

INFORME-SE SOBRE A QUÍMICA

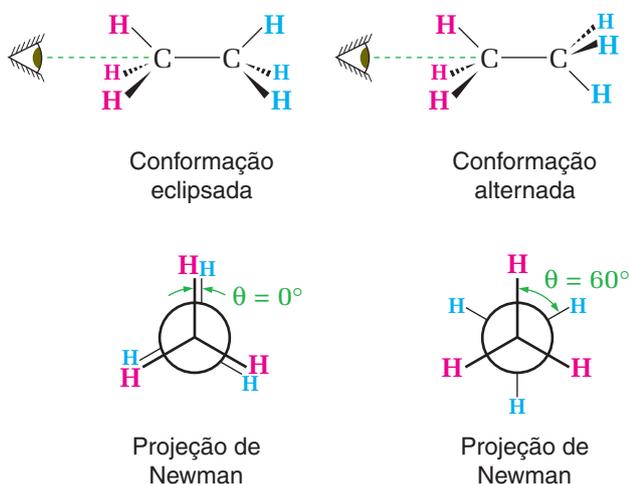
Eduardo Leite do Canto

Autor de *Química na Abordagem do Cotidiano* – Editora Saraiva

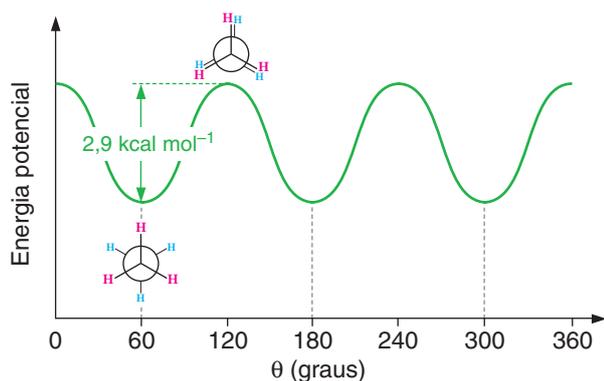
A rotação da ligação C—C no etano é muito rápida?

A estimativa da rapidez pode ser feita considerando-se um processo unimolecular.

As representações a seguir referem-se a duas **conformações** possíveis para a molécula de etano. Uma delas é a conformação **eclipsada** ou **em coincidência**. A outra é a conformação **alternada**, **em oposição** ou **em estrela**.



O ângulo formado, na projeção de Newman,* pela direção de uma ligação C—H do CH_3 frontal com a direção de uma ligação C—H do outro CH_3 é o **ângulo torcional**, θ . Considerando o intervalo $0^\circ < \theta < 360^\circ$, a conformação eclipsada ocorre com $\theta = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ ou 360° e a conformação alternada com $\theta = 60^\circ, 180^\circ$ ou 300° . Existem infinitas outras conformações, nas quais θ assume outros valores. Conforme o gráfico mostra, a conformação alternada é a mais estável (mínimos) e a eclipsada é a menos estável (máximos).



A barreira energética que separa um mínimo do outro é $2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. A 25°C , a energia das moléculas é tal que elas passam a maior parte do tempo nos mínimos. Porém, como a barreira é relativamente baixa, há muitas moléculas com energia suficiente para alcançar um ponto de máximo e, conseqüentemente, atingir o ponto de mínimo vizinho.

Então, há livre rotação ao longo da ligação C—C na molécula do etano. Mas como inferir a rapidez dessa rotação na temperatura ambiente? Para fazer isso, vamos considerar que o processo no qual uma molécula vai de $\theta = 60^\circ$ para $\theta = 180^\circ$ seja uma reação elementar unimolecular que, portanto, tem cinética de primeira ordem. Usando a Equação de Arrhenius (veja boletim nº 12) podemos estimar a constante cinética (k). A partir dela, podemos obter o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), pois, para reações de primeira ordem, $t_{1/2} = 0,693/k$.

Substituindo $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, que é um valor típico para reações unimoleculares, $E_a = 2,9 \cdot 10^3 \text{ cal mol}^{-1}$, $R = 1,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$ na equação $k = A e^{-E_a/RT}$ chegamos a $k = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Usando $t_{1/2} = 0,693/k$, obtemos $t_{1/2} = 9,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$.

Então, de uma população de moléculas de etano na conformação alternada, a 25°C , em cerca de **nove picossegundos** metade delas terá sofrido rotação! Trata-se, portanto, de um evento extremamente rápido.

* Representação criada pelo estadunidense Melvin S. Newman (1908-1993).



E isso tem a ver com...

- Cinética — v. 2, unidade G, e vu, cap. 22
- Alcanos — v. 3, unidade B, e vu, cap. 25
- Isomeria — v. 3, unidade E, e vu, cap. 28

Química na Abordagem do Cotidiano, 3 volumes.
Química na Abordagem do Cotidiano, volume único.