

Cap.5 - Sólidos

Interação intermolecular

Revisão

Teoria do Orbital Molecular

- Nessa abordagem, os orbitais atômicos de uma molécula combinam-se, formando um conjunto de orbitais moleculares que são espalhados sobre toda a molécula.
- São chamados orbitais deslocalizados.
- Os orbitais moleculares são uma propriedade da molécula como um todo, e os elétrons da molécula ficam distribuídos dentro desses orbitais.

Teoria do Orbital Molecular

Figura 3.9 Superfície de contorno para a combinação em fase de dois orbitais 1s do hidrogênio. Os pontos negros representam as posições dos núcleos. A superfície de contorno contém 95% da densidade eletrônica.

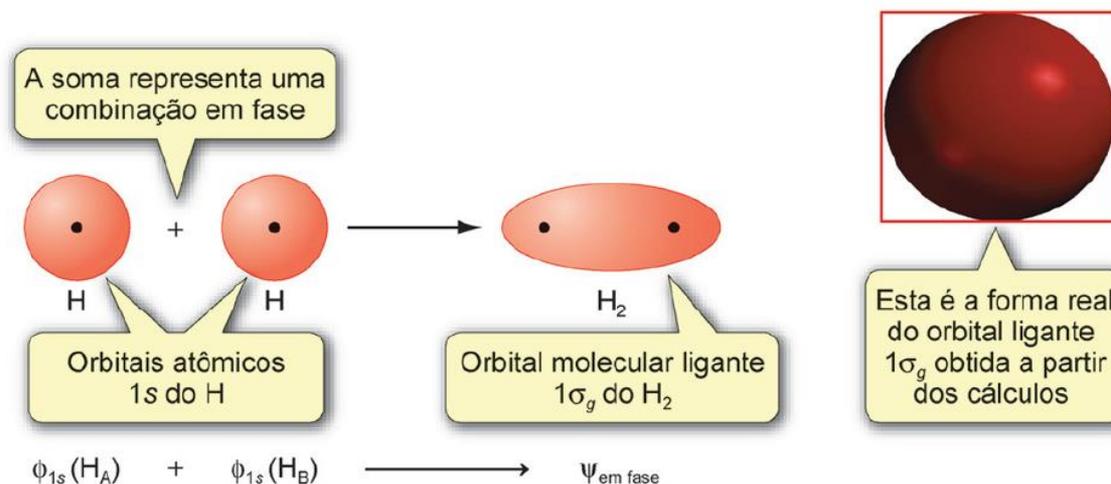
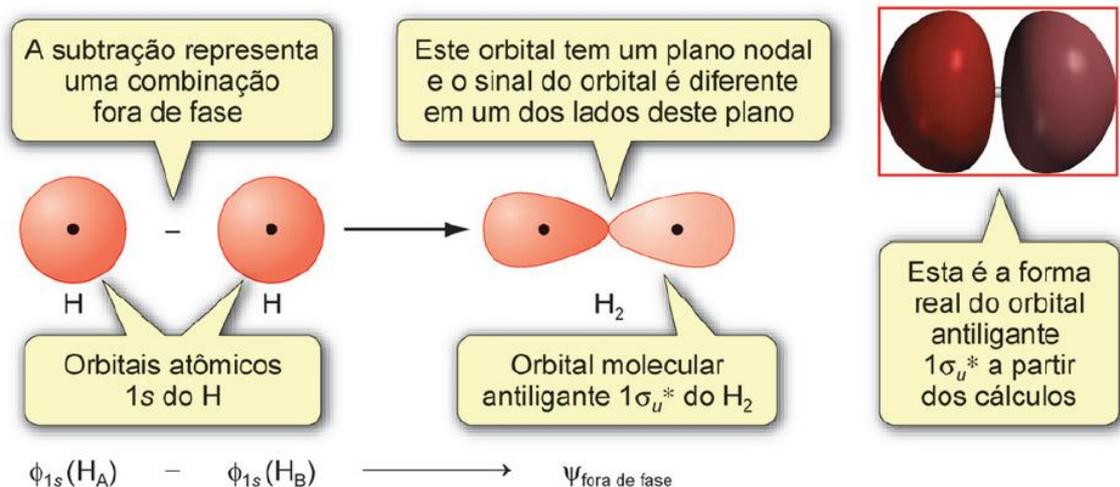
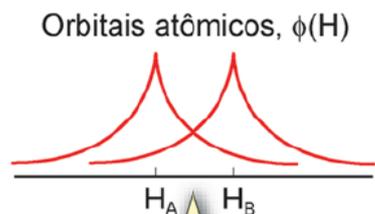


Figura 3.10 Superfície de contorno para a combinação fora de fase de dois orbitais 1s do hidrogênio.

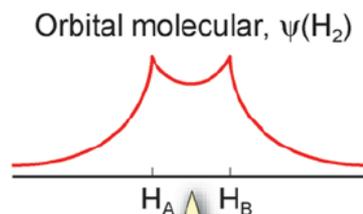


Teoria do Orbital Molecular

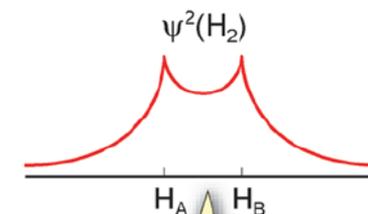
(a) Combinação em fase



As funções de onda radiais para dois orbitais 1s do hidrogênio

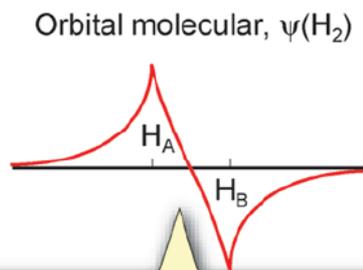
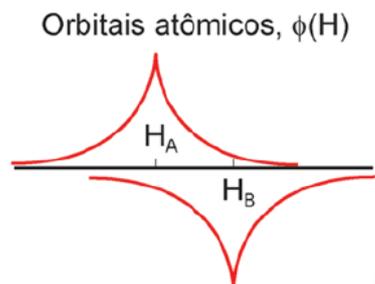


Combinação em fase, $\phi_{1s}(H_A) + \phi_{1s}(H_B)$

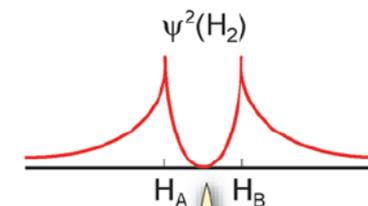


Aumento da probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos

(b) Combinação fora de fase



Combinação fora de fase, $\phi_{1s}(H_A) - \phi_{1s}(H_B)$, que é igual a $\phi_{1s}(H_A) + (-\phi_{1s}(H_B))$



Redução da probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos

Figura 3.11 As funções de onda radiais para dois orbitais 1s do hidrogênio combinadas em (a) um modo em fase e (b) um modo fora de fase.

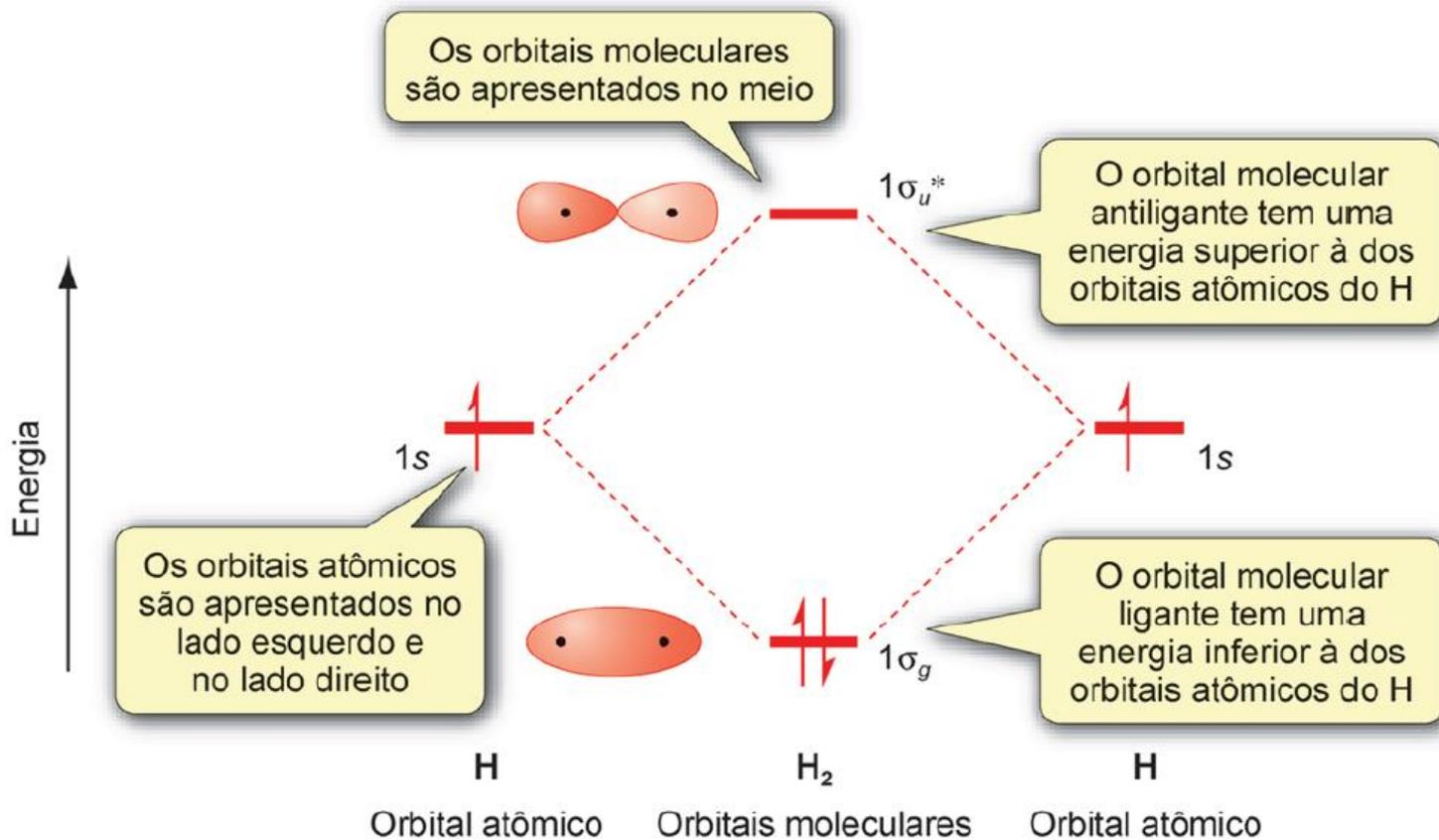
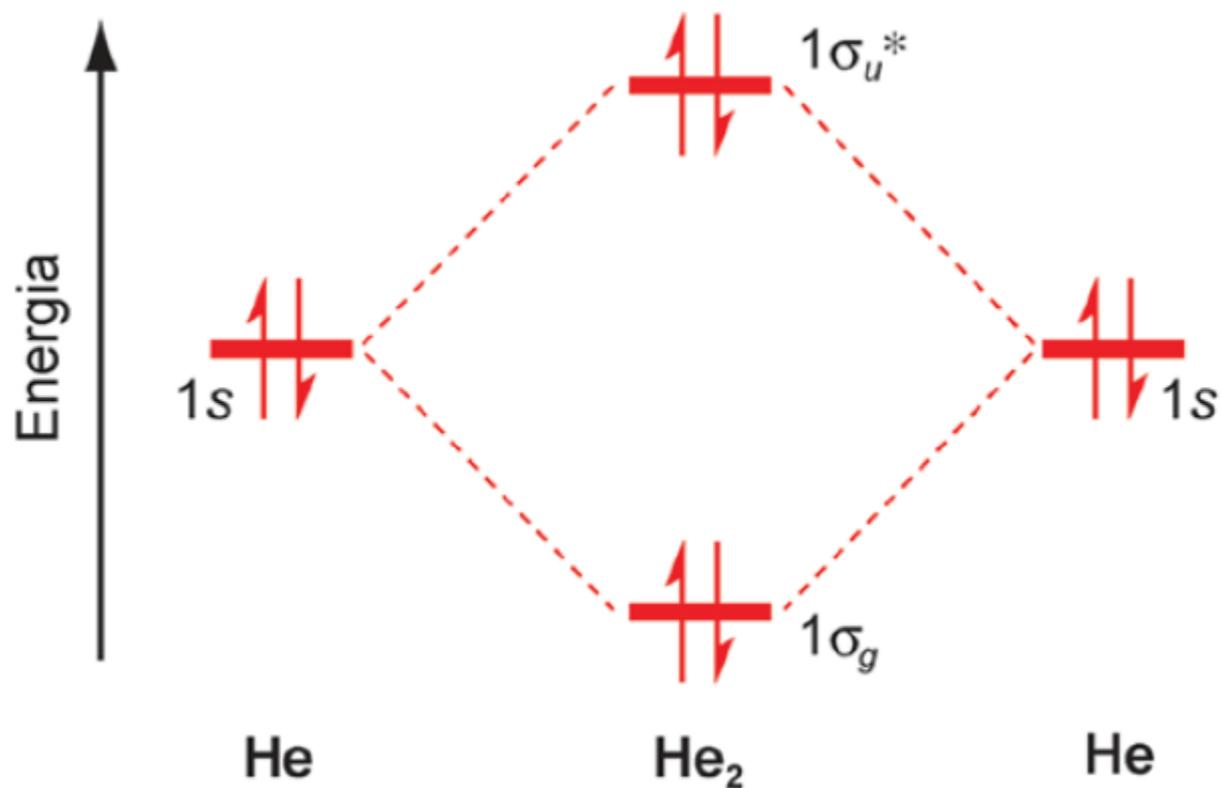


Figura 3.14 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do H₂. O H₂ tem um orbital ligante ocupado e um orbital antiligante vazio, assim a ordem de ligação do H₂ é 1.

Teoria do Orbital Molecular



$$\text{Ordem de ligação} = (1 - 1) = 0$$

Figura 3.16 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do He₂. O He₂ tem ordem de ligação zero, de modo que ele não existe.

Teoria do Orbital Molecular

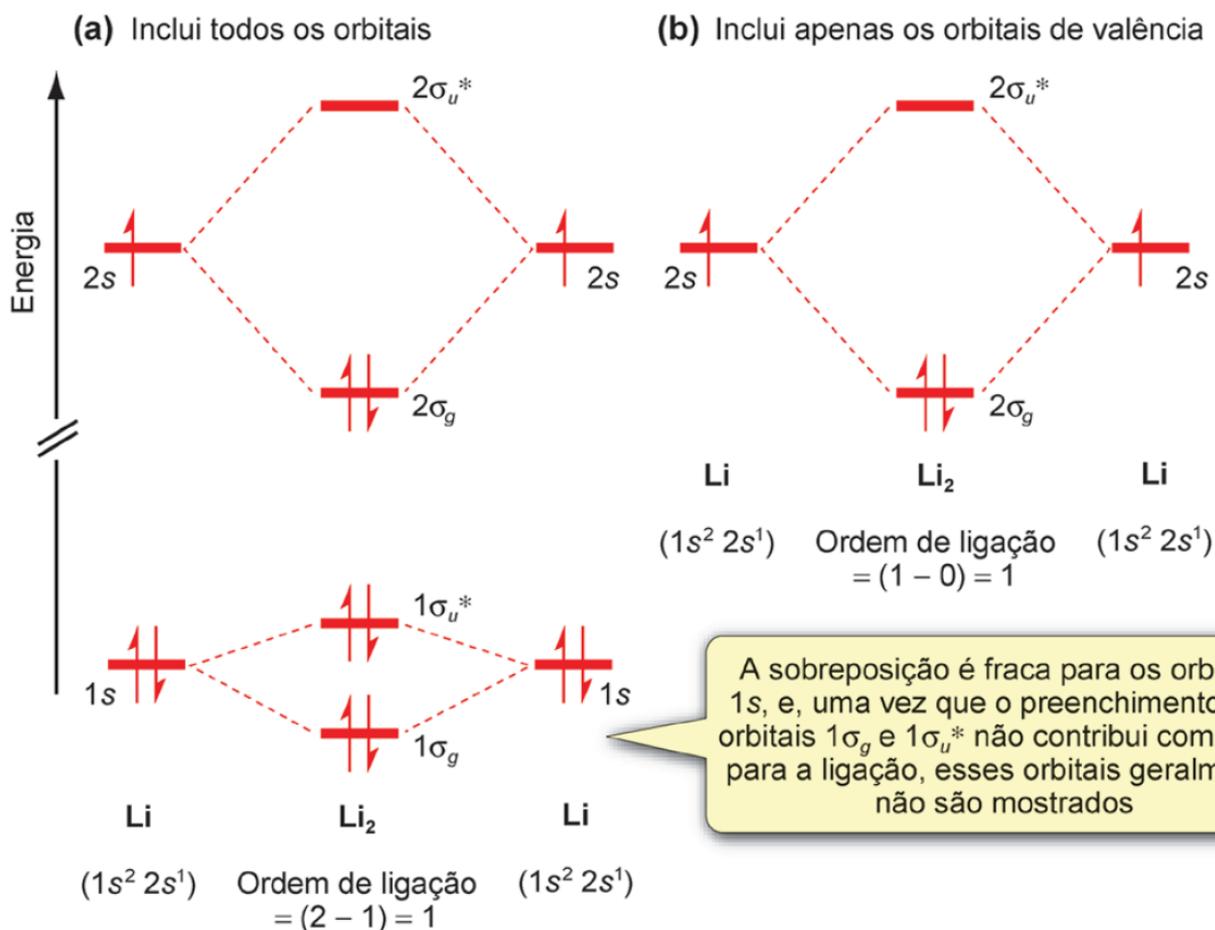
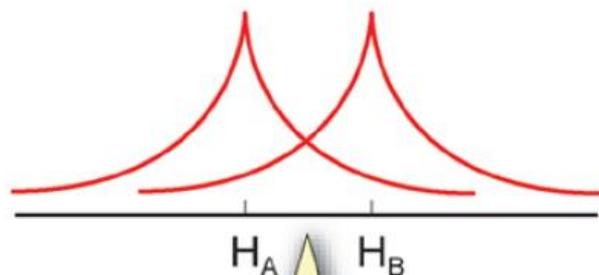


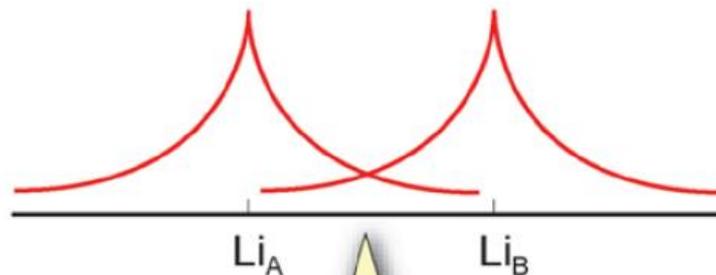
Figura 3.17 O diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do Li₂, que tem uma ordem de ligação igual a 1. Em (a) são mostrados todos os orbitais moleculares, mas em (b) são omitidos os orbitais 1s e seus orbitais moleculares resultantes, uma vez que eles não fornecem nenhuma contribuição para a ligação.

A sobreposição é fraca para os orbitais 1s, e, uma vez que o preenchimento dos orbitais 1σ_g e 1σ_u* não contribui com nada para a ligação, esses orbitais geralmente não são mostrados

Teoria do Orbital Molecular



As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s orbitais no H_2 . O grau de sobreposição é alto, dando uma ligação forte



As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s no Li_2 . O grau de sobreposição é baixo, devido ao aumento da distância internuclear

Figura 3.18 As interações entre os orbitais 1s no H_2 e no Li_2 .

Tabela 3.1 Entalpias de dissociação de ligação, D , e comprimentos de ligação para algumas moléculas diatômicas homonucleares

	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
H ₂	+435,8	74,1
Li ₂	+105,0	267,3
Na ₂	+74,8	307,9
K ₂	+57,0	390,5
N ₂	+944,8	109,8
P ₂	+489,1	189,3
O ₂	+498,4	120,7
S ₂	+425,3	188,9
F ₂	+158,7	141,2
Cl ₂	+242,4	198,8
Br ₂	+193,9	228,1
I ₂	+152,3	266,6

Teoria do Orbital Molecular

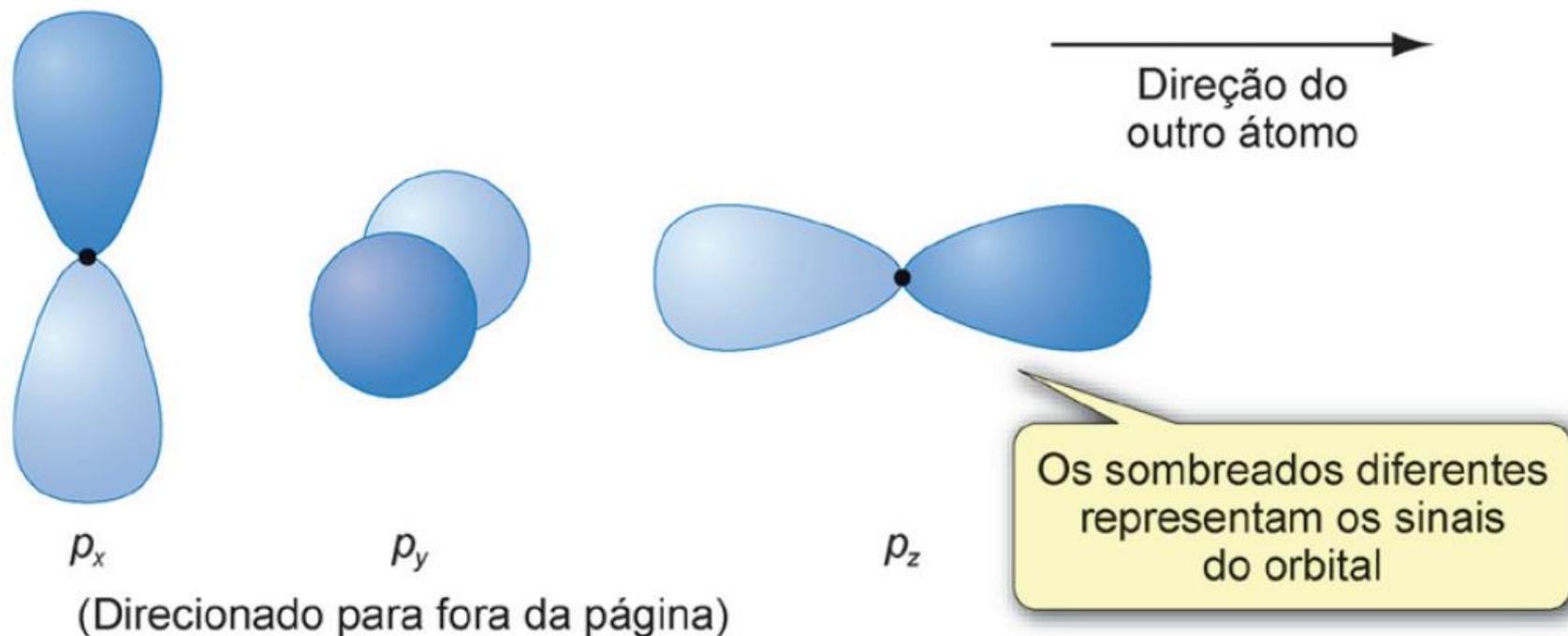


Figura 3.19 Os três orbitais p apontam em diferentes direções. Em uma molécula diatômica, os orbitais p_z estão um na direção do outro.

Teoria do Orbital Molecular

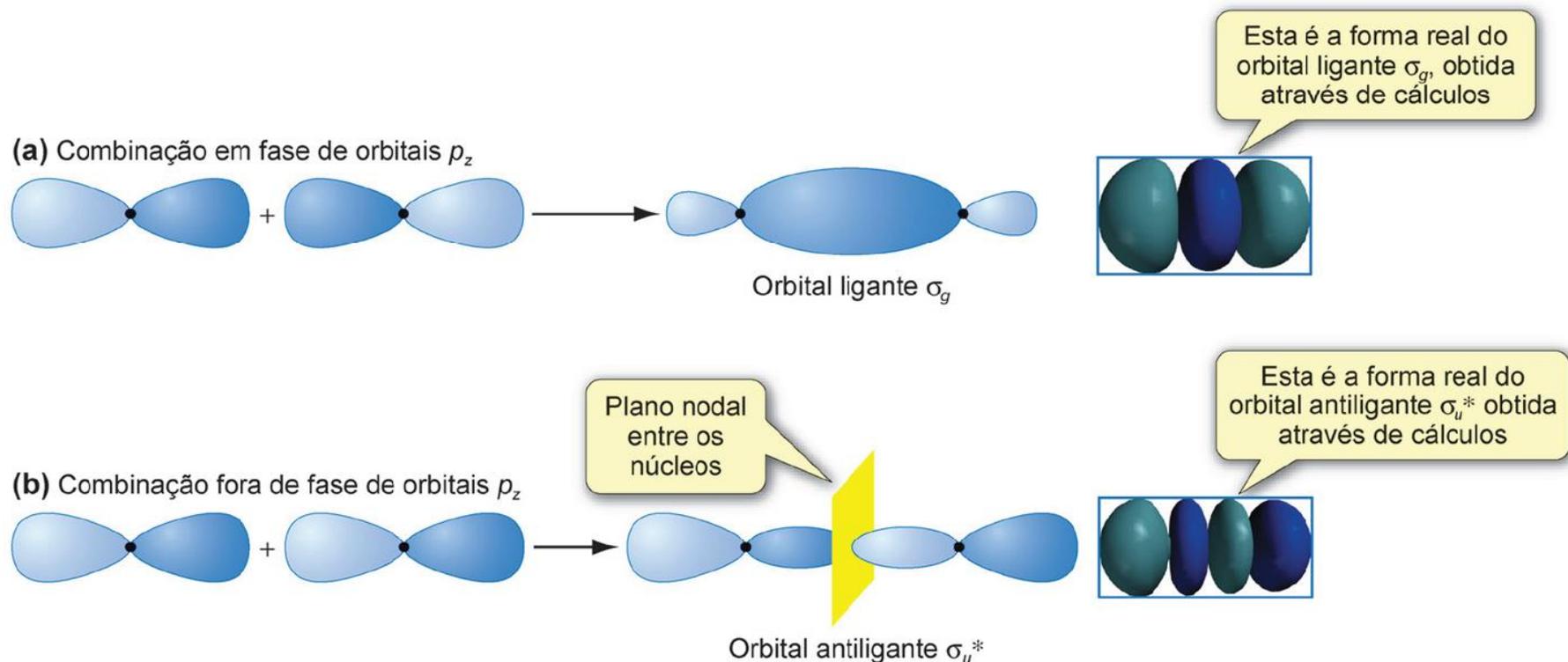
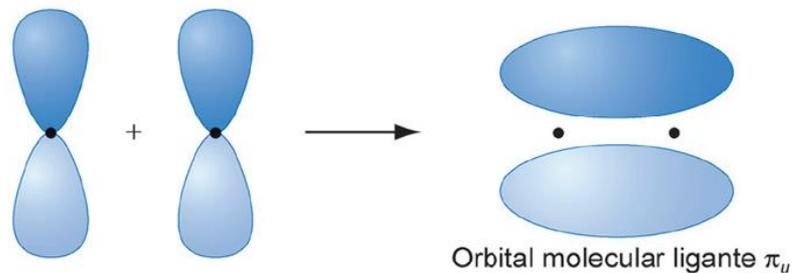


Figura 3.20 Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos p_z . (a) A combinação em fase produz um orbital ligante σ_g e (b) a combinação fora de fase produz um orbital antiligante σ_u^* .

Teoria do Orbital Molecular

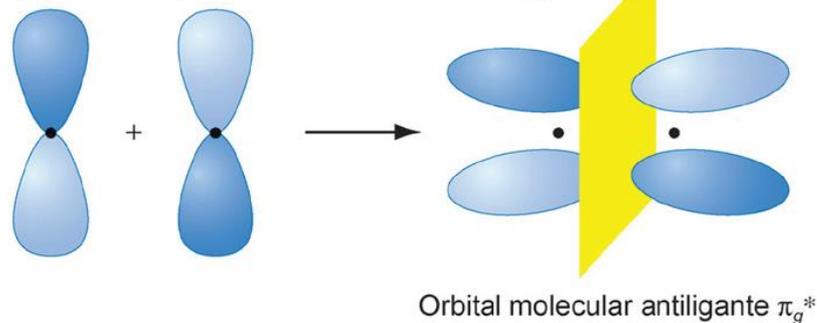
(a) Combinação em fase de orbitais p_x



Esta é a forma real do orbital ligante π_u obtida através de cálculos



(b) Combinação fora de fase de orbitais p_x



Esta é a forma real do orbital antiligante π_g^* obtida através de cálculos



Figura 3.21 Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos p_x . (a) A combinação em fase dá um orbital molecular ligante π_u e (b) a combinação fora de fase dá um orbital molecular antiligante π_g^* .

Teoria do Orbital Molecular

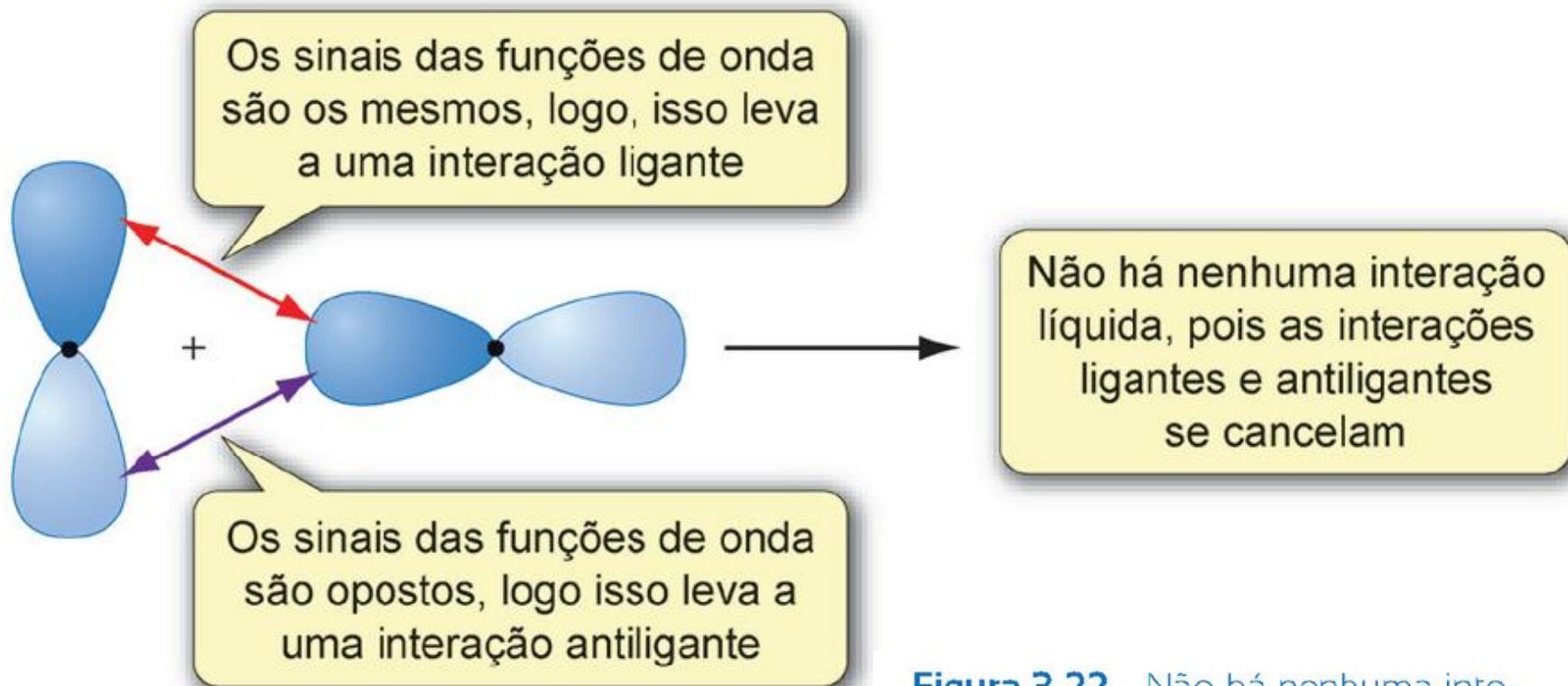


Figura 3.22 Não há nenhuma interação entre um orbital p_x e um orbital p_z , pois eles não têm a simetria correta. As interações ligantes e antiligantes se cancelam.

Teoria do Orbital Molecular

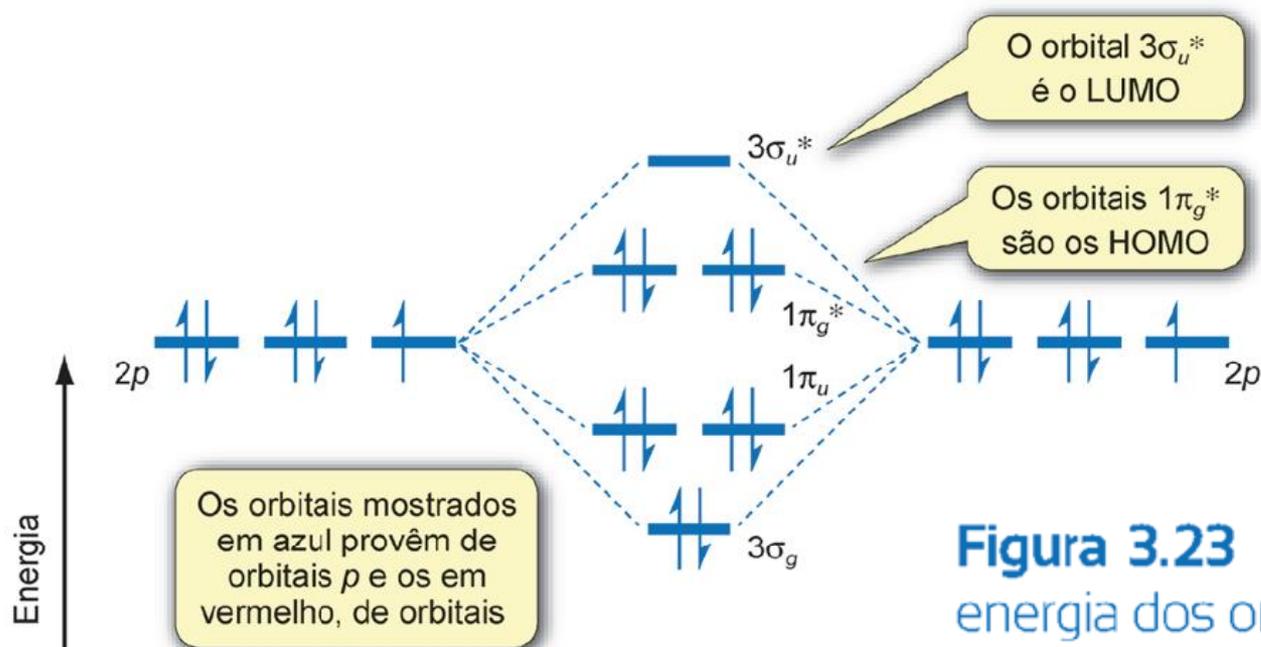
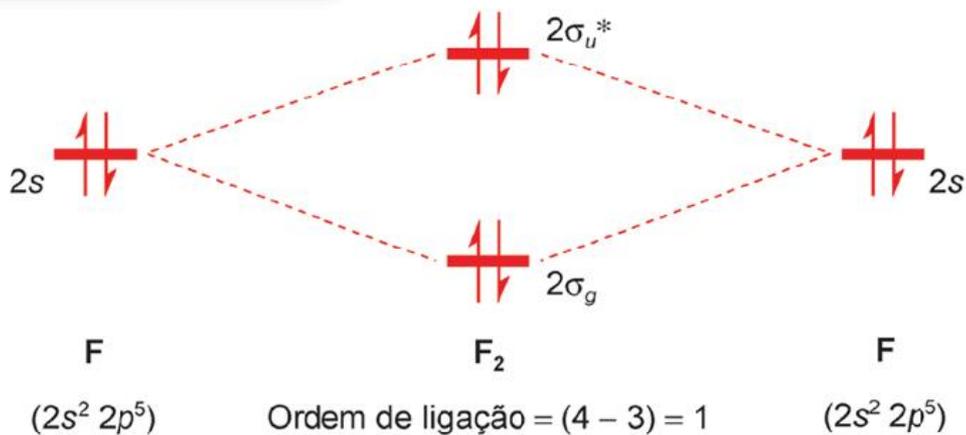


Figura 3.23 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do F_2 .



Teoria do Orbital Molecular

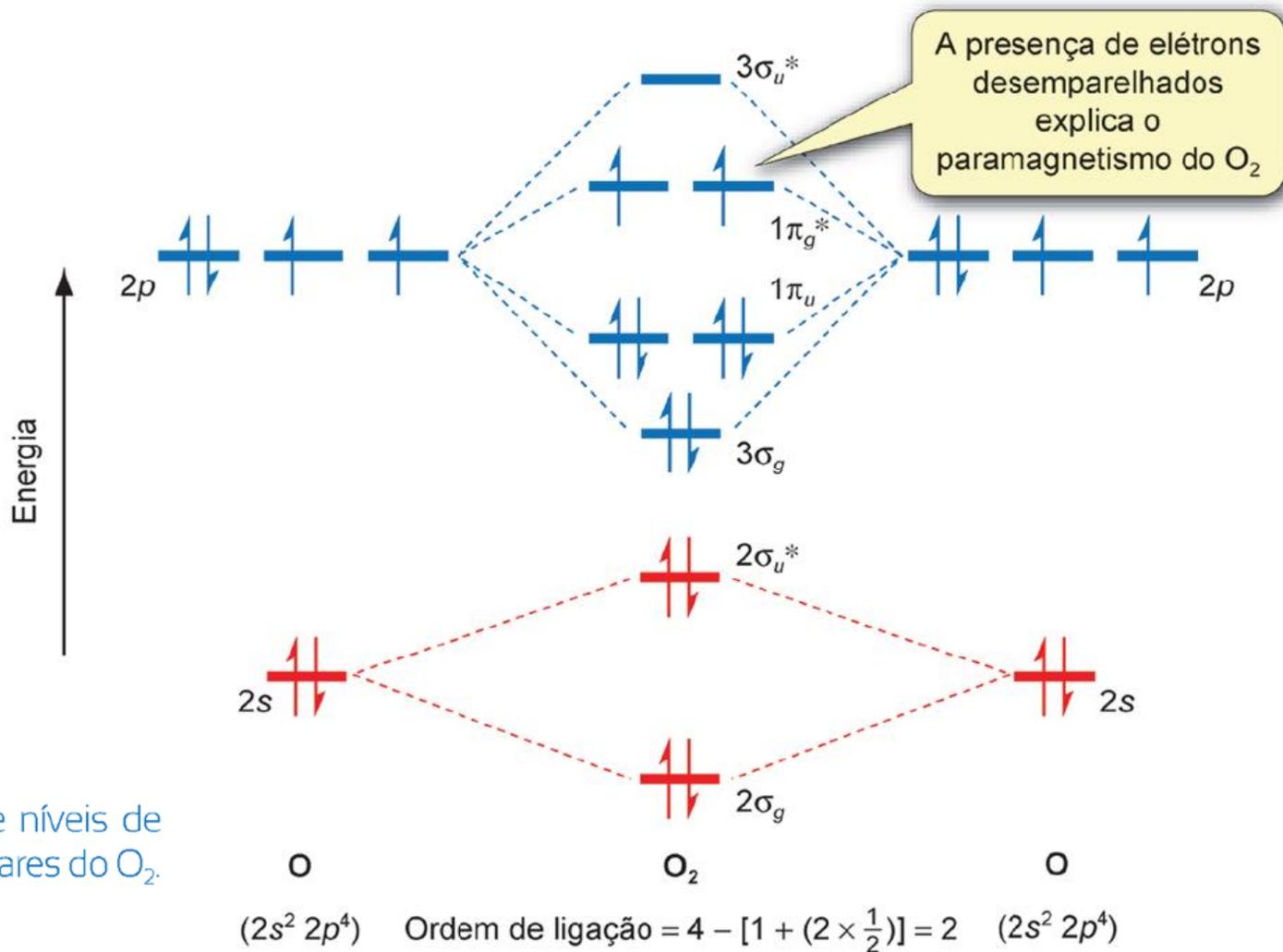


Figura 3.24 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do O_2 .

Teoria do Orbital Molecular

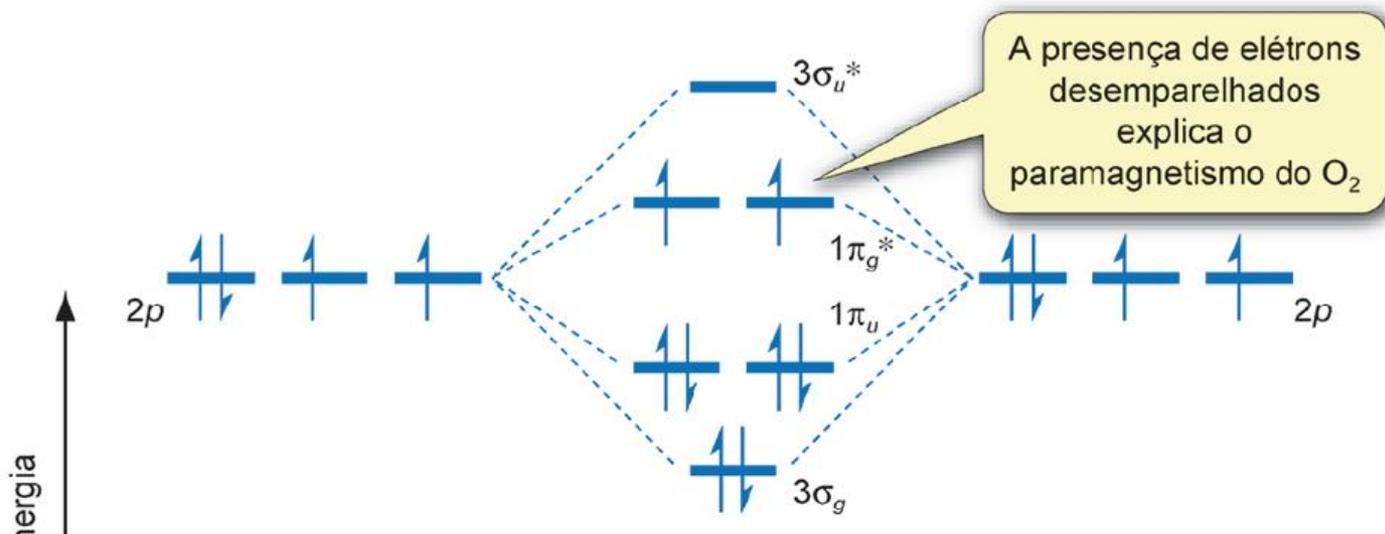
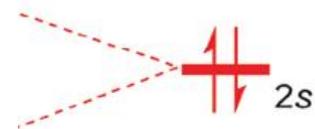


Tabela 3.3 Propriedades do O_2^+ , O_2^- e O_2^{2-}

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
O_2^+	$2\frac{1}{2}$	+643	112
O_2	2	+498,4	120,7
O_2^-	$1\frac{1}{2}$	+360	128
O_2^{2-}	1	+155	149



$$(2s^2 2p^4) \quad \text{Ordem de ligação} = 4 - [1 + (2 \times \frac{1}{2})] = 2 \quad (2s^2 2p^4)$$

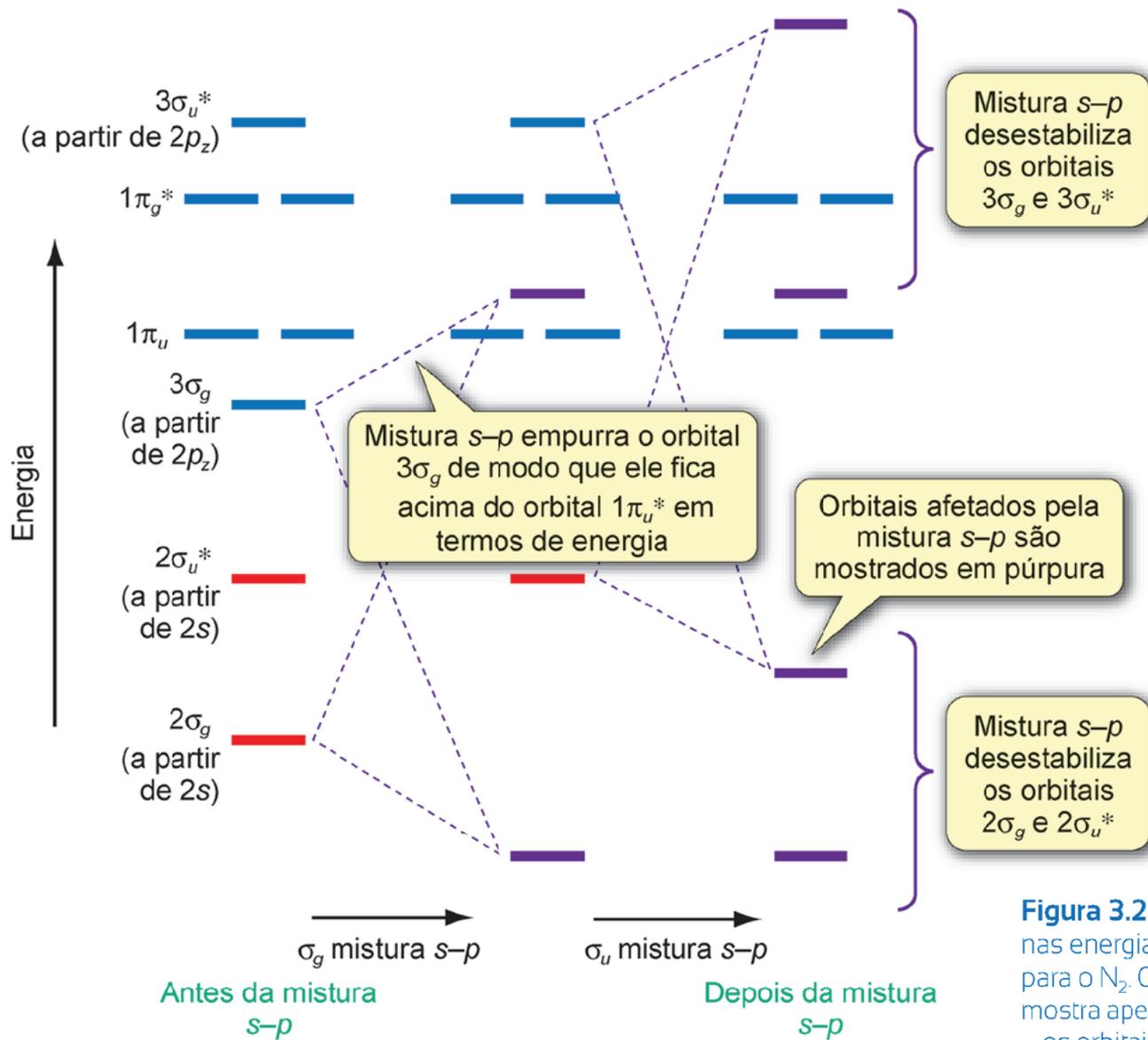


Figura 3.25 Efeitos da mistura $s-p$ nas energias dos orbitais moleculares para o N_2 . Observe que este diagrama mostra apenas os orbitais moleculares – os orbitais atômicos são omitidos. A mistura dos orbitais σ_g e σ_u^* é mostrada separadamente para maior clareza. Os orbitais π_u e π_g^* não são afetados pela mistura $s-p$.

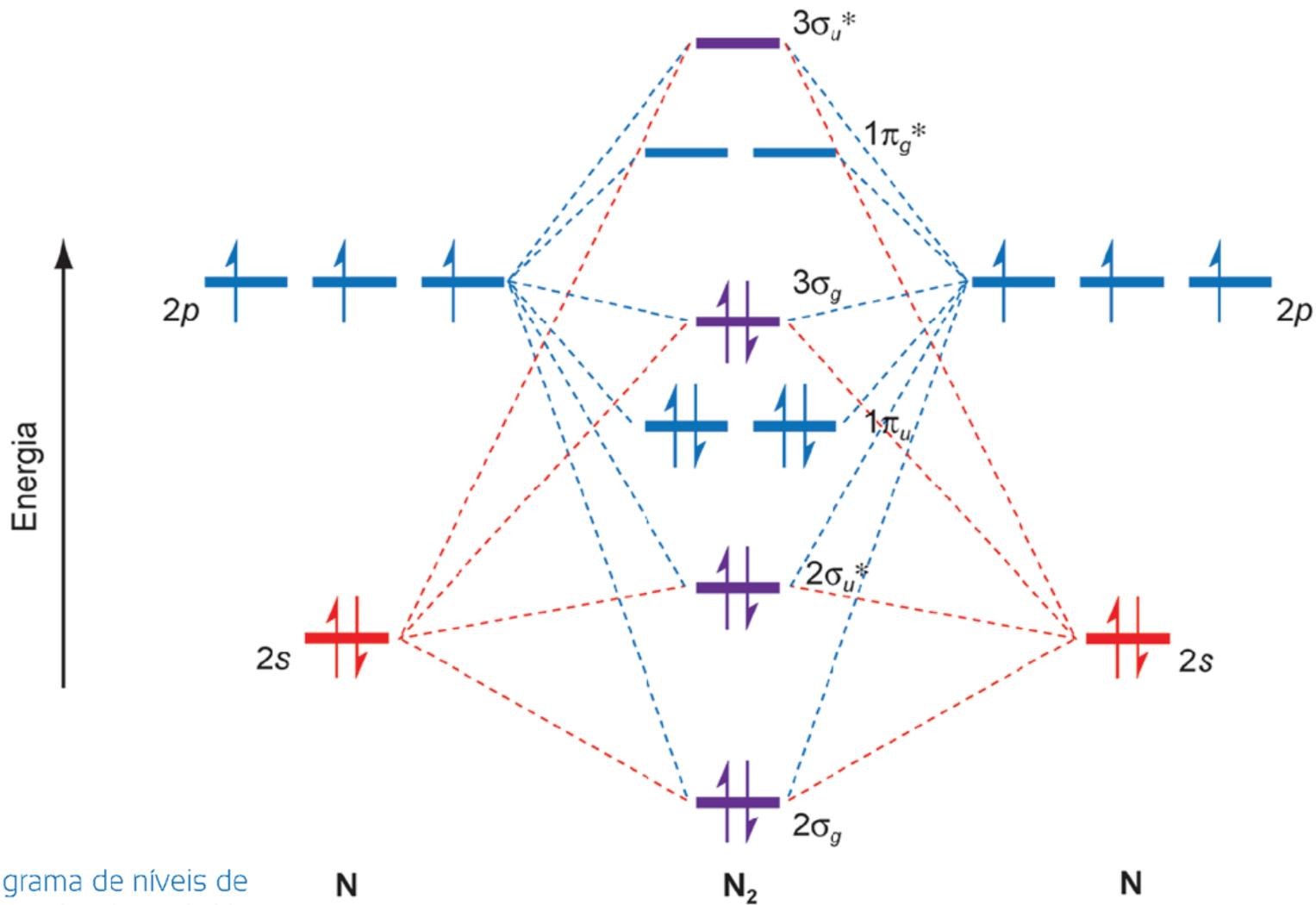


Figura 3.26 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do N_2 . A mistura $s-p$ faz com que o orbital $3\sigma_g$ fique acima do orbital $1\pi_u$ em termos de energia.

N
($2s^2 2p^3$)

N_2
Ordem de ligação = $(4 - 1) = 3$

N
($2s^2 2p^3$)

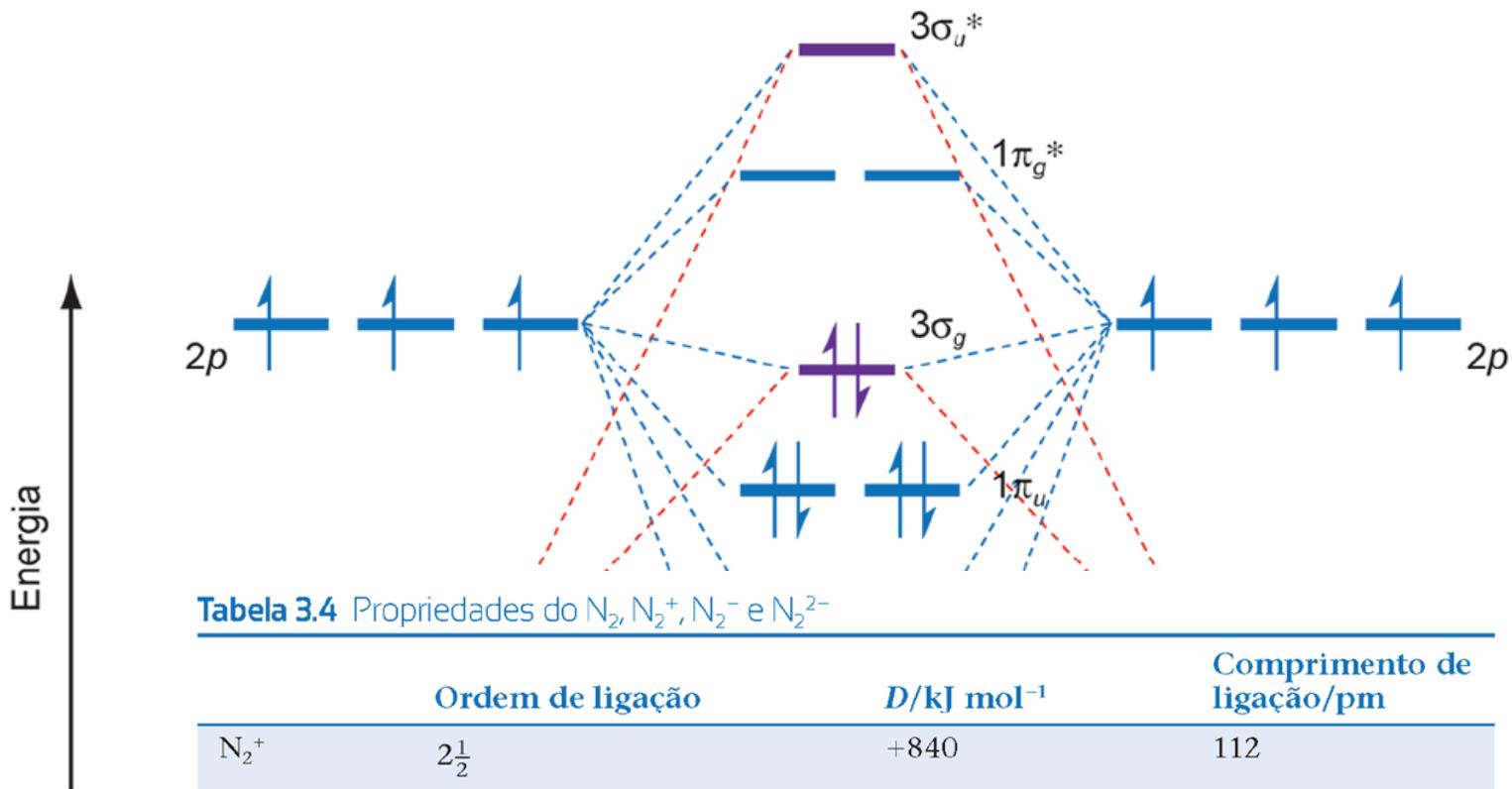


Tabela 3.4 Propriedades do N_2 , N_2^+ , N_2^- e N_2^{2-}

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
N_2^+	$2\frac{1}{2}$	+840	112
N_2	3	+944,8	109,8
N_2^-	$2\frac{1}{2}$	+765	119
N_2^{2-}	2	Desconhecido	122

Figura 3.26 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do N_2 . A mistura $s-p$ faz com que o orbital $3\sigma_g$ fique acima do orbital $1\pi_u$ em termos de energia.

N
($2s^2 2p^3$)

N_2
Ordem de ligação = $(4 - 1) = 3$

N
($2s^2 2p^3$)

Figura 3.27 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares (a) do B_2 e (b) do C_2 .

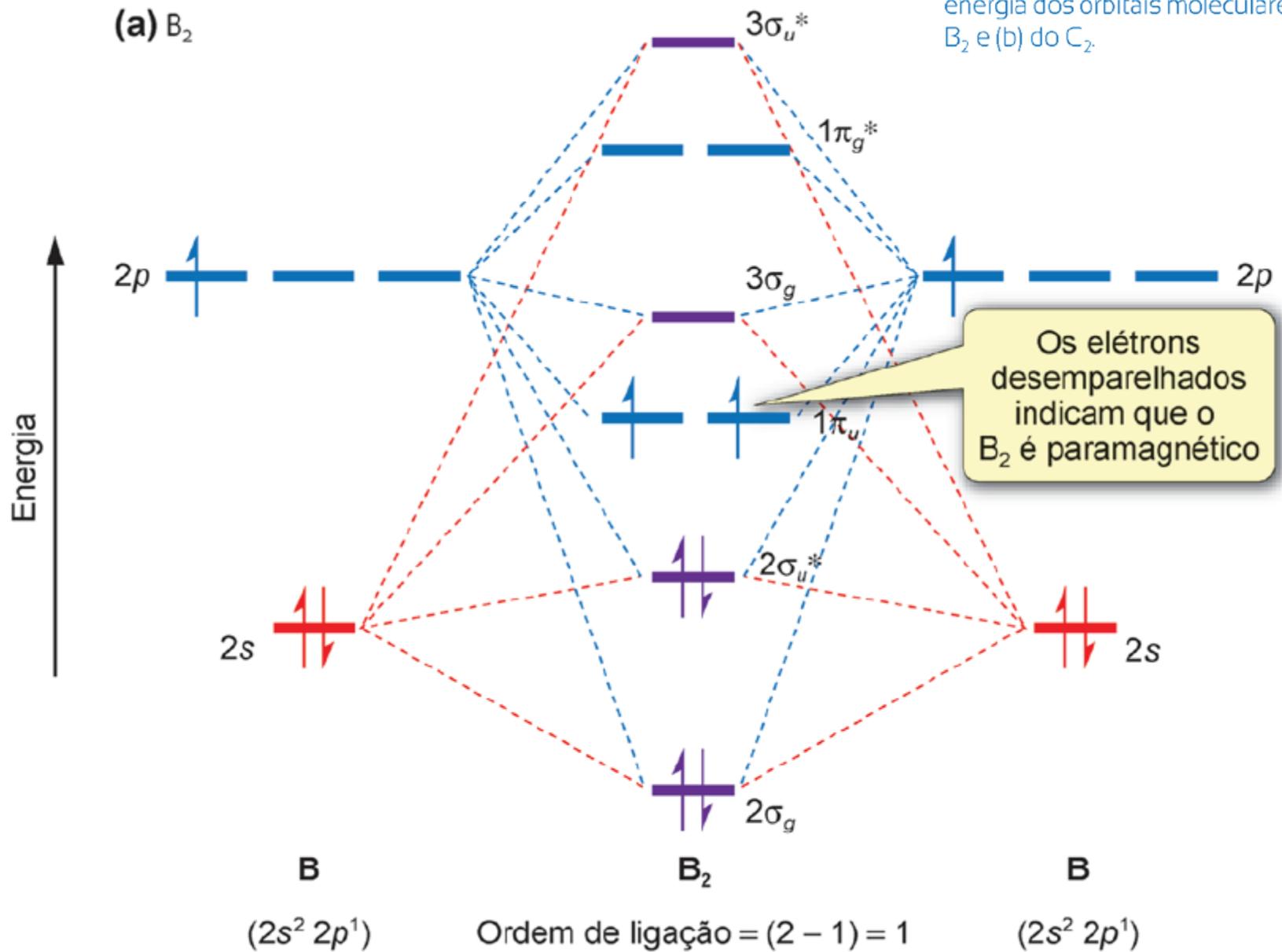
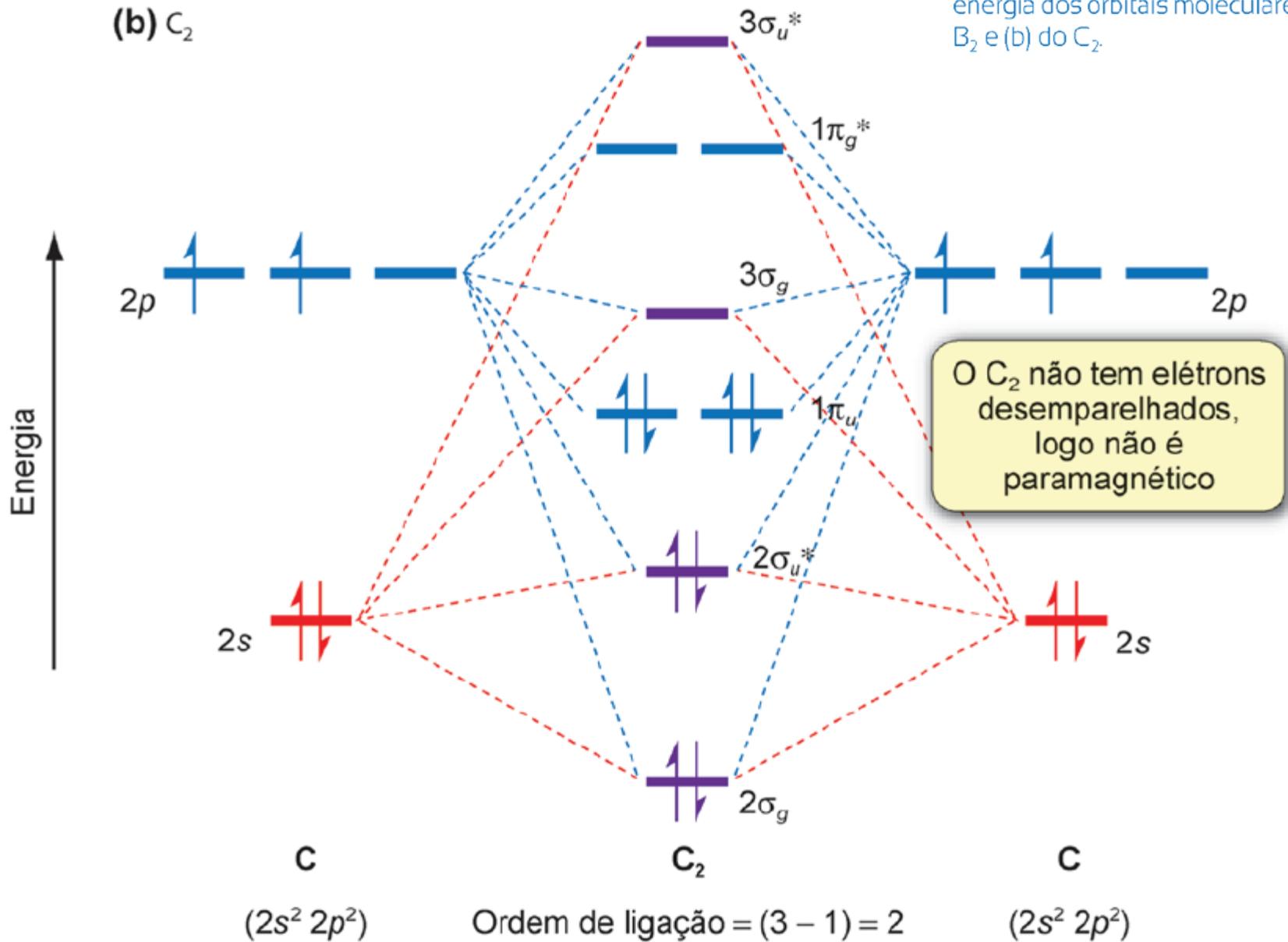
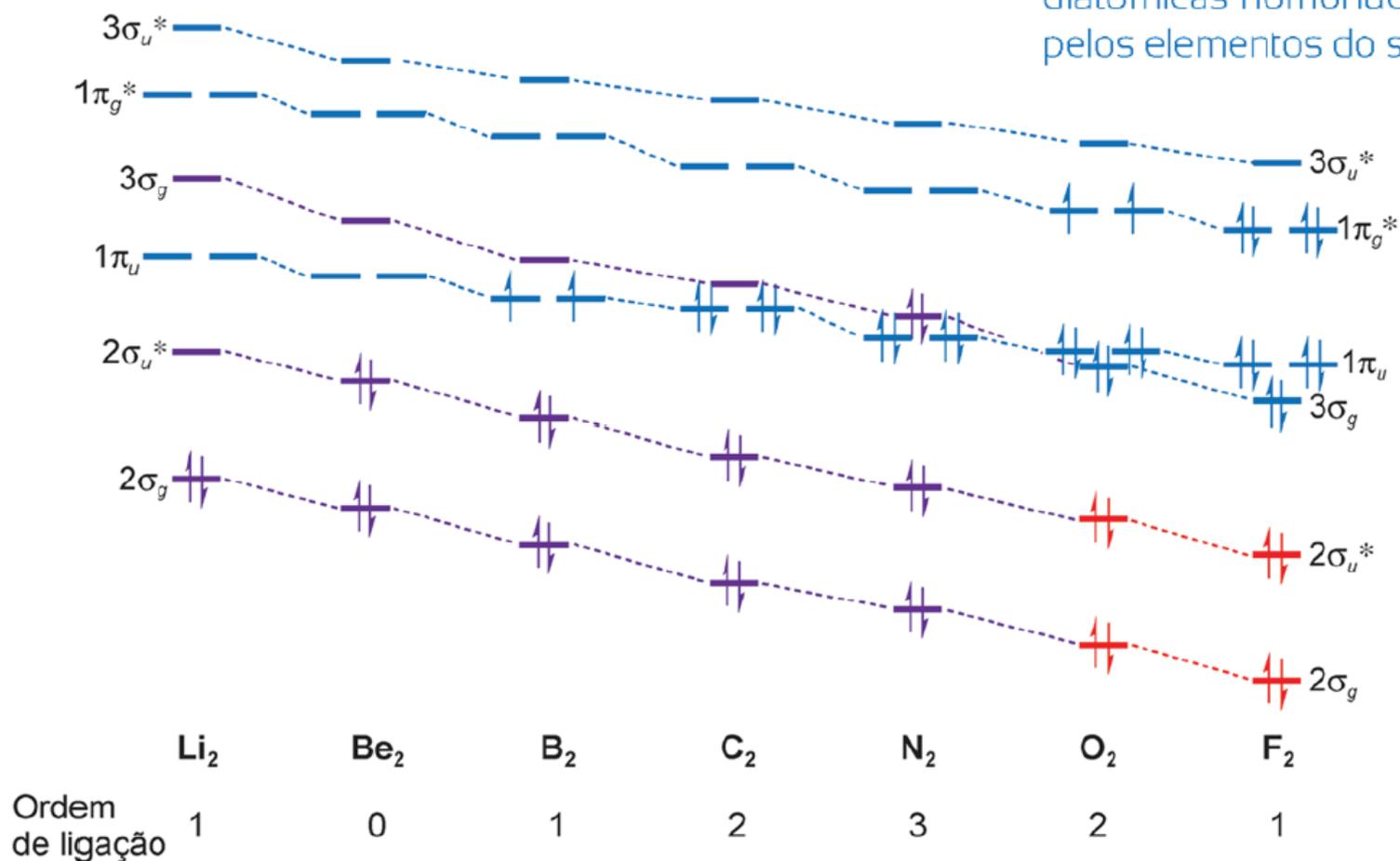


Figura 3.27 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares (a) do B_2 e (b) do C_2 .



Teoria do Orbital Molecular

Figura 3.28 Energias relativas dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares formadas pelos elementos do segundo período.



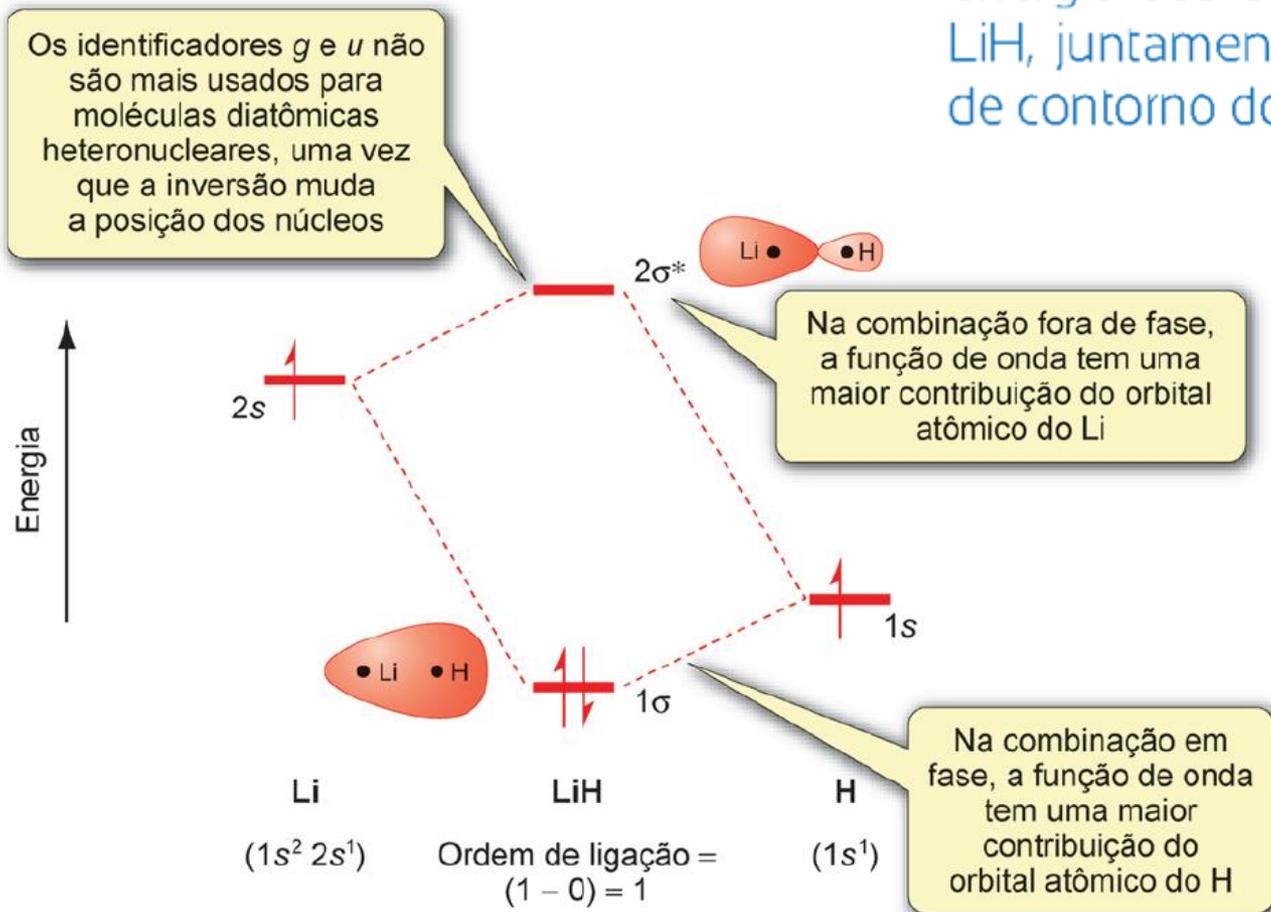
Teoria do Orbital Molecular

Tabela 3.5 Entalpias de dissociação de ligação, D , e comprimentos de ligação para algumas moléculas diatômicas heteronucleares

	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
HF	+569,7	91,7
HCl	+431,4	127,5
HBr	+366,2	141,5
HI	+298,3	160,9
CO	+1076,4	112,8
NO	+631,6	115,1

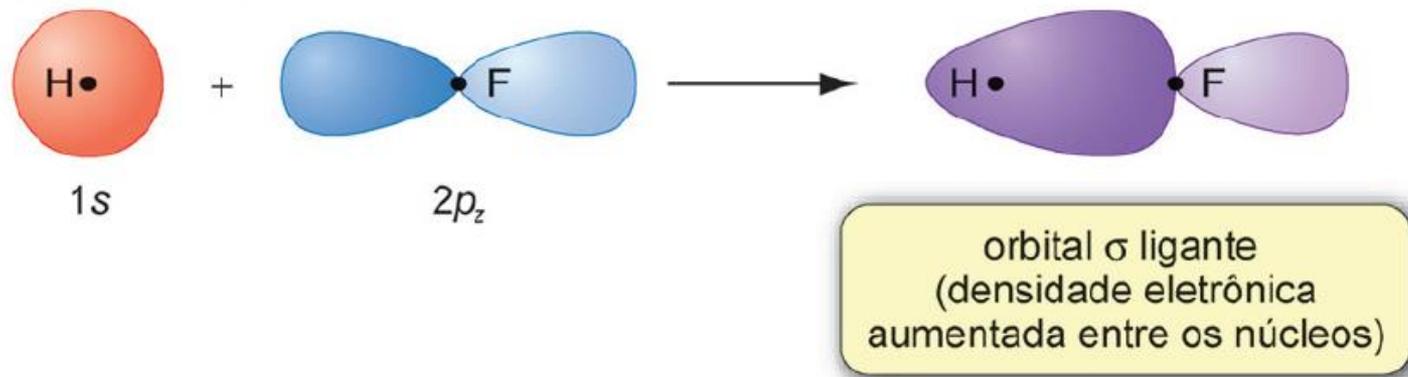
Teoria do Orbital Molecular

Figura 3.29 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do LiH, juntamente com as superfícies de contorno dos orbitais moleculares.



Teoria do Orbital Molecular

(a) combinação em fase



(b) combinação fora de fase

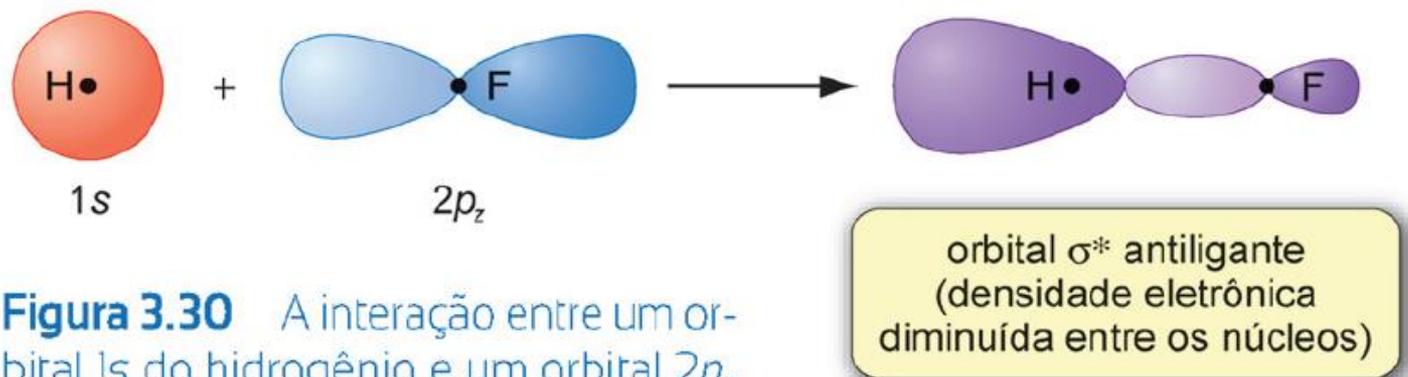


Figura 3.30 A interação entre um orbital 1s do hidrogênio e um orbital 2p_z leva a (a) um orbital σ ligante e (b) um orbital σ^* antiligante.

Teoria do Orbital Molecular

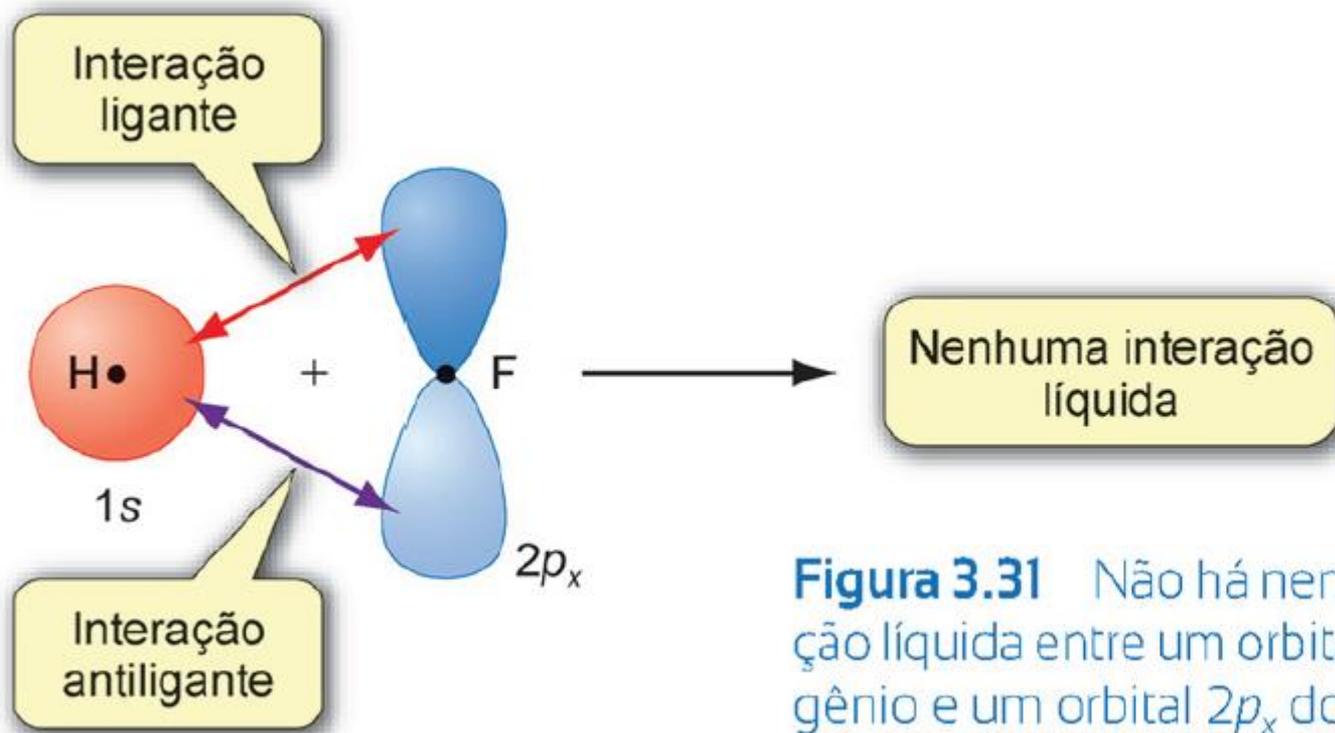


Figura 3.31 Não há nenhuma interação líquida entre um orbital 1s do hidrogênio e um orbital 2p_x do flúor.

Teoria do Orbital Molecular

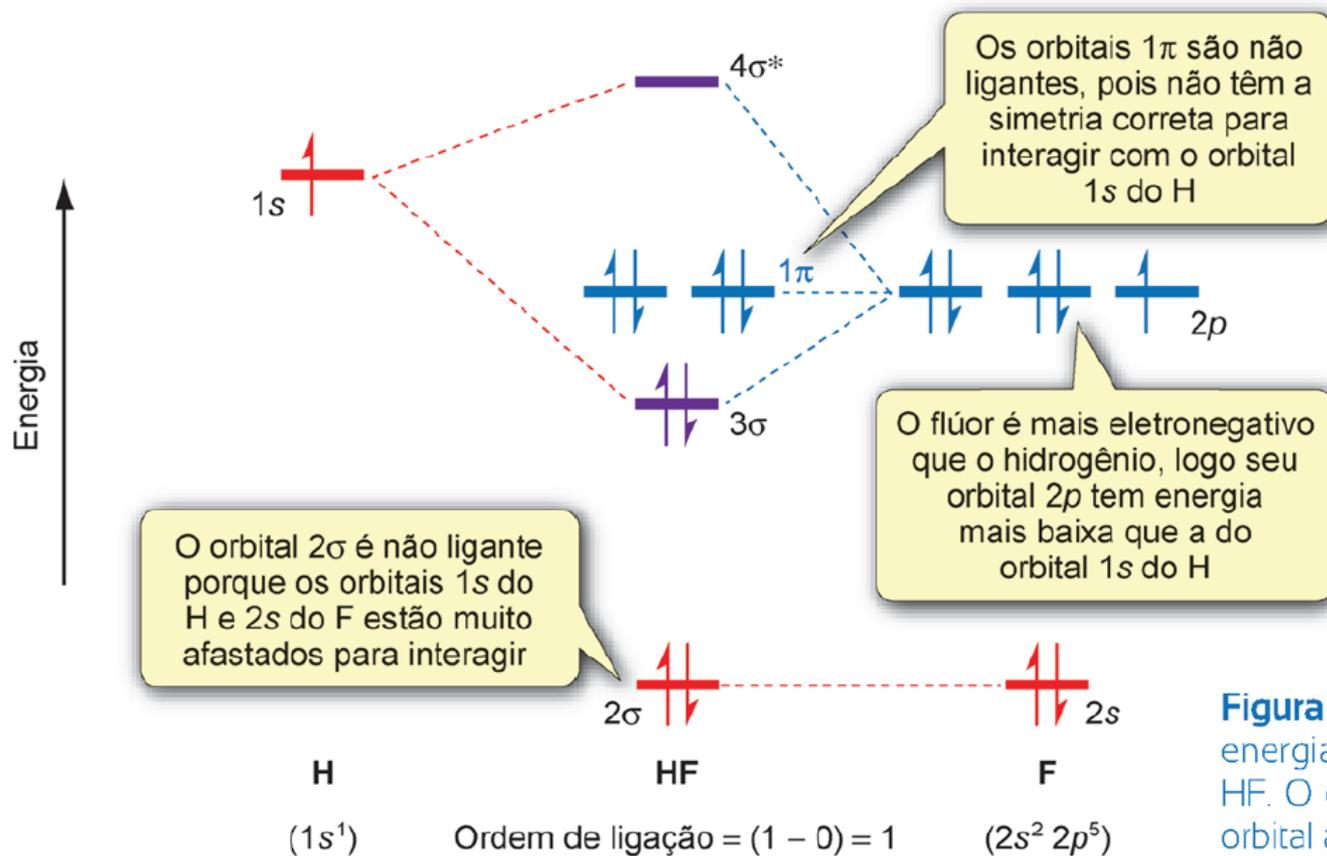


Figura 3.32 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do HF. O orbital 1σ é essencialmente o orbital atômico $1s$ do flúor.

Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.

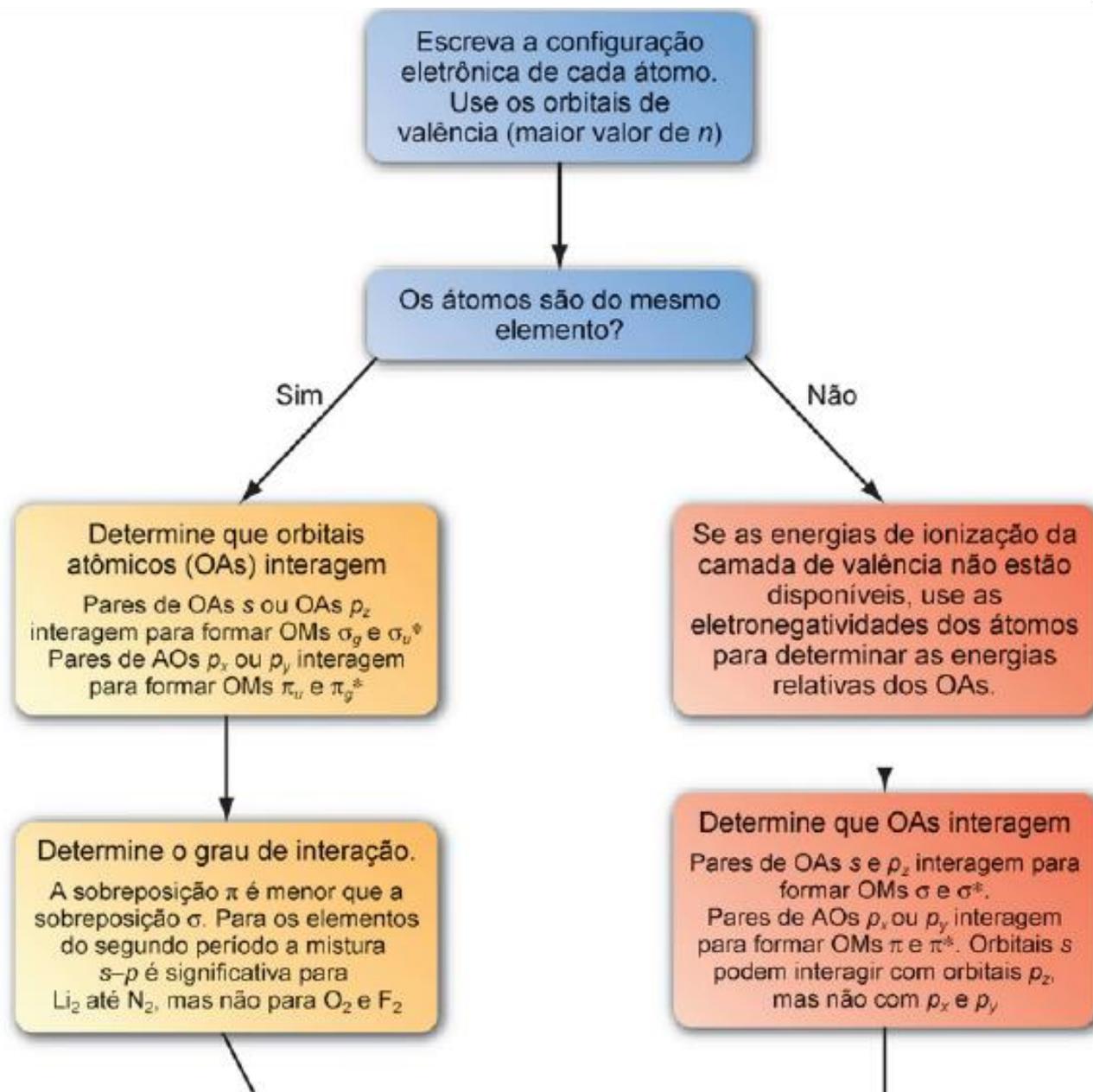
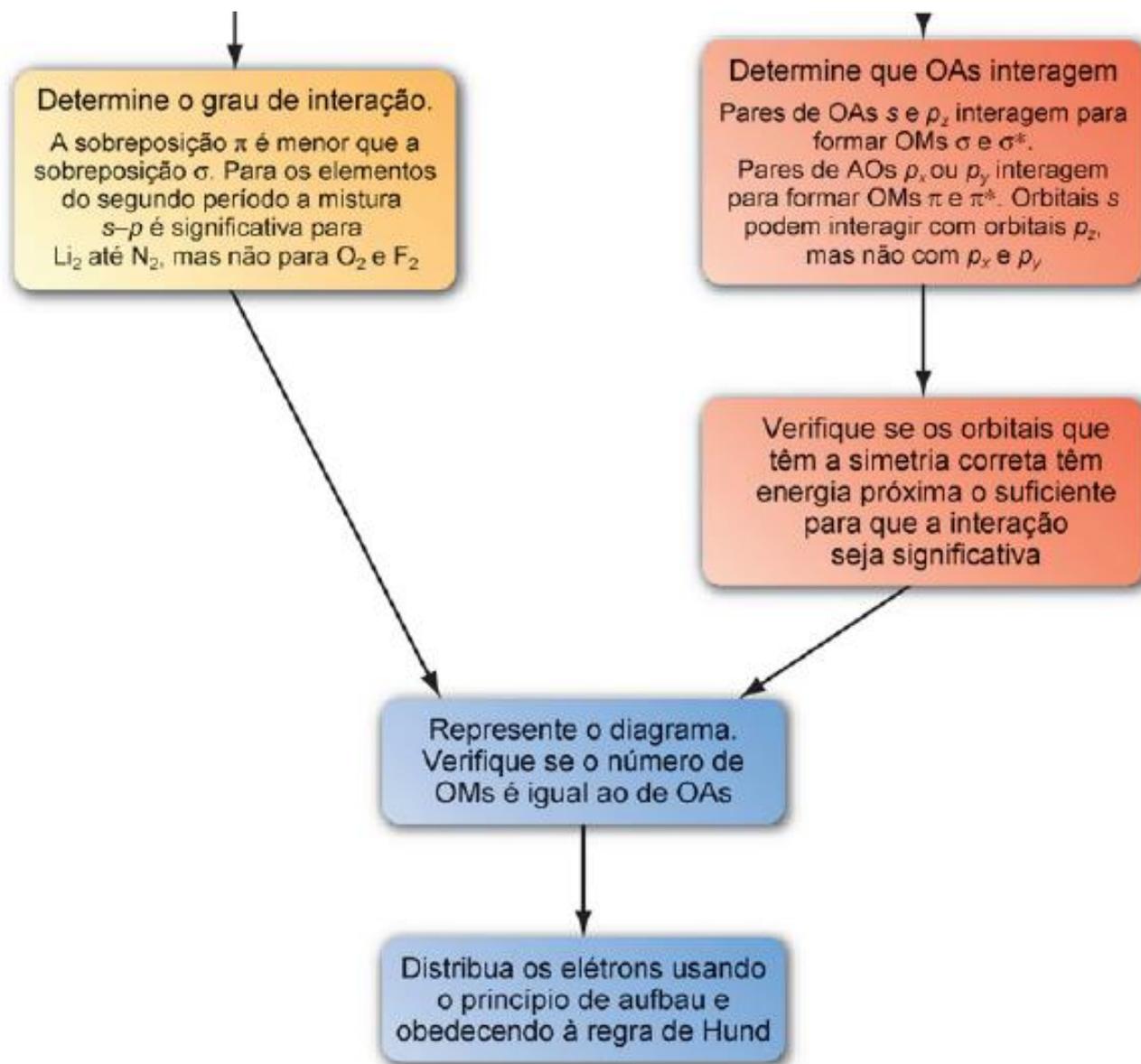


Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.



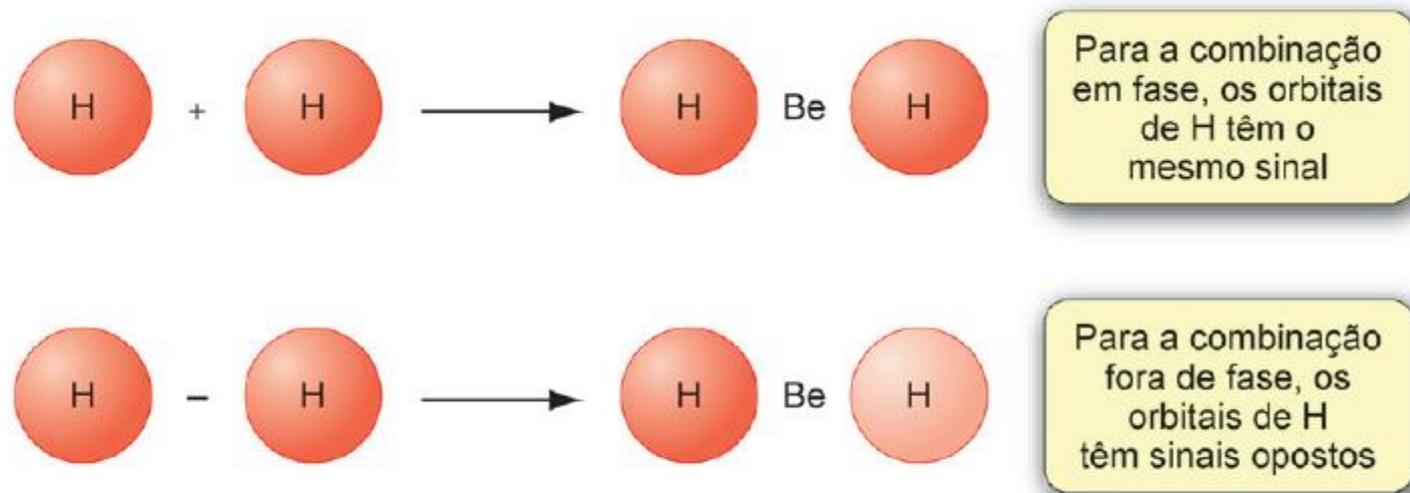
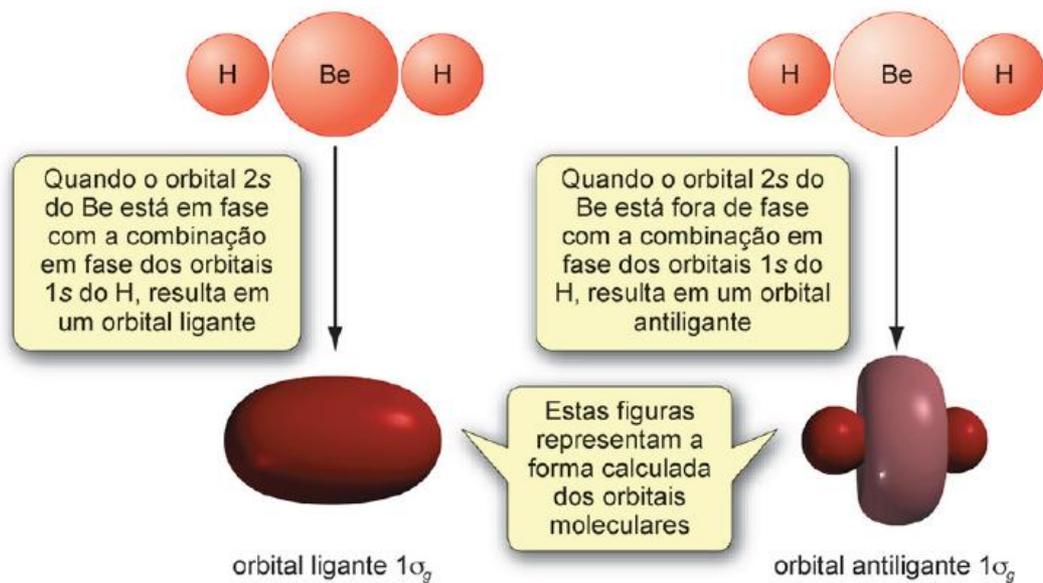


Figura 4.37 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais $1s$ do hidrogênio no BeH_2 .

Figura 4.38 A interação entre a combinação em fase dos orbitais 1s do hidrogênio e o orbital 2s de Be dá um orbital ligante e um orbital antiligante.



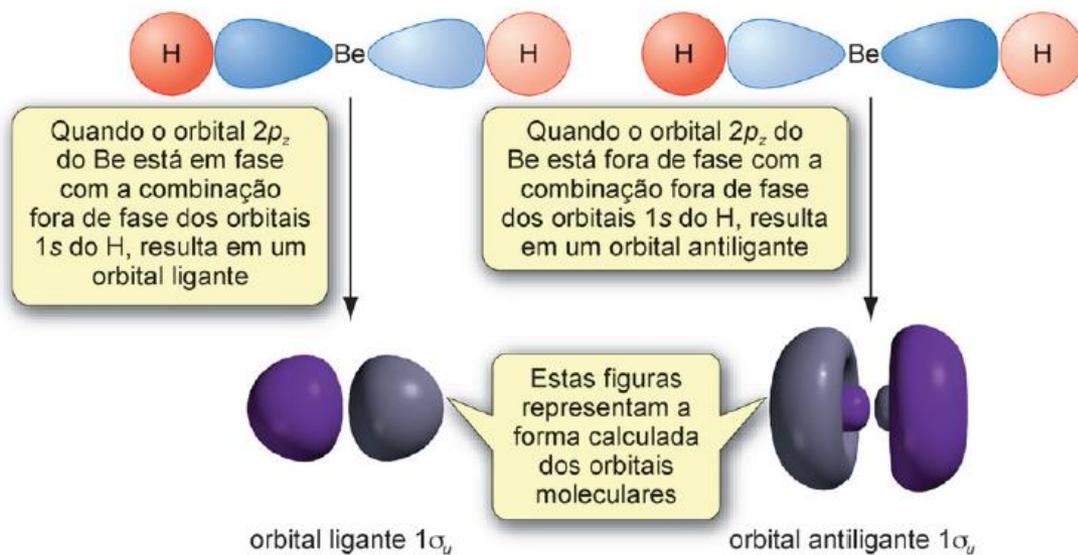


Figura 4.39 A interação entre a combinação fora de fase dos orbitais $1s$ do hidrogênio e o orbital $2p_z$ do Be dá um orbital ligante e um orbital antiligante.

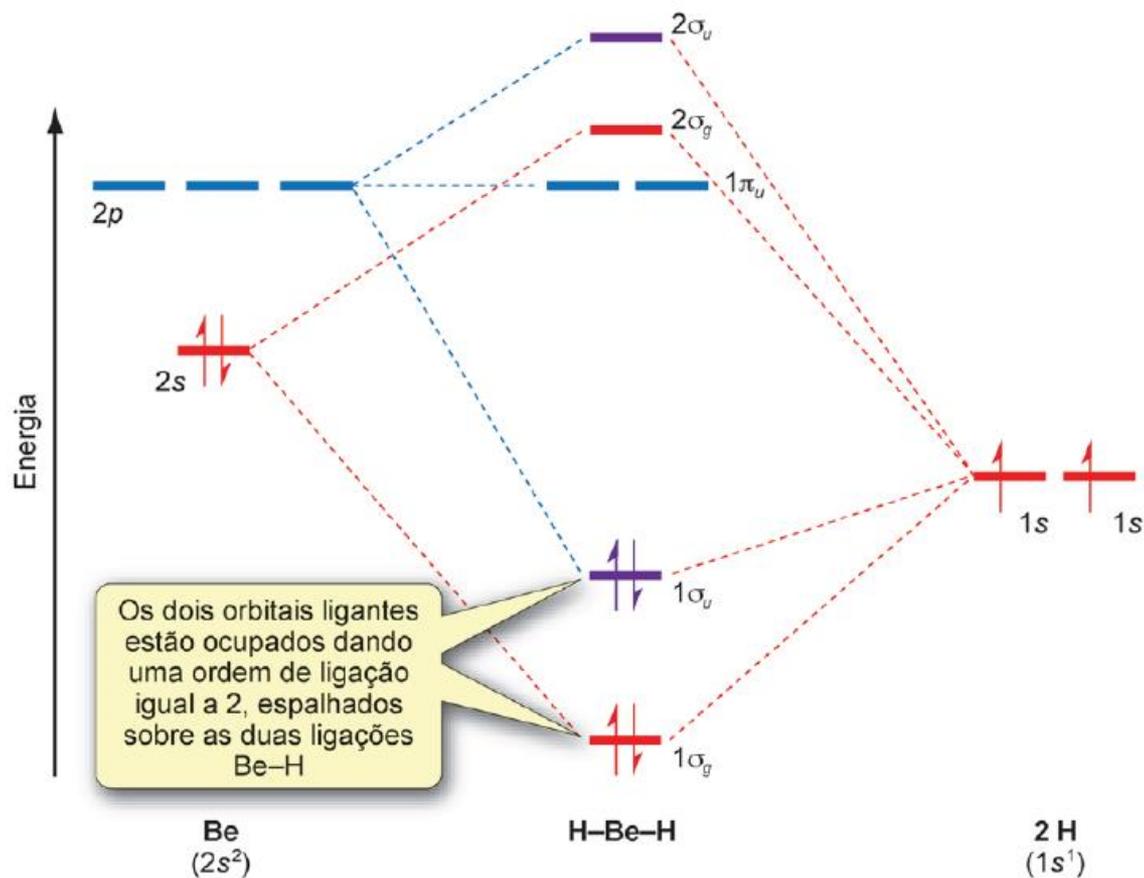
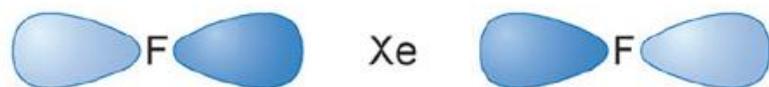
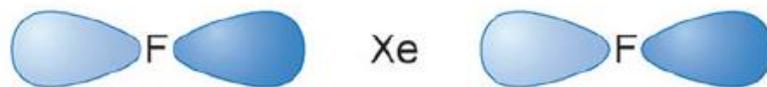


Figura 4.40 Diagrama de níveis de energia do orbital molecular para o BeH_2 gasoso.



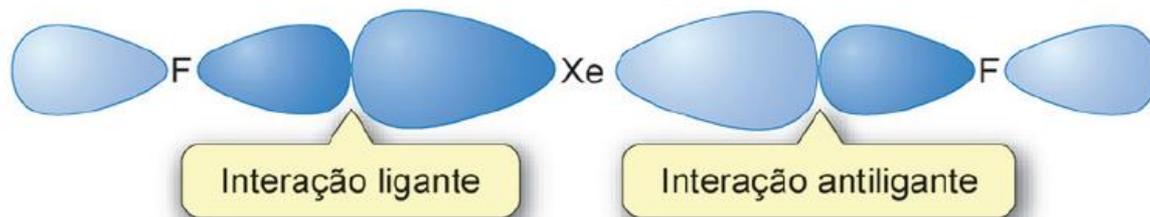
A combinação em fase
dos orbitais p_z do F



A combinação fora de fase
dos orbitais p_z do F

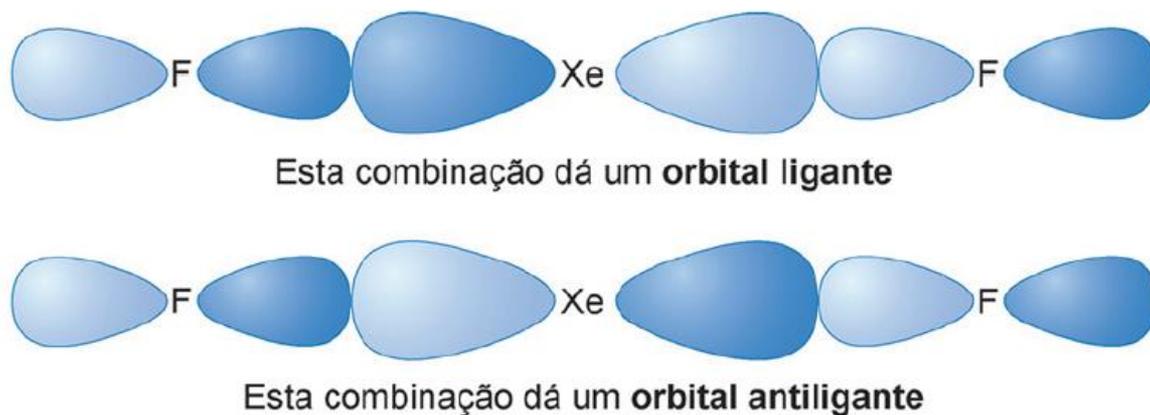
Figura 4.41 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais $2p_z$ do flúor no XeF_2 .

(a) A combinação em fase dos orbitais p_z do F



A combinação em fase dos orbitais p_z do F tem a simetria errada para interagir com um orbital p_z do Xe. Essa combinação dos orbitais p do flúor é um **orbital não ligante**

(b) A combinação fora de fase dos orbitais p_z do F



A combinação fora de fase dos orbitais p_z do F interage com o orbital p_z do Xe, resultando em um orbital ligante e um orbital antiligante

Figura 4.42 As interações entre as combinações dos orbitais $2p_z$ do flúor e o orbital $5p_z$ do xenônio. (a) A combinação em fase dos orbitais $2p_z$ do F e (b) a combinação fora de fase dos orbitais $2p_z$ do F.

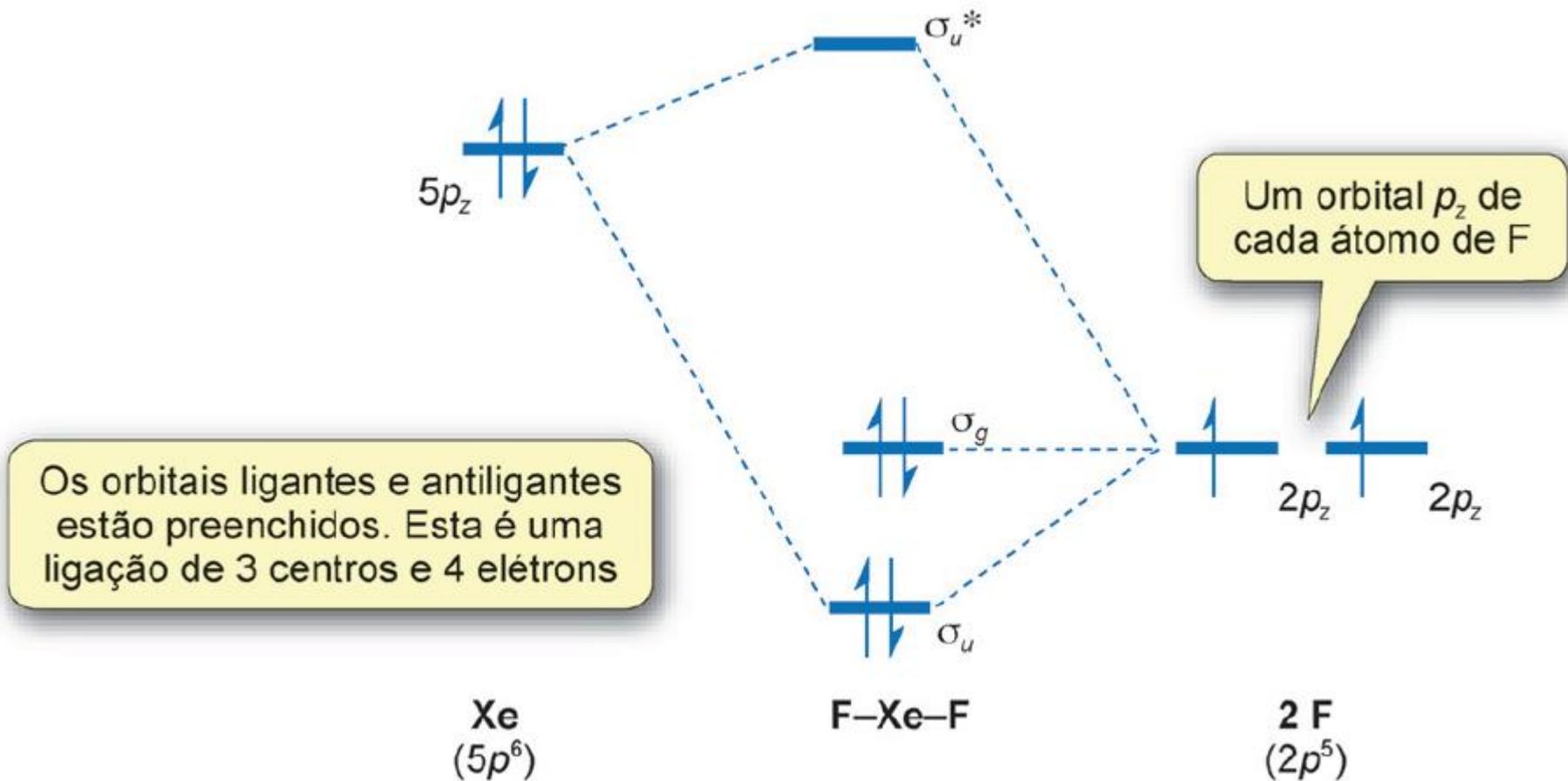


Figura 4.43 Um diagrama parcial de níveis de energia dos orbitais moleculares para o XeF_2 .

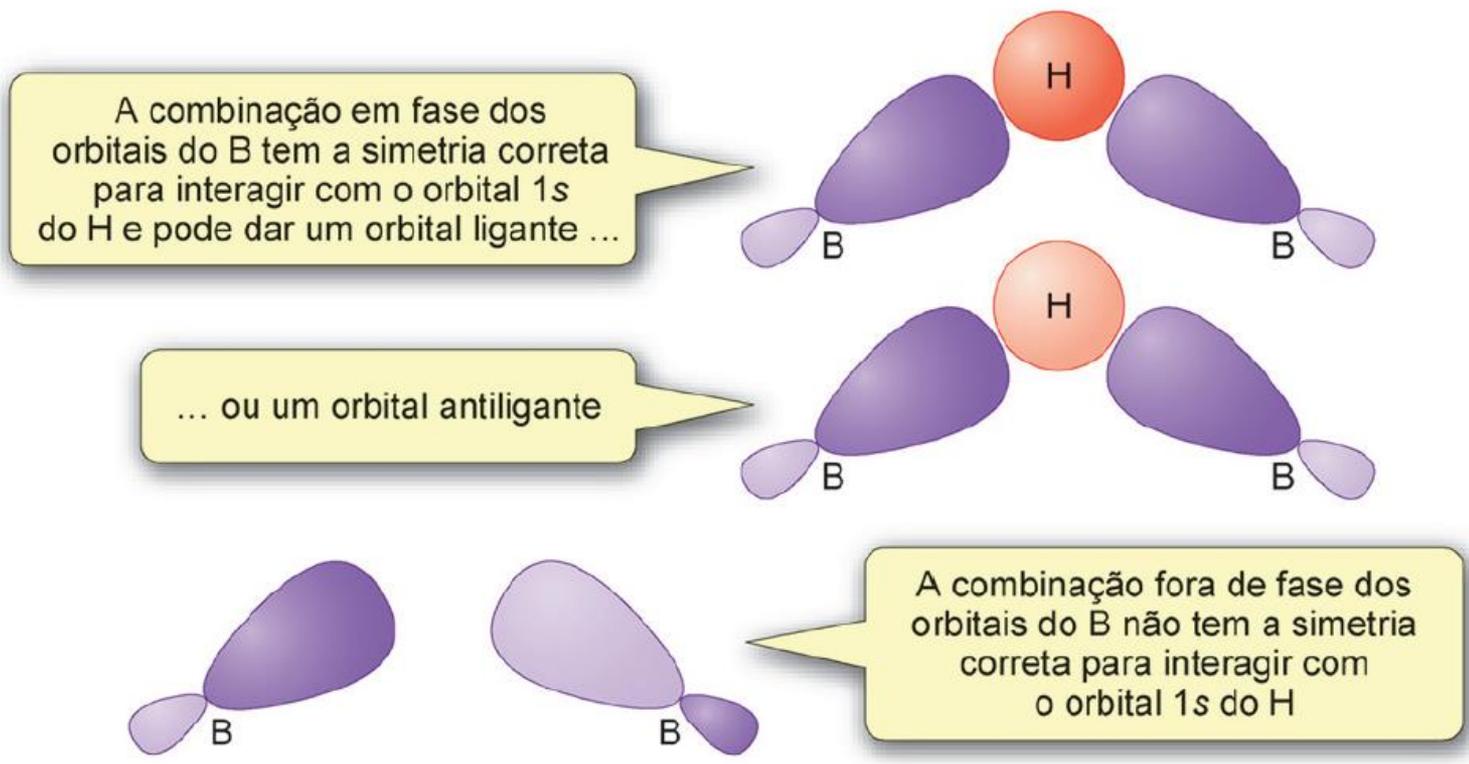


Figura 4.44 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais híbridos sp^2 do boro no B_2H_6 e suas interações com o orbital 1s do H.

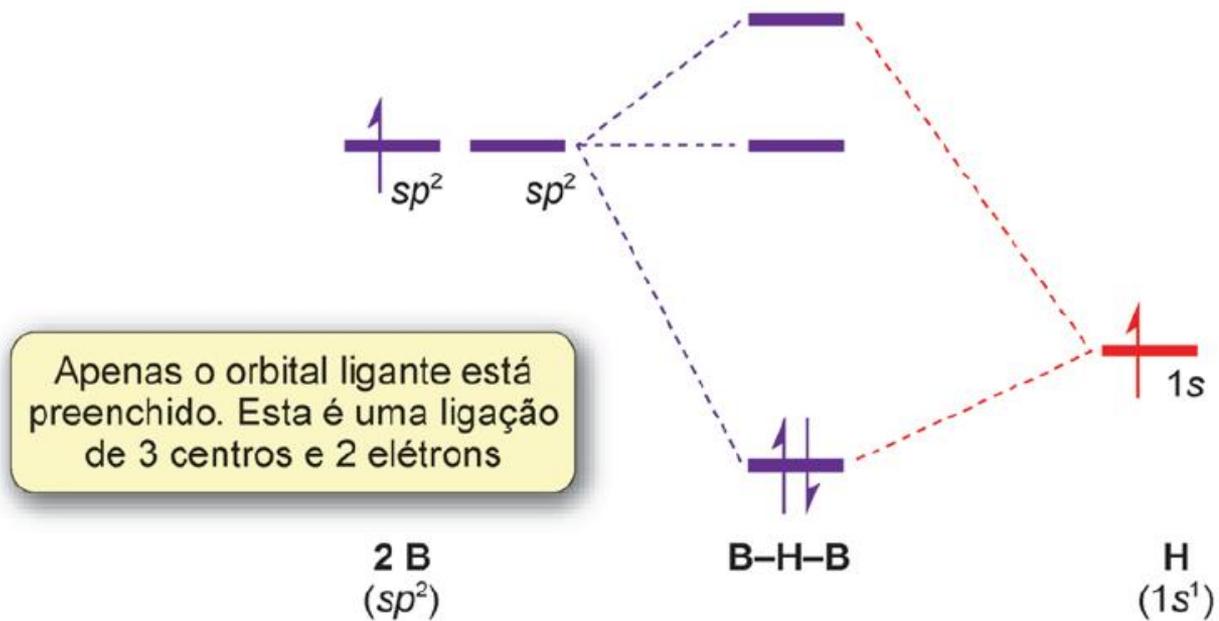
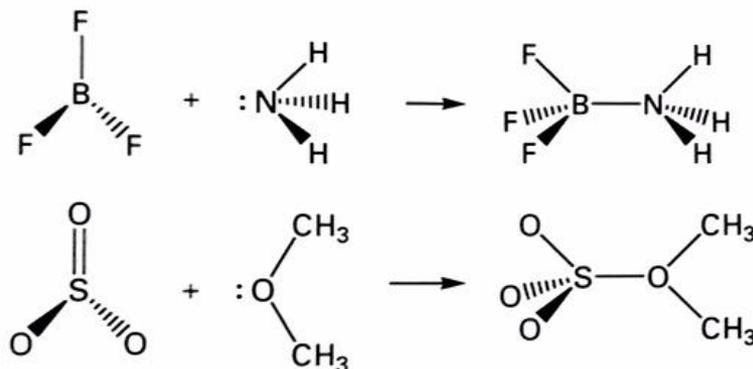


Figura 4.45 Um diagrama parcial dos níveis de energia dos orbitais moleculares para o B_2H_6 .

Dois exemplos são:



Ambas as reações envolvem ácidos e bases de Lewis que são independentemente estáveis, tanto em fase gasosa quanto em solventes que não formam complexos com eles. Conseqüentemente, as espécies individuais (assim como os complexos) podem ser estudadas experimentalmente.

A Figura 4.9 mostra a interação dos orbitais responsáveis pela ligação nos complexos de Lewis. O caráter exotérmico da formação do complexo deriva do fato de que os novos orbitais ligantes formados são povoados pelos dois elétrons fornecidos pela base, enquanto que o orbital antiligante recém formado fica desocupado. Como resultado, há uma redução da energia global quando a ligação se forma.

(a) Reações de deslocamento

Pontos em destaque: Numa reação de deslocamento, um ácido ou uma base expulsa um outro ácido ou base de um complexo de Lewis.

O deslocamento de uma base de Lewis por uma outra é uma reação do tipo

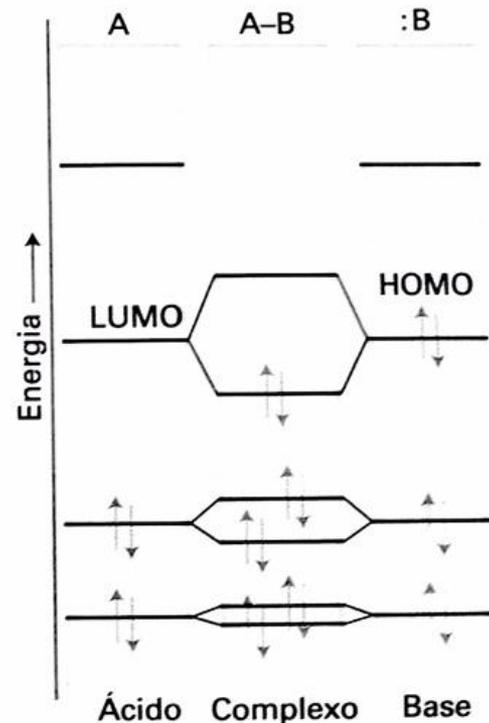
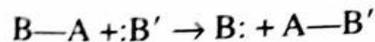
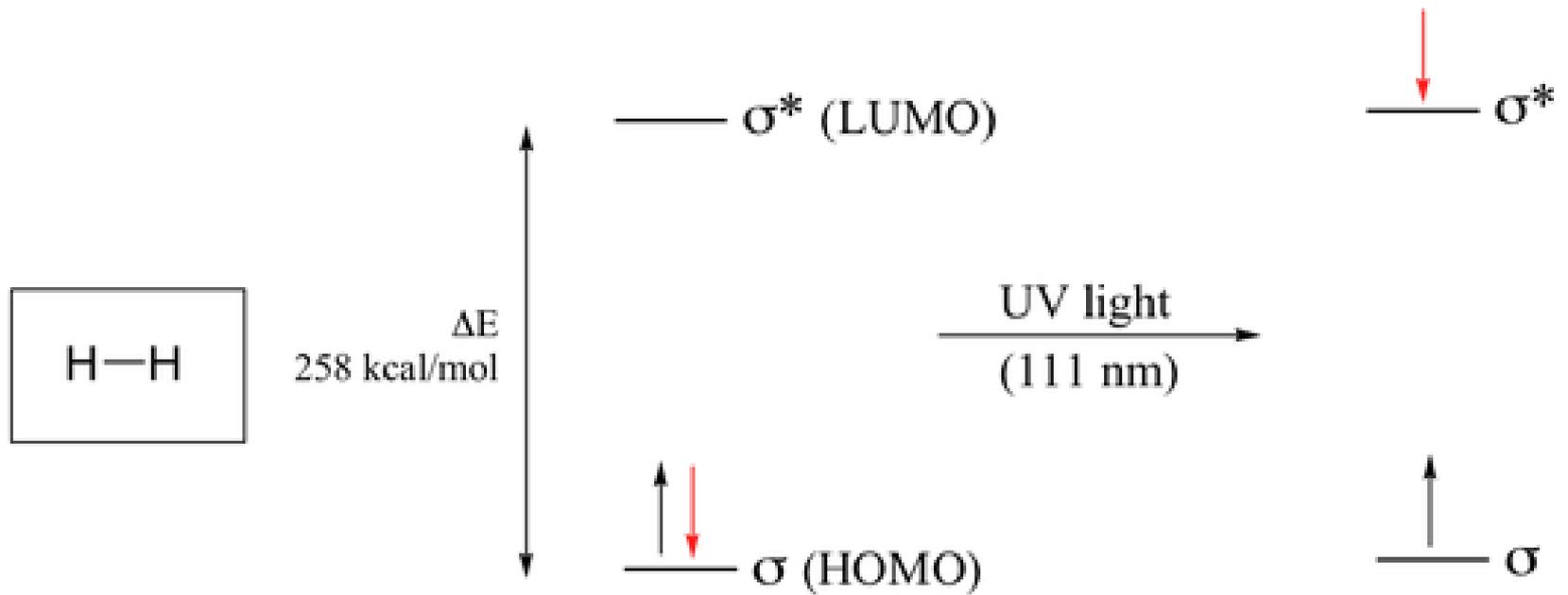
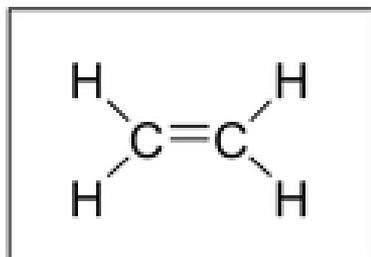


Figura 4.9 A representação por orbitais moleculares da interação orbital responsável pela formação de um complexo entre um ácido de Lewis A e uma base de Lewis :B.

Transição eletrônica





ΔE
173 kcal/mol

π^* (LUMO)

π (HOMO)

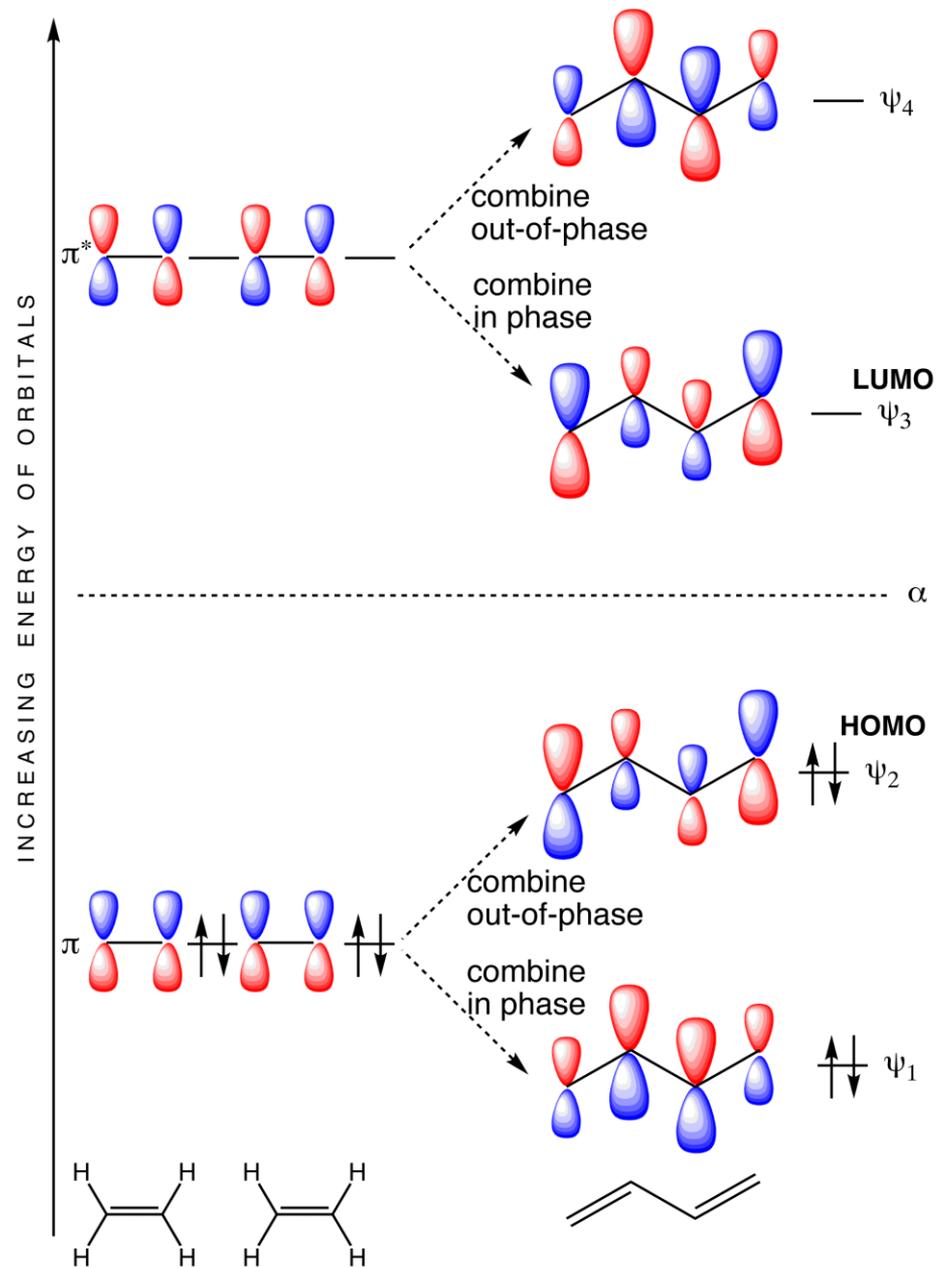
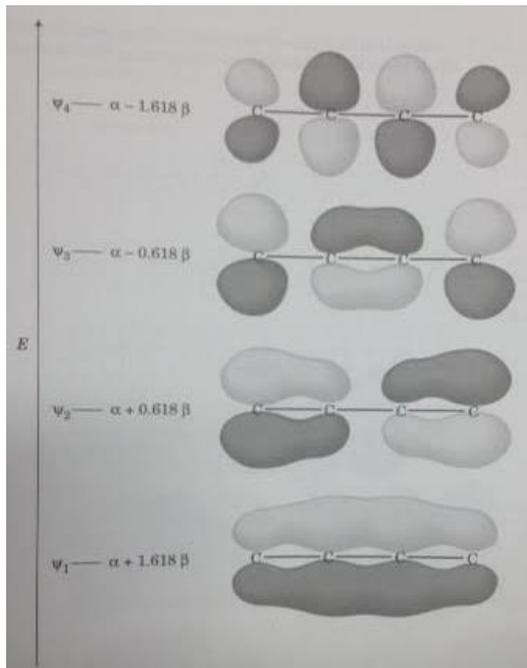
UV light
(165 nm)

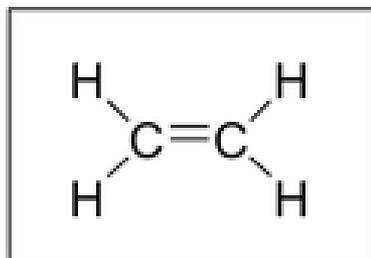
π^*

π

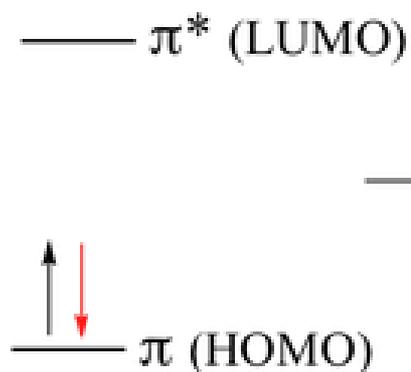


Butadieno

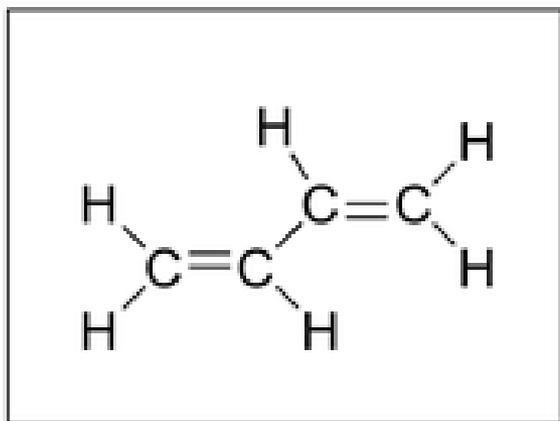




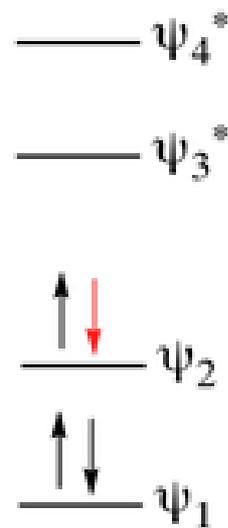
ΔE
173 kcal/mol



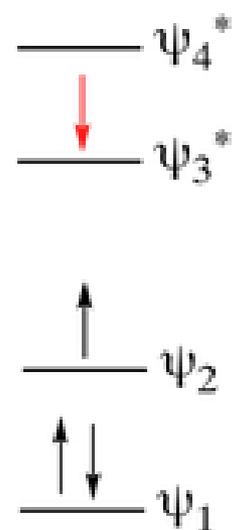
UV light
(165 nm)



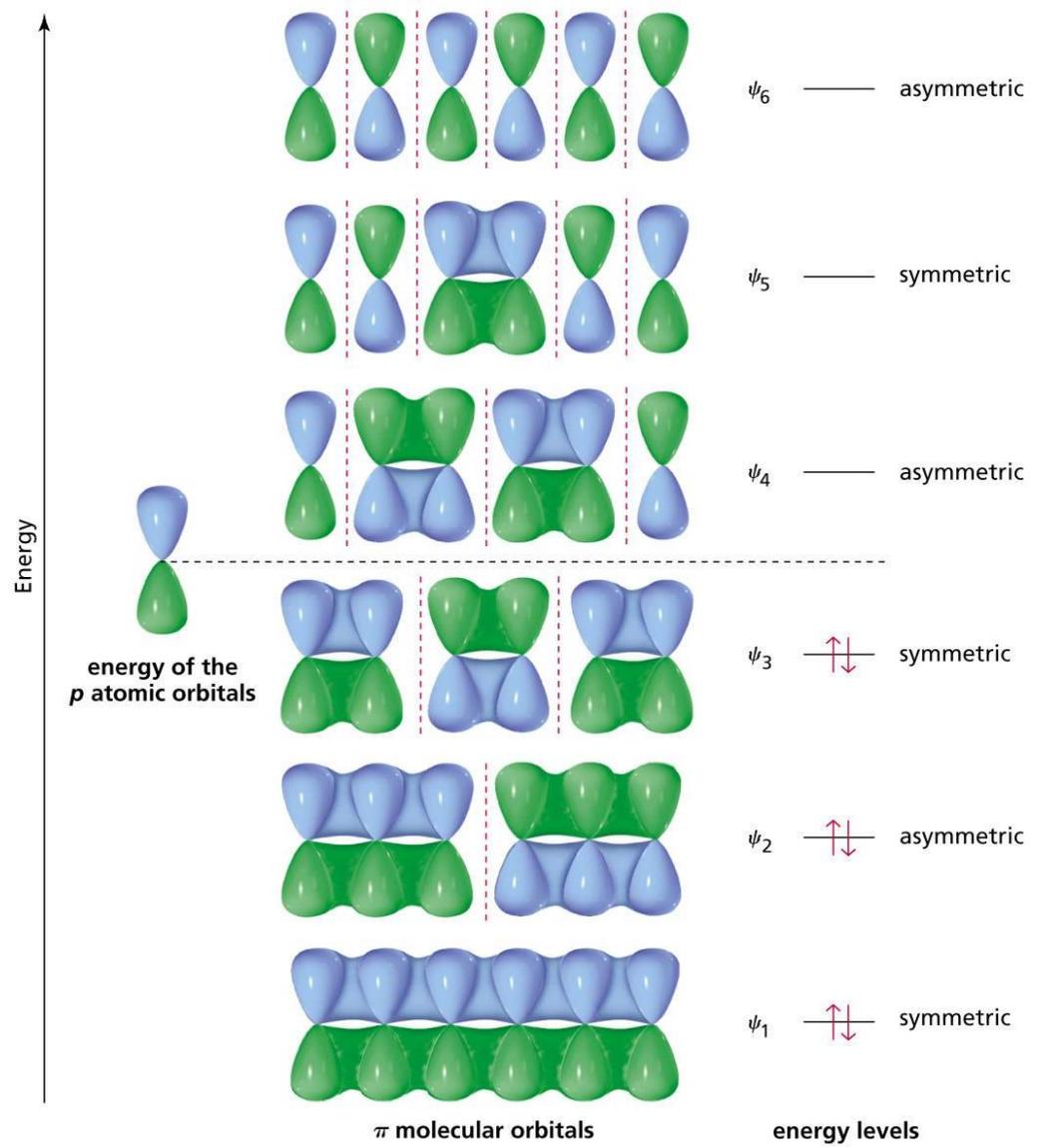
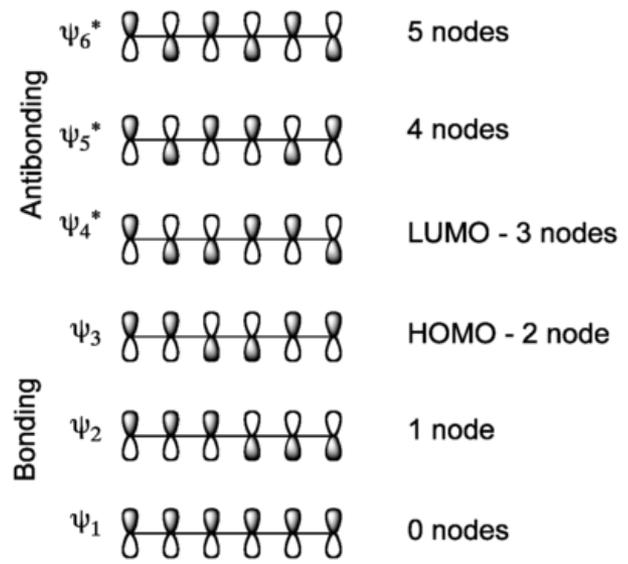
ΔE
132 kcal/mol

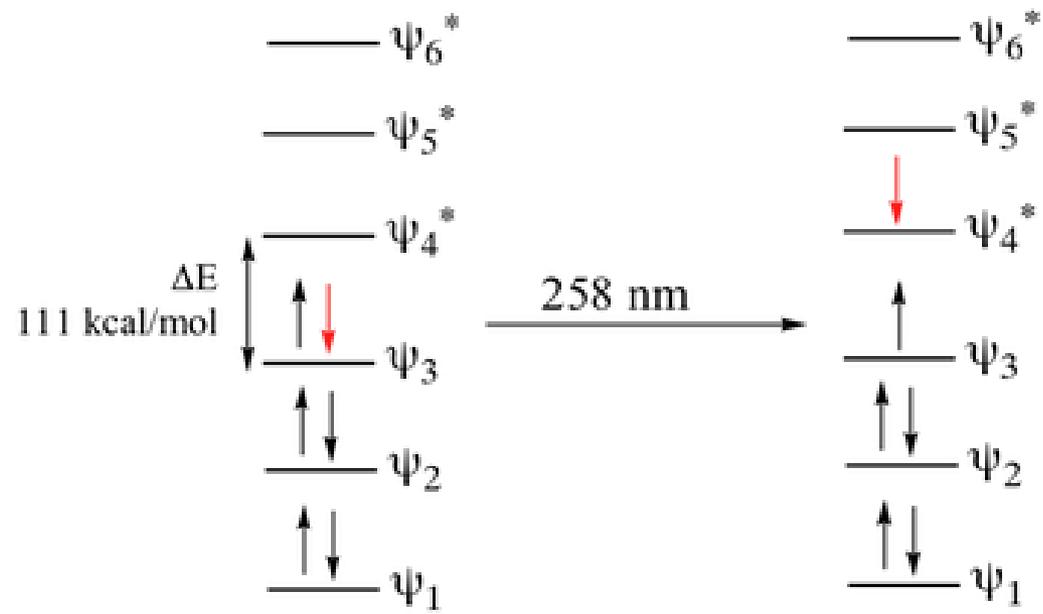
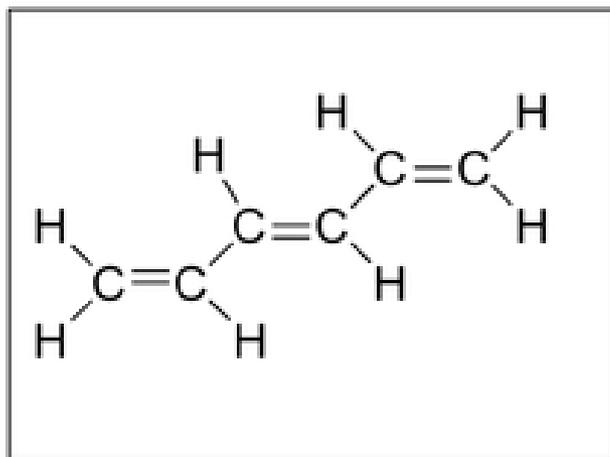


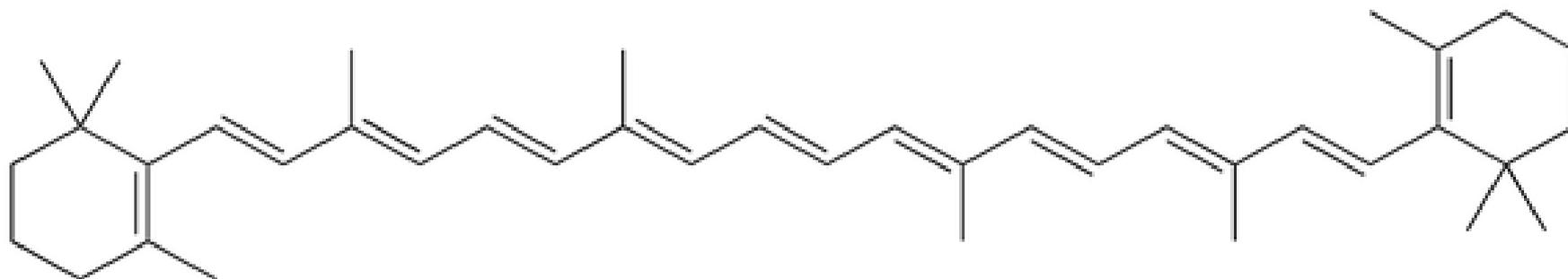
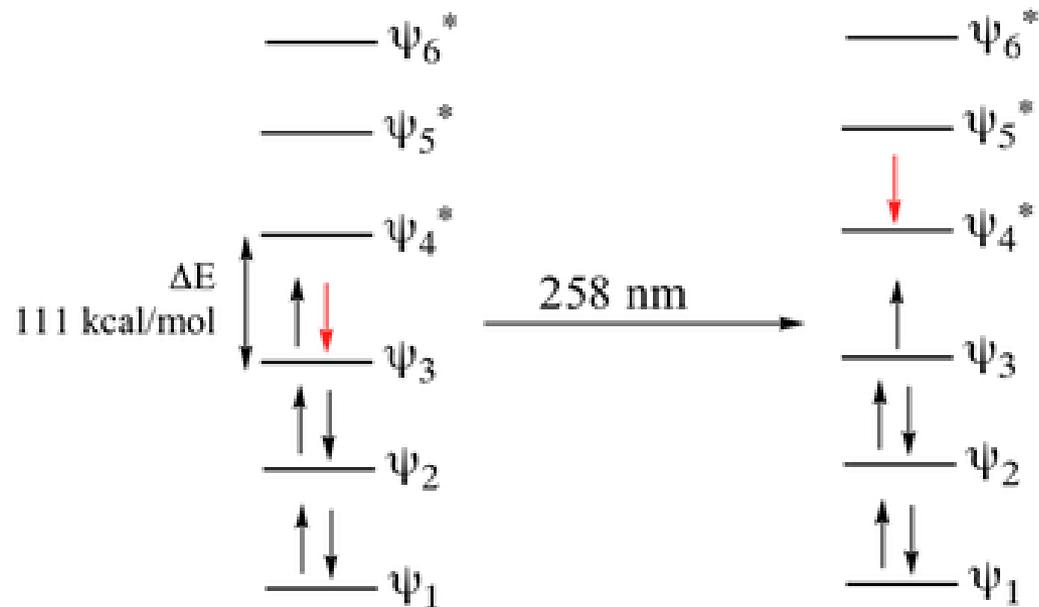
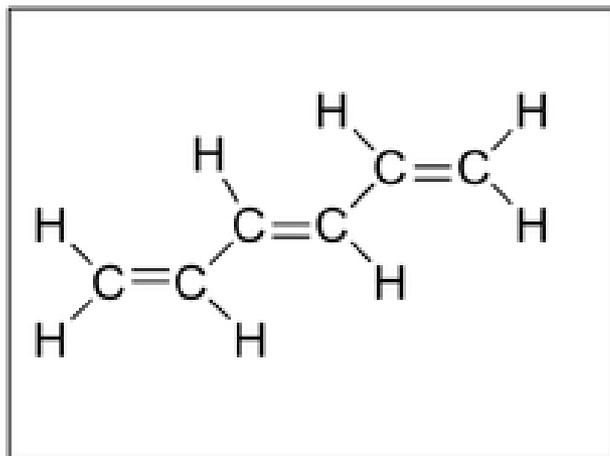
217 nm



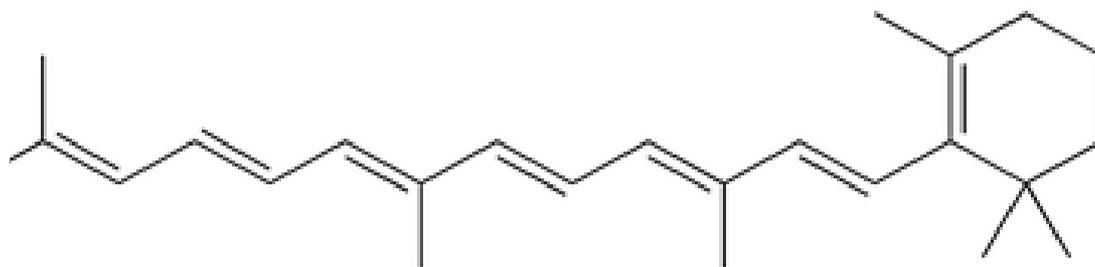
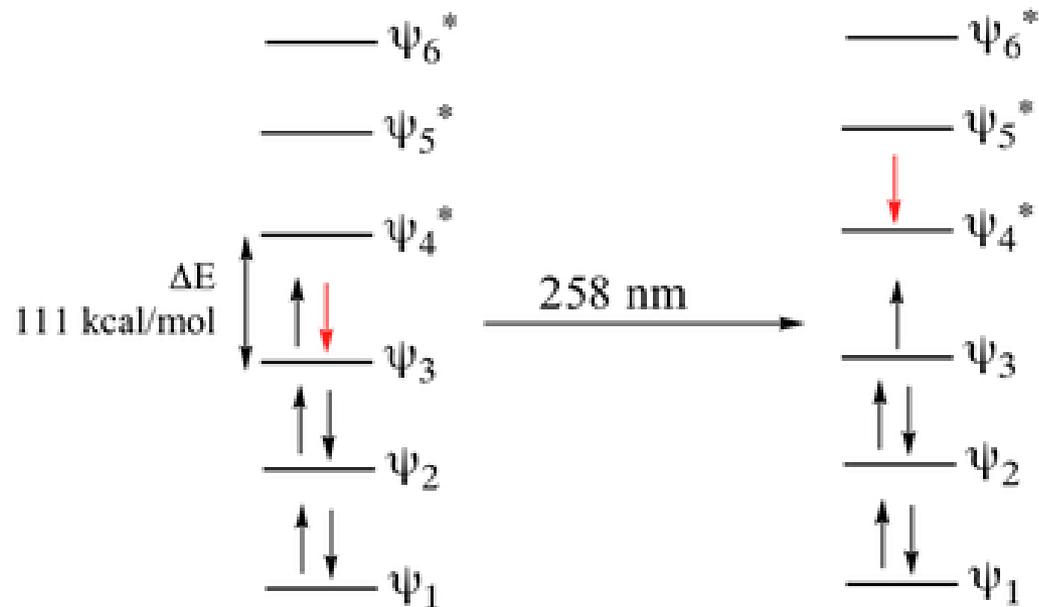
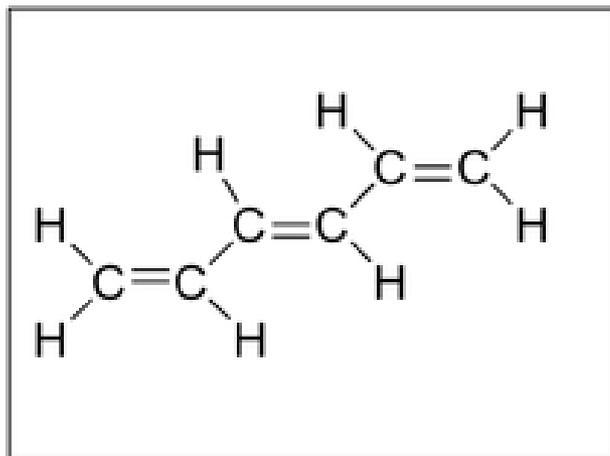
Hexatrieno







β -carotene



β -carotene

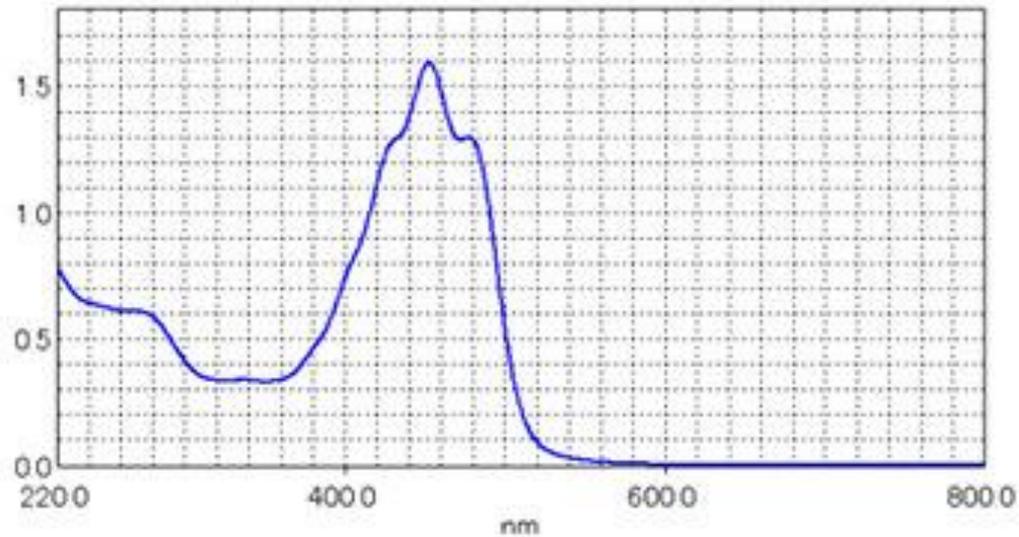
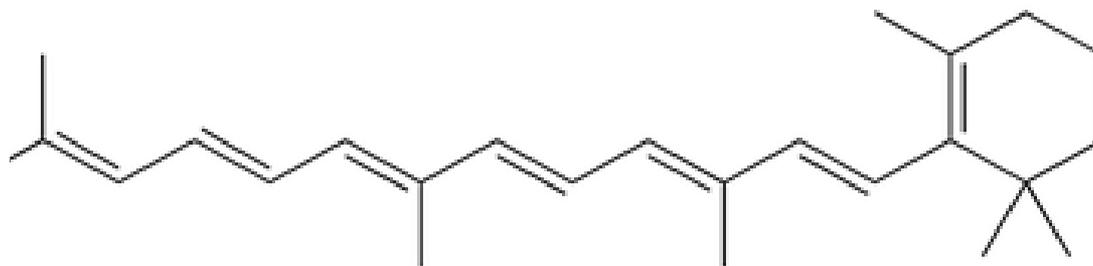


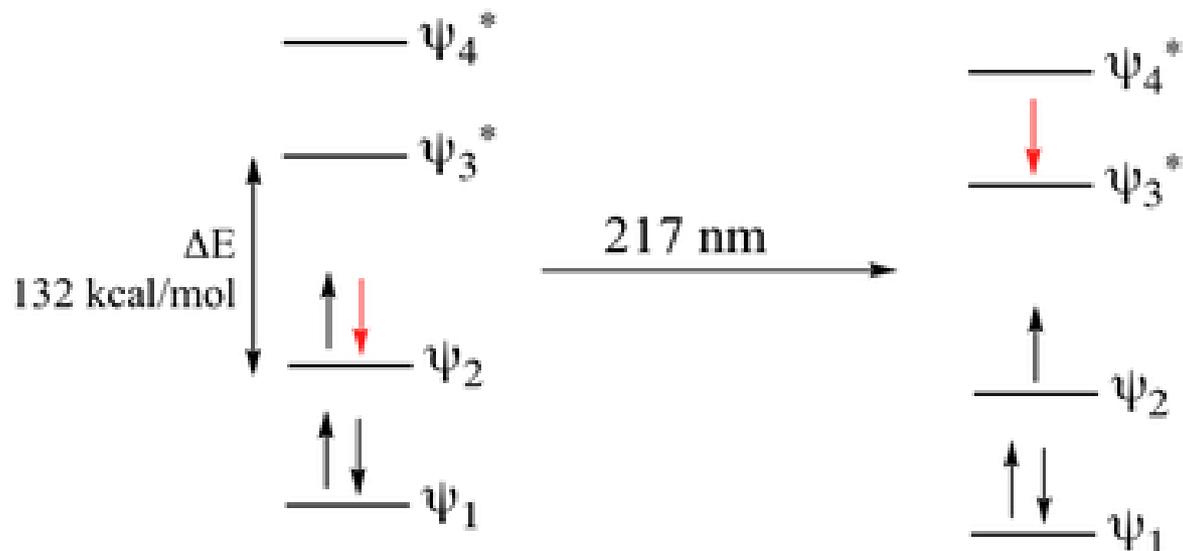
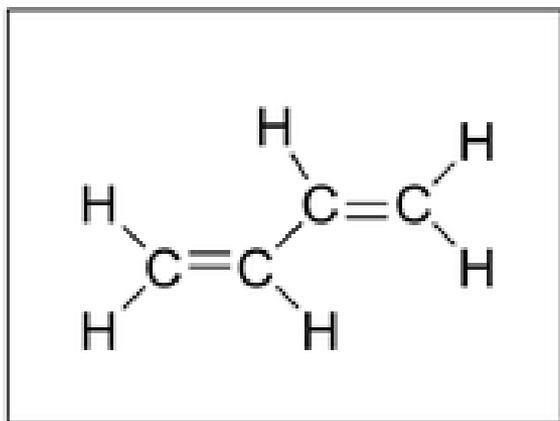
Fig.6 Absorption Spectrum of β -carotene



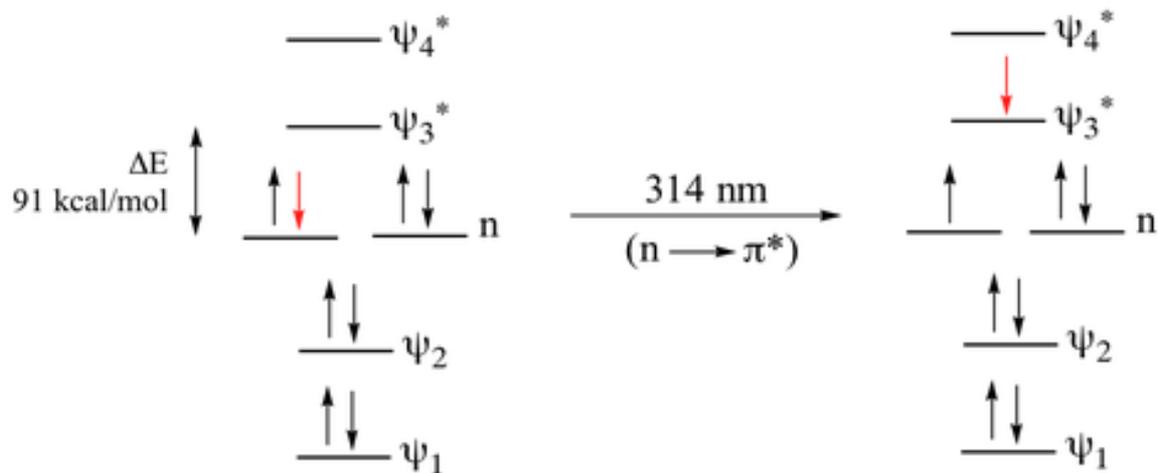
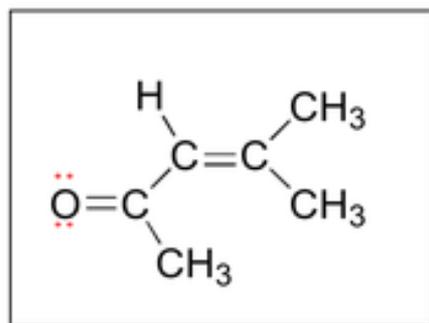
Fig.7 Shimadzu UV-2550 UV-VIS Spectrophotometer



β -carotene

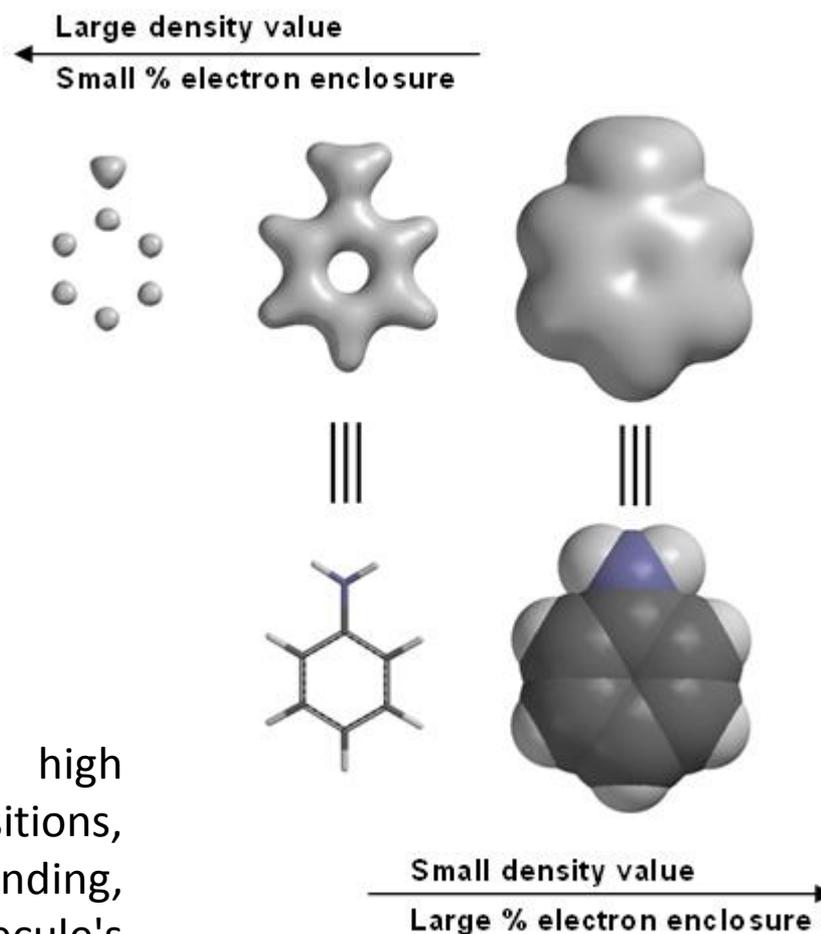


The conjugated pi system in 4-methyl-3-penten-2-one gives rise to a strong UV absorbance at 236 nm due to a $\pi - \pi^*$ transition. However, this molecule also absorbs at 314 nm. This second absorbance is due to the transition of a non-bonding (lone pair) electron on the oxygen up to a π^* antibonding MO:



Densidade eletrônica

- Exemplo: Anilina



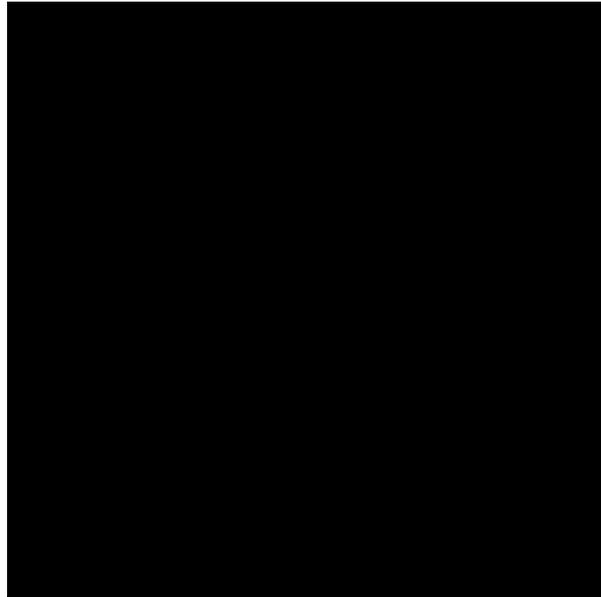
Electron density calculated for aniline, high density values indicate atom positions, intermediate density values emphasize bonding, low values provide information on a molecule's shape and size.

Interações Intermoleculares

Interações intermoleculares em fase gasosa

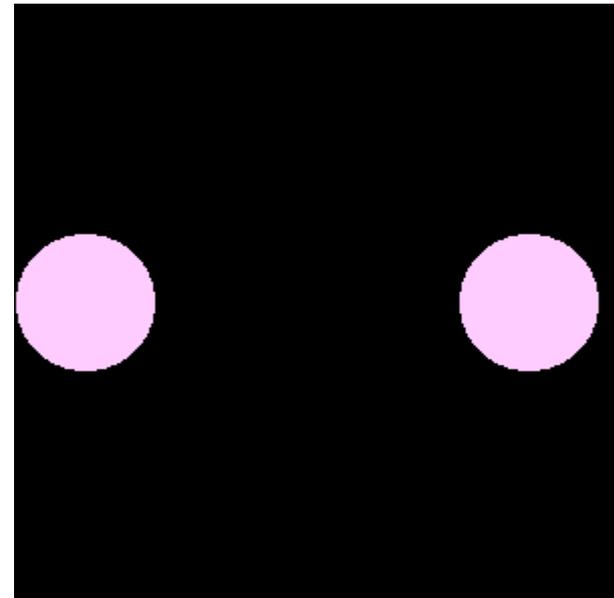
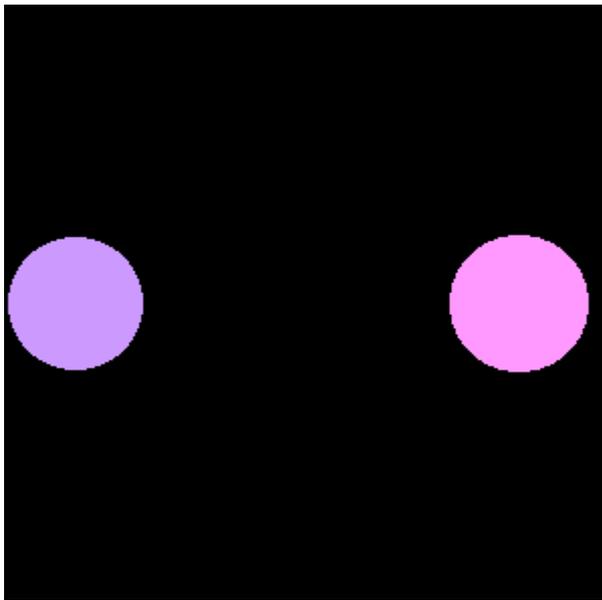
Íon - Íon

$$F = -\frac{Z_1 Z_2}{d^2}$$



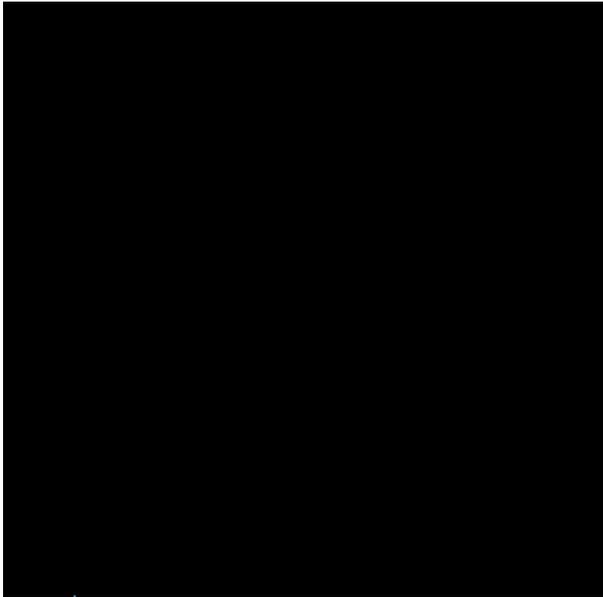
Interações intermoleculares em fase gasosa

Momento de dipolo

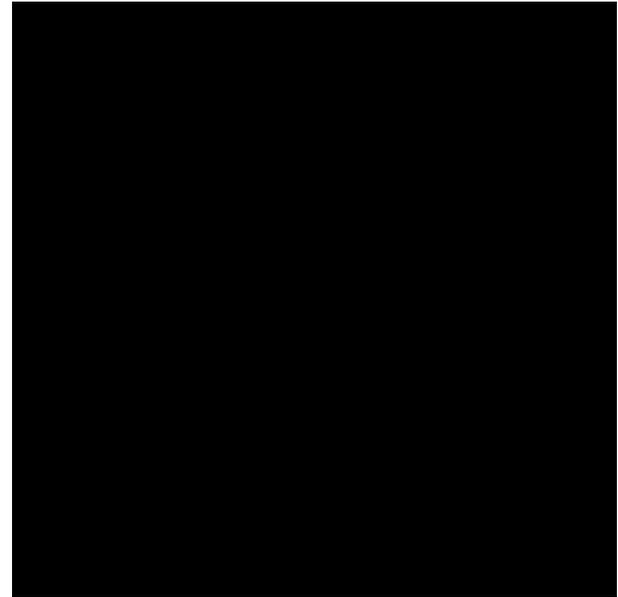


Interações intermoleculares em fase gasosa

Íon – Dipolo

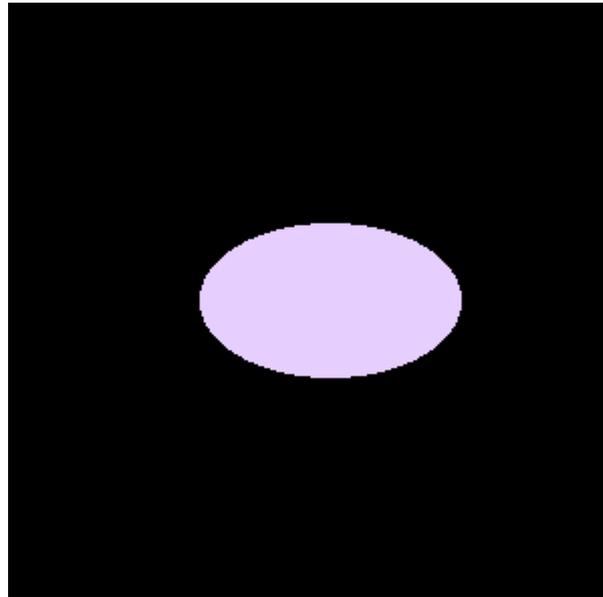


Dipolo-Dipolo



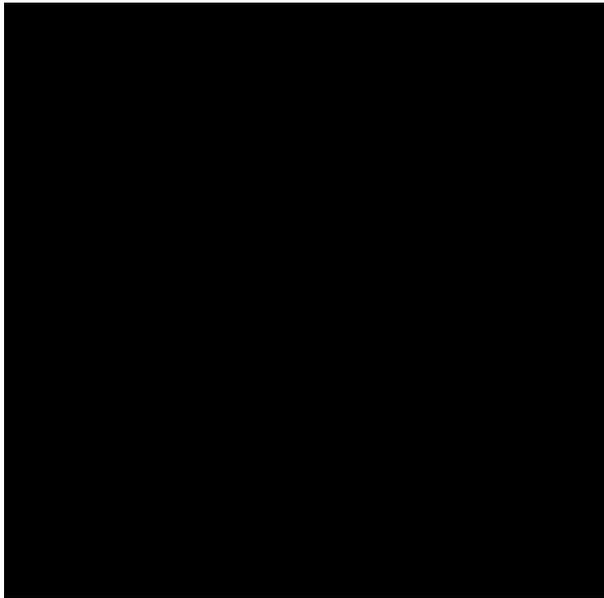
Interações intermoleculares em fase gasosa

Dipolo flutuante em moléculas apolares

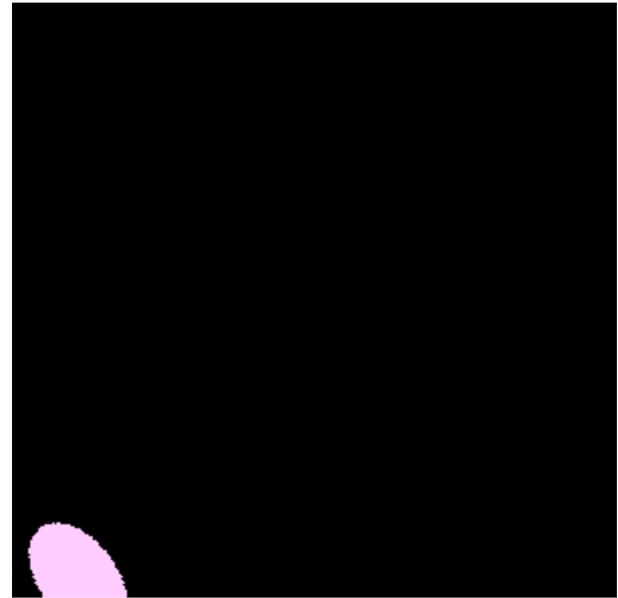


Interações intermoleculares em fase gasosa

Íon – Dipolo induzido

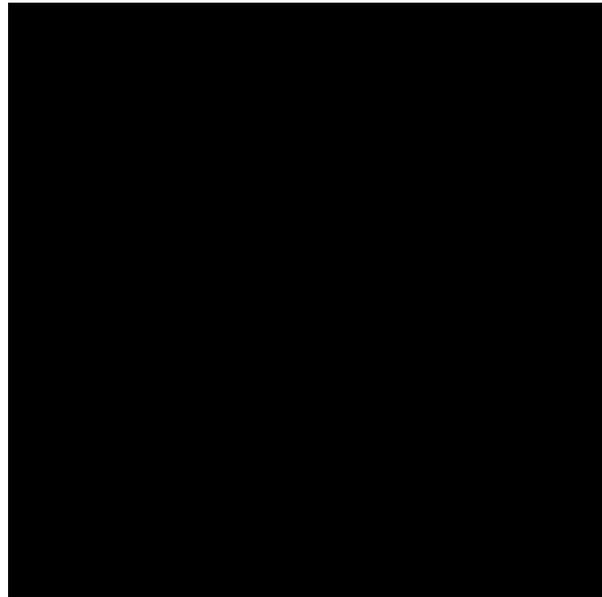


Dipolo-Dipolo induzido



Interações intermoleculares em fase gasosa

Forças de Dispersão (London)



Interações intermoleculares

Relative strength of forces [\[edit\]](#)

Bond type	Dissociation energy (kcal/mol) ^[9]
Ionic Lattice Energy	250–4000 ^[10]
Covalent Bond Energy	30–260
Hydrogen Bonds	1–12 (about 5 in water)
Dipole–Dipole	0.5–2 ^[citation needed]
London Dispersion Forces	<1 to 15 (estimated from the enthalpies of vaporization of hydrocarbons) ^[11]

Note: this comparison is only approximate – the actual relative strengths will vary depending on the molecules involved. Ionic and covalent bonding will always be stronger than intermolecular forces in any given substance.

Interações intermoleculares

Relative strength of forces [\[edit\]](#)

Bond type	Dissociation energy (kcal/mol) ^[9]
Ionic Lattice Energy	250–4000 ^[10]
Covalent Bond Energy	30–260
Hydrogen Bonds	1–12 (about 5 in water)
Dipole–Dipole	0.5–2 ^[citation needed]
London Dispersion Forces	<1 to 15 (estimated from the enthalpies of vaporization of hydrocarbons) ^[11]

Note: this comparison is only approximate – the actual relative strengths will vary depending on the molecules involved. Ionic and covalent bonding will always be stronger than intermolecular forces in any given substance.

Ligação de hidrogênio: H ligado a F, O ou N!

Diagrama de fases - Água

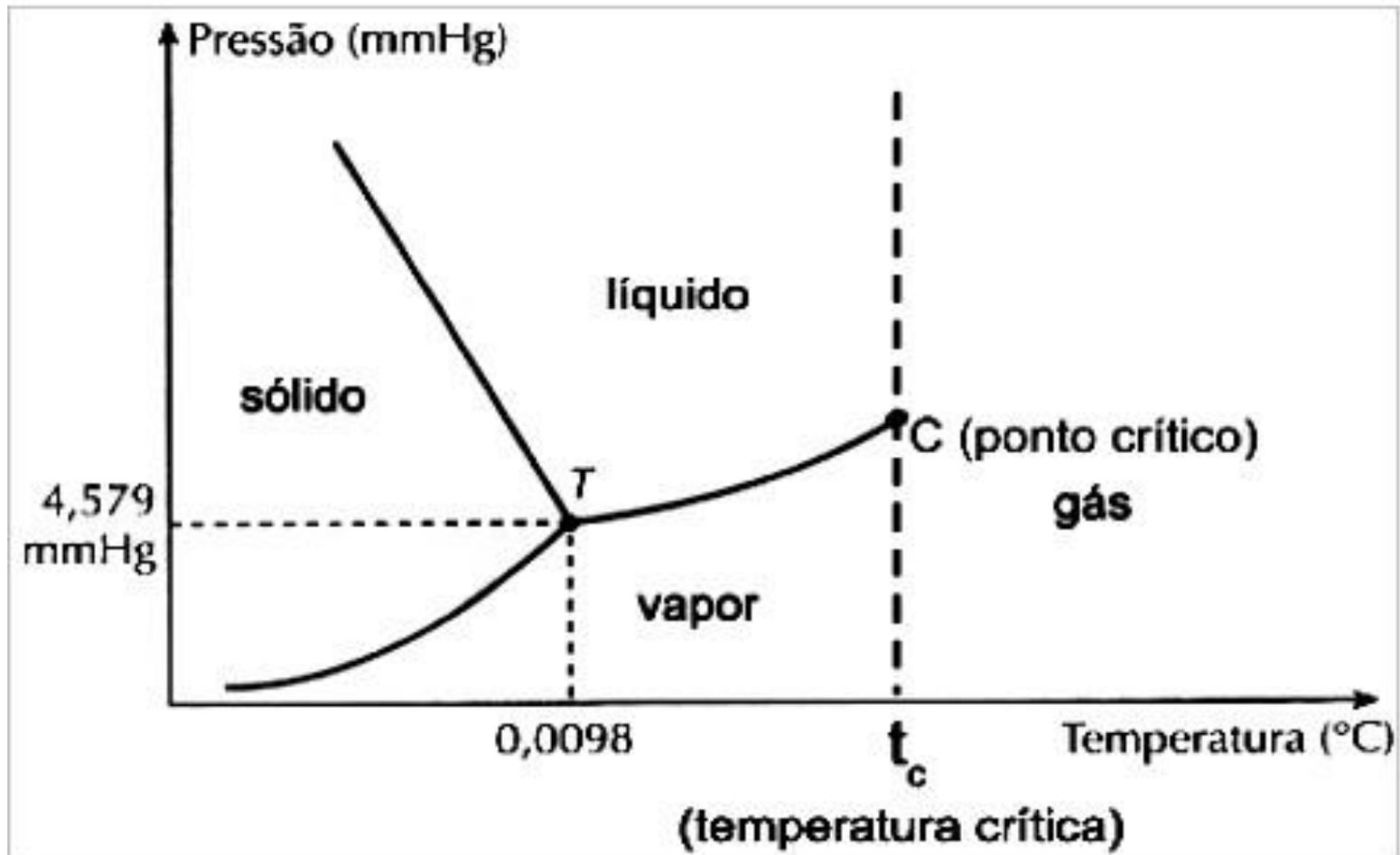


Diagrama de fases - Água

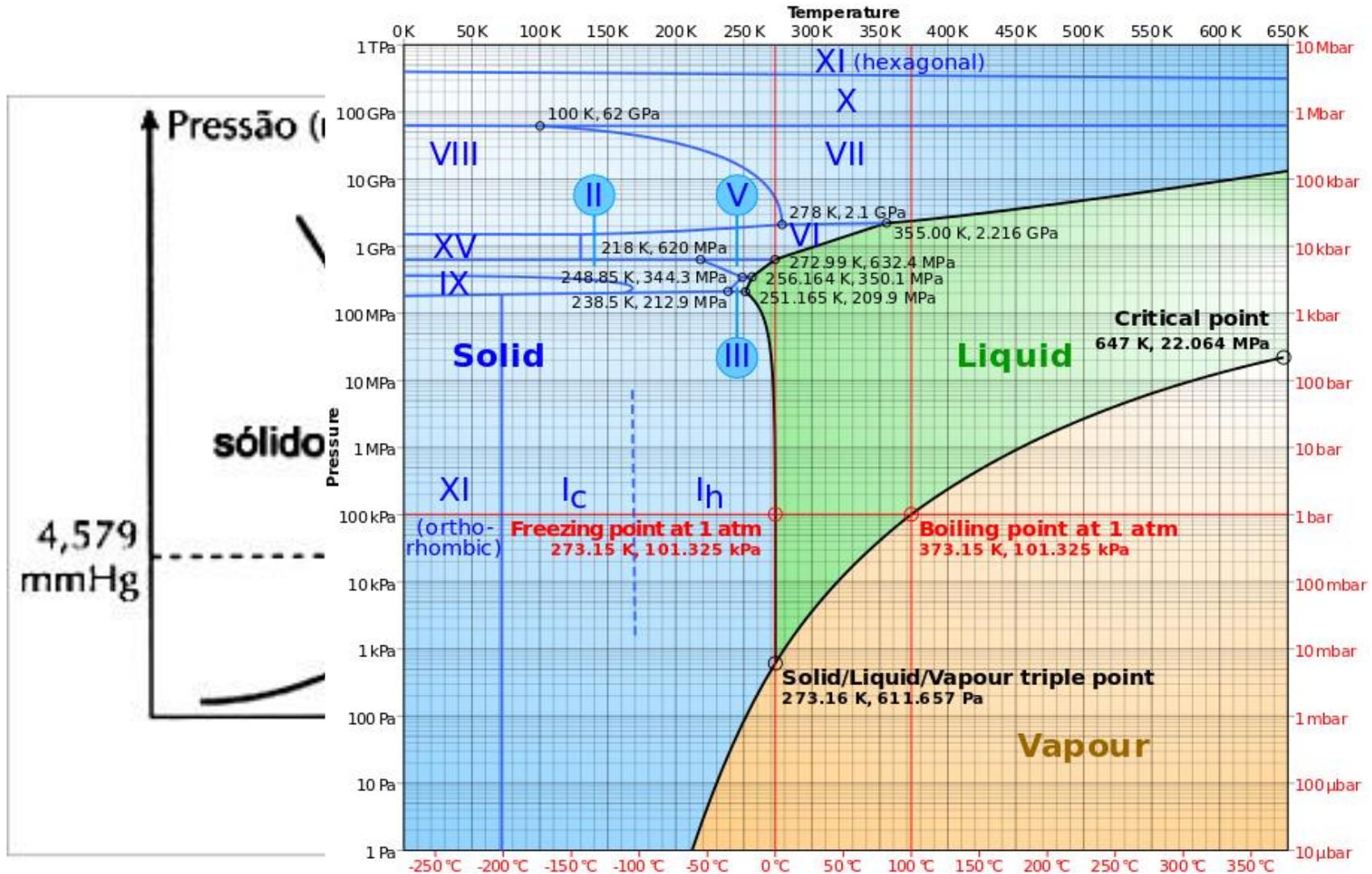
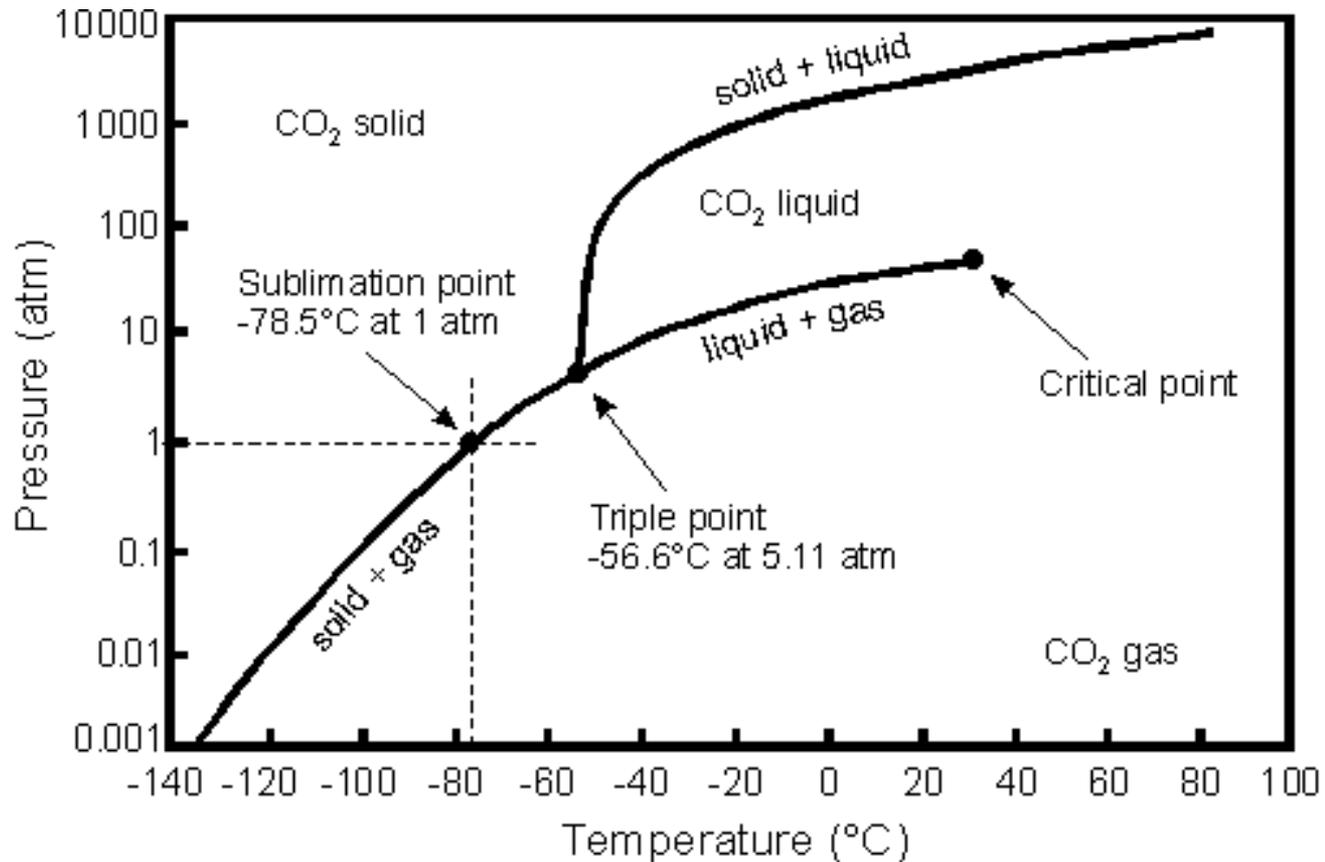


Diagrama de fases – CO₂



Pressure-Temperature phase diagram for CO₂.

Diagrama de fases – Carbono

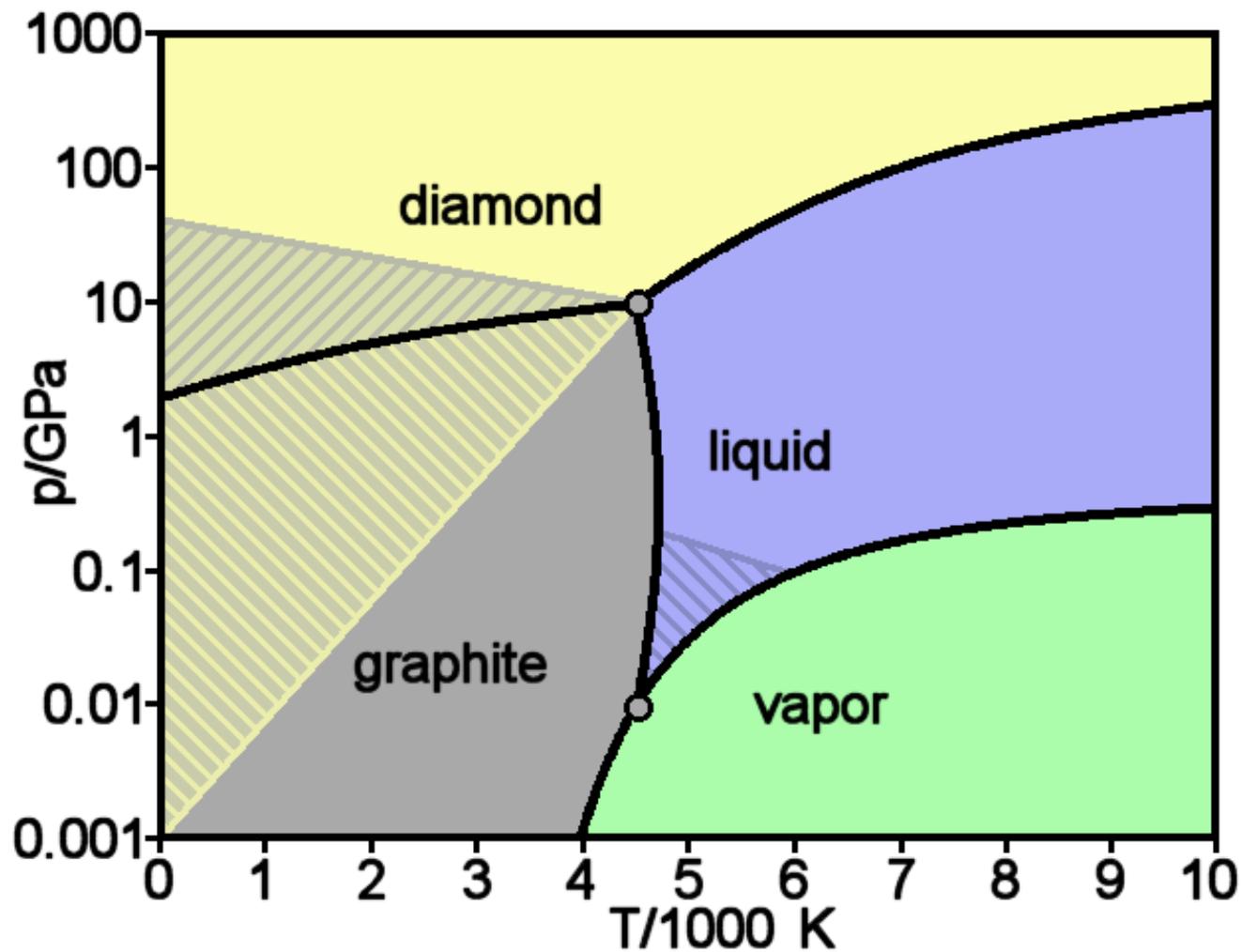


Diagrama de fases – SiO₂

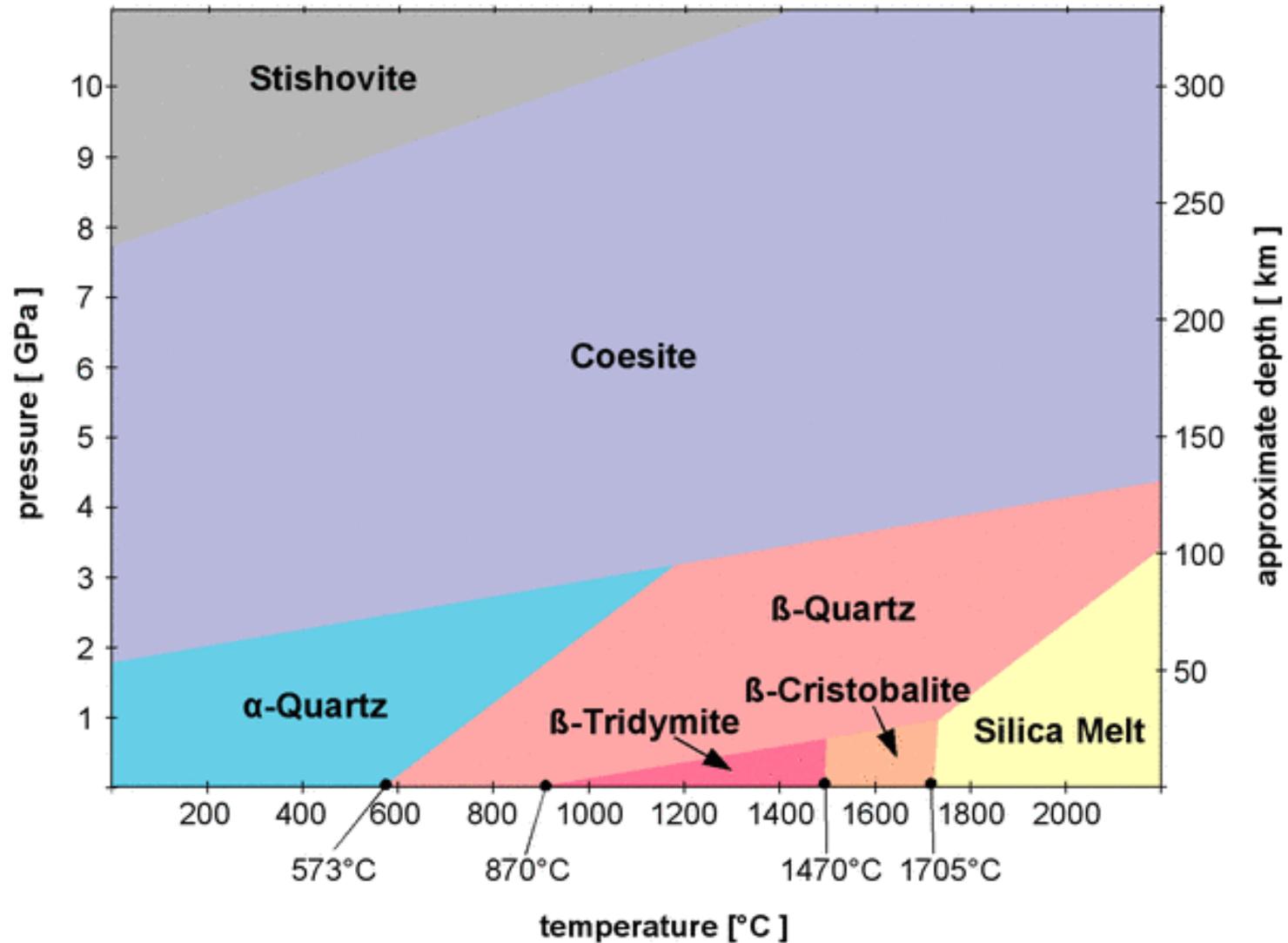
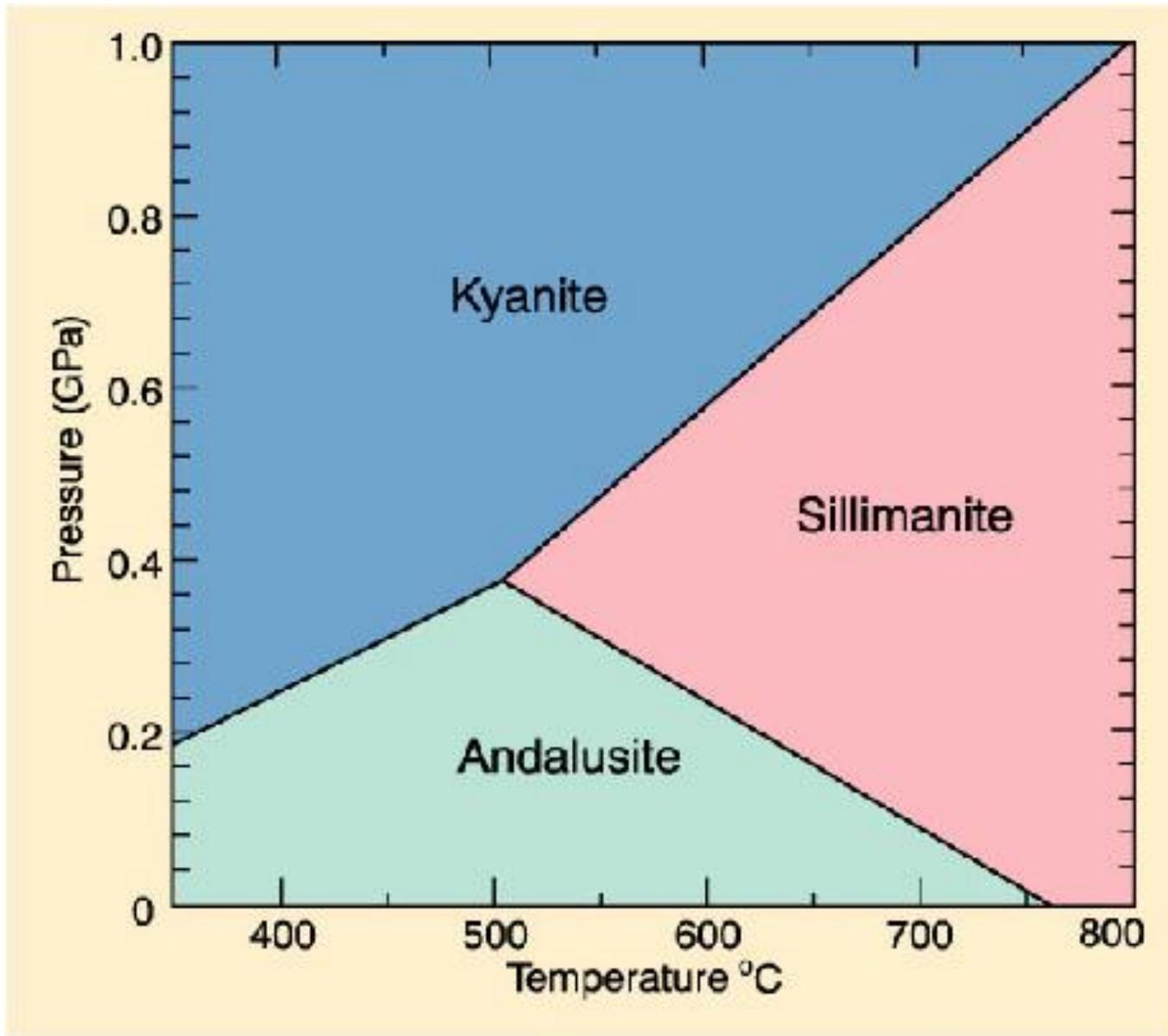


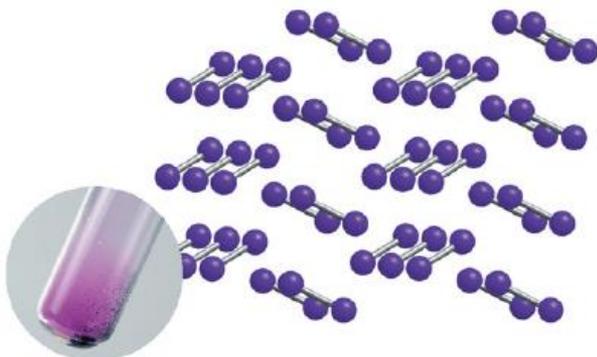
Diagrama de fases – silicatos



Sólidos

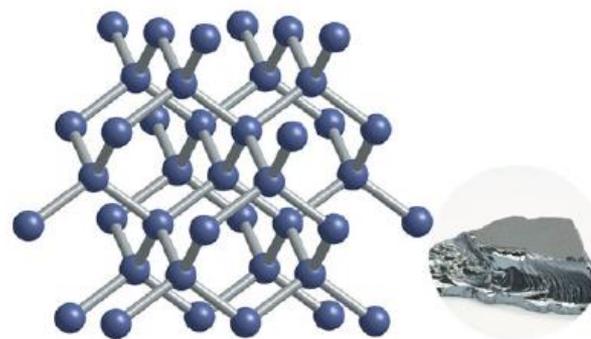
Estrutura de sólidos e exemplos de arranjos

O iodo é um sólido molecular. Há fortes ligações covalentes entre os átomos de cada molécula, mas as interações intermoleculares são fracas



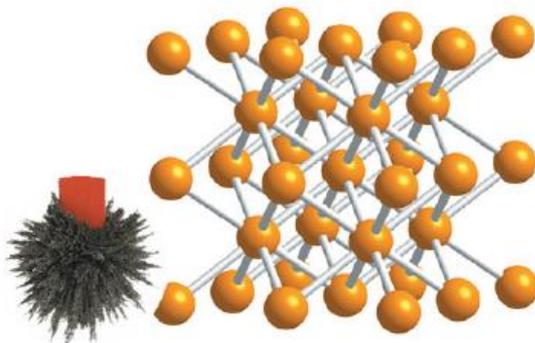
Iodo, I_2

O silício forma uma estrutura de rede covalente, com cada átomo formando ligações covalentes com outras quatro



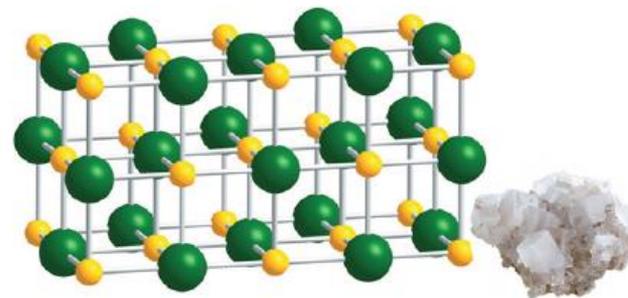
Silício, Si

O ferro é um metal. Os cátions metálicos são unidos por elétrons deslocalizados. Na figura, as linhas unem vizinhos mais próximos e não representam ligações covalentes.



Ferro, Fe

O cloreto de sódio é um sólido iônico. Os íons são mantidos unidos em uma rede por interações eletrostáticas. Na figura, as linhas unem vizinhos mais próximos e não representam ligações covalentes



Cloreto de sódio, NaCl

Figura 5.1 As estruturas dos sólidos: iodo, silício, ferro e cloreto de sódio.

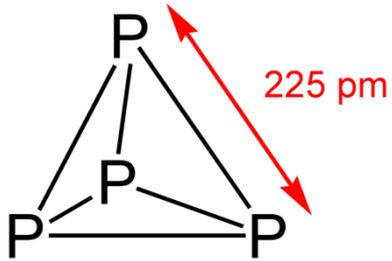
Tabela 5.1 Propriedades de Substâncias com Diferentes Tipos de Ligação

	Exemplos	Condutividade elétrica	Ponto de fusão e ponto de ebulição	Propriedades físicas	Solubilidade
Estruturas moleculares	Iodo (I_2) Água (H_2O) Dióxido de carbono (CO_2)	Isolantes	Baixo	Gases, líquidos, ou sólidos. Se sólido, macio e frequentemente quebradiço	Alguns compostos se dissolvem em água. Muitos se dissolvem em solventes orgânicos
Estruturas de rede covalente	Carbono (C, diamante e grafita) Dióxido de silício (SiO_2) Nitreto de boro (BN)	Normalmente isolantes	Muito alto	Sólidos duros e quebradiços	Geralmente insolúveis em água e solventes orgânicos
Metais	Ferro (Fe) Cobre (Cu) Ouro (Au)	Bons condutores, quando sólidos ou líquidos	Geralmente alto	Sólidos duros, mas maleáveis e dúcteis	Insolúveis em água (embora alguns reajam) e solventes orgânicos
Compostos iônicos	Cloreto de sódio (NaCl) Óxido de magnésio (MgO) Fluoreto de cálcio (CaF_2)	Conduzem quando fundidos ou em solução aquosa	Alto	Sólidos duros e quebradiços	Alguns compostos dissolvem-se em água. Insolúveis em solventes orgânicos

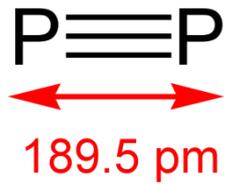
Estruturas de Rede Covalente

- Alotropia:
 - É a capacidade de alguns elementos de formarem mais de uma estrutura.
 - Exemplo: Grafite, diamante e fulereno são alótropos de carbono

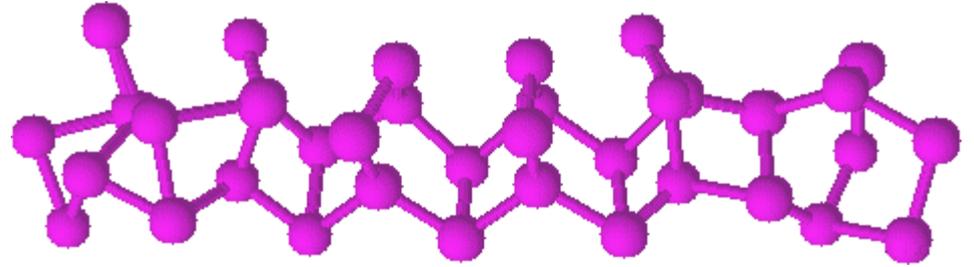
Alotropia: Fósforo



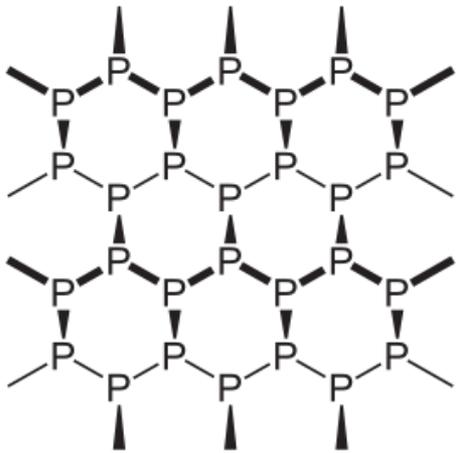
White phosphorus



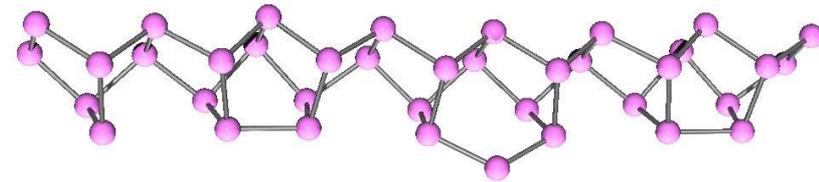
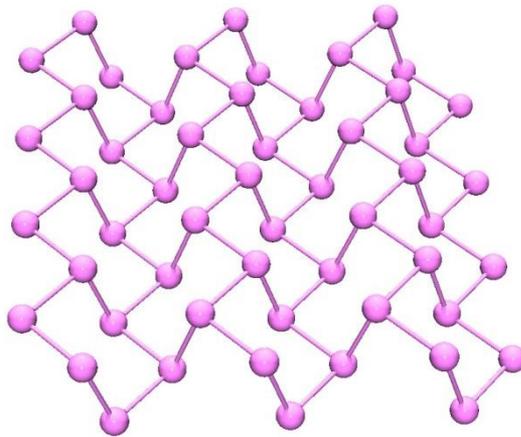
diphosphorous



Red phosphorus



black phosphorus

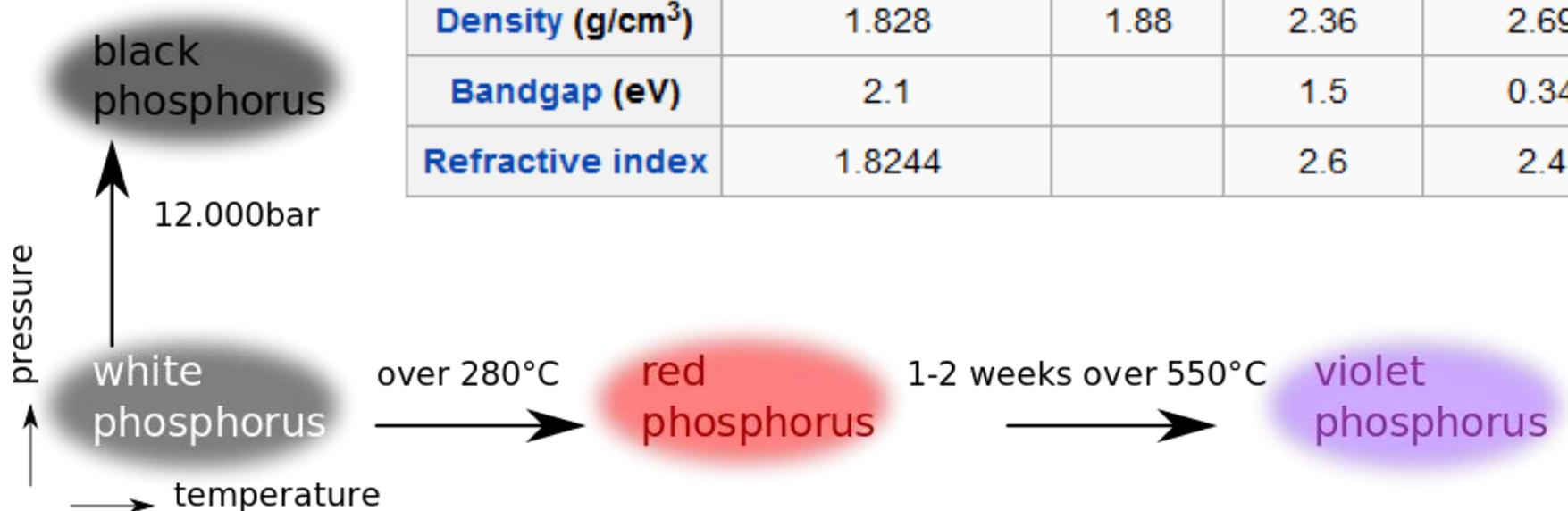


violet phosphorus

Allotropia: Fósforo

Properties of some allotropes of phosphorus^{[23][24]}

Form	white(α)	white(β)	violet	black
Symmetry	Body-centred cubic	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Pearson symbol		aP24	mP84	oS8
Space group	$\bar{I}43m$	$P\bar{1}$ No.2	P2/c No.13	Cmca No.64
Density (g/cm ³)	1.828	1.88	2.36	2.69
Bandgap (eV)	2.1		1.5	0.34
Refractive index	1.8244		2.6	2.4



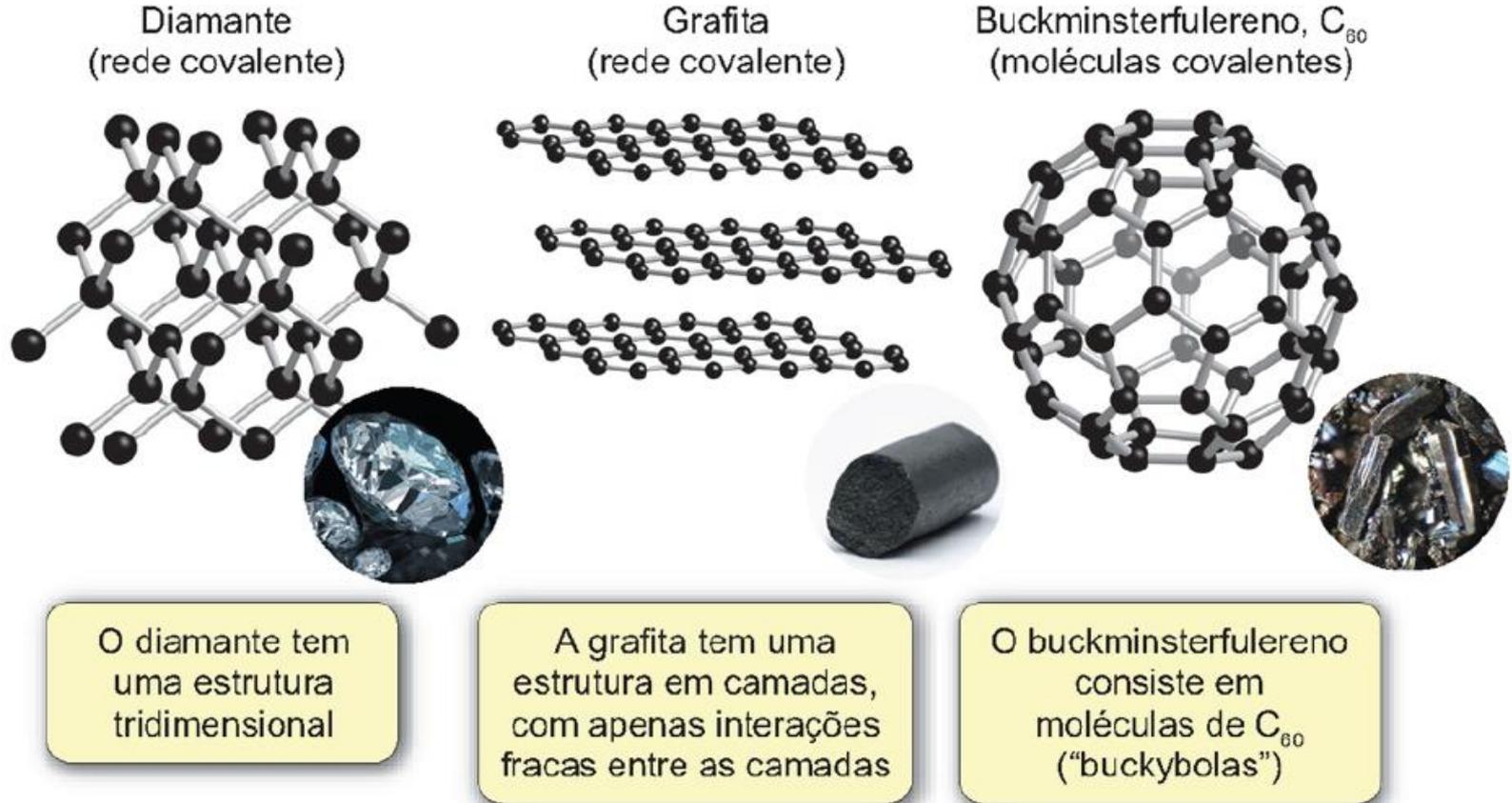
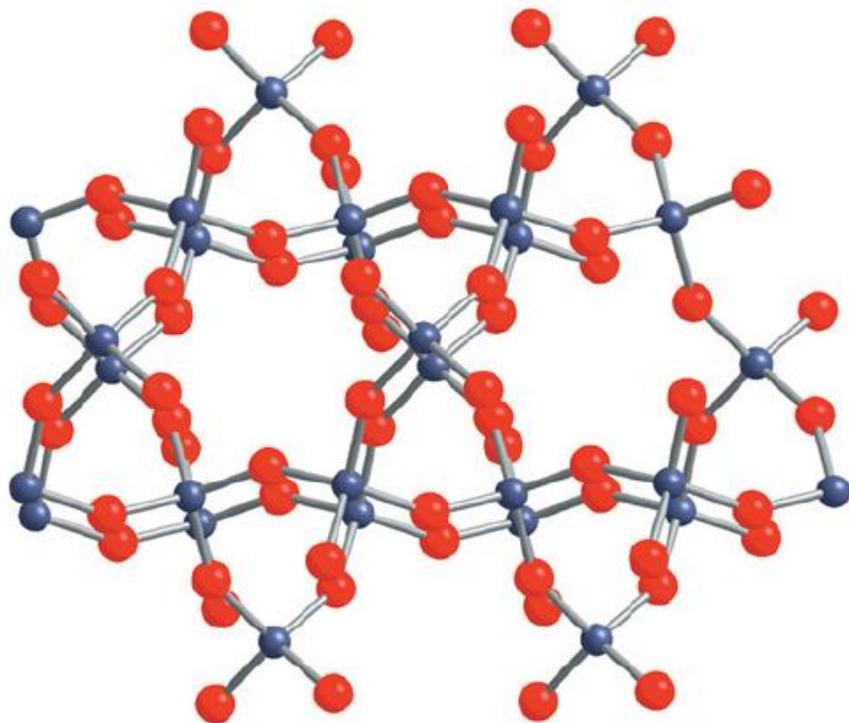


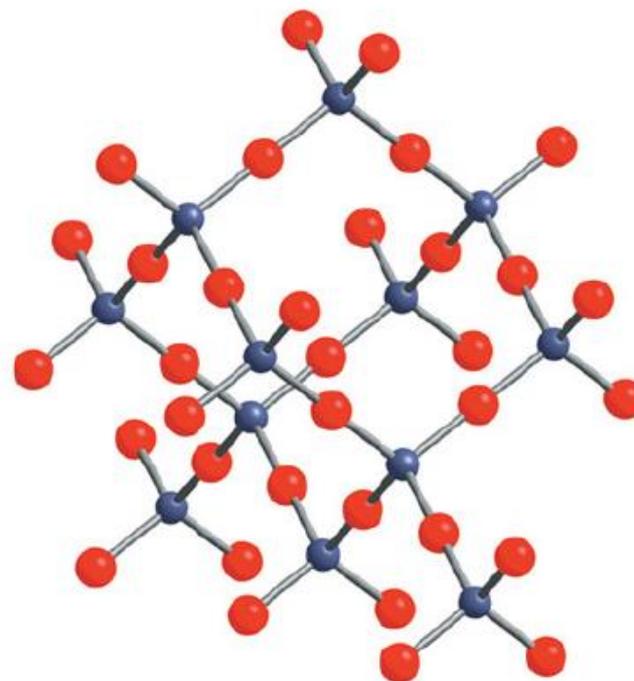
Figura 5.2 Diamante, grafita e buckminsterfulereno são, todos, alótropos do carbono.

(a)



quartzo

(b)



β -cristobalita

Ambas as estruturas contêm tetraedros de SiO_4 , em que cada átomo de silício, mostrado em azul, está ligado a quatro átomos de oxigênio, mostrados em vermelho. As estruturas diferem em como os tetraedros são mantidos unidos

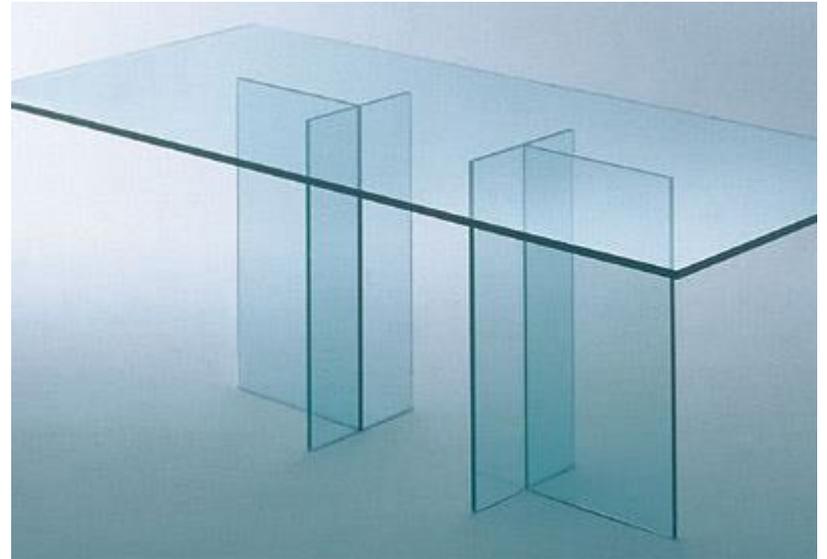
Figura 5.3 As estruturas (a) do quartzo e (b) da β -cristobalita. Esses são polimorfos do SiO_2 , com todos os átomos de silício em geometrias tetraédricas cercadas de quatro átomos de oxigênio.

Cerâmicas



Combinação de compostos!

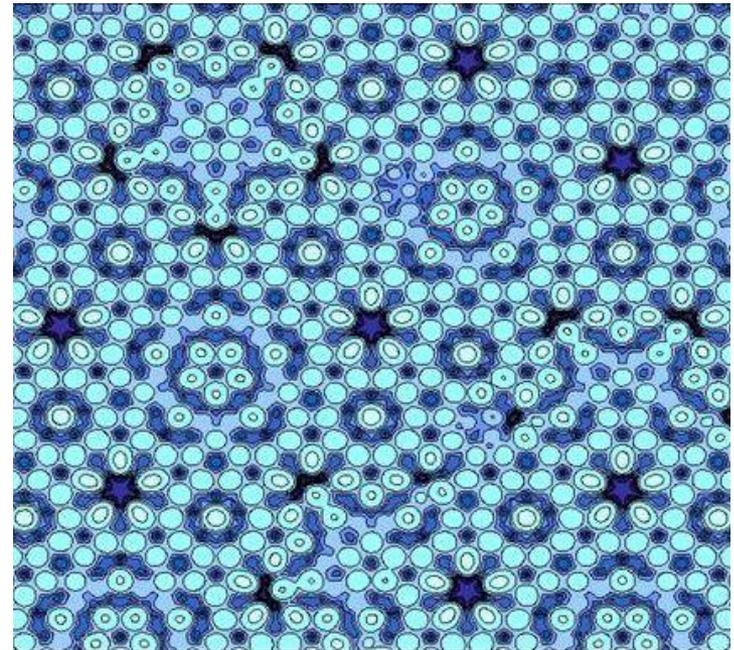
Vidros



Quasicrystals

- Estrutura ordenada mas não periódica!

Potential energy surface for silver depositing on an [aluminium-palladium-manganese](#) (Al-Pd-Mn) quasicrystal surface.



- Dan Shechtman
 - Prêmio Nobel de Química em 2011: “for the discovery of quasicrystals”