

8

Agregados moleculares

Interações entre moléculas

8.1 Interações entre cargas parciais

8.2 Momentos de dipolo elétrico

8.3 Interações entre dipolos

8.4 Momentos de dipolo induzidos

8.5 Ligação hidrogênio

18.1 Impacto na bioquímica: Proteínas e ácidos nucleicos

8.6 A interação total

18.2 Impacto em nanociência: Nanopartículas coloidais

Gases e líquidos

8.7 Interações moleculares em gases

8.8 Interações moleculares em líquidos

18.3 Impacto na ciência de materiais: Cristais líquidos

Lista de Conceitos Importantes

Informação adicional 8.1: A interação dipolo-dipolo

Informação adicional 8.2: Princípios básicos dos feixes moleculares

Questões para discussão

Exercícios

Problemas

Átomos, pequenas moléculas e macromoléculas podem formar grandes agregados que são mantidos unidos por interações entre seus constituintes. Iniciamos este capítulo examinando essas interações moleculares e as interpretando em termos das propriedades elétricas das moléculas, tais como os momentos de dipolo elétrico e as polarizabilidades. Descreveremos, então, as interações em gases e líquidos.

As interações moleculares são responsáveis pelas propriedades características das substâncias, especialmente em fases condensadas. Veremos que pequenos e, por vezes, transitórios desequilíbrios na distribuição de carga das moléculas permitem que ocorram interações de umas com as outras e também interações com campos elétricos externos. Um resultado dessas interações é a coesão das moléculas que constituem as fases macroscópicas da matéria. A interação entre íons é tratada no Capítulo 9 (para sólidos) e no Capítulo 16 (para soluções).

Interações entre moléculas

Uma interação de van der Waals é uma interação atrativa entre moléculas de camadas fechadas que depende da distância r entre as moléculas segundo $1/r^6$. Além disso, há interações entre íons e as cargas elétricas parciais de moléculas polares e as interações repulsivas que evitam o completo colapso da matéria para densidades nucleares. As interações repulsivas originam-se das repulsões coulombianas e, indiretamente, do princípio de Pauli e da exclusão de elétrons das regiões do espaço onde os orbitais de espécies vizinhas se sobrepõem.

8.1 Interações entre cargas parciais

Em geral, os átomos presentes nas moléculas têm cargas parciais. Se essas cargas estivessem separadas pelo vácuo, se atrairiam ou se repeleriam umas às outras segundo a lei de Coulomb (veja *Fundamentos F.6*), e escreveríamos

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.1a)$$

em que Q_1 e Q_2 são cargas parciais e r é sua separação. Entretanto, é mais exato levar em conta a possibilidade de que outras partes da molécula, ou outras moléculas, fiquem entre as cargas, o que diminui a força da interação. Portanto, escrevemos

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (8.1b)$$

em que ϵ é a permissividade do meio que se encontra entre as cargas. Como explicado em *Fundamentos F.6*, a permissividade normalmente é expressa como um múltiplo da permissividade do vácuo, escrevendo-se $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, em que ϵ_r é a permissividade relativa. O efeito do meio pode ser muito grande: para a água, $\epsilon_r = 78$, assim a energia potencial das duas cargas separadas pelo volume d'água é reduzida em quase

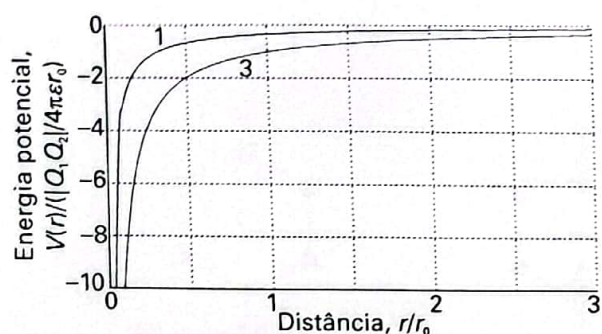
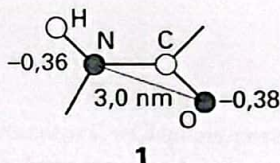


Fig. 8.1 O potencial coulombiano para duas cargas opostas e sua dependência com a separação entre elas. As duas curvas correspondem a diferentes permissividades relativas ($\epsilon_r = 1$ para o vácuo, 3 para um fluido).

duas ordens de magnitude comparadas ao valor que teria se as cargas estivessem separadas por um vácuo (Fig. 8.1).

UMA BREVE ILUSTRAÇÃO

A energia de interação entre uma carga parcial de $-0,36$ (ou seja, $Q_1 = -0,36e$) sobre o átomo de N de um grupo amida (1) e a carga parcial de $-0,38$ ($Q_2 = -0,38e$) sobre o átomo de O da carbonila separados por uma distância de $3,0$ nm e na hipótese de que o meio entre eles é um vácuo é



$$V = \frac{(-0,36e) \times (-0,38e)}{4\pi\epsilon_0 \times (3,0 \text{ nm})}$$

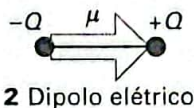
$$= \frac{0,36 \times 0,38 \times (1,602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \times (8,854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}) \times (3,0 \times 10^{-9} \text{ m})}$$

$$= 1,1 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Essa energia (após multiplicação pela constante de Avogadro) corresponde a $6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entretanto, se o meio tem uma permissividade relativa 'típica' de $3,5$, a energia de interação é reduzida a $1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para a água como um meio, com as moléculas de H_2O capazes de rodar em resposta a um campo, a energia de interação seria reduzida por um fator de 78 , a apenas $0,081 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.2 Momentos de dipolo elétrico

Um **dipolo elétrico** é constituído por duas cargas elétricas pontiformes $+Q$ e $-Q$ separadas por uma distância R . Esta configuração de cargas é representada por um vetor μ (2). O módulo do vetor μ é $\mu = QR$. Embora a unidade SI do momento de dipolo seja o coulomb metro (C m), ainda é comum medir os momentos de dipolo em debyes, D, unidade que não é SI. O nome da unidade é em homenagem a Peter Debye, pioneiro da investigação dos momentos de dipolo das moléculas. Temos que



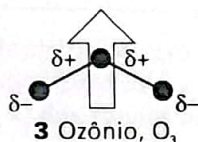
2 Dipolo elétrico

$$1 \text{ D} = 3,335 64 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

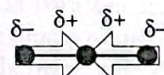
O momento de dipolo de um par de cargas $+e$ e $-e$, separadas por 100 pm é $1,6 \times 10^{-29} \text{ C m}$, que corresponde a $4,8 \text{ D}$. Os momentos de dipolo de moléculas pequenas são da ordem de 1 D , nos casos comuns.

Uma **molécula polar** é a que tem momento de dipolo elétrico permanente. Este momento de dipolo permanente provém das cargas parciais dos átomos na molécula provocadas pelas diferenças das eletronegatividades ou por outras características da ligação (Seção 5.5). As moléculas apolares adquirem um momento de dipolo induzido em um campo elétrico em virtude da deformação que o campo provoca na distribuição dos elétrons e nas posições dos núcleos. Entretanto, este momento induzido é temporário e desaparece com a supressão do campo indutor. As moléculas polares também têm os respectivos momentos de dipolo modificados pela ação de campos elétricos externos.

Todas as moléculas diatômicas heteronucleares são polares, e os valores típicos de μ incluem $1,08 \text{ D}$ para o HCl e $0,42 \text{ D}$ para o HI (Tabela 8.1). A simetria molecular é da maior importância para decidir se uma molécula poliatômica é polar ou não. De fato, o critério de simetria é mais importante do que a questão de os átomos na molécula pertencerem ou não ao mesmo elemento. Moléculas poliatômicas homonucleares podem ser polares se tiverem baixa simetria e se os átomos estiverem em posições não equivalentes. Por exemplo, a molécula angular ozônio, O_3 (3), é homonuclear; entretanto, ela é polar, pois o átomo de O central é diferente dos dois átomos terminais (ele é ligado aos dois átomos; os terminais se ligam a apenas um); além disso, o momento de dipolo associado a cada ligação faz um ângulo com cada uma e não se cancela. Moléculas poliatômicas heteronucleares podem ser apolares se elas têm alta simetria, porque os dipolos de ligação individual podem se cancelar em seguida. A molécula triatômica linear heteronuclear CO_2 , por exemplo, é apolar porque, embora haja carga parcial nos três átomos, o momento de dipolo associado à ligação OC aponta no sentido oposto ao do momento de dipolo associado à ligação CO , e os dois se cancelam (4).



3 Ozônio, O_3



4 Dióxido de carbono, CO_2

Em primeira aproximação, o momento de dipolo de uma molécula poliatômica pode ser resolvido nas contribuições dos diversos grupos de átomos que formam a molécula e as respectivas direções dessas contribuições individuais (Fig. 8.2). Assim, o 1,4-diclorobenzeno é apolar por simetria em virtude

Tabela sinóptica 8.1* Momentos de dipolo (μ) e polarizabilidades volumares (α')

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30} \text{ m}^3)$
CCl_4	0	10,3
H_2	0	0,819
H_2O	1,85	1,48
HCl	1,08	2,63
HI	0,42	5,45

*Mais valores são dados na Seção de Dados.

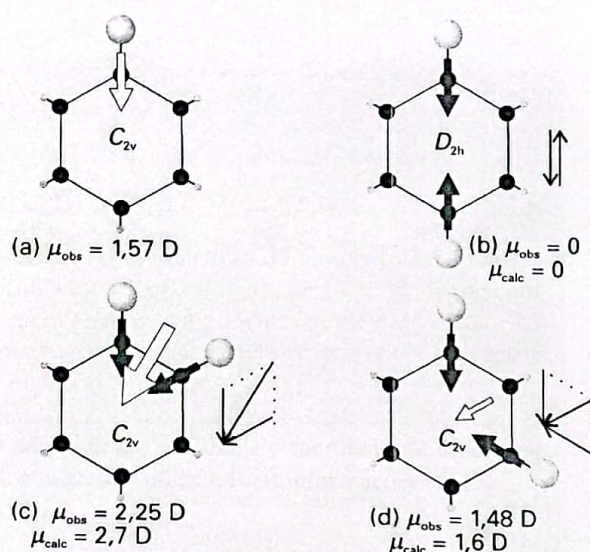
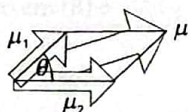


Fig. 8.2 Os momentos de dipolo resultantes (simbolizados pela seta amarela) dos isômeros do diclorobenzeno (de b até d) podem ser aproximadamente determinados pela soma vetorial de dois momentos de dipolo do clorobenzeno (1,57 D).

do cancelamento de dois momentos C—Cl iguais, porém opostos (exatamente como no CO_2). Entretanto, o 1,2-diclorobenzeno tem um momento de dipolo aproximadamente igual à resultante de dois momentos de dipolo do monoclorobenzeno, fazendo um com o outro o ângulo de 60° . A técnica da ‘adição vetorial’ (veja o *SupORTE matemático* 4) pode ser aplicada com êxito a outras séries de moléculas relacionadas. A resultante μ_{res} da soma de dois momentos de dipolo μ_1 e μ_2 que fazem entre si um ângulo θ (5) é dada por

$$\mu_{\text{res}} \approx (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta)^{1/2} \quad (8.2a)$$



5 Adição de momentos de dipolo

Quando os dois momentos de dipolo são iguais, a equação fica simplificada para

$$\mu_{\text{res}} \approx 2\mu_1 \cos \frac{1}{2}\theta \quad (8.2b)$$

Exercício proposto 8.1 Determine a razão entre os momentos de dipolo elétrico do *orto* (1,2-) e *meta* (1,3-) benzenos dissustituídos. $[\mu(\text{orto})/\mu(\text{meta}) = 1,7]$

Uma abordagem melhor para o cálculo de momentos de dipolo baseia-se em considerar as posições e magnitudes das cargas parciais de todos os átomos. Essas cargas parciais estão incluídas na saída de muitos pacotes computacionais de cálculo

de estrutura molecular (Capítulo 6). Para se calcular a componente x , por exemplo, precisamos saber a magnitude da carga parcial em cada átomo, a coordenada x do átomo relativa a um ponto na molécula, e fazer a soma

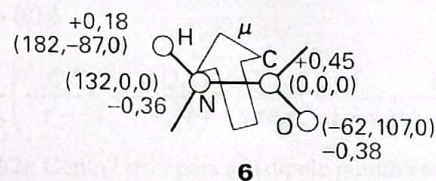
$$\mu_x = \sum_j Q_j x_j \quad (8.3a)$$

Aqui Q_j é a carga parcial do átomo j , x_j é a coordenada x do átomo j , e a soma é feita para todos os átomos da molécula. Expressões análogas podem ser usadas para as componentes y e z . Para uma molécula eletricamente neutra, a origem das coordenadas é arbitrária, portanto a melhor escolha é a que simplifica as medições. Assim como para todos os vetores, a magnitude de μ está relacionada com os três componentes μ_x , μ_y e μ_z por

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (8.3b)$$

Exemplo 8.1 Calculando um momento de dipolo molecular

Determine o momento de dipolo elétrico do grupo amida mostrado em (6) usando as cargas parciais (como múltiplos de e) e as posições (x , y , z) dos átomos mostradas em pm.



Método Utilizamos a Eq. 8.3a para calcular cada um dos componentes do momento de dipolo e então a Eq. 8.3b para juntar os três componentes da magnitude do momento de dipolo. Observe que as cargas parciais são múltiplas da carga fundamental, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Resposta A expressão para μ_x é

$$\begin{aligned} \mu_x &= (-0,36e) \times (132 \text{ pm}) + (0,45e) \times (0 \text{ pm}) \\ &\quad + (0,18e) \times (182 \text{ pm}) + (-0,38e) \times (-62,0 \text{ pm}) \\ &= 8,8e \text{ pm} \\ &= 8,8 \times (1,602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (10^{-12} \text{ m}) \\ &= 1,4 \times 10^{-30} \text{ C m} \end{aligned}$$

Tabela 8.2 Cargas parciais em polipeptídeos

Átomo	Carga parcial/ e
C(=O)	+0,45
C(-CO)	+0,06
H(-C)	+0,02
H(-N)	+0,18
H(-O)	+0,42
N	-0,36
O	-0,38

que corresponde a $\mu_x = +0,42$ D. A expressão para μ_y é:

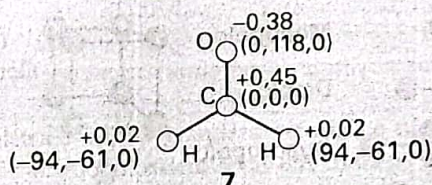
$$\begin{aligned}\mu_y &= (-0,36e) \times (0 \text{ pm}) + (0,45e) \times (0 \text{ pm}) \\ &\quad + (0,18e) \times (-87 \text{ pm}) + (-0,38e) \times (107 \text{ pm}) \\ &= -56e \text{ pm} = -9,0 \times 10^{-30} \text{ C m}\end{aligned}$$

Portanto, $\mu_y = -2,7$ D. Assim, como $\mu_z = 0$, temos

$$\mu = \{(0,42 \text{ D})^2 + (-2,7 \text{ D})^2\}^{1/2} = 2,7 \text{ D}$$

Podemos encontrar a orientação do momento de dipolo colocando uma seta de comprimento de 2,7 unidades de comprimento para termos componentes x , y e z de 0,42, $-2,7$, e 0 unidades; esta orientação está representada superposta em (6).

Exercício proposto 8.2 Calcule o momento de dipolo elétrico do formaldeído, utilizando as informações em (7). [2,3 D]



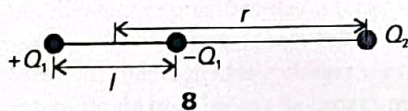
8.3 Interações entre dipolos

A maior parte da discussão desta seção se baseia na energia potencial coulombiana de interação de duas cargas (Eq. 8.1a). É fácil modificar esta expressão para ter a energia potencial de uma carga e um dipolo e generalizá-la para ter a interação entre dois dipolos.

(a) A energia potencial de interação

Mostramos, na *Justificativa* a seguir, que a energia potencial de interação de um dipolo puntiforme $\mu_1 = Q_1 l$ e uma carga puntiforme Q_2 no arranjo mostrado em (8) é

$$V = -\frac{\mu_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (8.4)$$



Com μ em coulomb-metros, Q_2 em coulombs e r em metros, V vem em joules. Um **dipolo puntiforme** é um dipolo em que a separação entre as cargas é muito menor do que a distância em que o dipolo está sendo observado: $l \ll r$. A energia potencial tende a zero (o valor a uma separação infinita entre a carga e o dipolo) mais rapidamente (com $1/r^2$) do que a energia potencial entre duas cargas puntiformes (que varia com $1/r$), pois, do ponto de vista da carga puntiforme, à medida que a distância aumenta, as cargas parciais do dipolo parecem se fundir e se cancelar mutuamente (Fig. 8.3).

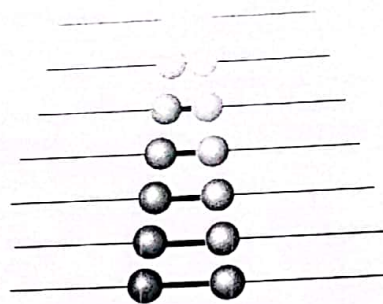


Fig. 8.3 Há duas contribuições para a diminuição do campo elétrico de um dipolo com a distância (na figura, o dipolo está sendo visto de lado). O potencial das cargas diminui com a distância (diminuição simbolizada na figura pelo clareamento das imagens) e as duas cargas parecem se fundir uma na outra. Assim, os dois efeitos provocam uma aproximação do zero mais rápida do que qualquer um deles isoladamente.

Justificativa 8.1 A interação entre uma carga puntiforme e um dipolo puntiforme

A soma das energias potenciais de repulsão entre as cargas iguais e a atração entre as cargas opostas, na configuração mostrada em (8) é

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Q_1 Q_2}{r - \frac{1}{2}l} + \frac{Q_1 Q_2}{r + \frac{1}{2}l} \right) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(-\frac{1}{1 - x} + \frac{1}{1 + x} \right)$$

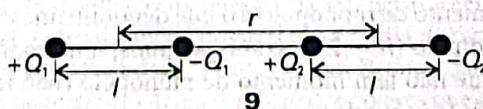
em que $x = l/2r$. Como $l \ll r$ para um dipolo puntiforme, esta expressão pode ser simplificada expandindo-se os termos em x e mantendo somente o termo principal:

$$\begin{aligned}V &= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \{-(1 + x + \dots) + (1 - x + \dots)\} \\ &\approx -\frac{2x Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Q_1 Q_2 l}{4\pi\epsilon_0 r^2}\end{aligned}$$

(As expansões são tratadas no *Suporte matemático* 1.) Com $\mu_1 = Q_1 l$, esta expressão se torna a Eq. 8.4. Esta expressão deve ser multiplicada por $\cos \theta$ quando a carga puntiforme estiver a um ângulo θ com o eixo do dipolo.

Exemplo 8.2 Cálculo da energia de interação de dois dipolos

Calcular a energia potencial de interação de dois dipolos na configuração mostrada em (9), quando a separação entre ambos for r .



Método Operamos de maneira semelhante à que adotamos na *Justificativa* 8.1, mas agora a energia de interação é a soma

de quatro termos: duas atrações entre as cargas de sinais opostos e duas repulsões entre as cargas de mesmo sinal. As primeiras contribuem com termos negativos para a energia potencial e as segundas com termos positivos.

Resposta A soma das quatro contribuições é

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Q_1 Q_2}{r+l} + \frac{Q_1 Q_2}{r} + \frac{Q_1 Q_2}{r} - \frac{Q_1 Q_2}{r-l} \right)$$

$$= -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{1+x} - 2 + \frac{1}{1-x} \right)$$

com $x = l/r$. Como antes, desde que $l \ll r$, expandimos os dois termos em x e retemos apenas a primeira parcela. O resultado é $2x^2$. Ficamos então com a expressão

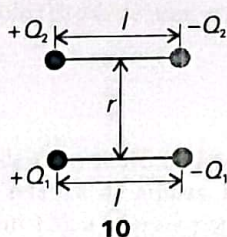
$$V = -\frac{2x^2 Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Portanto, como $\mu_1 = Q_1 l$ e $\mu_2 = Q_2 l$, a energia potencial de interação, na configuração alinhada mostrada em (9) é

$$V = -\frac{\mu_1 \mu_2}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

Esta energia de interação tende a zero mais rapidamente (com $1/r^3$) do que no caso anterior. Neste caso, os dois dipolos que interagem parecem nulos a grandes distâncias. Veja a *Informação adicional 8.1* para uma expressão geral.

Exercício proposto 8.3 Deduza a expressão da energia potencial quando os dipolos estão montados como mostra o esquema (10). $[V = \mu_1 \mu_2 / 4\pi\epsilon_0 r^3]$



10

As diversas expressões das interações de cargas e de dipolos estão resumidas na Tabela 8.3. É bastante fácil generalizar as fórmulas mencionadas e chegar a expressões para a energia de interação de **multipolos** de ordem mais elevada ou de configurações de cargas puntiformes (Fig. 8.4). Especificamente, um **n-polo** é uma configuração de cargas puntiformes que tem um momento de n -polo, mas não tem qualquer momento de ordem inferior. Assim, um **monopolo** ($n = 1$) é uma carga puntiforme, e o momento de monopolo é o que denominamos a própria carga. Um **dipolo** ($n = 2$) é, como já vimos, uma configuração de cargas que não tem momento de monopolo (não tem carga em excesso). Um **quadrupolo** ($n = 3$) é uma configuração de cargas puntiformes que nem tem carga líquida nem momento de dipolo (por exemplo, as moléculas de CO_2 , 11). Um **octupolo** ($n = 4$) é uma configuração de cargas puntiformes que tem o

Tabela 8.3 Energias potenciais de interação de multipolos

Tipo da interação	Dependência entre a energia potencial e a distância	Energia típica/ (kJ mol^{-1})	Comentário
Íon-íon	$1/r$	250	Somente entre íons*
Íon-dipolo	$1/r^2$	15	
Dipolo-dipolo	$1/r^3$	2	Entre moléculas polares estacionárias
	$1/r^6$	0,6	Entre moléculas polares girantes
London (dispersão)	$1/r^6$	2	Entre todos os tipos de moléculas

A energia da ligação hidrogênio $\text{A-H}\cdots\text{B}$ é da ordem de 20 kJ mol^{-1} e ocorre no contato de A, B = O, N ou F.

*Soluções eletrolíticas são tratadas no Capítulo 16 e sólidos iônicos no Capítulo 19.

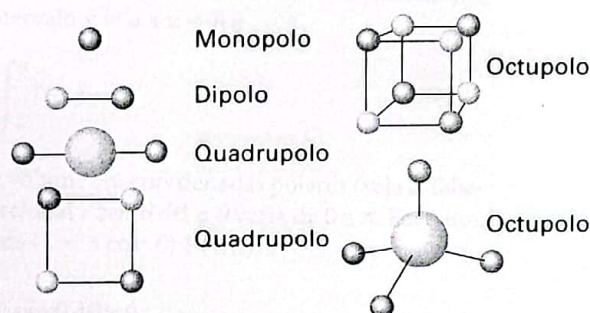
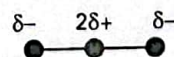
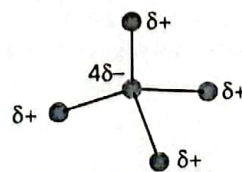


Fig. 8.4 Configurações de cargas de multipolos elétricos. O campo provocado por uma distribuição de cargas arbitrária e finita pode ser expresso como a superposição de campos provocados pela superposição de multipolos.

somatório de cargas igual a zero e não tem momento de dipolo nem momento de quadrupolo (por exemplo, as moléculas de metano, CH_4 , 12). Um aspecto a realçar é o de a energia de interação cair tão mais rapidamente quanto mais elevada for a ordem do multipolo. Na interação de um n -polo com um m -polo, a energia potencial varia com a distância conforme

$$V \propto \frac{1}{r^{n+m-1}} \quad (8.5)$$

11 Dióxido de carbono, CO_2 12 Metano, CH_4

A razão para a diminuição com a distância ser cada vez mais acentuada à medida que as ordens se elevam é semelhante à que já comentamos. O conjunto de cargas parece se cancelar em função do afastamento tão mais rapidamente quanto maior o número de cargas que contribuem para o multipolo. Observe que uma dada molécula pode ter uma distribuição de carga correspondente à superposição de diversos multipolos diferentes.

(b) O campo elétrico

O mesmo tipo de raciocínio adotado na dedução das expressões da energia potencial de uma configuração de cargas pode ser adotado para determinar a dependência entre a intensidade do campo elétrico gerado por um dipolo e a distância ao dipolo. Precisaremos dessa expressão para calcular o momento de dipolo induzido por uma molécula em outra.

O ponto de partida para o cálculo é a intensidade do campo elétrico gerado por uma carga elétrica puntiforme (veja *Fundamentos F.6*):

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (8.6)$$

O campo elétrico é uma grandeza vetorial, e não se podem somar e subtrair módulos sem levar em conta as direções dos campos. Nos casos que iremos analisar não há complicações, as duas cargas dos dipolos serão colineares e produzirão campos na mesma direção. Para a configuração de carga puntiforme e dipolo mostrada na Fig. 8.5, o mesmo raciocínio que levou à energia potencial dá

$$E = \frac{\mu}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (8.7)$$

O campo elétrico de um multipolo (nesse caso, de um dipolo) diminui mais rapidamente com a distância (com $1/r^3$, no caso do dipolo) do que o de um monopolo (isto é, de uma carga puntiforme).

(c) Interações dipolo-dipolo

A energia potencial de interação de duas moléculas polares é função complicada da orientação relativa de ambas. Quando dois dipolos são paralelos (como em 13), a energia potencial é simplesmente (veja a *Informação adicional 8.1*)

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta \quad (8.8)$$

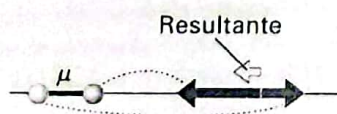
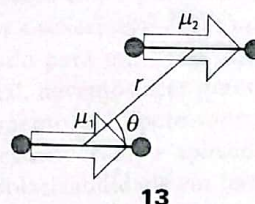


Fig. 8.5 O campo elétrico de um dipolo é a soma de dois campos opostos, da carga positiva e da carga negativa, cada qual proporcional a $1/r^2$. A diferença, o campo resultante, é proporcional a $1/r^3$.

Esta expressão aplica-se a moléculas polares, com orientações fixas e paralelas entre si, em um sólido.



Em um fluido de moléculas que giram livremente, a interação dos dipolos tem média nula, pois $f(\theta)$ muda de sinal quando a orientação se altera e tem o valor médio nulo. Fisicamente, as duas cargas parciais de mesmo sinal de duas moléculas girantes ficam, em média, à mesma distância uma da outra que as duas cargas parciais de sinais opostos, e a repulsão das primeiras é cancelada pela atração das últimas.

Um breve comentário O valor médio de uma função $f(x)$ definida no intervalo $x = a$ a $x = b$ é

$$\langle f \rangle = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx$$

O elemento de volume em coordenadas polares (veja a Tabela 3.1) é proporcional a $\sin \theta d\theta$, e θ varia de 0 a π . Portanto, o valor médio de $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ é $(1/\pi)$

$$\int_0^\pi (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta = 0.$$

A energia da interação de dois dipolos que giram livremente é nula. Porém, como a energia potencial mútua depende da orientação de um diante do outro, as moléculas não têm, na realidade, liberdade de girar livremente, mesmo que estejam em fase gasosa. Na realidade, as orientações de menor energia são ligeiramente favorecidas, de modo que a interação fica promediada em um valor não nulo quando as moléculas são polares. Mostraremos na *Justificativa* a seguir que a energia potencial de duas moléculas girantes, separadas pela distância r , é

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6} \quad C = \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \quad (8.9)$$

Esta expressão descreve a **interação Keesom**, e é a primeira das contribuições para a interação de van der Waals.

Justificativa 8.2 A interação Keesom

O cálculo detalhado da energia da interação Keesom é bastante complicado, mas é possível dar a forma da resposta final com relativa facilidade. Primeiro, observamos que a energia média de interação de duas moléculas polares que giram com uma separação fixa r entre elas é dada por

$$\langle V \rangle = \frac{\mu_1 \mu_2 \langle f \rangle}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

em que $\langle f \rangle$ agora inclui um fator de ponderação que leva em conta a probabilidade de uma certa orientação ser adotada, promediado para todas as orientações. Esta probabilidade é dada por $p \propto e^{-E/kT}$, com E sendo a energia potencial de interação dos dois dipolos com aquela orientação. Isto é,

$$p \propto e^{-V/kT} \quad V = \frac{\mu_1 \mu_2 f}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Esta expressão para a probabilidade é uma forma da distribuição de Boltzmann (*Fundamentos F.5*) que descreve a distribuição das moléculas sobre os níveis de energia disponíveis a $T > 0$.

Quando a energia potencial de interação dos dois dipolos for muito pequena diante da energia da agitação térmica, podemos fazer $V \ll kT$, e expandir a função exponencial em p , restando apenas as duas primeiras parcelas:

$$p \propto 1 - V/kT + \dots$$

A média ponderada de f é então

$$\langle f \rangle = p \langle f \rangle_0 = \langle f \rangle_0 - \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 kT r^3} \langle f^2 \rangle_0 + \dots$$

em que $\langle \dots \rangle_0$ indica média esférica não ponderada. O valor médio de f é nulo, então a primeira parcela é nula. Porém, o valor médio de f^2 não é nulo, uma vez que f^2 é positivo em qualquer orientação, de modo que podemos escrever

$$\langle V \rangle = - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2 \langle f^2 \rangle_0}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6}$$

O valor médio $\langle f^2 \rangle_0$ é $2/3$, como se verifica em um cálculo completo. O resultado final é a Eq. 8.9.

Aspectos importantes da Eq. 8.9 são o sinal negativo (a interação média é atrativa), a dependência entre a energia média de interação e o inverso da sexta potência da separação (que indica ser uma interação de van der Waals) e a variação com o inverso da temperatura. Este último aspecto reflete a forma de o movimento térmico mais enérgico superar, nas temperaturas mais elevadas, os efeitos da orientação mútua dos dipolos. O inverso da sexta potência da separação provém da dependência que a energia potencial de interação tem com o inverso da terceira potência da separação e da ponderação da energia na distribuição de Boltzmann, que também depende desta mesma potência da separação.

A 25°C, a energia de interação média de pares de moléculas, separadas por 0,5 nm, cada qual com $\mu = 1$ D, é de cerca de $-0,06$ kJ mol⁻¹. Este valor deve ser comparado com a energia cinética molar média de $\frac{3}{2} RT = 3,7$ kJ mol⁻¹ à mesma temperatura, segundo o teorema da equipartição (veja *Fundamentos F.5*). A energia de interação é muito menor do que as energias envolvidas na formação e no rompimento das ligações químicas.

8.4 Momentos de dipolo induzidos

Um campo elétrico externo pode distorcer uma molécula como também alinhar o seu momento de dipolo permanente. O **momento de dipolo induzido**, μ^* , é normalmente proporcional à intensidade do campo, $\mathcal{E}$, e podemos escrever

$$\mu^* = \alpha \mathcal{E} \quad (8.10)$$

(Veja a Seção 11.7 para exceções à Eq. 8.10.) A constante de proporcionalidade α é a **polarizabilidade** da molécula. Quanto maior for a polarizabilidade, maior será o momento de dipolo induzido para um dado campo elétrico. Em um tratamento formal, devemos usar grandezas vetoriais e permitir que o momento de dipolo induzido possa não estar alinhado à direção do campo aplicado. Por simplicidade, discutiremos a polarizabilidade em termos de grandezas escalares.

(a) Polarizabilidades volumares

A polarizabilidade tem as unidades (coulomb metro)² por joule, (C² m² J⁻¹). Este conjunto de unidades é incômodo, por isso se usa comumente a **polarizabilidade volumar**, α' , usando a relação

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad [8.11]$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Como as unidades de $4\pi\epsilon_0$ são o coulomb quadrado por joule por metro (C² J⁻¹ m⁻¹), vê-se que α' tem as dimensões de um volume (daí o seu nome). As polarizabilidades volumares têm valores da ordem dos volumes moleculares (isto é, da ordem de 10^{-30} m³, 10^{-3} nm³ ou 1 Å³). Nas tabelas antigas, as polarizabilidades são registradas em unidades do cgs e coincidem numericamente com as polarizabilidades volumares. Isto indica que estes valores tabelados, chamados previamente de 'polarizabilidades' podem ser usados diretamente.

A Tabela 8.1 registra valores das polarizabilidades volumares de algumas moléculas. Como se mostra na *Justificativa* a seguir, há uma correlação entre a energia da separação HOMO-LUMO e a polarizabilidade volumar em átomos e moléculas. A distribuição eletrônica pode ser facilmente deformada se o LUMO estiver próximo, em energia, do HOMO, e então a polarizabilidade será grande. Porém, se o LUMO estiver muito acima do HOMO, um campo elétrico aplicado não pode alterar significativamente a distribuição eletrônica e a polarizabilidade será pequena. As moléculas que têm a separação HOMO-LUMO pequena são, comumente, moléculas grandes, com muitos elétrons.

Justificativa 8.3 Polarizabilidades e estruturas moleculares

Quando um campo elétrico aumenta de $d\mathcal{E}$, a energia da molécula varia de $-\mu d\mathcal{E}$, se a molécula é polarizável, interpretamos μ como μ^* (Eq. 8.10). Portanto, a variação de energia quando o campo cresce de 0 a $\mathcal{E}$ é dada por

$$\Delta E = - \int_0^{\mathcal{E}} \mu^* d\mathcal{E} = - \int_0^{\mathcal{E}} \alpha \mathcal{E} d\mathcal{E} = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2$$

A contribuição do hamiltoniano quando o momento de dipolo é exposto a um campo elétrico $\mathcal{E}$ na direção z é

$$\hat{H}^{(1)} = -\hat{\mu}_z \mathcal{E}$$

A comparação dessas duas expressões sugere que usemos a teoria da perturbação em segunda ordem para calcular a energia do sistema na presença do campo, pois então obteremos uma

expressão proporcional a $\mathcal{E}^2$. Segundo a Eq. 2.35, a contribuição em segunda ordem para a energia é

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\int \psi_n^* \hat{H}^{(1)} \psi_0 d\tau|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} = \mathcal{E}^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\int \psi_n^* \hat{\mu}_z \psi_0 d\tau|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ = \mathcal{E}^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\mu_{z,0n}|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

em que $\mu_{z,0n}$ é o momento de dipolo elétrico da *transição* na direção z (Eq. 4.24), e ψ_i e $E_i^{(0)}$ são a função de onda e energia, respectivamente, na ausência do campo elétrico. Comparando as duas expressões para a energia concluímos que a polarizabilidade da molécula na direção z é

$$\alpha = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\mu_{z,0n}|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (8.12)$$

Pode-se perceber o conteúdo da Eq. 8.12 pela aproximação das energias de excitação de um valor médio ΔE (uma indicação da separação HOMO-LUMO), e se admite, também, que o momento de dipolo mais importante é aproximadamente igual ao produto da carga do elétron pelo raio, R , da molécula. Então

$$\alpha \approx \frac{2e^2 R^2}{\Delta E}$$

Esta expressão mostra que α aumenta com o tamanho da molécula e com a facilidade da excitação (isto é, com a diminuição de ΔE).

Se a energia da excitação for próxima da energia necessária para remover um elétron à distância R de uma carga positiva até uma distância infinita, podemos escrever $\Delta E \approx e^2/4\pi\epsilon_0 R$. Quando esta expressão for substituída na equação anterior e os dois membros divididos por $4\pi\epsilon_0$, chega-se a $\alpha' \approx R^3$, ignorando-se o fator 2 nesta aproximação. O resultado é da mesma ordem de grandeza que o volume molecular.

(b) Interações dipolo-dipolo induzido

Uma molécula polar com o momento de dipolo μ_1 pode induzir um dipolo μ_2^* em uma molécula polarizável vizinha a ela (Fig. 8.6). O dipolo induzido interage com o dipolo permanente da primeira molécula e as duas são mutuamente atraídas. A energia média de interação, quando a separação entre as moléculas é r , é dada por

$$V = -\frac{C}{r^6} \quad C = \frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0} \quad (8.13)$$

em que α_2' é a polarizabilidade volumar da molécula 2 e μ_1 o momento de dipolo permanente da molécula 1. Observe que o parâmetro C nesta expressão é diferente do C na Eq. 8.9 e em outras equações a seguir. Usamos o mesmo símbolo nas fórmulas em C/r^6 para acentuar a semelhança das expressões.

A interação dipolo-dipolo induzido não depende da temperatura, pois o movimento térmico não tem influência sobre o processo de promediação da energia. Além disso, a energia potencial, como no caso da interação dipolo-dipolo, depende de $1/r^6$. Essa dependência com a distância provém da variação do campo (e, portanto, da grandeza do dipolo induzido) em

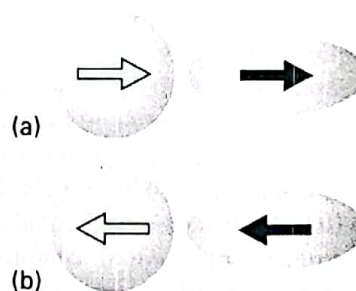


Fig. 8.6 (a) Uma molécula polar (seta mais escura) pode induzir um dipolo (seta mais clara) em uma molécula apolar. (b) A orientação da molécula apolar acompanha a da polar, de modo que a média da interação não é nula.

$1/r^3$ e da dependência, também em $1/r^3$, da energia potencial de interação dos dipolos permanente e induzido. Para uma molécula com $\mu = 1$ D (como, por exemplo, de HCl) nas proximidades de uma outra de polarizabilidade $\alpha' = 10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ (como, por exemplo, de benzeno, Tabela 8.1), a energia média de interação é de cerca de $-0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, quando a separação entre as moléculas é de $0,3 \text{ nm}$.

(c) Interações dipolo induzido-dipolo induzido

As moléculas apolares (inclusive os átomos de camadas fechadas, como o Ar) atraem-se mutuamente, embora não possuam momentos de dipolo permanentes. Os indícios da existência de interações entre estas moléculas são muitos, entre os quais o da formação de fases condensadas de moléculas apolares, como, por exemplo, a condensação do hidrogênio e do argônio a líquido em temperaturas baixas, e também o fato de o benzeno ser um líquido em temperaturas ambientes.

A interação entre moléculas apolares é fruto dos dipolos transientes que todas as moléculas exibem em consequência das flutuações das posições instantâneas dos elétrons. Para apreciar a origem da interação, imaginemos que os elétrons em uma molécula tenham, em um certo instante, uma configuração que atribua à molécula um momento de dipolo instantâneo μ_1^* . Este dipolo gera um campo elétrico que polariza outra molécula e induz, nesta outra, um momento de dipolo instantâneo μ_2^* . Os dois dipolos se atraem mutuamente e a energia potencial do par de moléculas diminui. Embora na primeira molécula o momento de dipolo se altere em valor e direção com o tempo, a distribuição eletrônica na segunda molécula acompanha estas modificações, ou seja, os dois dipolos têm as direções correlacionadas (Fig. 8.7). Graças a essa correlação, a atração entre os dois dipolos instantâneos não tem média nula e provoca uma interação dipolo induzido-dipolo induzido. Esta interação é a **interação de dispersão** ou **interação London** (em homenagem a Fritz London, que primeiro a descreveu).

As moléculas polares também interagem por dispersão. Estas moléculas também têm dipolos instantâneos, e a única diferença é a de a média dos dipolos flutuantes no tempo não ser nula, mas igual ao dipolo permanente. Estas moléculas, por isso, interagem com outras por meio dos dipolos permanentes

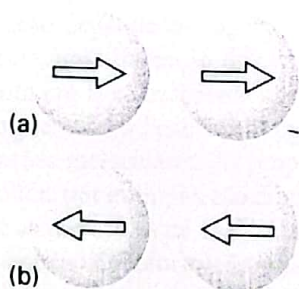


Fig. 8.7 (a) Na interação de dispersão, um dipolo instantâneo em uma molécula induz um dipolo em outra molécula, e os dois dipolos interagem a fim de abaixar a energia. (b) Os dois dipolos instantâneos estão correlacionados. Embora tenham orientações diferentes em instantes diferentes, a média da interação não é nula.

e também das flutuações instantâneas, correlacionadas, destes dipolos.

A intensidade das interações de dispersão depende da polarizabilidade da primeira molécula, pois o momento de dipolo instantâneo μ_1^* depende da frouxidão do controle que a carga nuclear exerce sobre os elétrons mais externos. Esta intensidade também depende da polarizabilidade da segunda molécula, pois é ela que determina a facilidade com que um dipolo pode ser induzido por outra molécula. O cálculo real da interação de dispersão é bastante complicado, mas a **fórmula de London** dá uma aproximação razoável da energia de interação de dispersão:

$$V = -\frac{C}{r^6} \quad C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (8.14)$$

em que I_1 e I_2 são as energias de ionização das duas moléculas (Tabela 4.3). Esta energia de interação também é proporcional ao inverso da sexta potência da separação entre as moléculas, o que a caracteriza como uma terceira contribuição para a interação de van der Waals. A interação de dispersão, em geral, domina todas as outras interações moleculares, exceto as das ligações hidrogênio.

● UMA BREVE ILUSTRAÇÃO

No caso de duas moléculas de CH_4 , podemos fazer $\alpha' = 2,6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ e $I \approx 700 \text{ kJ mol}^{-1}$ e calcular $V = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para uma separação de $r = 0,3 \text{ nm}$. Verificação grosseira deste valor é a entalpia de vaporização do metano, $8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entretanto, esta comparação entre os dois valores é pouco confiável, em parte por ser a entalpia de vaporização uma grandeza que depende da interação de muitas moléculas e, em parte, por não ser segura a hipótese da validade, a grandes distâncias, das expressões usadas. ●

8.5 Ligação hidrogênio

As interações que até agora mencionamos são universais, pois estão presentes em todas as moléculas, independentemente da

respectiva identidade. Entretanto, há um outro tipo de interação, pertinente às moléculas que têm uma certa constituição. Uma **ligação hidrogênio** é uma interação atrativa de duas espécies que provém de uma ligação da forma $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$, em que A e B são elementos muito eletronegativos e B possui um par isolado de elétrons. É comum admitir-se que a ligação hidrogênio esteja limitada aos elementos N, O e F. Porém, se B for uma espécie aniônica (por exemplo, Cl^-), também é possível que participe da ligação. Não há uma fronteira nítida na capacidade de formar ligação hidrogênio. Os elementos mencionados, N, O e F, porém, participam delas com maior frequência e eficiência.

A formação da ligação hidrogênio pode ser encarada tanto como pela aproximação de uma carga parcial positiva, no H, e de uma negativa, em B, quanto também como um caso particular de formação de um orbital molecular deslocalizado; neste caso, A, B e H fornecem, cada qual, um orbital atômico que contribui para a construção de três orbitais moleculares (Fig. 8.8). Experimentos recentes e argumentos teóricos apoiam ambos os pontos de vista, e o problema ainda não foi solucionado. O modelo da interação eletrostática pode ser imediatamente compreendido em termos da discussão apresentada na Seção 8.3. Vamos desenvolver agora o modelo do orbital molecular.

Se a ligação $\text{A}-\text{H}$ é considerada como formada pela superposição de um orbital em A, ψ_A , e um orbital $1s$, ψ_H , e se o par isolado em B ocupa o orbital ψ_B em B, então, quando duas moléculas se aproximam, podemos construir três orbitais moleculares a partir da base de três orbitais:

$$\psi = c_A \psi_A + c_H \psi_H + c_B \psi_B$$

Um dos orbitais moleculares é ligante, outro é quase não ligante e o terceiro é antiligante. Esses três orbitais devem acomodar quatro elétrons (dois da ligação original $\text{A}-\text{H}$ e dois do par solitário de B); dois entram no orbital ligante e os outros dois no não ligante. Como o orbital antiligante está vazio, o efeito líquido

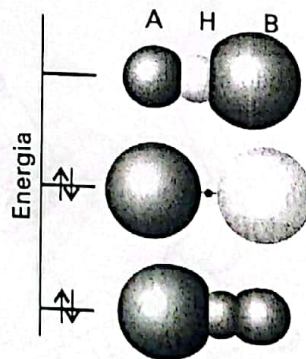


Fig. 8.8 Interpretação da formação da ligação hidrogênio $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ mediante o uso de orbitais moleculares. Com os três orbitais, um de A, outro de H e o terceiro de B, se formam três orbitais moleculares (as contribuições relativas estão simbolizadas pelos tamanhos das esferas). Somente os dois de energia mais baixa estão ocupados, por isso pode haver uma diminuição líquida de energia em comparação com as espécies AH e B separadas.

do – dependendo da localização precisa do orbital que é quase não ligante – pode ser o de um abaixamento da energia

Na prática, a energia da ligação hidrogênio é da ordem de 20 kJ mol^{-1} . Como a ligação depende da superposição de orbitais, ela é, essencialmente, uma interação de contato, que se forma quando AH encosta em B e desaparece quando o contato é rompido. Quando presente, a ligação hidrogênio domina todas as outras interações moleculares. As propriedades da água líquida e da água sólida, por exemplo, são dominadas pela ligação hidrogênio entre as moléculas de H_2O . A estrutura do DNA e, portanto, a transmissão da informação genética, é crucialmente dependente da intensidade das ligações hidrogênio entre os pares de bases. A evidência estrutural para as ligações hidrogênio vem da observação de ser a distância entre átomos formalmente não ligados menor do que sua distância de contato de van der Waals, o que sugere a presença de uma interação atrativa dominante. Por exemplo, com base nos raios de van der Waals, esperaríamos ser a distância O—O na $\text{O—H}\cdots\text{O}$ igual a 280 pm; o valor encontrado em compostos típicos é de 270 pm. Da mesma forma, o valor esperado da distância $\text{H}\cdots\text{O}$ é de 260 pm, enquanto o determinado é de apenas 170 pm.

As ligações hidrogênio podem ser simétricas ou assimétricas. Em uma ligação hidrogênio simétrica, o átomo de H fica na metade da distância entre os outros dois átomos. Esta configuração é rara, mas ocorre no $\text{F—H}\cdots\text{F}^-$, em que ambos os comprimentos de ligação são de 120 pm. É mais comum a configuração assimétrica, na qual a ligação A—H é mais curta do que a ligação $\text{H}\cdots\text{B}$. Argumentos eletrostáticos simples, que permitem tratar o arranjo $\text{A—H}\cdots\text{B}$ como uma coleção de cargas puntiformes (com cargas parciais negativas em A e B e positiva em H), sugerem que a energia mais baixa corresponde a uma configuração linear, pois neste caso as duas cargas negativas estão afastadas ao máximo (veja o Problema 8.11). A evidência experimental, obtida de estudos estruturais, dá suporte a uma configuração linear ou quase linear.

8.6 A interação total

Vamos considerar moléculas que não possam participar da formação de ligações hidrogênio. A energia de interação atrativa total entre moléculas que podem girar é então a soma das três contribuições de van der Waals que acabamos de examinar. (Apenas a interação de dispersão contribui se as moléculas forem apolares.) Em uma fase fluida, as três contribuições à energia potencial variam com o inverso da sexta potência da separação entre as moléculas, e então podemos escrever

$$V = -\frac{C_6}{r^6} \quad (8.16)$$

em que C_6 é um coeficiente que depende da natureza das moléculas.

Embora as interações atrativas entre as moléculas se expressem frequentemente na forma da Eq. 8.16, é preciso lembrar que a validade desta equação é limitada. Primeiro, porque só levamos em conta as interações dipolares de diversos tipos, que têm o maior alcance e são dominantes quando a separação média das moléculas é grande. Em uma análise completa do problema, porém, deveríamos também levar em conta as interações quadrupolares e de multipolos de ordem mais elevada, especialmente se as moléculas não tiverem momentos de dipolo elétrico permanentes. Em segundo lugar, deduzimos as expressões admitindo a rotação livre das moléculas. Nos sólidos, porém, este não é o caso, e nos meios rígidos a interação dipolo-dipolo é proporcional a $1/r^3$, pois o procedimento de promediação de Boltzmann é irrelevante quando as moléculas estão aprisionadas em uma certa orientação fixa.

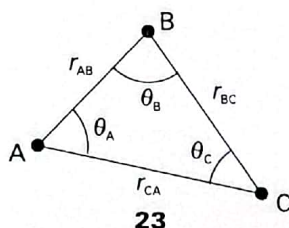
Um outro tipo de limitação da Eq. 8.16 é o de levar em conta somente as interações de pares de moléculas. Não há razão para supor que a energia de interação de três (ou mais) moléculas seja a soma das energias de interação dos pares de moléculas. A energia de dispersão total de três átomos com camadas eletrônicas fechadas, por exemplo, é dada aproximadamente pela fórmula de Axilrod-Teller:

$$V = -\frac{C_6}{r_{AB}^6} - \frac{C_6}{r_{BC}^6} - \frac{C_6}{r_{CA}^6} + \frac{C'}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3} \quad (8.17a)$$

em que

$$C' = a(3 \cos \theta_A \cos \theta_B \cos \theta_C + 1) \quad (8.17b)$$

O parâmetro a é aproximadamente igual a $\frac{3}{4} \alpha' C_6$. Os ângulos θ são os ângulos internos do triângulo formado pelos três átomos (23). O coeficiente C' (que representa a não aditividade das interações entre os pares de átomos) é negativo quando os átomos estão alinhados (e a configuração estabilizada) e positivo quando os átomos formam um triângulo equilátero. O termo dos três corpos contribui com cerca de 10% da energia de interação total no argônio líquido.



Quando as moléculas são comprimidas umas contra as outras, as repulsões nucleares e eletrônicas, além da energia cinética dos elétrons, passam a dominar as forças atrativas. As repulsões crescem acentuadamente com a diminuição da separação. A forma desta função só pode ser obtida por meio de longos e complicados cálculos de estrutura molecular, semelhantes aos descritos no Capítulo 6 (Fig. 8.19).

Em muitos casos, no entanto, é possível avançar no modelo com representação muito simplificada da energia potencial, ignorando-se os detalhes e exprimindo-se os traços gerais por alguns poucos parâmetros ajustáveis. Um destes modelos é o do **potencial de esferas rígidas**, que admite que a energia potencial assuma valores infinitamente grandes tão logo a separação entre as partículas seja d :

$$V = \infty \text{ para } r \leq d \quad V = 0 \text{ para } r > d \quad (8.18a)$$

Este potencial bastante simples é útil na estimativa de algumas propriedades. Outra aproximação usada é o **potencial de Mie**:

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \quad (8.18b)$$

com $n > m$. A primeira parcela representa as repulsões e a segunda as atrações. O **potencial de Lennard-Jones** é um caso especial do potencial de Mie, com $n = 12$ e $m = 6$ (Fig. 8.20) e que se escreve comumente na forma

$$V = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (8.18c)$$

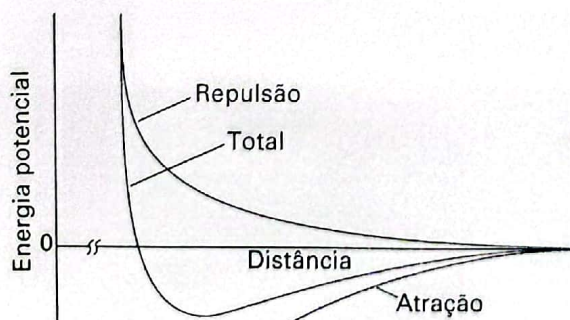


Fig. 8.19 A forma geral de uma curva de energia potencial intermolecular. Em longas distâncias, a interação é atrativa, mas, em curtas, a repulsão é dominante.

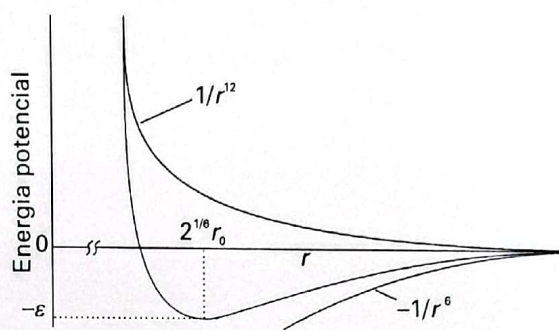


Fig. 8.20 O potencial de Lennard-Jones e a relação entre os parâmetros que caracterizam a curva. As linhas mais claras representam as duas contribuições.

Tabela sinóptica 8.4* Parâmetros do potencial (12,6) de Lennard-Jones

	$(\epsilon/k)/K$	r_0/pm
Ar	111,84	362,3
CCl ₄	378,86	624,1
N ₂	91,85	391,9
Xe	213,96	426,0

*Mais valores são dados na Seção de dados.

Os dois parâmetros são ϵ , a profundidade do poço de potencial (não confundir com o símbolo usado para a permissividade de um meio, usado na Seção 8.1), e r_0 , a separação em que $V = 0$ (Tabela 8.4). O mínimo do potencial ocorre em $r_e = 2^{1/6}r_0$ (veja o Problema 8.8). Embora o potencial de Lennard-Jones tenha sido usado em muitos cálculos, há muitos indicativos que sugerem ser a parcela em $1/r^{12}$ representação precária do potencial de repulsão, e que uma forma do tipo e^{-r/r_0} é bastante superior. Uma função exponencial representa o decaimento das funções de onda atômicas a grandes distâncias e, por isso, representa com maior fidelidade a superposição que é responsável pela repulsão. O potencial com um termo repulsivo exponencial e um outro atrativo em $1/r^6$ é chamado de **potencial exp-6**.

Com o advento da **microscopia de força atômica** (sigla em inglês AFM), na qual se acompanha a força entre um sensor de dimensões moleculares e uma superfície (veja o *Impacto 12.1*), tornou-se possível a medição direta das forças que atuam entre as moléculas. Como a força F é o negativo da derivada do potencial, a força no caso do potencial de Lennard-Jones entre duas moléculas é

$$F = -\frac{dV}{dr} = \frac{24\epsilon}{r_0} \left\{ 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right\} \quad (8.19)$$

A força atrativa resultante é máxima em $r = (\frac{26}{7})^{1/6}r_0$, ou $1,244r_0$ e, a esta distância, vale $-144(\frac{7}{26})^{7/6}\epsilon/13r_0$ ou $-2,396\epsilon/r_0$. Nos casos típicos, o módulo desta força é cerca de 10 pN.