

Interações Intermoleculares e Estrutura de Sólidos, Líquidos e Gases

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 As interações intermoleculares têm natureza eletrostática

Vimos ao longo das últimas aulas que as ligações químicas têm um papel importante na estabilização de conjuntos de átomos, formando compostos iônicos, no caso da interação entre partículas carregadas, ou moléculas, quando átomos formam ligações covalentes entre si. Da mesma forma que átomos podem interagir entre si e formar ligações químicas, moléculas, cristais iônicos ou metálicos e outros tipos de materiais também têm formas de interação que não envolve a formação de ligações químicas. Chamamos essas formas de interação de **forças** (ou interações) **intermoleculares**.

As forças intermoleculares podem ser divididas em duas classes: de curto alcance e de longo alcance e isso é matematicamente descrito por uma função chamada de **potencial de interação**, $u(r)$:

$$u(r) \propto \frac{-1}{r^p}, \quad p > 0 \quad (1)$$

em que, se $p \leq 3$, temos interações de longo alcance e, se $p > 3$, temos interações de curto alcance, como exemplificado na Figura 1. De forma geral, podemos dizer que as forças intermoleculares

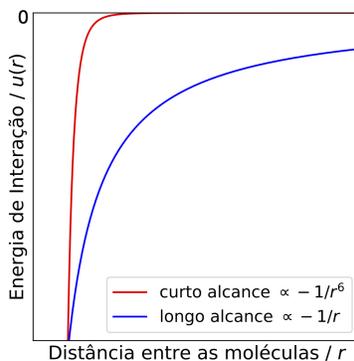


Figura 1: Dois potenciais atrativos, um de longo alcance ($u \propto -1/r$) e um de curto alcance ($u \propto -1/r^6$)

resultantes da presença de cargas ou dipolos moleculares permanentes tem o alcance maior do que as interações entre espécies não carregadas, como podemos ver na Tabela 1. Apesar das discussões sobre interações intermoleculares envolver a classificação em tipos distintos, como átomos e moléculas são constituídos de partículas carregadas – núcleos e elétrons – a natureza das forças é de natureza eletrostática.

Tabela 1: Tabela com as ordens de magnitude de interações intermoleculares comuns descritas pelo potencial de interação $u(r)$.

| Tipo de interação | $u(500 \text{ pm})$ | Forma |
|------------------------|-----------------------------|---------|
| Íon-íon | 16 kJ mol^{-1} | $1/r$ |
| Íon-dipolo | 1 kJ mol^{-1} | $1/r^2$ |
| Dipolo-dipolo | 0.12 kJ mol^{-1} | $1/r^3$ |
| Dipolo-dipolo induzido | $0.003 \text{ kJ mol}^{-1}$ | $1/r^6$ |

1.1 Interações entre cargas e dipolos permanentes

Cátions e ânions são espécies carregadas e interagem entre si segundo a lei de Coulomb

$$u(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}, \quad (2)$$

em que as cargas são representadas por Q_1 e Q_2 . São as interações intermoleculares mais fortes que podem ocorrer, como pode ser verificado na Tabela 1: duas cargas de sinais opostos se atraem ($u(r) < 0$) e duas cargas de mesmo sinal se repelem $u(r) > 0$. As chamadas “pontes salinas,” por exemplo, são feitas de grupos de cargas opostas que se atraem e conferem uma estabilidade extra ao material em que estão. Íons também interagem com dipolos permanentes devido a presença de pequenas cargas permanentes nas extremidades de cada dipolo. Uma interação entre íon e dipolo

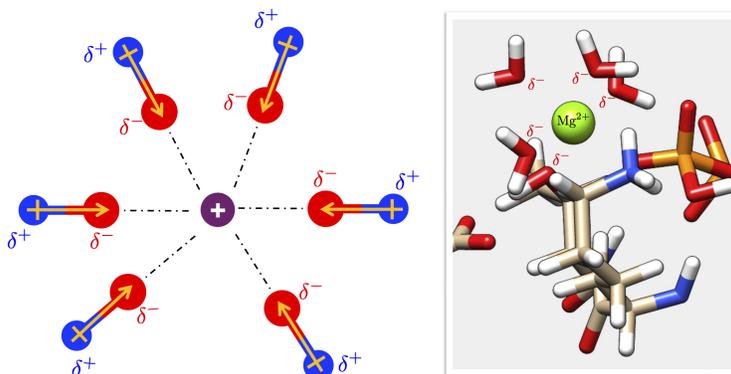


Figura 2: Ilustração da interação íon-dipolo à esquerda e interação entre moléculas de água e o cátion Mg^{2+} em um sítio de ligação de uma proteína, à direita. Átomos de oxigênio estão representados em vermelho; hidrogênio em branco; nitrogênio em azul; carbono em bege; fósforo em laranja.

também é uma interação de longo alcance:

$$u(r) \propto \frac{-|Q|\mu}{r^2}, \quad (3)$$

em que $|Q|$ é o valor absoluto da carga do íon e μ o valor do dipolo permanente.

Outro tipo de interação muito importante é a interação entre dipolos permanentes. As extremidades carregadas atraem cargas de sinal oposto e repelem cargas de sinal igual. Em geral, as interações são formadas de forma a cancelar os dipolos existentes. A interação entre dipolos permanentes é mais fraca que as duas já mencionadas porque as cargas parciais que geram os dipolos permanentes

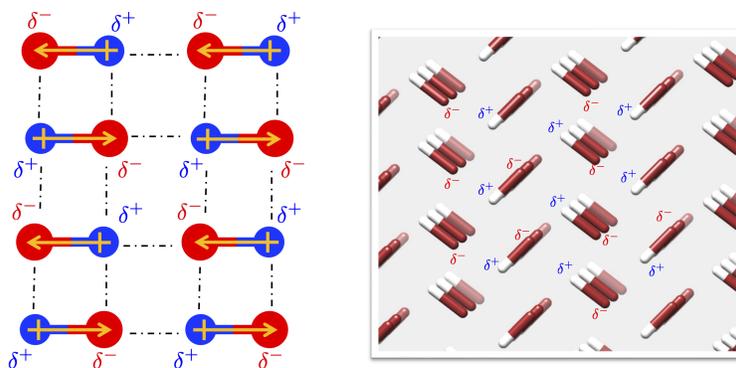


Figura 3: Ilustração de interações do tipo dipolo-dipolo à esquerda e o cristal de HBr à direita. Átomos de bromo estão representados em roxo e átomos de hidrogênio em branco.

não são de grande magnitude. Além disso, é um tipo de interação que depende da orientação dos vetores ($f(\theta)$):

$$u(r) \propto \frac{-\mu_1\mu_2}{r^3} f(\theta), \quad (4)$$

em que μ_1 e μ_2 são os dipolos das moléculas interagentes, r é a distância entre os centros dos dipolos.

1.2 Interações com dipolos induzidos

Não é necessário ser uma espécie carregada para interagir por meios eletrostáticos pois os elétrons de um átomo ou uma molécula podem ter sua distribuição espacial afetada por um campo elétrico de um íon ou um dipolo permanente. Essa alteração na distribuição espacial de elétrons gera dipolos induzidos que, apesar de mais fracos que as interações com cargas ou dipolos permanentes, ainda permitem que substâncias de polaridades diferentes sejam miscíveis em algum grau. Mesmo na

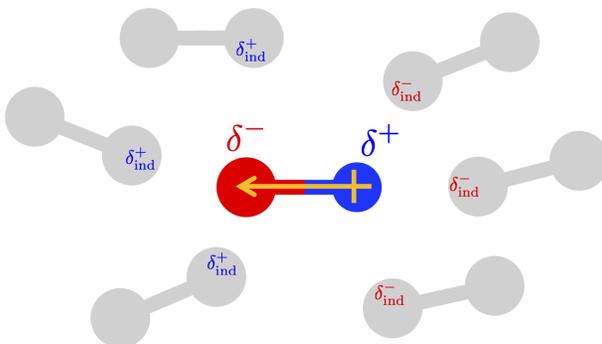


Figura 4: Ilustração de interações do tipo dipolo-dipolo induzido.

ausência de cargas e dipolos, o movimento microscópico das moléculas pode causar o surgimento de dipolos induzidos instantâneos que geram interações coesivas entre as moléculas. Esse tipo de interação é ubíquo a todas as espécies químicas, sejam elas polares ou apolares. As interações atrativas entre dipolos induzidos e flutuantes é conhecida como **forças de dispersão de London** e são decorrentes de efeitos quânticos. As interações de atração e repulsão são coletivamente chamadas de forças de van der Waals.

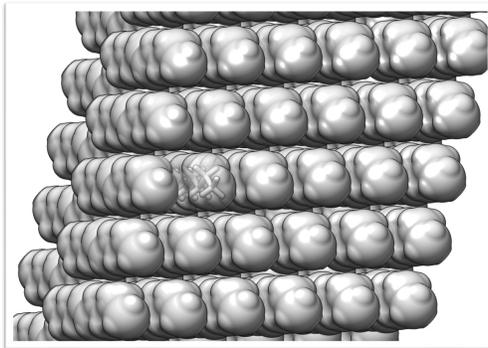


Figura 5: Cristal de n-decano, uma substância apolar. As moléculas se mantêm coesas devido a forças de interação entre dipolos induzidos.

1.2.1 Polarizabilidade

A intensidade das interações entre dipolos induzidos está relacionada à polarizabilidade da espécie química em questão. Por polarizabilidade, chamamos a capacidade do íon ou da molécula de ter sua nuvem eletrônica deformada por um campo elétrico. Fisicamente essa propriedade é descrita por:

$$\mu_{\text{induzido}} = \alpha \mathcal{E}, \quad (5)$$

em que μ_{induzido} é o dipolo induzido, \mathcal{E} é o campo elétrico indutor e α é a polarizabilidade da espécie em questão. A força das interações de dispersão é diretamente proporcional à polarizabilidade; quanto mais polarizável a molécula mais intensa será a interação feita, o que contribui diretamente para propriedades físicas como o ponto de fusão e o ponto de ebulição. Isso é normalmente descrito como uma dependência da massa molecular, mas na realidade se trata de uma questão eletrônica: quanto mais elétrons, maior é a capacidade de distorção da nuvem eletrônica por influência externa.

A polarizabilidade também afeta as forças de dispersão mediante o formato das moléculas afetadas. Moléculas alongadas (com maior superfície de contato), moléculas com elétrons deslocalizados ou ligações duplas ou triplas são mais polarizáveis do que moléculas pequenas ou muito ramificadas. O n-decano (Figura 5) é um exemplo de molécula cujo formato alongado permite maior interação entre superfícies e aumenta as interações de dispersão. Além disso, quanto maior for a capacidade dos elétrons se deslocarem pela molécula – como em sistemas conjugados e aromáticos – mais polarizável ela será.

1.3 Ligações de hidrogênio

Quando átomos de hidrogênio estão ligados a átomos eletronegativos pequenos – F, O e N – a ligação é polar e espera-se que faça interações típicas de dipolos permanentes, o que de fato faz. Entretanto, se o substrato também contém átomos de F, O ou N, forma-se um tipo diferente de interação intermolecular, as **ligações de hidrogênio**. Ao contrário das interações de dipolo induzido, que podem ser mais fortes ou mais fracas a depender da massa molecular (i.e., da polarizabilidade) ou das demais forças de interação fora as interações entre espécies iônicas, as ligações de hidrogênio são consistentemente fortes, da ordem de 10 kJ mol^{-1} .

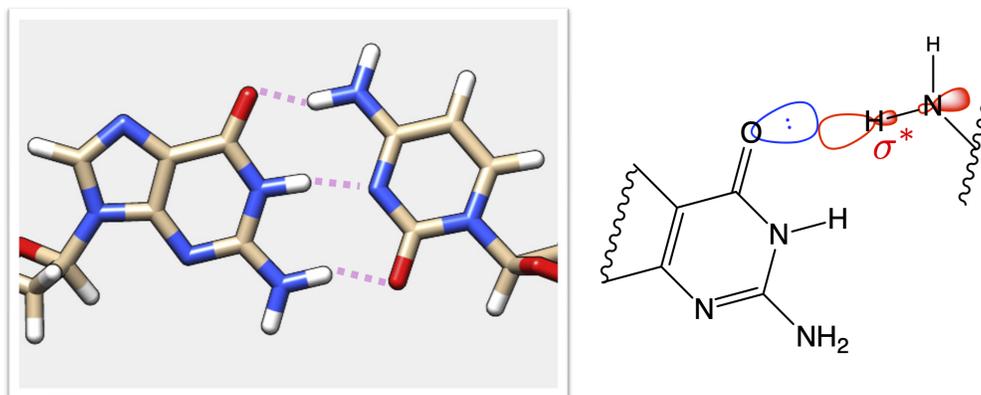


Figura 6: Ligações de hidrogênio entre duas bases nitrogenadas componentes do DNA. À esquerda, átomos de oxigênio estão representados em vermelho; hidrogênio em branco; nitrogênio em azul; carbono em bege. À direita temos a interação entre o par de elétrons isolado do oxigênio com o orbital σ^* da ligação H–N, fenômeno relacionado à direcionalidade das ligações de hidrogênio.

O principal responsável pela singularidade desse tipo de interação é o seu caráter direcional, como evidenciado na Figura 6. Isso se deve a interação entre o orbital preenchido com elétrons não ligantes sobre o átomo eletronegativo (oxigênio, no caso da Figura 6) e o orbital σ^* da ligação H–X (H–N, na Figura 6). Essa interação causa um abaixamento na energia dos elétrons não ligantes que não difere muito da formação de orbitais moleculares e estabiliza o sistema em que a ligação é formada.

2 Exercícios de Fixação

1. O quê explica a variação dos pontos de ebulição dos compostos de hidrogênio mostrados na Figura 7 dentro dos grupos 14, 15, 16 e 17 da tabela periódica?

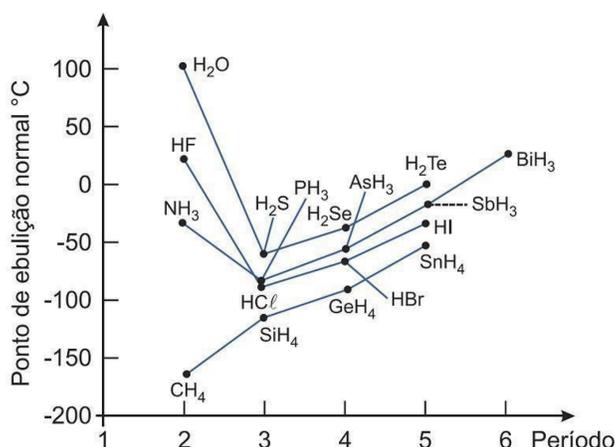


Figura 7: Variação dos pontos de ebulição de compostos de hidrogênio dentro das famílias 14, 15, 16 e 17 da tabela periódica.

2. O quê explica a variação dos pontos de ebulição (T_e) dos hidrocarbonetos representados na tabela abaixo?

| | $T_e / ^\circ C$ |
|--------------------------------|------------------|
| CH ₄ | -161 |
| C ₂ H ₆ | -87 |
| C ₃ H ₈ | -42 |
| C ₄ H ₁₀ | -0.5 |
| C ₅ H ₁₂ | 36 |
| C ₆ H ₁₄ | 69 |

3. Pesquise as estruturas das moléculas a seguir e discorra sobre a diferença dos pontos de ebulição.

(i) n-pentano ($T_e = 36.0\ ^\circ C$) e neopentano ($T_e = 9.5\ ^\circ C$);

(ii) etileno ($T_e = -103.7\ ^\circ C$) e acetileno ($T_e = -84\ ^\circ C$).