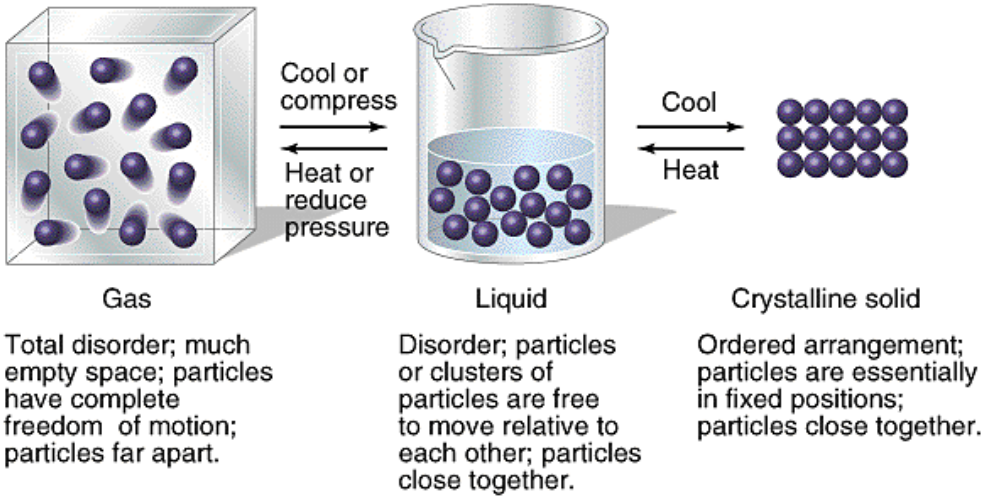
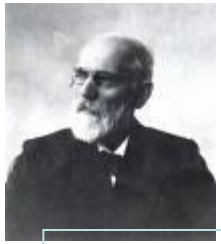
# Ligações secundárias

Como se explica que

- moléculas covalentes como CO, $H_2O$, etc podem estar no estado líquido ou sólido?
- gases nobres possam ser levados ao estado líquido?



# Forças de van der Waals



1837-1923

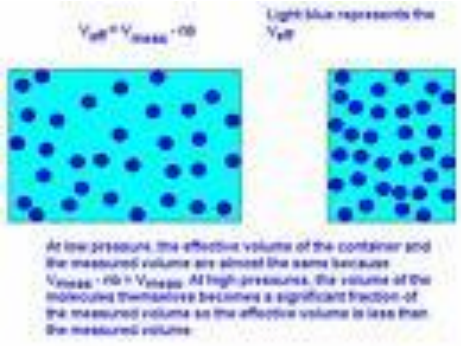
Premio Nobel de Física em 1910

Tudo começou quando se verificou que os gases reais não seguiam as leis dos gases ideais e

**Diderick van der Waals** apresentou a teoria de que as moléculas dos gases interagiam entre si, e que elas estavam associadas em blocos de moléculas e não como moléculas separadas.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Eq. virial



Passou a considerar os tipos de interação possíveis entre as moléculas.

**Para as polares era mais fácil** –

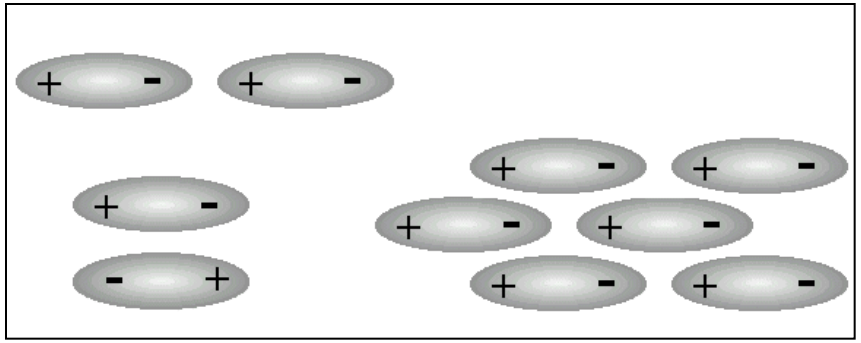
- orientações de dipolos – forças de Keeson

- interação entre dipolos , entre íons-dipolos e a indução de dipolos – forças de Debye

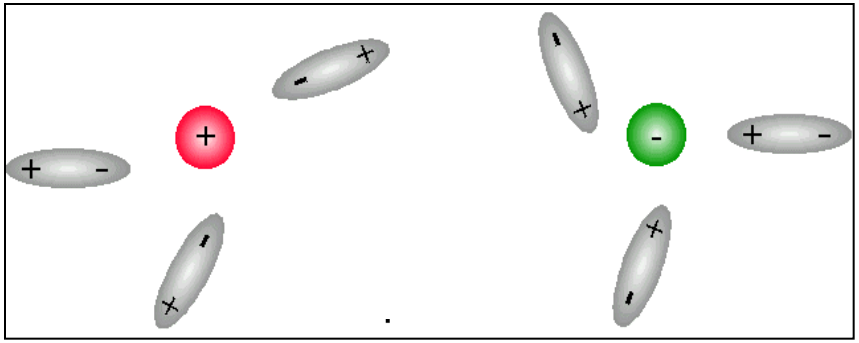
Para as não polares- ??? Difícil entender!

London propôs o aparecimento de dipolos instantâneos e estes induziam dipolos em átomos ou moléculas apolares

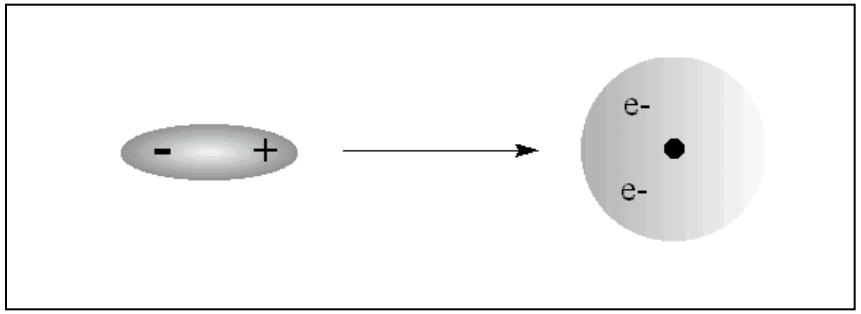
# Forças de van der Waals



**dipolo - dipolo**

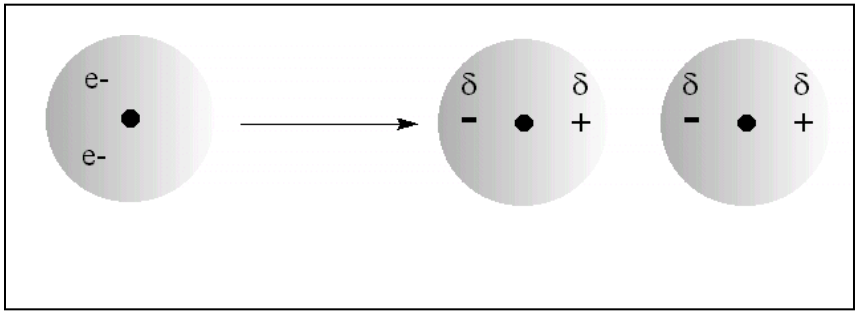


**íon - dipolo**




**Dipolo - dipolo induzido**

***um dipolo induz outro dipolo em átomo ou molécula apolar***

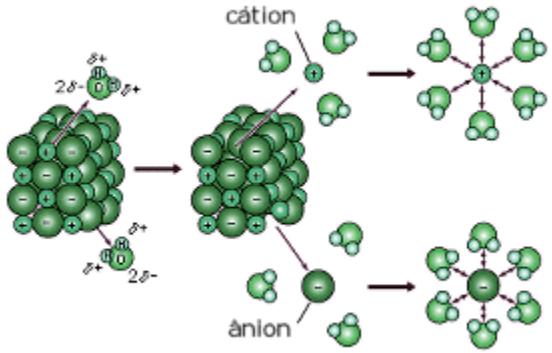



**Dipolo instantâneio – dipolo induzido (forças de London)**

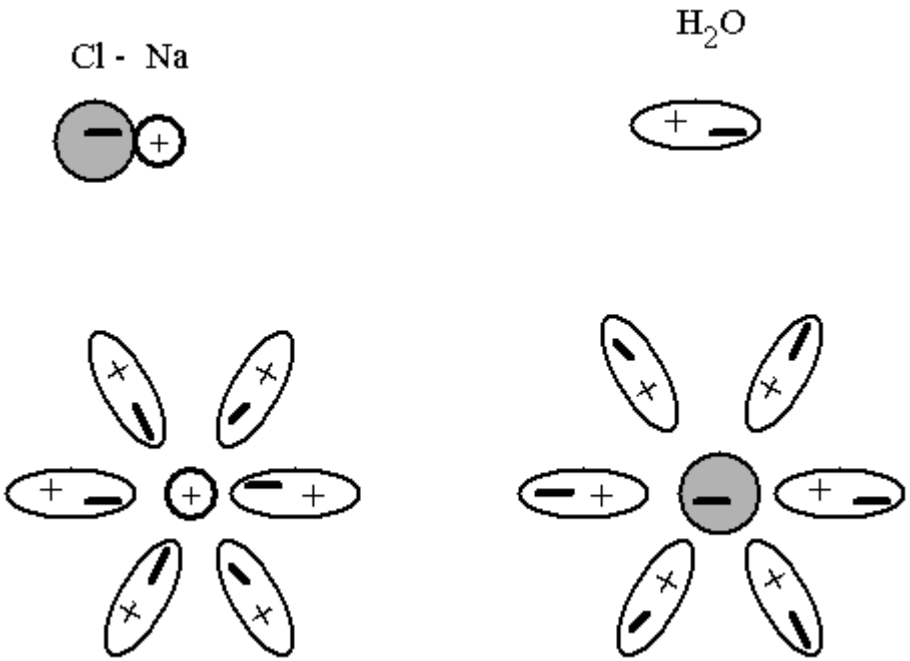
***Um dipolo instantâneo em átomo ou molécula apolar induz dipolo um outro átomo apolar***

***na verdade, devemos pensar em multipolos***

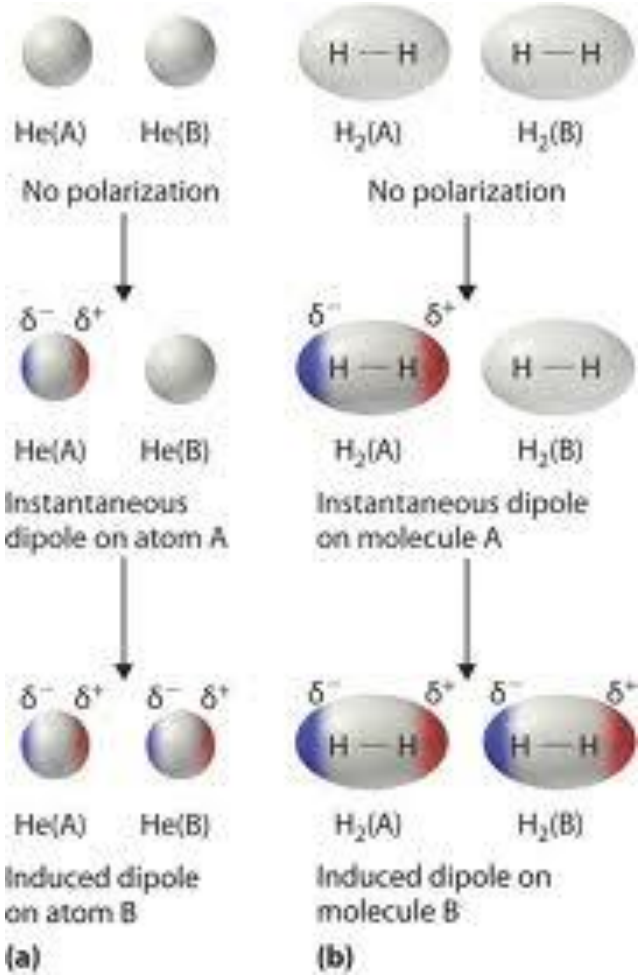
# Interações íon-dipolo

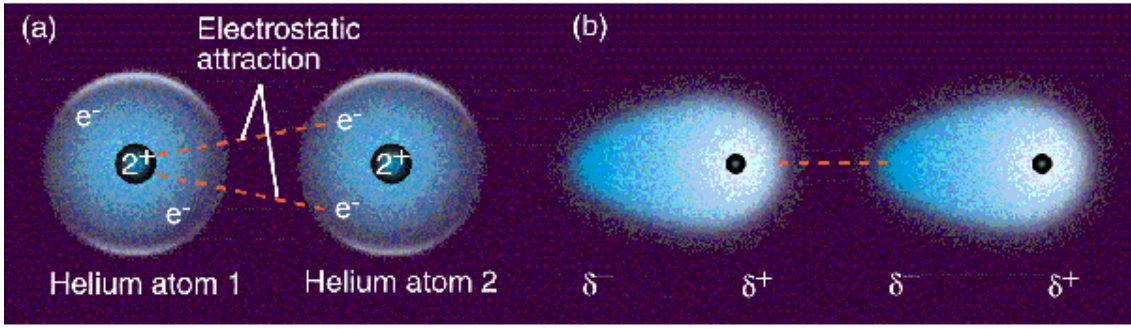


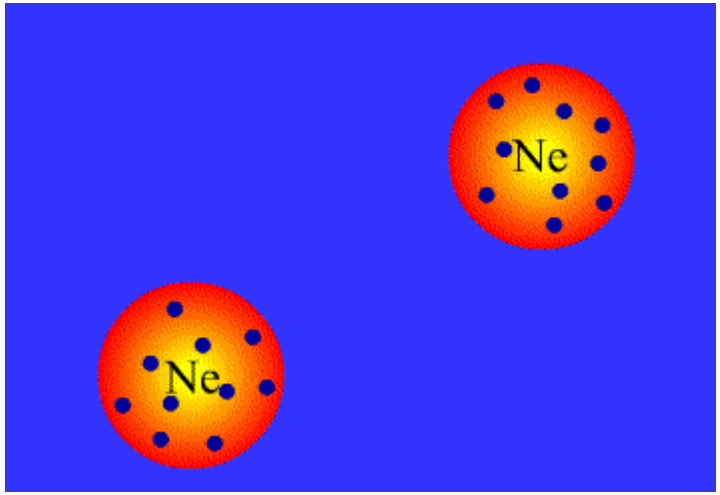

Durante a dissolução de compostos iônicos cristalinos, levando à solvatação de íons, que gera um sistema mais estável que os cristais de partida.



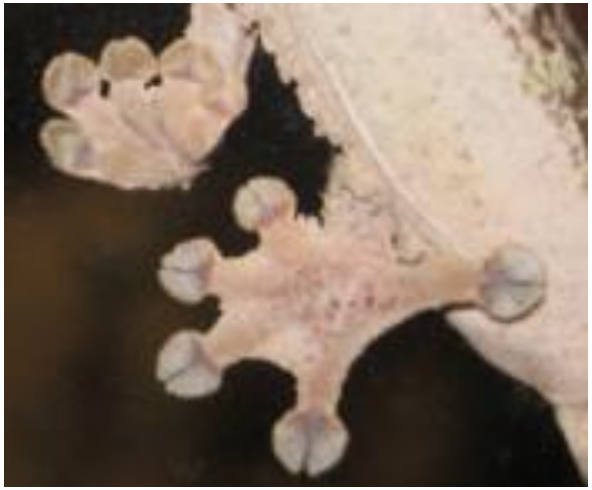
# Forças de dispersão de London – dipolos instantâneos



# Subir em vidro?



Uroplatus Fimbriatus (Photo By J.W. Connelly)

# Keeson (dipolo-dipolo)

$$E_K = -2\ \mu_1\ \mu_2\ /\ 3(4\pi\varepsilon o)kTr^6$$

Muito sensível à distância → Agitação térmica destrói a ligação

| | | |
|---|---|---|
| $NF_3$ | $T_{ebul} = -129\ ^{o}C$ | + polar |
| $OF_2$ | $T_{ebul} = -145\ ^{o}C$ | polar |
| $CF_4$ | $T_{ebul} = -161\ ^{o}C$ | apolar |

*Mas o efeito é pequeno. Isto porque o mais importante são as interações de London.*

# Debye (íon-dipolo e dipolo-dipolo induzido)

$$E_D = -\ 2\alpha\mu^2/(4\pi\varepsilon o)^2\ r^6$$

Muito sensível à distância → Agitação térmica destrói a ligação

# Força de dispersão de London

| Gases raros | Ponto de ebulição (K) |
|---|---|
| He | 4,2 |
| Ne | 27 |
| Ar | 87 |
| Kr | 121 |
| Xe | 164 |
| Rn | 211 |

**Átomos grandes $\rightarrow$ mais polarizáveis**

# Forma da molécula

As ramificações impedem uma proximidade maior entre as moléculas, diminuindo as forças de interação entre elas, diminuindo o ponto de ebulição dos compostos com ramificações

| | | | |
|---|---|---|---|
| butane | $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ | B.Pt: | -0.5°C |
| 2-methylpropane | $CH_3—CH(CH_3)—CH_3$ | B.Pt: | -11.7°C |

# Forças de dispersão de London são mais importantes

$CHCl_3$ $T_{ebulição} = 61.2°C$

altamente polar

$CCl_4$ $T_{ebulição} = 76.8°C$

apolar, mas é grande, com muitos elétrons

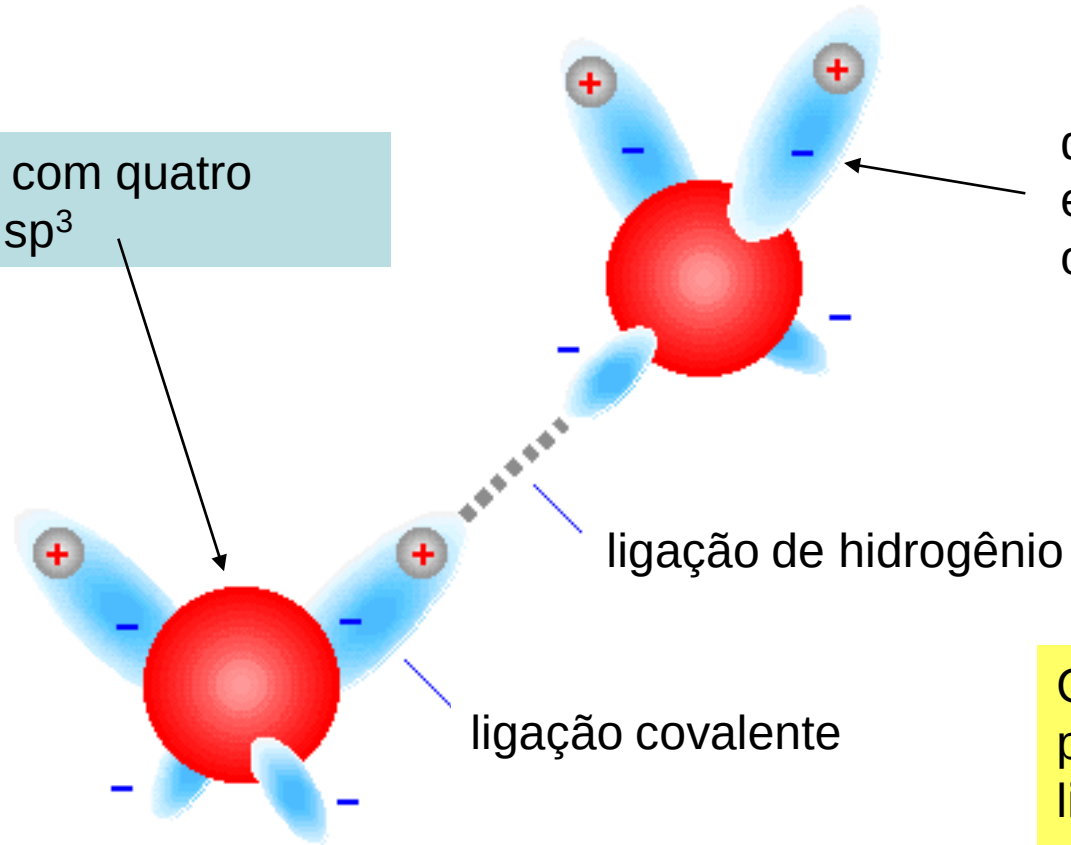
**altamente polarizável**

# London é mais importante

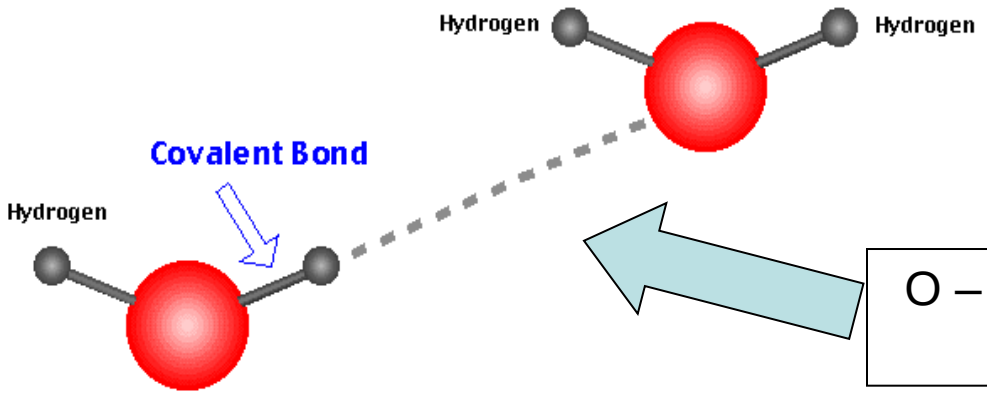
| | momento dipolo (Debye) | orientação (%) | indução (%) | London (%) |
|---|---|---|---|---|
| HI | 0.38 | 0,1 | 0,4 | 99,5 |
| HBr | 0.78 | 3,3 | 2,2 | 94,5 |
| HCl | 1.03 | 14,4 | 4,2 | 81,4 |
| NH3 | 1.5 | 44,9 | 5,3 | 49,7 |
| CO | 0.12 | 0,0 | 0,1 | 99,9 |

A contribuição das forças de dispersão de London é mais importante na interação entre moléculas polares, ou não.

# Ligações de hidrogênio

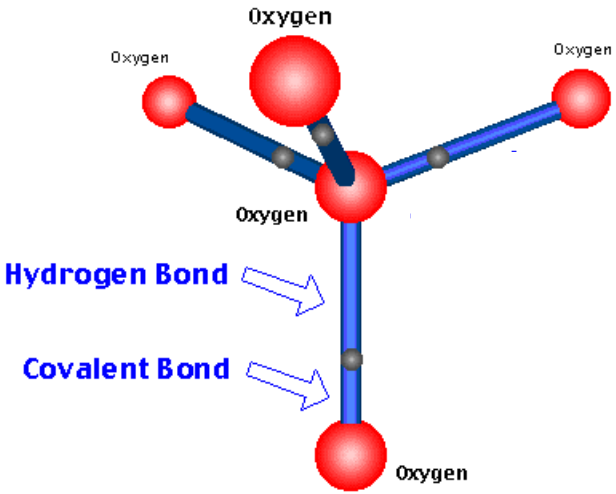


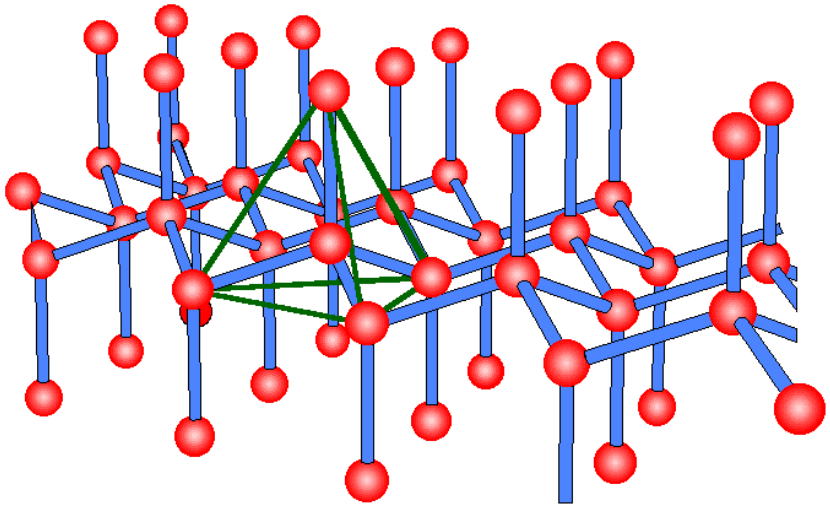

O hidrogênio precisa estar ligado a um átomo com elevada eletronegatividade, gerando um dipolo




O – H – O formando linha reta

Possibilidade uma única molécula de água fazer 4 ligações de hidrogênio com outras moléculas de água – alto ponto de ebulição da água



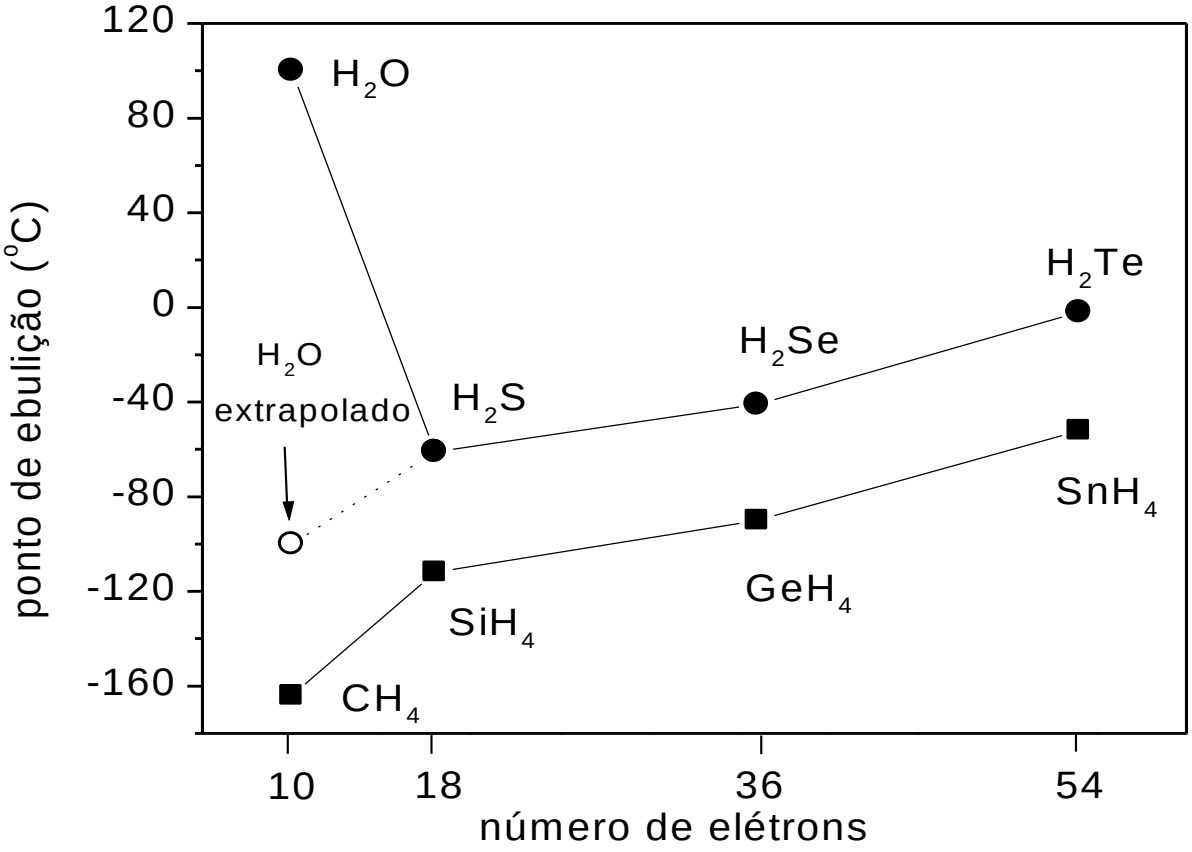
gelo (mostrando-se apenas os oxigênios)

# Energia das ligações de H

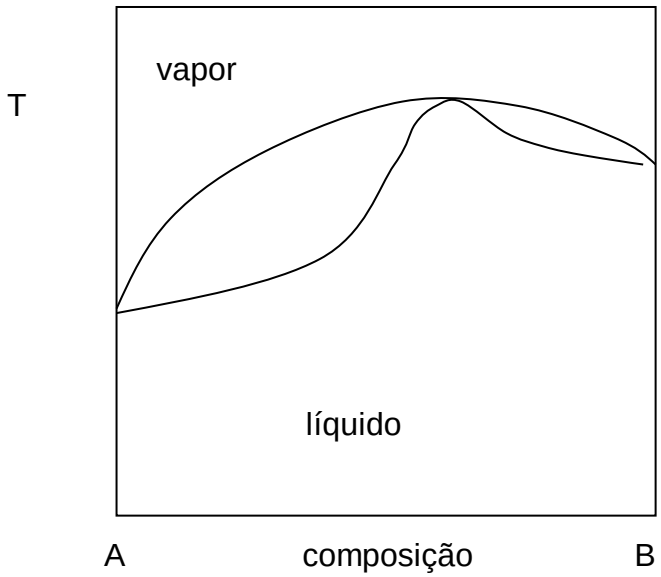
| | | | |
|---|---|---|---|
| N — H ---- N | 6 – 17 kJ/mol | O — H ---- N | 6 – 21 kJ/mol |
| C — H ---- N | 6 – 17 kJ/mol | F — H ---- F | 29 kJ/mol |
| O — H ---- S | 17 – 21 kJ/mol | F — H ---- O | 46 kJ/mol |

| | |
|---|---|
| HOH ---- $F^-$ | 98 kJ/mol |
| $[H_3O]^+$ ---- $OH_2$ | 151 kJ/mol |
| $[FHF]^-$ | 220 kJ/mol |

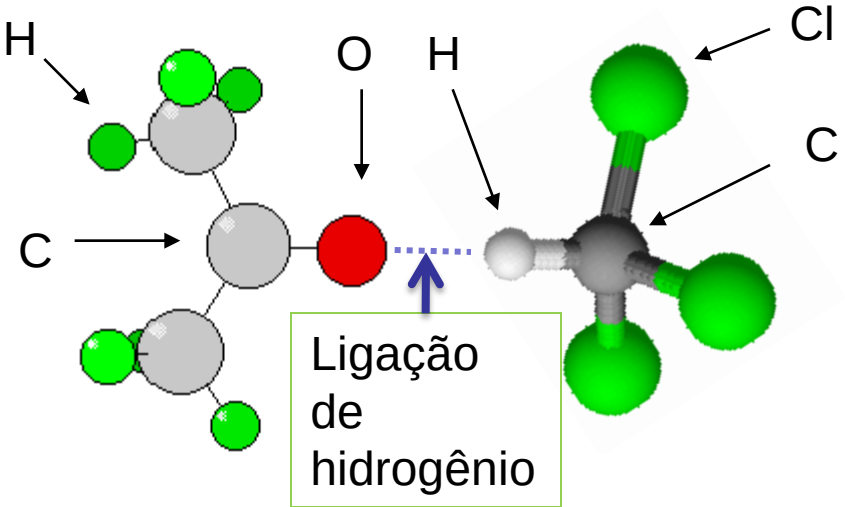
# A água é líquida...

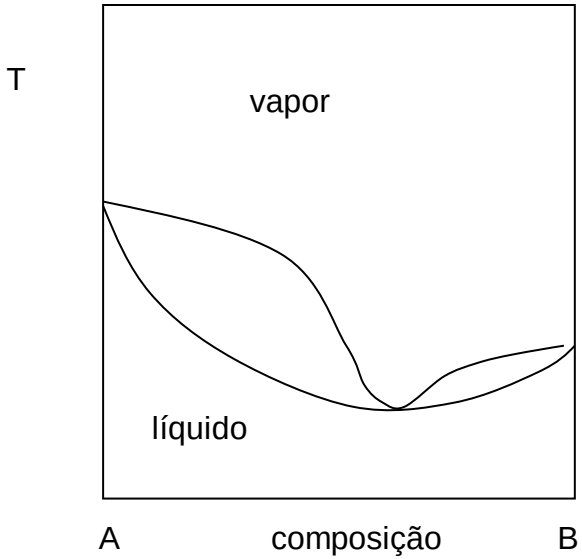


# efeito sobre ponto de ebulição




A – acetona B - clorofórmio



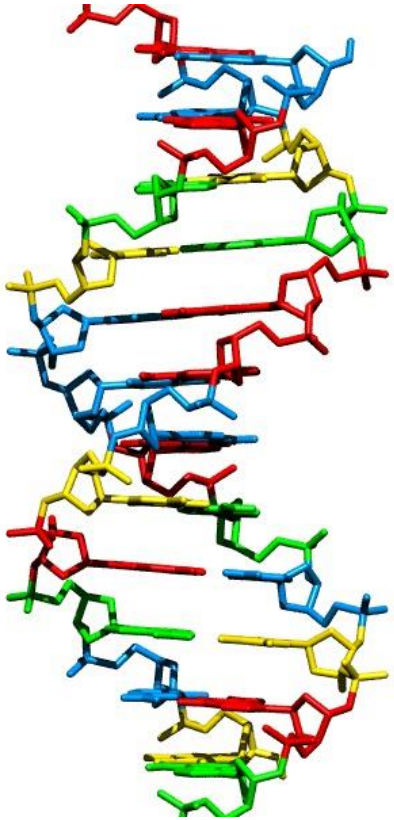




A – acetona B – sulfato de amônio

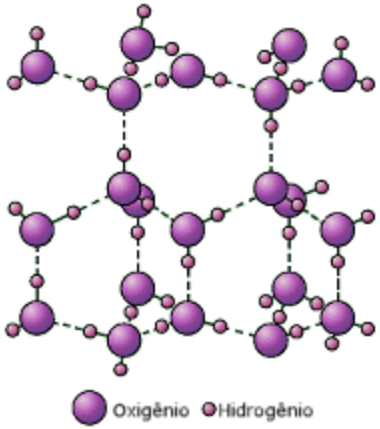
A acetona também faz ligações de H consigo mesma. Com a presença do sulfato de amônio, estas pontes são prejudicadas.

# Pontes de Hidrogênio
# Exemplos

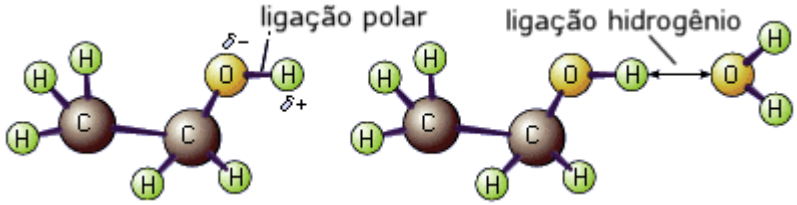
DNA



GELO




Água-etanol




Ponto de ebulição da mistura é maior que o PE do etanol puro

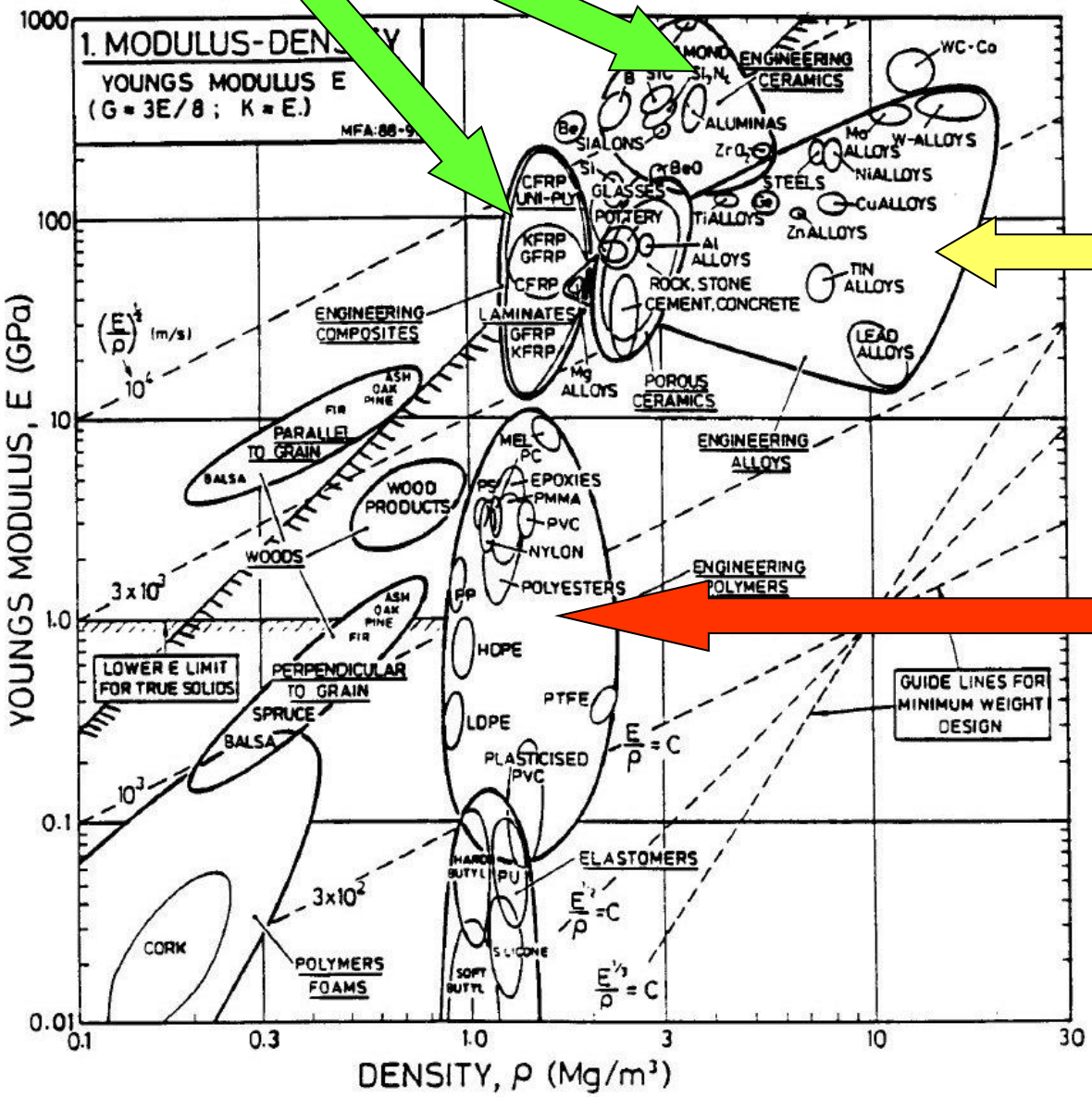
# comparando energias...

| Ligação | Energia (eV) | | Ligação | Energia (eV) | | Ligação | Energia (eV) | | Ligação | Energia (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **N ≡ N** | **9,8** | | **H – F** | **5,4** | | **Si – O** | **3,8** | | **C – N** | **3,0** |
| **C ≡ N** | **9,4** | | **O – H** | **4,8** | | **C – O** | **3,7** | | **Si – Si** | **1,8** |
| **C ≡ C** | **8,4** | | **N = N** | **4,4** | | **C – C** | **3,6** | | **N – N** | **1,7** |
| **C – O** | **7,4** | | **C – H** | **4,3** | | **S – H** | **3,5** | | **Bi – Bi** | **1,1** |
| **C = C** | **6,4** | | **N – H** | **4,1** | | **Si – H** | **3,1** | | | |
| **$O_2N$ – $O_2N$** | **0,57** | | **Van der Waals** | **0,04** | | **Pontes de H** | **0,08 a 0,45** | | | |

# Pausa para meditação

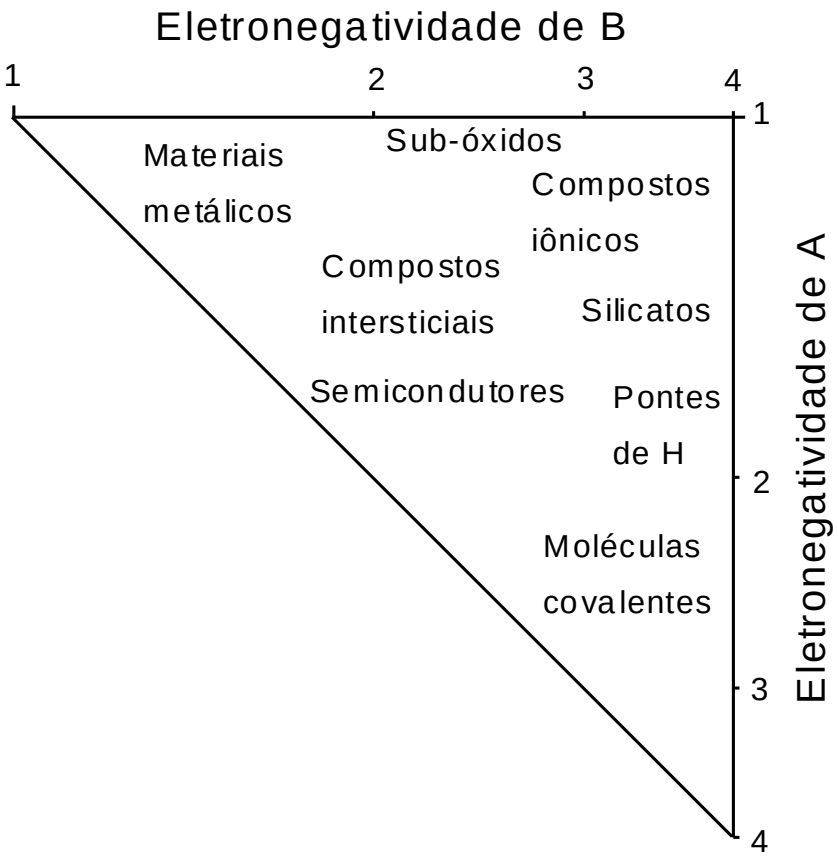
- Vamos pensar em todas as ligações, nos materiais onde elas ocorrem, etc

cerâmicos




metais

polímeros densos


Eletronegatividade de B
1
2
3
4
Materiais metálicos
Sub-óxidos
Compostos iônicos
Compostos intersticiais
Silicatos
Semicondutores
Pontes de H
Moléculas covalentes
Eletronegatividade de A

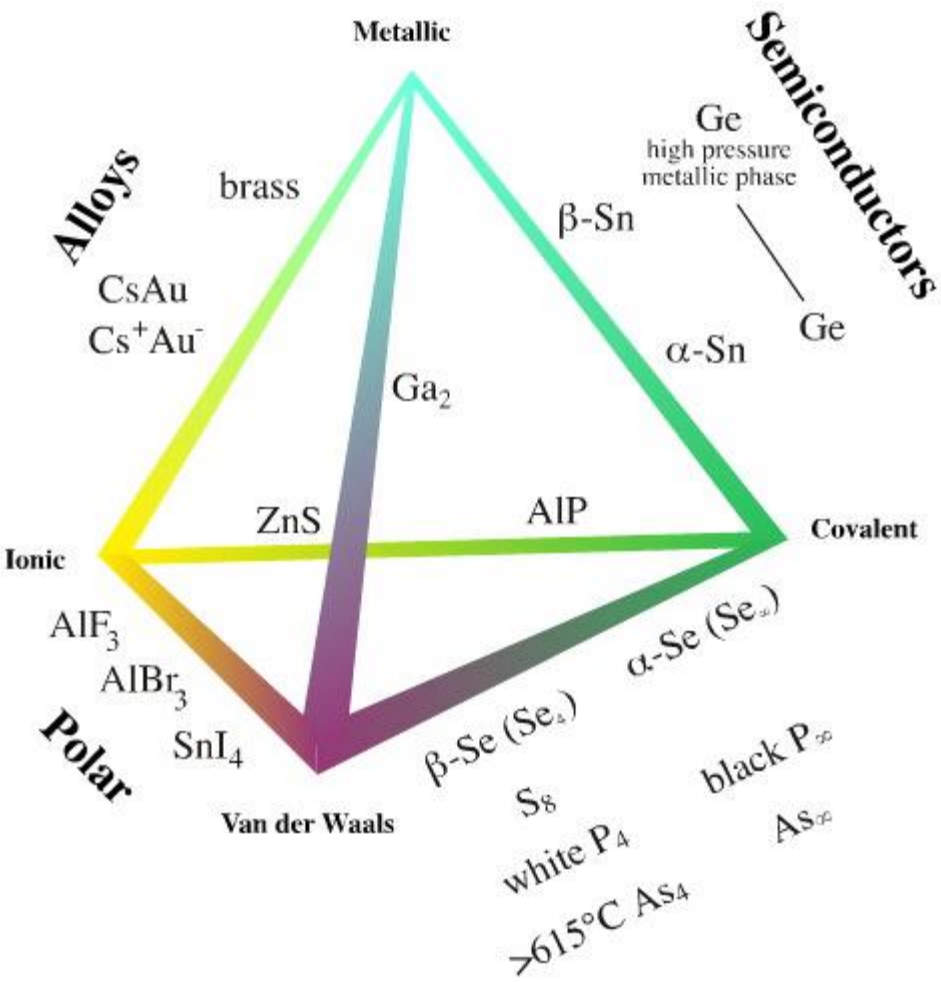

Metallic
Semiconductors
Alloys
brass
Ge
high pressure metallic phase
β-Sn
CsAu
Cs+Au-
Ge
α-Sn
Ga2
ZnS
AlP
Ionic
Covalent
AlF3
AlBr3
SnI4
α-Se (Se∞)
β-Se (Se4)
Polar
Van der Waals
S8
black P∞
white P4
As∞
>615°C As4

**Tabela 1 -** Exemplos de propriedades conferidas pelos principais tipos de Ligações Químicas

| PROPRIE-DADE | TIPO DE LIGAÇÃO | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Iônica (eletrostática)** | **Covalente (compartilhamento de elétrons)** | **Metálica** | **Van der Waals (residual)** |
| **Força da ligação** | Forte | Muito forte | Força variável, mas geralmente moderada | Fracas |
| **Mecânicas** | - Dureza - moderada a alta, dependendo da distância interiônica e da carga;<br>- Frágeis. | - Grande dureza;<br>- Frágeis. | - Dureza - geralmente de baixa a moderada;<br>- Desliza facilmente;<br>- Alta plasticidade;<br>- Fácil de cortar;<br>- Dútil;<br>- Maleável. | Cristais macios e relativamente plásticos. |
| **Elétricas** | - Baixa condutividade no estado sólido;<br>- Quando fundidos ou em solução, conduzem por transporte iônico. | Isolantes tanto em estado sólido como em estado líquido. | - Bons condutores;<br>- A condução se faz por transporte de elétrons. | Isolantes tanto em estado sólido como líquido. |
| **Térmicas - (Pont:o de Fusão P.F.; Coeficiente de Expansão Térmica: Coef.)** | - PF de moderados a elevados - os valores dependem da distância interiônica e da carga;<br>- Baixo Coef. | - PF elevado;<br>- Baixo Coef;<br>- Fornece átomos e moléculas quando fundidos. | - PF variável;<br>- Coef variável;<br>- Quando fundido fornece átomos. | - PF baixo;<br>- Coef elevado;<br>- Quando fundidos fornecem moléculas de cristal líquido. |
| **Solubilidade** | - Solúvel em solventes polares, fornecendo soluções contendo íons. | Muito baixa. | - Insolúvel, exceto em ácidos ou álcalis via reação química. | - Solúveis em solventes orgânicos dando origem a soluções. |
| **Estruturais** | - Não direcionais;<br>- Origina estruturas com alto grau de coordenação e simetria. | - Altamente direcional;<br>- Origina estruturas com baixo grau de coordenação e de simetria. | - Não direcionais;<br>- Origina estruturas de altíssima coordenação e simetria. | - Não direcionais;<br>- Baixa simetria devido à forma das moléculas. |
| **Exemplos** | Haletos (NaCl); calcita ($CaCO_3$); fluorita ($CaF_2$); a maioria dos minerais | Diamante (C); moléculas de $O_2$; moléculas orgânicas. | -Cobre (Cu); Prata (Ag); Ouro (Au); ligas metálicas. | Iodo ($I_2$); compostos orgânicos; grafite (ligações fracas). |

Fonte: C. Klein and C.S. Hurlbut Jr., *Manual of Mineralogy*, 1985 John Wiley and Sons, Inc. Retirado com modificações do site www.britannica.com