

Fases condensadas, Interações Intermoleculares e Ligações Químicas

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Átomos se conectam por meio de ligações químicas.

Até nesse ponto do curso, estivemos interessados em gases ideais, sistemas formados por partículas que não interagem entre si. Apesar de ser uma boa aproximação, o modelo dos gases ideais negligencia a importância das interações que átomos e moléculas fazem entre si, principalmente as forças intermoleculares que discutiremos na próxima seção. O princípio físico por trás dessas interações é o princípio da minimização da energia: ao interagirem, as partículas (sejam elas átomos ou moléculas) se estabilizam e a variação da energia pode ser inferida por calorimetria.

Vimos na aula passada que ligações químicas são bem representadas por um oscilador harmônico quando próximas de seu comprimento de equilíbrio. Na realidade, o oscilador harmônico não representa bem o potencial de ligação química por duas razões que podem ser entendidas na Fig. (1):

1. o oscilador harmônico não descreve a quebra da ligação química;
2. o oscilador harmônico não descreve a repulsão nuclear à medida que os núcleos se aproximam muito.

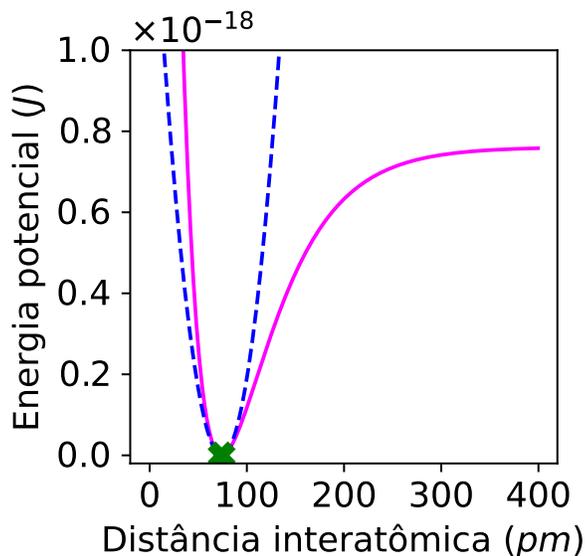


Figura 1: Energias potenciais da ligação química de uma molécula de H_2 (em magenta, contínuo) e do modelo baseado no oscilador harmônico (azul, em traços).

Observe que a energia potencial da ligação tende a zero quando o comprimento tende a infinito e tende a infinito quando a distância interatômica tende a zero. O potencial harmônico, que tem formato parabólico, não consegue modelar ligações químicas em situações muito distantes do equilíbrio. Se os átomos formassem ligações segundo o potencial harmônico, não haveria quebra de ligações nunca.

Em uma ligação química, a diferença de energia entre o estado vibracional de energia mais baixa e o ponto de quebra homolítica da ligação covalente é chamada de energia de dissociação (D_0), que está relacionada às energias de ligação tabeladas em livros de termodinâmica. As energias (ou entalpias) de ligação são as quantidades de energia necessária para quebrar 1 mol de ligações do tipo de interesse. São energias da ordem de 10^3 kJ mol^{-1} , implicando que a formação de ligações covalentes estabilizam bastante o sistema. Quando essas ligações se quebram e formam outras novas, fenômeno é dramático o suficiente para ser estudado à parte como reações químicas.

A energia liberada ou absorvida durante a quebra e formação de ligações em uma reação química pode ser medida indiretamente por calorimetria. A variação de temperatura é proporcional à energia liberada ou absorvida no processo. Seja a reação:



A variação de energia será igual à:

$$\Delta_r U = \sum_j^{\text{produtos}} U_j - \sum_i^{\text{reagentes}} U_i. \quad (2)$$

$\Delta_r U$ causa uma variação na temperatura que pode ser lida por calorimetria:

$$\Delta_r U = q \approx C^{\text{calorímetro}} \Delta T \quad (3)$$

onde q é o calor transferido para o calorímetro e $C^{\text{calorímetro}}$ é a sua capacidade calorífica. O mesmo vale para reações que ocorrem sob pressão constante, onde a leitura da diferença de temperatura permite a inferência da entalpia de reação, $\Delta_r H$. Apesar de bastante importantes, reações químicas são apenas um pedaço da Termodinâmica Química. O estudo de interações mais fracas, as ligações intermoleculares, trás diversas nuances importantes para o curso.

2 Moléculas se repelem quando próximas e se atraem quando distantes.

De forma geral, a ligação ou interação entre duas partículas é descrita por um potencial de par $u(r)$, a energia como função da separação r entre as duas partículas. Interações intermoleculares podem ser divididas em duas classes: de curto alcance e de longo alcance:

$$u(r) \propto \frac{1}{r^p}, \quad p > 0 \quad (4)$$

onde se $p \leq 3$ temos interações de longo alcance e se $p > 3$, temos interações de curto alcance (Fig (2)). Interações coulômbicas, i. e., interação entre cargas puntiformes, são interações de longo alcance:

$$u(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r}. \quad (5)$$

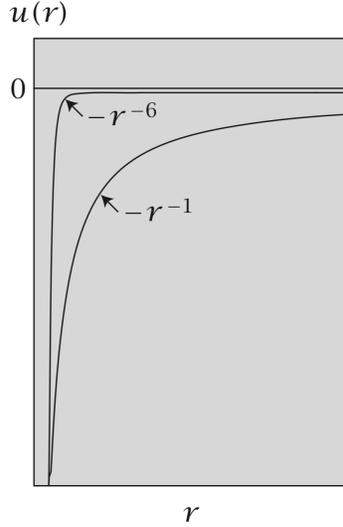


Figura 2: Dois potenciais atrativos, um de longo alcance ($u \propto -1/r$) e um de curto alcance ($u \propto -1/r^6$).

O potencial atrativo entre moléculas não-carregadas é normalmente modelado por um potencial de curto alcance:

$$u(r) = -\frac{A}{r^6}, \quad (6)$$

onde A é uma constante apropriada para o problema. A repulsão entre essas espécies costuma ser modelada por outro potencial de curto alcance:

$$u(r) = \frac{A}{r^{12}}, \quad (7)$$

sendo bastante usual vê-los juntos em uma expressão conhecida como **potenciais de Lennard-Jones**:

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\frac{\sigma}{r^{12}} - \frac{\sigma}{r^6} \right] \quad (8)$$

Potenciais de Lennard-Jones são usados para descrever forças de dispersão de London.

Como moléculas são formadas por núcleos e elétrons, todo tipo de interação intermolecular se deve a interações eletrostáticas. O potencial elétrico gerado por uma molécula é dado por:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \frac{\rho(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (9)$$

uma integral descrevendo a interação de uma densidade de carga molecular $\rho(\mathbf{r}')$ dispersa por todo o espaço V' interagindo com uma carga em \mathbf{r} . Como a Eq. (7) nem sempre pode ser calculada analiticamente, usamos a chamada expansão multipolar para descrever os diversos termos do potencial:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{(2)}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{(4)}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{(8)}(\mathbf{r}) + \dots \quad (10)$$

onde $\mathcal{V}^{(1)}(\mathbf{r})$ é o potencial produzido por um “monopolo” (carga pontual), $\mathcal{V}^{(2)}(\mathbf{r})$ é o potencial produzido por um dipolo, $\mathcal{V}^{(4)}(\mathbf{r})$ é o potencial produzido por um quadrupolo, $\mathcal{V}^{(8)}(\mathbf{r})$ é o potencial produzido por um octupolo etc. Essa decomposição do potencial eletrostático gerado por uma

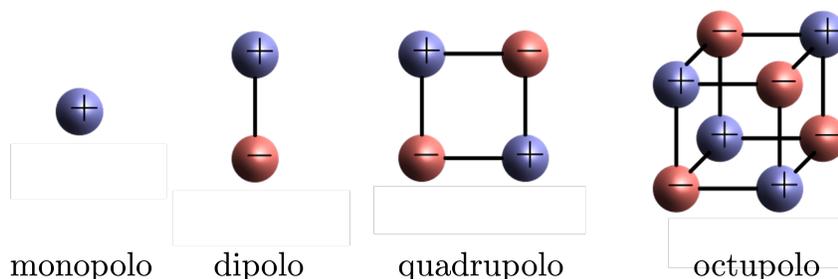


Figura 3: Monopolo, dipolo, quadrupolo e octupolo são componentes da expansão multipolar. Note que o número de pólos será sempre igual a 2^n , $n \geq 0$.

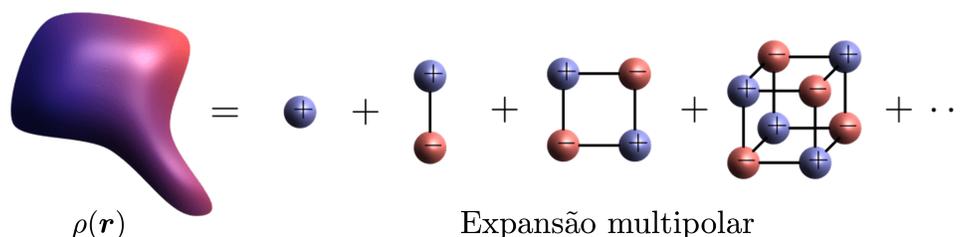


Figura 4: Ilustração da expansão multipolar: o potencial elétrico gerado pela distribuição de cargas ($\rho(\mathbf{r})$) em uma molécula pode ser descrito como a soma dos potenciais elétricos gerados por monopolos, dipolos, quadrupolos, octupolos etc.

molécula é chamada expansão multipolar e é bastante útil na interpretação de interações intermoleculares. A molécula de água, por exemplo, mesmo sendo tendo carga zero, tem uma separação de cargas bastante clara, com o átomo de oxigênio negativo em um lado e dois hidrogênios positivos de outro. A separação de cargas gera um dipolo elétrico que pode interagir com o potencial eletrostático de outras moléculas.

Moléculas como o metano e o benzeno, apesar do momento de dipolo elétrico nulo, podem fazer interações eletrostáticas via multipolos de ordens superiores. O benzeno, por exemplo, é uma molécula com um quadrupolo responsável por ligações do tipo cátion- π . Como podemos observar,

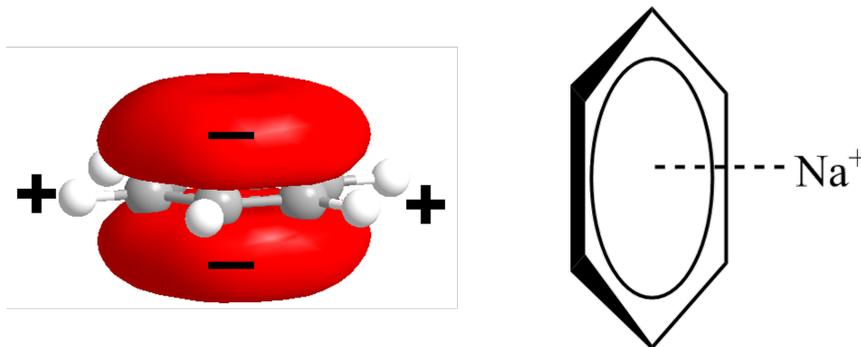


Figura 5: O benzeno é uma molécula que possui um quadrupolo importante para a interação com outras espécies químicas.

moléculas neutras se atraem devido a assimetrias na distribuição de cargas, sejam elas permanentes ou não. As chamadas **forças de dispersão de London** são interações estabilizantes causadas pela polarizabilidade das moléculas:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathcal{E}, \quad (11)$$

onde um dipolo induzido μ_{ind} é gerado pela interação de uma molécula de polarizabilidade α com um campo elétrico \mathcal{E} . De fato, todas as moléculas, polares ou apolares, interagem entre si por meio de forças de dispersão. As magnitudes das interações podem ser vistas na Tabela (2).

Tabela 1: Tabela com as ordens de magnitude de interações intermoleculares comuns.

Tipo de interação	$u(5 \text{ \AA})$	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	$0.003 \text{ kJ mol}^{-1}$	$1/r^6$

3 Diferenças estruturais entre sólidos, líquidos e gases

Interações intermoleculares são fatores importantes no comportamento real de gases, líquidos e sólidos. A principal diferença que distingue gases de sólidos e líquidos (também chamados de “fases condensadas”) é a magnitude da energia cinética das moléculas em gases, que impede a ação coesiva de forças intermoleculares. Líquidos e sólidos são mais densos e têm uma estrutura mais organizada em comparação a gases. Isso pode ser visto em experimentos de difração de raios-x ou de espalhamento de nêutrons, de onde é possível obter a função de correlação de pares, $g(r)$ (Fig. (6)).

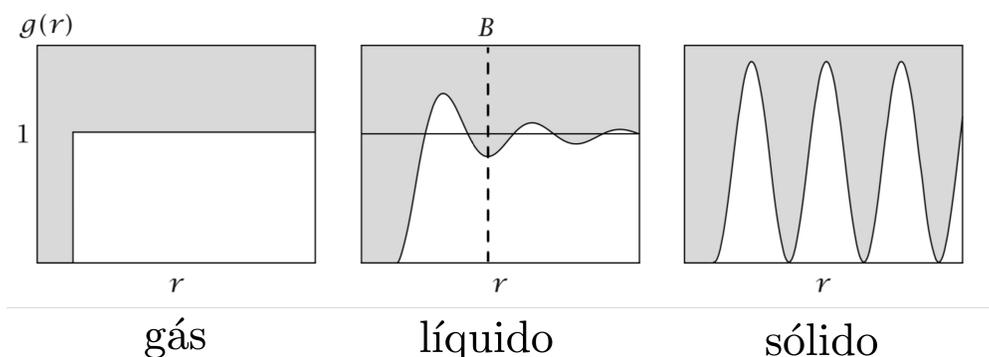


Figura 6: Função de correlação de pares, $g(r)$ para gases, líquidos e sólidos. Note que é possível determinar camadas de solvatação (B) a partir dos picos e vales da função.

$g(r)$ é a razão da densidade das partículas a uma distância r de uma partícula-referência e da densidade média ρ (Fig. (7)). É uma descrição de como a densidade varia com a distância a partir da referência. Quando $g = 1$, a densidade local é igual à densidade média, quando $g > 1$, a densidade local é maior e quando $g < 1$ é menor. $g(r) = 0$ para valores pequenos de r porque não pode haver

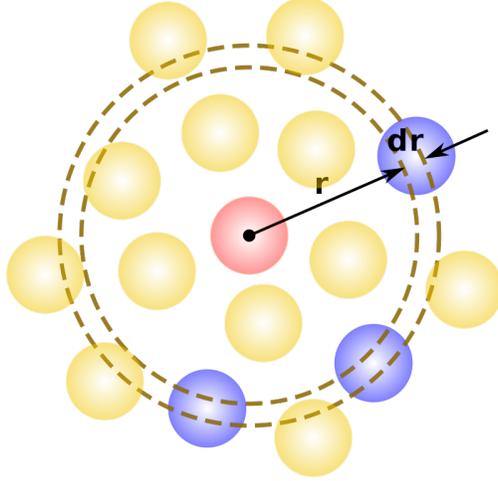


Figura 7: Método de cálculo de $g(r)$: o número de partículas localizadas entre uma distância r e $r + dr$ é determinado para fazer o cálculo da densidade local.

sobreposição entre partículas diferentes sem um custo energético muito alto, como vimos na seção anterior.

A interpretação de $g(r)$ é simples: em gases, para $r > r_{\text{partícula}}$, a densidade média sempre será igual a densidade local, pois gases não têm ordem interna e a distribuição de partículas é uniforme. Líquidos, por sua vez, apesar de ter partículas com movimento relativamente livre para deslizar e se difundir com facilidade, ainda apresentam alguma estrutura interna, como podemos identificar em termos de camadas de solvatação. Na Fig. (6) o ponto B demarca a primeira camada de solvatação e a sucessão de picos e vales mostra alguma organização. Observe, entretanto, que essa informação é perdida à medida que $r \rightarrow \infty$, indicando que a organização no líquido é um fenômeno muito mais localizado. Sólidos, por fim, possuem a estrutura bem definida o que é demonstrado por picos bem destacados em $g(r)$. A ausência de graus de liberdade translacionais das partículas do sólido garante que $g(r)$ não seja igual a 1 em momento algum.

4 Coeficientes de dilatação térmica e de compressibilidade isotérmica

A principal diferença entre as fases condensadas e os gases é a distância entre as partículas. Por exemplo, gases são facilmente compressíveis mediante aplicação de pressão, enquanto sólidos e líquidos são muito pouco afetados senão por pressões bastante elevadas. Isso se reflete em duas quantidades centrais da termodinâmica de materiais: o coeficiente de dilatação térmica, α , e o coeficiente de compressibilidade isotérmica, κ_T :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (12)$$

$$\kappa_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (13)$$

Tanto em sólidos quanto em líquidos esses coeficientes tendem a ser muito pequenos, da ordem de 10^{-4} K^{-1} no caso de α , e de 10^{-6} atm^{-1} no caso de κ_T . Frequentemente se negligencia variações de volume, principalmente quando lidando com compressões. O volume de uma fase condensada varia com a temperatura de uma forma predizível pela Eq. (12):

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT \implies V = V_0 e^{\alpha(T-T_0)}, \quad (14)$$

onde V_0 é o volume inicial e T_0 a temperatura inicial. Se $\alpha(T-T_0) \ll 1$, entretanto, uma aproximação muito boa é o primeiro termo da expansão em série de potências da exponencial:

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0)]. \quad (15)$$

O mesmo pode ser feito para a compressibilidade:

$$V = V_0^T [1 - \kappa(p - p_0)], \quad (16)$$

onde V_0^T é um volume padrão em determinada temperatura e pressão p_0 . Ambas expressões podem ser combinadas para encontrar uma equação de estado para fases condensadas:

$$V = V_0^T [1 + \alpha(T - T_0)][1 - \kappa(p - p_0)]. \quad (17)$$

É bom lembrar, entretanto, que na grande maioria dos casos, não se considera a variação de volume de fases condensadas, apenas em circunstâncias bastante específicas que normalmente não fazem parte do dia-a-dia de um químico.