

LIGAÇÕES QUÍMICAS – CAPÍTULO 5

FORÇAS DE VAN DER WAALS

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo e Profa. Dra. Isabel Correia Guedes

1 INTRODUÇÃO

Forças de Van der Waals é o nome genérico dado às forças de natureza eletrostática e de fraca intensidade, tipicamente de 1 a 10 kcal/mol, que existem entre átomos que não fazem parte de um reticulado cristalino, seja ele iônico ou metálico. Estas forças são responsáveis pelas interações entre átomos e moléculas que possuem orbitais saturados e que, portanto, não podem mais formar ligações covalentes.

A denominação “força de Van der Waals” é uma homenagem ao físico holandês Johannes D. van der Waals que, em 1873, primeiro postulou a existência destas forças ao desenvolver a teoria para explicar as propriedades dos gases reais (www.britannica.com).

As forças de Van der Waals são classificadas como sendo forças de natureza secundária podendo ser de caráter intra ou intermolecular (principalmente intermolecular). No primeiro caso elas são decisivas para a determinação da geometria de moléculas ligadas por ligações covalentes, e no segundo são as responsáveis pela possibilidade de liquefação de gases (oxigênio, nitrogênio, argônio) e pelo fato dos polímeros apresentarem-se sólidos à temperatura ambiente.

As forças de Van der Waals podem operar em distâncias onde existe pouco ou nenhum recobrimento eletrônico. No entanto, caem muito rapidamente à medida que os átomos ou moléculas afastam-se um dos outros, sendo também sobrepujadas pelas forças de repulsão quando ocorre uma aproximação excessiva entre átomos e moléculas.

A atuação das forças de Van der Waals pode ser entendida pelo fato de que, na mecânica quântica, existe uma probabilidade finita dos elétrons pertencentes a um determinado átomo se encontrarem no infinito. Logo, as forças de atração entre o núcleo (prótons) e os elétrons de um determinado átomo não acabam abruptamente no último orbital atômico preenchido, permitindo a interação entre o núcleo e elétrons pertencentes a outros átomos.

A agitação térmica dos átomos e moléculas opõe-se fortemente à atuação das forças de Van der Waals sendo suficiente para sobrepujá-las mesmo em temperatura ambiente. Em virtude deste fato, em geral, os compostos moleculares apresentam baixos pontos de fusão, pois nestas condições temos pouca agitação térmica. Uma exceção a este comportamento são os polímeros, que, algumas vezes, apresentam elevados pontos de fusão, mas este comportamento deve-se ao tamanho das suas cadeias, e neste caso poder-se-ia afirmar que a “união faz a força”.

Por serem de natureza eletrostática as forças de Van der Waals têm **caráter não direcional**. Porém, contrariamente aos metais e aos cristais

iônicos, o grau de simetria dos sólidos moleculares é baixo devido à forma mais complexa das moléculas.

As forças de Van der Waals podem ser compostas de três componentes distintas, apresentadas a seguir:

2. Interação íon-dipolo permanente e dipolo permanente-dipolo permanente – Energia de Orientação

Essas forças são conhecidas como forças de orientação de Keeson.

Já foi visto no capítulo sobre ligações covalentes que em átomos ligados covalentemente, na grande maioria dos casos, o centro de cargas positiva e negativa não são coincidentes, gerando, desta maneira, substâncias polares. A exceção são as moléculas diatômicas homonucleares ou então compostos polinucleares simétricos onde o momento de dipolo é igual a zero.

Quando moléculas polares se aproximam uma da outra, o pólo positivo de uma atrai o pólo negativo da outra e as mesmas tendem a orientar-se convenientemente. As figuras 1 a 3 mostram como a atração entre moléculas polares pode variar com a orientação.

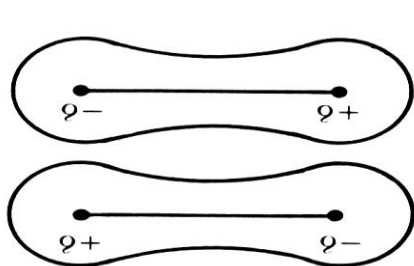


Fig. 1 - Duas moléculas dipolares com orientação atrativa (Alcock)

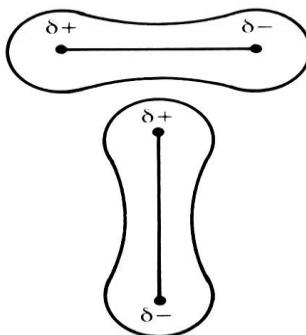


Fig. 2 - Duas moléculas dipolares com orientação neutra – não há interação (Alcock)

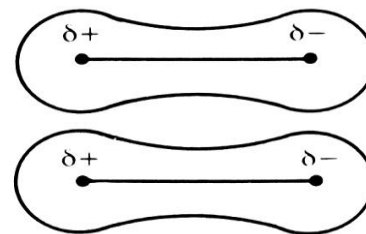


Fig. 3 - Duas moléculas dipolares com orientação repulsiva (Alcock)

A energia das forças de orientação de Keeson é de fraca intensidade, e varia com o inverso da temperatura e da sexta potência da distância entre o centro dos átomos. Este comportamento mostra que estas forças caem muito rapidamente com a distância, e que a agitação térmica das moléculas polares tende a se opor à orientação das mesmas. A energia resultante da atuação das forças de Keesom pode ser calculada por:

$$E_K = -2\mu_1 \mu_2 / 3(4\pi\epsilon_0)kTr^6 \quad (1)$$

O efeito da interação dipolo permanente-dipolo permanente sobre a coesão de moléculas covalentes pode ser avaliado comparando-se os pontos de ebulição do NF₃ (-129° C), OF₂ (-144,8° C), e CF₄ (-161° C). A primeira das substâncias, por ser mais polar, apresenta maior ponto de ebulição, enquanto a última, devido à sua simetria, e conseqüente apolaridade, apresenta o menor valor para esta grandeza.

3. Interação íon-dipolo induzido e dipolo permanente-dipolo induzido – Energia de indução

Uma molécula polar ou um íon, pode induzir o aparecimento de um dipolo sobre um átomo ou molécula apolar, causando o aparecimento de uma força de atração entre as duas entidades. A energia envolvida nesta interação, é conhecida como **força de Debye**, pode ser calculada pela relação expressa na equação 2:

$$E_D = - 2\alpha\mu^2/(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 \quad (2)$$

Como no caso da energia de orientação pode-se verificar que a energia de indução diminui rapidamente com a distância entre os centros das moléculas, porém depende fortemente da polarizabilidade da molécula da espécie apolar. A Figura 4 mostra qualitativamente a formação de um dipolo induzido em um átomo eletricamente neutro, sob a influência de uma molécula polar.

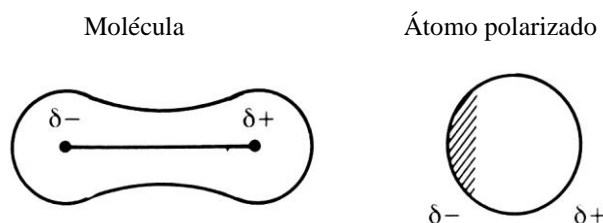


Figura 4 - Interação dipolo-dipolo induzido.

Por **polarizabilidade** de um átomo ou molécula entende-se a capacidade de deformação da nuvem eletrônica dos mesmos. Quanto maior o átomo ou molécula, maior a possibilidade de deformação da nuvem eletrônica, pois esta se encontra menos influenciada pelas forças de atração de seu próprio núcleo. Desta maneira, os hidratos formados pelos gases nobres são tanto mais estáveis quanto maior o número atômico do gás.

Um exemplo marcante da influência da energia de indução na estabilização de entidades químicas pode ser visto na formação de complexos entre cátions com elevado potencial iônico e água, e entre estes mesmos cátions e a amônia. Embora o momento dipolar permanente da molécula de água seja superior ao da amônia (pois o oxigênio é muito eletronegativo), os complexos dos referidos cátions são mais estáveis com esta última. A explicação para tal comportamento deve-se ao fato de a molécula de amônia ser mais polarizável que a de água, desta maneira, o momento dipolar total, que é igual à soma dos momentos dipolares permanente e induzido, é maior na primeira, formando complexos mais estáveis.

4. Interação dipolo instantâneo-dipolo induzido – Energia de dispersão de London

A explicação para a origem do terceiro tipo de força de Van der Waals requer que se recorra aos conceitos da mecânica quântica, ou seja, tem-se que considerar o fato de que a nuvem eletrônica dos átomos e moléculas estão em constante vibração. Para melhor entender como as **forças de dispersão de London** influenciam nas atrações intermoleculares, tomemos como exemplo os gases nobres.

Sabe-se que os gases nobres apresentam o último nível eletrônico completo e, portanto, não têm tendência a se combinarem com outros átomos ou moléculas. No entanto, é possível obter He, Ne, Ar, Kr e Xe líquidos em temperaturas muito baixas. Como explicar este fato?

Sob o ponto de vista estatístico, em um intervalo de tempo qualquer, os centros de cargas negativas e positivas de um gás nobre, ou de uma molécula apolar, são coincidentes, não apresentando qualquer tipo de polaridade. No entanto, os elétrons encontram-se em constante movimento ao redor do núcleo, e em um determinado instante, que pode ser um intervalo tão curto quanto 10^{-14} a 10^{-15} segundos, os centros de cargas negativas e positivas podem não coincidir. Logo, o movimento dos elétrons faz com que estes átomos ou moléculas formem dipolos temporários, ou instantâneos.

Os dipolos instantâneos podem induzir à formação de dipolos nos átomos ou moléculas apolares adjacentes, o que resulta em forças de atração conhecidas sob o nome específico de forças de London ou forças de dispersão. Estas forças resultam em uma diminuição da energia global dos átomos e moléculas envolvidos, uma vez que suas nuvens eletrônicas passam a oscilar cooperativamente.

A Figura 6 abaixo apresenta de maneira esquemática às forças de atração e repulsão entre dois átomos neutros.

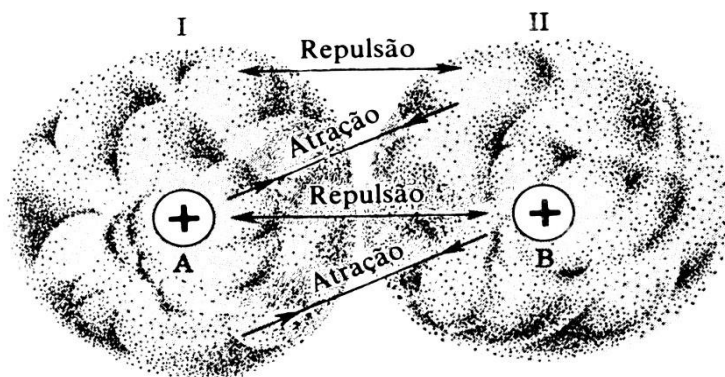


Fig. 6 – Interações coulombianas entre dois átomos (Companion)

As **forças de dispersão de London** estão presentes mesmo em moléculas permanentemente polares, pois a polaridade não impede totalmente o movimento dos elétrons, e se constituem, em geral, na mais importante das contribuições das forças de Van der Waals. Sendo também mais intensas em átomos ou moléculas mais facilmente polarizáveis. Desta maneira, átomos e moléculas com nuvens eletrônicas mais difusas, ou seja, mais largas, apresentam pontos de fusão mais elevados. Assim, moléculas não polares com elevados pesos moleculares tendem a apresentar pontos de fusão mais elevados que as moléculas polares mais leves, porque, em geral, maior peso molecular está associado a uma nuvem eletrônica mais difusa.

A Tabela 1 apresenta os pontos de ebulição dos gases nobres, onde é possível notar que, em uma mesma família da tabela periódica, quanto maior o número atômico maior o ponto de ebulição. A Tabela 2 apresenta as ordens de grandeza relativas das contribuições dos três tipos de forças de Van der Waals.

Tabela 1 - Pontos de ebulição dos gases raros

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

Tabela 2 - 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

Referências do Capítulo 5

1. "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 2ªed., B. E. Douglas, D. H. McDaniel e J. J. Alexander, Wiley, N.York (Capítulo V)
2. "Bonding and Structure", N. W. Alcock, Ellis Horwood, N.York, 1990 (Capítulos 7 e 10)

LIGAÇÕES QUÍMICAS – CAPÍTULO 6

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Augusto Neiva

1 Introdução

Ligações de hidrogênio são ligações secundárias que se estabelecem entre o hidrogênio ligado covalentemente e um par de elétrons não ligantes de um outro átomo. Elas envolvem um próton (H^+) razoavelmente livre de elétrons, e um par de elétrons isolados, pertencentes a um outro átomo que pode estar na mesma molécula ou não.

Para estar “razoavelmente livre de elétrons” (ou seja, para que a densidade eletrônica a seu redor seja pequena), o hidrogênio deve pertencer a uma ligação covalente polar com algum átomo ávido por elétrons (X^-). O par de elétrons isolados, por sua vez, deve pertencer a um átomo (Y^-) que tenha também alguma ligação covalente, e que pode ou não estar na mesma molécula que o hidrogênio.

Usualmente as ligações de hidrogênio são representadas por linhas tracejadas (e as covalentes por linhas cheias): $X^- — H^+ ---- Y^-$.

A Figura 6 mostra a representação de uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água, no estado sólido. Neste exemplo, X^- e Y^- são ambos átomos de oxigênio (teríamos assim a seguinte representação: $O^- — H^+ ---- O^-$).

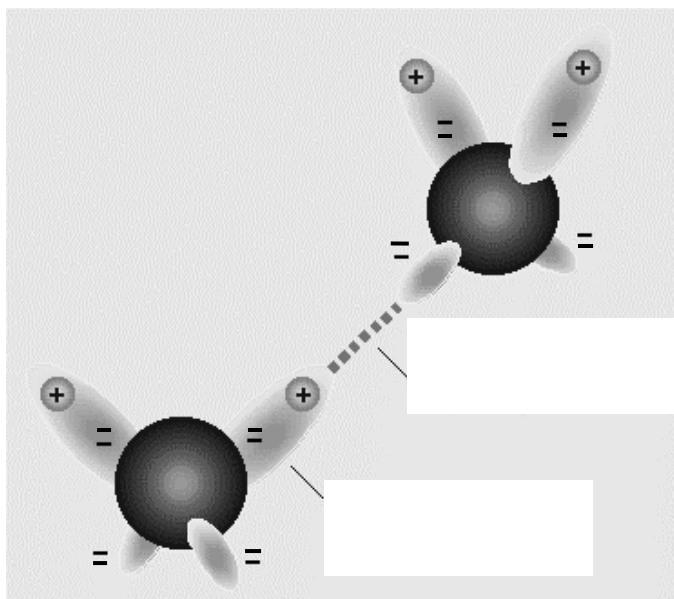
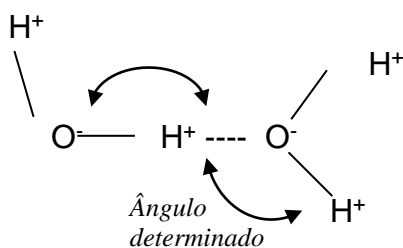


Figura 6 – Ligação de hidrogênio entre moléculas de H_2O

Na figura 6 podem-se observar dois detalhes importantes:

- O próton H^+ da ligação fica aproximadamente sobre a reta que une os dois núcleos de oxigênio de moléculas diferentes (ou seja, $O^- — H^+ ---- O^-$ formam aproximadamente uma reta no espaço)
- A ligação mantém um ângulo determinado com as ligações covalentes do oxigênio que contribui com os elétrons isolados (o da direita, na representação acima)

Esquemáticamente, podemos representar estes dois fatos do seguinte modo (para duas moléculas de água unidas por uma ligação de hidrogênio):



Um critério para definição da existência de uma ligação de hidrogênio é que a distância entre X^- e Y^- seja inferior à soma de seus raios de van der Waals¹. No exemplo do gelo, a distância entre os dois oxigênios é de 276pm, e a soma de seus raios de van der Waals é 304pm. Em outros compostos, a distância O-O pode ser ainda menor (por exemplo, 240pm na Ni-etilmetilglicoxima, e também 240pm no sal ácido do ácido cloromaleico).

2. Energia das ligações de hidrogênio

A energia das ligações de hidrogênio usualmente é baixa, da ordem de poucas dezenas de kJ/mol, principalmente quando formada entre moléculas neutras. Por exemplo:

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

(Dados de B.E.Douglas et al.)

Quando formadas por sistemas íon-molécula, as energias são maiores.

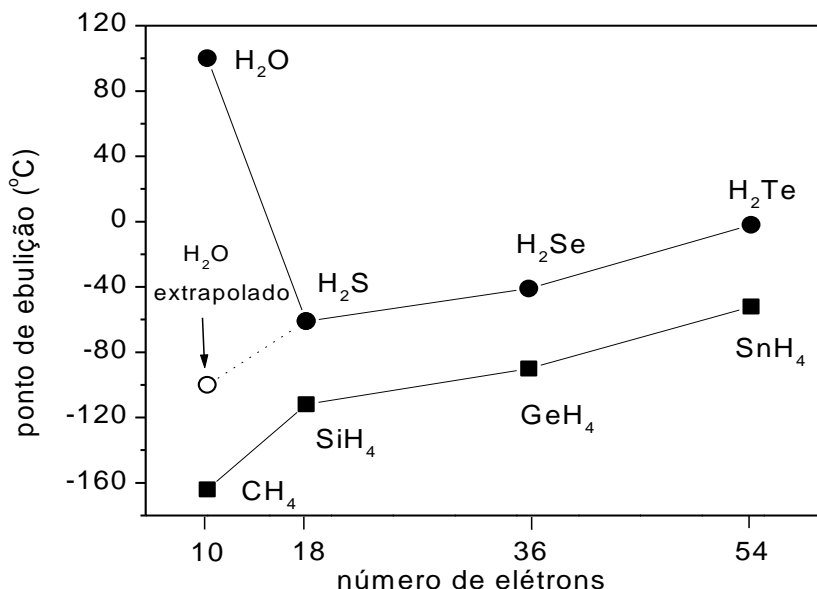
HOH ---- F ⁻	98 kJ/mol	(Dados de N.W.Alcock)
[H ₃ O] ⁺ ---- OH ₂	151 kJ/mol	
[FHF] ⁻	220 kJ/mol	

3. Efeitos das ligações de hidrogênio

Aumento de pontos de ebulição

Mesmo quando suas energias são baixas, as ligações de hidrogênio modificam substancialmente as propriedades dos compostos onde elas existem. Por exemplo, como mostra a Figura 7, a água teria um ponto de ebulição da ordem de -100°C se não houvesse ligações de hidrogênio entre suas moléculas no estado líquido. É interessante lembrar que se não houvesse água líquida na temperatura da superfície terrestre, a vida não seria possível aqui.

¹ Define-se *raio de van der Waals* como aquele correspondente à mínima distância entre dois centros de átomos na ausência de ligação química.



Comportamento azeotrópico

Quando misturamos líquidos que não apresentam ligações de hidrogênio fortes quando sozinhos, mas as apresentam quando agrupados, pode-se observar a formação de um máximo nas curvas de ebulição, para uma dada proporção dos líquidos. Isto corresponde a um desvio negativo da Lei de Raoult², ou seja, a uma interação mais forte entre moléculas diferentes do que entre moléculas iguais. Em outras misturas ocorre o fenômeno contrário, ou seja, um desvio positivo da Lei de Raoult, que gera um mínimo nas curvas de ebulição. Seria o caso em que ligações de hidrogênio se formam mais facilmente entre moléculas iguais do que entre moléculas diferentes. Se o desvio for muito intenso, o sistema pode separar-se em duas fases, como no caso de água e hidrocarbonetos.

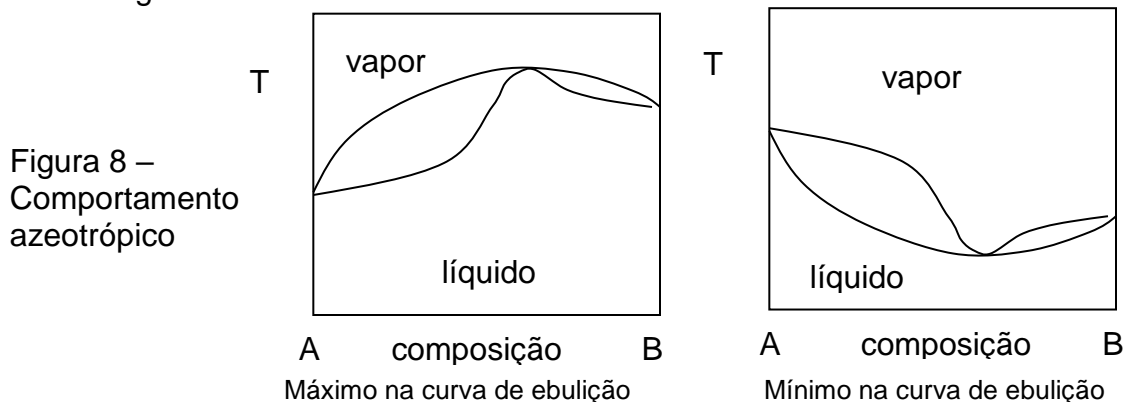


Figura 8 –
Comportamento
azeotrópico

² A Lei de Raoult diz que a pressão total de vapor de uma mistura é uma função linear da composição molar: $P_t = N_i P_i^o + (1 - N_i) P_j^o$. Ela é seguida por soluções ideais, ou seja, soluções nas quais as moléculas não distinguem soluto e solvente.

Solubilidade

Os açúcares são solúveis em água devido à formação de ligações de hidrogênio com a água. Da mesma maneira, as fortes ligações de hidrogênio formadas entre os íons hidratados e os oxiânions contribuem para a grande solubilidade dos sais na água. Quando um composto orgânico eletricamente neutro é razoavelmente solúvel em água, esta solubilidade se deve à formação de ligações de hidrogênio com a água. Por exemplo, $C_4H_8O_2$ pode formar mais ligações do que $(C_2H_5)_2O$. Em decorrência, o primeiro é totalmente solúvel em água, enquanto o segundo dissolve-se apenas moderadamente. Em solventes não-aquosos, as ligações de hidrogênio também podem ter papel importante. Por exemplo, clorofórmio é um bom solvente de ácidos graxos, uma vez que suas ligações polares C—H podem formar ligações de hidrogênio.

Aumento de constantes dielétricas

Líquidos que formam ligações de hidrogênio podem apresentar constantes dielétricas muito mais elevadas que aqueles que não as formam. Isto pode ser explicado pela formação de moléculas poliméricas cujo momento dipolar é maior que o da soma dos monômeros que as constituem.

4. Estado de agregação

Quando ocorrem *entre* moléculas, as ligações de hidrogênio diminuem a liberdade de movimento entre as mesmas. Ou seja, as ligações de hidrogênio tendem a transformar gases em líquidos ou sólidos (o que corresponde a dizer que estas ligações elevam os pontos de sublimação e de ebulição). Assim, há poucos gases que contenham ligações entre moléculas (um exemplo é o H_2F_2).

Nos sólidos formados pela agregação de moléculas, estas não perdem suas características estruturais básicas (embora, como veremos adiante, a formação de ligações de hidrogênio pode ser vista como a formação de novos orbitais moleculares, em substituição a orbitais atômicos originalmente presentes nas moléculas). Estes sólidos são diferentes, portanto, daqueles formados essencialmente por ligações metálicas ou iônicas, e são denominados *sólidos moleculares*. Eles podem formar cadeias (como no caso do HF, descrito mais adiante), ou redes planas (ácido bórico, por exemplo), ou redes espaciais (gelo e ácido telúrico, por exemplo). (Vide quadro “Estrutura do gelo”)

Nos líquidos, as ligações de hidrogênio não impedem totalmente o movimento relativo das moléculas, por existirem em menor quantidade. A grande mobilidade de íons nestes líquidos (por exemplo do íon $[H_3O]^+$, que na realidade vem sendo descrito de modo mais complexo, como $[H_9O_4]^+$) pode ser explicada pelo fato de as pontes de hidrogênio se desfazerem e refazerem facilmente.

5 A importância das ligações de hidrogênio

As ligações de hidrogênio têm grande importância em química e biologia. Entre os compostos orgânicos, os grupos N-H e O-H formam ligações de hidrogênio em quase todas as moléculas de importância biológica. A água — meio biológico universal — forma ligações de hidrogênio tanto como doador quanto como receptor. Estas interações dominam as estruturas das proteínas. As partes das cadeias de polipetídios que não possuem doadores ou receptores de ligações de hidrogênio são hidrofóbicas (rejeitam a água). Outras partes possuem doadores ou receptores, e são hidrofílicas (atraem a água). As partes hidrofóbicas unem-se entre si através de ligações de van der Waals. As partes hidrofílicas tendem a se voltar para fora, circundadas por um escudo de moléculas de água. As ligações de hidrogênio têm ainda papel preponderante na definição do código genético, ao agregarem os pares de nucleotídeos que tornam complementares as duas cadeias de DNA (vide quadro). Elas também estão presentes na celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, com n valendo de 100 a 800, que constitui o tecido de sustentação e a membrana das células nos vegetais.

No campo da nanotecnologia, as ligações de hidrogênio são importantes como formadoras dos clatratos, compostos cuja estrutura aberta “aprisiona” átomos ou moléculas.

As ligações de hidrogênio, como já mencionado, têm também papel importante na definição de estruturas cristalinas, ao afetar as solubilidades de compostos na água e em outros solventes, ao criar azeotrópicos, ao aumentar pontos de fusão e ebulição, etc. Elas podem estar presentes também em materiais cerâmicos, como no exemplo do quadro “Ferroelétricos com pontes de hidrogênio”.

Referências do Capítulo 6

3. “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 2ªed., B. E. Douglas, D. H. McDaniel e J. J. Alexander, Wiley, N.York (Capítulo V)
4. “Bonding and Structure”, N. W. Alcock, Ellis Horwood, N.York, 1990 (Capítulos 7 e 10)
5. Página <http://mdp2.phys.ucl.ac.uk/Talks/lce/lce.htm> (figuras sobre gelo)
6. “DNA: Structure and Base Pairing” - Página <http://www.chem.wsu.edu/Chem102/102-DNAstruct.htm>
7. Página: <http://antoine.fsu.umd.edu/chem/senese/1...ids/faq/h-bonding-vs-london-forces.shtm>
8. Página: <http://www.britannica.com>.

COMPLEMENTO – ENERGIA DE LIGAÇÕES COVALENTES E DAS FORÇAS SECUNDÁRIAS

A tabela abaixo apresenta uma comparação entre as energias envolvidas nas interações intermoleculares (forças de Van der Waals e pontes de Hidrogênio) e algumas ligações covalentes. Pode-se verificar que a ordem de grandeza da energia envolvida nas interações intermoleculares é bem inferior àquela apresentada pelas ligações covalentes.

Tabela - Energias envolvidas nas interações intermoleculares e algumas ligações covalentes (adaptado de [www. Britannica.com](http://www.Britannica.com))

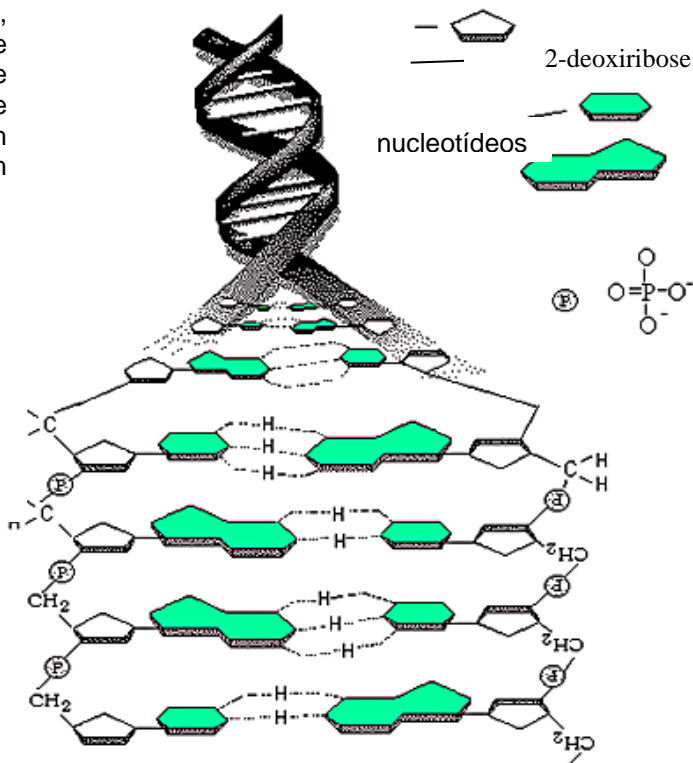
Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)
N ≡ N	9,8	H – F	5,4	Si – O	3,8	C – N	3,0
C ≡ N	9,4	O – H	4,8	C – O	3,7	Si – Si	1,8
C ≡ C	8,4	N = N	4,4	C – C	3,6	N – N	1,7
C – O	7,4	C – H	4,3	S – H	3,5	Bi – Bi	1,1
C = C	6,4	N – H	4,1	Si – H	3,1		
O ₂ N – O ₂ N	0,57	Van der Waals	0,04	Pontes de H	0,08 a 0,45		

Leitura complementar:

DNA

O DNA é um polímero. No seu esqueleto existem meros formados por duas moléculas 2-deoxiribose unidas por um fosfato de hidrogênio. (No caso do homem, esta cadeia chega a um comprimento de 12cm e tem massa equivalente a 150 bilhões de átomos de hidrogênio.) Às moléculas 2-deoxiribose do esqueleto acoplam-se lateralmente outras moléculas, os nucleotídeos, que podem ser de 4 tipos diferentes (tiamina, adenina, citosina e guanina).

As cadeias assim formadas agrupam-se em pares, unidos por pontes de hidrogênio formadas entre as bases de uma cadeia e da outra (tiamina com adenina, ou citosina com guanina).



Leitura complementar

A ESTRUTURA DO GELO

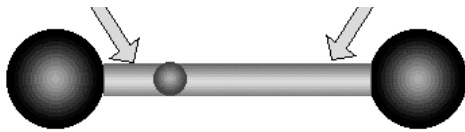
O gelo consiste em moléculas de água unidas por pontes de hidrogênio. Na estrutura resultante, entre dois oxigênios haverá um hidrogênio. Ele poderá estar em uma destas duas situações:

ligação covalente

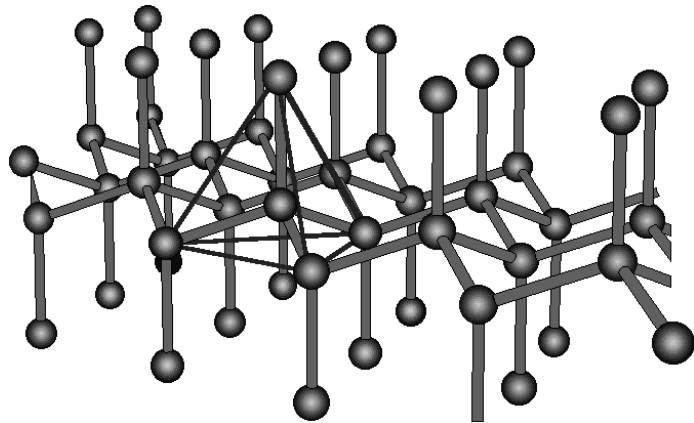
ponte de hidrogênio

ponte de hidrogênio

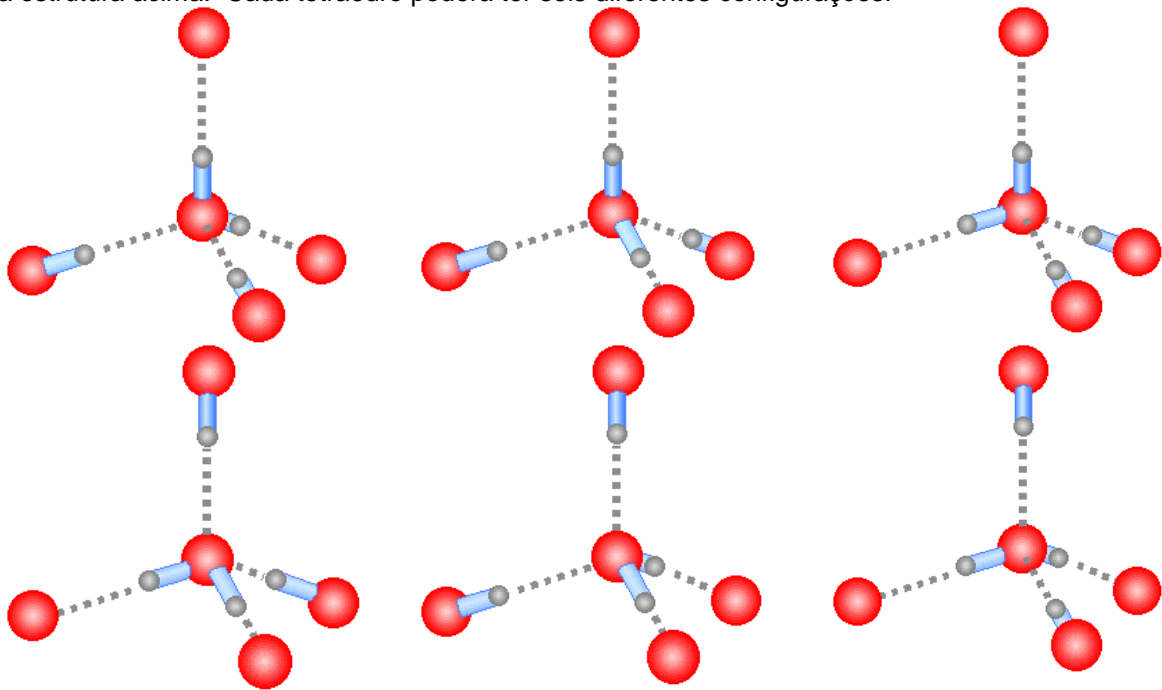
ligação covalente



Se esquecermos os hidrogênios, a estrutura do gelo é a seguinte:



Cada oxigênio está ligado a outros quatro oxigênios, através de quatro hidrogênios. Dois deles estarão ligados a ele por covalência. Haverá assim, diversos arranjos possíveis para a estrutura acima. Cada tetraedro poderá ter seis diferentes configurações:



Se o arranjo for ordenado, cada oxigênio terá exatamente duas ligações covalentes e duas pontes. No gelo real, contudo, o arranjo é desordenado.

Leitura complementar: FERROELÉTRICOS COM PONTES DE HIDROGÊNIO

Nós já vimos que as pontes $O - H \cdots O$ (assim como outras) têm natureza assimétrica. Esta característica permite que o hidrogênio alterne entre as duas posições:



ligação covalente ponte de hidrogênio turca ligação covalente ponte de hidrogênio

$[H_2PO_4]^-$, que formam quatro pontes de hidrogênio com outros tetraedros. Em temperatura ambiente, estas pontes estão arranjadas aleatoriamente. Resfriando-se a 123K, a estrutura se torna ordenada, com as ligações curtas (covalentes) dos hidrogênios sempre situadas acima dos centros dos tetraedros, formando uma estrutura eletricamente polarizada (Figura a). Se for aplicado um campo elétrico intenso, os hidrogênios (ou seja, os prótons) se movem para o outro lado das pontes, invertendo a polaridade do cristal (Figura b).

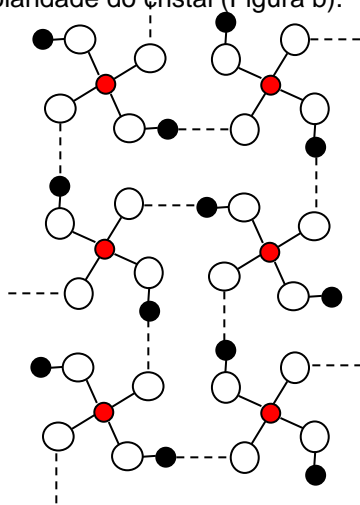


Figura a – Átomos de hidrogênio (pequenos, pretos) acima do centro dos tetraedros (com base em Alcock)

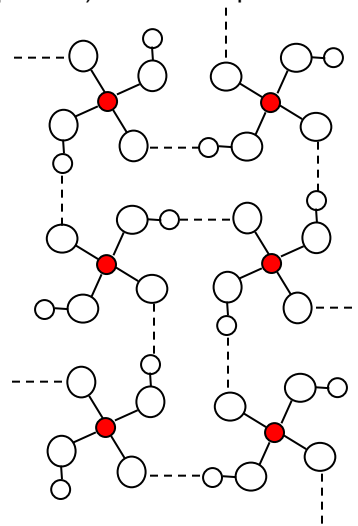


Figura b – Átomos de hidrogênio (pequenos, brancos) abaixo do centro dos tetraedros (com base em Alcock)