

Aula 30

Interações Moleculares

Interações Moleculares são interações entre moléculas diferentes (intermoleculares) ou entre grupos funcionais de uma mesma molécula (intramoleculares), que não envolvem ligações químicas. São normalmente reflexo das chamadas forças intermoleculares.

Importância

As interações moleculares explicam, por exemplo, a condensação de gases, as estruturas de sólidos moleculares ou polímeros, e as conformações adotadas por macromoléculas biológicas.

Ideias centrais

- As interações moleculares estão relacionadas com as propriedades elétricas das moléculas que, por sua vez, dependem da natureza dos átomos que as constituem.
- Refletem o modo como a densidade de carga positiva e negativa está distribuída pelas moléculas que estão a interagir
- A variação de densidade de carga entre diferentes zonas de uma dada molécula depende do grau de controlo que os núcleos exercem sobre os eletrões, conduzindo a acumulações de densidade eletrónica em zonas específicas da molécula e permitindo que respondam mais ou menos intensamente à aplicação de campos elétricos.

Interações entre moléculas

As interações entre moléculas são originadas por forças eletrostáticas, geralmente chamadas forças intermoleculares. Estas podem ter carácter atrativo ou repulsivo, dependendo da distância a que as moléculas se encontram. Como se verá adiante são fracas quando comparadas com as ligações químicas covalentes ou iónicas que garantem a integridade das moléculas. Mas são as forças intermoleculares que explicam, por exemplo, a condensação de um gás ou a cristalização de um sólido.

O termo forças intermoleculares é também usado para designar interações entre grupos funcionais da mesma molécula que são responsáveis pelas conformações adotadas por diversos tipos de moléculas, como as proteínas. Nesse caso as interações são intramoleculares, mas de tipo diferente das ligações químicas habituais. pois envolvem grupos que podem estar separados por várias ligações. As forças intermoleculares costumam ser divididas em:

- Interações de Coulomb
- Interações de van der Waals, que são de 4 tipos:
 - Carga pontual – dipolo permanente
 - Dipolo permanente – dipolo permanente
 - Dipolo permanente – dipolo induzido
 - Dipolo induzido – dipolo instantâneo (interações de dispersão)
- Ligações de hidrogénio

Momento dipolar generalidades

- Um **dipolo elétrico** consiste num conjunto de duas cargas separadas por uma distância l .
- Um **dipolo elétrico pontual** é um dipolo elétrico para o qual l é desprezável face à distância ao observador.

Está tão longe do observador que este apenas consegue distinguir um ponto, embora o seu efeito em termos de interação eletrostática corresponda, de facto a um dipolo.

- O **momento dipolar**, μ , é um vetor (Figura 30.1) dirigido da carga negativa para a positiva definido por:

$$\mu = Q \cdot l \quad (30.1)$$

As unidades SI para o momento dipolar são C·m (carga×comprimento). Mas é mais comum exprimir μ na unidade não-SI Debye, D, em homenagem a Peter Debye, um pioneiro no estudo dos momentos dipolares das moléculas:

$$1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \quad (30.2)$$

Para moléculas pequenas, μ é tipicamente da ordem de 1 D (Tabela 30.1).

- Uma molécula diz-se **polar** se tem momento dipolar permanente e **apolar** em caso contrário.

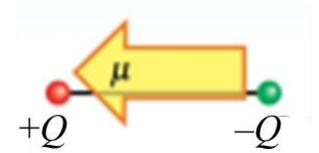


Figura 30.1. Ilustração do vetor momento dipolar.

Tabela 30.1. Momentos dipolares de vários tipos de moléculas.

	μ/D
Ar	0
CCl ₄	0
C ₆ H ₆	0
H ₂	0
H ₂ O	1.85
NH ₃	1.47
HCl	1.08
HBr	0.80
HI	0.42

Momento dipolar de moléculas diatômicas

- Todas as moléculas diatômicas heteronucleares são polares uma vez que a diferença de eletronegatividades entre os dois átomos resulta na existência de cargas parciais diferentes em cada um deles. Nestes casos existe uma relação muito aproximada entre a diferença de eletronegatividades (χ) dos átomos envolvidos e o momento dipolar:

$$\mu/D = \chi_A - \chi_B \quad (30.3)$$

Essa relação está ilustrada para o HCl na Figura 30.2, onde se mostra que o valor estimado com base nas eletronegatividades de H e Cl (0.96 D) é próximo do valor experimental (1.08 D).

- Todas as moléculas diatômicas homonucleares são apolares uma vez que são constituídas por um único tipo de átomos, não havendo, por isso, desenvolvimento de cargas parciais.

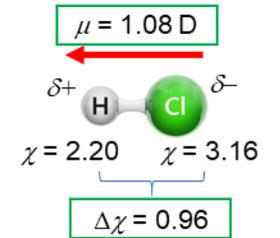


Figura 30.2. Relação entre momento dipolar e eletronegatividade dos átomos constituintes da molécula HCl

Momento dipolar de moléculas poliatômicas

- As moléculas poliatômicas podem ser polares ou apolares dependendo da sua geometria e da natureza dos átomos que as constituem. A simetria molecular é uma característica importante na previsão da polaridade de moléculas poliatômicas.
- Conforme ilustrado na Figura 30.3, moléculas poliatômicas homonucleares como o ozono (O_3) podem ser polares porque a simetria é baixa e os átomos não são equivalentes (um dos oxigênio tem uma carga parcial positiva pois tem que partilhar a sua densidade eletrónica com dois átomos enquanto os dois restantes apenas estabelecem uma ligação química). Por outro lado, o CO_2 é apolar pois embora existam cargas parciais nos três átomos, os dipolos associados às ligações C–O anulam-se.
- O momento dipolar de uma molécula poliatômica pode ser aproximadamente decomposto em contribuições por ligação, que dependem da natureza dos átomos envolvidos e da orientação da ligação no espaço. A contribuição resultante de um par de ligações pode ser calculada através de uma soma vetorial (Figura 30.4) cujo módulo é dado por:

$$\mu_{\text{res}} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta} \quad (30.4)$$

Assim, por exemplo, no caso da água (Figura 30.5) em que os átomos de oxigênio e hidrogênio estão no mesmo plano e $\theta = 104.45^\circ$, o momento dipolar pode ser estimado da seguinte forma

$$\chi_{\text{H}} = 2.20; \chi_{\text{O}} = 3.44$$

$$\mu_{\text{O-H}} = 3.44 - 2.20 = 1.24 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{res}} = \sqrt{1.24^2 + 1.24^2 + 2 \times 1.24 \times 1.24 \cos(104.45)} = 1.52 \text{ D}$$

O valor experimental é 1.8546 D

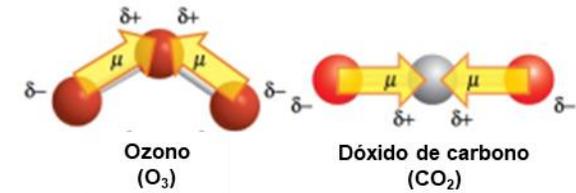


Figura 30.3 Influência da simetria na polaridade de moléculas poliatômicas heteronucleares. O O_3 é polar e o CO_2 é apolar.

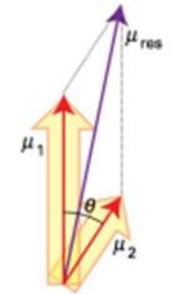


Figura 30.4 Soma vetorial de dipolos associados a duas ligações químicas adjacentes.

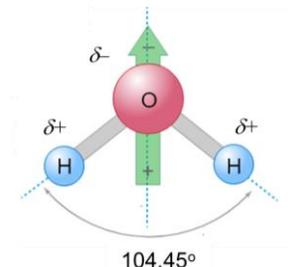


Figura 30.5 Geometria e momento dipolar resultante da molécula da água

- Uma melhor aproximação à estimativa de momentos dipolares em moléculas poliatômicas consiste em considerar as cargas parciais em cada átomo e as respectivas coordenadas de posição na molécula. Como μ é um vetor possui 3 componentes num sistema de eixos cartesianos e o seu modulo é dado por:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (30.5)$$

Para calcular μ é necessário conhecer as componentes μ_x , μ_y e μ_z . Estas podem ser obtidas conforme ilustrado seguidamente para a componente x :

$$\mu_x = \sum_J Q_J x_J \quad (30.6)$$

onde Q_J representa a carga parcial no átomo J , x_J é a coordenada x para o átomo J e o somatório é estendido a todos os átomos da molécula.

O procedimento pode ser ilustrado considerando o caso do grupo amida indicado na Figura 30.6.

$$\begin{aligned} \mu_x &= (+0.18e \times 182 \text{ pm}) + (-0.36e \times 132 \text{ pm}) + (0.45e \times 0 \text{ pm}) + (-0.38e \times -62 \text{ pm}) = 8.8e \cdot \text{pm} \\ &= 8.8 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (10^{-12} \text{ m}) = 1.4 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \equiv +0.42 \text{ D} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_y &= (+0.18e \times -87 \text{ pm}) + (-0.36e \times 0 \text{ pm}) + (0.45e \times 0 \text{ pm}) + (-0.38e \times +107 \text{ pm}) = 56 e \cdot \text{pm} \\ &= -9 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \equiv -2.7 \text{ D} \end{aligned}$$

$$\mu_z = (+0.18e \times 0 \text{ pm}) + (-0.36e \times 0 \text{ pm}) + (0.45e \times 0 \text{ pm}) + (-0.38e \times 0 \text{ pm}) = 0$$

$$\mu = \sqrt{0.42^2 + (-2.7)^2 + 0^2} = 2.7 \text{ D}$$

O momento dipolar do grupo amida corresponde, assim, a um vetor de coordenadas $x = 0.42$, $y = -2.7$, e $z = 0$, e com um comprimento igual a 2.7 unidades. Esse vetor está também ilustrado na Figura 30.6.

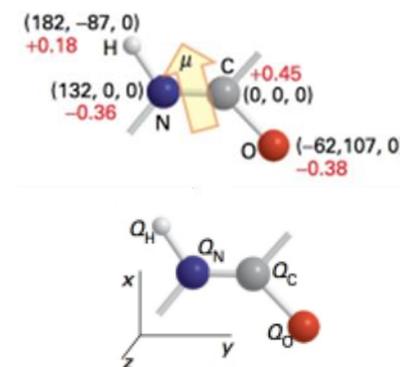


Figura 30.6 Geometria, cargas parciais (vermelho) e coordenadas (preto, pm) dos átomos utilizadas para estimar o momento dipolar de um grupo amida.

Polarizabilidades

- Uma molécula apolar pode adquirir temporariamente um **momento dipolar induzido**, μ^* , como resultado da ação de um campo elétrico gerado por um íão ou molécula polar que se encontre nas proximidades.
- O campo distorce a distribuição eletrónica da molécula originando um dipolo elétrico. Diz-se então que a molécula é **polarizável**.
- A magnitude do dipolo induzido, μ^* , é proporcional à intensidade do campo elétrico, E :

$$\mu^* = \alpha E \quad (30.7)$$

A constante de proporcionalidade, α , é a **polarizabilidade** da molécula. A Tabela 30.2 mostra valores de polarizabilidades para vários tipos de molécula. A tabela inclui ainda polarizabilidades volúmicas, α' , que são mais convenientes de usar em várias situações do que as polarizabilidades. Ambas estão relacionadas por:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0\alpha' \quad (30.8)$$

onde $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ é a permitividade no vazio. Como o nome indica, a polarizabilidade volúmica tem dimensões de volume (m^3 no sistema SI). É comparável em grandeza ao volume da molécula correspondente sendo, por isso, utilizada como medida do volume molecular.

Tabela 30.2. Polarizabilidades de vários tipos de moléculas.

	$\alpha / (10^{-40} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^2)$	$\alpha' / (10^{-30} \text{ m}^3)$
Ar	1.85	1.66
CCl ₄	11.7	10.3
C ₆ H ₆	11.6	10.4
H ₂	0.911	0.819
H ₂ O	1.65	1.48
NH ₃	2.47	2.22
HCl	2.93	2.63
HBr	4.01	3.61
HI	6.06	5.45

A polarizabilidade apresenta as seguintes características:

- Para o mesmo valor do campo E , quanto maior a polarizabilidade da molécula maior a distorção induzida na nuvem eletrónica.
- Se a molécula possui poucos eletrões, como no caso do N_2 , eles estão fortemente controlados pela carga nuclear e é difícil distorcer a nuvem eletrónica, pelo que a polarizabilidade da molécula é baixa (e.g. $\alpha_{N_2} = 1.74$). Se a molécula contém muitos eletrões, em que os das camadas exteriores estão a distâncias significativas do núcleo, como no caso do Br_2 , a polarizabilidade é mais elevada (e.g. $\alpha_{Br_2} = 6.431$)
- A polarizabilidade é tanto mais baixa quanto maior a energia de ionização, I , da molécula: quanto mais fortemente ligados estão os eletrões ao núcleo, mais difícil é distorcer a nuvem eletrónica.
- A polarizabilidade depende da orientação da molécula em relação ao campo, a não ser que a molécula seja tetraédrica, como o CCl_4 , octaédrica, como o SF_6 , ou icosaédrica como o C_{60} .
- Os átomos e as moléculas tetraédricas, octaédricas e icosaédricas possuem polarizabilidades isotrópicas (independentes da orientação).
- Todas as outras moléculas têm polarizabilidades anisotrópicas (dependentes da orientação).

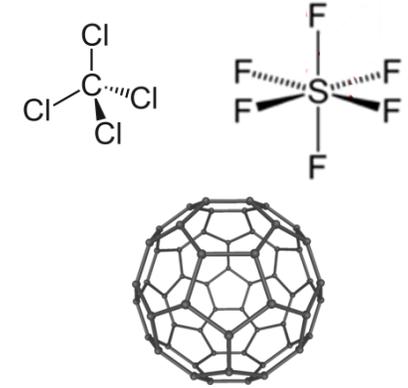


Figura 30.3 Geometria das moléculas CCl_4 (tetraédrica), SF_6 (octaédrica) e C_{60} (icosaédrica)

Problema 10A.1 (p. 429)

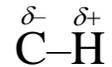
Estime o momento dipolar de um fragmento C–H numa molécula orgânica. Indique qual do átomos possui carga parcial positiva e qual possui carga parcial negativa

As eletronegatividades do carbono e do hidrogénio são:

$$\chi_{\text{C}} = 2.55$$

$$\chi_{\text{H}} = 2.20$$

Logo, a carga parcial negativa estará no átomo de carbono que é mais eletronegativo e a positiva no hidrogénio. O seja o fragmento C–H é do tipo:



Com base nas eletronegatividades acima indicadas e na relação:

$$\mu/\text{D} = \chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$$

pode concluir-se que:

$$\mu/\text{D} = 2.55 - 2.20 = 0.35 \text{ D}$$

Problema 10A.2 (p. 430)

Preveja se a molécula SF₄ é polar

A configuração eletrónica de valência do enxofre é [Ne]3s²3p⁴. Podemos assim admitir que um dos 6 eletrões de valência é promovido a uma orbital 3d para formar 5 orbitais híbridas sp³d. Vimos a propósito da TEV que esta hibridação corresponde nominalmente a uma geometria bipyramidal trigonal, como a indicada na Figura 1a. Porém, o efeito repulsivo do par eletrónico não ligante distorce a geometria fechando o ângulo ∠F–S–F segundo a direção axial, conforme ilustrado na Figura 1b.

É de esperar que os fragmentos S–F sejam polares, pois os átomos S e F têm eletronegatividades muito diferentes. De facto com base nos valores:

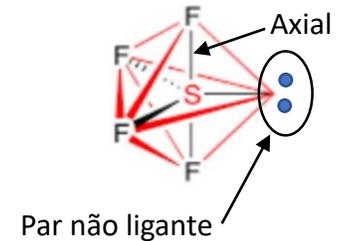
$$\chi_S = 2.58$$

$$\chi_F = 3.98$$

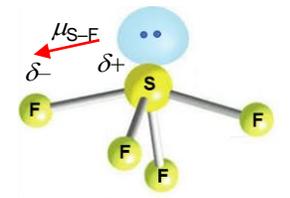
é possível estimar

$$\mu_{S-F} = 3.98 - 2.58 = 1.40 \text{ D}$$

Atendendo à geometria da molécula é possível constatar que os vários μ_{S-F} não se anulam. Assim, é de prever que o SF₄ seja polar.



(a)



(b)

Figura 1. Geometria da molécula SF₄

Problema 10A.3 (p. 430)

O momento dipolar da ligação O-H é $\mu_{\text{OH}} \approx 1.4 \text{ D}$. Estimar o momento dipolar da molécula de H_2O_2 com a conformação não planar representada em (8).

Na conformação ilustrada na Figura 1 as ligações O-H fazem um ângulo de 90° entre elas e um ângulo de 90° com a ligação O-O. Tendo em conta que $\mu_{\text{OH}} \sim 1.4 \text{ D}$, conclui-se da equação:

$$\mu_{\text{res}} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta}$$

que:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{res}} &\approx \sqrt{\mu_{\text{OH}}^2 + \mu_{\text{OH}}^2 + 2\mu_{\text{OH}}\mu_{\text{OH}} \cos(90^\circ)} \\ &\approx \sqrt{2\mu_{\text{OH}}^2} = \sqrt{2}\mu_{\text{OH}} = \sqrt{2} \times 1.4 \\ &= 2.0 \text{ D}\end{aligned}$$

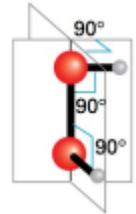


Figura 1. molécula de H_2O_2 numa conformação não planar

Problema 10A.4 (p. 431)

Calcular o momento dipolar do formaldeído (metanal) usando a informação indicada na Figura 1

O cálculo baseia-se nas equações (30.5) e (30.6):

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (30.5)$$

$$\mu_x = \sum_J Q_J x_J \quad \mu_y = \sum_J Q_J y_J \quad \mu_z = \sum_J Q_J z_J \quad (30.6)$$

onde μ_x , μ_y e μ_z são as componentes do momento dipolar segundo os eixos x , y , e z , respectivamente; Q_J representa a carga parcial no átomo J ; e x_J , y_J , e z_J são as coordenadas x , y , e z para o átomo J ; e os somatórios são estendidos a todos os átomos da molécula. Assim:

$$\mu_x = (+0.02e \times -94 \text{ pm}) + (+0.45e \times 0 \text{ pm}) + (-0.38e \times 0 \text{ pm}) + (+0.02e \times 94 \text{ pm}) = 0$$

$$\begin{aligned} \mu_y &= (+0.02e \times -61 \text{ pm}) + (+0.45e \times 0 \text{ pm}) + (-0.38e \times +118 \text{ pm}) + (+0.02e \times +61 \text{ pm}) = -47.3 e \cdot \text{pm} \\ &= -47.3 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (10^{-12} \text{ m}) = 7.6 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \equiv +2.3 \text{ D} \\ &= -9 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \equiv -2.7 \text{ D} \end{aligned}$$

$$\mu_z = (+0.02e \times 0 \text{ pm}) + (+0.45e \times 0 \text{ pm}) + (-0.38e \times 0 \text{ pm}) + (+0.02e \times 0 \text{ pm}) = 0$$

$$\mu = \mu_y = 2.3 \text{ D}$$

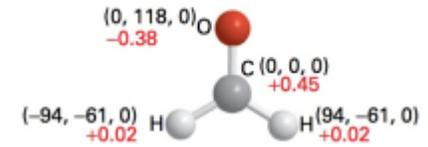


Figura 1. Molécula do do formaldeído com indicação das cargas parciais (vermelho) e coordenadas (preto, pm) dos átomos.

Problema 10A.5 (p. 432)

A polarizabilidade volúmica da água é $\alpha' = 1.48 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Qual o aumento de momento dipolar da molécula induzido por um campo elétrico de intensidade $E = 1.0 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

Para uma molécula de polarizabilidade α o momento dipolar induzido por um campo elétrico de intensidade E é dado por:

$$\mu^* = \alpha E$$

A polarizabilidade α está relacionada com a polarizabilidade volúmica α' através de:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0\alpha'$$

onde $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ é a permitividade no vázio. Pode assim obter-se:

$$\alpha = 4 \times 3.1416 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 1.48 \times 10^{-30} = 1.64 \times 10^{-40} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^2$$

Donde:

$$\mu^* = (1.64 \times 10^{-40}) \times (1.0 \times 10^5) = 1.64 \times 10^{-35} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Note-se que, como $\text{V} \equiv \text{J} \cdot \text{C}^{-1}$: $(\text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^2)(\text{V} \cdot \text{m}^{-1}) = (\cancel{\text{J}^{-1}} \cdot \cancel{\text{C}^2} \cdot \cancel{\text{m}^2})(\cancel{\text{J}} \cdot \cancel{\text{C}^{-1}} \cdot \cancel{\text{m}^{-1}}) = \text{C} \cdot \text{m}$

Tendo em conta que:

$$1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Conclui-se que:

$$\mu^* = 4.9 \times 10^{-6} \text{ D} = 4.9 \text{ } \mu\text{D}$$