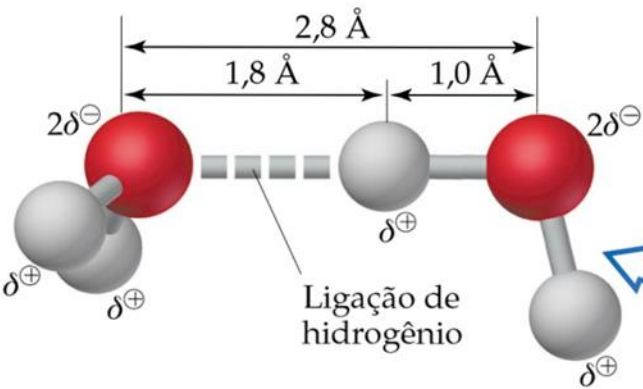
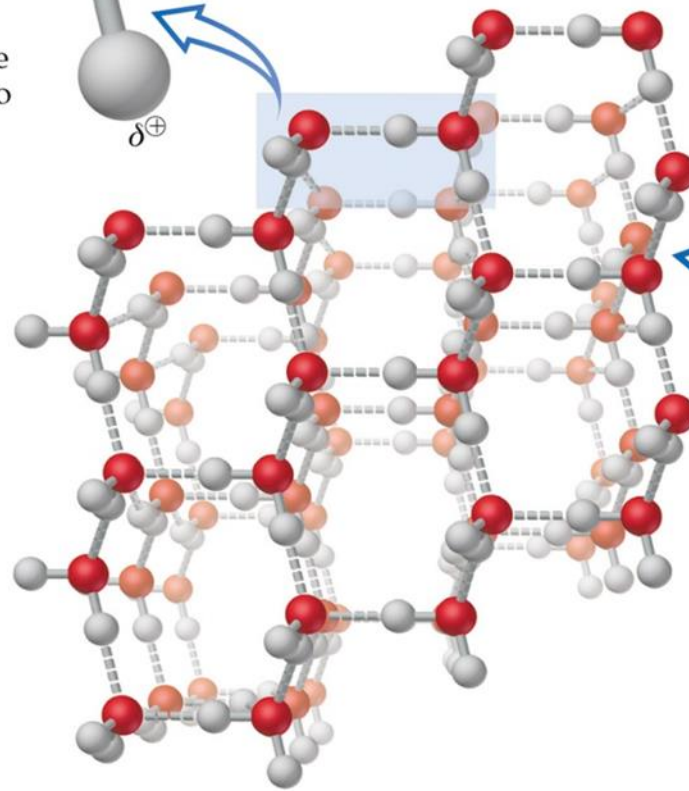


Interações Intermoleculares



(a)



(b)



(c)

Uma Comparação Entre Líquidos e Sólidos

- As propriedades físicas das substâncias podem ser entendidas em termos de teoria cinética molecular.
 - Os gases são altamente compressíveis, assumem a forma e o volume do recipiente:
 - **As moléculas gasosas estão separadas e não interagem muito entre si.**

Uma Comparação Entre Líquidos e Sólidos

- Os líquidos são quase incompressíveis, assumem a forma, mas não o volume do recipiente:
- **As moléculas de líquidos são mantidas mais próximas do que as moléculas de gases, mas não de maneira tão rígida de tal forma que as moléculas não possam deslizar umas sobre as outras.**

Uma Comparação Entre Líquidos e Sólidos

- Os sólidos são incompressíveis e têm forma e volume definidos:
 - **As moléculas de sólidos estão mais próximas. As moléculas estão unidas de forma tão rígida que não conseguem deslizar facilmente umas sobre as outras.**

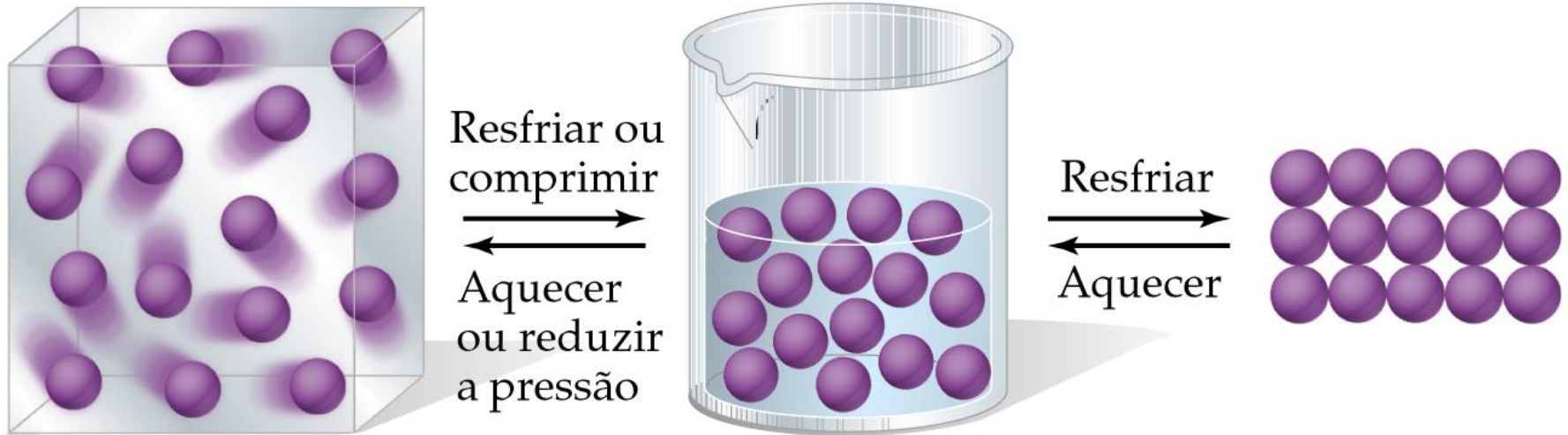
Uma Comparação Entre Líquidos e Sólidos

Tabela1– Algumas Propriedades Características dos Estados da Matéria

Gás	<p>Assume tanto o volume quanto a forma de seu recipiente.</p> <p>É compressível.</p> <p>Flui rapidamente.</p> <p>A difusão em um gás ocorre rapidamente.</p>
Líquido	<p>Assume a forma no recipiente.</p> <p>Não se expande ao encher um recipiente.</p> <p>É virtualmente não-compressível.</p> <p>Flui rapidamente.</p> <p>A difusão em líquido ocorre lentamente.</p>
Sólido	<p>Retém sua própria forma e volume.</p> <p>É virtualmente incompressível.</p> <p>Não flui.</p> <p>A difusão em um sólido ocorre de maneira extremamente lenta.</p>

Uma Comparação Entre Líquidos e Sólidos

Partículas: átomos (Ar, Ne), Moléculas (H₂O, N₂), íons (NaCl)



Gás

Líquido

Sólido cristalino

Desordem total;
muito mais espaços vazios;
as partículas têm liberdade
total de movimento;
as partículas ficam
muito separadas.

Desordem; as partículas
ou aglomerados de
partículas estão livres
para se mover umas em
relação às outras; as
partículas estão próximas.

Arranjo ordenado;
as partículas estão
basicamente em posições
fixas; as partículas
estão muito próximas.

Uma Comparação Entre Líquidos e Sólidos

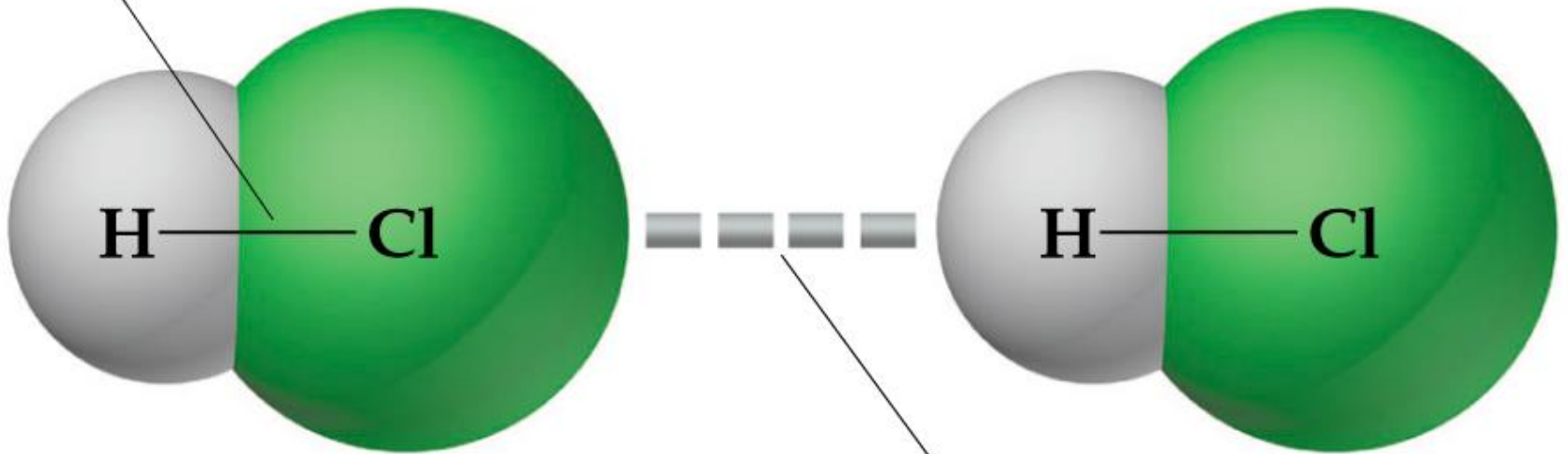
- A conversão de um gás em um líquido ou sólido requer que as moléculas se aproximem:
 - resfriamento ou compressão.
- A conversão de um sólido em um líquido ou gás requer que as moléculas se distanciem:
 - aquecimento ou redução da pressão.
- As forças que mantêm os sólidos e líquidos unidos são denominadas forças intermoleculares.

Forças Intermoleculares

- A ligação covalente que mantém uma molécula unida é uma força **intramolecular**.
- A atração entre moléculas é uma força **intermolecular**.
- Forças intermoleculares são muito mais fracas do que as forças intramoleculares (por exemplo, 16 kJ mol^{-1} *versus* 431 kJ mol^{-1} para o HCl).
- Quando uma substância funde ou entra em ebulição, forças intermoleculares são quebradas (não as ligações covalentes).

Forças Intermoleculares

Ligação intramolecular
Ligação covalente
(forte) **431 kJ/mol**



Ligação covalente → determina as propriedades químicas.

Atração intermolecular
(fraca) **16 kJ/mol**

Interação intermolecular → determina as propriedades físicas

Forças Intermoleculares

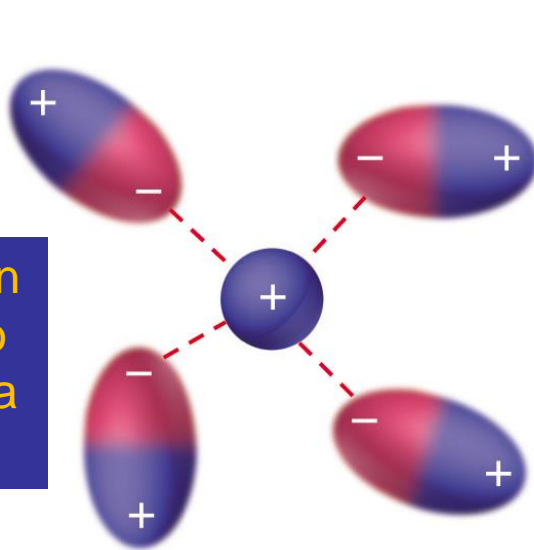
- Forças íon-dipolo
- Forças dipolo-dipolo
- Forças dipolo-dipolo induzido
- Forças dipolo induzido-dipolo induzido
(Forças de dispersão de London)
- Ligações de hidrogênio

Forças Intermoleculares

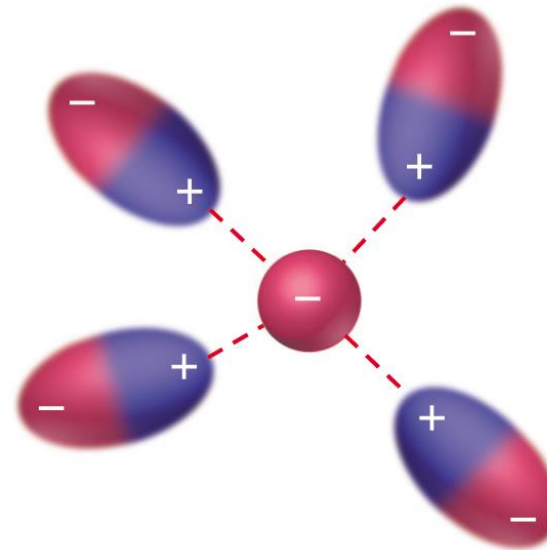
Forças Íon-Dipolo

- A interação entre um íon e um dipolo (por exemplo, água).
- A mais forte de todas as forças intermoleculares.
- Os dipolos intensos como a água são atraídos tanto pelos cátions como pelos ânions

(a) O cátion atrai o polo negativo da molécula



(a)



(b) O ânion atrai o polo positivo da molécula

(b)

Forças Intermoleculares

Forças Íon-Dipolo

- As forças íon-dipolo dependem de três fatores:
- 1) A distância entre o íon e o dipolo
Quanto menor a distância entre o íon e o dipolo, mais forte será a atração.
- 2) A carga do íon
Quanto maior a carga do íon, mais forte será a atração.

Forças Intermoleculares

Forças Íon-Dipolo

- As forças íon-dipolo dependem de três fatores:
- 3) A magnitude do dipolo
Quanto maior a magnitude do dipolo, mais forte será a atração.

Forças Intermoleculares

Forças Dipolo-Dipolo

Ex: Moléculas de HCl

- As forças dipolo-dipolo existem entre moléculas polares.
- Estas interações são mais acentuadas no estado sólido.
- As forças dipolo-dipolo são mais fracas do que as forças íon-dipolo.

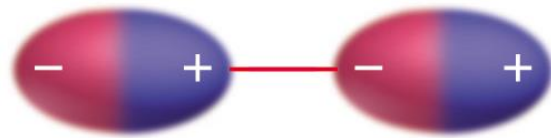
Forças Intermoleculares

Forças Dipolo-Dipolo

- Há uma mistura de forças dipolo-dipolo atrativas e repulsivas quando as moléculas giram.
- Se duas moléculas têm aproximadamente a mesma massa e o mesmo tamanho, as forças dipolo-dipolo aumentam com o aumento da polaridade.

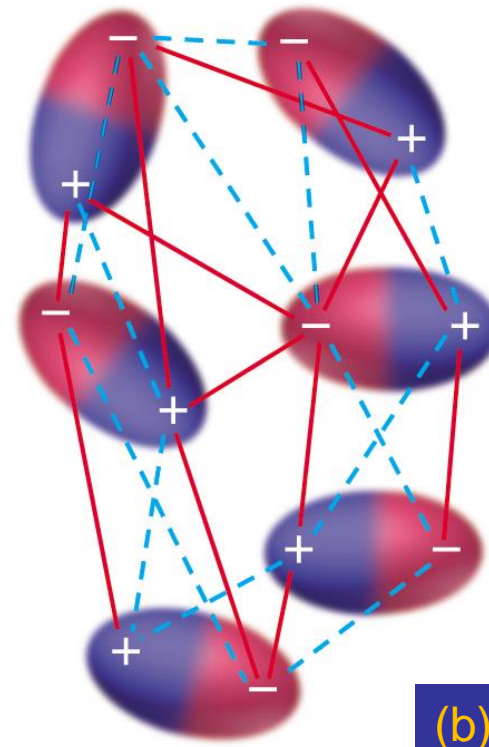
Forças Intermoleculares

Forças Dipolo-Dipolo



(a)

(a) Atração entre duas moléculas polares



Atração ———
Repulsão - - - -

(b)

(b) Interação entre muitos dipolos no estado condensado

Forças Intermoleculares

Forças Dipolo-Dipolo

Tabela 2 - Massas moleculares, momentos de dipolo e pontos de ebulição de várias substâncias orgânicas comuns

Substância	Massa molecular (<i>u</i>)	Momento de dipolo μ (D)	Ponto de ebulição (K)
Propano, CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	0,1	231
Éter dimetílico, CH ₃ OCH ₃	46	1,3	248
Cloreto de metila, CH ₃ Cl	50	1,9	249
Acetaldeído, CH ₃ CHO	44	2,7	294
Acetonitrila, CH ₃ CN	41	3,9	355

Moléculas de massas moleculares e tamanhos aproximadamente iguais, as forças dipolo-dipolo aumentam com o aumento do momento de dipolo.

Forças Intermoleculares

Forças Dipolo-Dipolo Induzido

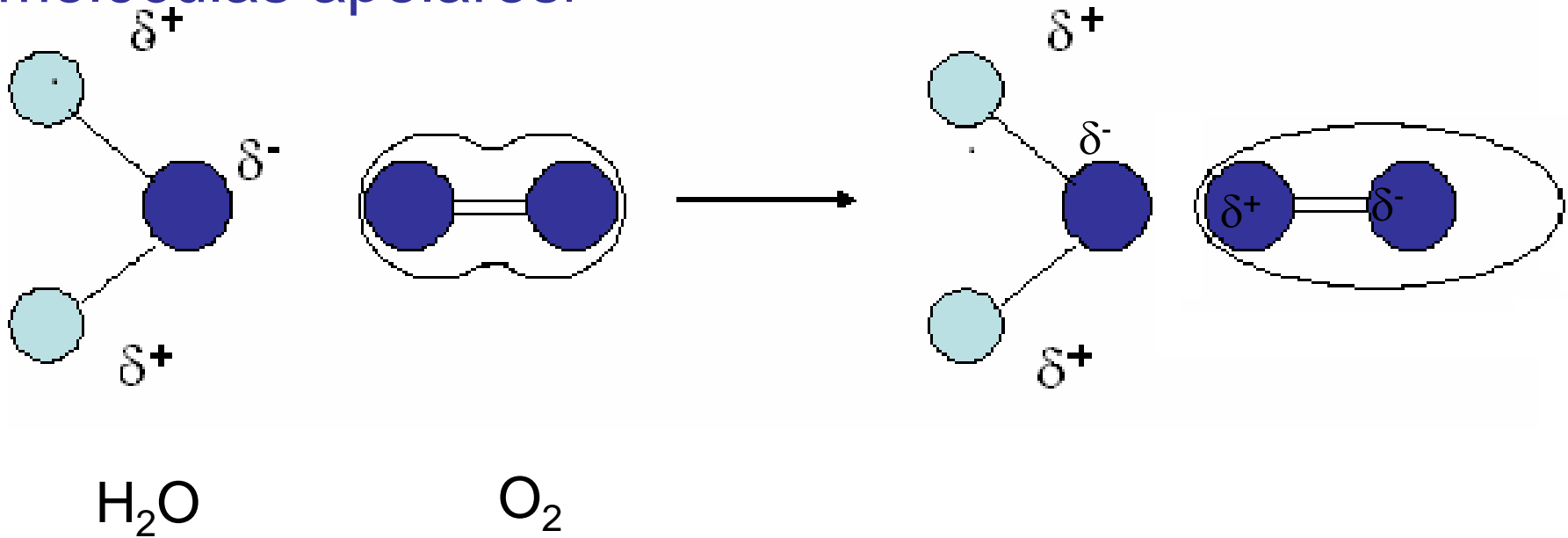
Ocorrem numa situação em que substâncias que possuem dipolos permanente (isto é moléculas polares), induzem dipolos em moléculas apolares produzindo interações muito fracas.

Tais atrações têm em geral uma energia da ordem de 2kJ/mol

Forças Intermoleculares

Forças Dipolo-Dipolo Induzido

Moléculas fortemente polares podem induzir dipolos em moléculas apolares.



Outros exemplos: HCl e CH_4 ;
HCl e o Cl_2

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

Não existe forças dipolo-dipolo entre átomos e moléculas apolares em contraponto existe forças de dispersão de London entre todas as espécies (átomos, moléculas e íons).

- A mais fraca de todas as forças intermoleculares.
- É possível que duas moléculas adjacentes neutras interajam.

Forças Intermoleculares

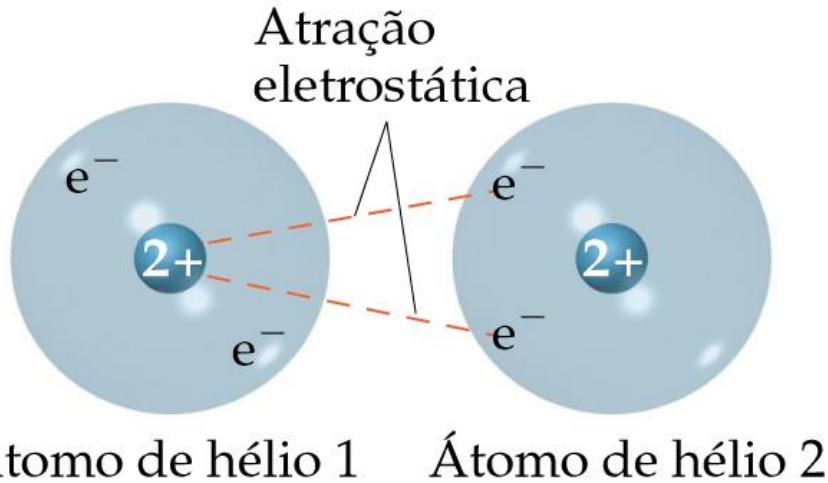
Forças de Dispersão de London

- O núcleo de uma molécula (ou átomo) atrai os elétrons da molécula adjacente (ou átomo).
- Por um instante, as nuvens eletrônicas ficam distorcidas.
- Nesse instante, forma-se um dipolo (denominado dipolo instantâneo).

Forças Intermoleculares

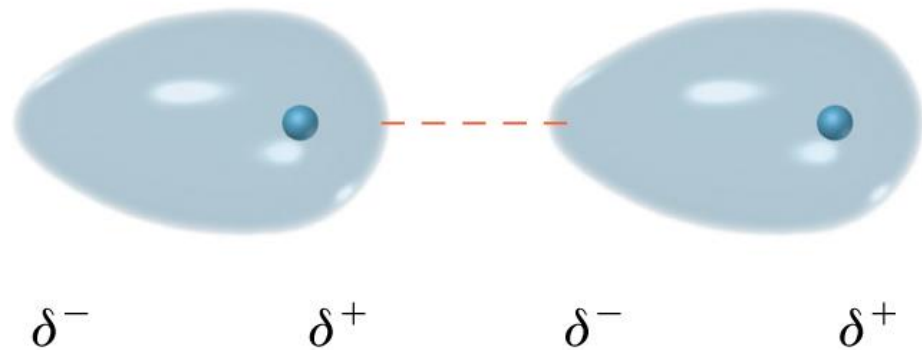
Forças de Dispersão de London

- Um dipolo instantâneo pode induzir outro dipolo instantâneo em uma molécula (ou átomo) adjacente.
- As forças entre dipolos instantâneos são chamadas **forças de dispersão de London**.



(a)

(a) Dois átomos de hélio não polarizados



(b)

(b) Dipolos instantâneos induzidos nos dois átomos

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

- Polarizabilidade é a facilidade com que a distribuição de cargas em uma molécula pode ser distorcida por um campo elétrico externo.
- Quanto maior é a molécula (quanto maior o número de elétrons) mais polarizável ela é.

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

- As forças de dispersão de London aumentam à medida que a massa molecular aumenta.
- Existem forças de dispersão de London entre todas as moléculas.
- As forças de dispersão de London dependem da forma da molécula.

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

As intensidades relativas das Forças de Dispersão de London dependem da polarizabilidade, do tamanho e da forma espacial da molécula.

Moléculas mais polarizáveis tem forças de dispersão de London mais fortes.

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

Efeito da Forma da Molécula

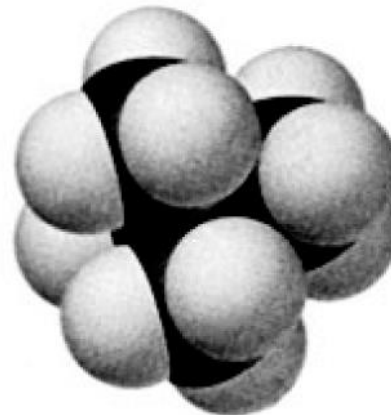
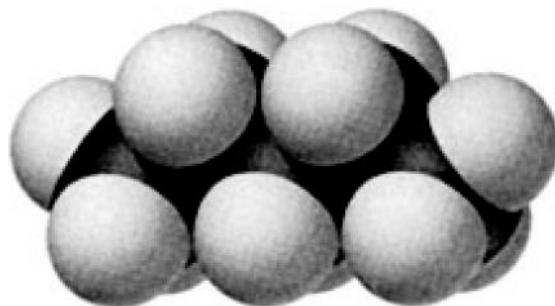
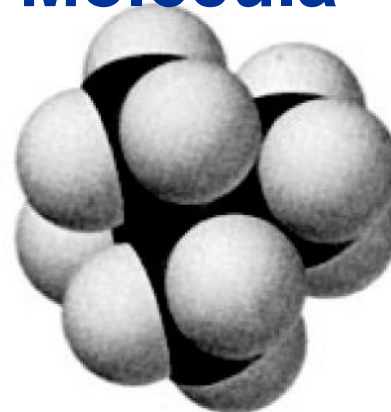
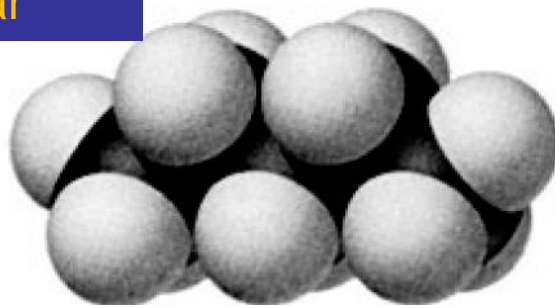
- Quanto maior for a área de superfície disponível para contato, maiores são as forças de dispersão.
- As forças de dispersão de London entre moléculas esféricas são menores do que entre as moléculas com formato cilíndrico.

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

Efeito da Forma da Molécula

A forma molecular afeta a atração intermolecular



n-pentano C_5H_{12}
(pe = 309,4 K)

Neopentano C_5H_{12}
(pe = 282,7 K)

n-pentano : maior superfície de contato logo maiores forças intermoleculares portanto maior ponto de ebulição

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

O Efeito do Tamanho da Molécula

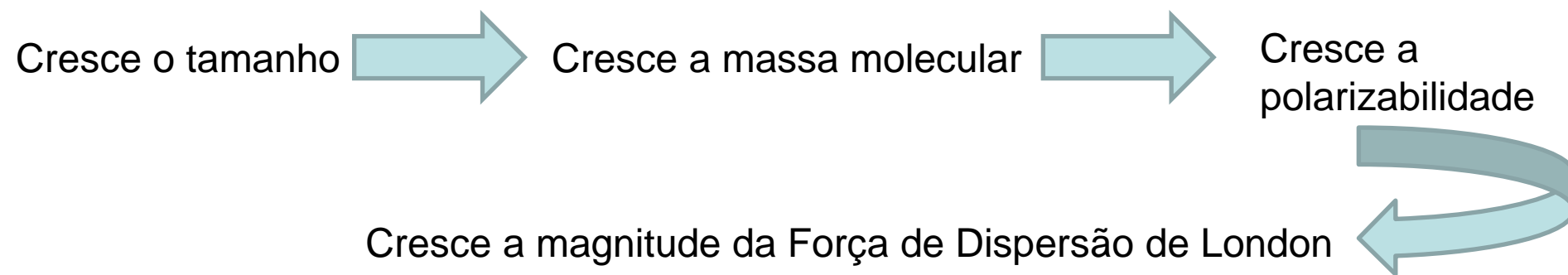
Os efeitos do tamanho se evidenciam ao compararmos os PE dos halogênios com os dos gases nobres. Quando os átomos e por consequência as moléculas aumentam de tamanho os PE crescem refletindo o aumento das forças de dispersão de London.

Forças Intermoleculares

Forças de Dispersão de London

Tabela 3 – Pontos de Ebulição dos Halogênios e dos Gases Nobres

Halogênio	Massa molecular (u)	Ponto de ebulição (K)	Gás nobre	Massa molecular (u)	Ponto de ebulição (K)
F ₂	38,0	85,1	He	4,0	4,6
Cl ₂	71,0	238,6	Ne	20,2	27,3
Br ₂	159,8	332,0	Ar	39,9	87,5
I ₂	253,8	457,6	Kr	83,8	120,9
			Xe	131,3	166,1



Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio

- Caso especial de forças dipolo-dipolo.
- Experimentalmente observa-se que os pontos de ebulição aumentam com a massa molecular, devido ao aumento das forças de dispersão.

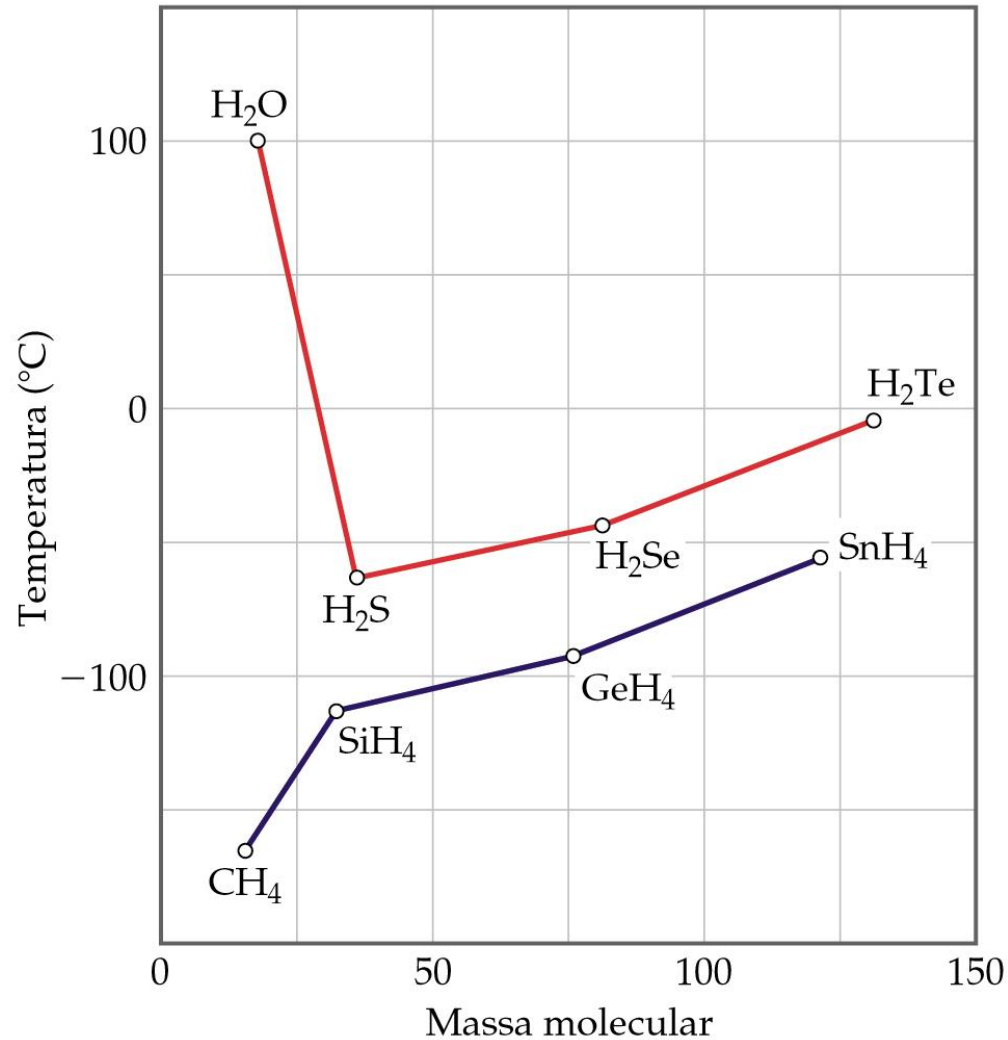
Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio

- Entretanto, os pontos de ebulição de compostos com ligações H-F, H-O e H-N são anormalmente altos \therefore forças intermoleculares são excepcionalmente fortes.

Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio



Forças Intermoleculares

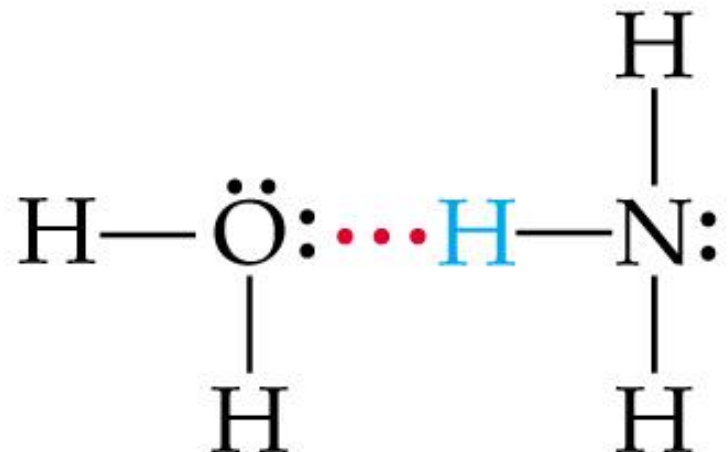
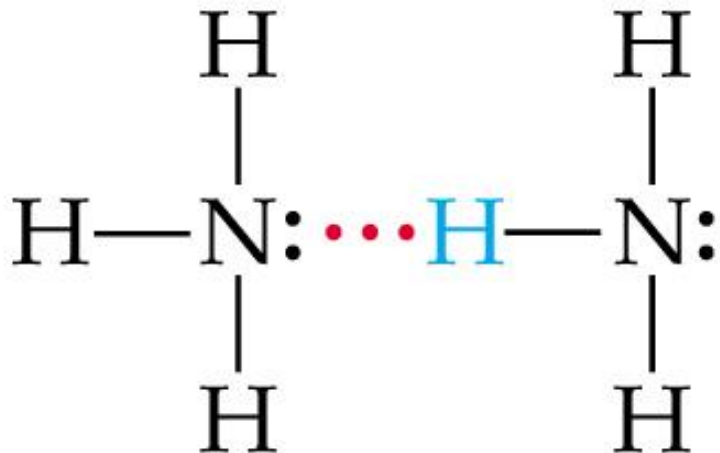
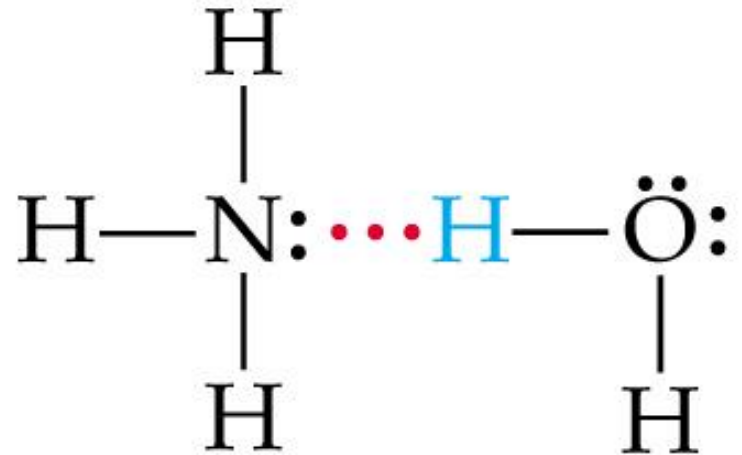
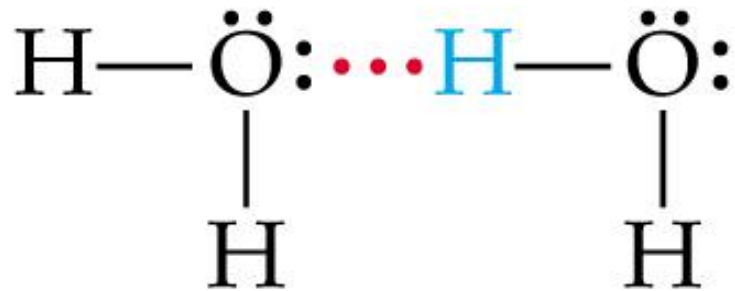
Ligação de Hidrogênio

Tipo especial de atração intermolecular entre o átomo de H em uma ligação polar (particularmente uma ligação H-F, H-O ou H-N) e um par de elétrons não compartilhado em um íon ou átomo pequeno e eletronegativo (geralmente um átomo de F, O ou N) em outra molécula.



Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio



Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio

- As ligações de hidrogênio são responsáveis pelo fato do gelo flutuar na água líquida.
 - Os sólidos são normalmente mais unidos do que os líquidos;
 - Portanto, os sólidos são mais densos do que os líquidos.
 - O gelo é ordenado com uma estrutura aberta para otimizar a ligação H.

Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio

- O gelo é menos denso do que a água.
- Na água, o comprimento da ligação covalente H-O é 1,0 Å.
- O comprimento da ligação de hidrogênio O...H na água é 1,8 Å.

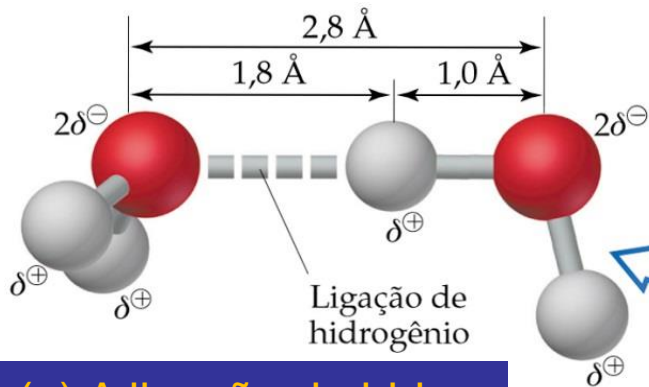
Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio

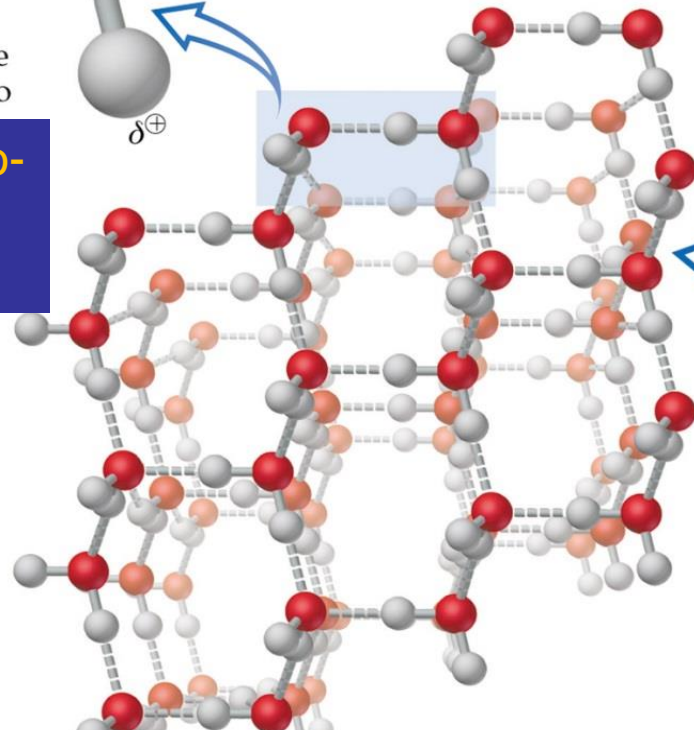
- No gelo as moléculas de água assumem um arranjo aberto e ordenado.
- Esse arranjo otimiza as interações hidrogênicas entre as moléculas, mas ele cria uma estrutura menos densa para o gelo se comparada a da água.

Forças Intermoleculares

Ligação de Hidrogênio



(a) A ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água.

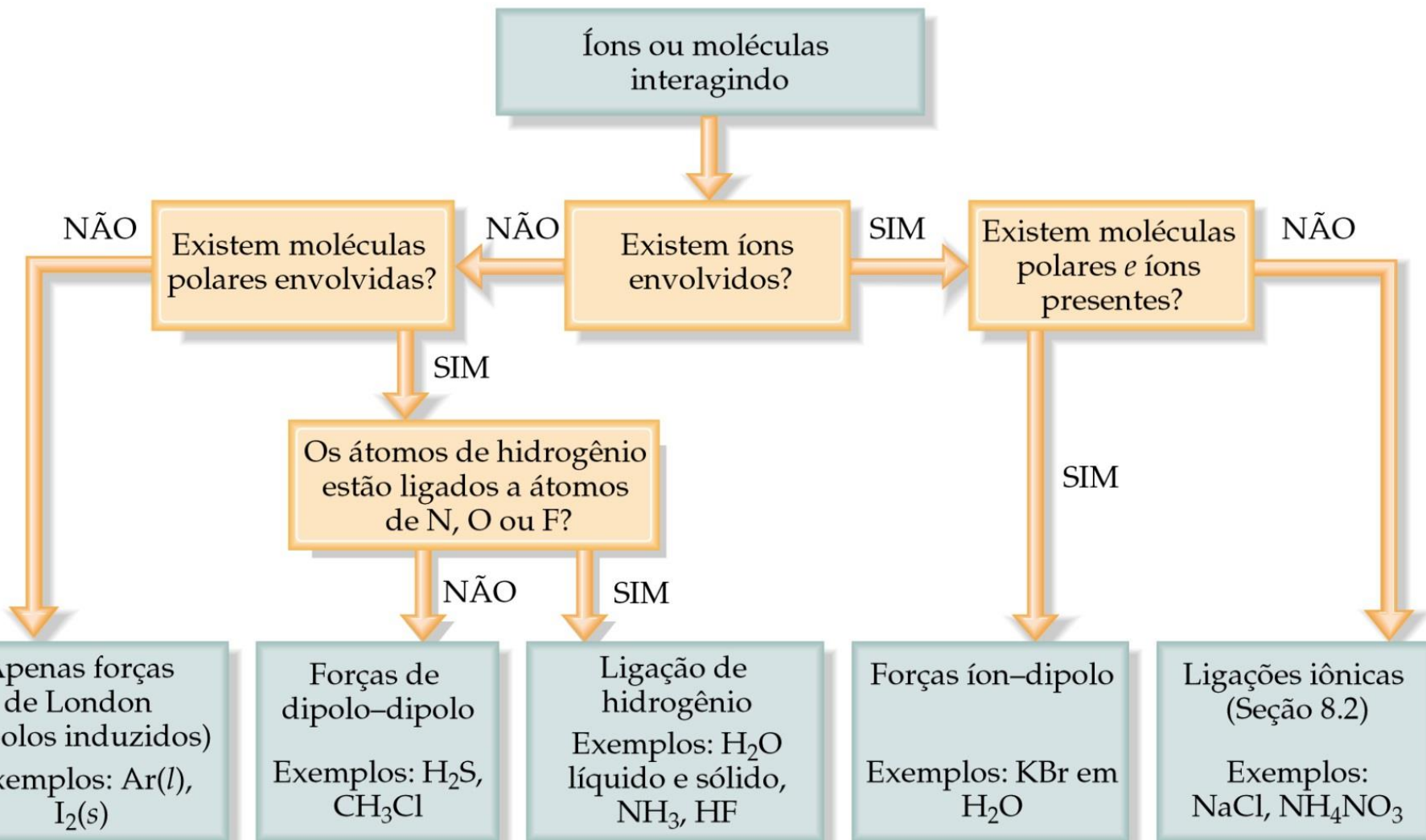


(b) O arranjo das moléculas de água no gelo

(c) a forma hexagonal característica dos flocos de neve



Forças Intermoleculares



Ligações nos Sólidos

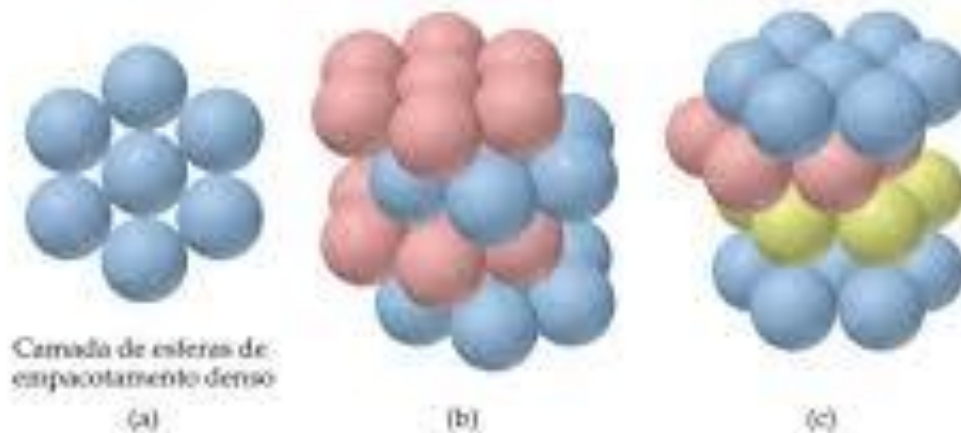
Sólidos Metálicos

- Os sólidos metálicos têm átomos metálicos com arranjos edh, (empacotamento denso hexagonal) cfc (cúbico de face centrada) ou ccc (cúbico de corpo centrado)
- O número de coordenação para cada átomo é 8 ou 12.
- Análise do fatos: a ligação é forte demais para a dispersão de London e não há elétrons suficientes para ligações covalentes.

Ligações nos Sólidos

Sólidos Metálicos

Empacotamento denso de esferas



(a) Empacotamento denso de uma única camada de esferas de tamanho idênticos

(b) Na estrutura de empacotamento denso hexagonal os átomos na terceira camada localizam-se diretamente sobre os átomos na primeira camada

(c) Na estrutura de empacotamento denso cúbico os átomos da terceira camada não estão sobre os átomos da primeira camada. Nesse caso é a quarta camada que repete a primeira.

Ligações nos Sólidos

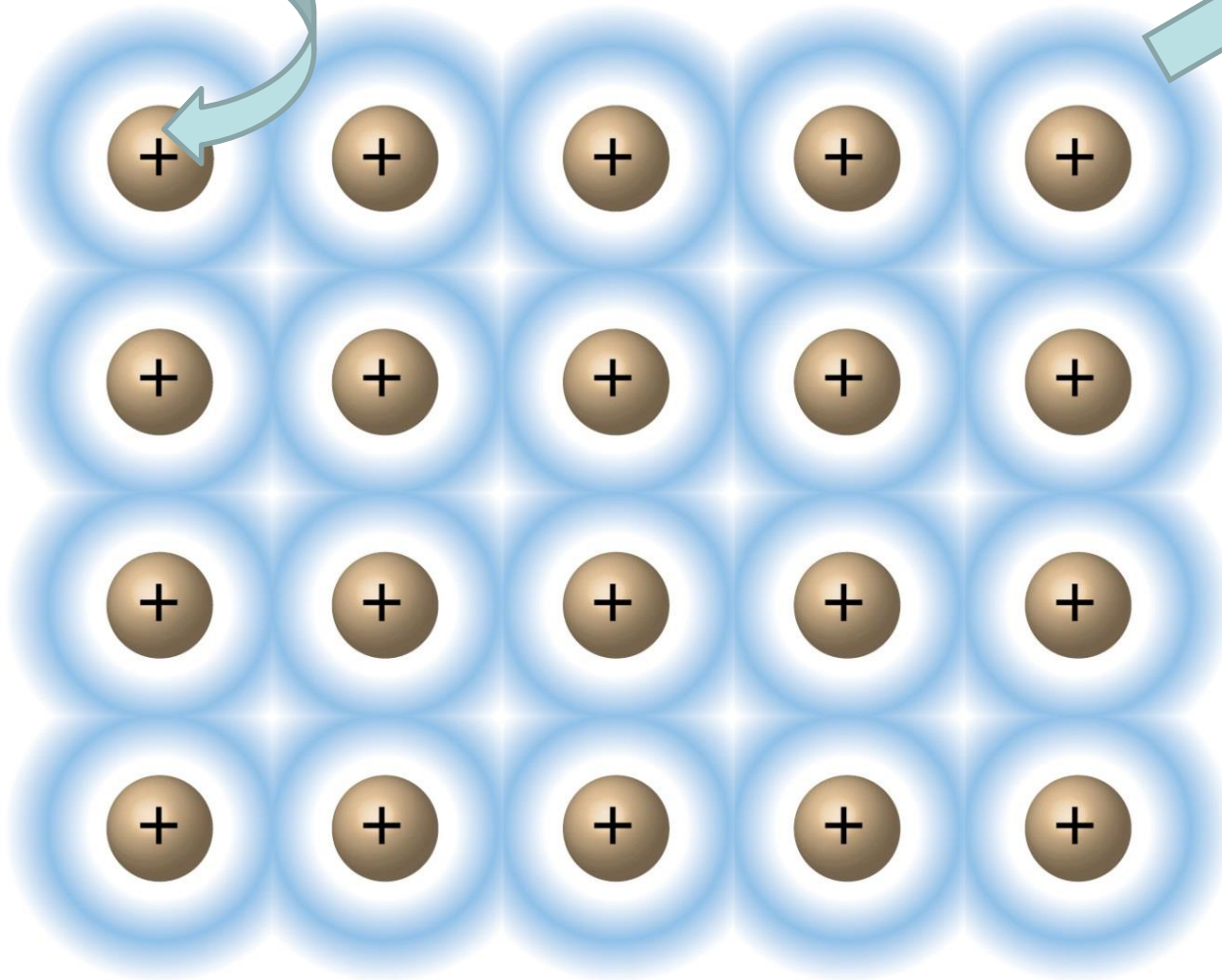
Sólidos Metálicos

- Conclusão: Os sólidos metálicos consistem em cátions metálicos imersos num “mar” de elétrons de valência deslocalizados.
- A mobilidade dos elétrons explica porque os metais são bons condutores de calor e eletricidade.

Ligações nos Sólidos

Cátion Metálico

“mar” de elétrons



Ligações nos sólidos

Tabela 4 – Tipos de Sólidos Cristalinos

Tipo de sólido	Forma das partículas unitárias	Forças entre as partículas	Propriedades	Exemplos
Molecular	Átomos e moléculas	Forças de dispersão de London, forças dipolo–dipolo, ligações de hidrogênio	Razoavelmente macio, ponto de fusão de baixo a moderado, condução térmica e elétrica ruim	Argônio, Ar; metano, CH ₄ ; sacarose, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ; Gelo Seco TM , CO ₂
Covalente	Átomos ligados em uma rede de ligações covalente	Ligações covalentes	Muito duro, pontos de fusão muito altos, geralmente condutores térmicos e elétricos ruins	Diamante, C; quartzo, SiO ₂
Iônico	Íons positivos e negativos	Atrações eletrostáticas	Duros e quebradiços, alto ponto de fusão, pobres condutores térmicos e elétricos	Sais típicos — por exemplo, NaCl, Ca(NO ₃) ₂
Metálico	Átomos	Ligações metálicas	De macios a muito duros, de baixos a altos pontos de fusão, excelentes condutores térmicos e elétricos, maleáveis e dúcteis	Todos os elementos metálicos — por exemplo, Cu, Fe, Al, Pt

TABELA 5 - RESUMO DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

TIPO DE INTERAÇÃO	FATORES RESPONSÁVEIS PELA INTERAÇÃO	ENERGIA APROXIMADA (kJ/mol)	EXEMPLO
Íon-dipolo	Carga do íon, magnitude do dipolo	400-600	Na+...H ₂ O
Dipolo-dipolo	Momento dipolar (depende da eletronegatividade e da estrutura molecular)	20-30	HCl...HCl
Ligação de hidrogênio	Ligação X-H muito polar (onde X=F, N,O) e o átomo Y com um par de elétrons isolado. Uma forma extrema de interação dipolo-dipolo.	5-30	H ₂ O...H ₂ O
Dipolo-dipolo induzido	Momento dipolar de uma molécula e polarizabilidade de uma molécula apolar	2-10	H ₂ O....I ₂
Dipolo induzido- dipolo induzido (Forças de London)	Polarizabilidade	0,05-40	I ₂I ₂

EXERCÍCIO

Álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e éter dimetílico (CH_3OCH_3) têm a mesma fórmula molecular e seus momentos dipolares são semelhantes. Entretanto, seus pontos de fusão e ebulição são bastante diferentes:

espécie	Ponto de fusão/ °C	Ponto de ebulição/ °C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-115	78,5
CH_3OCH_3	-141	-25

Com base nas interações intermoleculares existentes explique as diferenças entre os pontos de fusão e de ebulição dessas substâncias.