

# Forças intermoleculares e propriedades físicas de compostos orgânicos

Notas de aula do Módulo 5 da disciplina QUI022 (Química Orgânica), ministrada na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo professor Lucas Raposo Carvalho, no 2º semestre de 2024.

Lucas Raposo Carvalho

Atualizado pela última vez em: 8 de outubro de 2024

## Referências principais

1. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. (2018). Química Orgânica (12ª ed.). LTC;
2. BRUCE, P. Y. Organic Chemistry (8ª ed.). Pearson India.
3. KLEIN, D. Organic Chemistry (4ª ed.). Wiley.

## Conteúdo

<b>Aula 8 (10/09/2024) – Nomenclatura</b>	<b>1</b>
1.1 Forças intermoleculares . . . . .	2
1.2 Propriedades físicas . . . . .	3
1.2.1 Ponto de ebulição . . . . .	3
1.2.2 Solubilidade . . . . .	4

### ❖ Aula 8 (10/09/2024)

As propriedades físicas de compostos orgânicos que será abordada nesse módulo inclui a temperatura de ebulição e a solubilidade. Para a análise dessas propriedades, o entendimento de forças – ou interações – intermoleculares é de suma importância. Sendo assim, o primeiro tópico será dedicado às forças intermoleculares e o segundo ajudará a relacionar tais interações com as propriedades mencionadas.

### 1.1 Forças intermoleculares

Os compostos iônicos são formados pela interação entre dois íons – um cátion e um ânion. Ambas as espécies são mantidas ligadas pela força eletrostática que existe entre elas. Tal força é descrita pela **Equação 1**.

$$E_{p,C} = \frac{K \cdot q_1 \cdot q_2}{r}, \quad (1)$$

onde  $E_{p,C}$  é a energia potencial Coulômbica, em N m ou J, entre duas cargas pontuais,  $q_1$  e  $q_2$ , em C, separadas por uma distância  $r$ , em m.  $K$  é a constante de Coulomb, dada por  $(4\pi\epsilon)^{-1} = 8,987 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$ .

A **Equação 1** mostra que a energia potencial é elevada em distâncias grandes ou pequenas e a magnitude de  $E_p$ , que rege a interação íon-íon, justifica o alto ponto de fusão de sólidos iônicos e a estrutura cristalina ordenadas desses compostos.

Em contrapartida, compostos moleculares são atraídos uns aos outros por forças coletivamente chamadas de forças de van der Waals. Essas forças são comparativamente mais fracas que as ligações químicas entre dois íons, mencionada anteriormente, e que a ligação covalente. Todavia, são importantes para justificar algumas propriedades físicas e alguns comportamentos moleculares observados na natureza.

Quando dois compostos polares – *i.e.*, que possuem um momento dipolo elétrico  $\vec{\mu} \neq 0$  – estão próximos, considera-se que há uma interação intermolecular do tipo **dipolo-dipolo**, dipolo permanente-dipolo permanente ou uma **força de Keesom**. Esse tipo de interação é regida pela **Equação 2**.

$$E_{p,K} \propto -\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6}, \quad (2)$$

onde  $E_{p,K}$  é a energia potencial de Keesom, em J, entre dois momentos dipolo elétricos,  $\mu_1^2$  e  $\mu_2^2$ , em  $\text{C m}^1$ , separadas por uma distância  $r$ , em m.

É possível notar que a interação de Keesom é notoriamente mais fraca que a Coulômbica pois os dipolos elétricos são consideravelmente menos intensos que as carga pontuais. Além disso, a dependência da distância é mais pronunciada; enquanto a energia potencial Coulômbica possui uma dependência com o inverso da distância, a de Keesom é dependente de  $r^{-6}$ . Logo, só é perceptível em distâncias significativamente pequenas.

Quando uma molécula possui um átomo de hidrogênio ligado a um átomo com alta eletronegatividade – *e.g.*, flúor, nitrogênio e oxigênio –, e esse átomo

<sup>1</sup>Há materiais que expressam o momento dipolo elétrico na unidade D. Essa unidade é o Debye e não faz parte do SI. No caso, 1 D é igual a  $10^{-18} \text{ statC cm}$ , onde 1 statC – ou 1 statcoulomb – é igual a  $1 \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ s}^{-1}$ .

pode interagir com um átomo que possua pares de elétrons não-ligantes, há um caso particular da força de Keesom, denominada **ligação de hidrogênio**. Embora possa parecer apenas um caso particular da ligação dipolo-dipolo, a ligação de hidrogênio é substancialmente mais energética – entre  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $38 \text{ kJ mol}^{-1}$  –, embora mais fraca que ligações covalentes.

As ligações de hidrogênio são responsáveis pela água, embora possua massa molar consideravelmente baixa, ser líquida a temperatura ambiente. Também são responsáveis por manter os pares de bases, formadores dos ácidos nucleicos, ligados e são responsáveis por manterem as estruturas secundárias e terciárias de peptídeos e proteínas, essenciais para suas atividades biológicas.

De forma contrastante, duas moléculas apolares também possuem forças atrativas. Tais forças são denominadas **forças de dispersão** ou **forças de London** e manifestam a partir da interação entre dipolos instantâneos. Esses dipolos são formados a partir da flutuação nas densidades eletrônicas de ligações apolares, fazendo com que um dos átomos possua, momentaneamente, uma carga parcial positiva e o outro, uma negativa. A formação desse par de cargas opostas, quando ocorre em larga escala, faz com que compostos apolares sejam atraídos uns aos outros.

Uma particularidade das forças de dispersão envolve a dependência da atração com a área superficial. Essa dependência é uma das manifestações do caráter cumulativo dessa interação, e reflete o ponto de ebulição do pentano ser igual a  $36,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a do neopentano é igual a  $9,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Outro fator de destaque para as forças de London é a *polarizabilidade*, ou seja, a maleabilidade da nuvem eletrônica de um determinado átomo. A polarizabilidade de um átomo está diretamente ligada a facilidade de se criar uma carga parcial nele e, por consequência, o iodo molecular,  $\text{I}_2$ , é um sólido, enquanto o flúor molecular,  $\text{F}_2$ , é um gás nas CATP.

## 1.2 Propriedades físicas

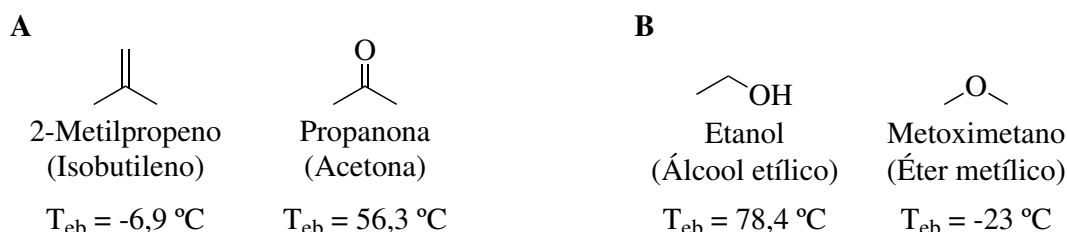
### 1.2.1 Ponto de ebulição

A ebulição de um líquido ocorre quando sua pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica – *i.e.*,  $p_{\text{vapor}} = p_{\text{atm}}$ . Quimicamente, o processo da ebulição envolve duas etapas principais.

1. A quebra das interações intermoleculares entre as moléculas que compõem o líquido; e

2. O desprendimento da molécula para a fase gasosa após adquirir energia cinética suficiente.

Sendo assim, as duas principais variáveis para o ponto de ebulição são as forças intermoleculares e a massa molar do composto. Um exemplo claro de como as duas propriedades se manifestam está explícito na **Figura 1**.



**Figura 1:** Comparação entre as temperaturas de ebulição ( $T_{eb}$ ) do (A) isobutileno e acetona e (B) etanol e éter metílico.

Comparando o isobutileno com a acetona, o hidrocarboneto estabelece apenas interações dispersivas entre si, com uma leve componente dipolo-dipolo. Todavia, as moléculas de acetona interagem entre si devido a interações predominantemente dipolo-dipolo. Como a massa molar de ambos os compostos é similar, a diferença na força da interação é o fator determinante na diferença entre as temperaturas de ebulição.

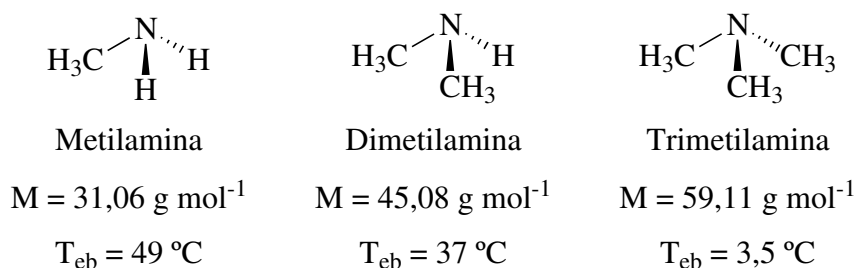
De forma complementar, o exemplo mostrado na **Figura 2** mostra o impacto das interações moleculares mesmo quando a massa molar aumenta significativamente. Embora a massa aumente em *ca.*  $14\text{ g mol}^{-1}$  para cada grupo metil, a temperatura de ebulição cai significativamente devido à perda de ligações de hidrogênio causada pela substituição dos substituintes no aceptor<sup>2</sup>.

Todavia, há casos para os quais a massa molar é, de fato, um fator determinante. Por exemplo, embora as moléculas do decano ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) sejam atraídas entre si somente por forças dispersivas, a temperatura de ebulição da parafina em questão é  $174\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Do mesmo modo, enquanto a temperatura de ebulição do metano ( $\text{CH}_4$ ) é  $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a do etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) é  $-88,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 1.2.2 Solubilidade

A solubilidade é definida pela concentração de um determinado soluto dissolvido em um determinado solvente em equilíbrio com a concentração

<sup>2</sup>É importante ressaltar que as ligações de hidrogênio são estabelecidas entre um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo, denominado **doador de ligação de hidrogênio**, e um átomo com um ou mais de elétrons não-ligantes, denominado **ceptor de ligação de hidrogênio**. De forma mais simplista, o **doador de ligação de hidrogênio** doa o próton para o **ceptor** (SANTOS et al., 2024).



**Figura 2:** Comparação entre as temperaturas de ebulição ( $T_{\text{eb}}$ ) da metilamina, dimetilamina e trimetilamina.

com soluto não-dissolvido em uma temperatura e pressão específica. O processo de dissolução consiste, basicamente, nas etapas de (i) quebra de interações intermoleculares e/ou ligações químicas – no caso de sólidos iônicos – do composto e (ii) interação das moléculas e/ou íons resultantes com as moléculas de solvente, também denominada **solvatação**.

Além disso, o processo de dissolução, assim como qualquer transformação, é regido pela energia de Gibbs,  $\Delta G$ , sendo que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Logo, a dissolução possui aspectos **entálpicos**, ligados ao  $\Delta H$ , e **entrópicos**, ligados ao  $\Delta S$ <sup>3</sup>. Conseqüentemente, o fenômeno envolve alterações na força de ligação e na quantidade de microestados do sistema e ambos os fatores devem ser levados em conta (GIL; PAIVA, 2006).

Um exemplo claro dessa relação complexa é observado na dissolução do cloreto de sódio (NaCl) na água. A variação de entalpia observada para a dissolução varia entre  $\Delta H = 3,32 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $3,88 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ambas para 303,15 K, sendo um processo levemente endotérmico (ARCHER; KIRKLIN, 2001; SANAHUJA; CESARI, 1985; HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015). Ou seja, a quebra das ligações iônicas entre o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Cl}^-$  para formar as interações do tipo íon-dipolo requer que o sistema ganhe energia, pois as primeiras são mais fortes que as segundas. Todavia, sabe-se que a solubilidade do NaCl em água é  $360 \text{ g L}^{-1}$  (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015), ou seja, o fator principal na solubilidade é o entrópico. Essa suposição faz sentido pois a dissolução do NaCl faz com que o sistema passe do estado sólido para o líquido, aumentando significativamente a quantidade de microestados possíveis, produzindo uma variação positiva e grande de entropia.

Uma manifestação do efeito entrópico é mostrada na **Tabela 1**.

A tabela demonstra dois efeitos principais, (i) a diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia carbônica e (ii) o aumento com a introdução de ramificações. Primeiramente, quanto maior a cadeia carbônica do álcool,

<sup>3</sup>Uma discussão mais aprofundada de dissolução e do equilíbrio de solubilidade é abordada por Battino e Letcher (BATTINO; LETCHER, 2001).

**Tabela 1:** Solubilidade,  $s$ , de diferentes álcoois em água, em g por kg de água, à 25 °C (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015).

Álcool	$s$ (g por kg de H <sub>2</sub> O)
Butan-1-ol	79
Butan-2-ol	221
Pentan-1-ol	21,9
Hexan-1-ol	7,0
Heptan-1-ol	1,64
Octan-1-ol	0,460

maior seu ponto de ebulição, o que se deve ao aumento da força das interações dispersivas entre as moléculas do álcool que ocorre nas cadeias alifáticas. Ao entrar em contato com a água, as moléculas do solvente polar devem se dispor em volta da porção apolar, com uma estrutura similar a uma “jaula”, o que provoca um alto ordenamento da água, reduzindo o número de microestados e diminuindo a entropia do sistema. Essa penalidade entrópica faz com que a solubilidade se torne desfavorável, e é um dos enunciados aceitos para a **interação hidrofóbica** (HILLYER; GIBB, 2016; SUN, 2022).

A introdução de ramificações tem uma relação íntima com a interação enunciada anteriormente. Quando duas moléculas de um álcool, por exemplo, interagem, as porções hidrófobas são sobrepostas e empacotadas. Esse empacotamento faz com que a penalidade entrópica seja proporcional à *área superficial* da molécula. Sendo assim, ramificações dificultam o empacotamento das moléculas e, por consequência, a penalidade entrópica da solvatação diminui e a solubilidade aumenta consideravelmente.

## Referências

ARCHER, D. G.; KIRKLIN, D. R. Enthalpies of Solution of Sodium Chloride and Potassium Sulfate in Water. Thermodynamic Properties of the Potassium Sulfate + Water System. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, p. 33–46, 2001. DOI: [10.1021/je010118a](https://doi.org/10.1021/je010118a). Citado na p. 5.

BATTINO, R.; LETCHER, T. M. An Introduction to the Understanding of Solubility. **Journal of Chemical Educations**, v. 78, p. 103, 2001. DOI: [10.1021/ed078p103](https://doi.org/10.1021/ed078p103). Citado na p. 5.

GIL, V. M. S.; PAIVA, J. C. M. Using Computer Simulations To Teach Salt Solubility. The Role of Entropy in Solubility Equilibrium. **Journal of**

**Chemical Education**, v. 83, p. 170–172, 2006. DOI: [10.1021/ed083p170](https://doi.org/10.1021/ed083p170).

Citado na p. 5.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [S.l.]: CRC Press, 2015. ISBN 978-1482208672. Citado nas pp. 5, 6.

HILLYER, M. B.; GIBB, B. C. Molecular Shape and the Hydrophobic Effect. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 67, p. 307–329, 2016. DOI: [10.1146/annurev-physchem-040215-112316](https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112316). Citado na p. 6.

SANAHUJA, A.; CESARI, E. Enthalpy of solution of aqueous sodium chloride at 303.15, 308.15, and 313.15 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 17, p. 823–827, 1985. DOI: [10.1016/0021-9614\(85\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(85)90074-6). Citado na p. 5.

SANTOS, Lucas de Azevedo et al. “Hydridic hydrogen-bond donors” are not hydrogen-bond donors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 146, p. 25701–25709, 2024. DOI: [10.1021/jacs.4c07821](https://doi.org/10.1021/jacs.4c07821). Citado na p. 4.

SUN, Q. The Hydrophobic Effects: Our Current Understanding. **Molecules**, v. 27, p. 7009, 2022. DOI: [10.3390/molecules27207009](https://doi.org/10.3390/molecules27207009). Citado na p. 6.