

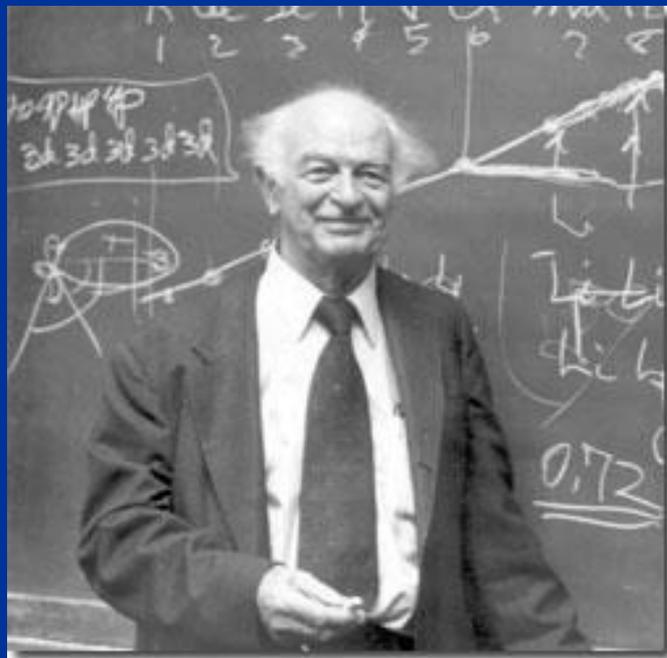
FORÇAS INTERMOLECULARES

Parte 1

Ligação Química e Polaridade

Eletronegatividade e Polaridade das Ligações

Eletronegatividade (χ): medida da capacidade que um átomo tem de atrair para si elétrons em uma ligação química.



Linus Pauling

$$\chi_z \propto EI_z - AE_z$$

EI= Energia de Ionização

AE= Afinidade Eletrônica



Escala de Pauling: 0,7 - 4,0

Cs=0,7

F= 4,0

1A		2A												3A	4A	5A	6A	7A
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0		
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8		
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5		
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2		

 <1.0	 1.5–1.9	 2.5–2.9
 1.0–1.4	 2.0–2.4	 3.0–4.0

Figure 9.9 Electronegativity values for the elements according to Pauling. Trends for electronegativities are the opposite of the trends defining metallic character. Nonmetals have high values of electronegativity, the metalloids have intermediate values, and the metals have low values.

Polaridade da Ligação Química:

Para uma ligação X-Z:

$$\Delta\chi = \chi_X - \chi_Z$$

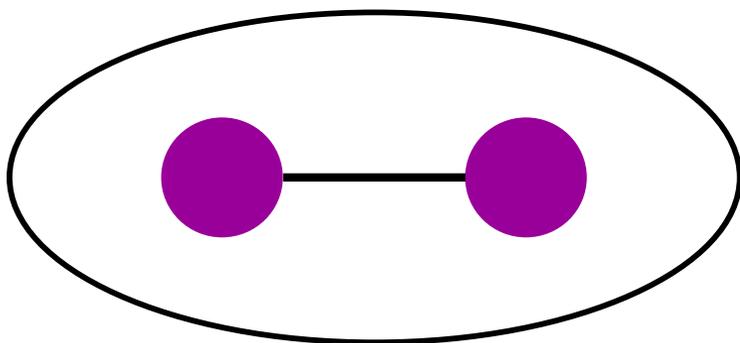
$$\chi_H = 2,1 \text{ e } \chi_{Cl} = 3,0$$

$$\text{H-Cl: } \Delta\chi = 3,0 - 2,1 = 0,9$$

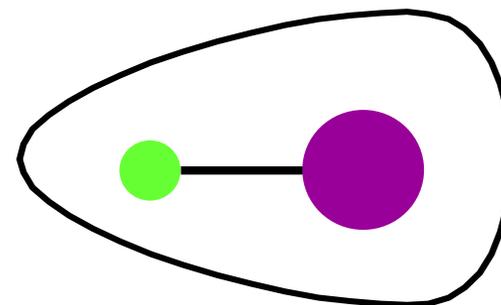
$$\text{Cl-Cl: } \Delta\chi = 3,0 - 3,0 = 0$$

Densidades Eletrônicas

Cl-Cl

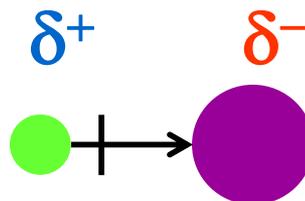
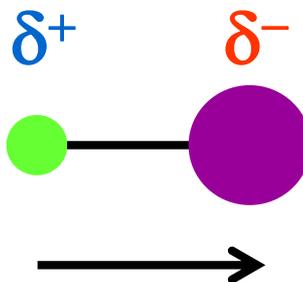
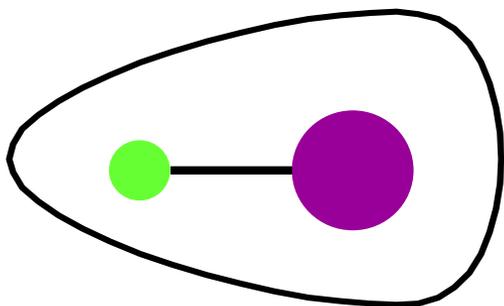


H-Cl



Momentos de Dipolo nas Ligações Químicas

H-Cl

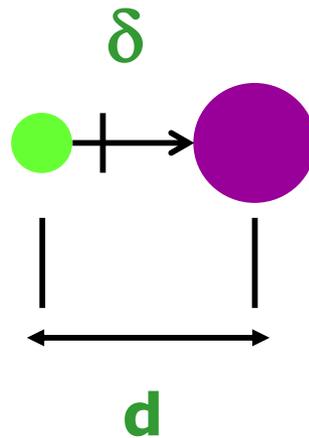


Momento de Dipolo (μ):

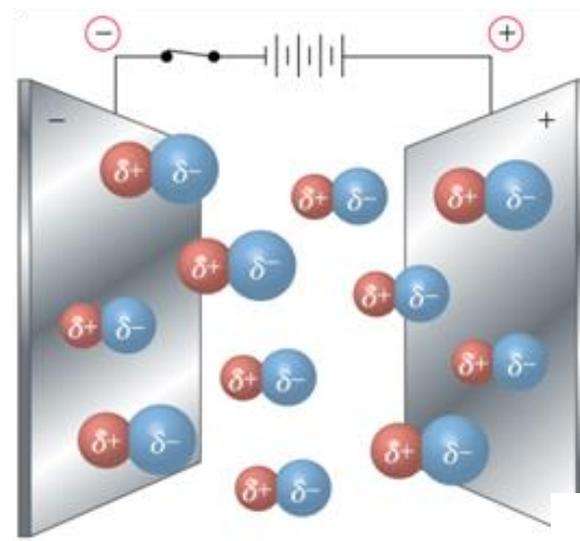
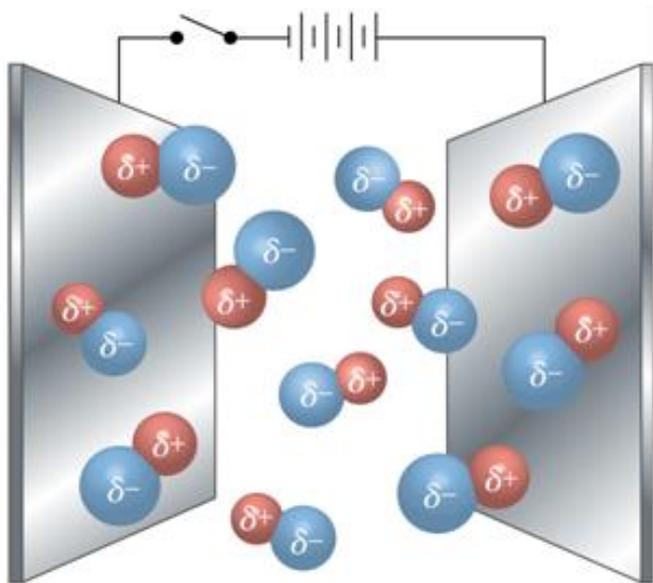
$$\mu = \delta \times d$$

δ = fração de carga

d = comprimento de ligação



Alinhamento de Moléculas Dipolares em um Campo Elétrico



Polaridade nas Moléculas:

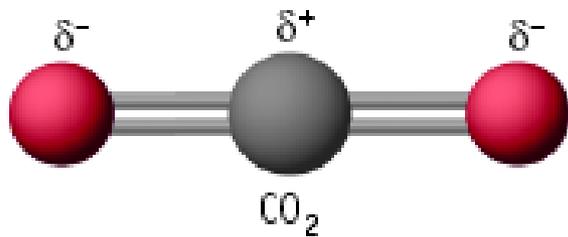
- ❑ Polaridade nas Ligações Químicas
- ❑ Geometria Molecular

Ex: CO₂ e H₂O

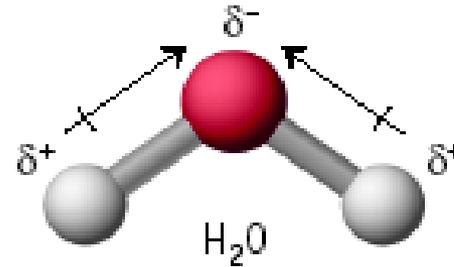
$$\chi_{\text{H}} = 2,1$$

$$\chi_{\text{C}} = 2,5$$

$$\chi_{\text{O}} = 3,5$$



(a)



(b)

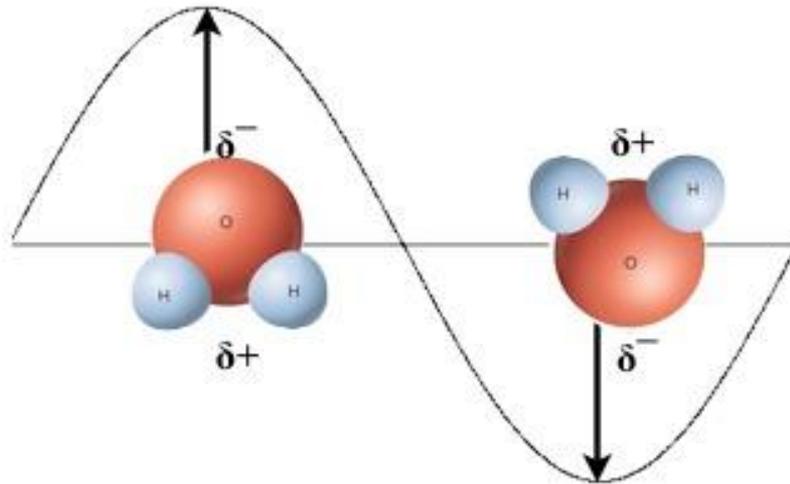
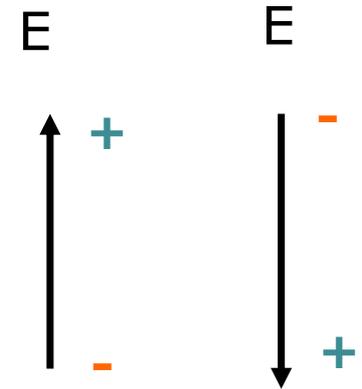
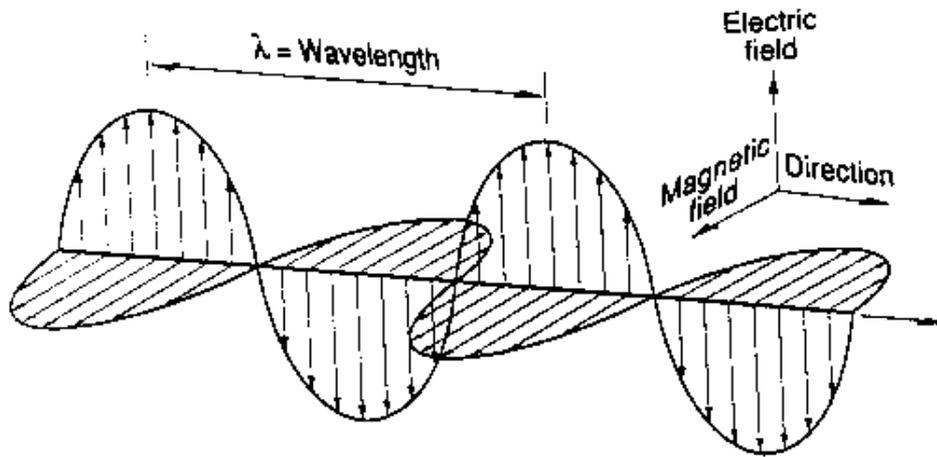


Linear
 $\mu = \text{zero}$



Angular
 $\mu = 1,85 \text{ D}$

Radiação de Micro-ondas e Polaridade



Rotação/Oscilação

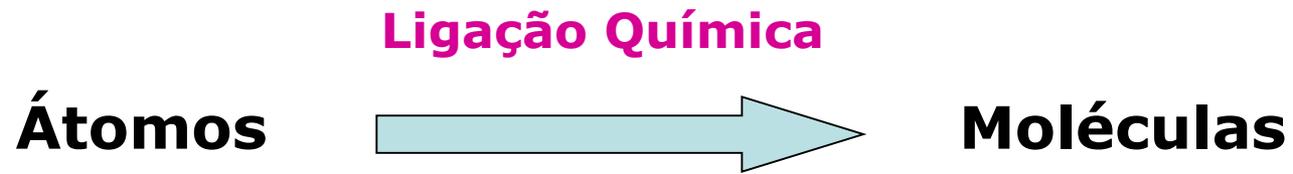


Aquecimento

$$\nu = 2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

FORÇAS INTERMOLECULARES

Parte 1



Interações

Moléculas – Moléculas??????

A) Estados de Agregação da Matéria (Estados Físicos)

**Mesma
Substância**



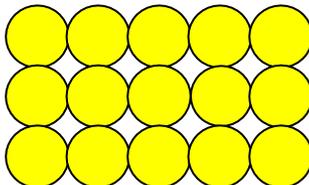
**Variação
Temperatura**

✓ **Sólido**

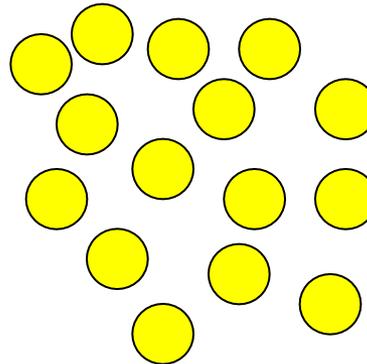
✓ **Líquido**

✓ **Gás**

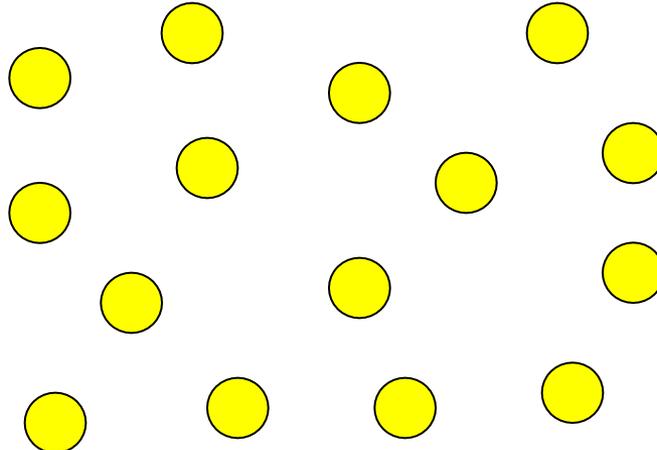
Sólido



Líquido



Gás



Substâncias Diferentes



**Mesma
Temperatura**

Estados Físicos Diferentes

Substância	Massa Molar (g.mol⁻¹)	Estado Físico 25°C
CH₄	16	Gás
H₂O	18	Líquido
LiH	8	Sólido

Gases → **Menor Interação**

Gases Ideais → **Partículas (esferas) individuais**

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Gases Reais → **Interação entre Partículas**

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

B) Formação de Soluções?

Sólido → Líquido

Miscibilidade Líquido - Líquido

Quanto é solúvel????

Quanto é miscível???

C) Sistemas Coloidais

5 – 500 nm

Sistemas Macromoleculares (colóides intrínsecos) ✓

Neblina????

Gel????

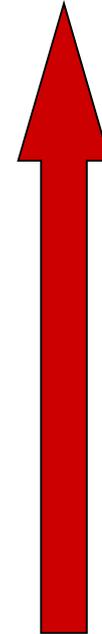
Tipos de Forças Intermoleculares

Íon – Íon

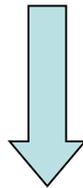
Dipolo – Dipolo: *Ligação de Hidrogênio*

Forças de Dispersão:

Dipolo Induzido – Dipolo Induzido



Força da Interação



Natureza Eléctrostática

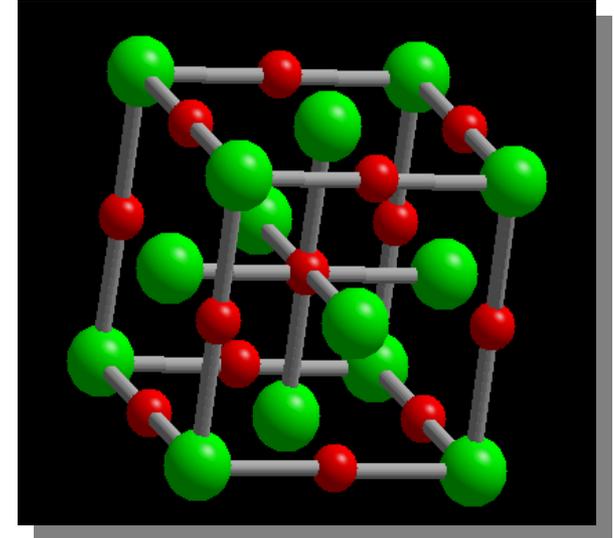
ÍON – ÍON

Interações Íon – Íon

$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$

As interações íon-íon são as mais fortes.

- Os sólidos têm altos PF.



NaCl, PF = 800 °C

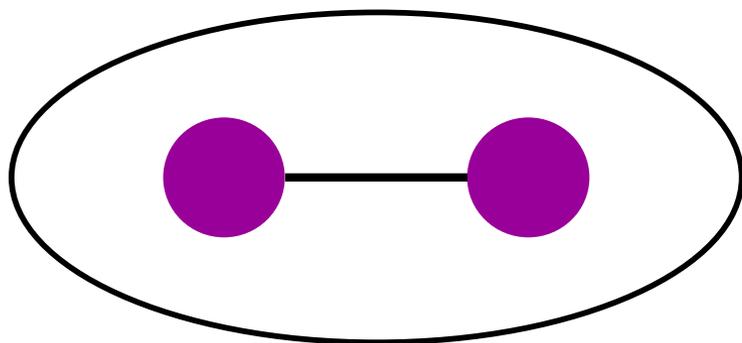
MgO, PF = 2800 °C

$$F \propto \frac{q^+ q^-}{d^2}$$

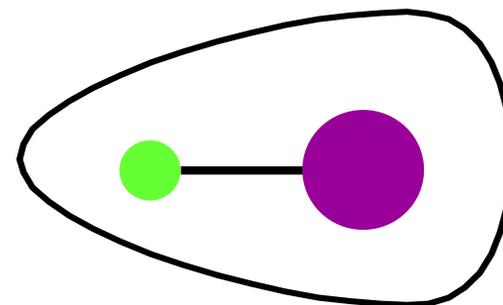
DIPOLO – DIPOLO

Densidades Eletrônicas

Cl-Cl

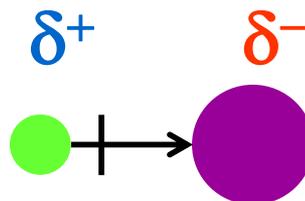
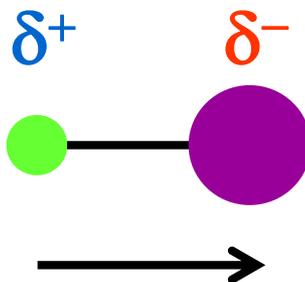
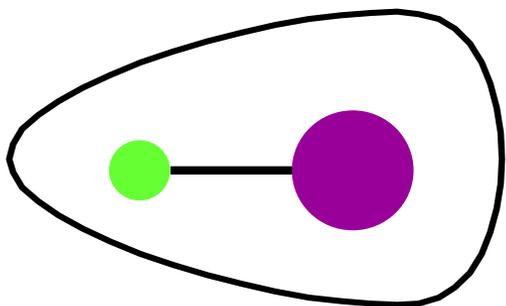


H-Cl

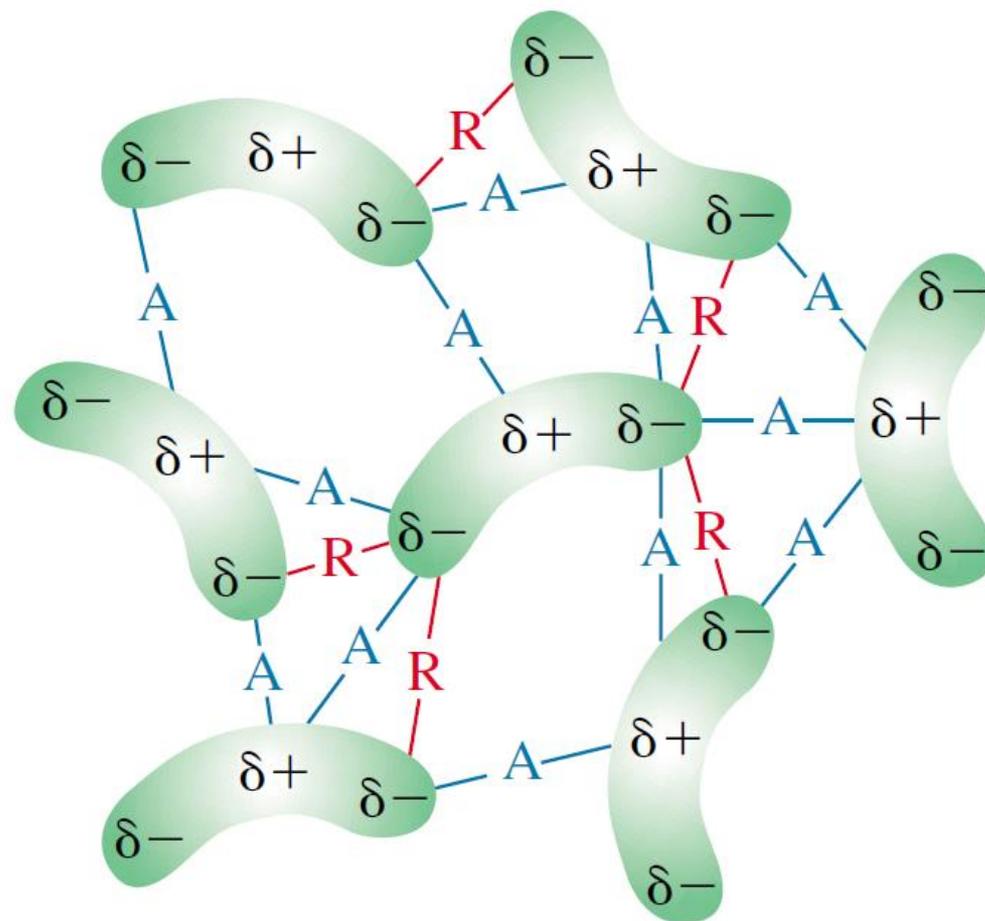
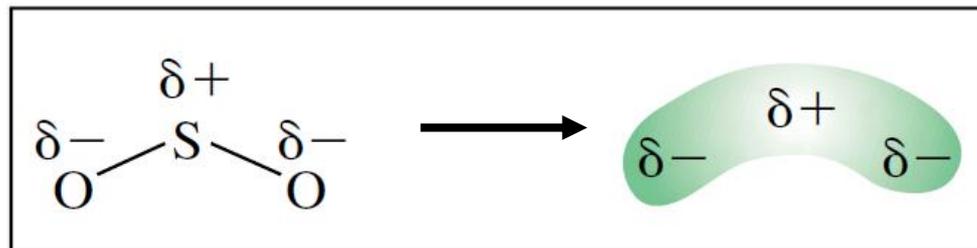


Momentos de Dipolo nas Ligações Químicas

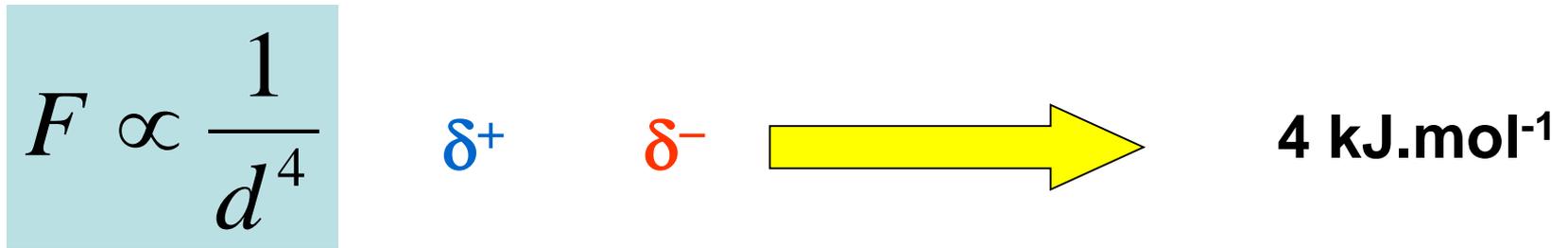
H-Cl



SO₂



Dipolo – Dipolo



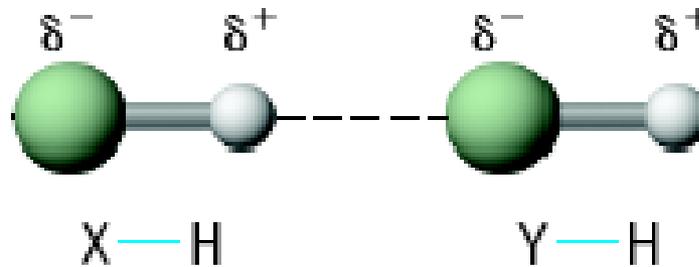
Covalentes \approx 400 kJ.mol⁻¹

lônicas $>$ 400 kJ.mol⁻¹

Ligação de Hidrogênio

Uma forma especial de atração de dipolo-dipolo

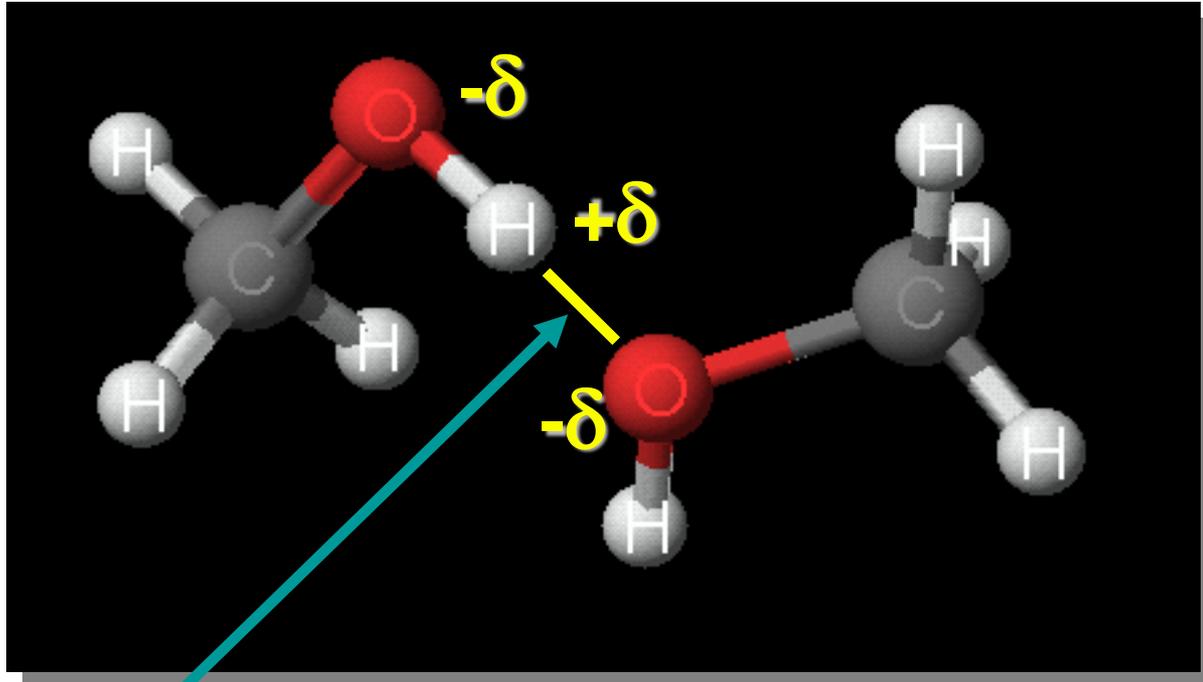
Consiste de um átomo de H localizado entre dois átomos pequenos, altamente eletronegativo, com um par de elétrons isolados (N, O, F)



Types of Hydrogen Bonds [X—H...:Y]

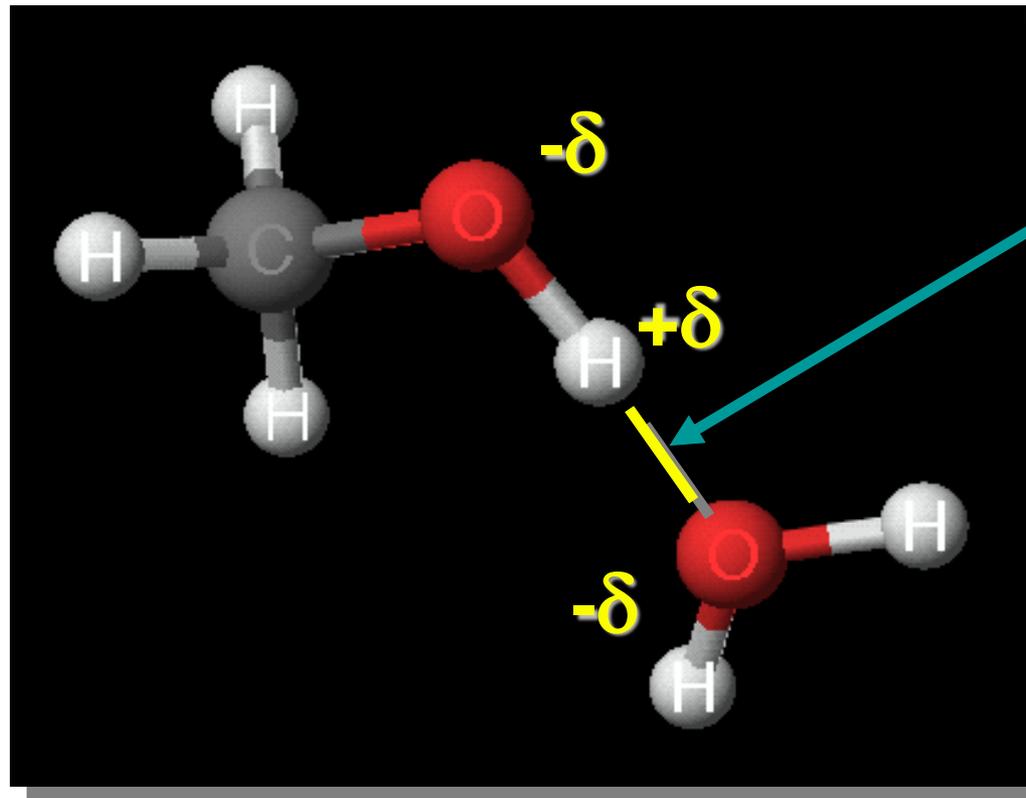


Ligação de H entre duas Moléculas de Metanol



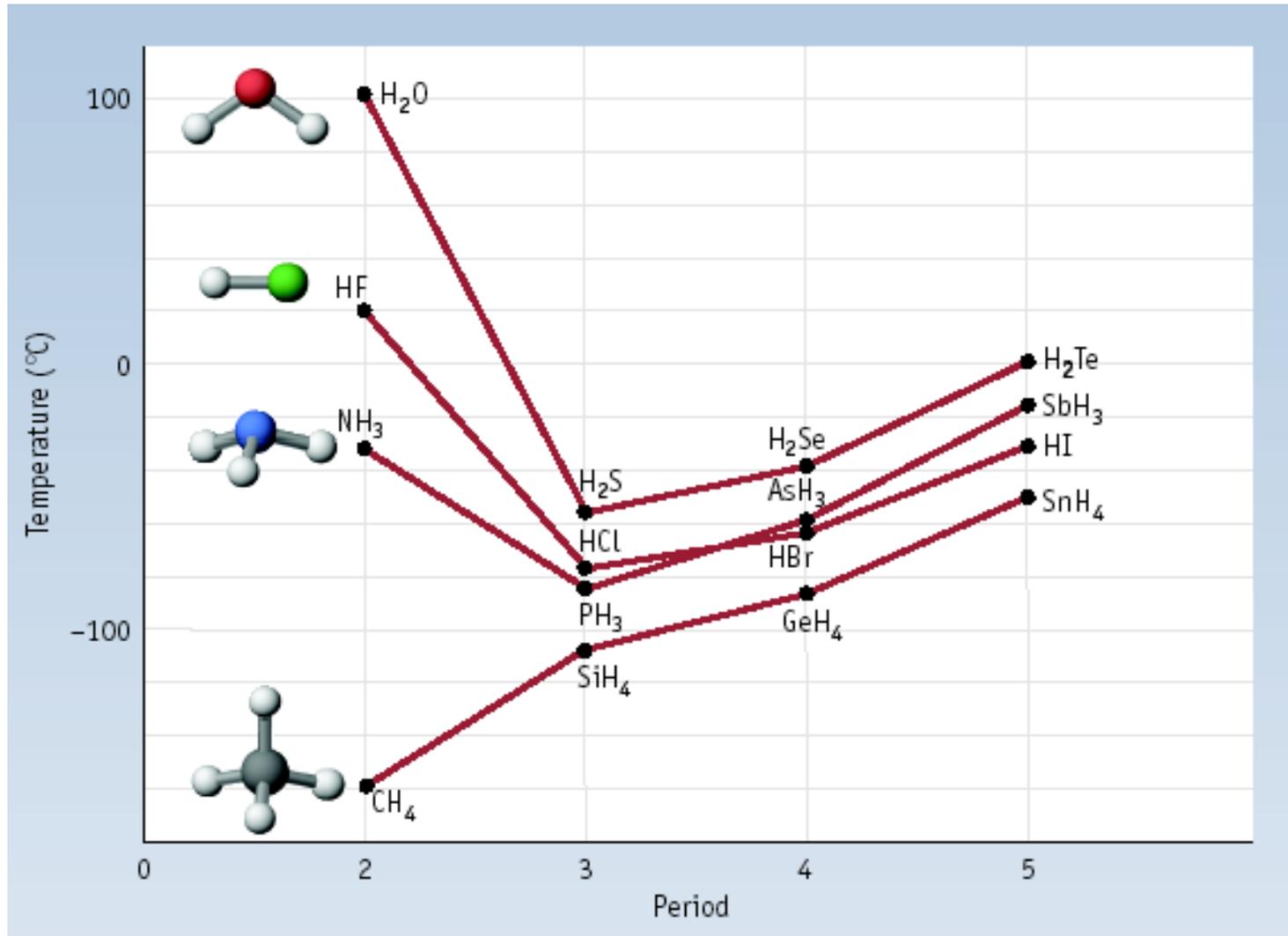
Ligação de hidrogênio

Ligação de Hidrogênio entre Metanol e Água



Ligação
de H

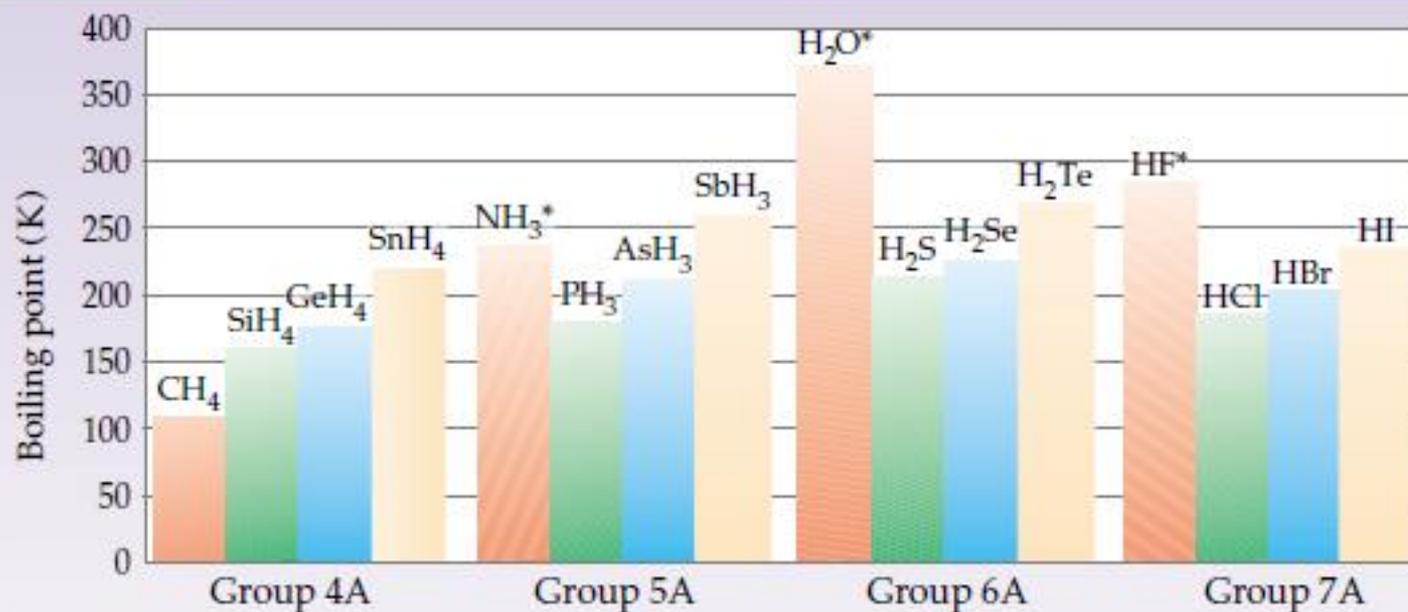
Pontos de ebulição de alguns compostos de hidrogênio



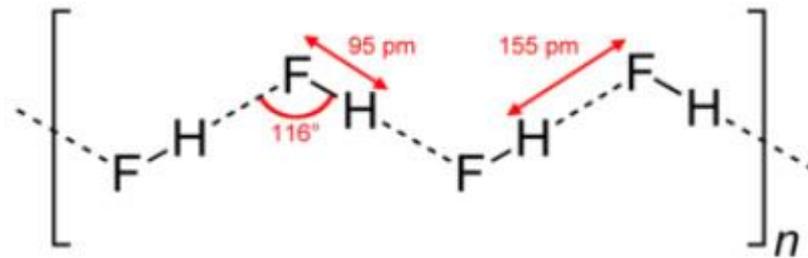
Pontos de ebulição de alguns compostos de hidrogênio

TABLE 10.4

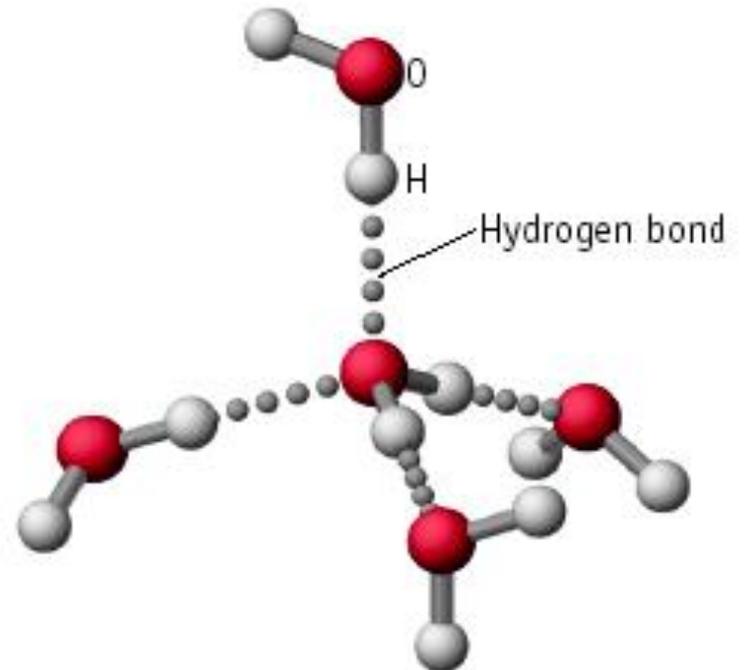
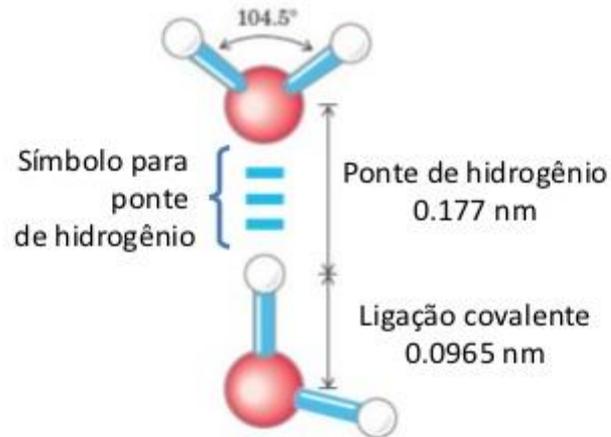
Boiling Points of the Covalent Binary Hydrides of Groups 4A, 5A, 6A, and 7A



*The boiling points generally increase with increasing molecular mass down a group of the periodic table, but the hydrides of nitrogen (NH₃), oxygen (H₂O), and fluorine (HF) have abnormally high boiling points because these molecules form hydrogen bonds.



Estrutura da molécula de água: ponte de hidrogênio

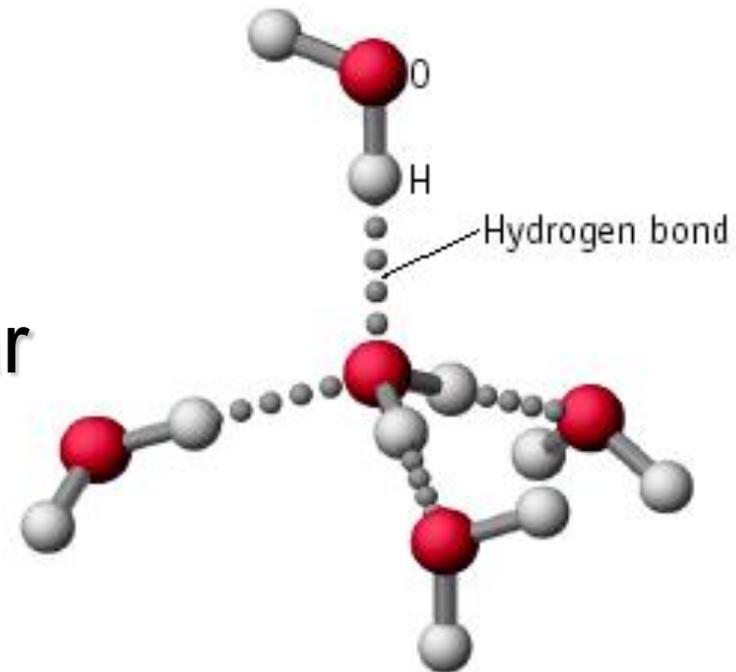


	HF	H ₂ O
Massa Molar	19 (g.mol ⁻¹)	18 (g.mol ⁻¹)
μ (momento de dipolo)	1,91 D	1,85 D
Distância da Lig. de H	0,155 nm	0,177 nm
Nº de Ligações por Molécula	2 (estado líquido)	3 - 4 (estado líquido)
Ponto de Ebulição	19,5 °C	100 °C

Ligação de H da H₂O

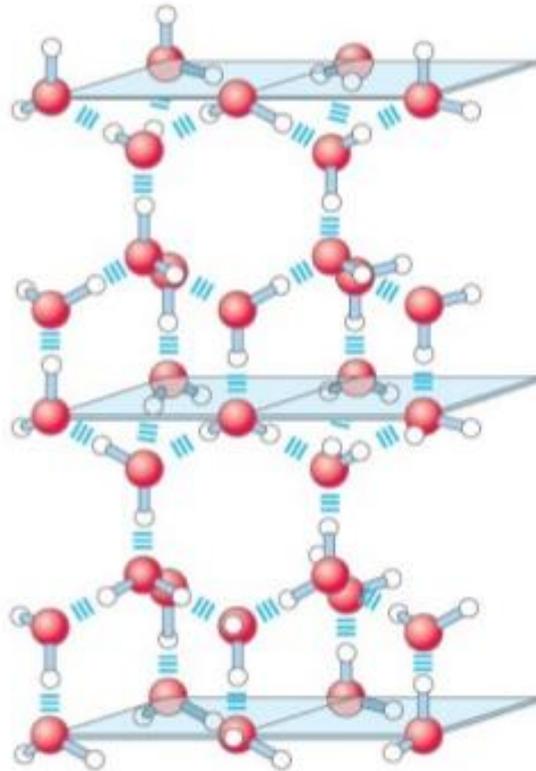
É especialmente forte na água:

- A ligação O—H é muito polar
- Existem 2 pares de elétrons isolados no átomo de O

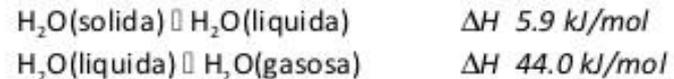


Arranjo tetraédrico

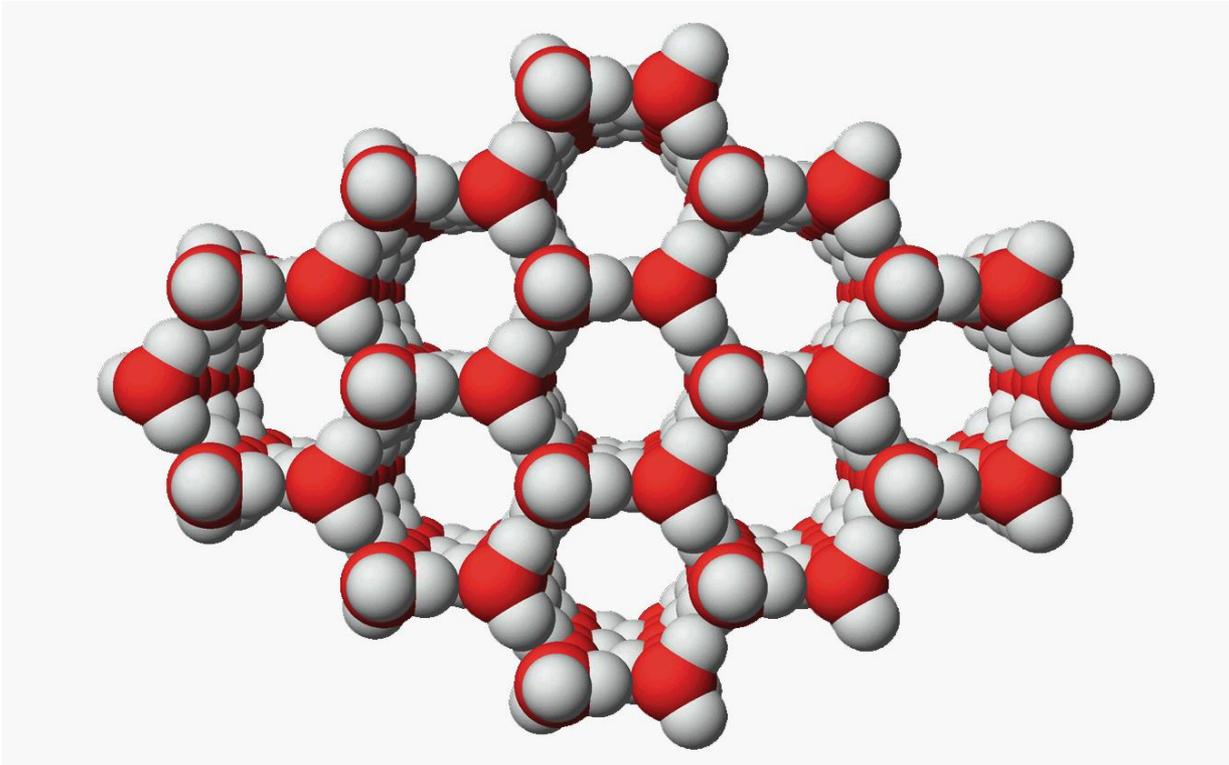
Pontes de hidrogênio na estrutura do gelo



- ✓ No gelo, cada molécula faz quatro pontes de hidrogênio
- ✓ No estado líquido cada molécula está ligada, em média, a 3,4 outras moléculas de água, ou seja, a água líquida tem um alto grau de organização cuja estrutura se assemelha muito a do gelo.
- ✓ Na fusão do gelo são quebradas somente o mínimo de pontes de hidrogênio para que a água se torne líquida



- ✓ Já na passagem para o estado gasoso a (quase) totalidade das pontes de hidrogênio são quebradas.
- ✓ azeótropos



Estrutura do Gelo (ligação de H)

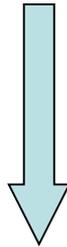
- O gelo “flutua” sobre a água líquida
- **Organização reticular quase cristalina**, com um maior espaço entre as moléculas, ou seja, uma menor densidade.



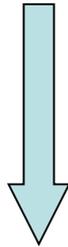
FORÇAS DE DISPERSÃO

Como explicar interações em sistemas apolares??

He (g)

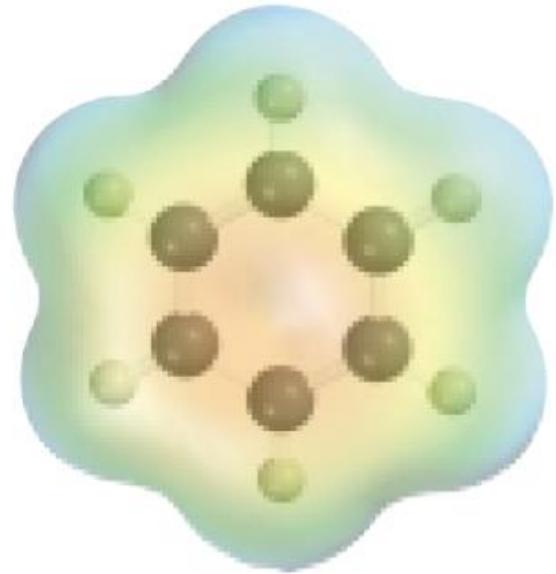
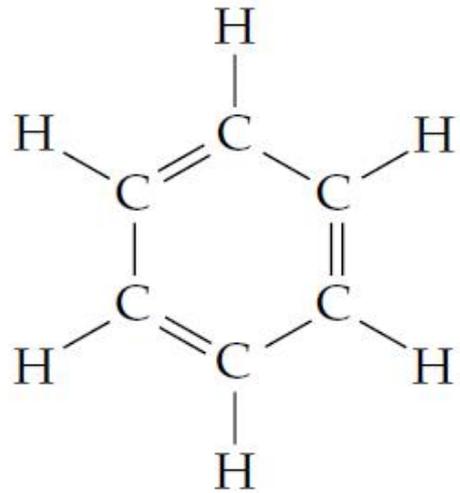


He (l) (4 K)



He (s) (1 K 25 atm)

BENZENO

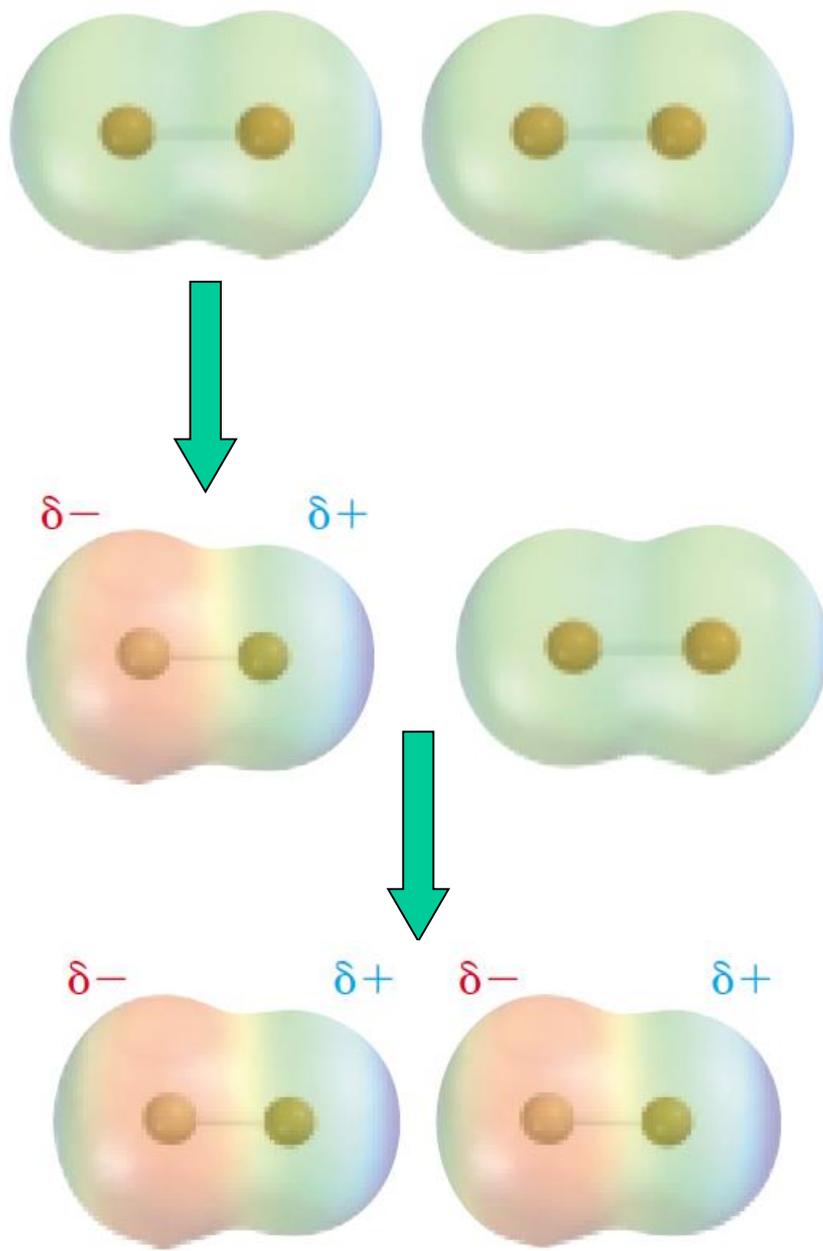


$$\mu = 0$$

$$PF = 5,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$PE = 80,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

DIPOLOS INSTANTÂNEOS

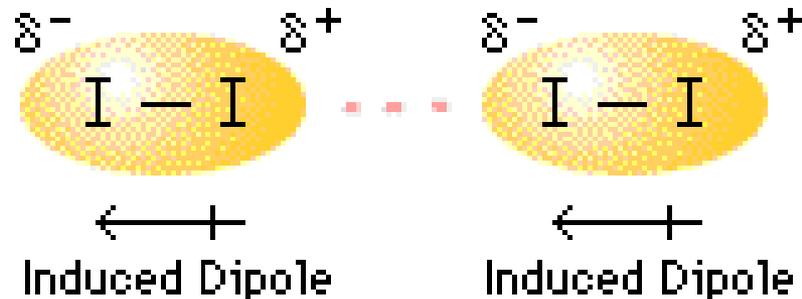


Forças de London ou de dispersão

- Dipolo induzido-dipolo induzido

Uma flutuação na distribuição eletrônica em duas moléculas vizinhas

Moléculas apolares



A força da interação de London depende da polarizabilidade (α)

α - a facilidade com a qual a nuvem de elétrons pode ser deformada

F₂ (gás) Cl₂ (gás) Br₂ (líquido) I₂ (sólido)

Forças de London ou de Dispersão



Dependência da Distância

$$F \propto \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^7}$$

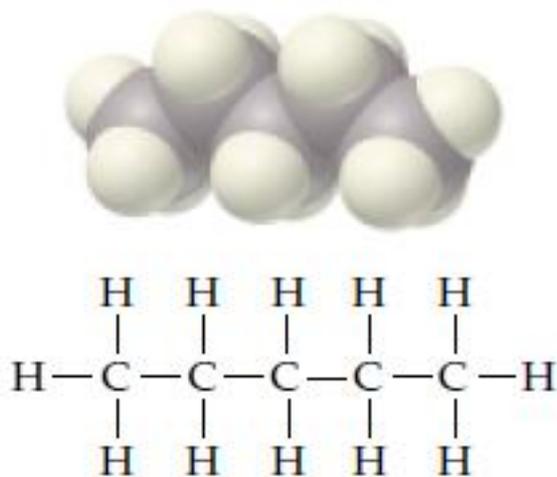
FORÇAS ENVOLVENDO DIPÓLOS INDUZIDOS

As forças induzidas entre as moléculas de I_2 são muito fracas, tanto que o I_2 sólido sublima (sólido \rightarrow gás).

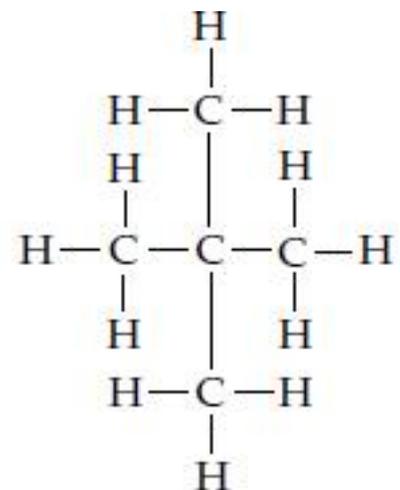


Forma Molecular e Forças de Dispersão

Isômeros: Pentano e 2,2-dimetilpropano (C_5H_{12})

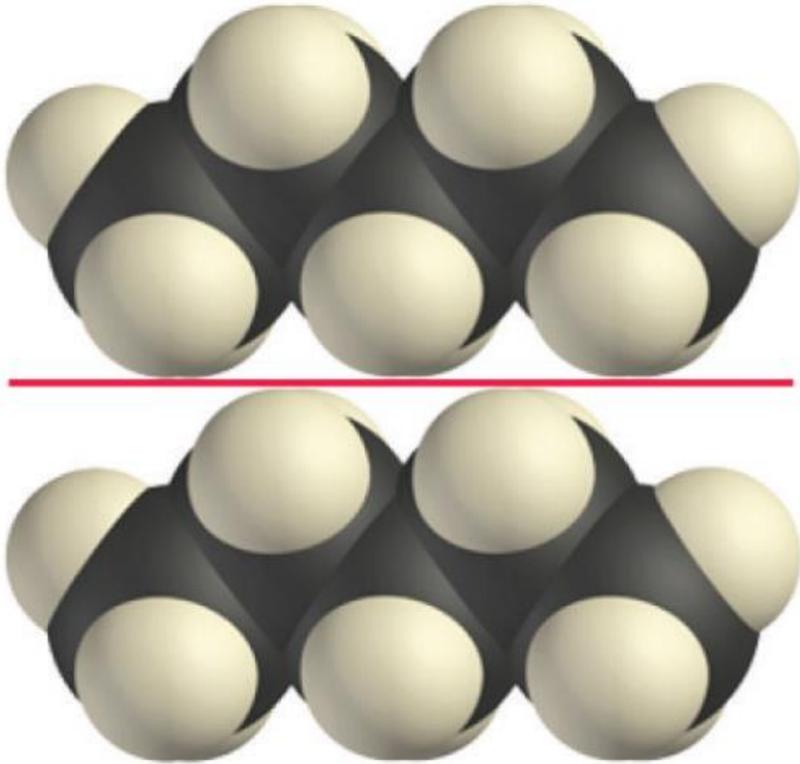


PE= 36 °C

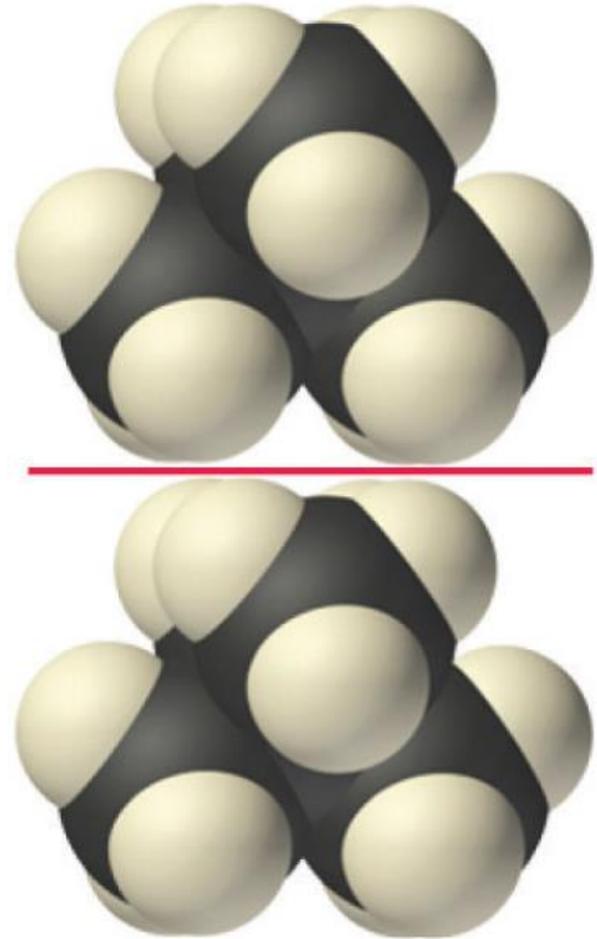


PE= 9 °C

Área de Contato



PE= 36 °C

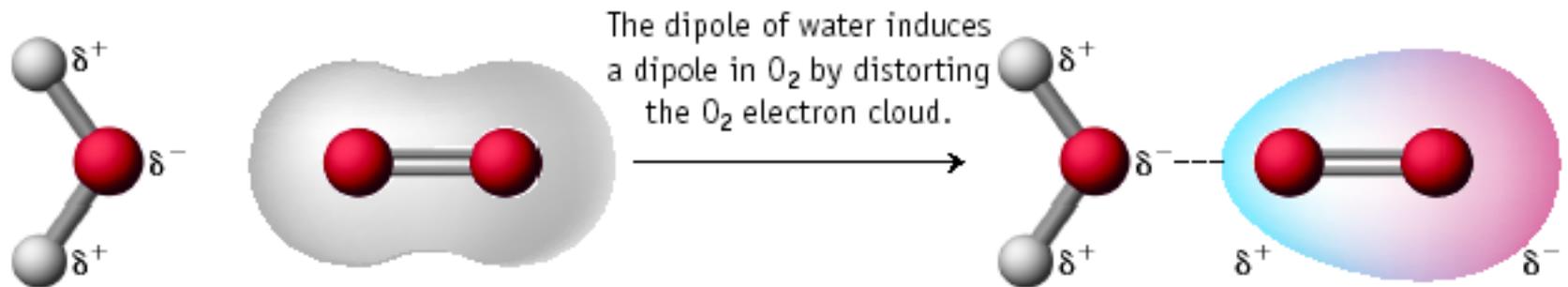


PE= 9 °C

DIPOLO PERMANENTE – DIPOLO INDUZIDO

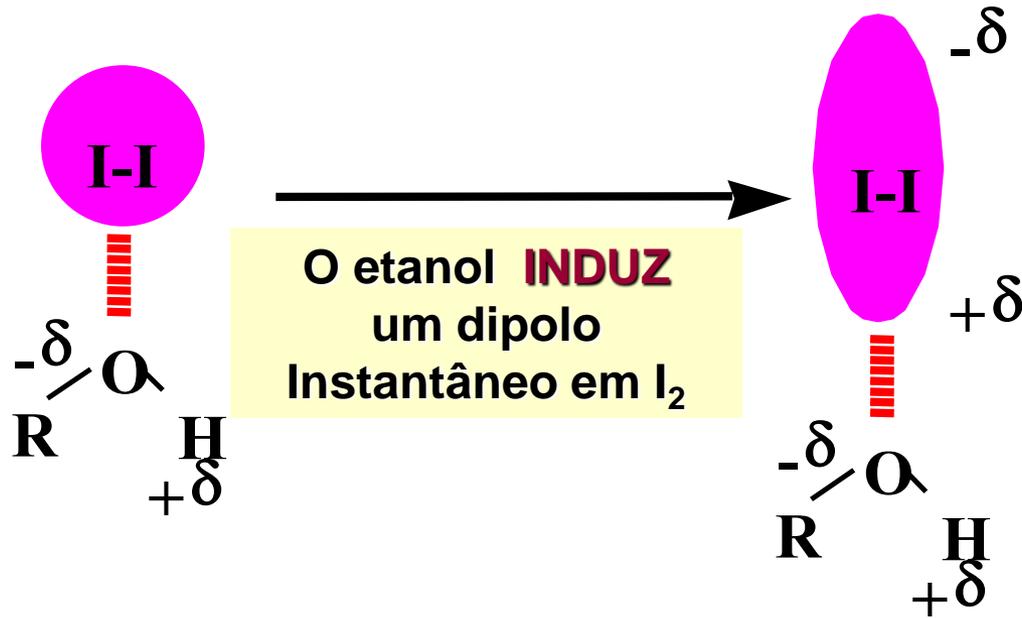
Interação Dipolo -Dipolo Induzido

Por que moléculas apolares (I_2 e O_2) dissolvem em água?



A molécula de água induz um dipolo na nuvem eletrônica da molécula de O_2 (ou I_2)

- Dissolução de I_2 em álcool, CH_3CH_2OH .



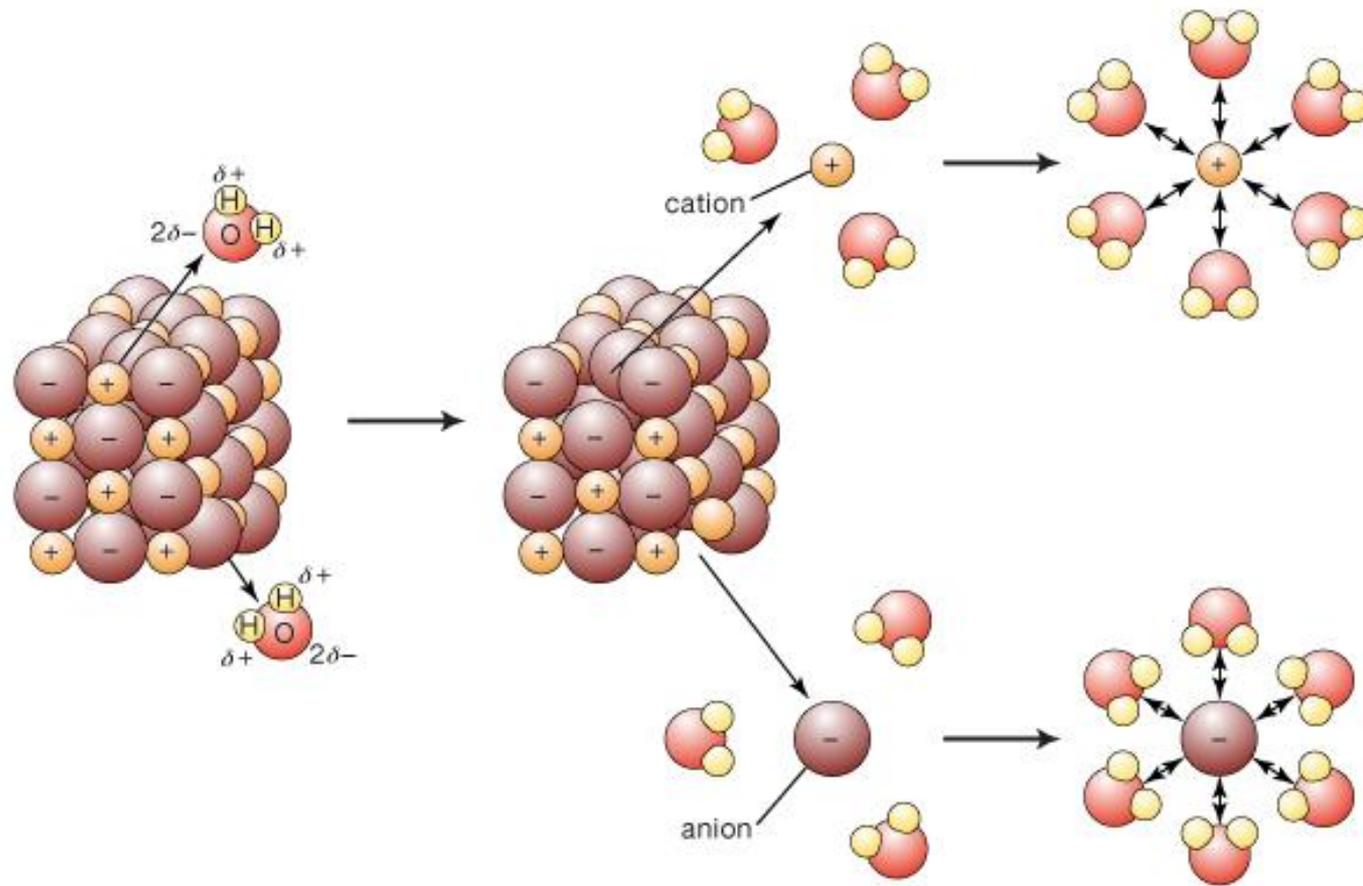
I_2
dissolves
in
ethanol



Interações Íon - Dipolo



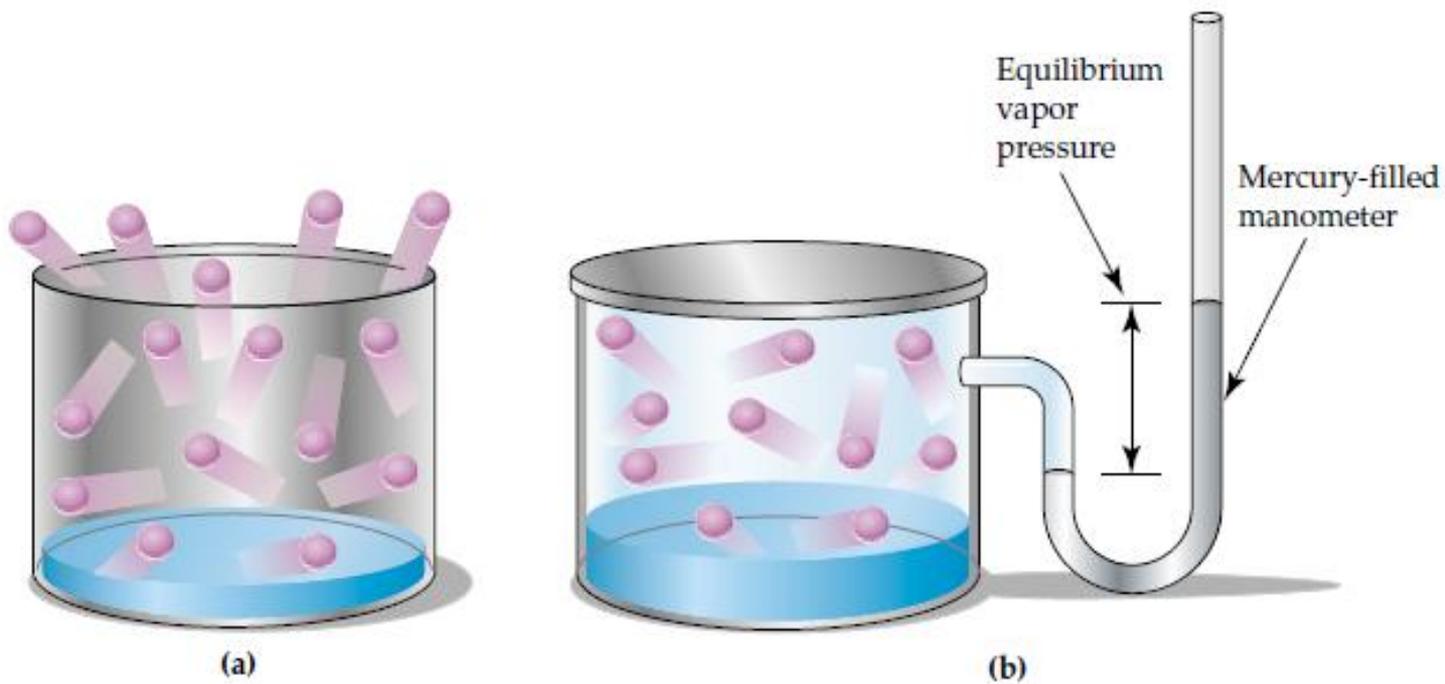
Formação de Soluções Salinas

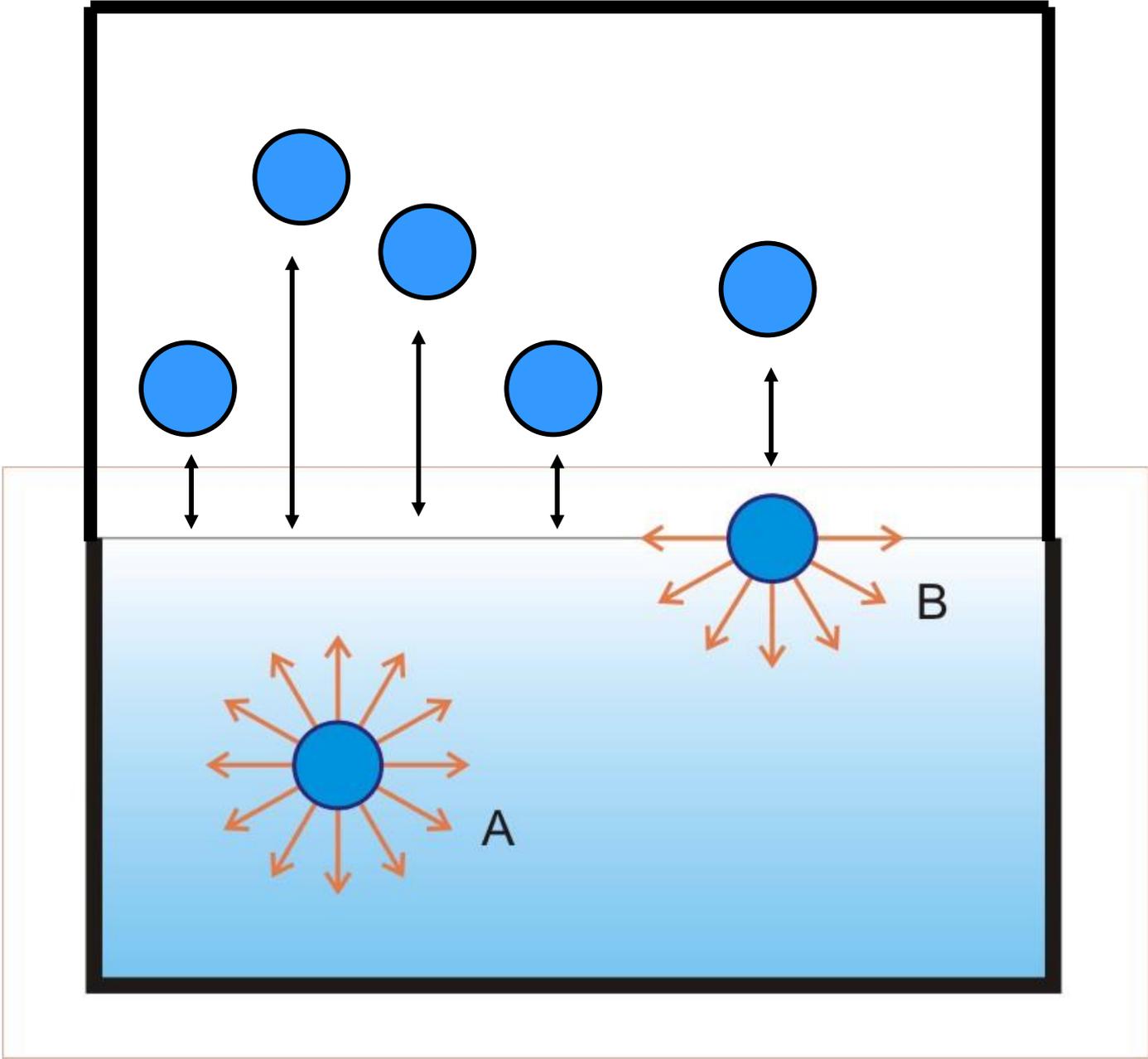


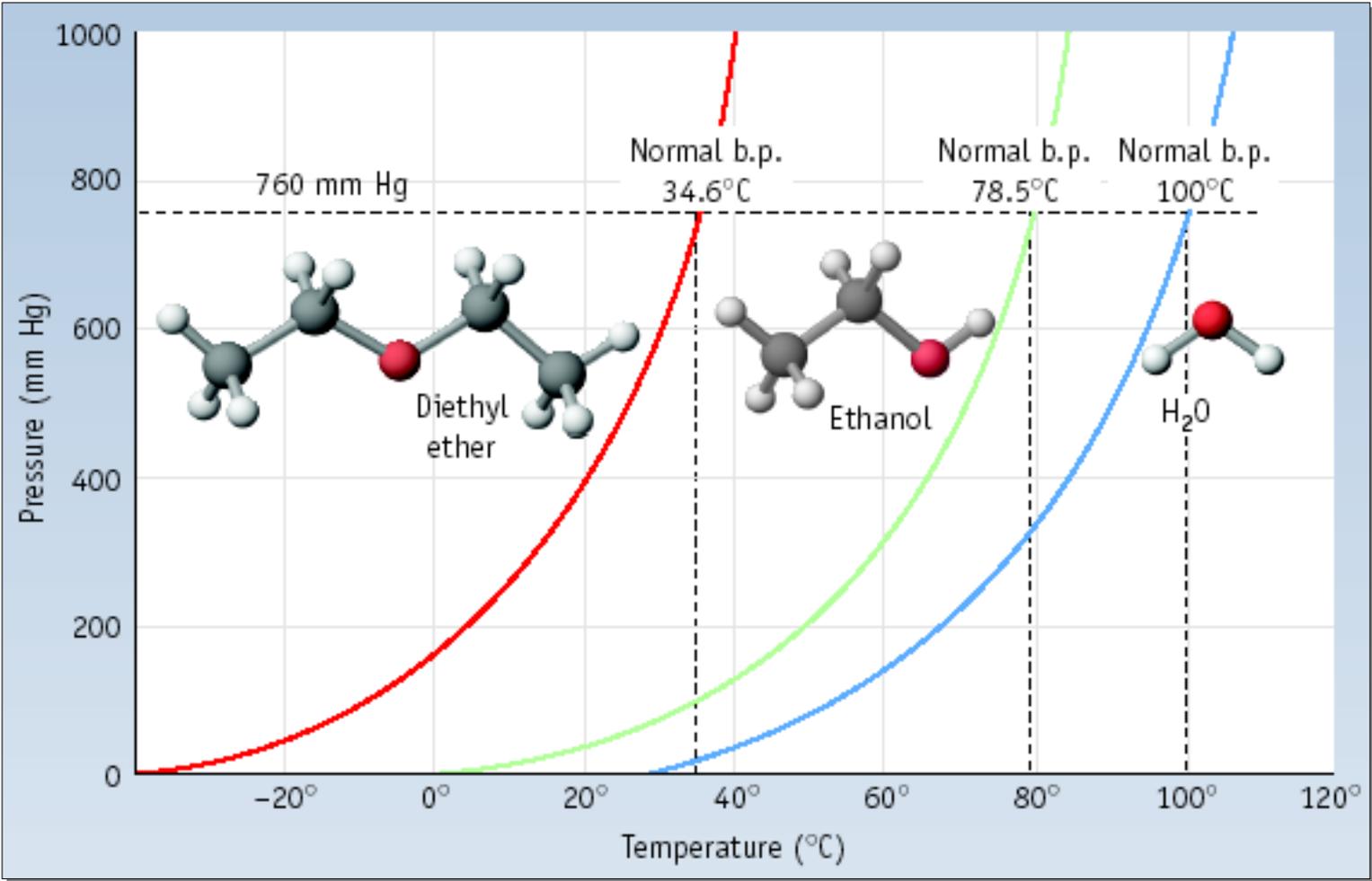
Termodinâmica da Dissolução

Pressão de Vapor dos Líquidos

Pressão de Vapor de um Líquido



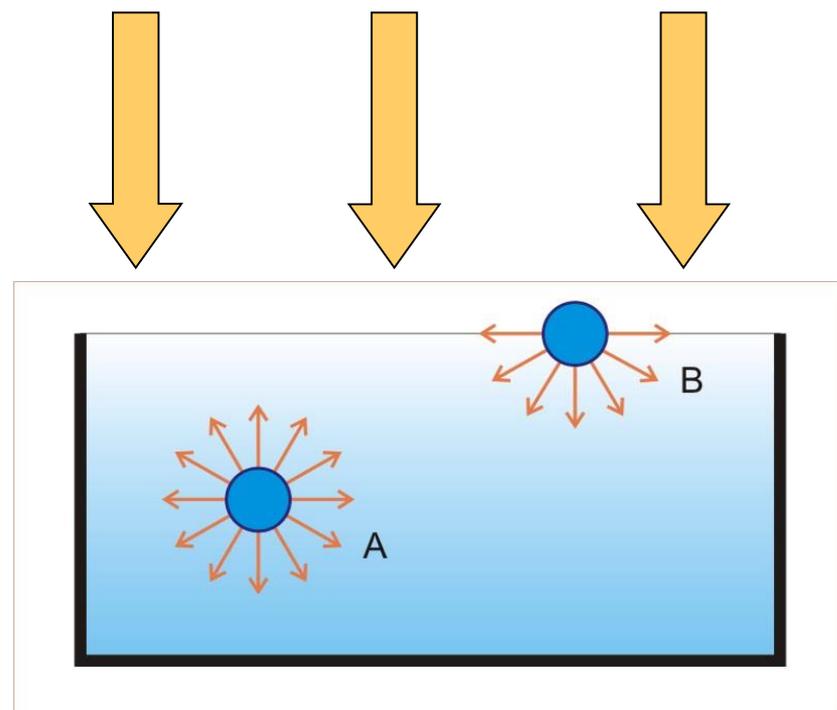
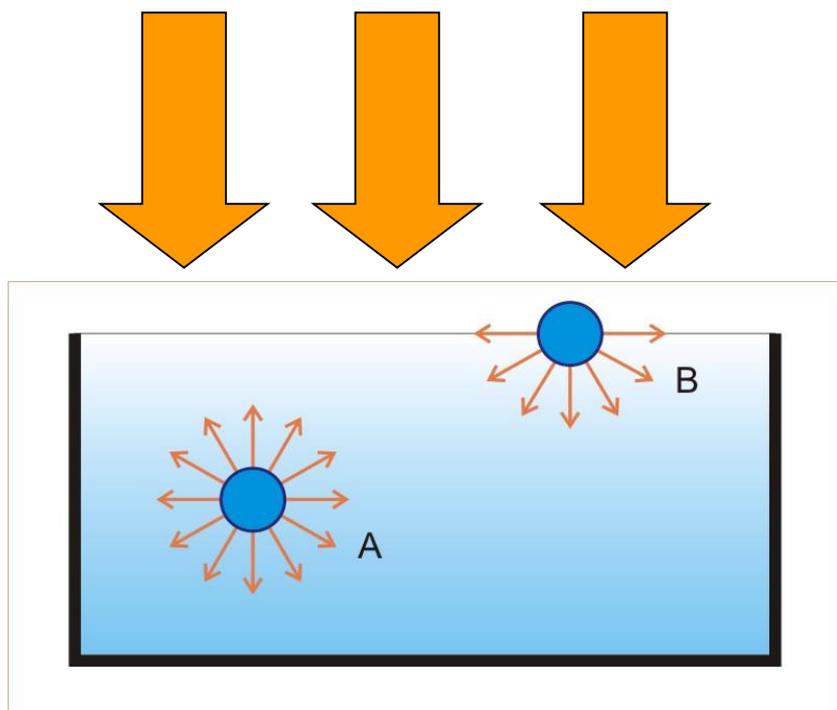


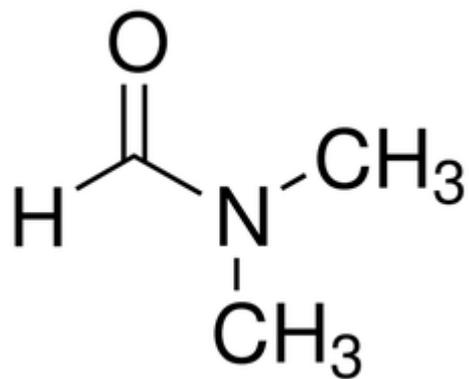


Ebulição

Pressão vapor = Pressão atmosférica

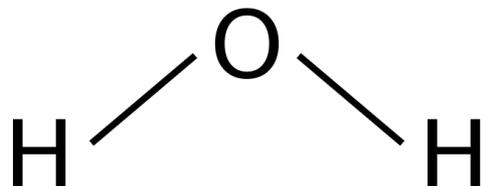
Pontos de Ebulição e Pressão Externa





PE (760 mmHg)= 150 °C

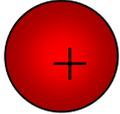
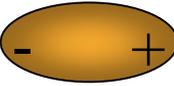
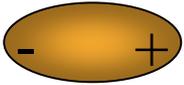
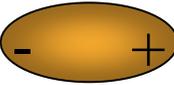
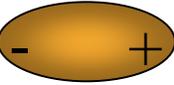
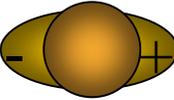
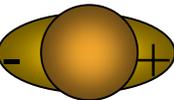
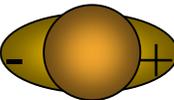
PE (8-10 mmHg)= 50 °C



PE (760 mmHg)= 100 °C

PE (30-35 mmHg)= 45 °C

TIPOS DE INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

Tipo de interação		Fatores	E aprox. (kJ/mol)
Íon	Dipolo	Carga Iônica, momento de dipolo	40-600
			
Dipolo	Dipolo	Momento de dipolo	5-25
			
Dipolo	Dipolo induzido	Momento de dipolo polarizabilidade	2-10
			
Dipolo induzido	Dipolo induzido	Polarizabilidade	0,05-40
			

As energias de ligações covalentes são de 100-400 kJ/mol e as iônicas de várias centenas de kJ/mol.

Íon – Íon:



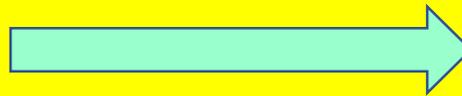
$$F \propto \frac{1}{d^2}$$

Dipolo – Dipolo:



$$F \propto \frac{1}{d^4}$$

Forças de Dispersão:



$$F \propto \frac{1}{d^7}$$

Dipolo Induzido – Dipolo Induzido