

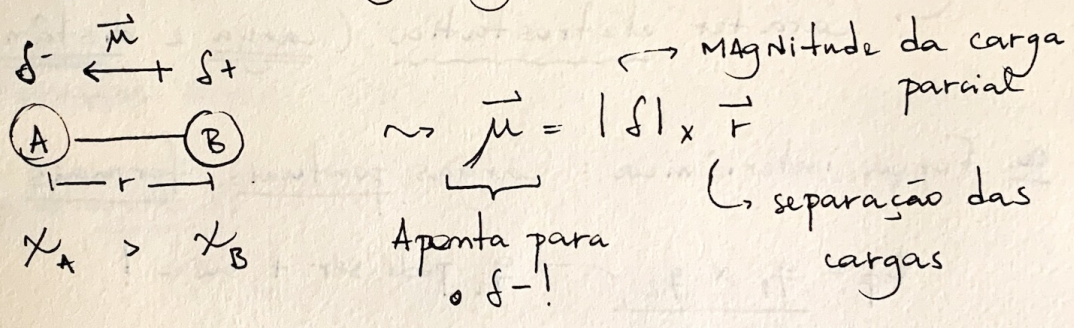
Módulo 2

Módulo 2: Forças intermoleculares (Brice: 3.7 e 3.8)
(Klein: 1.12 e 1.13)

1. Forças de van der Waals

1.01 Momento dipolar ($\vec{\mu}$)

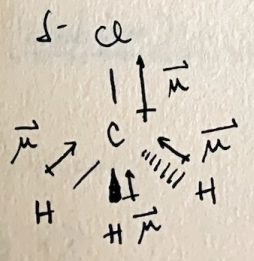
Ligações covalentes possuem cargas parciais (δ^+ e δ^-) e a separação dessas cargas gera um momento dipolar



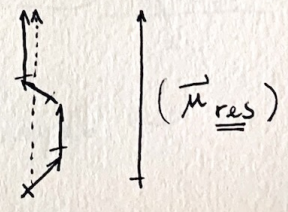
A soma dos momentos dipolares das ligações químicas de uma molécula origina o momento dipolar resultante

($\vec{\mu}_{res}$), que é o momento dipolar MOLECULAR.

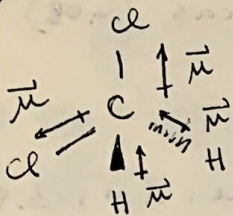
EX.: CH3Cl x CH2Cl2:



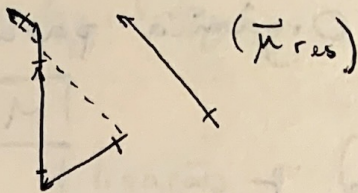
$$\sum_{i=1}^4 \vec{\mu}_i =$$



38



$$\sum_{i=1}^4 \vec{\mu}_i =$$



Pode-se notar que

$$|\vec{\mu}_{res}(\text{CH}_3\text{Cl})| > |\vec{\mu}_{res}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)|$$

Logo, o CH_3Cl é MAIS POLAR que o CH_2Cl_2 .

1.1) Forças intermoleculares e intermoleculares

↳ Caráter eletrostático (carga e distância)

a. Força intermoleculares: Cargas pontuais formais

$$E_p = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \rightarrow q_i \text{ pode ser } + \text{ ou } - !$$

$$\rightarrow \text{dependência: } \underline{\underline{1/r^1}}$$

⇒ Resultado: cargas opostas se atraem fortemente.

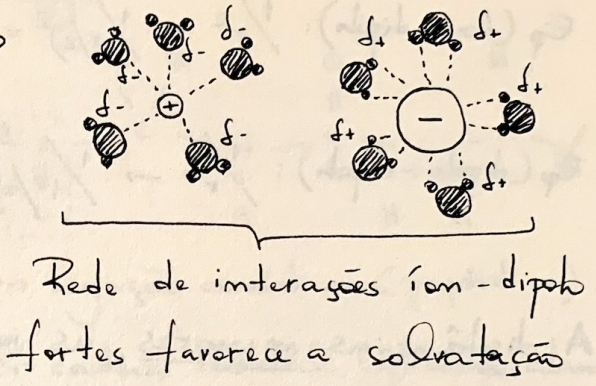
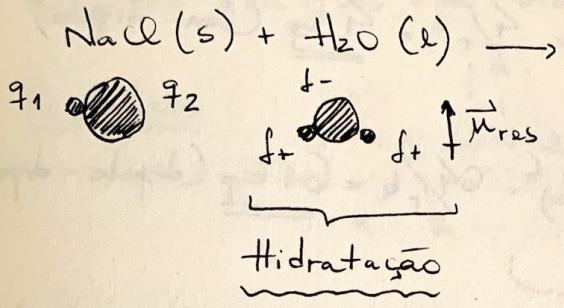
b. Interações íon - dipolo: Carga + dipolo elétrico ($\vec{\mu}$)

$$E_p \propto - \frac{|z| \mu}{r^2} \rightarrow \text{momento dipolar elétrico (módulo)}$$

$$\rightarrow \text{dependência: } \underline{\underline{1/r^2}}$$

Como $|z| > 0$ e $\mu > 0$, E_p sempre será negativa (atrativa e estabilizante).

É o principal fenômeno de interação na SOLVATAÇÃO de sais



→ Forças de van der Waals:

C. Interações dipolo-dipolo: $\mu + \mu$ (forças de Keesom)

$E_p \propto \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \rightarrow$ momentos dipolares moleculares

↳ dependência: $1/r^6$

Interação característica de moléculares polares (dipolo permanente)

Como $\mu_i < q_i$, essas interações são mais fracas que a íon-dipolo, por exemplo.

OBS.: Dependência com a distância:

Íonica:

$E_p \propto 1/r$

Íon-dipolo:

$E_p \propto 1/r^2$

Dipolo-dipolo (van der Waals):

$E_p \propto 1/r^6$

40

Considerando $r \rightarrow r/2$:

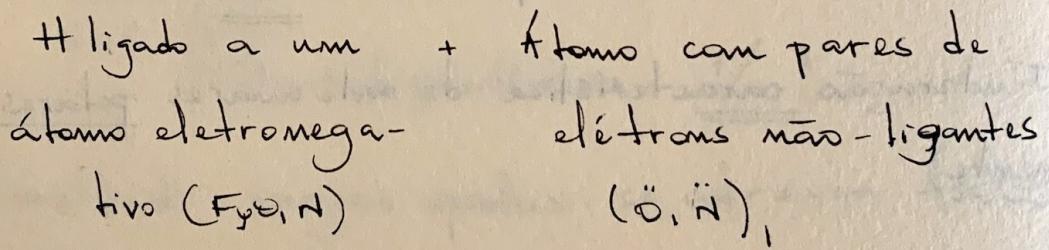
$E_p(\text{iônica}) : 1/r \rightarrow 1/(r/2) = 2/r = \underline{\underline{2 E_p}}$ (iônica)

$E_p(\text{ion-dipolo}) : 1/r^2 \rightarrow 1/(r/2)^2 = 4/r^2 = \underline{\underline{4 E_p}}$ (ion-dipolo)

$E_p(\text{dipolo-dipolo}) : 1/r^6 \rightarrow 1/(r/2)^6 = 64/r^6 = \underline{\underline{64 E_p}}$ (dipolo-dipolo)

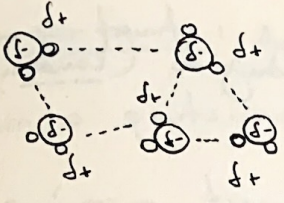
A distâncias menores, as interações de van der Waals ficam mais intensas. Porém, são as que ficam mais fracas com os menores aumentos de distância (expoente)

→ Quando a interação dipolo-dipolo ocorre entre:



Há um caso especial, chamado de ligação de hidrogênio, que ocorre para a H_2O , NH_3 , o HF e outros

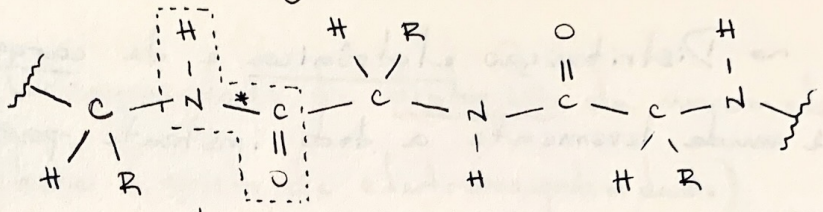
(Ex.: Interação entre moléculas de água)



⇒ Resultado: rede de interações fortes entre as moléculas de água

⇒ Efeitos práticos em biologia:

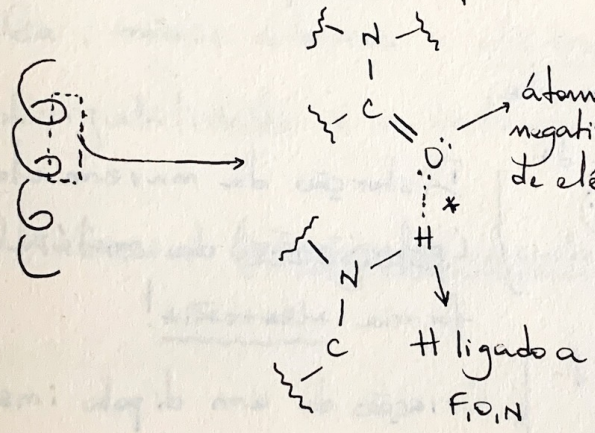
1.1 Peptídeos:



↳ Ligação amídica (peptídica)

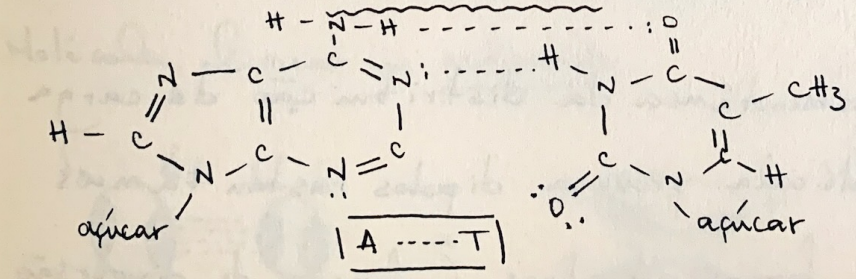
R: cadeia lateral (glicina, alanina)

• Estrutura 3D: Pode adquirir formato de hélice-α:

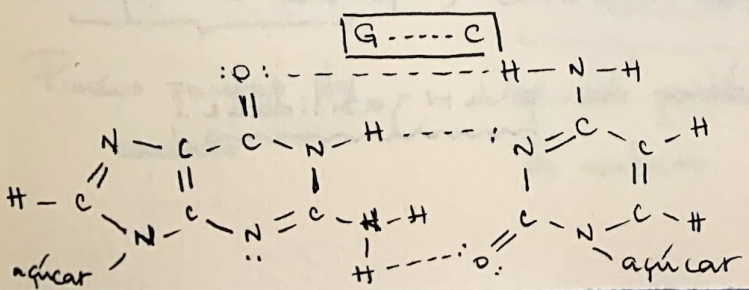


* Ligações de hidrogênio entre os hidrogênios amídicos e os oxigênios carbonílicos estabilizam a hélice.

2.1 DNA e RNA: Pares de base:



Adenina + Timina (2x lig. de H)



Guanina + Citosina (3x lig. de H)

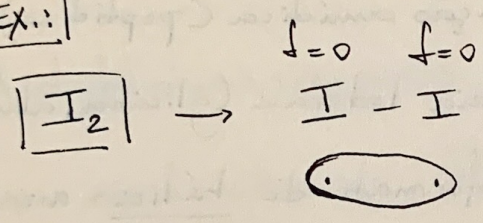
d. Interações dipolo induzido - dipolo induzido (London)

$$E_p \propto - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \rightsquigarrow \alpha = \text{polarizabilidade}$$

\rightsquigarrow dependência: $1/r^6$

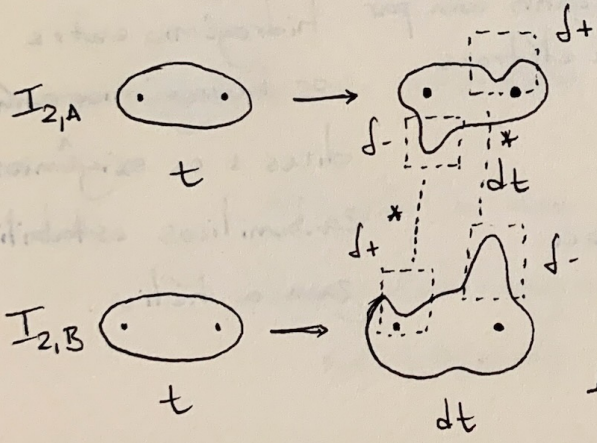
\rightsquigarrow Distribuição eletrônica e de carga não é uniforme e muda levemente a todo instante para TODAS as moléculas

Ex.:



$\chi_I = \chi_I \therefore \Delta \chi = 0!$
 Molécula apolar, na média

Em um dado instante:



} Distorção da nuvem eletrônica (polarização) da molécula de forma ALEATÓRIA!

} Criação de um dipolo instantâneo em uma molécula próxima

• A variação momentânea da distribuição de carga em qualquer molécula provoca dipolos instantâneos que resultam em forças atrativas (forças de dispersão de London) que dependem da polarizabilidade.

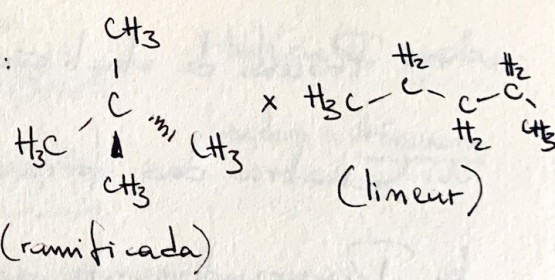
Importante: Age sobre todas as moléculas, mas não tem o protagonismo (preponderância) para todas. É o único tipo de interação para moléculas apolares e gases nobres.

• Polarizabilidade: capacidade de distorção da nuvem eletrônica de um átomo (posto de eletronegatividade).

↳ Átomos GRANDES e com MUITOS ELÉTRONS

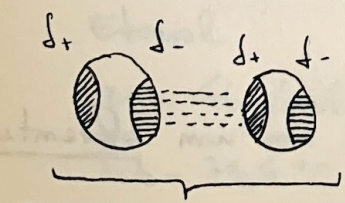
→ Influência da massa: quanto maior a massa da molécula, mais átomos e elétrons ela terá, aumentando a polarizabilidade e a intensidade da força de London.

→ Influência do empacotamento:

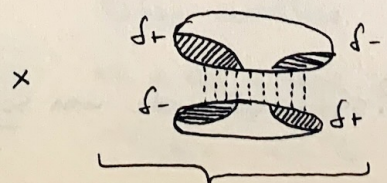


Molécula mais ramificada ~ esfera

Molécula linear ~ esferóide



Poucos pontos de contato



Muitos pontos de contato

Quanto mais ramificado e composto, pior o empacotamento e pior a interação atrativa.

e. Interações dipolo-dipolo induzido (Debye)

$$E_p \propto - \frac{\mu^2 \alpha}{r^6}$$

↗ momento dipolar
 ↘ polarizabilidade
 ↙ dependência: $1/r^6$

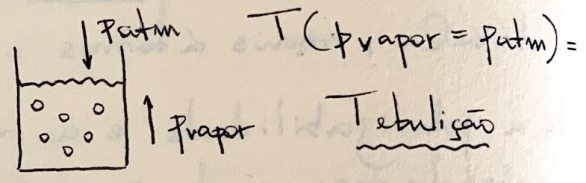
↪ Interação entre molécula apolar e polar

↪ Motivo da solubilidade do CO_2 na H_2O !

↳ ?

Adendo Ebulição e solubilidade:

Ebulição: $P_{vapor} = P_{atm}$



↪ Processo de ebulição de um líquido:

- a. Quebra das forças / interações intermoleculares
- b. Desprendimento para fase gasosa

a. Força das interações!

b. Massa molecular

Solubilidade: Dissolução de um soluto em um solvente

↪ Processo de dissolução:

a. Quebra das interações no sólido, líquido ou gás;

b. Interação soluto - solvente (solvatação)

a. e b. → Interação ANTES x Interação DEPOIS

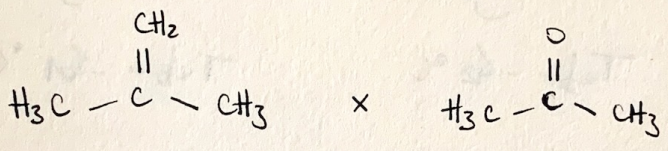
Interações mais fortes e em maior quantidade entre soluto e solvente favorecem a dissolução.

2. Propriedades físico-químicas:

2.1 Ponto (temperatura) de ebulição

↳ Força de interação e massa

ex.:



Molécula apolar:
London

Isobutireno

M ~ 56 g/mol (~)

Teb = -6,9 °C

Acetona

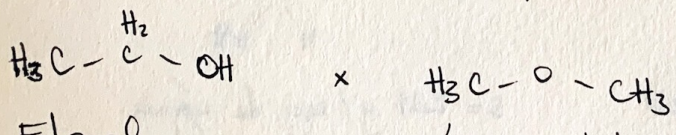
M ~ 58 g/mol

Teb = 56,3 °C

Molécula apolar:
London e Keesom

Interação mais forte

EX.:



Etanol

M ~ 46 g/mol (=)

Teb = 78,4 °C

Éter metílico

M ~ 46 g/mol

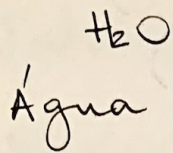
Teb = -23 °C

Molécula polar
|Ep (dipolo - dipolo)|
≪
|Ep (lig. de H)|

Interação mais forte

46

EX.:

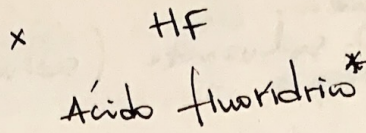


$M \sim 18 \text{ g/mol}$

$T_{eb} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

ΔX alta, faz

3x lig. de H

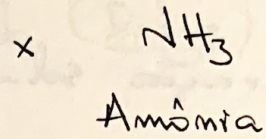


$M \sim 18 \text{ g/mol}$

$T_{eb} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

ΔX mais alta,

faz 2x lig de H



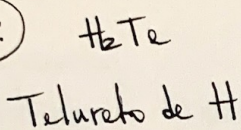
$M \sim 18 \text{ g/mol}$

$T_{eb} = -33 \text{ }^\circ\text{C}$

Menor ΔX , faz

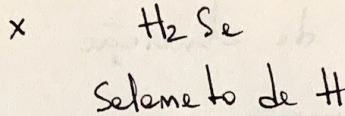
4 lig. de H

EX.:



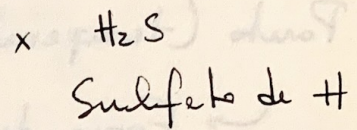
$M \sim 129 \text{ g/mol}$

$T_{eb} = -2 \text{ }^\circ\text{C}$



$M \sim 81 \text{ g/mol}$

$T_{eb} = -42 \text{ }^\circ\text{C}$



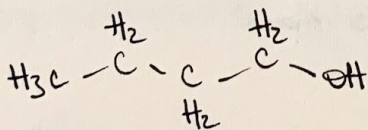
$M \sim 34 \text{ g/mol}$

$T_{eb} = -61 \text{ }^\circ\text{C}$

Interações similares (London e Keesom), mas o aumento da massa aumenta a T_{eb} .

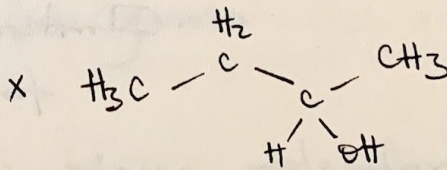
2.2) Solubilidade \Rightarrow Comparação entre interações

EX.:



$s = 79 \text{ g/kg de } H_2O$

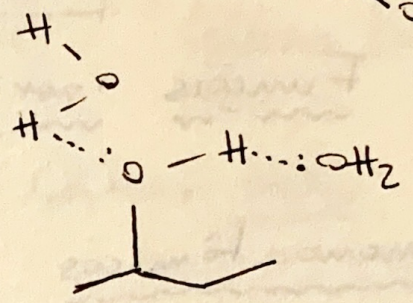
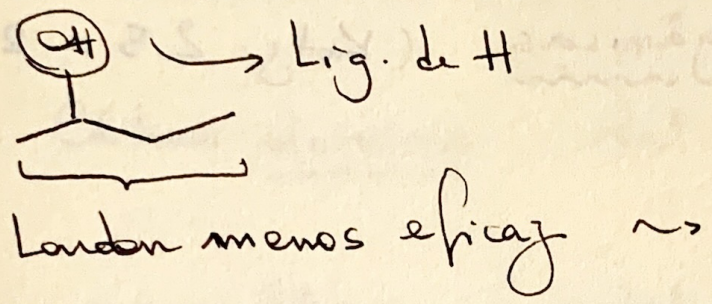
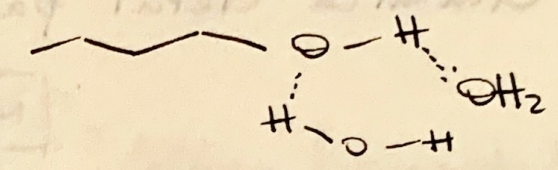
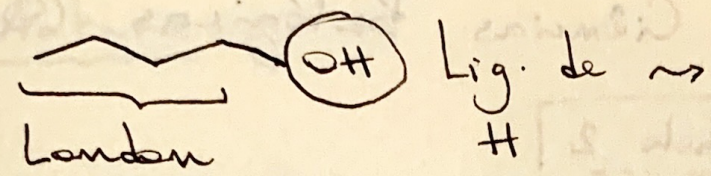
Butan-1-ol



$s = 221 \text{ g/kg de água}$

Butan-2-ol

ANTES:



• Interação por ligação de H depois é a mesma.
 Mas, como a molécula ramificada tem uma interação pior antes, comparativamente, o ganho de estabilização do sistema ramificado é maior.