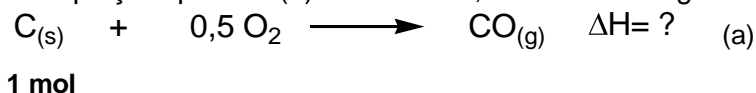
Dentro do nosso corpo (e em todos os organismos vivos em geral), estão ocorrendo neste exato momento inúmeras reações exotérmicas e endotérmicas. A energia liberada de uma reação exotérmica serve para fazer acontecer as reações que necessitam de absorção de energia (endotérmicas). Este é o **metabolismo** (do grego *metabolismos*, μεταβολισμός, que significa "mudança", troca), um conjunto de transformações que as substâncias químicas sofrem no interior dos organismos vivos (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Metabolismo>). As reações do **metabolismo** são divididas em duas classes: **catabolismo** e **anabolismo**.

As reações do **catabolismo** são as reações naturais **exotérmicas** que libram o calor necessário para que possa existir as reações do **anabolismo**, onde ocorrem reações **endotérmicas** essenciais para a sobrevivência do ser vivo.



1.1.3. A COMBINAÇÃO DAS ENTALPIAS DAS REAÇÕES: LEI DE HESS

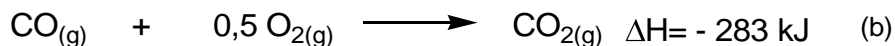
Devido a algumas limitações experimentais, as energias de várias reações não podem ser diretamente medidas em um calorímetro. Vamos supor que estajamos interessados em saber qual a energia envolvida na **combustão parcial de 1mol de carbono (C) para o monóxido de carbono (CO)** mediante a equação química (a) balanceada, mostrada a seguir:



Note, que escrevemos a equação para **1 mol de carbono** e desta forma há o consumo de 0,5 mols de oxigênio, para formar 1mol de CO. Como vimos anteriormente na unidade 2,

deveríamos escrever os coeficientes como números inteiros, mas neste caso, fica mais fácil expressar a reação desta forma, pois **queremos saber a energia envolvida em 1 mol de carbono**.

Devido à alta reatividade do monóxido de carbono frente ao oxigênio, logo que o CO se forma ele se transforma imediatamente em CO₂ mediante a reação balanceada (b) mostrada a seguir.

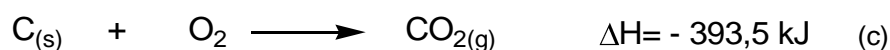


Assim, fica **impossível medir** a variação de entalpia da reação (a), pois sempre existirá a reação (b) ocorrendo ao mesmo tempo em que há a reação (a).

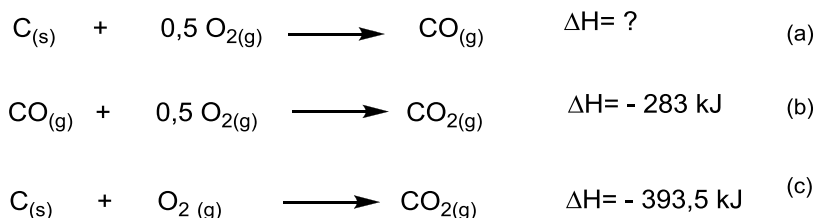
Para resolvermos este problema (conhecer a energia envolvida somente na reação **a**), temos que **calcular indiretamente** esta energia.

-Como?

Bem..., podemos inicialmente medir a variação de entalpia, em um calorímetro, da reação (b), como mostrado anteriormente. A combustão total do carbono sólido (C_(s)) também pode ser facilmente medida em um calorímetro mediante a reação balanceada (c), mostrada a seguir:



Agora, montamos estas três reações (a), (b) e (c) de forma agrupada, como mostrada a seguir:



Observando o diagrama de energias mostrado a seguir (diagrama 3.1), podemos perceber que a reação de combustão completa do carbono (reação (c)) libera a energia equivalente a soma das energias envolvidas nas duas reações de combustão parciais (a) e (b). Podemos concluir que a reação (a) libera $\Delta H = -110,5 \text{ kJ}$ para que o diagrama se complete, pois $-393,5 \text{ kJ} = [-110,5 \text{ kJ}] + [-283,3 \text{ kJ}]$.

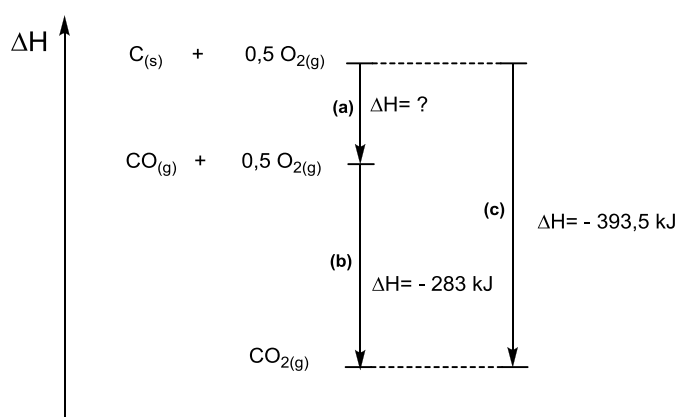


Diagrama 3.1. Reações parciais e total de combustão de 1 mol de carbono sólido.

Neste diagrama, podemos perceber que a energia liberada da reação de combustão total é a soma das energias liberadas de todas as reações parciais que

conduzem os reagentes aos produtos. Em outras palavras, **a energia envolvida em uma reação completa é a soma das energias de todas as reações parciais que vão ocorrendo entre os reagentes até o produto final, e esta é a Lei de Hess.**

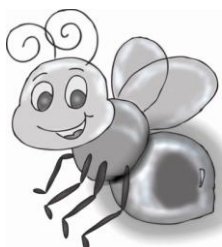
Esta Lei é fundamental para a compreensão da termoquímica de reações naturais e não naturais e também será fundamental nos seus estudos futuros de bioquímica e em todas as disciplinas que fazem uso da termoquímica.

Lei de Hess

A variação de entalpia, ou seja, quantidade de calor liberada ou absorvida por um processo químico global, só depende do estado inicial e final do processo, não dependendo das etapas parciais envolvidas.

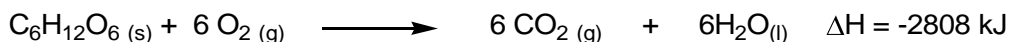
Para que você, futuro biólogo, consiga entender os processos químicos que ocorrem no **meio biológico** e fazer progressos no aprendizado da **bioenergética**, conhecer e aplicar facilmente a **Lei de Hess** é realmente fundamental. Então, preste bem atenção no exemplo mostrado a seguir e depois faça os exercícios que serão postados na nossa plataforma de aprendizado moodle, referente a esta semana de aprendizado.

:: FIQUE LIGADO!! ::

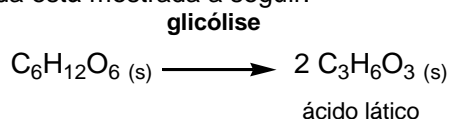


Problema:

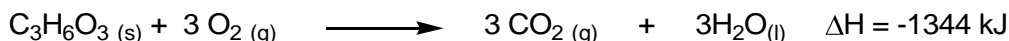
Nas células onde existe uma oferta abundante de gás oxigênio (O_2), a glicose ($C_6H_{12}O_6$) é completamente oxidada à CO_2 e H_2O mediante a reação balanceada mostrada a seguir:



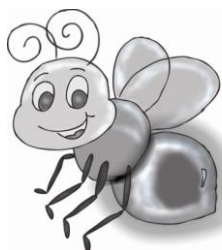
Entretanto, nas células musculares privadas de O_2 durante exercício físico muito fortes, uma molécula de glicose é convertida em duas moléculas de ácido láctico ($2 C_3H_6O_3$) por um processo bioquímico denominado de **glicólise**, cuja equação química balanceada está mostrada a seguir:



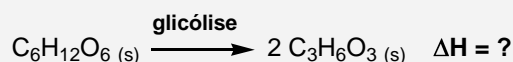
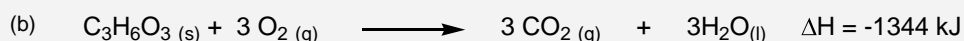
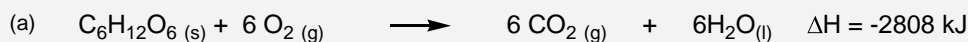
Conhecendo-se a entalpia para as equação de oxidação total do ácido láctico (mostrado a seguir), calcule a entalpia para a glicólise.



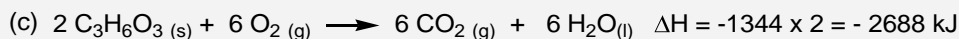
:: FIQUE LIGADO!! ::

**Resolução comentada:**

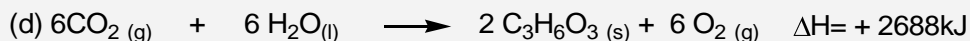
Para iniciar o nosso raciocínio, eu sugiro que agrupemos as equações e coloquemos bem claro o que queremos calcular:



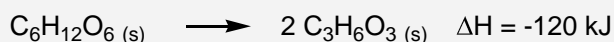
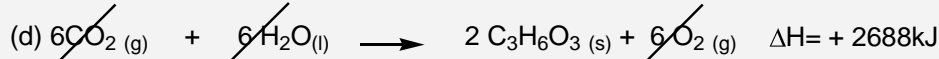
Podemos observar que na **equação da glicólise** não existe CO_2 nem H_2O , logo devemos escrever as duas equações (a) e (b) de forma que possamos anular estes compostos. Multiplicando os **coeficientes algébricos** da equação (b) por 2, obtemos a seguinte equação termoquímica (c):



Esta equação (c) é **exotérmica** ($\Delta H =$ negativo, libera energia). Entretanto, se escrevermos a equação no sentido contrário, a nova equação (d) será **endotérmica** e absorverá a mesma quantidade de calor do que libera na forma original (c):



Agora, agrupando as equações termoquímicas intermediárias (a) e (d), de acordo com a Lei de Hess podemos anular os reagentes e produtos existentes nestas equações e somar o valor das entalpias, chegando a equação de glicólise, onde a variação de entalpia fica determinada.



Resposta: variação da entalpia da Glicólise, $\Delta H = -120 \text{ kJ}$ (exotérmica)

1.2. ENTROPIA (SEGUNDA E TERCEIRA LEIS DA TERMODINÂMICA)

Uma reação que libera calor para a vizinhança (processo exotérmico) será sempre um processo espontâneo? A resposta é não!

Não é somente a variação da entalpia (variação de calor) que indica a espontaneidade de uma reação. Outro parâmetro termodinâmico importantíssimo é a **entropia** (S). A **entropia** é

definida como o **nível de desorganização** de um dado elemento ou composto em determinada temperatura.

A entropia de um cristal perfeitamente formado na temperatura do zero absoluto (0K) é igual a zero (**totalmente organizado**) e esta é a **terceira lei da termodinâmica**.

A entropia vai aumentando com a temperatura e todos os valores reais de entropia são positivos.

Em um processo espontâneo a variação da entropia do universo (sistema+vizinhança) é sempre positiva e esta é a **segunda lei da termodinâmica**.

Como a entropia é o nível de desordem ou da energia vibracional, rotacional e translacional, algumas generalizações podem ser feitas:

- 1-Em um dado composto ou elemento, a entropia aumenta na ordem sólido→líquido→gasoso.
- 2-Moléculas maiores, no mesmo estado físico, têm maiores entropias.
- 3- Reações onde o número de moléculas dos reagentes é menor que o número de moléculas do produto normalmente aumenta a entropia durante a reação.

2. A ENERGIA LIVRE DE GIBBS (ΔG° , ESPONTANEIDADE REACIONAL)

Nem todo o calor liberado por uma reação está disponível para realizar trabalho, pois certa quantidade desta energia pode estar comprometida na organização do sistema (quando a variação da entropia reacional é desfavorável). Denominamos de **Energia livre de Gibbs** (ΔG) o quanto **efetivamente** de energia existe disponível em determinado sistema para realizar trabalho. **O valor de ΔG é que realmente indica se a reação será ou não espontânea.** O ΔG (em kJ/mol) relaciona-se com a variação da entalpia (ΔH , em kJ/mol) e a variação da entropia (ΔS , em J/K.mol) é dependente da temperatura (em kelvin), de acordo com a seguinte equação a seguir:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ produtos} - \Delta G_f^\circ \text{ reagentes}$$

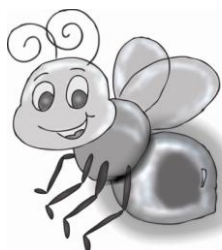
$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ$$

$\Delta G > 0$ não espontânea (endergônica)
 $\Delta G < 0$ espontânea (exergônica)
 $\Delta G = 0$ equilíbrio químico

Os valores padrão de temperatura e pressão são 298 K e em 1atm e representado pelo sobrescrito $^\circ$ (ΔG°).

Os parâmetros termodinâmicos de ΔG_f° podem também ser encontrados no sítio da internet <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

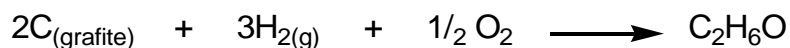
:: FIQUE LIGADO!! ::



Consulte os valores de ΔG_f° e diga se a reação de oxidação da síntese do etanol a partir de grafite, gás hidrogênio e gás oxigênio é um processo espontâneo.

Qual o valor de $\Delta G_{\text{reação}}^\circ$?

A reação balanceada é:

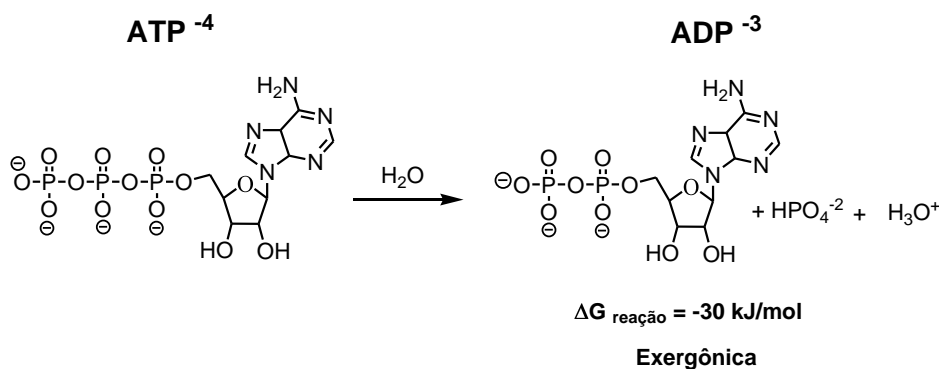


Os valores de ΔG_f° de $\text{C}_{(\text{grafite})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{O}_{2(\text{g})}$ são = zero, pois estão nas formas elementares. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{l}) = -174,7 \text{ kJ/mol}$. Usando estes valores, temos; $\Delta G_{\text{reação}}^\circ = \Delta G_{\text{produtos}}^\circ - \Delta G_{\text{reagentes}}^\circ$; $\Delta G_{\text{reação}}^\circ = (-174,7) - (0) = -174,7 \text{ kJ/mol}$. Como o valor de ΔG é negativo, a reação é **espontânea**.

:: SAIBA MAIS... ::



Células e organismos necessitam realizar trabalho para a manutenção da vida, crescimento e para sua reprodução, tais como (a) trabalho químico: síntese dos componentes celulares; (b) trabalho osmótico: acúmulo e retenção de sais e outros compostos contra gradiente de concentração; (c) trabalho mecânico: contração muscular e movimentação de flagelos. A base química para a grande variação de energia livre de Gibbs está associada à hidrólise do **ATP** (trifosfato de adenosina) para o **ADP** (difosfato de adenosina) que fornece -30 kJ/mol de energia disponível (reação exergônica, catabolismo) para a execução de diversas outras reações endergônicas nos organismos vivos (anabolismo).

**3. CINÉTICA QUÍMICA**

Por que será que o gás butano, o papel e a madeira não entram em combustão naturalmente, mesmo sendo processos **altamente espontâneos**? O papel não pega fogo sozinho (ainda bem!). Se uma árvore ficar em repouso sem presença de fogo, ela estará estável por centenas de anos e não entra em combustão! Estas reações tão espontâneas não ocorrem, ou será que ocorrem tão lentamente que não as percebemos?

Estas perguntas são explicadas pela **cinética química**.

A **cinética química** é uma ciência que estuda a velocidade das reações químicas.

Para que uma reação química ocorra é necessário fornecer certa quantidade de energia. Esta energia é chamada de **energia de ativação, (E_a)** de uma reação.

Esta energia, geralmente na forma de calor, favorece a **colisão** entre moléculas para o **rompimento das ligações químicas** entre os átomos e a **formação de novas ligações químicas**.

A **energia de ativação (E_a)** é inversamente proporcional à **constante de velocidade (k)**, que expressa a velocidade de uma reação. Por outro lado, a E_a é **diretamente proporcional** à quantidade de colisões, chamada de **freqüência de colisões**, simbolizada pela letra (**A**), expressa matematicamente pela **equação de Arrhenius** (figura 3.3).

$$E_a = - R . T . \ln \left(\frac{k}{A} \right)$$

E_a = energia de ativação para a reação ocorrer
 k = constante de velocidade da reação
 A = frequência (quantidade) de colisões.
 R = constante universal dos gases
 \ln = logaritmo natural (neperiano)

T = temperatura.

Figura 3.3. A equação de Arrhenius.

Isto significa que quanto maior a energia necessária para que a reação ocorra (**E_a grande**), mais lenta esta reação ocorrerá (**k pequeno**). Note que é o **sinal negativo** na equação de Arrhenius que relacionam **inversamente proporcionais**, estes dois parâmetros.

Numa linguagem meramente ilustrativa, podemos entender estas relações de energia reacional imaginando um jogo de vôlei (figura 3.4). A altura que a bola parte (da mão do jogador) seria a energia dos reagentes e tem uma determinada energia potencial. Este jogador tem que lançar a bola com uma energia necessária para ultrapassar a altura da rede. Bolas lançadas com energias menores irão bater na rede e não ultrapassam para o outro lado (o dos produtos). Não importa se o lançador jogar muitas vezes (grande freqüência de colisões, termo **A** na equação de Arrhenius) se estes lançamentos forem de energia insuficiente para ultrapassar a rede (E_a necessária). Entretanto, uma maior freqüência de colisões (A) aumenta a probabilidade de o jogador acertar a energia suficiente e da bola passar pela rede (figura 3.4). Em outras palavras, a freqüência de choques entre as moléculas aumenta a velocidade da reação. A energia necessária para ultrapassar a rede é a **energia de ativação (E_a)** (figura 3.4).

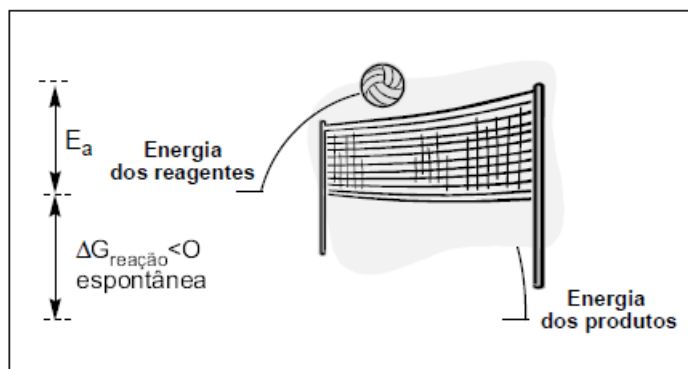


Figura 3.4. Uma analogia entre o jogo de vôlei e a energia de ativação de reações químicas.

A bola na figura 3.4 está no ponto mais alto (maior energia potencial) do percurso entre a mão (os reagentes) e o chão (os produtos). Quimicamente, chamamos esta posição máxima energética de **estado de transição** [E.T.][‡], pois este é o ponto limite de transição entre os reagentes e os produtos.

Após vencer esta barreira energética (E_a), a bola (ou melhor, a reação), segue facilmente seu curso até o chão (produtos). Note que a **energia potencial** da bola na mão do lançador (reagentes) é maior (mais energético) que a energia potencial da bola no chão (produtos).

Entretanto, o caminho permitido (**mecanismo da reação**) exige que a bola ultrapasse a rede.

O caminho direto entre a mão (reagentes) e o chão (produtos) é proibido (isto também vale na regra do vôlei!).

Assim, uma reação pode ser **termodinamicamente espontânea**, mas se ela tiver uma **alta energia de ativação**, ela será **muito lenta**, ou até imperceptível de ser notada no tempo usual de laboratório.

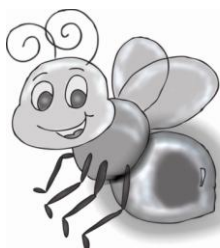
A combustão de hidrocarbonetos, madeira, papel são reações espontâneas, mas necessitam de alta energia de ativação (o fogo!) para iniciarem. Depois de esta energia ser obtida, a reação continua rapidamente sem parar, até a formação completa de CO_2 e H_2O , com liberação de grande quantidade de energia para a vizinhança ($\Delta G < 0$). Outras reações espontâneas podem necessitar de aquecimento no laboratório químico para reagir.

Resumindo:

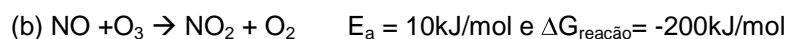
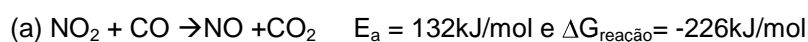
1-quando a energia dos reagentes é maior que a dos produtos, a reação é espontânea, e quando ela ocorre, há liberação de energia do sistema para a vizinhança. Entretanto, isto **não garante** que esta ocorra rapidamente.

2- a **velocidade** de uma reação depende da diferença entre as energias dos reagentes e do estado de transição. Quanto **menor** a diferença de energia entre os **reagentes** e o **estado de transição**, menor a **energia de ativação** (E_a) e maior a **constante de velocidade** (k), sendo **mais rápida a reação**.

:: FIQUE LIGADO!! ::



Com base nos dados de $\Delta G_{\text{reação}}$ e da E_a , diga se as reações são ou não espontâneas, qual delas libera mais energia para a vizinhança e qual entre elas é a mais lenta.



Observando os valores $\Delta G_{\text{reação}}$ concluímos que a reação (a) é mais exergônica (ΔG mais negativo) entre as duas. Por outro lado, esta mesma reação (a) é bem mais lenta que a reação (b), pois a sua E_a é bem maior.

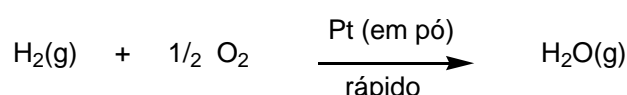
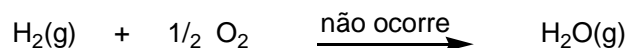
Este é um bom exemplo onde uma reação pode ser mais exergônica e não ocorrer mais rapidamente.

3.1. CATALISADORES

Muitas vezes o químico necessita aumentar a velocidade de uma reação, objetivando diminuir custos de produção industrial de um dado produto (por exemplo). Uma maneira mais eficiente e muito usada em química para acelerar reações é o uso de um **catalisador** durante a reação.

Um catalisador é uma substância que **aumenta a velocidade de uma reação**, mas não é consumido durante a reação e não aparece na equação balanceada. Um catalisador muda o caminho da reação (**mecanismo**), não altera a energia dos reagentes e a dos produtos, mas **diminui a energia do estado de transição**. Compreender exatamente a ação dos catalisadores não faz parte deste texto introdutório, mas saber que ele **diminui a E_a da reação** é muito importante.

Por exemplo, hidrogênio e oxigênio gasosos são virtualmente inertes à temperatura ambiente, mas reagem rapidamente quando expostos ao metal **platina**, que por sua vez é o catalisador da reação.



No meio biológico, a maioria das reações tem alta energia de ativação e só ocorre com a presença de **enzimas**, que são os **catalisadores naturais**. Por exemplo, a oxidação da glicose ocorre mais rapidamente na presença de enzima, pois ela diminui a E_a desta reação (figura 3.5). Entretanto, note que a energia dos reagentes e dos produtos permanece inalterada.

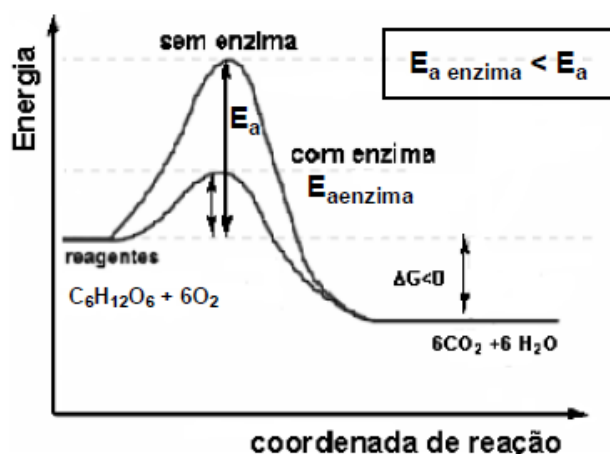


Figura 3.5 A ação das enzimas na aceleração de reações.

A qualquer momento, todo o **trabalho** dentro de uma célula está sendo feito por **enzimas**. Se você compreende a ação das enzimas, entende o metabolismo celular. Uma bactéria como a *E. coli* possui cerca de mil tipos diferentes de enzimas imersos no seu citoplasma.

Enzimas têm propriedades extremamente interessantes que fazem delas máquinas de produzir reações químicas. O propósito da enzima de uma célula é permitir que essa faça reações químicas com bastante rapidez. E são essas reações que permitem que as células construam ou

separem coisas conforme a necessidade. É assim que uma célula cresce e se reproduz. Simplificando bastante, uma célula nada mais é do que um saco cheio de reações químicas possibilitadas pelas enzimas. Uma enzima age como um **catalisador** muito eficiente para uma determinada reação química. Ela aumenta muito a velocidade dessa reação. Por exemplo, o açúcar maltose é feito de duas moléculas de glicose ligadas. A **enzima maltase** tem um formato específico que lhe permite **quebrar a ligação α -1,4 da Maltose e liberar duas moléculas de glicose** (figura 3.6). A única coisa que a maltase pode fazer é quebrar moléculas de maltose, mas ela faz isso de maneira muito rápida e eficiente.

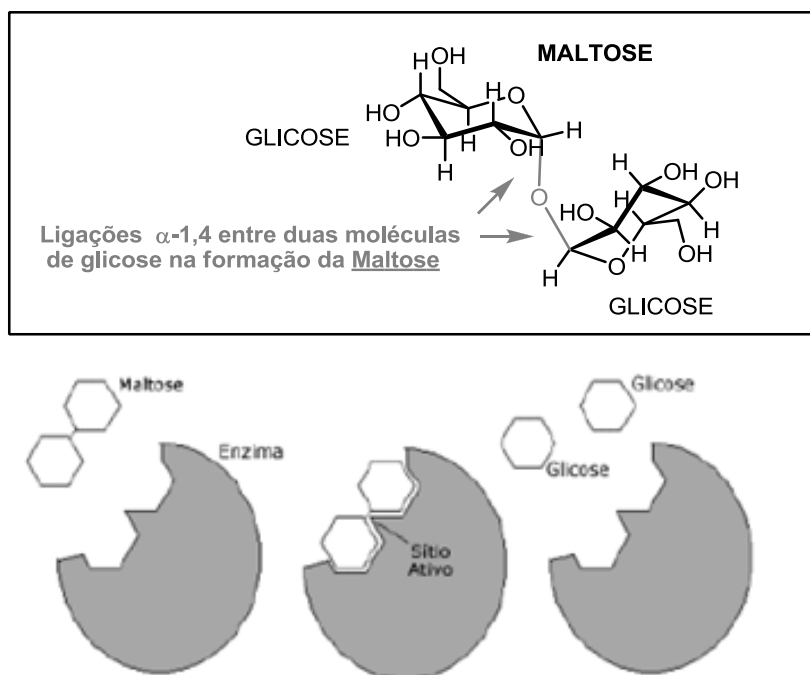


Figura 3.6 O mecanismo de ação da maltase no metabolismo da maltose.



Caro(a) e-aluno(a), está meio confuso(a) de novo? Já disse que isto é muito normal! Repito: entender tudo, em uma só leitura, é muito difícil! **Pare agora a leitura.** Somente quando sentir que aprendeu bem estes novos conceitos, siga em frente para a unidade 4. Bom estudo!

:: ARREGAÇANDO AS MANGAS!! ::



VEJA NA PLATAFORMA MOODLE]

Tente fazê-las, discuta-as com seus e-colegas e tutores presenciais, tire dúvidas com seus colegas e tutores a distância no fórum “dúvidas sobre o conteúdo”. Os gabaritos comentados serão colocados posteriormente na nossa plataforma de aprendizado.

UNIDADE 4

PROPRIEDADES DOS GASES, OSMOSE, CONCENTRAÇÃO E ÁCIDOS-BASES

Os três **estados físicos** mais comuns da matéria são os estados gasoso, líquido e sólido. O **estado gasoso** é a forma mais simples da matéria, pois neste estado, as moléculas estão bem afastadas umas das outras, não interagindo significativamente entre si. O estado gasoso não tem volume definido e o volume de um gás é o volume do recipiente que ele está contido. No **estado líquido** as moléculas estão mais próximas entre si, podendo exercer mais efetivamente as **forças intermoleculares**, como as fortes ligações de hidrogênio na água líquida (reveja a unidade 1). Nesta unidade abordaremos inicialmente as propriedades dos gases, e a propriedade coligativa dos líquidos-sólidos chamada osmose. Subsequentemente apresentaremos as formas de expressarmos concentrações nas soluções e as características ácidas e básicas das soluções líquidas.

1. GÁS E VAPOR (CNTP E CNATP)

1.1. O ESTADO GASOSO

Um **gás** é uma substância que se encontra no **estado gasoso** nas **condições normais ambientais da temperatura e pressão (CNATP)**, Temperatura = 298,15K e Pressão = 1 bar). Exemplos de gases comuns encontrados na nossa atmosfera é o gás oxigênio (O_2) e o gás nitrogênio (N_2), principais componentes do ar.

Atenção, pois **vapor não é igual a gás**. Quando uma substância líquida (ou sólida) nas condições **CNATP** é colocada em outra condição (aquecida, por exemplo) e ela muda para o **estado gasoso**, classificamo-la como **vapor**. Assim, o nitrogênio (N_2) é um gás, pois ele está no estado gasoso nas CNATP. A água no estado gasoso é um **vapor**, pois ela só se encontra neste estado gasoso em uma temperatura igual ou superior a 100°C.

CNATP ≠ CNTP

CNATP = condições normais **ambientes** de temperatura e pressão $P=0,987\text{atm}$ e $T=25^\circ\text{C}$ ou 298,15K

CNTP = condições normais de temperatura e pressão,
 $P=1\text{ atm}$ e $T= 0^\circ\text{C}$ ou 273,15K

Atualmente as **CNATP** são mais aceitas pelos químicos e físicos

As **variáveis** que definem um gás perfeito (ou **gás ideal**) são: o **número de mols (n)**; o **volume** do recipiente onde este gás está contido (**V**); a **pressão** que este gás exerce no recipiente (**P**); e a **temperatura** em que o sistema gasoso está sendo estudado (**T**).

A unidade usual de volume **para os gases**, adotada em todos os textos de química é o Litro (L), mesmo sendo o $\text{m}^3 = 1000\text{L}$ a unidade oficial SI (**Sistema Internacional de medidas**) para o volume.

A unidade SI de **temperatura termodinâmica** é o kelvin (K) e a de **matéria** é o mol e estas também são as unidades usuais para estudarmos o estado gasoso. Entretanto, várias unidades para **pressão** são usuais para o estado gasoso, como o **mmHg** (também denominada

de **torr**); a atmosfera (**atm**), o **bar**; o pascal (**Pa**) e o **psi**. O Pascal (**Pa**) é a unidade do S.I. para a **pressão**. A relação para a transformação entre estas unidades de pressão é a seguinte:

$$1\text{atm} = 760\text{ mmHg} = 760\text{ torr} = 101325\text{ Pa} = 101,325\text{ kPa} = 1,01325\text{ bar} = 14,7\text{ psi.}$$

1.2. RELAÇÃO ENTRE PRESSÃO E VOLUME: A LEI DE BOYLE

A **pressão e o volume de um gás são variáveis inversamente proporcionais**, quando a quantidade de matéria (n) e a temperatura (T) não mudam. Isto quer dizer que quando aumentamos o tamanho do recipiente onde a mesma quantidade de gás está contida em uma temperatura constante, diminuímos a pressão. Esta é a **Lei de Boyle**. A representação matemática desta está mostrada na equação a seguir.

$$P \propto 1/V \quad \text{Lei de Boyle}$$

O símbolo \propto indica proporcional

É fácil constatar a **Lei de Boyle** no nosso cotidiano. Ao apertarmos uma bexiga de festa de aniversário, o volume da bexiga diminui e sentimo-la mais dura, pois a pressão interna aumentou.

1.3. RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E VOLUME: A LEIS DE CHARLES

A temperatura tem também um papel importante nos gases. Quando aumentamos a temperatura, o volume aumenta (variáveis diretamente proporcionais) se n e P ficarem inalterados. Esta é a **Lei de Charles**. A representação matemática desta está mostrada na equação a seguir.

$$V \propto T \quad \text{Lei de Charles}$$

O símbolo \propto indica proporcional

1.4. RELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE MOLS E A PRESSÃO: A HIPÓTESE DE AVOGADRO

Mas o que acontece se enchermos uma bola de futebol quase cheia, com mais ar ainda, considerando que o volume desta bola fica praticamente inalterado? Ela fica mais dura! Na verdade, ao adicionarmos mais moléculas de ar em um volume definido e constante, aumentamos a **pressão** do gás neste recipiente. Isto indica que **a pressão é diretamente proporcional ao número de mols de gás**, quando o volume (V) e a temperatura (T) permanecem inalterados e esta constatação foi feita por **Avogadro** por isso, é chamada de **hipótese de Avogadro**. A representação matemática desta está mostrada na equação a seguir.

$$P \propto n \quad \text{Hipótese de Avogadro}$$

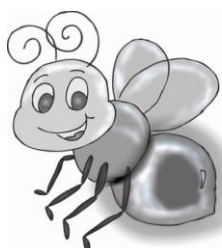
O símbolo \propto indica proporcional

Desta forma, a relação total entre todas estas variáveis pode ser representada matematicamente pela **equação dos gases perfeitos (ideais)**. Onde **R** é a constante universal dos gases ideais ($R = 0,082 \text{ L.atm/K.mol}$). A representação matemática desta está mostrada na equação a seguir.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{equação dos gases ideais (perfeitos)}$$

Esta equação nos possibilita calcular facilmente qualquer uma das quatro **variáveis P, V, T** ou **n** (**R** é sempre constante!) se conhecermos três delas, usando um pouquinho de álgebra.

:: FIQUE LIGADO!! ::

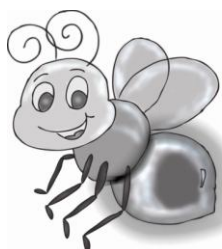


Calcule o volume de um recipiente, onde 1 mol de oxigênio (O_2) se encontra a 1 atm de pressão (pressão normal no litoral) e a uma temperatura de 0°C (**condições normais de temperatura e pressão, CNTP**). Qual o volume molar deste gás nas **condições normais ambientes de temperatura e pressão (CNATP, Temperatura = 298,15K e Pressão = 1 bar)**?

Usando a equação $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, nas **CNTP**, onde: $P = 1 \text{ atm}$; $V = ?$; $n = 1 \text{ mol}$; $T = 0^\circ\text{C}$ ou $273,15\text{K}$; $R = 0,082 \text{ L.atm/K.mol}$. Temos, $1 \cdot X = 1 \cdot 0,082 \cdot 273,15$; $x = 1 \cdot 0,082 \cdot 273,15 / 1$; $x = 22,4 \text{ L}$. Como $1 \text{ bar} = 0,987 \text{ atm}$, nas **CNATP** o volume de um mol de gás ideal ocupa $V = n \cdot R \cdot T / P$ e então, $V = 1 \times 0,082 \times 298,15 / 0,987 = 24,8 \text{ L}$

Medidas **exatas** determinaram que o volume deste recipiente nas **CNTP** fosse de fato 22,414L. Esta mínima diferença ocorre devido ao fato dos gases não serem totalmente ideais. Na verdade 1 mol de um **gás ideal** nas **CNTP (condições normais de temperatura e pressão, 1atm, 0°C)** ocupa sempre 22,4 L e 1 mol de um gás ideal nas **CNATP (condições normais ambientes de temperatura e pressão, 1bar, 25°C)** ocupa sempre 24,8 L.

:: FIQUE LIGADO!! ::



Qual o volume aproximado de gás carbônico (CO_2) liberado quando 1 mol de gasolina (considere a gasolina como uma mistura isomérica de compostos de fórmula molecular C_8H_{18}) é queimada no motor de um carro? Considere o gás carbônico nas CNATP e sendo um gás ideal.

Inicialmente devemos escrever a equação química balanceada da combustão do octano (rever a unidade 2).



Observando esta equação balanceada, concluímos que 2 mols de octano fornecem 16 mols de gás carbônico, ou seja, 1 mol de octano produz 8 mols de CO_2 . 8 mols de CO_2 ocupam $8 \times 24,8 \text{ L} = 198,4 \text{ L}$ nas CNATP.

Tentem fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, que se encontra na plataforma de aprendizado moodle, relativos a esta semana. **Dúvidas?** Estudem em grupo e tirem suas dúvidas nos fóruns. Só depois, sigam adiante.

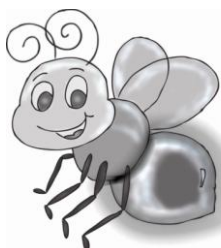
1.5. A DENSIDADE DOS GASES

O conhecimento da propriedade **densidade (d)** de um **gás ideal** é também muito importante para o estudo da biologia. Após alguma álgebra, desnecessária de ser demonstrada matematicamente neste texto, definimos a densidade de um gás em relação a pressão (**P**) que este gás exerce no recipiente que ocupa, a massa molar (**M**) deste gás e a temperatura (**T**) a este gás está sendo submetido. A representação matemática desta está mostrada na equação a seguir.

$$d_{\text{gás}} = P.M/R.T$$

Onde **R** é a constante universal dos gases ($R= 0,082 \text{ L.atm/K.mol}$)

:: FIQUE LIGADO!! ::



Qual o gás de maior densidade: o nitrogênio (N_2), o oxigênio (O_2) ou o gás carbônico (CO_2)? Como um extintor contendo CO_2 apaga o fogo de um incêndio? Considere estes gases nas CNTP ($P=1\text{atm}$; $T=273,15$).

Uma vez que $d=P.M/R.T$ $d_{\text{N}_2}= 1 \times 28 / 0.082 \times 273,15= 1,26 \text{ g/L}$; $d_{\text{CO}_2}= 1 \times 44 / 0,082 \times 273,15= 1,96 \text{ g/L}$; $d_{\text{O}_2}= 1 \times 32 / 0.082 \times 273,15= 1,42\text{g/L}$.

O gás carbônico é o mais denso entre estes três gases. O ar é constituído principalmente de O_2 e N_2 e assim, o ar é mais leve que o gás carbônico. Os extintores de incêndios de CO_2 funcional por abafamento. Quando o CO_2 é adicionado no fogo, o O_2 contido no ar, que é mais leve que o CO_2 , sobe e o CO_2 fica em contato com o fogo. Como para haver combustão é necessária a existência de O_2 , o fogo apaga!

1.6. FRAÇÃO MOLAR DE UM GÁS EM UMA MISTURA GASOSA

As substâncias puras não apresentam as mesmas propriedades físicas que as misturas. Classificamos de **mistura homogênea** uma solução formada do **soluto** (constituente **minoritário** na mistura) e do **solvente** (constituente **majoritário** na mistura) que se encontra em uma **única fase**. Por exemplo, o ar é uma mistura gasosa homogênea de aproximadamente 78% de N_2 , 21% de O_2 e outros gases em pequena quantidade. Esta é uma **solução gasosa homogênea**.

Como uma solução gasosa pode ser composta de mistura de vários solutos em um dado solvente, é conveniente relacionarmos as quantidades relativas de todos estes solutos.

Chama-se de **fração molar** de um dos componentes (X_A) de uma mistura, a divisão entre o número de mols deste componente (n_A) e o somatório do número de mols de todos os componentes da mistura (incluindo n_A). A representação matemática desta está mostrada na equação a seguir.

$$X_A = n_A / [n_A + n_B + n_C + \dots]$$

Por exemplo, a fração molar dos gases oxigênio e nitrogênio no ar são iguais a 0,21 e 0,78 respectivamente (pense o por que!).

1.7. SOLUBILIDADE DOS GASES NOS LÍQUIDOS (LEI DE HENRY)

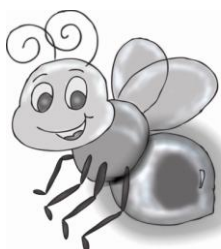
A **solubilidade dos gases** (S_g) em líquidos depende da **pressão** (P_g) externa e de uma constante (k_H) sendo esta a **Lei de Henry**. Em outras palavras, A **solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido**. Este é o enunciado da **lei de Henry**. A representação matemática desta está mostrada na equação a seguir.

$$S_g = k_H \times P_g$$

Lei de Henry

Cada gás tem uma diferente k_H , por exemplo, a k_H do $O_2 = 1,66 \times 10^{-6}$ M/mmHg a temperatura ambiente. Saiba que estes valores dependem da temperatura (quanto maior a temperatura \rightarrow maior a k_H e conseqüentemente maior a solubilidade deste gás no líquido) e cada constante de solubilidade k_H deve vir relacionada com a correspondente temperatura. A **lei de Henry** aplica-se somente quando a concentração do soluto e a sua **pressão parcial são baixas** (não se preocupem, daremos questões sempre considerando pressões baixas!), isto é, quando o gás e sua solução são essencialmente **ideais**, e quando o soluto não interage fortemente de nenhuma maneira com o solvente.

:: FIQUE LIGADO!! ::



Calcule a concentração molar (M) do gás Oxigênio (O_2) presente na água de dois diferentes lagos: um lago perto do litoral, onde a pressão é de 760 mmHg e um lago localizado em um planalto, onde a pressão local seja de 685 mmHg.

Para sabermos a pressão do gás oxigênio, devemos considerar a sua **fração molar** do O_2 na mistura gasosa de ar ($X_{O_2} = 0,21$). Assim, a **pressão parcial** do O_2 no lago do litoral = $P_{O_2} = 0,21 \times 760$ mmHg = 159,6 mmHg. Aplicando a equação $S_g = k_H \times P_g$ para o lago no litoral, temos: $S = 1,66 \times 10^{-6}$ M/mmHg \times 159,6 mmHg = $264,9 \times 10^{-6}$ ou $2,6 \times 10^{-4}$ M. No lago localizado no planalto temos $P_{O_2} = 0,21 \times 685$ mmHg = 143,9 mmHg. $S_g = 1,66 \times 10^{-6}$ M/mmHg \times 143,9 mmHg = $238,9 \times 10^{-6}$ ou $2,4 \times 10^{-4}$. Note que a **concentração de oxigênio na água em maiores pressões é maior**.

Tentem fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, que se encontra na plataforma de aprendizado moodle, relativos a esta semana. **Dúvidas?** Estudem em grupo e tirem suas dúvidas nos fóruns. Só depois, sigam adiante.

1.7. DIFUSÃO E EFUSÃO DOS GASES

Quando um gás está confinado em um recipiente e abrimos este frasco, as moléculas deste gás migram para fora do frasco, até ocuparem todo o novo recipiente, sendo este processo chamado de **difusão**.

Um exemplo ruim da difusão é o cheiro da fumaça dos cigarros em ambientes fechados, que tornam todo o ambiente com odor desagradável e sendo prejudicial à saúde para os fumantes, e ainda obrigando os não fumantes a se tornarem fumantes passivos!

Quando dois ambientes estão ligados (por uma porta, por exemplo) o cheiro do cigarro não fica restrito ao ambiente do fumante e ocorre a **efusão** destes gases do **ambiente mais concentrado** de moléculas expelidas pelo cigarro, para o ambiente menos concentrado, até que os dois ambientes tenham a mesma quantidade de gases. Então, esta “história” de local para fumante e não fumante em um mesmo ambiente não faz o menor sentido. O que importa realmente é não fumar em lugar fechado!

2. OSMOSE

Entre as **propriedades coligativas**, o entendimento do fenômeno da **osmose** é um dos mais importantes para o conhecimento do funcionamento dos organismos vivos. A **osmose** é um **tipo de efusão** também ocorre nas **soluções líquido-sólido**. O princípio é muito semelhante aos dos gases.

Por exemplo, as moléculas da água em uma solução mais diluída (**meio hipotônico**) tende a migrar por uma **membrana semipermeável** para a parte mais concentrada (**meio hipertônico**) até que as duas partes da solução fiquem com as mesmas concentrações de solutos (**meio isotônico**), atingindo o equilíbrio entre as concentrações.

Na figura 4.1, note atentamente que antes da osmose começar (início) representamos o lado **hipotônico** com 9 mols de água para 3 mols de íon Na^+ e 3 mols de íon Cl^- , o que totaliza 6 mols de íons. A relação entre mols de água e mols de solutos iônicos é 9/6. No lado **hipertônico**, representamos 3 mols de água para 6 mols de íons, o que representa uma relação entre mols de água e mols de solutos iônicos é 3/6. Assim, o **lado hipotônico tem mais mols de água que mols de íons e por isto está mais diluído**. Com a migração de moléculas de água **do meio hipotônico para o meio hipertônico**, a relação entre mols de água e mols de solutos iônicos torna-se a mesma (6/6) e a este equilíbrio dinâmico denominamos **meio isotônico**.

Resta-nos uma pergunta: por que as moléculas de água e não os íons são as que migram para atingir o equilíbrio das concentrações? A resposta está na **estrutura da membrana semipermeável**. Ela normalmente é estruturada para ter a porosidade do tamanho adequado (como um filtro) que permita que moléculas pequenas (como as da água) possam transitar livremente entre os dois lados da membrana, mas não permite que moléculas maiores (ou os íons) possam ultrapassar esta membrana.

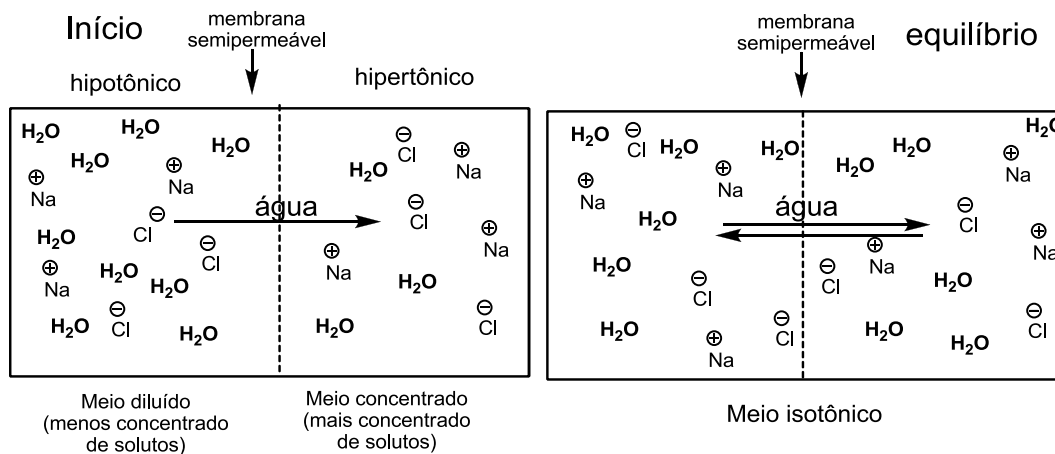


Figura 4.1. Representação esquemática de um processo de osmose.

Vejamos o exemplo dos glóbulos vermelhos do sangue. Em alguns casos, quando estamos muito desidratados, necessitamos de receber soro fisiológico diretamente na veia. Este soro é uma solução aquosa com 0,9% p/v de cloreto de sódio (Calma! Veremos logo a seguir a forma de expressar concentrações p/v). Não podemos ser hidratados diretamente na veia com água pura ou com concentrações maiores que 0,9% p/v de NaCl aquoso. O soro fisiológico é uma **solução isotônica**, ou seja, possui a mesma quantidade de íons (Na^+ e Cl^-) que existe no nosso sangue. Neste meio, a **pressão osmótica** (relativa à quantidade de soluto na solução) do sangue é a mesma do soro fisiológico e a quantidade de moléculas de água que entram na célula é a mesma quantidade de moléculas que saem dela. O volume intracelular não varia.

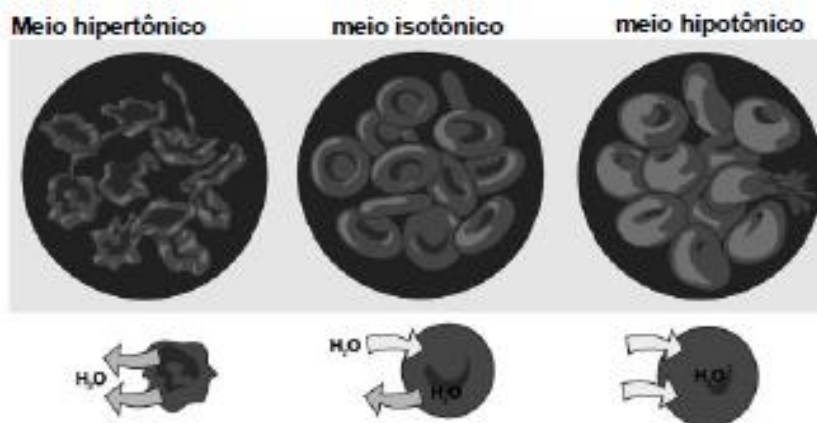
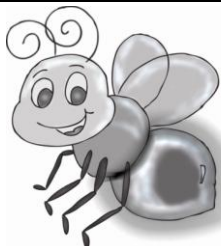


Figura 4.2. Representação de um processo de osmose nos glóbulos vermelhos. http://pt.wikipedia.org/wiki/Press%C3%A3o_osm%C3%B3tica

Entretanto, se inserirmos água pura diretamente no sangue (um meio hipotônico), haverá migração de água para o interior da célula até atingir o **equilíbrio osmótico**, aumentando o volume celular e conseqüentemente ruptura da membrana, levando à morte da célula (e do indivíduo!). Por outro lado, se inserirmos uma solução mais concentrada que 0,9% de NaCl (solução hipertônica) haverá migração de moléculas de água do interior da célula para fora dela até atingir o **equilíbrio osmótico**. A célula “murcha” e o indivíduo também morre! (Figura 4.2)

:: FIQUE LIGADO!! ::

Porque um peixe de água doce não pode viver no mar e o peixe do mar não vive no rio? Explique usando seu conhecimento de pressão osmótica

Tentem fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, que se encontra na plataforma de aprendizado moodle, relativos a esta semana. **Dúvidas?** Estudem em grupo e tirem suas dúvidas nos fóruns. Só depois, sigam adiante.

3. CONCENTRAÇÃO E DILUIÇÃO DE SOLUÇÕES**3.1. CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL DAS SOLUÇÕES**

As **soluções** de sólidos em líquidos (especialmente em água) são as mais comuns e importantes no laboratório e nos processos biológicos naturais. Chamamos de uma solução, uma mistura **homogênea** (uma só fase) de um **soluto** (substância dissolvida, minoritária na mistura) em um **solvente** (substância que dissolve o soluto, majoritária na mistura).

As unidades que expressam as **concentrações percentuais** dos **solutos** dissolvidos em determinado **solvente** são: a massa do soluto por massa da solução (% p/p), a massa do soluto por volume da solução (% p/v) e o volume do soluto por volume da solução (% v/v).

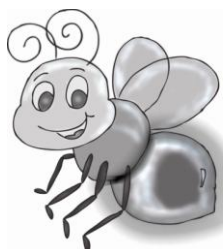
Adotamos nesta unidade a representação usual (% **p/p**) e (% **p/v**), sendo **p** símbolo de **peso**, para % **massa**, devido esta ser a forma usada em todos os livros-texto de química. Entretanto, lembre que as definições de massa e de peso não são iguais, pois $p = m \times g$ (peso é igual a massa, vezes a aceleração da gravidade).

Concentração percentual (%)

$$\%(\text{p/p}) = \frac{\text{massa do soluto (g)}}{100\text{g da solução}}$$

$$\%(\text{p/v}) = \frac{\text{massa do soluto (g)}}{100 \text{ mL da solução}}$$

$$\%(\text{v/v}) = \frac{\text{volume do soluto (mL)}}{100 \text{ mL da solução}}$$

:: FIQUE LIGADO!! ::

Qual a concentração percentual de cloreto de sódio em (% p/v) de uma solução de soro fisiológico, preparada pela dissolução de 9g de NaCl em água, até formar uma mistura homogênea de 1000 mL?

Como a concentração é percentual, devemos saber quantos g de NaCl estão contidos em 100mL de soro fisiológico. Resolvendo a regra de três abaixo:

$$9\text{g} \text{-----} 1000\text{mL}$$

$$x\text{g} \text{-----} 100\text{mL}$$

$$x \text{ g. } 1000 = 9. 100; x \text{ g} = 900/1000 = 0,9\text{g em } 100\text{mL ou } 0,9\% \text{ p/v.}$$

Quanto de etanol (álcool etílico) existe em 10L de uma solução 42% v/v deste líquido em água?

A expressão %v/v indica que temos 42 mL de etanol, em 100 mL de mistura homogênea etanol/água. Para calcularmos qual o volume de etanol existente em 10L (10000mL), resolvemos a regra de três abaixo.

$$42\text{mL} \text{-----} 100\text{mL}$$

$$x\text{mL} \text{-----} 10000\text{mL}$$

$$x \cdot 100 = 42 \cdot 10000;$$

$$x = 420000/100 = 4200 \text{ mL ou } 4,2 \text{ L.}$$

Quantos g de um soluto existem em 2 mL de uma solução aquosa 5% p/v deste soluto?

Como a concentração percentual da solução é de 5% p/v, sabemos que em 100 mL de solução existem 5 g de soluto. Em 2 mL de solução 5%p/v existem;

$$5\text{g} \text{-----} 100\text{mL}$$

$$x\text{g} \text{-----} 2\text{mL}$$

$$x \cdot 100 = 5 \cdot 2$$

$$x = 10 / 100 = 0,1\text{g de soluto.}$$

3.2. CONCENTRAÇÃO MOLAR: MOLARIDADE

Outra forma muito importante e usual de expressarmos a **concentração de um soluto** é a relação entre o número de mols deste soluto dissolvido em cada litro de solução. Esta é a **molaridade** (M) da solução, representada matematicamente pela equação a seguir

$$\text{Molaridade} = n^{\circ} \text{ mols soluto} / \text{litro da solução}$$

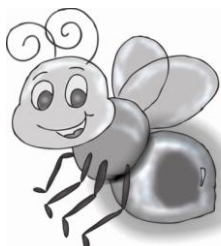
a unidade para Molaridade (M) é mol/L

-Professor, e como vamos calcular o nº de mols?

Para isto é só saber que o n de mols é a massa existente da substância dividido pela massa molar da mesma substância ou o seu mol. Matematicamente expressamos como:

$$n^{\circ} \text{ mols soluto} = \frac{\text{massa do soluto (g)}}{\text{mol do soluto (g/mol)}}$$

:: FIQUE LIGADO!! ::



1- Qual a molaridade de uma solução, onde 10g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) foi dissolvida em água, até completar 250 mL de solução?

Cálculo da massa molar da glicose: $C_6H_{12}O_6 [(12 \times 6) + 12 + (16 \times 6)] = 180 \text{ g/mol}$

Cálculos do número de mols contidos em 250mL de solução.

$$\begin{array}{l} 180\text{g} \text{-----} 1 \text{ mol} \\ 10\text{g} \text{-----} x \text{ mol} \end{array}, x \cdot 180 = 10 \cdot 1; x = 10/180 = 0,05556 \text{ mols}/250\text{mL}$$

(c) Cálculo da molaridade. Como molaridade representa o número de mols do soluto em 1L de solução, e temos 0,05556 mols em 250mL ou 0,25L, então;

$$\begin{array}{l} 0,05556 \text{ mols} \text{-----} 0,25\text{L} \\ x \text{ mol} \text{-----} 1,00\text{L} \end{array}, 0,25 \cdot x = 1 \cdot 0,05556$$

$x = 0,05556/0,25 = 0,22224 \text{ M}$ ou "arredondando" para uma casa decimal apenas = 0,2M

2- Deve-se preparar, para uma avaliação biológica, 5mL de uma solução 0,1M de um composto de massa molar conhecida (fórmula molecular = $C_{10}H_8N_2O_3$). Quanto deste fármaco se deve pesar?

Cálculo da massa molar do composto. $C_{10}H_8N_2O_3 [(10 \times 12) + 8 + (2 \times 14) + (3 \times 16)] = 204 \text{ g/mol}$

Uma solução 0,1M tem 0,1 mols em cada litro de solução. Assim, para preparar litro de solução 0,1M devemos pesar $0,1 \times 204 = 20,4\text{g}$ de composto para 1L. Como 1L = 1000mL e temos que preparar apenas 5mL de solução, o peso necessário é:

$$\begin{array}{l} 20,4\text{g} \text{-----} 1000\text{mL} \\ x \text{ g} \text{-----} 5\text{mL} \end{array}$$

$x \cdot 1000 = 20,4 \cdot 5$

logo, $x = 0,102\text{g}$ ou 102mg do composto.

3- Qual a molaridade de uma solução aquosa concentrada de ácido clorídrico 37%p/v? e de uma solução diluída 1%p/v?

(a) A massa molar de HCl = 36,5g/mol. Em 1L de solução aquosa de 37% p/v de HCl temos 370g de HCl (37g em 100mL, logo 370g em 1000mL=1L). a molaridade é o número de mols em um litro e assim, nº mols = m/mol; $370/36,5 = 10,14\text{M}$.

(b) na solução 1% p/v temos 10g de HCl em 1000mL (1L). nº mols = $10/36,5 = 0,27\text{M}$.



Tentem fazer agora os exercícios relativos a esta matéria em “arregaçando as mangas”, que se encontra na plataforma de aprendizado moodle, relativos a esta semana. **Dúvidas? Estudem em grupo e tirem suas dúvidas nos fóruns.** Só depois, sigam adiante.

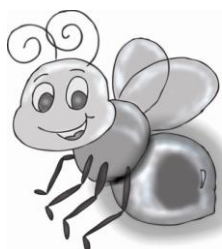
4.3.3. Diluição

Em um laboratório de química ou de biologia, preparam-se soluções de concentrações menores a partir de soluções “estoque” mais concentradas. Chamamos de **diluição**, a transformação de uma solução mais concentrada em outra mais diluída. O processo de diluição se faz entre a concentração da solução mais concentrada (C_c), volume da solução mais concentrada (V_c), concentração da solução mais diluída (C_d) e volume da solução mais diluída (V_d), expressada mediante a equação a seguir:

$$C_c \times V_c = C_d \times V_d$$

Desta forma, conhecendo qualquer das três variáveis desta equação, podemos encontrar facilmente a quarta variável.

:: FIQUE LIGADO!! ::



Uma solução aquosa de ácido clorídrico concentrado (ácido muriático) tem concentração igual a 37% p/v. Quanto mL de HCl concentrado devemos pipetar para preparar 1L de uma solução 1% p/v?

(a) 1 mol de NaOH = (23+16+1)= 40g/mol. Para preparar 1L de solução 5M temos que pesar $5 \times 40 = 200$ g de NaOH. Para 0,5L, pesamos a metade, 100g.

(b) para diluir, usamos a equação $C_c \times V_c = C_d \times V_d$, onde $C_c = 5M$, $V_c = ?$, $C_d = 0,1M$, $V_d = 1L$; então $5 \times V_c = 0,1 \times 1$; $V_c = 0,1/5 = 0,02$ L ou 20mL.

4. ÁCIDOS E BASES EM MEIO AQUOSO

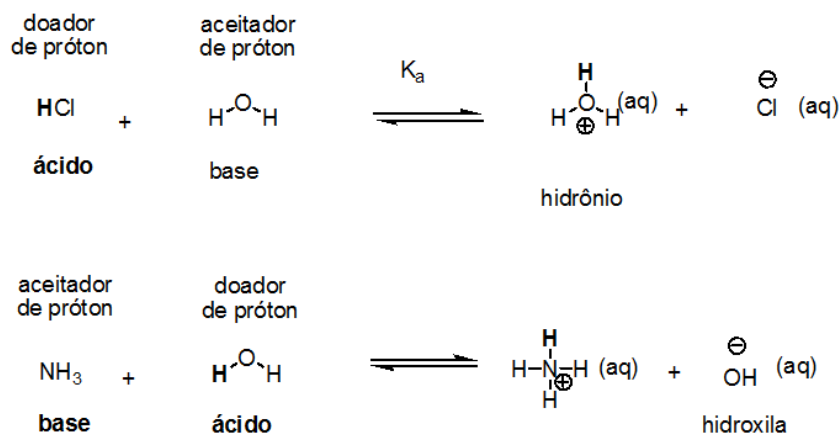
Entre as principais funções químicas, os **ácidos** e as **bases** são sem dúvida as mais importantes. Na antigüidade, as propriedades de sabor eram importantes na caracterização das substâncias. Por exemplo, a palavra **ácido** vem do latim *acere*, que significa azedo, e produtos que tinham esse sabor, como o vinagre, o leite coalhado e o suco de limão, eram considerados ácidos. Na verdade a palavra vinagre vem do francês (vin= vinho / aigre= azedo vinho azedo) e realmente a oxidação do álcool contido no vinho leva a um vinho de gosto azedo e não saboroso. Entretanto, este é bom para temperar saladas.

Os ácidos têm propriedades químicas semelhantes, como reagir com muitos metais liberando o gás hidrogênio (H_2) e com o calcário ($CaCO_3$), liberando gás carbônico (CO_2).

O termo “**álcalis**”, por outro lado, é derivado do árabe e usado para caracterizar a propriedade das cinzas obtidas pela queima de certas plantas, ricas em carbonato de potássio. A palavra **base** foi introduzida no século XVIII, e praticamente substituiu a denominação “álcalis”.

As propriedades dos ácidos são neutralizadas em presença de quantidades suficientes de bases e vice-versa.

Em 1923 **Brönsted & Lowry**, em trabalhos independentes, propuseram uma teoria que vem sendo usada até os dias de hoje. De acordo com estes autores, “ácidos, são espécies (moléculas neutras ou íons), que são doadoras de próton (H^+) para uma base; e base, são espécies (moléculas neutras ou íons), que são aceitadoras de próton de um ácido”. A consequência disto é que **a reação de um ácido com água aumenta a concentração do cátion hidrônio (H_3O^+) na solução e a reação de uma base com água aumenta a concentração do ânion hidroxila (OH^-) na solução** (esquema 4.3).



Esquema 4.3. Equação química do tipo ácido base.

A **concentração molar do íon hidrônio** (simbolizado por $[H_3O^+]$) em água pura é igual a **concentração molar do íon hidroxila** (simbolizado por $[OH^-]$) em água pura, iguais a 0,0000001 M ou 10^{-7} M. A adição de ácidos para esta água pura torna a $[H_3O^+] > [OH^-]$ nesta mistura e a adição de bases torna a $[H_3O^+] < [OH^-]$. Por exemplo, uma solução 0,1 M de HCl em água, tem $[H_3O^+] = 10^{-1}$ M (0,1M), concentração muito maior que em água pura. Por outro lado, uma solução de NaOH 0,1M tem $[OH^-] = 10^{-1}$ M.

Uma vez que a $[H_3O^+]$ e a $[OH^-]$ são normalmente muito pequenas, usamos por convenção a **escala logarítmica** para expressá-la. Assim, usamos o valor de **potencial hidrogeniônico (pH)** como:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

pH + pOH = 14

Lembrete matemático (propriedade dos logaritmos);

sendo o $\log x = n$, temos que $x = 10^n$

se $x = [H_3O^+]$ e $n = -pH$

$\log [H_3O^+] = -pH$, então $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

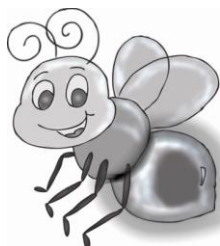
Medidas de pH em meio aquoso são feitas na faixa de 0-14. Medimos exatamente o valor do pH de soluções usando um pHmetro (pronunciamos “peagâmetro”), mostrado na figura 4.4



um pHmetro digital

Figura 4.4. Um medidor de pH digital.

:: FIQUE LIGADO!! ::

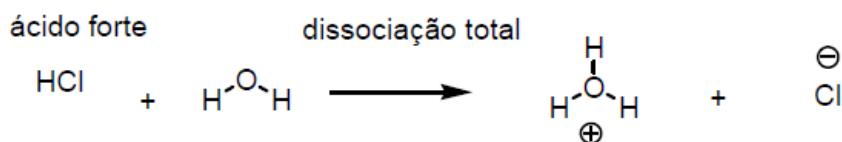


1- Qual o pH da água pura? E o pOH?

Em água pura, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M. Então $pH = -\log 10^{-7} = 7$. Como $pH + pOH = 14$ então $pOH = 14 - 7 = 7$.

2- Sabendo-se que o HCl é um ácido forte em água, qual o pH de uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,2M?

Consideramos um ácido forte em meio aquoso, o ácido que se encontra totalmente ionizado na água. Por exemplo, se adicionarmos 1 mol de HCl em água, no final da reação teremos 1 mol de íon hidrônio e 1 mol de íon cloreto.



Assim, em uma solução 0,2M de HCl em água terá $[H_3O^+] = 0,2$ M. Como $pH = -\log [H_3O^+]$; $pH = -\log 0,2$; com auxílio de calculadora científica encontramos que $pH = 0,6989$ ou $pH = 0,7$.

3- Qual o pH de uma solução de NaOH 0,3M, sabendo que NaOH é uma base forte?

Como estamos adicionando uma base na água pura, vamos expressar o valor de $pOH = -\log[OH^-]$ ou $pOH = -\log 0,3 = 0,52$. Como o $pH + pOH = 14$; o $pH = 14 - 0,52 = 13,48$.

4.1. REAÇÕES ENTRE ÁCIDOS E BASES: TITULAÇÃO

A reação entre um ácido e uma base é chamada de **reação ácido-base**. Se um ácido reage totalmente com a mesma quantidade de uma base, obtemos uma solução neutra de pH=7 e esta reação é denominada de reação de neutralização (Figura 4.5).

Em laboratórios de química ou biologia, necessitamos preparar uma solução de um ácido ou de uma base com a concentração molar rigorosamente aferida, para estudos experimentais. Normalmente, compramos uma solução comercial padrão de um ácido (por exemplo, 0,5M de HCl) e usamo-la para medir a concentração de soluções preparadas de NaOH de diversas concentrações. Este processo chama-se **titulação** de soluções, onde o título é a exata concentração molar da solução.

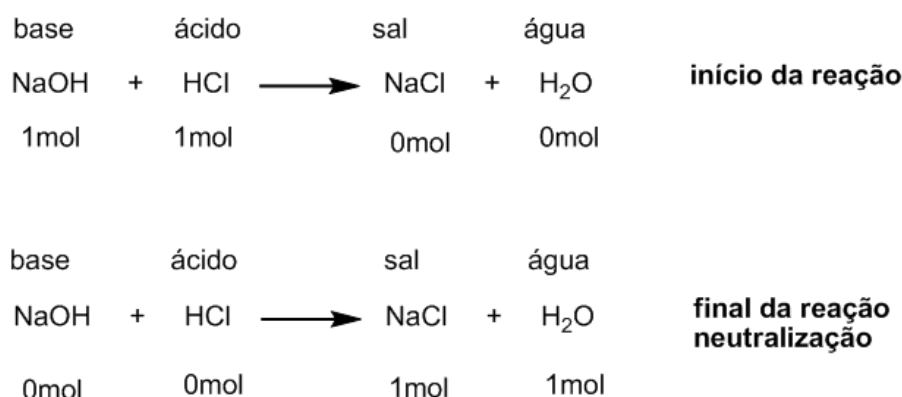
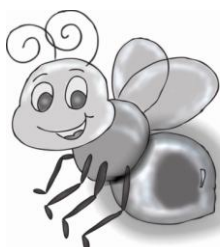


Figura 4.5. Reação de neutralização.

:: FIQUE LIGADO!! ::



10mL de uma solução padrão de HCl 0,5M foi necessária para neutralizar completamente 20mL de uma solução de NaOH de título (concentração) desconhecida. Qual o título (concentração molar) desta solução de NaOH?

Em uma reação de neutralização, o número de mols de HCl contido nos 10 mL de solução padrão que foi adicionado, tem que ser exatamente igual ao número de moles existente em 20mL da solução de NaOH de concentração desconhecida.

▶ Cálculo do número de mols de HCl consumidos na neutralização.

Em 1000mL (1L) de solução 0,5 mol. Então, em 10 mL (ou 0,01L) existem:

$$\begin{array}{l} 1\text{L} \text{-----} 0,5 \text{ mols} \\ 0,01\text{L} \text{-----} X \text{ mol,} \quad X = (0,5 \cdot 0,01)/1 = 0,005\text{mols} \end{array}$$

▶ Cálculo do título da solução de NaOH.

Em 20 mL de solução de NaOH de título desconhecido, temos 0,005 mols. Então;

$$\begin{array}{l} 1\text{L} \text{-----} X \text{ mols} \\ 0,02\text{L} \text{-----} 0,005 \text{ mols,} \quad X = (0,005 \cdot 1)/0,02 = 0,25\text{mols/L} = 0,25\text{M} \end{array}$$

:: ARREGAÇANDO AS MANGAS!! ::



VEJA NA PLATAFORMA MOODLE

Tente fazê-las, discuta-as com seus e-colegas e tutores presenciais, tire dúvidas com seus colegas e tutores a distância no fórum “dúvidas sobre o conteúdo”. Os gabaritos comentados serão colocados posteriormente na nossa plataforma de aprendizado.

Bom estudo!