

Ligações químicas

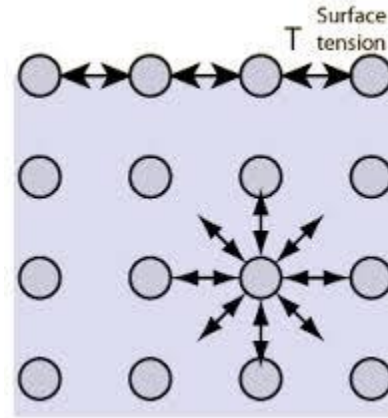
Forças de ligações secundárias

Introdução

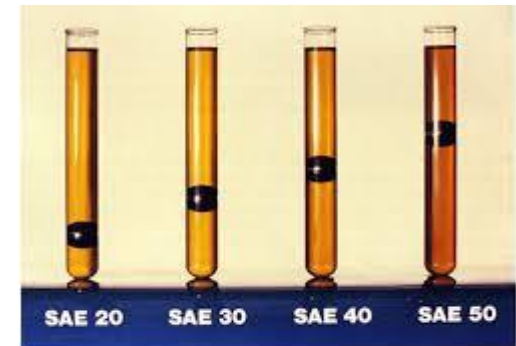
- Forças intermoleculares.
- Genericamente - são responsáveis pela possibilidade de liquefação e solidificação das moléculas.
- São de fraca intensidade – 1 a 10 kJ/mol.
- Denominação genérica – VDW.
- Caem muito rapidamente com a distância.
- São facilmente sobrepujadas pela agitação térmica – PF baixo dos compostos moleculares.
- Possuem caráter não direcional – sólidos com baixo grau simetria devido à baixa intensidade das forças.
- Em um mesmo composto mais de um tipo de força de VDW pode atuar.

Onde são importantes?

Tensão superficial

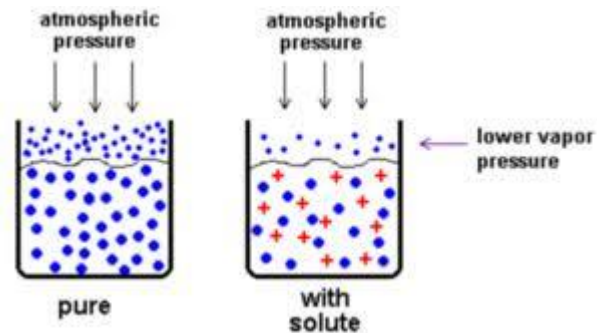


Viscosidade

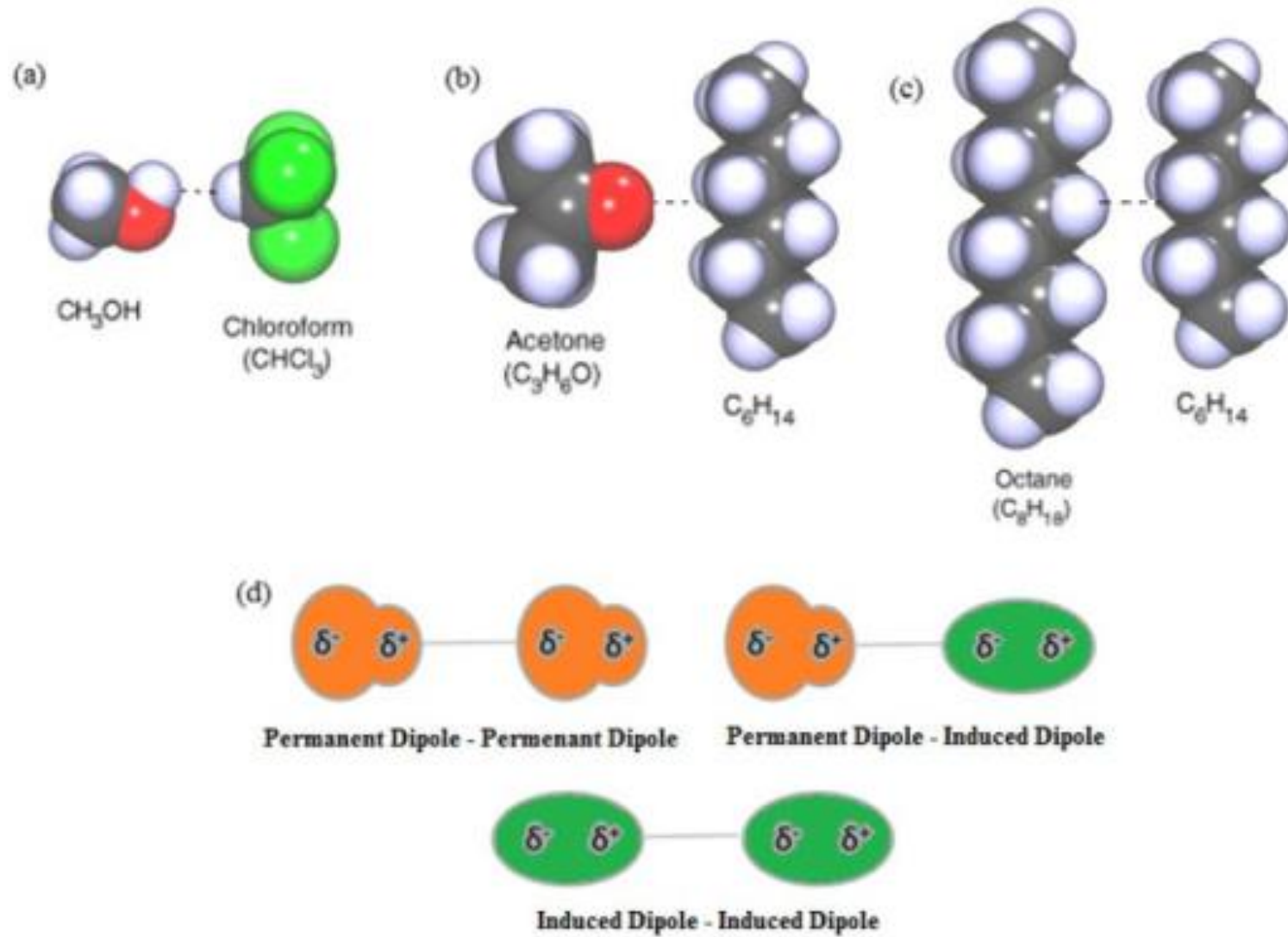


Steel balls of equal weight dropped into test tubes filled with motor oils fall at different rates. Their rate of fall depends on the viscosity of the oil. The ball travelling through the light SAE 20 oil has travelled farthest, while the ball in the heavy SAE 50 has travelled least.

Pressão de Vapor



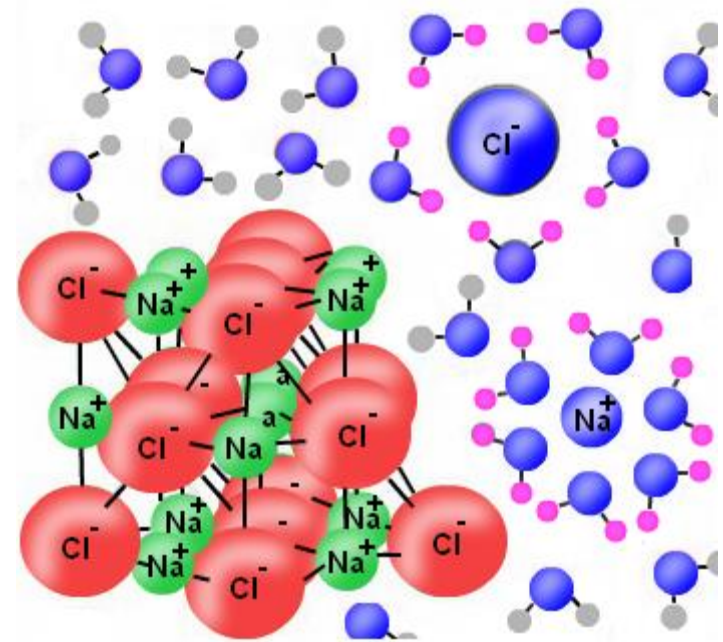
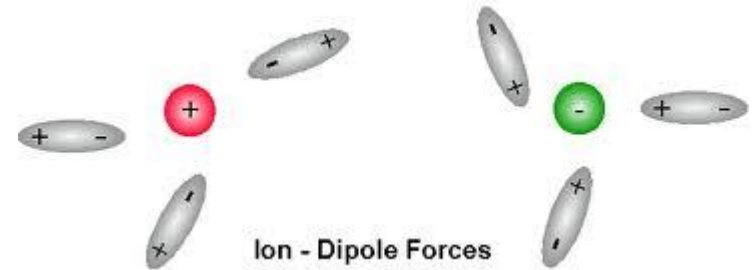
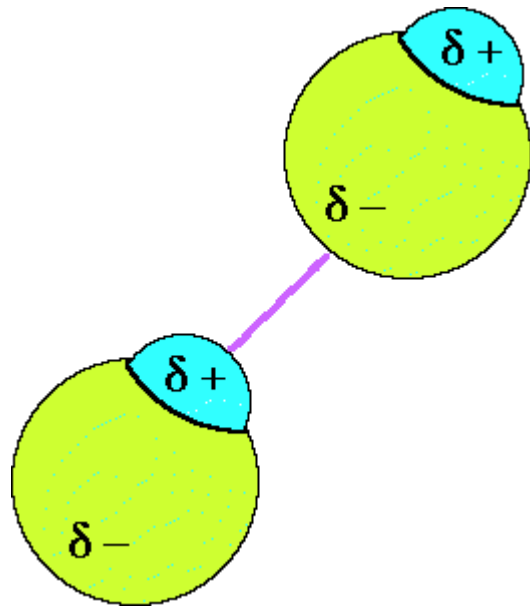
Três tipos



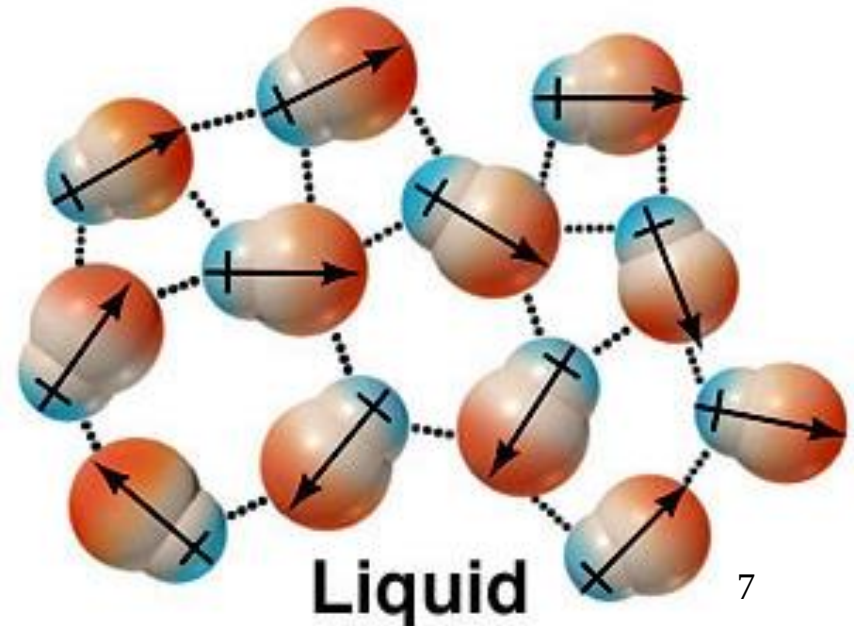
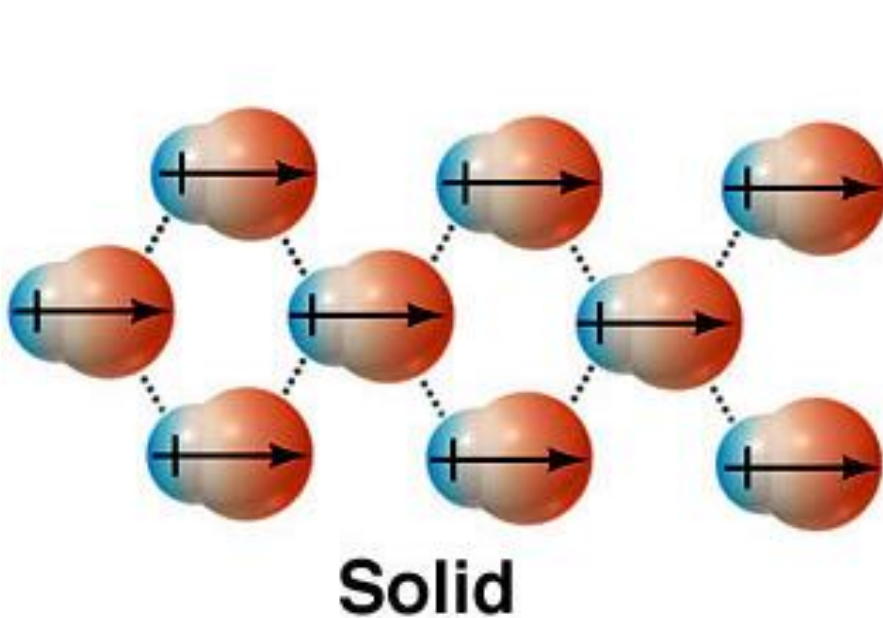
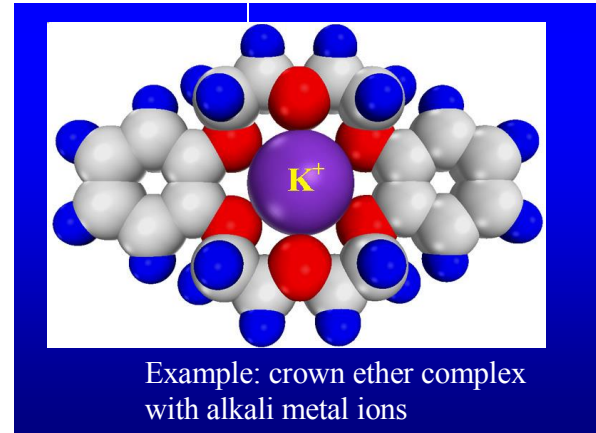
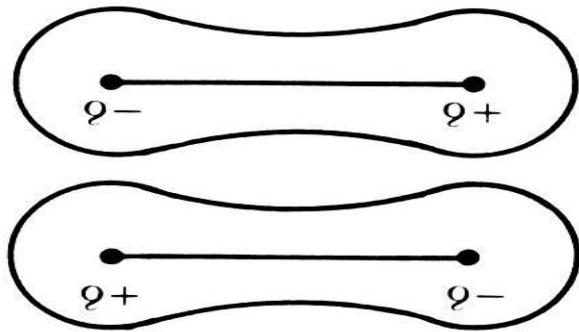
Interação íon-dipolo permanente e dipolo permanente-dipolo permanente – Orientação (Keesom)

- Moléculas polares e íons.
- Pólo positivo de uma molécula tende a atrair pólo negativo da outra molécula.
- Caem com a sexta potência da distância: $E_k = \frac{-2 \mu_1 \mu_2}{3(4\pi\epsilon_0)kTr^6}$
- Facilmente vencidas pela agitação térmica – porém quando os dipolos estão próximos as nuvens eletrônicas flutuam sincronizadamente.
- Explicam porque substâncias iônicas são facilmente solúveis em solventes polares.

Interação íon-dipolo permanente e dipolo permanente-dipolo permanente – Orientação (Keesom)



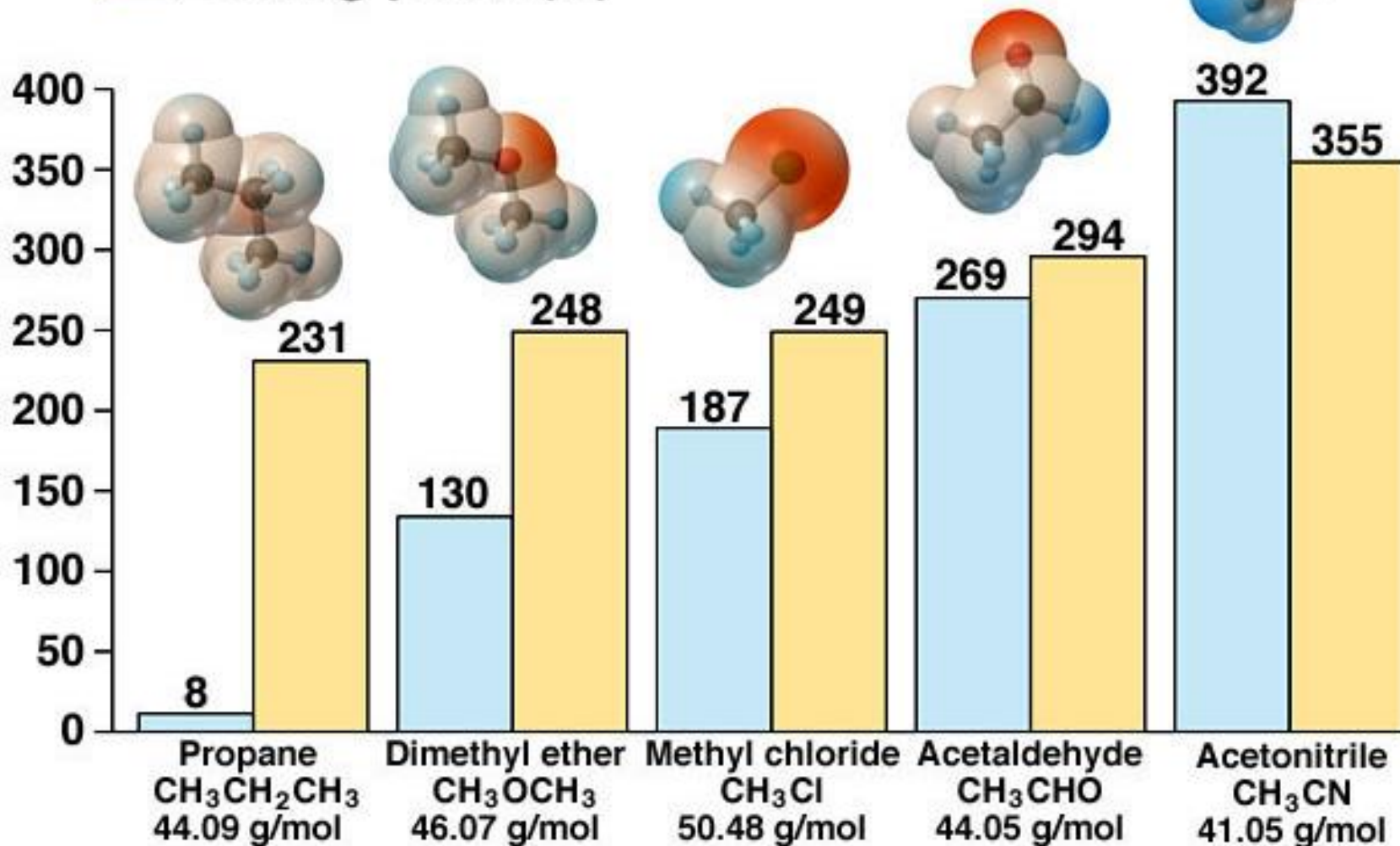
Orientação de moléculas polares devido as forças de atração dipolo-dipolo



Dipole Moment and Boiling Point

 Dipole moment ($D \times 100$)

 Boiling point (K)



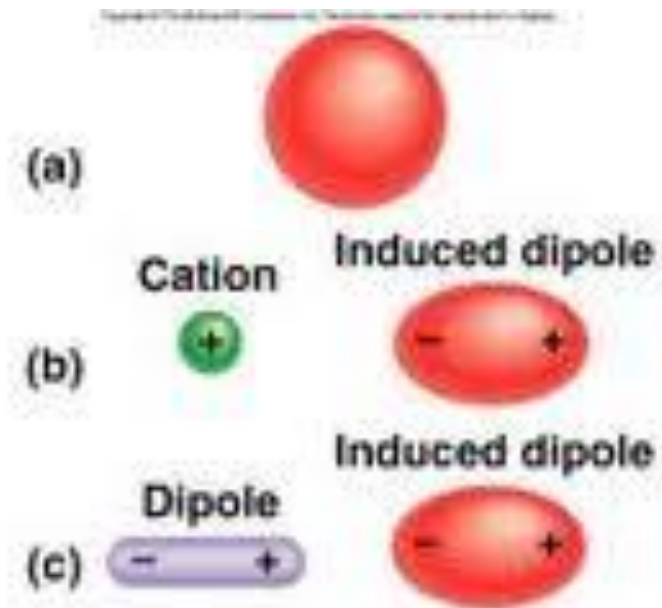
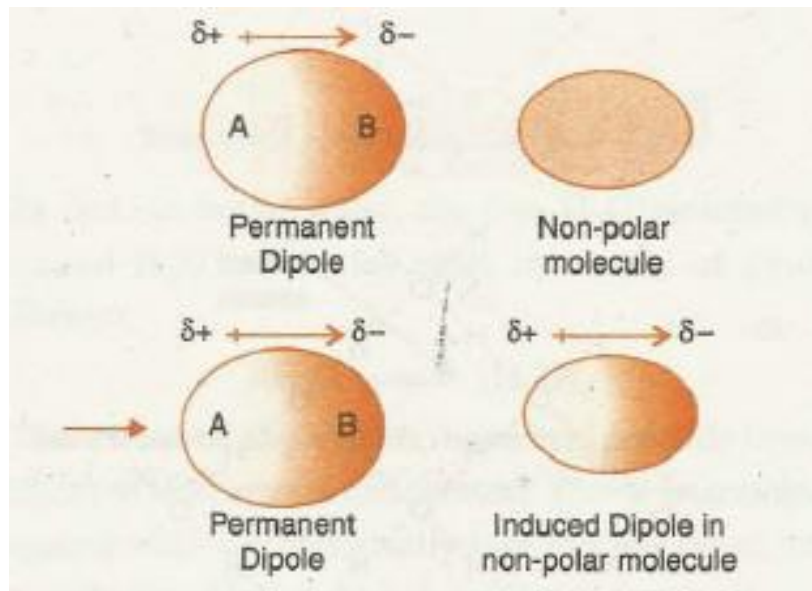
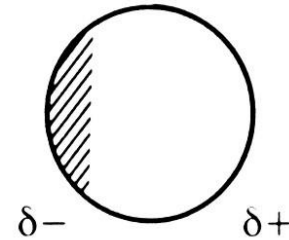
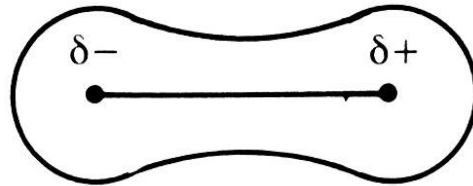
Íon-dipolo induzido e dipolo permanente-dipolo induzido – Indução (Debye)

- Molécula polar ou íon pode induzir polaridade em uma molécula apolar ou em um átomo.
- Força de atração cai fortemente com a distância – sexta potência:

$$E_D = \frac{-2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_o)^2 r^6}$$

- Depende muito da **polarizabilidade da molécula ou átomo apolar**: quanto maior o átomo ou molécula mais forte as interações (nuvem eletrônica mais facilmente deformável).
 - Aumenta com o tamanho.
 - Diminui com a complexidade da molécula – **moléculas ramificadas tendem a ser menos polarizáveis que as lineares**
- Íons com elevado potencial iônico também contribuem para o aumento.

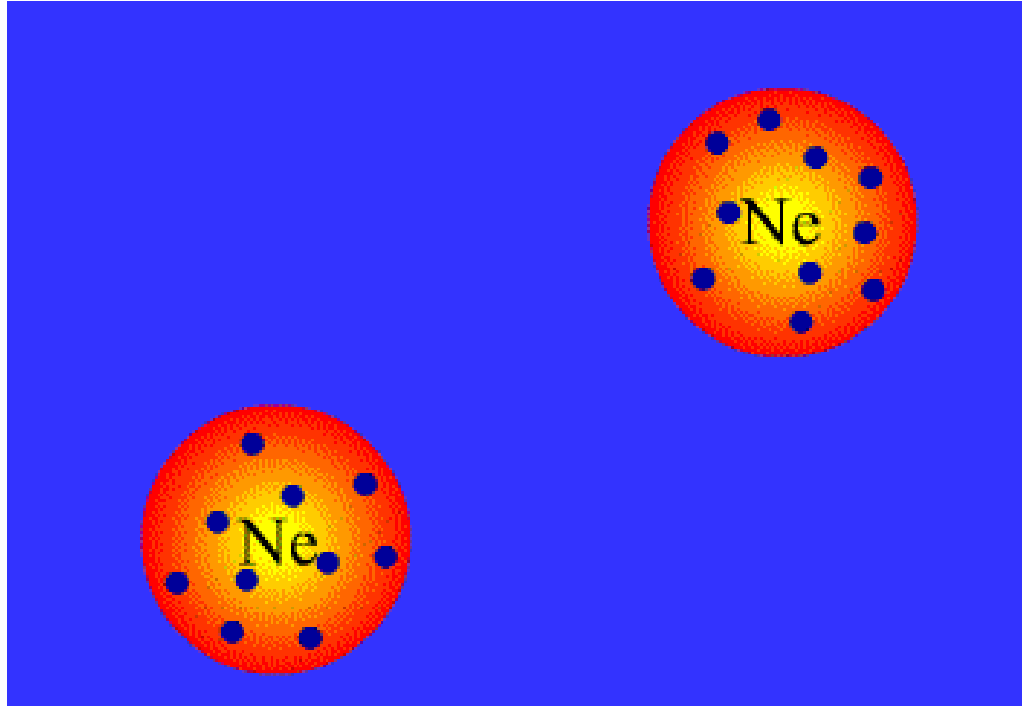
Íon-dipolo induzido e dipolo permanente-dipolo induzido – Indução (Debye)



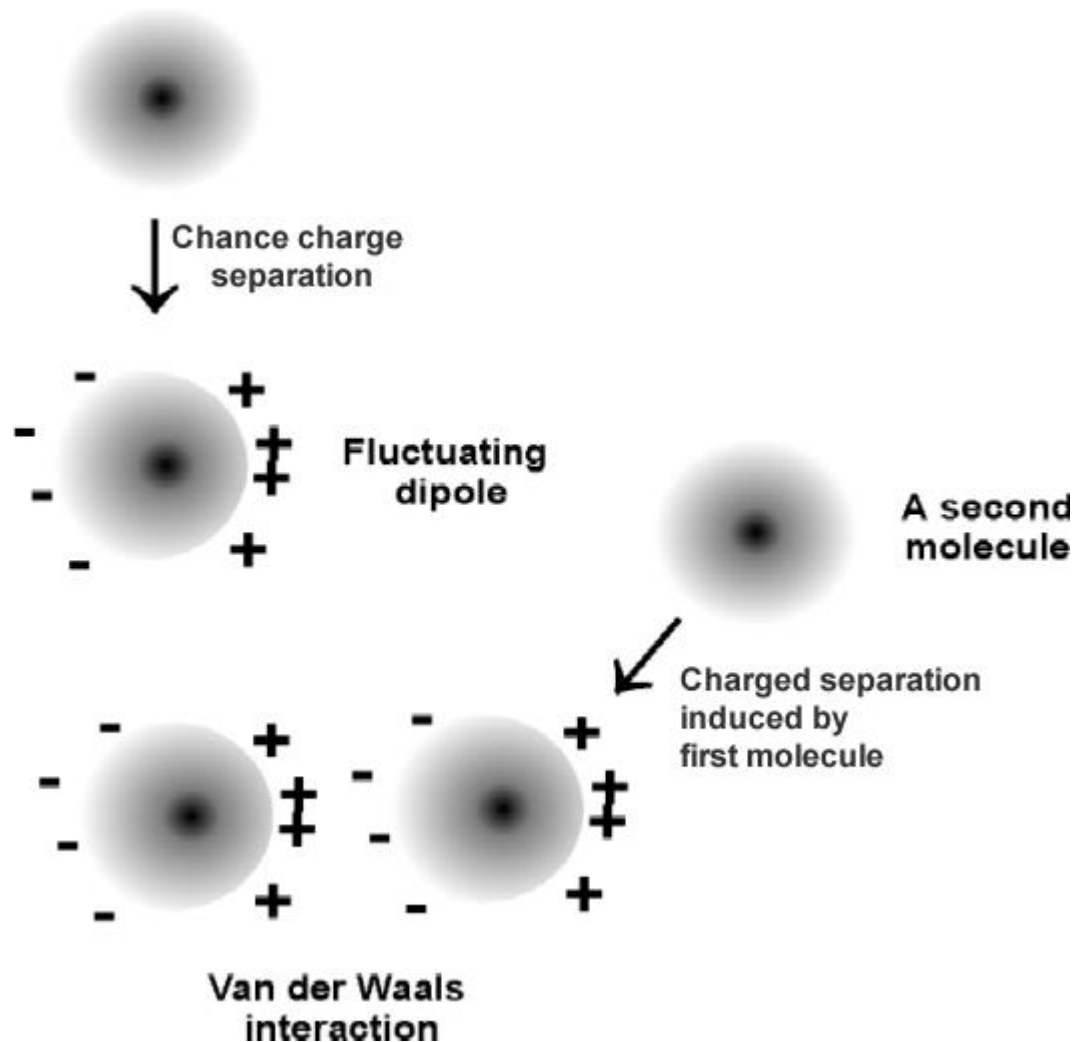
Dipolo instantâneo-dipolo induzido – Dispersão (London)

- Nuvem eletrônica em constante movimento.
- Formação de dipolos instantâneos – que podem induzir um dipolo em outra molécula muito próxima
- Se a distância for suficientemente pequena as nuvens eletrônicas passam a oscilar cooperativamente.
- Facilmente vencida pela agitação térmica.
- Força de atração cai fortemente com a distância – sexta potência ($1/r^6$).
- Pode atuar em moléculas onde outras forças de VDW já estão atuando – são universais.
- Agem em todos os tipos de moléculas.

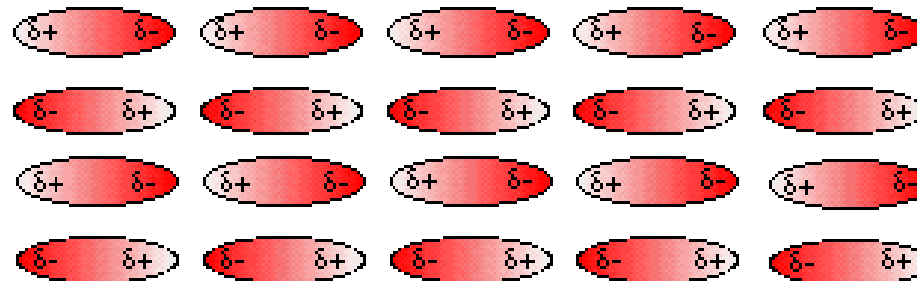
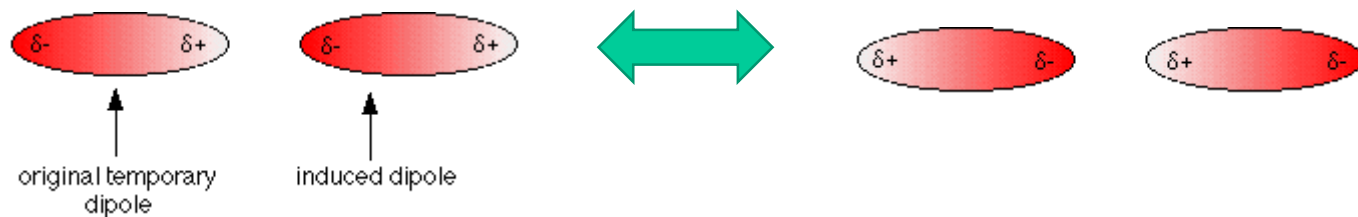
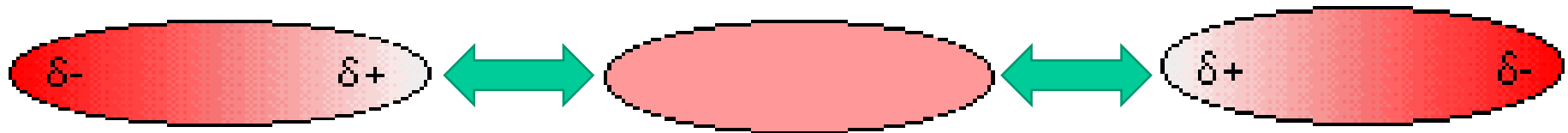
Dipolo instantâneo-dipolo induzido – Dispersão (London)



Dipolo instantâneo-dipolo induzido – Dispersão (London)



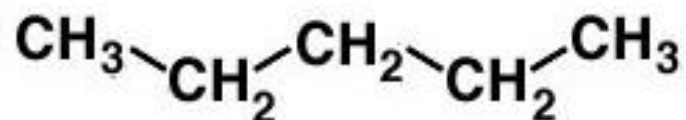
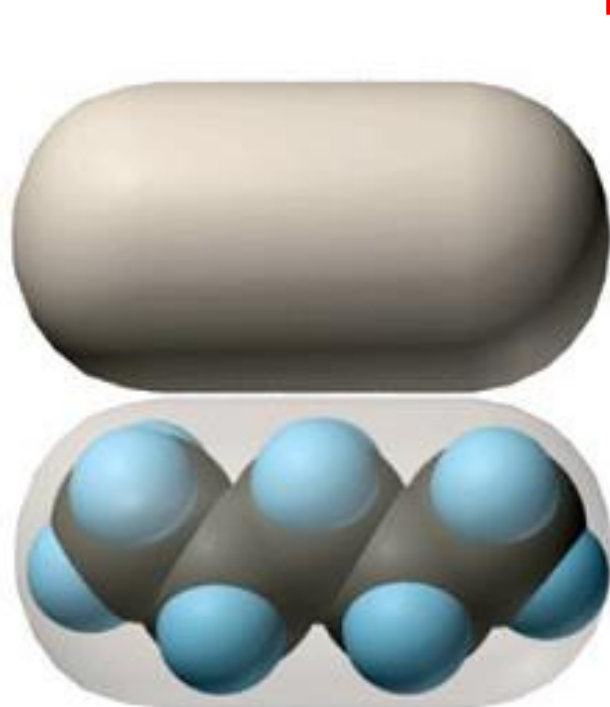
Dipolo instantâneo-dipolo induzido – Dispersão (London)



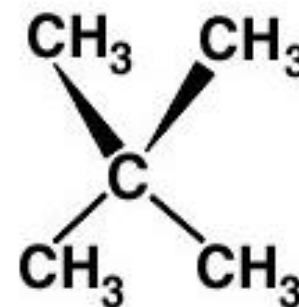
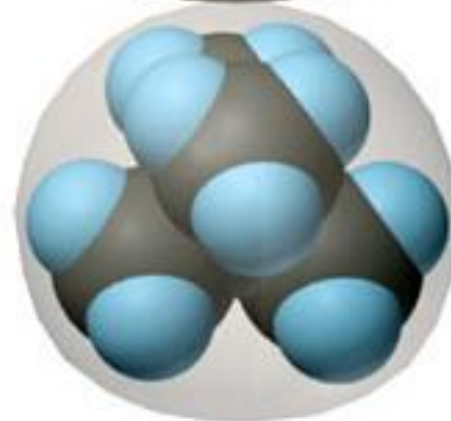
Molar Mass and Boiling Point

7A (17)	8A (18)	Increasing strength of dispersion forces ↓
Substance Model Molar mass Boiling point (K)		
	He 4.003 4.22	
F₂ 38.00 85.0	Ne 20.18 27.1	
Cl₂ 70.91 239	Ar 39.95 87.3	
Br₂ 159.8 333	Kr 83.80 120	
I₂ 253.8 458	Xe 131.3 165	

Forma das moléculas e intensidade das forças de dispersão de London



***n*-Pentane, bp = 36.1°C**



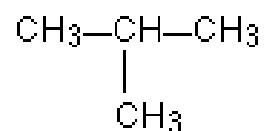
Neopentane, bp = 9.5°C

butane



B.Pt: -0.5°C

2-methylpropane



B.Pt: -11.7°C

Ordens de grandeza relativas das contribuições de orientação, indução e dispersão de London para a atração total de van der Waals.

Molécula	μ permanente D	Energia de Orientação	Energia de Indução	Energia de Dispersão de London
HI	0.38	0.35	1.68	382
HBr	0.78	6.2	4.05	176
HCl	1.03	18.6	5.4	105
NH ₃	1.5	84	10	93
CO	0.12	0.0034	0.057	67.5

- ✓ Forças de atração entre dipolos elétricos instantâneos de moléculas vizinhas.
- ✓ Agem em todos os tipos de moléculas.
- ✓ Energia aumenta com o número de elétrons da molécula.
- ✓ Se sobrepõem aos outros tipos de interação de VDW.

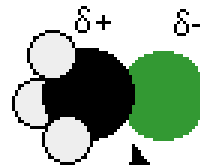
London é a mais importante!

ethane



B.Pt: 184.5 K

fluoromethane



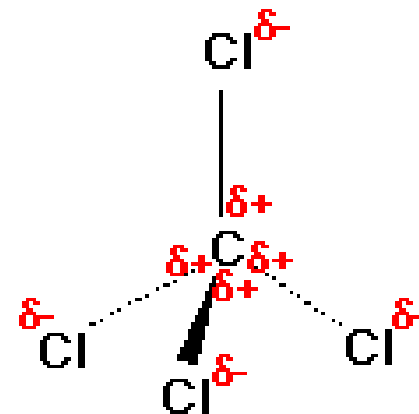
B.Pt: 194.7 K

permanent dipole



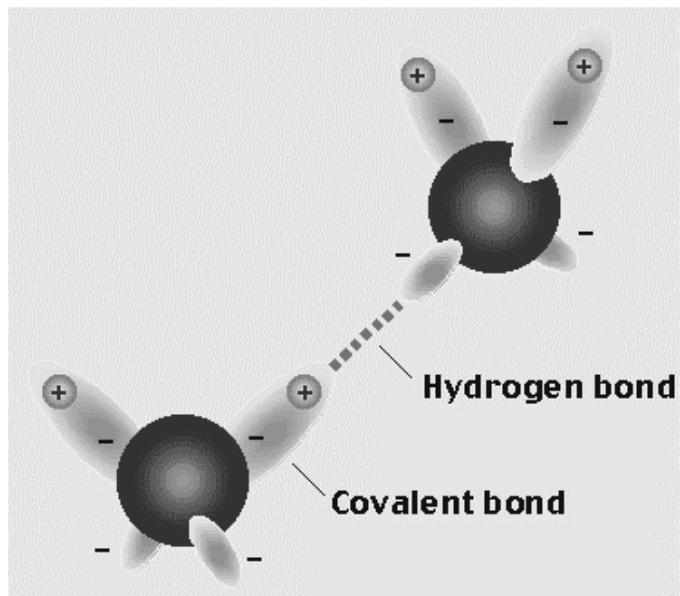
Tetra = 76,8° C

Tri = 61,2° C



Ligações de Hidrogênio

- Átomo de H ligado covalentemente a um outro átomo muito eletronegativo:
 - O H fica razoavelmente livre de elétrons, funcionando quase como um próton.
- O próton interage com um par de elétrons isolados de outro átomo:
 - O outro átomo pode estar ou não na mesma molécula que o H.



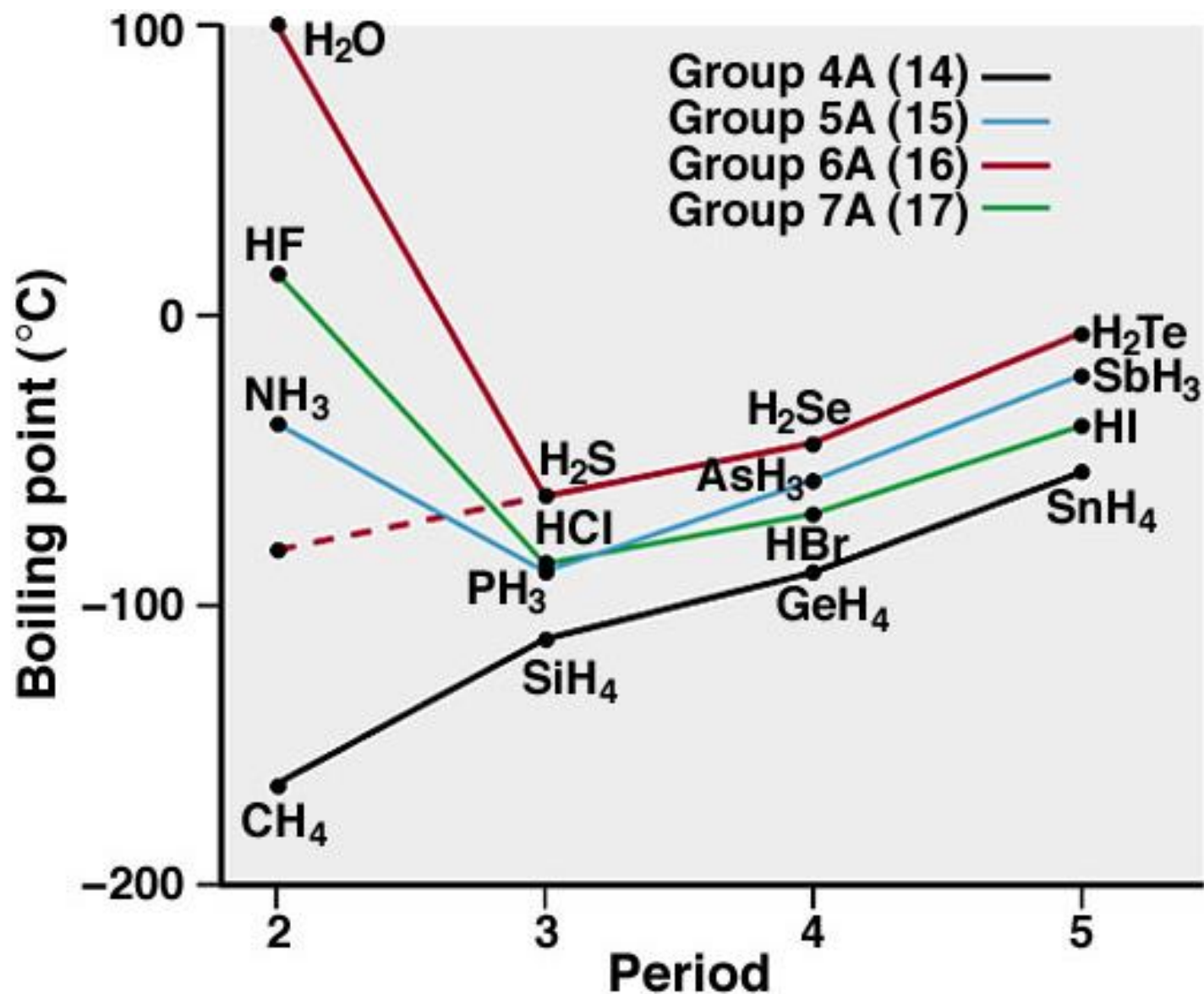
Energia das ligações de Hidrogênio

Valores típicos de energia das ligações de H

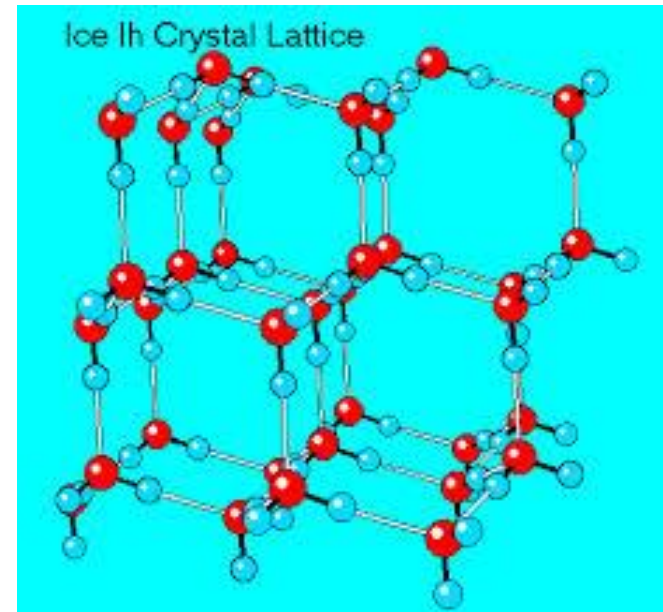
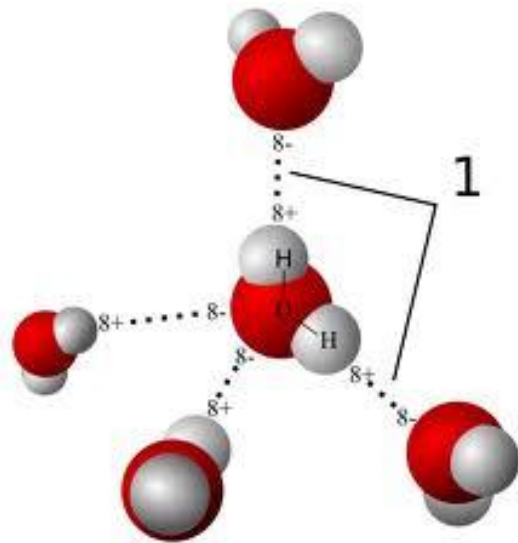
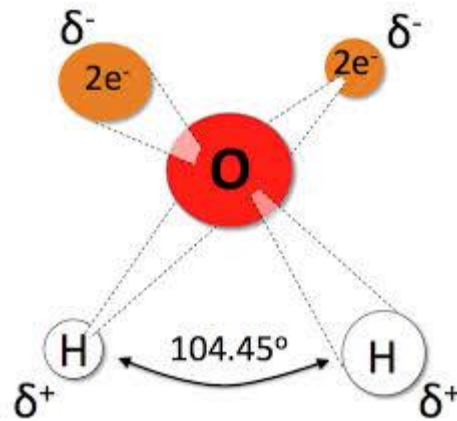
N — H ---- N	6 – 17 kJ/mol	O — H ---- N	6 – 21 kJ/mol
C — H ---- N	6 – 17 kJ/mol	F — H ---- F	29 kJ/mol
O — H ---- S	17 – 21 kJ/mo	F — H ---- O	46 kJ/mol

HOH ---- F ⁻	98 kJ/mol
[H ₃ O] ⁺ ---- OH ₂	151 kJ/mol
FH ---- F ⁻	220 kJ/mol

Efeitos das ligações de H

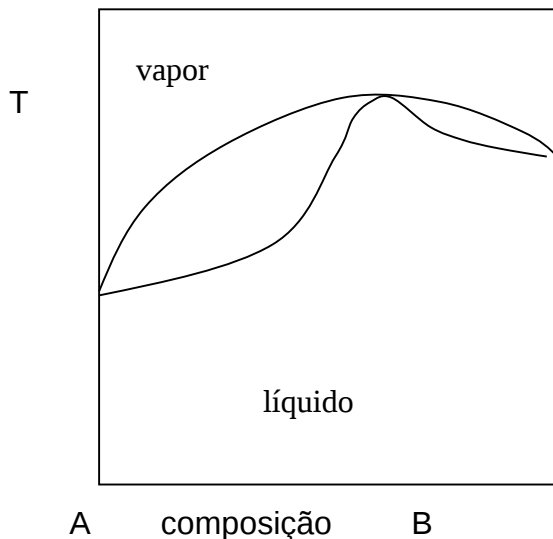
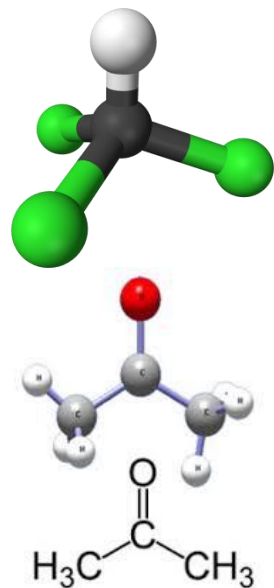


Ligações de H e as moléculas de água

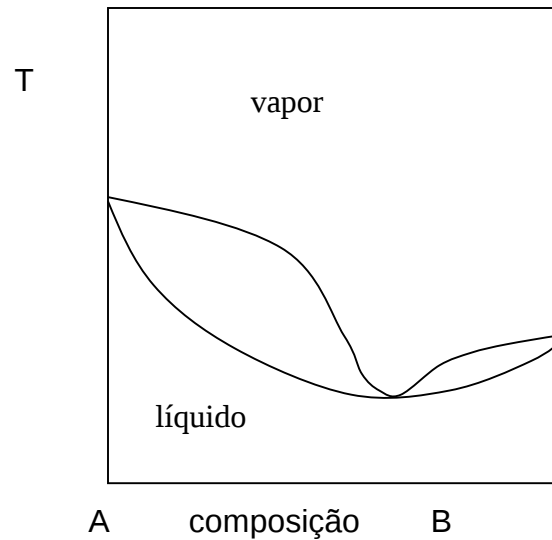


Efeitos das pontes de H

Comportamento azeotrópico



CHCl_3 e $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (I)



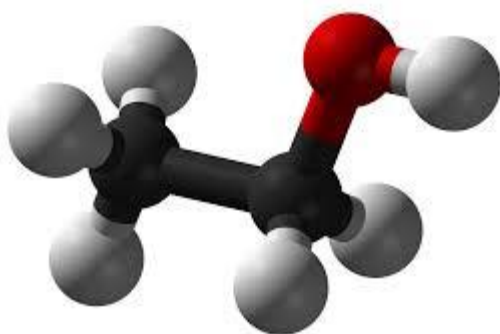
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ e CS_2 (II)



- (I) – Desvio negativo da lei de Raoult; liberação de calor na mistura; moléculas em estado de menor energia.
- (II) – Desvio positivo da lei de Raoult; absorção de calor na formação da mistura; moléculas em estado de maior energia.

Efeitos das pontes de H

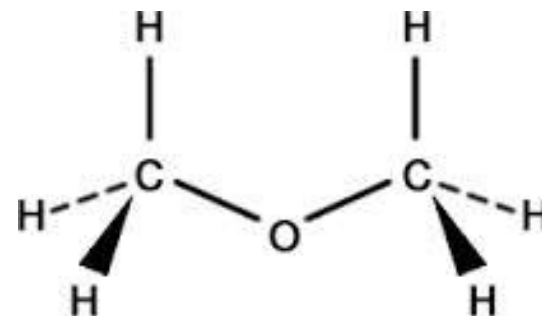
- Solubilidade de açúcares - $C_4H_8O_2$ e $(C_2H_5)_2O$.
- Aumento do ponto de ebulição:



78,5° C

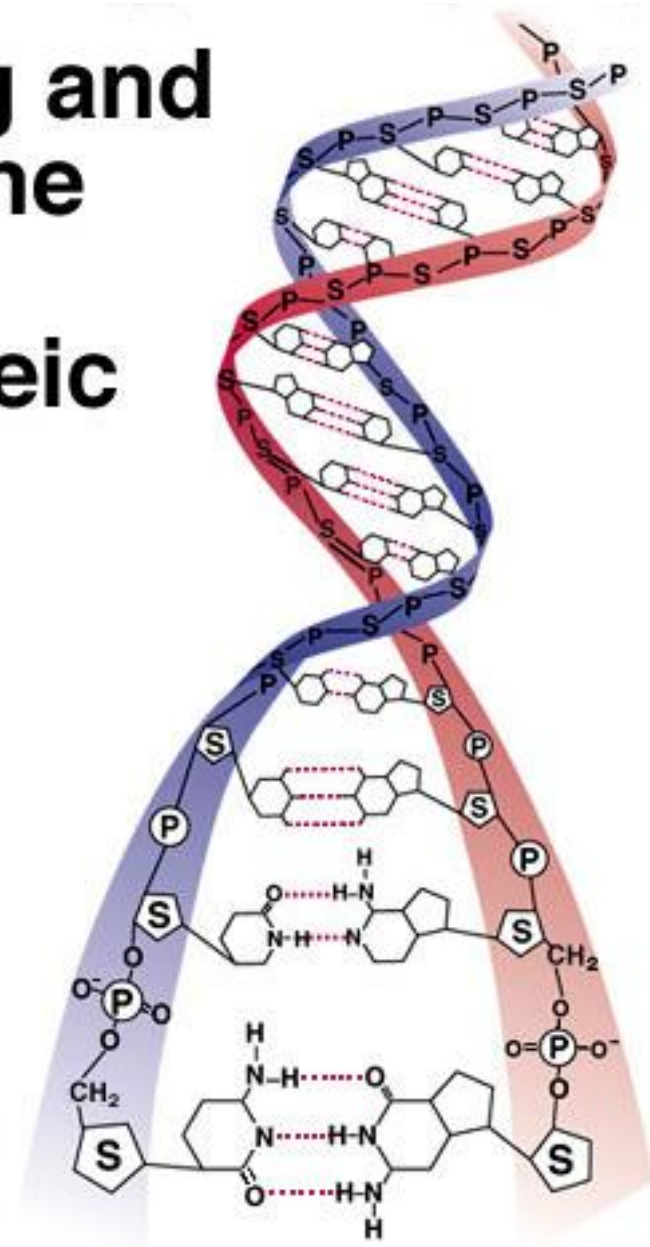
PF

-24,8° C



- Pontes de H e a vida:
 - Água;
 - Celulose – estrutura das árvores.
 - Código genético – DNA.

Covalent Bonding and H bonding in the Structure of Deoxyribonucleic Acid (DNA)



comparando energias...

Ligação	Energia (eV)		Ligação	Energia (eV)		Ligação	Energia (eV)		Ligação	Energia (eV)
$\text{N} \equiv \text{N}$	9,8		$\text{H} - \text{F}$	5,4		$\text{Si} - \text{O}$	3,8		$\text{C} - \text{N}$	3,0
$\text{C} \equiv \text{N}$	9,4		$\text{O} - \text{H}$	4,8		$\text{C} - \text{O}$	3,7		$\text{Si} - \text{Si}$	1,8
$\text{C} \equiv \text{C}$	8,4		$\text{N} = \text{N}$	4,4		$\text{C} - \text{C}$	3,6		$\text{N} - \text{N}$	1,7
$\text{C} - \text{O}$	7,4		$\text{C} - \text{H}$	4,3		$\text{S} - \text{H}$	3,5		$\text{Bi} - \text{Bi}$	1,1
$\text{C} = \text{C}$	6,4		$\text{N} - \text{H}$	4,1		$\text{Si} - \text{H}$	3,1			
$\text{O}_2\text{N} - \text{O}_2\text{N}$	0,57		Van der Waals	0,04		Pontes de H	0,08 a 0,45			