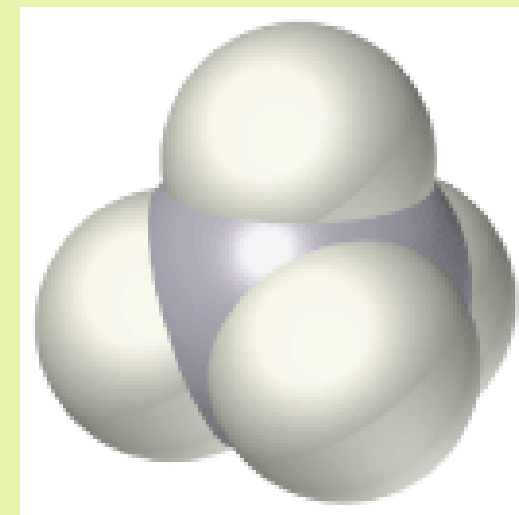
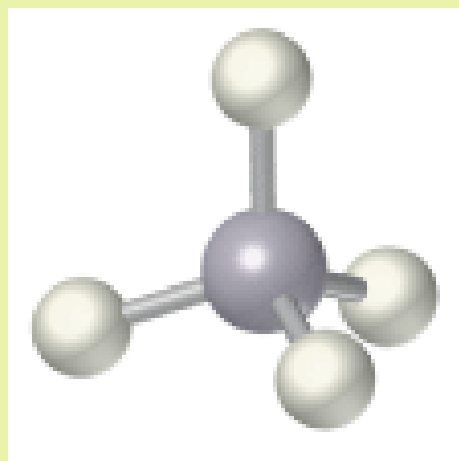
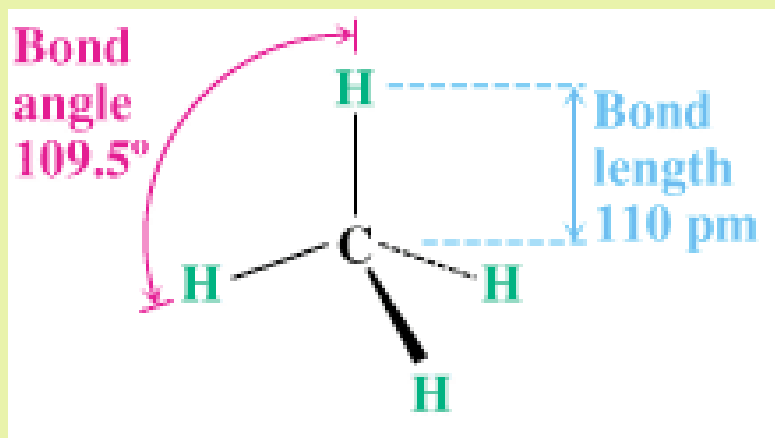


Alcanos

Aula 3

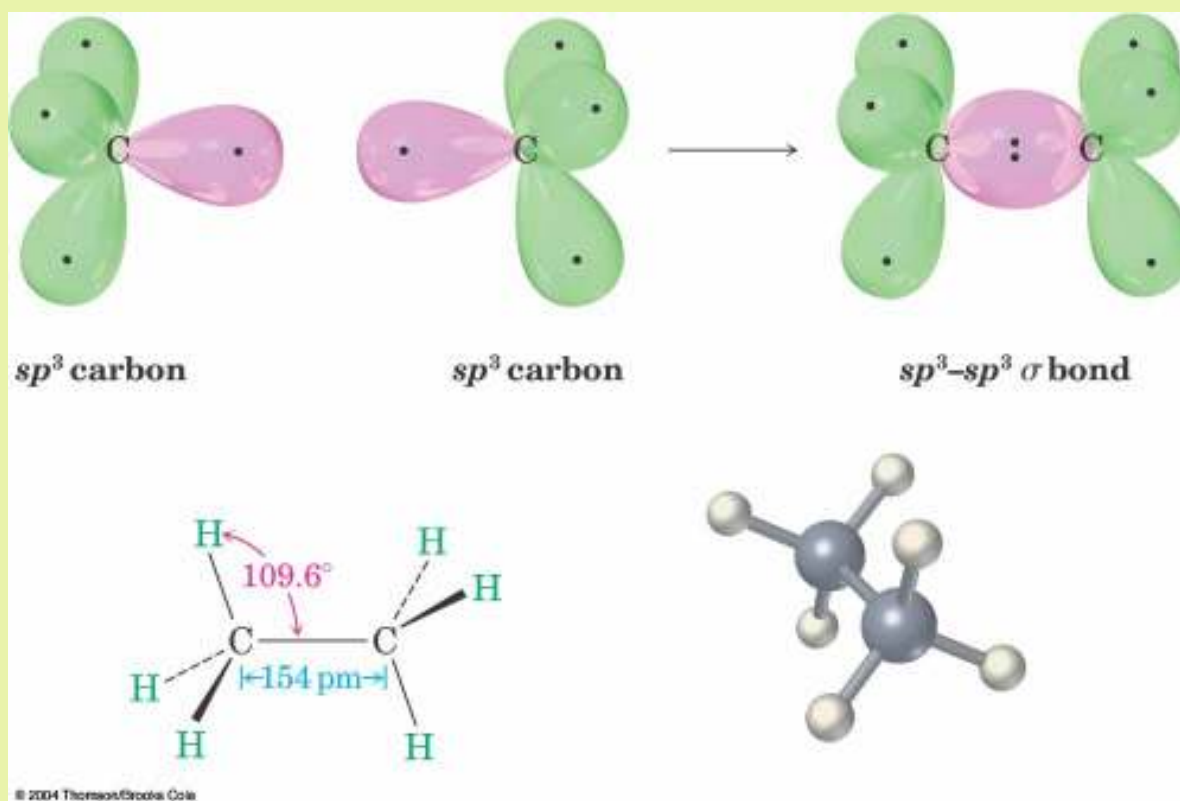
Estrutura Tetraédrica do Metano

- Orbitais sp^3 no C se entrelaçam com orbitais 1s nos 4 H átomos para formar quatro ligações C-H idênticas
- Cada ligação C–H tem uma energia de 438 kJ/mol e comprimento de 110 pm
- **Angulo de ligação:** cada H–C–H possui $109,5^\circ$, o *angulo tetraédrico*.

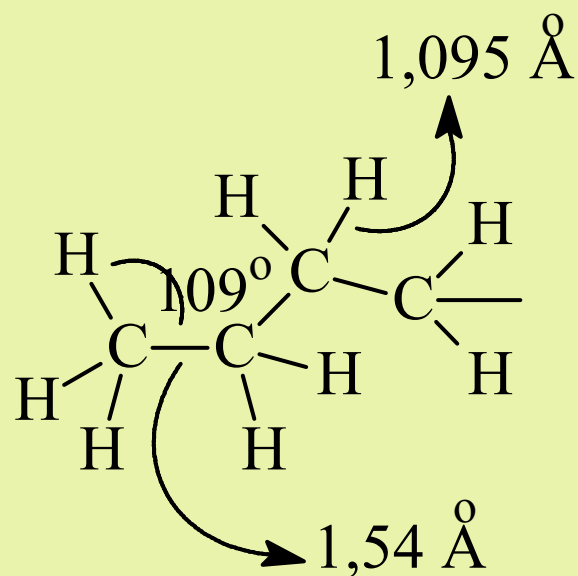


Hibridização: Orbitais sp^3 e a Estrutura do Etano

- Dois C's se ligam entre si por *overlap* σ de um orbital sp^3 de cada C
- Três orbitais sp^3 em cada C se entrelaçam com orbitais 1s de H para formar seis ligações C–H
- C–H energia de ligação no etano 420 kJ/mol
- C–C ligação é 154 pm longa e sua energia é 376 kJ/mol
- Todos os ângulos de ligação do etano são tetraédricos



n-Alcanos. Propriedades Físicas



carbono tetraédrico
(ângulo tetraédrico)

Interações entre moléculas neutras acontecem devido a forças de van der Waals, atrações eletrostáticas dipolo-dipolo e ligações hidrogênio.

Entre os hidrocarbonetos apenas as interações de van der Waals são importantes, e são resultantes das atrações do tipo *forças de London* ou *forças de dispersão*. Essas forças são produzidas pela correlação dos movimentos dos elétrons de um átomo (ou molécula) com os movimentos dos elétrons do outro átomo (ou molécula), quando estes se aproximam. A uma distância próxima demais, ocorre uma repulsão devido às interações das nuvens eletrônicas.

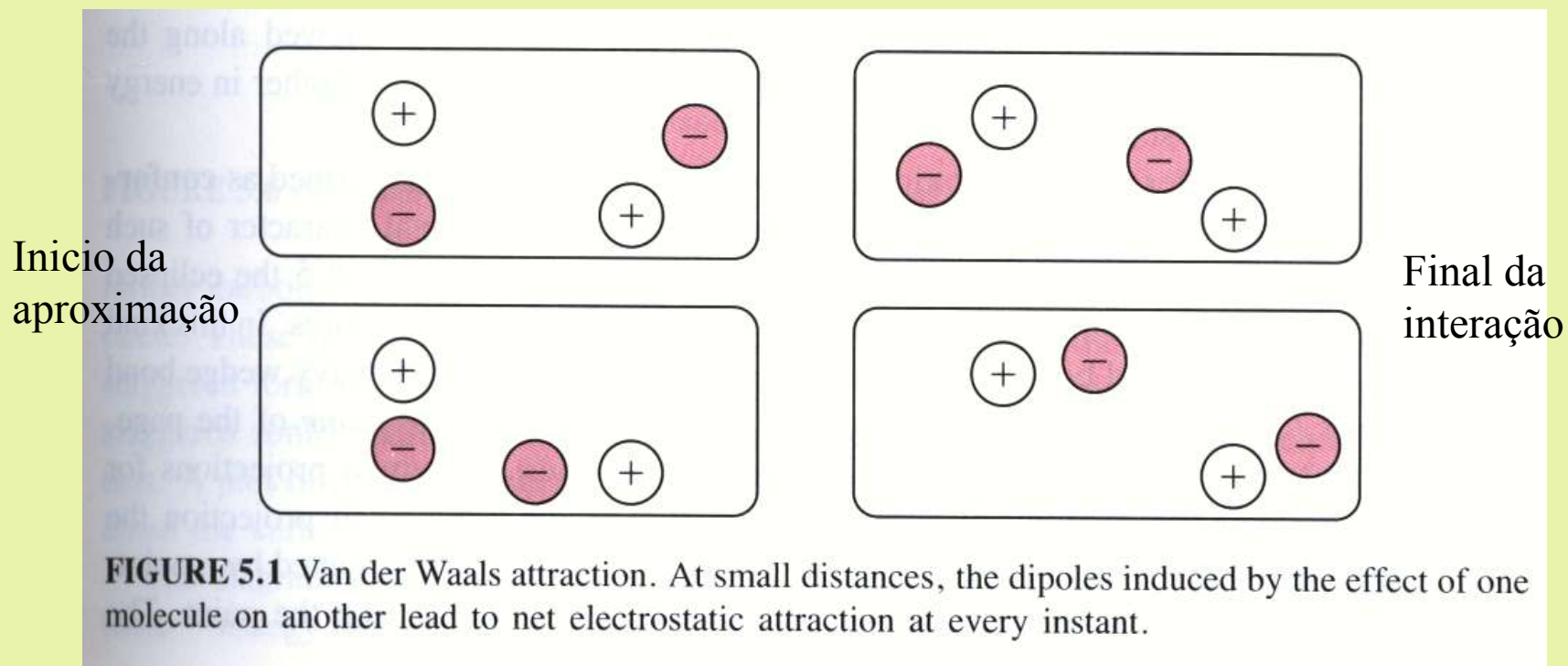
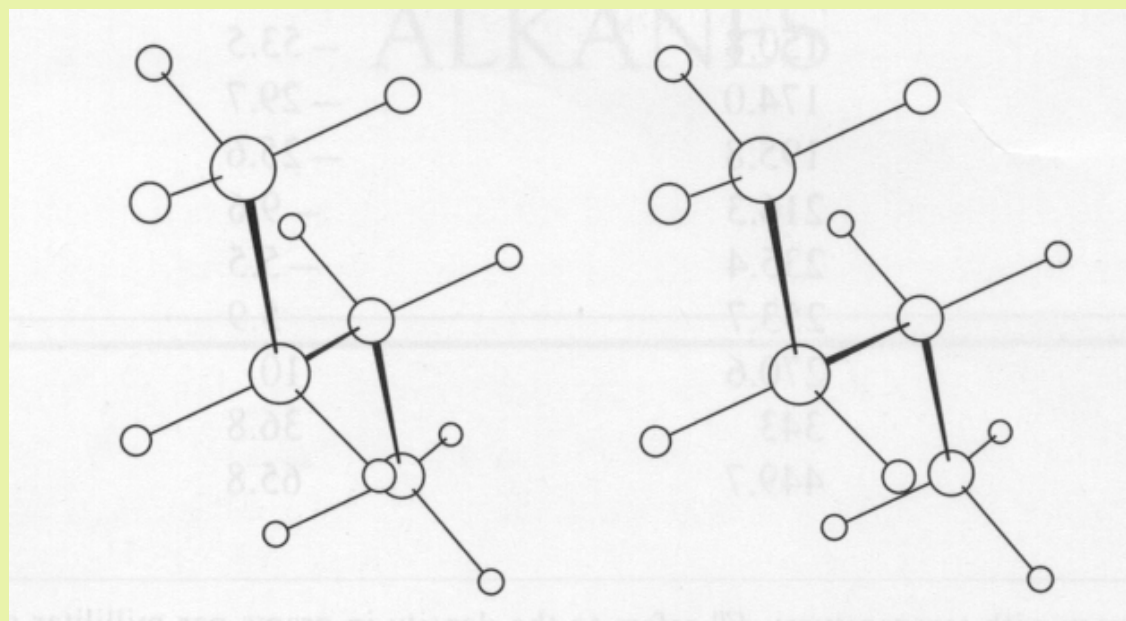


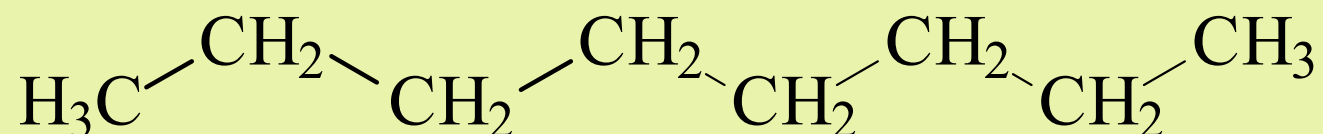
Figura 5.1 Atração de van der Walls. A pequena distância, os dipolos induzidos pelo efeito de uma molécula sobre outra leva a todo momento uma atração eletrostática.

As forças de atração de van der Waals entre duas moléculas provém do movimento correlacionado dos elétrons, requerem um contato próximo e proporcionam 1 – 1,5 kcal mol⁻¹ por cada grupo CH₂.



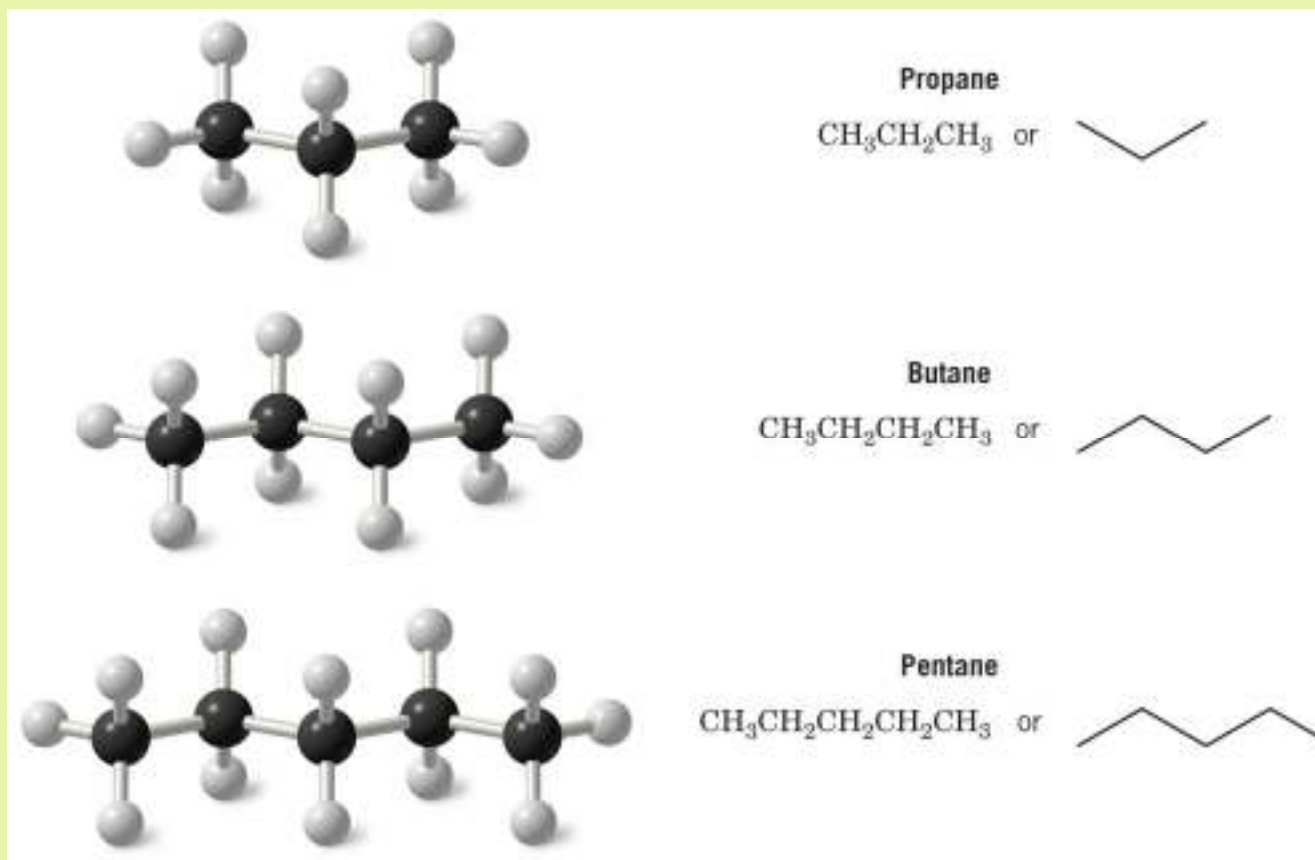
Representação espacial de uma conformação do butano.

Em decorrência da natureza do carbono tetraédrico, as cadeias dos alcanos possuem geometria em zig-zag.



- **Formato dos Alcanos**

- “Cadeia linear”, alcanos tem uma orientação zig-zag quando estão no seu formato mais comum
 - No formato de cadeia reta os alcanos também são chamados de alcano não ramificados



- Alcanos ramificados possuem pelo menos um carbono ligado a mais do que dois outros carbonos

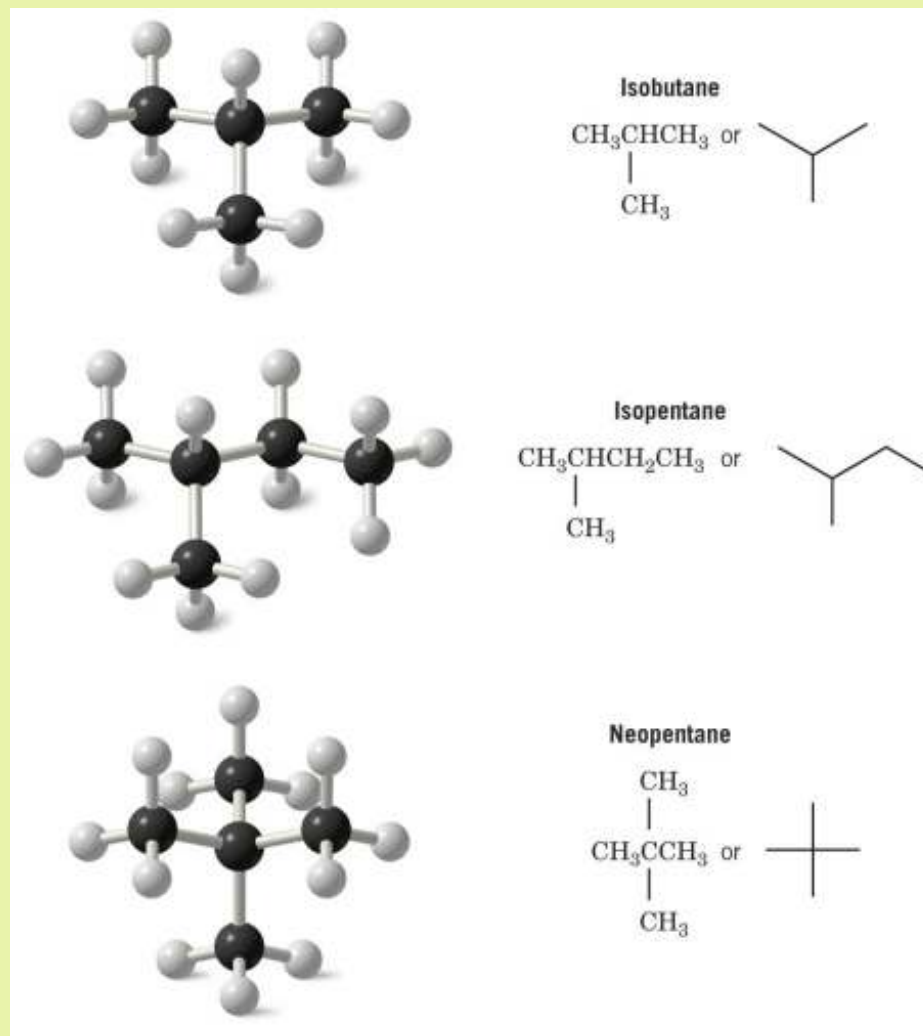
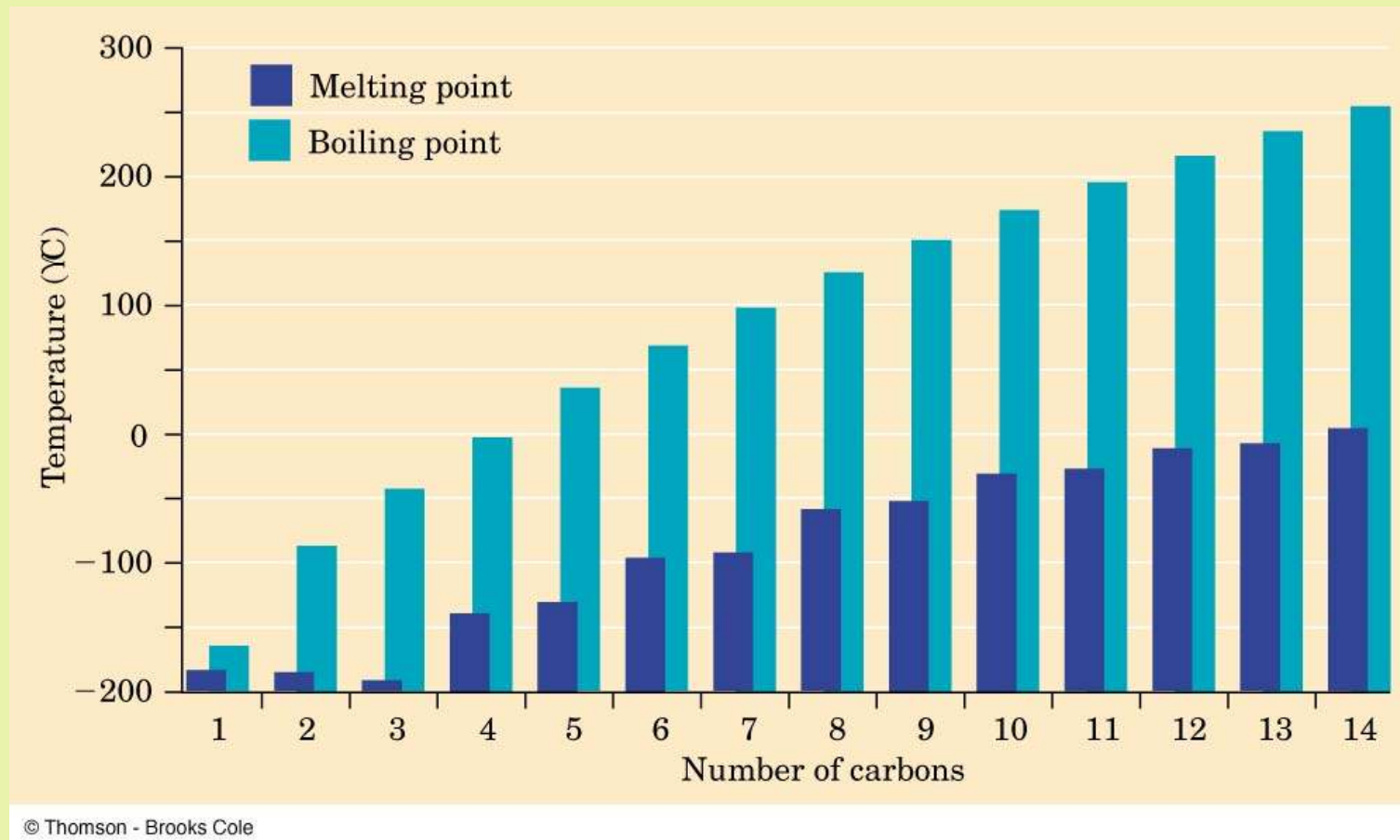


Tabela 5.1 Propriedades físicas de alcanos

Hidrocarboneto	p. ebulição, °C	p. fusão, °C	Densidade, 20 °C
Metano	-161,7	- 182,5	
Etano	- 88,6	- 183,3	
Propano	- 42,1	- 187,7	0,5005
Butano	- 0,5	- 138,3	0,5787
Pentano	36,1	- 129,8	0,5572
Hexano	68,7	- 95,3	0,6603
Heptano	98,4	- 90,6	0,6837
Decano	174	- 29,7	0,7299
Eicosano	343	36,8	0,7886

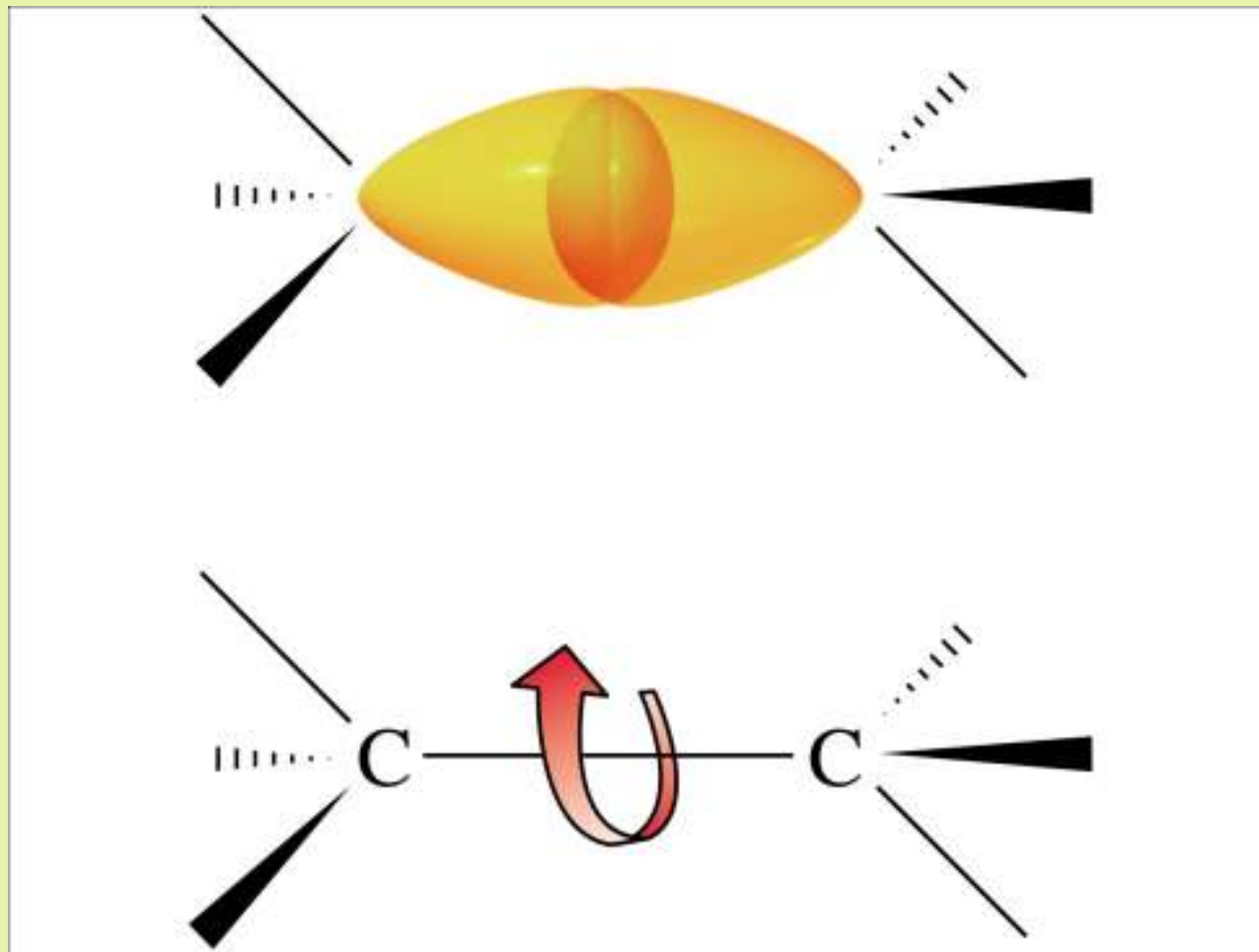
- Pontos de ebulição e pontos de fusão aumentam com o aumento do tamanho da cadeia
- As forças entre as moléculas (dipolos temporários) são fracas



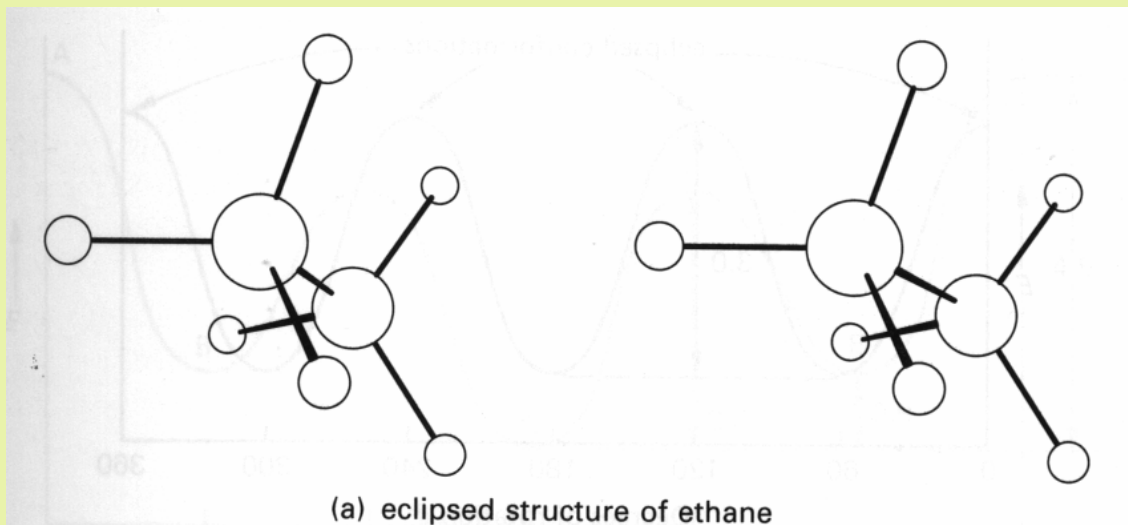
- O número de isômeros constitucionais possíveis para uma dada fórmula molecular aumenta rapidamente com o número de carbonos carbons

Molecular Formula	Possible Number of Constitutional Isomers
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4,347
$C_{20}H_{42}$	366,319
$C_{30}H_{62}$	4,111,846,763
$C_{40}H_{82}$	62,481,801,147,341

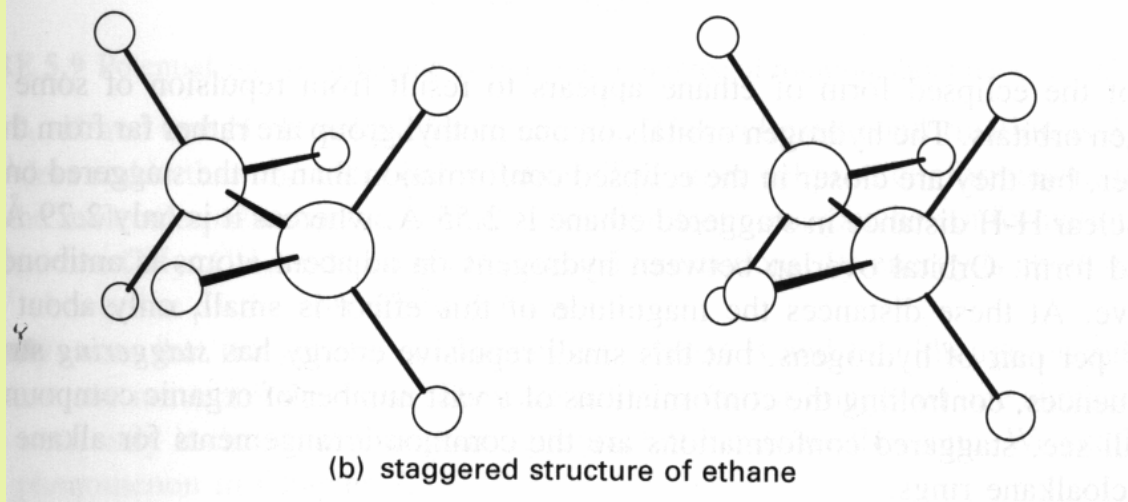
Conformações de Alcanos: Rotação em Torno de Ligação Carbono–Carbono



n-Alcanos: Barreira para rotação

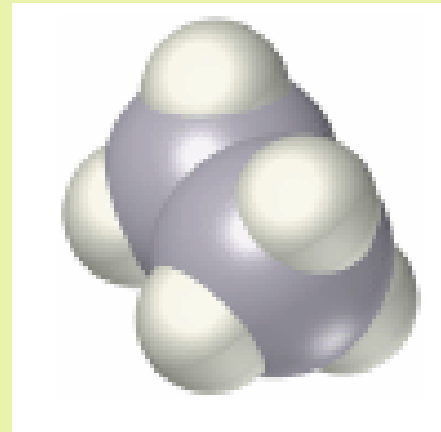
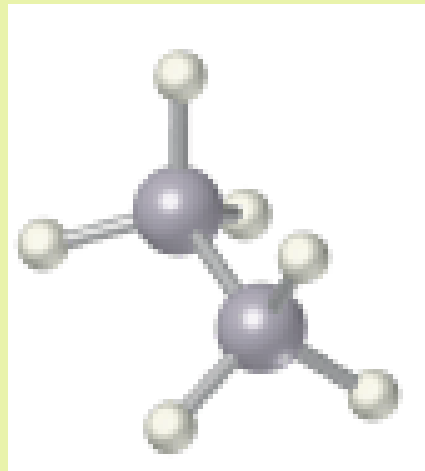
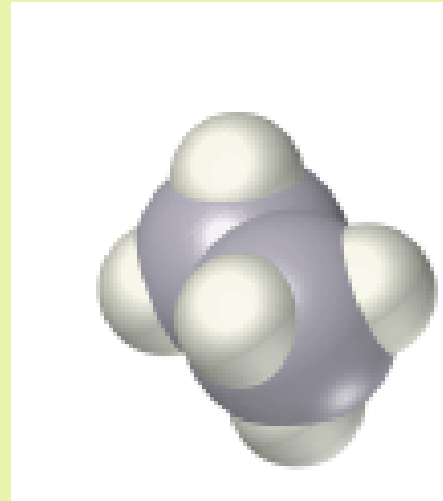
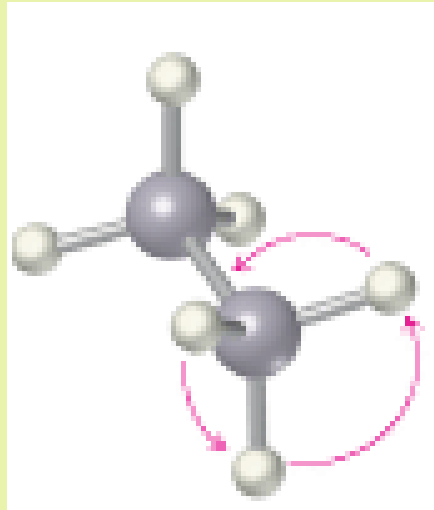


a) Estrutura eclipsada do etano

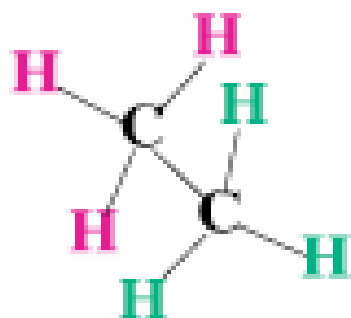


b) Estrutura alternada (ou estrelada) do etano

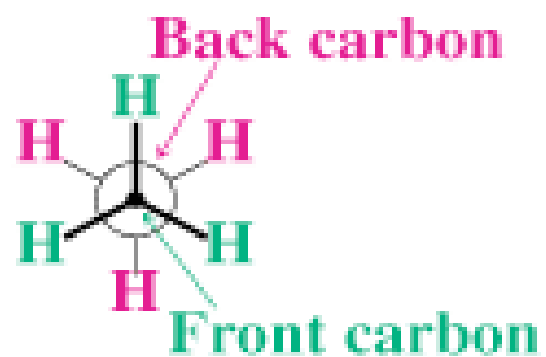
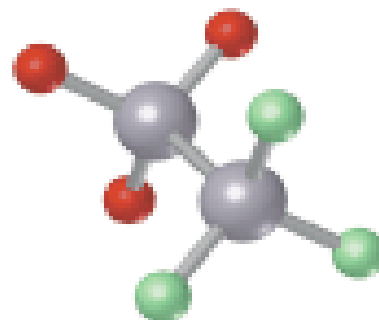
Conformações do etano



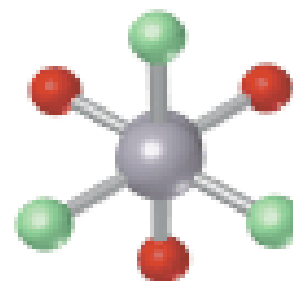
Representando o etano

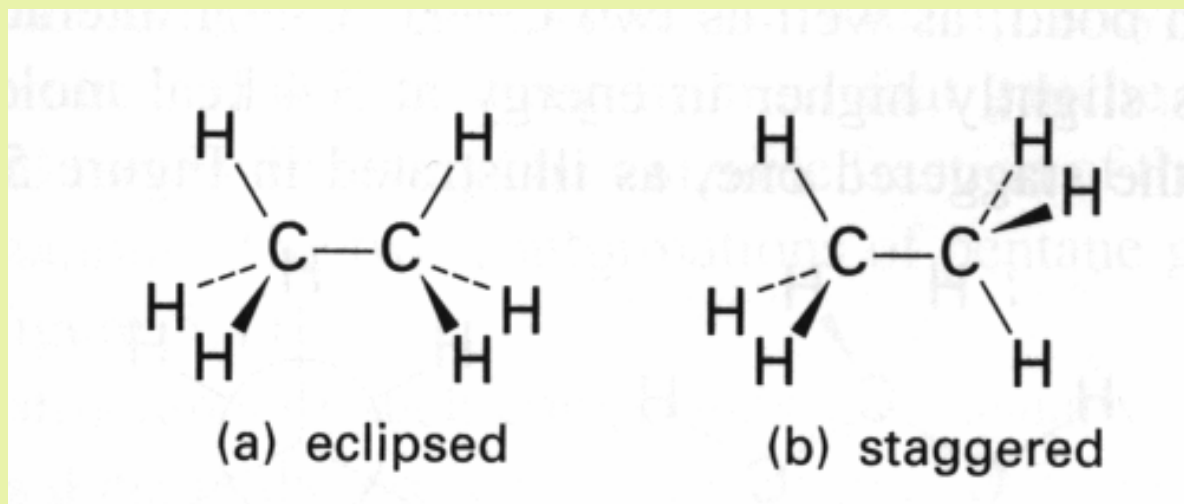


Sawhorse
representation

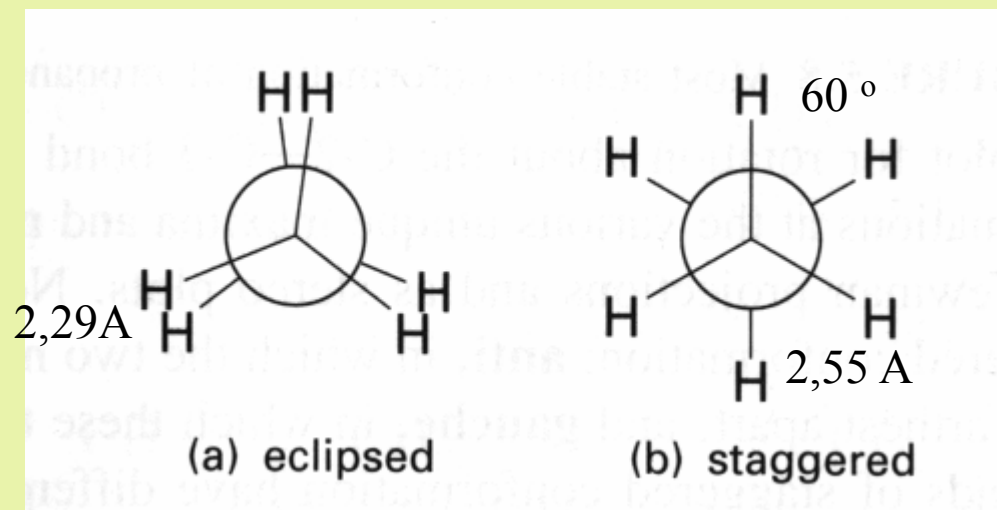


Newman
projection

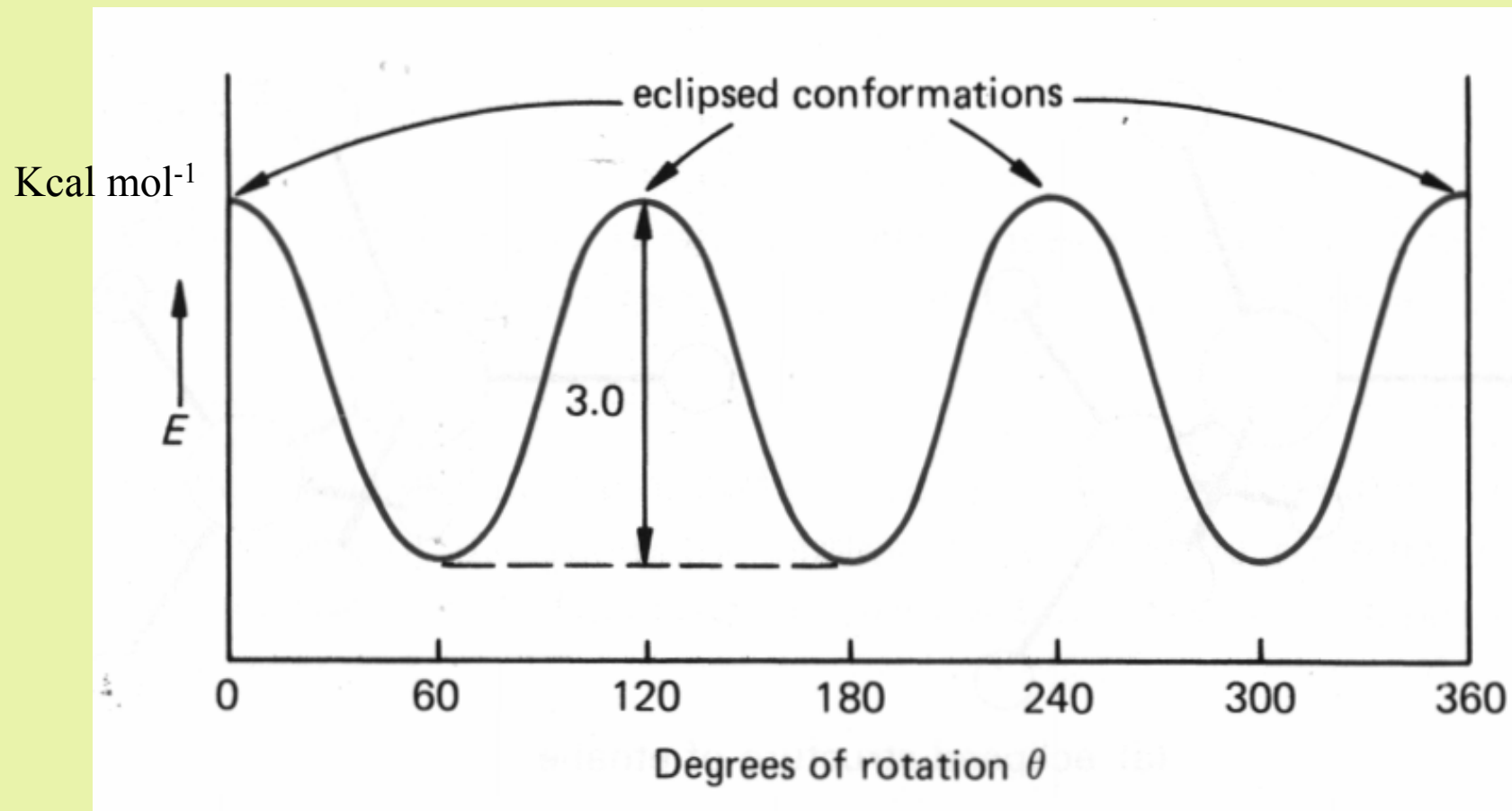




Estruturas cavalete das conformações **eclipsada** e **dispersa** do etano.

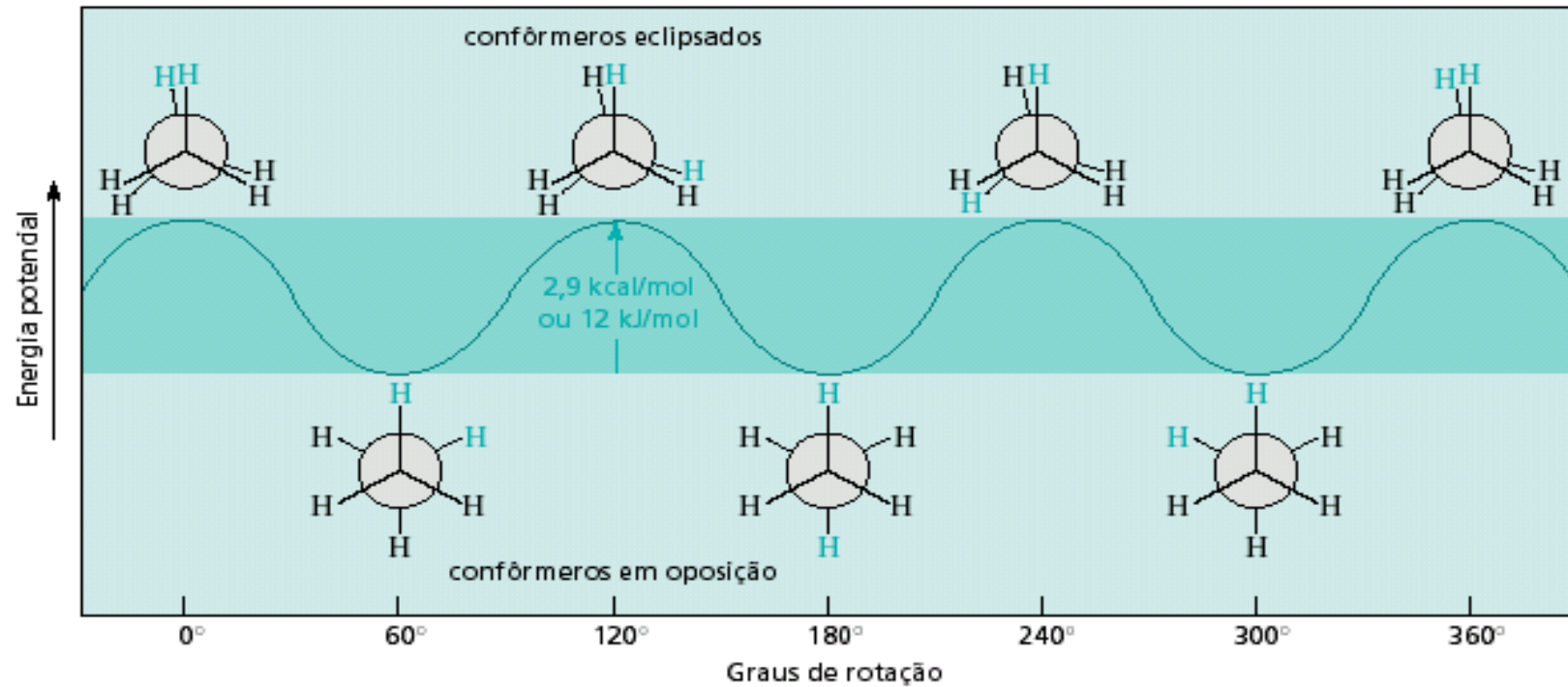


Projeções de Newmann para as conformações eclipsada e dispersa (ou estrelada) do etano.

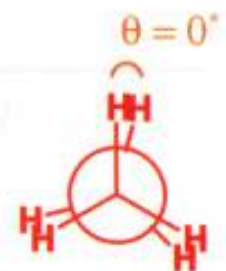
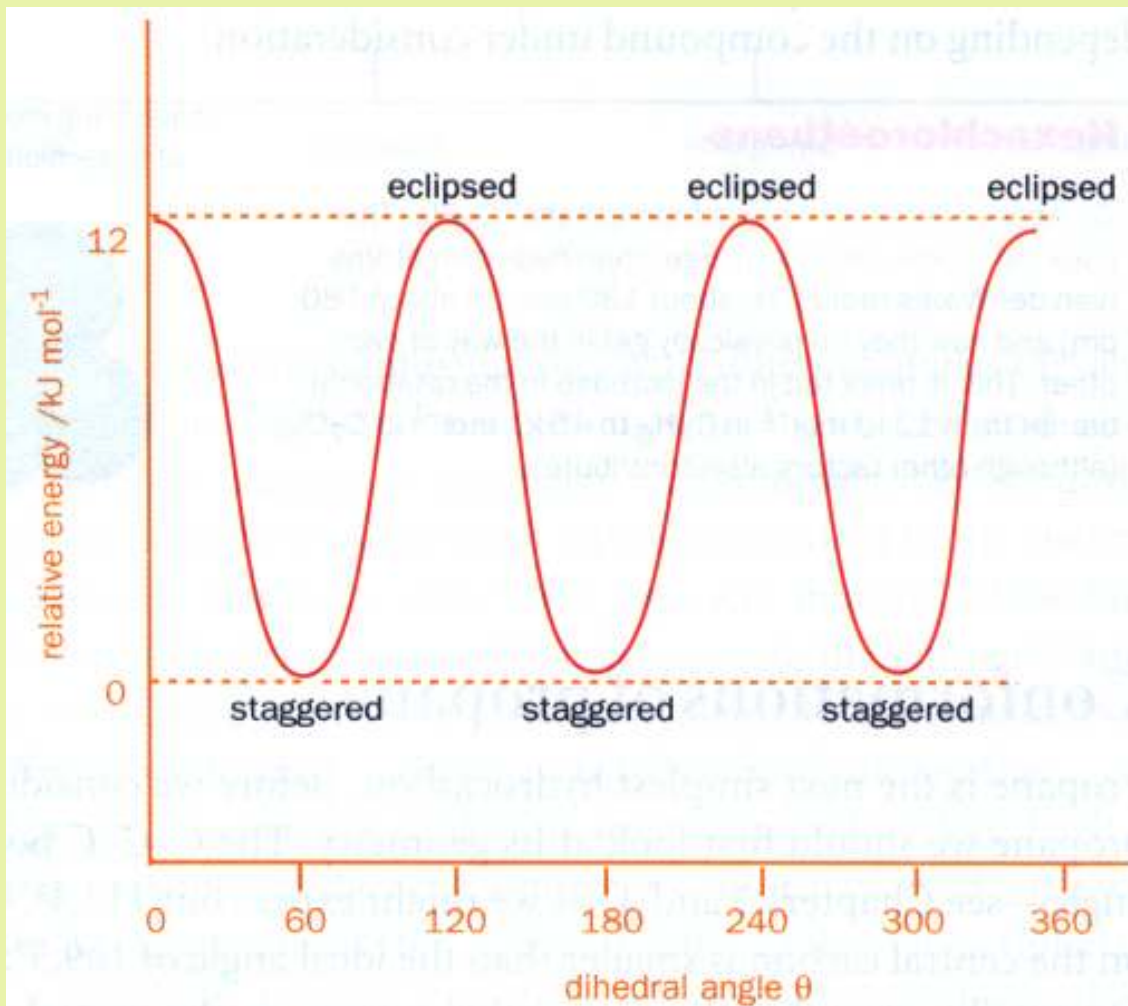


Energia potencial do etano em função do grau de rotação entorno da ligação C-C.

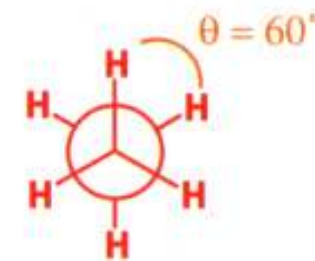
Diferentes Conformações do Etano



- Um conformero em oposição é mais estável que um conformero eclipsado.
- Tensão torsional: repulsão entre pares de elétrons ligantes.

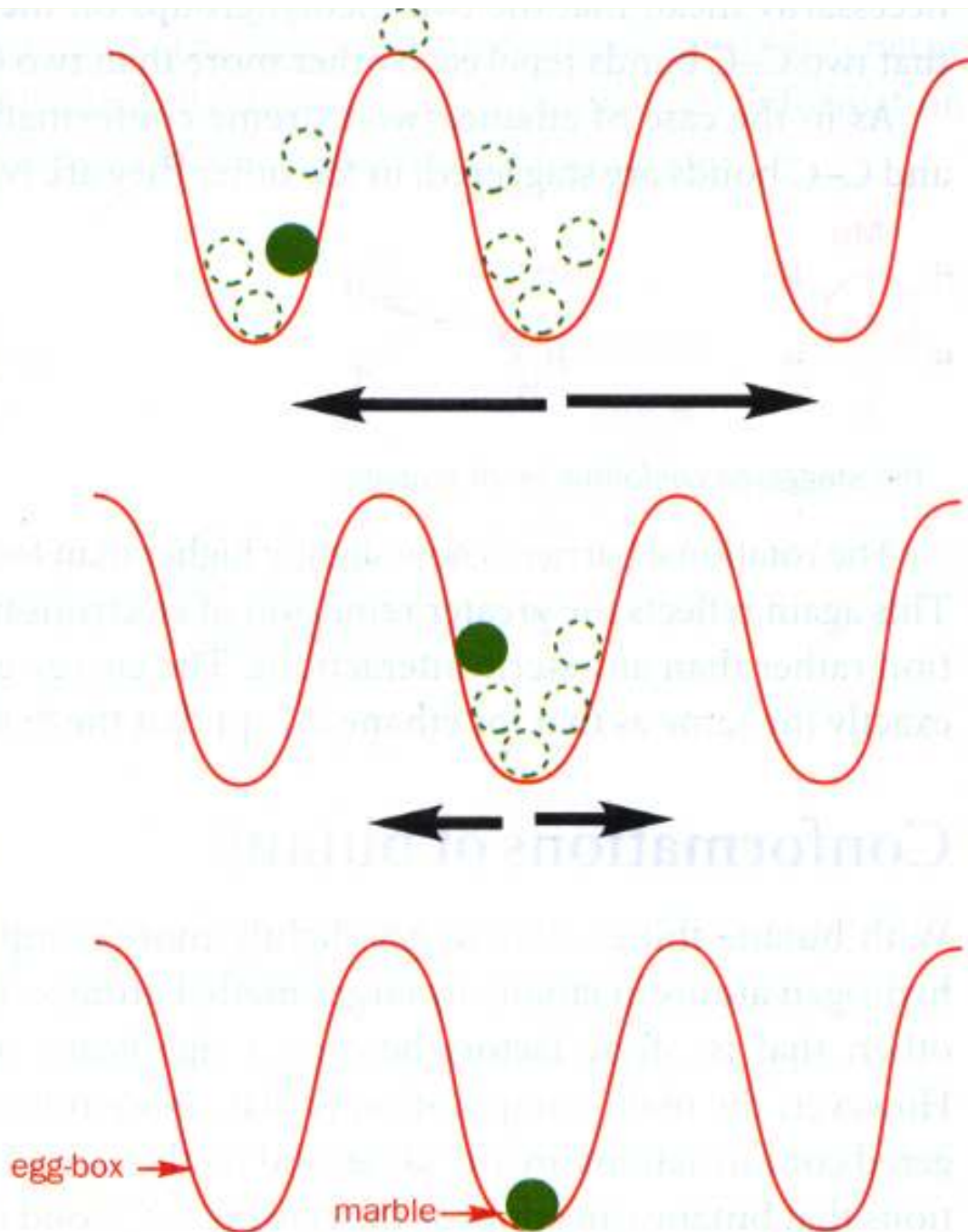


in the eclipsed conformation,
 $\theta = 0, 120, \text{ or } 240^\circ$



in the staggered conformation,
 $\theta = 60, 180, \text{ or } 300^\circ$

increasing amount of energy supplied to system

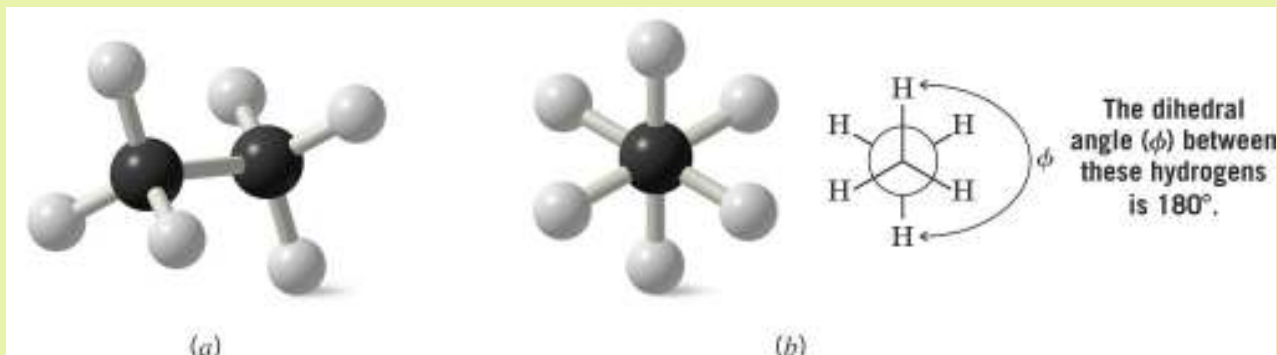


given enough energy the marble will go over the energy maximum and into a different well. You would be very surprised if the marble stuck on the ridge!

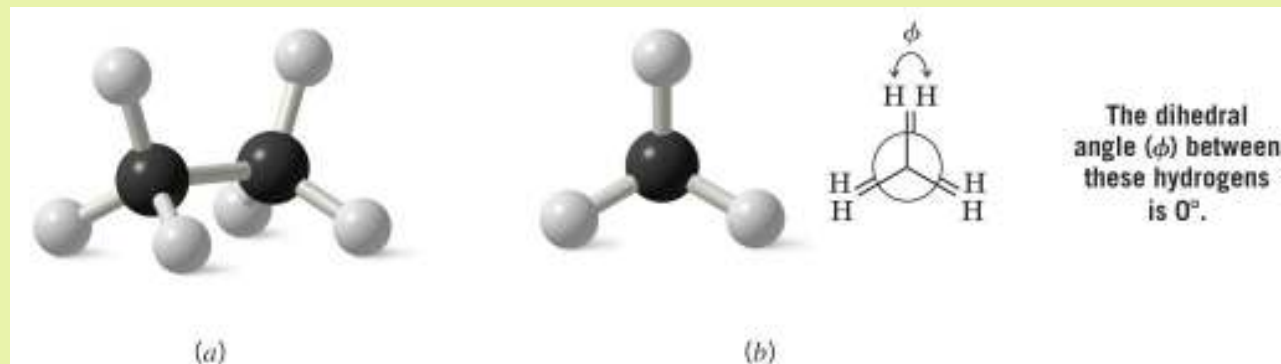
when we supply energy by rocking the box, the marble moves but still stays within the well.

with no shaking (no energy), the marble remains in the lowest energy state at the bottom of the well.

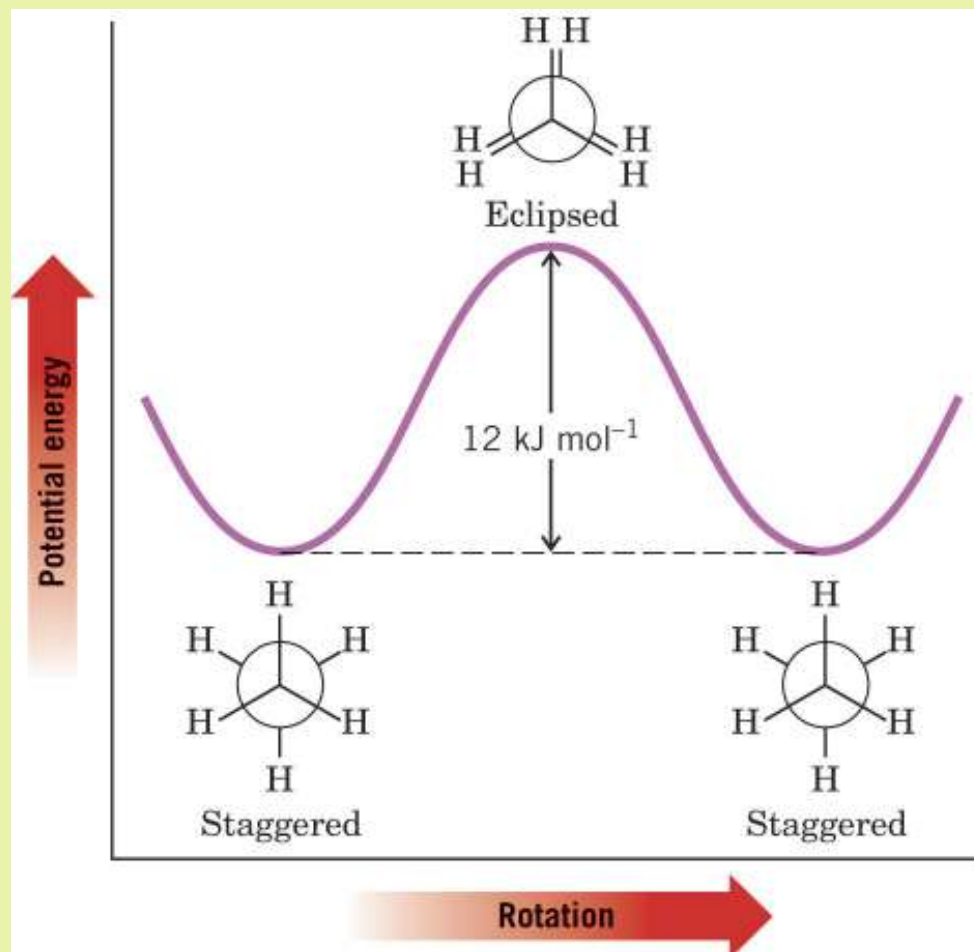
- Ligações Sigma e Rotação de Ligação
 - Etano possui rotação relativamente livre em torno da ligação carbono-carbono
 - A conformação estrelada tem ligações C-H entre os carbonos adjacentes o mais distante possível
 - O desenho da direita é chamada de projeção Newman



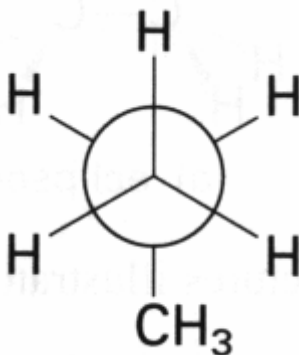
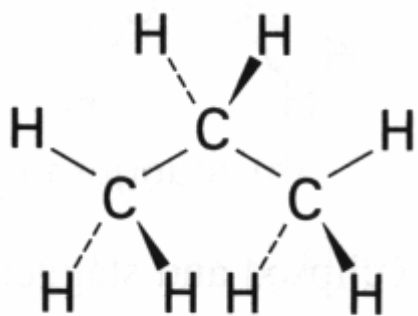
- A conformação eclipsadas tem todas as ligações C-H dos carbonos uma em cima da outra



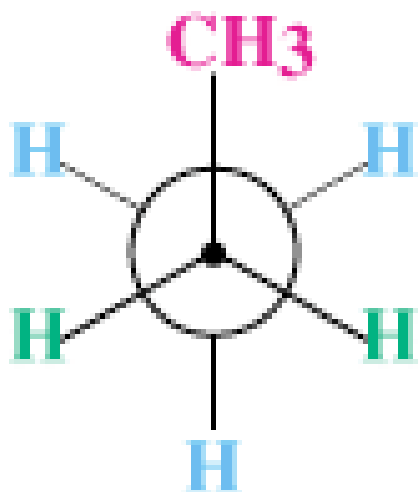
- O diagrama de energia potencial das conformações do etano mostram que a conformação estrelada é mais estável do que a eclipsada por cerca de 12 kJ mol^{-1}



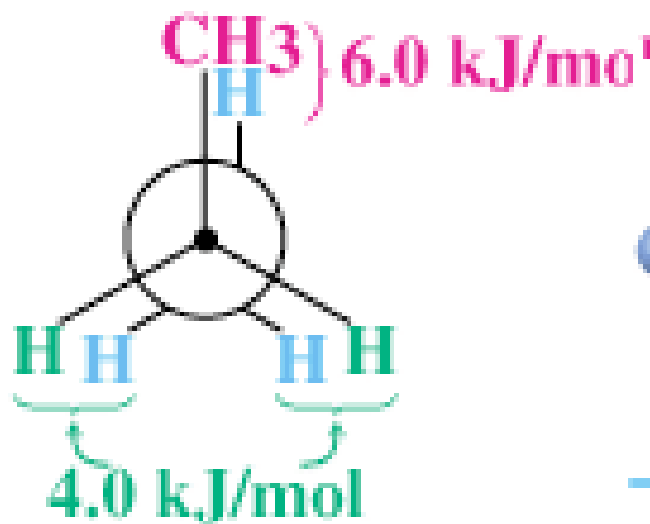
Conformações do Propano



Conformação mais estável do propano.



Staggered propane

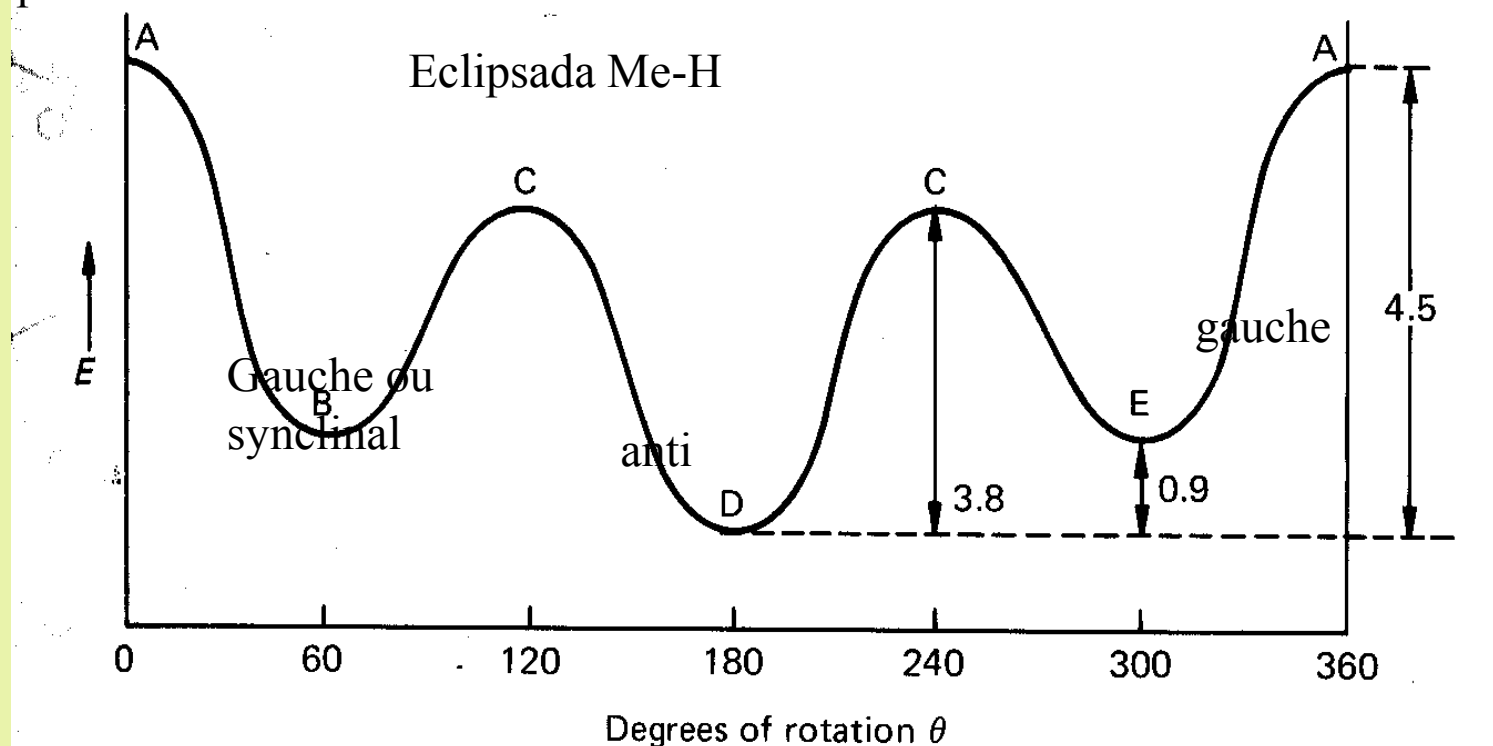


Eclipsed propane

1 caloria = 4,184 J Barreira rotacional entre as formas eclipsada e estrelada = 3,4 kcal mol⁻¹. O diagrama de energia potencial versus ângulo de rotação tem o perfil semelhante ao do etano.

Conformações do butano

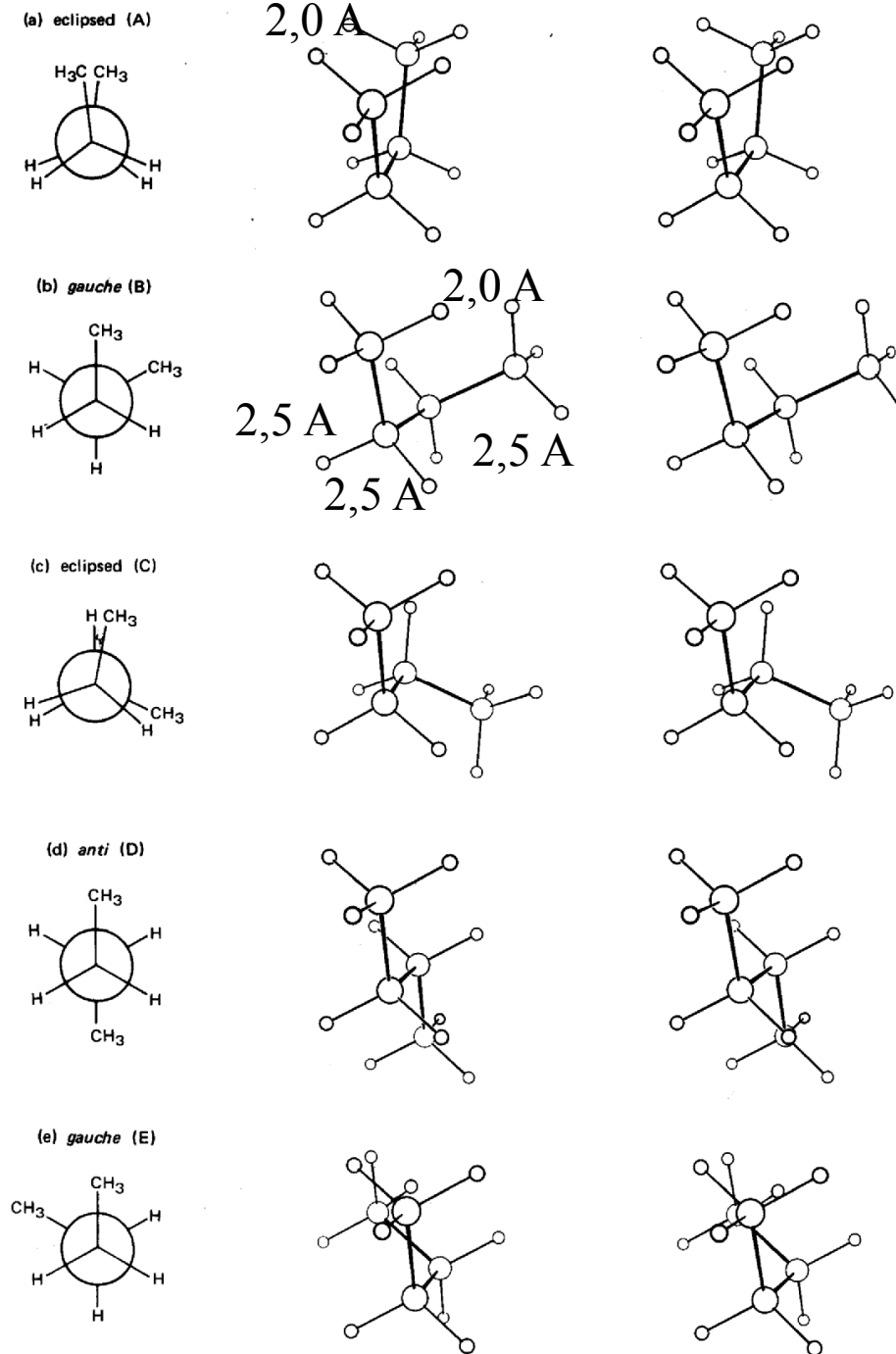
Eclipsada Me-Me

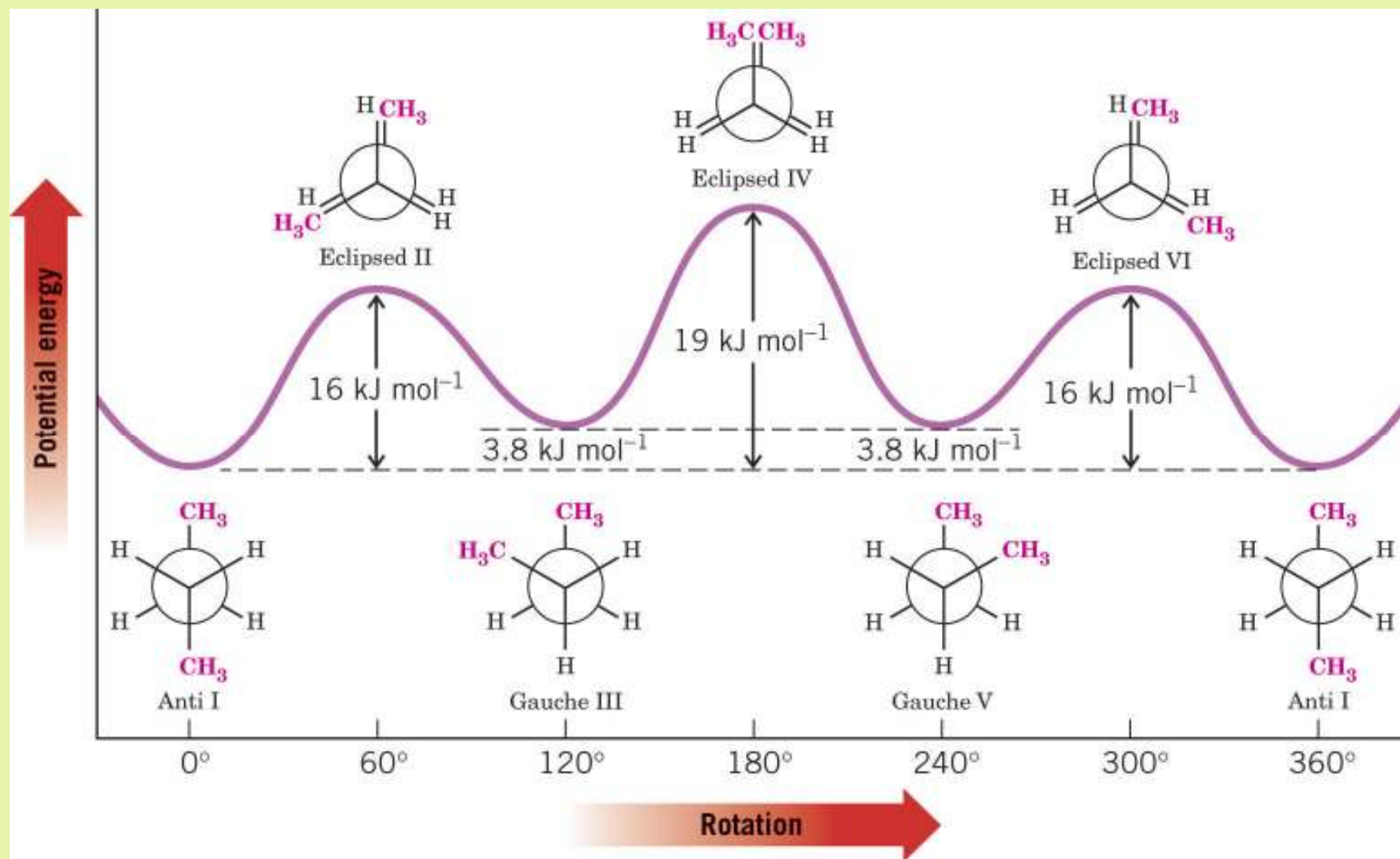


Energia potencial do **butano** em função do grau de rotação entorno da ligação C-2 – C-3.

Exercício 5.1 Usando modelos moleculares, compare as conformações gauche e anti do butano. Estime a distancia entre diferentes pares de hidrogênio. Qual par de hidrogênios estão mais próximos entre si? Compare esta separação com a do hidrogênio eclipsado no etano. Esta comparação sugere uma razão principal para a alta energia da conformação gauche?

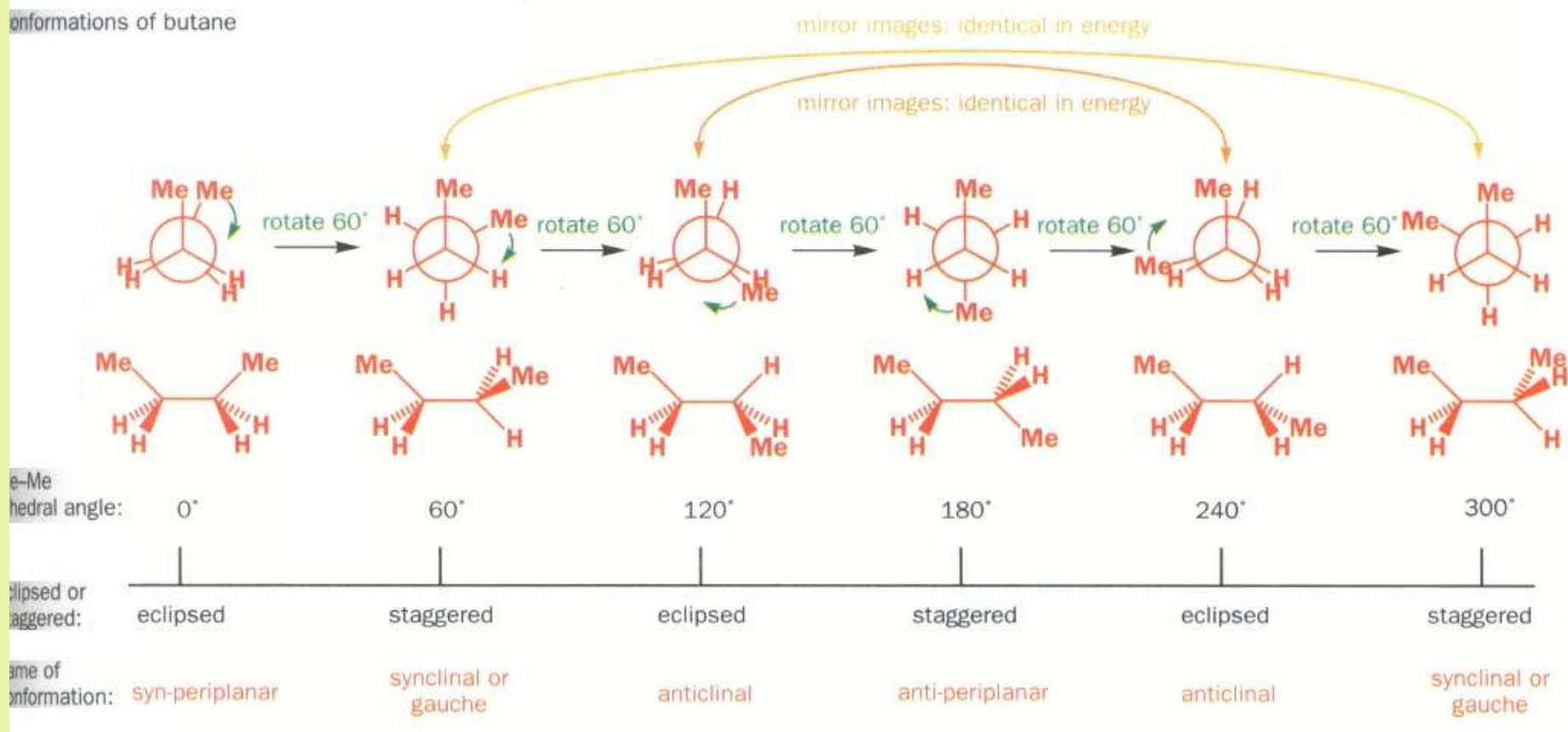
Conformações do butano



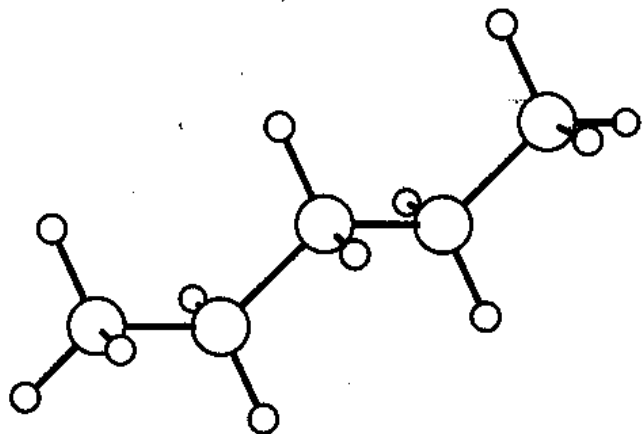


Conformações do butano

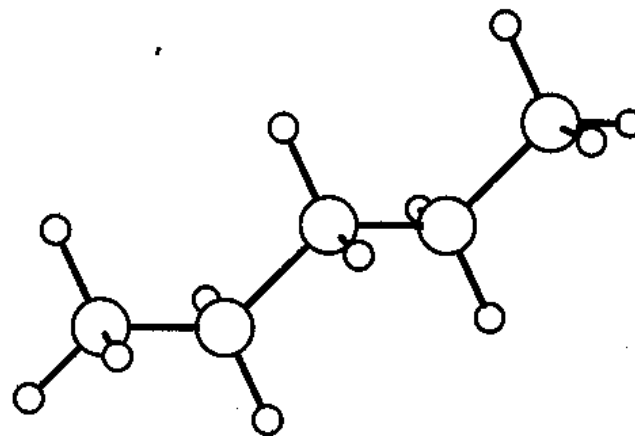
Conformations of butane



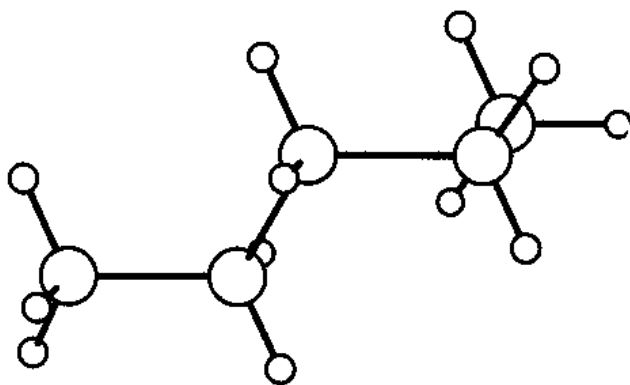
Representações espaciais para duas conformações do **pentano**. Tome como referência a ligação dos C-2 e C-3.



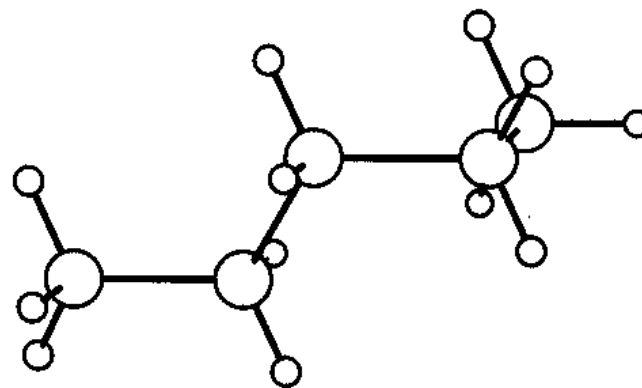
Anti-anti



(a)



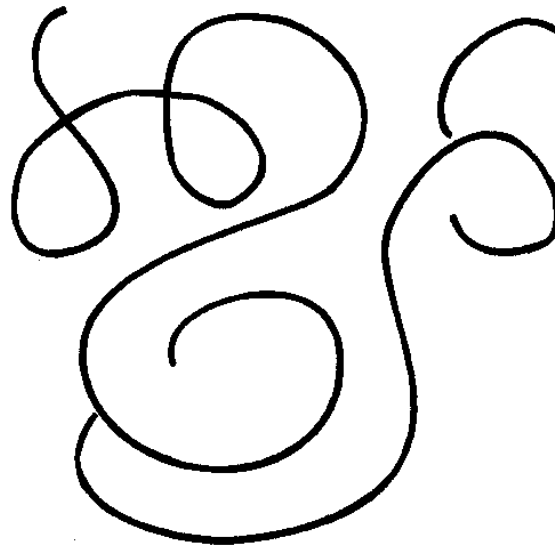
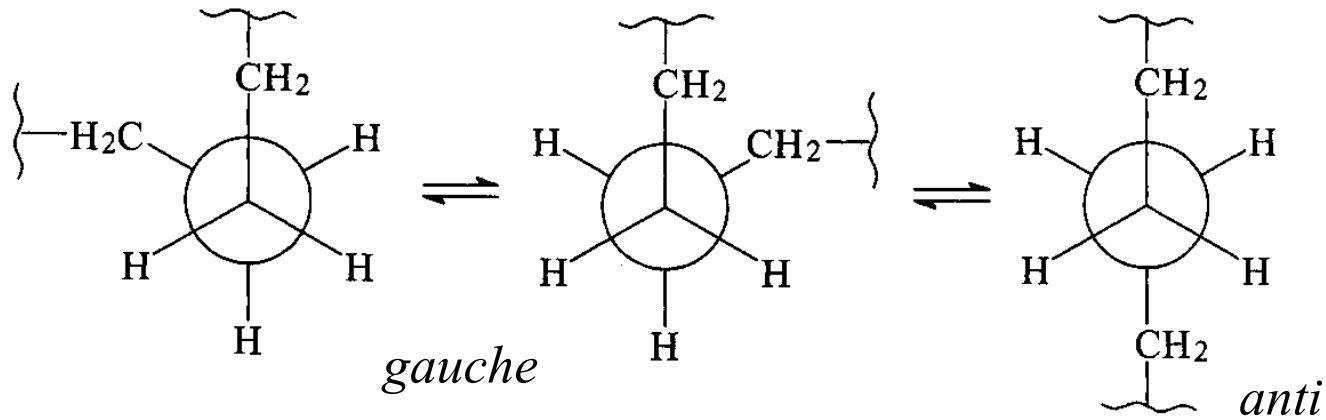
Anti-gauche



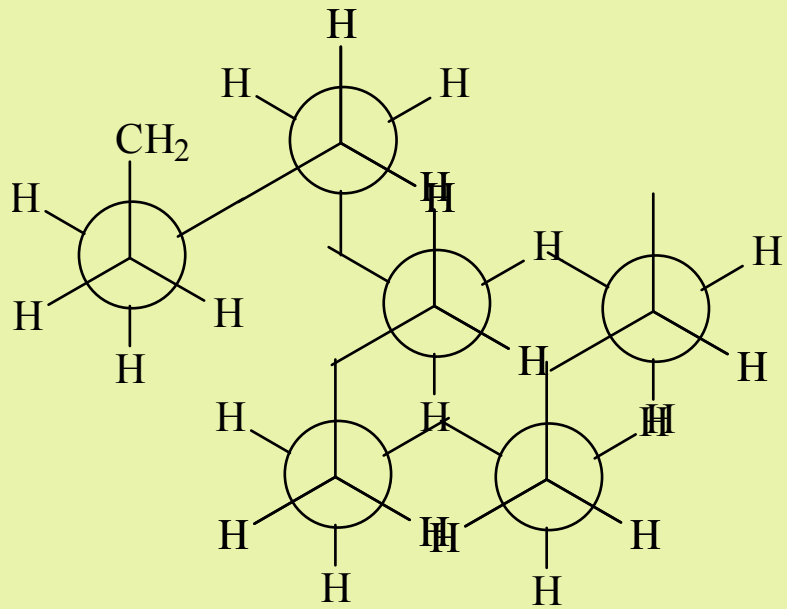
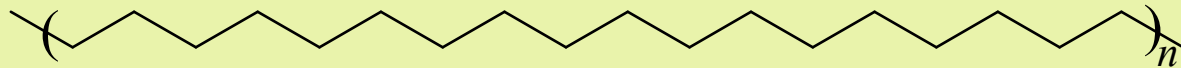
(b)

Grupos ligados entre si por uma ligação dupla não podem usualmente girar entorno daquela ligação. Cada arranjo representa uma conformação da molécula. É útil focalizar nas formas mais estável e na mais extrema. Então, etano, CH_3CH_3 , as conformações mais estáveis são as dispersas, com as ligações C-H de um grupo CH_3 posicionada entre duas das ligações C-H de outro grupo CH_3 . As conformações menos estáveis são aquelas nas quais as ligações C-H de um grupo CH_3 eclipsa as ligações C-H do segundo grupo CH_3 .

Mudanças da cadeia do polímero **polietileno** e do **polipropileno** entre espiral e estados estendidos via conformações *gauche* e *anti* ao redor de algumas poucas ligações.

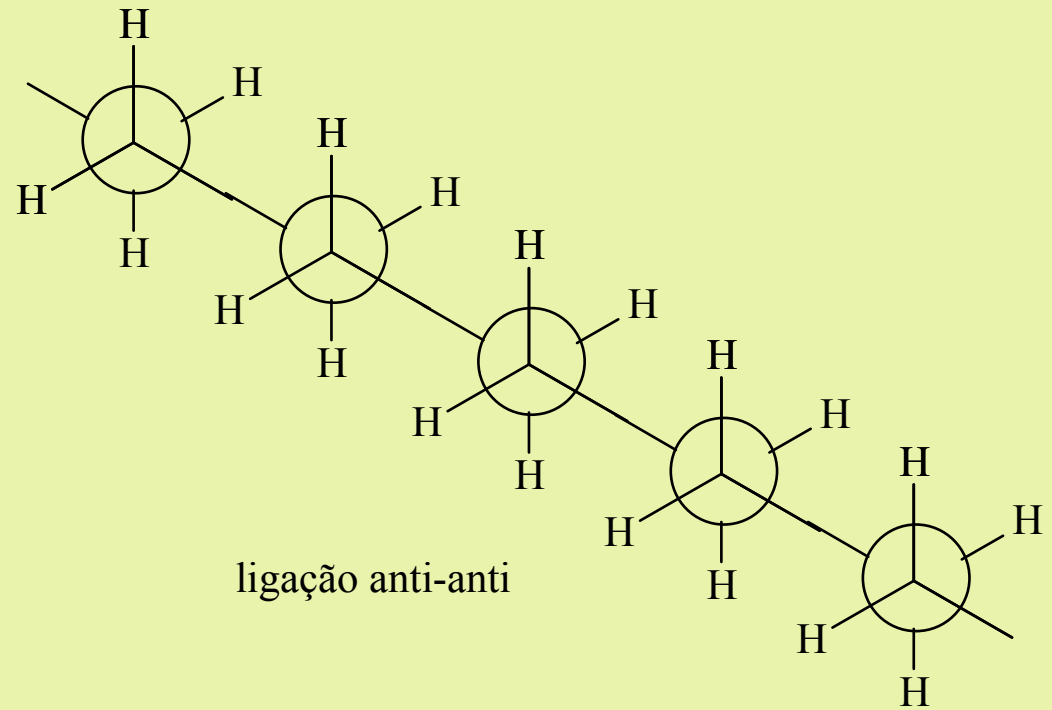


Conformações no polietileno



ligação gauche-gauche

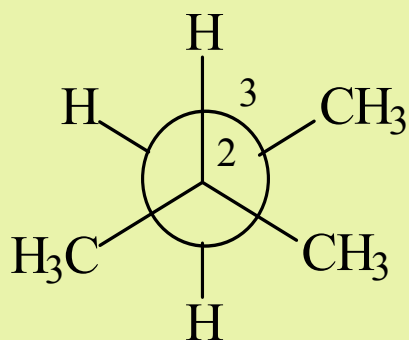
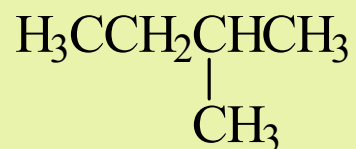
Espiralada



Forma de fita

Alcanos de cadeia ramificada

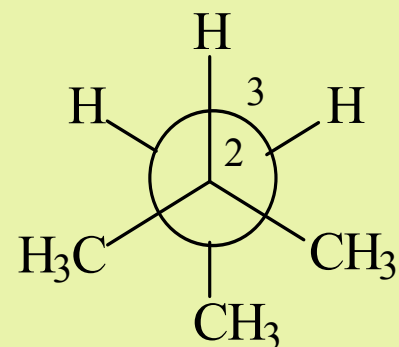
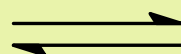
Conformações estreladas (dispersas) do **2-metilbutano**



1 interação gauche

90%

5 kcal mol⁻¹ mais estável



2 interações gauche

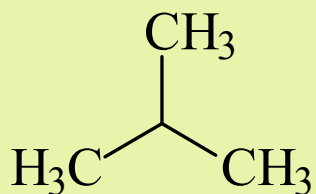
10%

Hidrocarbonetos ramificados são mais compactos do que seus isômeros lineares. Então, possuem menor superfície por unidade de massa e as interações van der Waals entre as moléculas são mais fracas. Por esta razão, hidrocarbonetos ramificados tendem a ter menores pontos de ebulição e de fusão do que seus isômeros lineares. Contudo, quando uma molécula possui simetria adequada, ela forma um retículo cristalino mais facilmente e conseqüentemente, possui um ponto de fusão mais elevado, mas um ponto de ebulição relativamente baixo. Como um exemplo, compare os pontos de fusão do pentano, 2-metilbutano e 2,2-dimetilpropano mostrados na Tabela 5.2. A rotação entorno das ligações C-C no 2,2-dimetilpropano, sempre reproduzem a mesma molécula, e possui uma menor entropia. Note que o 2-metilbutano tem um valor de entropia de fusão de + 11 eu. Um exemplo extremo é dado por 2,2,3,3-tetrametilbutano, o qual ferve apenas a poucos graus acima do seu ponto de fusão. Hidrocarbonetos que possuem um alto grau de simetria ou “semelhança com uma bola” tendem a sublimar no lugar de entrar em ebulição. Sob aquecimento eles passam diretamente do estado sólido para o estado de vapor, sem passar pelo estado líquido.

Tabela 5.2. Propriedades físicas de alguns alcanos ramificados.

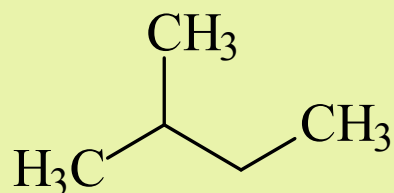
Alcano	Ponto de ebulição °C	Ponto de fusão °C	Entropia de fusão ue	Densidade d^{20}
2-metilpropano	-11,7	-159,4		0,5572
2-metilbutano	29,9	-159,9	+ 11	0,6196
2,2-dimetilpropano	9,4	-16,8	+0,3	0,5904
Butano	0,5	-138,3		0,5787
Pentano	36,1	-129,8	+14	0,5572
2-metilpentano	60,3	-153,6		0,6532
3-metilpentano	63,3			0,6644
2,2-dimetilbutano	49,7	-100,0		0,6492
2,3-dimetilbutano	58,0	-128,4		0,6616
2,2-3,3-tetrametilbutano	106,3	100,6		0,6568

butano 0,5 °C



2-metilpropano

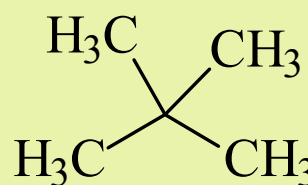
p.e. °C -11,7
(P.F.)



2-metilbutano

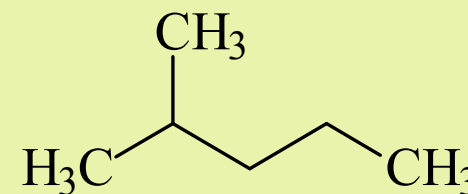
29,9
(-159,9)

pentano 36,1 °C (-129,8)



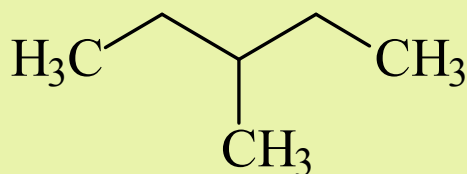
2,2-dimetilpropano

9,4
(-16,8)



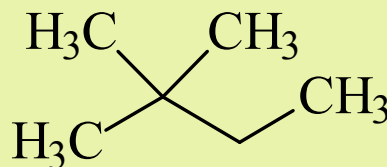
2-metilpentano

60,3



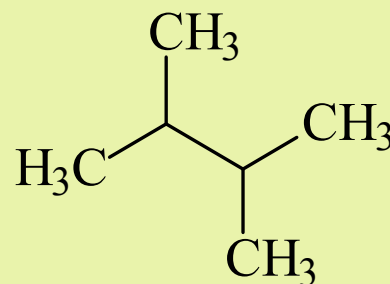
3-metilpentano

p.e. °C 63,3



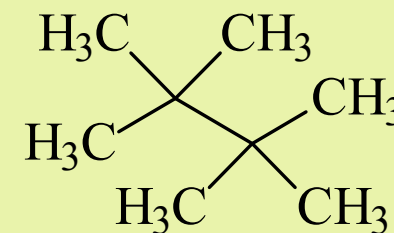
2,2-dimetilbutano

49,7



2,3-dimetilbutano

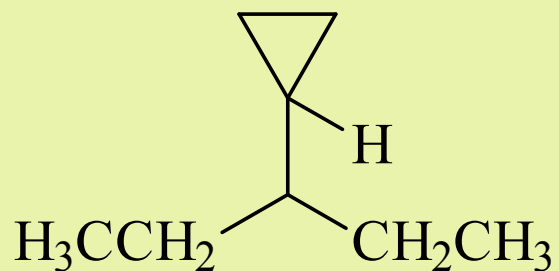
58



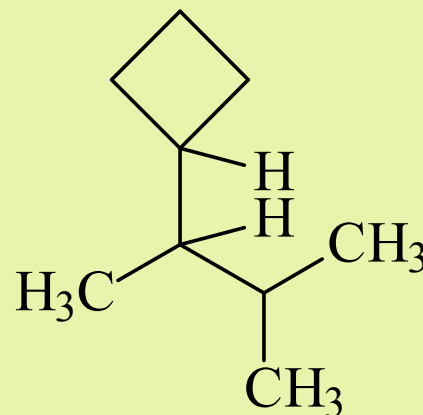
2,2,3,3-tetrametilbutano

100,3
(100,6)

Exercício 5.3 Desenhe o diagrama da energia potencial para a rotação em torno da ligação C2-C3 do 2,3-dimetilbutano.



3-ciclopropilpentano



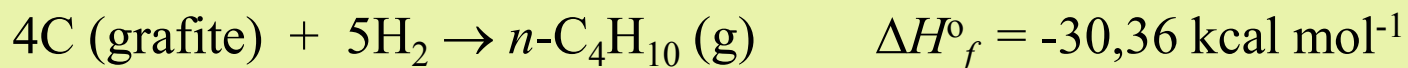
2-ciclobutil-3-metilbutano

Exercício 5.5 Usando figuras geométricas simples e estruturas de linha, represente os compostos seguintes. Compare suas estruturas com representações estruturais completas.

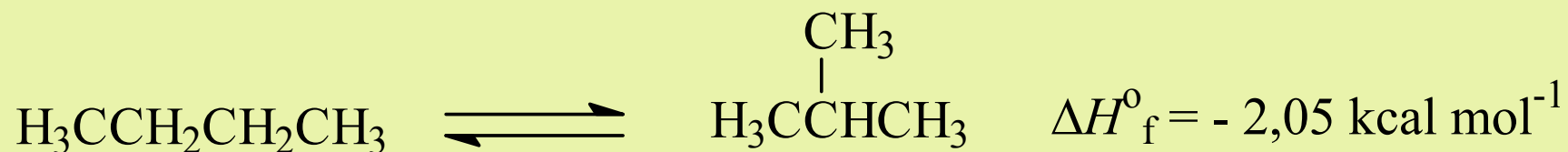
- (a) 1,1,3-trimetilcicloexano
- (b) 3-ciclopentilpentano
- (c) 1-cloro-4-clorometilcicloexano
- (d) 1,1,2,2-tetrametilciclopropano

Calor de formação

O calor de formação ΔH_f° de um composto é definido como a entalpia da reação de sua formação a partir dos elementos nos seus estados padrão para gerar o composto. O estado padrão de cada elemento é geralmente o estado mais estável daquele elemento a 25 °C e 1 atm de pressão. O estado padrão do carbono é considerado como sendo a grafite. Por definição, ΔH_f° para um elemento no seu estado padrão é zero. Assim o calor padrão de formação do butano é -30,36 kcal mol⁻¹, e o do 2-metilpropano é -32,41 kcal mol⁻¹.



A partir desses dados é possível calcular a calor envolvido no seguinte equilíbrio:



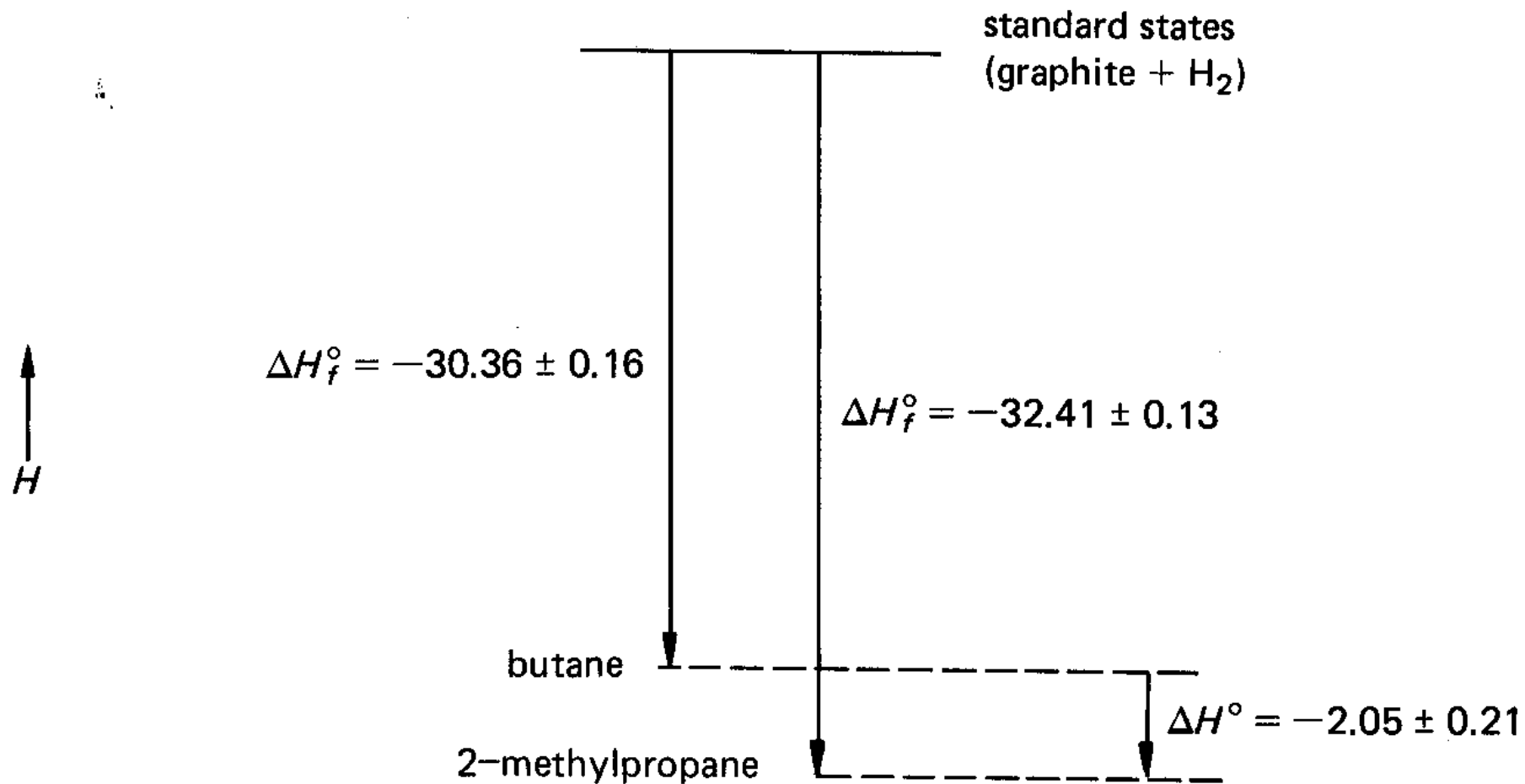


Figura 5.13. Os calores de formação do butano e 2-metilpropano, ilustrando o uso de valores de calores de formação e de entalpia para uma reação.

Tabela 5.14. Alguns calores de formação.

Composto	Calor de formação a 25 °C ΔH_f° , kcal mol ⁻¹
CH ₄	- 17,9
CH ₃ CH ₃	- 20,2
CH ₃ CH ₂ CH ₃	- 24,8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	- 30,4
(CH ₃) ₃ CH	- 32,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	- 35,1
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	- 36,9
(CH ₃) ₄ C	- 40,3
CO	- 26,4
H ₂ O (g)	- 57,8
H ₂ O (l)	- 68,3
H ₂	0
O ₂	0
C (grafite)	0

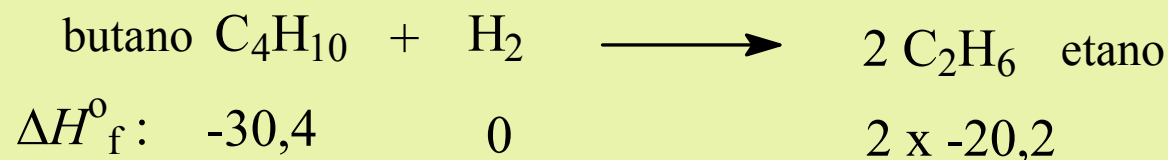
diferenças

2,3

4,6

5,6

2,0

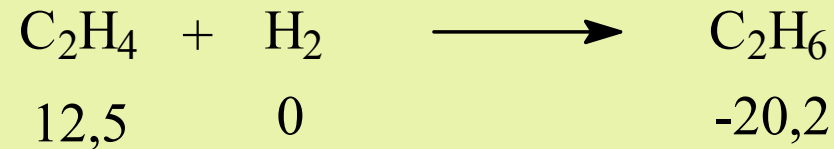


$$\Delta H^\circ = -10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Este valor negativo de ΔH_f sugere que a reação poderia acontecer no sentido da direita. Entretanto, nenhum catalisador é conhecido para efetuar esta reação à temperatura ambiente. Este exemplo ilustra a diferença entre termodinâmica e cinética. Uma dada reação pode ser favorável pela termodinâmica, mas apenas ocorrerá se uma rota com barreira de ativação suficientemente baixa possa ser encontrada.

Exercício 5.6 Usando dados de calor de formação da Tabela 5.4, construa um diagrama análogo ao da Figura 5.13 mostrando as energias relativas do pentano, 2-metilbutano e 2,2-dimetilpropano. Observe que cada nova ramificação fornece entre 2 – 3 kcal mol⁻¹ na estabilização.

A hidrogenação do etileno para etano é altamente exotérmica.



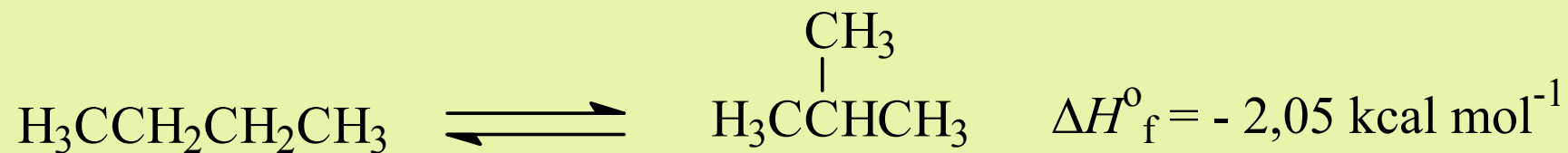
$$\Delta H^\circ = - 32,7 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Neste caso, um bom número de catalisadores é conhecido, o que torna esta reação um importante método de produção de alcanos a partir de alquenos.

Uma importante limitação no uso de calores de formação é que o equilíbrio é determinado pela *energia livre* em lugar da *entalpia*.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

O que implica que uma mudança na entropia influi grandemente na determinação da constante de equilíbrio. Por exemplo, no equilíbrio entre *n*-butano e 2-metilpropano discutido anteriormente, $\Delta H^\circ = - 2,05 \text{ kcal mol}^{-1}$, mas ΔG° é apenas $- 0,89 \text{ kcal mol}^{-1}$, correspondendo a constante de equilíbrio a 25 °C de 4,5. Uma vez que entropia é uma medida da liberdade de movimento, a grande alteração de entropia resulta de uma diferença no número de moléculas nos dois lados de um equilíbrio. A magnitude deste efeito depende do estado físico (gás, líquido, etc), massa molecular e temperatura.



$$\Delta H^\circ = -2,05 \text{ kcal mol}^{-1}$$

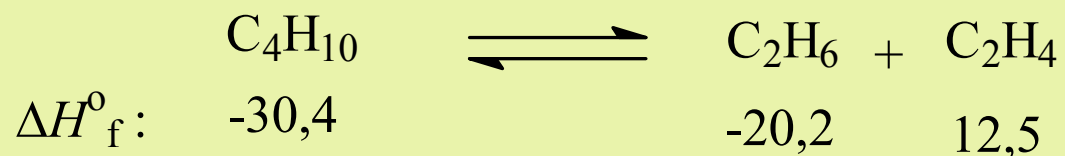
$$\Delta G^\circ = -0,89 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$K = 4,5 \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Uma limitação importante do uso de calores de formação é que o equilíbrio é calculado pela energia livre e não apenas pela entalpia. Desde que a entropia é uma medida da liberdade de movimento, a maior alteração na entropia resulta da diferença do número de moléculas em ambos lados do equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

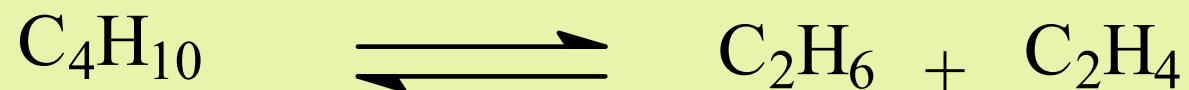
Para um gás a temperatura ambiente e pressão normal, uma diferença de uma molécula entre os dois lados de um equilíbrio (por exemplo $A = B + C$) corresponde a cerca de 30 - 40 eu, o que é equivalente a 9-12 kcal mol⁻¹ na entalpia a temperatura ambiente. Em temperaturas superiores qualquer alteração de entropia tem um efeito ainda maior. Por exemplo, a 25 °C a conversão de butano em uma molécula de etano e uma de etileno é altamente endergônica.



$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{produtos} - \text{reagentes} = -20,2 + 12,5) - \Delta H_f^\circ(\text{reagentes} = -30,4) \\
 &= + 22,6 \text{ kcal mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Delta S^\circ = + 33 \text{ eu}$$

$$\Delta G^\circ = + 12,7 \text{ kcal mol}^{-1}$$



Embora esta reação envolva uma molécula dando duas, o resultante ΔS° de 33 eu ainda confere uma mudança de energia livre positiva à temperatura ambiente: $\Delta G^\circ = + 12,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, portanto uma transformação desfavorável.

A 500 °C, embora o equilíbrio ainda é altamente endergônico em entalpia, o valor positivo na mudança entrópica dá uma $\Delta G^\circ = - 3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. O equilíbrio agora favorece os produtos. Como ainda veremos, esta reação acontece na refinação do petróleo (“craqueamento”). Entretanto, a termodinâmica destas moléculas implica que a reação seja realizada a alta temperatura, como estes simples cálculos mostram.

Exercício 5.7 Calcule o ΔH° para a reação de hidrogênio com 2-metilbutano para dar etano e propano.

Ocorrência de Alcanos

Metano. É produzido por decomposição bacteriana anaeróbica de matéria vegetal em água. Em decorrência foi inicialmente encontrado em pântanos e brejos, e em aterro sanitários, e por isso é chamado de “gás dos pântanos”. Encontra-se também na atmosfera de minas de carvão, onde é chamado de “atmosfera de fogo”(‘fire damp’), devido à natureza explosiva de mistura metano-ar. Gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos e consiste principalmente de metano e etano e pequenas quantidades de propano. Metano é também um subproduto da refinação do petróleo. Propano e butano são os maiores constituintes do gás liquefeito de petróleo (GLP).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, principalmente alcanos e cicloalcanos. Ele é resultante da decomposição de animais e vegetais que foram enterrados na crosta terrestre por longos períodos, sob a influência de altas temperaturas e pressões.

Composição do petróleo	Ponto de ebulição, °C
Gás natural (C ₁ a C ₄)	< 20
Éter de petróleo (C ₅ a C ₆)	30 – 60
Ligroina ou nafta leve (C ₇ a C ₈)	60 – 90
Gasolina comum (C ₆ a C ₁₂)	85 – 200
Querosene (C ₁₂ a C ₁₅)	200 – 300
Óleo de aquecimento (C ₁₅ a C ₁₈)	300 – 400
Óleo lubrificante, graxas, parafinas e asfalto (C ₁₆ a C ₂₄)	> 400

Cerca de 45% do petróleo é convertido a gasolina, 31% em óleo de aquecimento. E o restante nos demais produtos (Petróleo árabe).

Um problema relacionado com o petróleo é fato dele ser fóssil, e como combustível emitir altas taxas de dióxido de carbono para a atmosfera. Como contém compostos de enxofre, a queima produz também SO_2 que acaba gerando a “chuva ácida”.

Recentemente a procura por combustíveis alternativos e não fósseis, tem aumentado muito. Como alternativas temos a biomassa que é renovável e pode ser convertida em combustível, alimento e eletricidade. No Brasil, a queima do bagaço nas caldeiras das destilarias de álcool é usada para gerar eletricidade e calor. As cinzas são usadas como adubo mineral. Entretanto, entre nós o principal substituinte para a gasolina é o álcool. Nenhum outro país possui tecnologia barata para produzir uma alternativa para o etanol. O etanol gerado no Brasil pela fermentação do melaço da cana de açúcar é de fonte renovável, não é subsidiado, é barato e não possui compostos de enxofre, responsável pela chuva ácida e poluição das cidades.