

Aula 31-32

**Interações Moleculares
(Parte 2)**

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

Para conseguir relacionar as propriedades das moléculas com as propriedades dos materiais que elas constituem é necessário entender os vários tipos de interações moleculares responsáveis pela formação de agregados moleculares e fases condensadas.

Ideia central

- A coesão dos sistemas moleculares é assegurada por interações atrativas. Mas o colapso desses sistemas num único ponto do espaço é impedido por interações repulsivas.

Tipos de interações entre moléculas

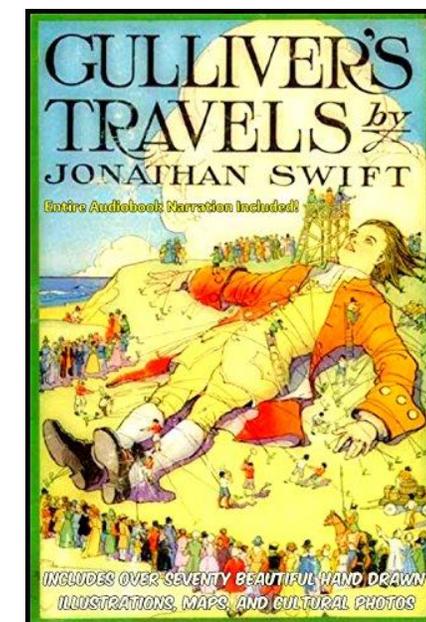
Como vimos, as interações entre moléculas são originadas por forças eletrostáticas e costumam ser divididas nos seguintes tipos:

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

Tabela 31.1. Energias potenciais (V) típicas e dependência da distância para diferentes tipos de interações intermoleculares

Tipo de interação	Dependência da energia potencial (V) da distância intermolecular (r)	$V/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (valores típicos)	Observações
ião-ião (interações de Keesom)	$1/r$	250	Apenas iões
ião-dipolo	$1/r^2$	15	
Dipolo-dipolo (interações de Debye)	$1/r^3$	2	Moléculas polares estacionárias
	$1/r^6$	0.3	Moléculas polares em rotação
Dispersão (interações de London)	$1/r^6$	2	Quaisquer tipos de moléculas ou iões
Ligação de hidrogénio	Exige contacto entre as moléculas	20	Interação do tipo $X-H\cdots Y$

A Tabela 31.1 mostra valores típicos de energia potencial, V , para essas interações e o modo como dependem da distância intermolecular. As interações de van der Waals são uma manifestação do chamado efeito Gulliver. Tal como no livro de Jonathan Swift a cooperação de muitas criaturas liliputeanas permite aprisionar Gulliver, que era um gigante à escala destas, a cooperação de muitas interações fracas pode ter um efeito determinante nas propriedades dos sistemas moleculares.



1. Interações entre cargas (interações de Coulomb ou de Keesom)

Como vimos as moléculas podem ter carga constituindo iões. Também podem ser neutras mas os átomos que as constituem apresentarem cargas parciais.

- Interação entre cargas no vazio

A energia potencial de interação entre duas cargas Q_1 e Q_2 colocadas no vazio a uma distância r é dada por:

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (31.1)$$

onde $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ é a permissividade no vazio.

- Interação entre cargas num meio diferente do vazio

Se outras moléculas ou partes da mesma molécula estiverem interpostas entre Q_1 e Q_2 , a força da interação de Coulomb decresce. Esse efeito é contabilizado substituindo na equação (31.1) ϵ_0 pela permissividade do meio, ϵ :

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (31.2)$$

Quanto maior a permissividade do meio, maior a redução de intensidade da interação.

Em geral, a permissividade é expressa como um múltiplo de permissividade no vazio:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (31.3)$$

onde ϵ_r é uma grandeza adimensional designada permissividade no vazio. O efeito do meio pode ser enorme. Por exemplo, no caso da água $\epsilon_r = 78$ a 298 K, pelo que para uma mesma distância r a energia de interação entre duas cargas é reduzida quase duas ordens de grandeza relativamente ao vazio.

2. Interações carga-dipolo

A energia potencial de interação entre uma carga Q_2 e um dipolo com cargas $(-Q_1, +Q_1)$ pode ser calculada calculando a interação da carga Q_2 com a carga $-Q_1$ e da carga Q_2 com a carga $+Q_1$.

Alinhamento linear

No caso do alinhamento linear ilustrado na Figura 31.1 vem:

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \left(r + \frac{l}{2}\right)} - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \left(r - \frac{l}{2}\right)} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r \left(1 + \frac{l}{2r}\right)} - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r \left(1 - \frac{l}{2r}\right)} \quad (31.4)$$

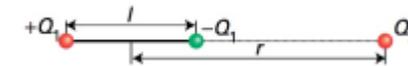


Figura 31.1 Interação de uma carga com um dipolo para um alinhamento linear.

Se a separação, l , entre as cargas do dipolo for muito menor do que a distância, r , do centro do dipolo à carga Q_2 , ou seja, $l/2r \ll 1$, a equação (31.4) pode ser simplificada com base nas aproximações: $1/(1+x) \approx 1-x$ e $1/(1-x) \approx 1+x$ que conduzem a:

$$\frac{1}{1 + \frac{l}{2r}} \approx 1 - \frac{l}{2r} \quad \frac{1}{1 - \frac{l}{2r}} \approx 1 + \frac{l}{2r} \quad (31.5)$$

donde:

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{l}{2r}\right) - \left(1 + \frac{l}{2r}\right) \right] = - \frac{\overbrace{Q_1 \cdot l}^{\mu = Q_1 \cdot l} Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (31.6)$$

Mas atendendo à definição de momento dipolar conclui-se que $\mu = Q_1 \cdot l$, e, portanto:

$$V(r) = - \frac{\mu Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (31.7)$$

Caso geral

Uma análise semelhante para o caso geral ilustrado na Figura 31.2 e que a orientação carga-dipolo pode ser qualquer vem:

$$V(r) = -\frac{\mu Q_2 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (31.8)$$

De equação (31.8) pode concluir-se que:

- Se Q_2 é positiva a energia V mínima corresponderá a $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$)
De facto, quando $\theta = 0$ a carga Q_2 está o mais perto possível do extremo negativo do dipolo e a atração carga(+) - dipolo será máxima.
- A energia potencial é nula quando $\theta = 90^\circ$ ($\cos \theta = 0$)
Neste caso a carga Q_2 está equidistante dos dois extremos do dipolo e os efeitos atrativo e repulsivo cancelam-se.
- A energia potencial de interação carga - dipolo diminui mais rapidamente com a distância ($1/r^2$) do que a energia potencial de interação carga - carga ($1/r$).
Isso acontece porque do ponto de vista da carga as duas cargas do dipolo aparentam coalescer e cancelar-se à medida que r aumenta.

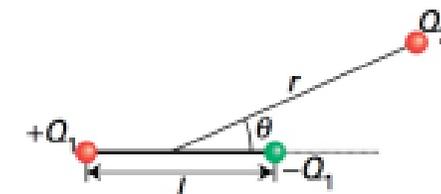


Figura 31.2 Interação de uma carga com um dipolo no de uma orientação geral carga-dipolo

3. Interações dipolo permanente-dipolo permanente

A energia potencial de interação entre dois dipolos orientados conforme ilustrado na Figura 31.3 pode ser obtida por um processo análogo ao discutido para a interação carga – dipolo.

Orientação fixa

No caso de uma orientação fixa pode concluir-se que:

$$V(r) = \frac{\mu_1 \mu_2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{4\pi \epsilon_0 r^3} \quad (31.9)$$

A Figura 31.3 mostra a dependência angular da energia de interação entre dois dipolos permanentes e realça os seguintes aspectos que se podem deduzir da equação (31.8):

- A energia potencial de interação dipolo - dipolo diminui ainda mais rapidamente com a distância ($1/r^3$) do que a energia potencial de interação carga – dipolo ($1/r^2$). Isso acontece porque à medida que se afastam ambos os dipolos notam uma aparente coalescência e cancelamento das cargas do opositor com que estão a interatuar.
- O fator angular permite ter em consideração o modo como cargas iguais ou opostas se aproximam umas das outras dependendo da orientação relativa dos dipolos
- A energia potencia **V é mínima** quando $\theta = 0$ ou 180° (quando $1 - 3\cos^2\theta = -2$), porque nessa conformação as cargas de sinal oposto estão mais próximas do que as cargas de sinal igual.

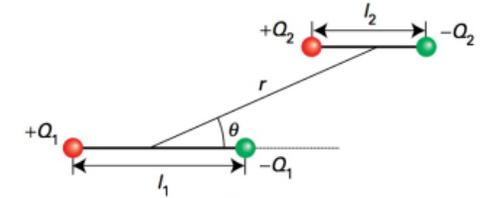


Figura 31.3 Interação dipolo - dipolo

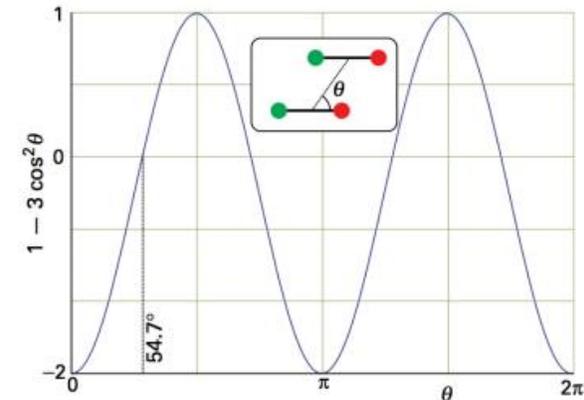


Figura 31.3 dependência angular da energia potencial de interação dipolo - dipolo

- Para algumas orientações a energia potencial V torna-se negativa (interação atrativa) para $\theta < 54.7^\circ$ (o ângulo ao qual $1 - 3\cos^2\theta = 0$), porque abaixo desse valor as cargas de sinal oposto estão mais próximas do que as cargas de sinal igual.
- A energia potencial V torna-se positiva (interação repulsiva) quando $\theta > 54.7^\circ$ (o ângulo ao qual $1 - 3\cos^2\theta = 0$), porque acima desse valor de θ as cargas de sinal igual estão mais próximas do que as cargas de sinal oposto.
- A energia potencial V é nula quando $\theta = 54.7^\circ$ e $\theta = 180 - 54.7 = 125.3^\circ$, porque para esses ângulos as duas atrações e as duas repulsões cancelam-se.

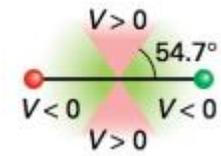


Figura 31.4 Domínios de ângulo θ em que a energia de interação é positiva (vermelho) negativa (verde) ou nula (ângulos 54.7° e 125.3° que definem a fronteira entre zonas verdes e vermelhas)

Estas conclusões estão resumidas na Figura 31.4, que mostra os domínios de ângulo θ em que a energia de interação entre os dipolos é positiva (vermelho) negativa (verde) ou nula (ângulos 54.7° e 125.3° que definem a fronteira entre zonas verdes e vermelhas).

Dipolos permanentes em rotação livre num fluido (gás ou líquido)

Em média, a energia de interação entre duas moléculas polares que rodam livremente num gás ou num líquido é nula porque as atrações e repulsões entre as cargas parciais dos dipolos acabam por se cancelar ao longo do tempo. Mas esse cancelamento não acontece em cada instante e, por isso, as moléculas não rodam de facto livremente. Como resultado, as orientações correspondentes a energias mais baixas são favorecidas marginalmente e a energia de interação entre moléculas polares em rotação não é, efetivamente, nula. A dedução da expressão que traduz essa energia é complicada, mas o resultado é bastante simples:

$$V(r) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad (31.10)$$

onde $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A equação (31.9) permite concluir que:

- A energia potencial V de interação entre dipolos em rotação decresce muito rapidamente com a distância de separação ($1/r^6$).
- V decresce com o aumento de temperatura porque a temperaturas elevadas a agitação térmica sobrepõe-se aos efeitos de orientação múltipla dos dipolos.

4. Interações dipolo permanente-dipolo induzido

Uma molécula polar pode induzir um momento dipolar numa molécula polarizável (polar ou apolar) que se encontre nas proximidades, uma vez que as cargas parciais da primeira criam um campo elétrico que distorce a distribuição de carga na segunda. A energia desta interação dipolo permanente-dipolo induzido é dada por:

$$V(r) = -\frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (31.11)$$

onde μ_1 representa o momento dipolar da molécula polar e α'_2 a polarizabilidade da molécula onde o dipolo induzido é criado.

- O sinal negativo indica que a interação é atrativa

4. Interações de dispersão ou de London (dipolo instantâneo - dipolo instantâneo induzido)

As interações de dispersão ou, interações de London, resultam de dipolos transientes presentes tanto em moléculas polares como apolares, devido a flutuações na distribuição de densidade eletrônica. Este tipo de interações foi, assim, denominado em homenagem ao físico alemão Fritz London que formulou a teoria subjacente.

Numa interação de dispersão, um momento dipolar instantâneo existente numa dada molécula cria um dipole induzido instantâneo numa molécula vizinha e os dois dipolos interatuam atrativamente conduzindo a um abaixamento da energia do sistema. Conforme ilustrado na Figura 31.5, as direções dos dois dipolos instantâneos estão correlacionadas, pois há uma tendência permanente para que o polo positivo de um deles esteja próximo do polo negativo do outro e vice-versa. Assim, partindo da posição de alinhamento (a), uma modificação na orientação de um dos dipolos provoca uma reorientação do outro até se atingir o novo alinhamento (b). A energia potencial associada a interações de dispersão pode ser calculada através da equação:

$$V(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha'_1 \alpha'_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (31.12)$$

onde α'_1 e α'_2 representam as polarizabilidades volúmicas das duas moléculas e, I_1 e I_2 são as respectivas energias de ionização.

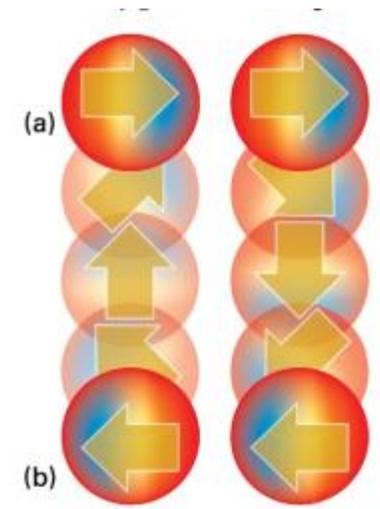


Figura 31.5 Correlação entre a orientação de dipolos instantâneos responsáveis por uma interação de dispersão.

- O sinal negativo indica que a energia de interação V é negativa o que implica que a **interação de dispersão é atrativa**.
- V é proporcional à polarizabilidade, α'_1 , da primeira molécula, porque a criação de um dipolo instantâneo nesta será tanto mais fácil quando menor o controlo que respetivo o núcleo exercer sobre a nuvem eletrónica. Uma polarizabilidade elevada é sinal de grandes flutuações instantâneas de densidade eletrónica local.
- V também é proporcional à polarizabilidade, α'_2 , da segunda molécula, porque a indução de um dipolo nesta será tanto mais fácil quando mais elevada a polarizabilidade.
- V diminui com o aumento das energias de ionização das moléculas envolvidas. Isso acontece porque $\alpha' \propto 1/I$, donde $\alpha'_1\alpha'_2 \propto 1/(I_1I_2)$. Este termo cancela aproximadamente o produto I_1I_2 que figura no numerador da equação (31.10), pelo que $V \propto 1/(I_1+I_2)$.

Diferenças na importância das forças de dispersão explicam diferenças de propriedades físicas. Por exemplo, os pontos de fusão e ebulição do I_2 são mais elevados que os do F_2 , porque as moléculas são ambas apolares mas o iodo é mais polarizável (mais eletrões) que o F_2 e o efeito das forças de dispersão é mais intenso. Tal como esperado, as entalpias dos processos correspondentes são também maiores porque as forças de coesão são maiores no iodo do que no fluor.

5. Ligações de hidrogénio

Uma ligação de hidrogénio é uma interação em que um átomo de hidrogénio está situado entre dois átomos significativamente eletronegativos. É normalmente representada por:



onde o átomo X, a que o hidrogénio está originalmente ligado, é designado por **doador** e o átomo Y, que aceita o hidrogénio, é designado por **aceitador**. As ligações de hidrogénio clássicas envolvem átomos como O, N e F mas, mais recentemente, o conceito tem sido estendido a interações do tipo C–H \cdots Y, consideradas ligações de hidrogénio não clássicas. Ao contrário das outras interações tratadas até agora, a ligação de hidrogénio é mais convenientemente descrita como uma interação de contacto em que o grupo X–H está em contacto direto com o átomo Y.

Modelo eletrostático

A descrição mais elementar de uma ligação de hidrogénio corresponde ao modelo eletrostático representado na Figura 31.6. Neste modelo o hidrogénio possui uma carga parcial positiva, que resulta da sua ligação ao átomo X, que é mais eletronegativo. Essa carga parcial interatua com a carga negativa de um par eletrónico não ligante no átomo aceitador Y, o que corresponde a: $\delta^-X-H^{\delta+}\cdots:Y^{\delta-}$.

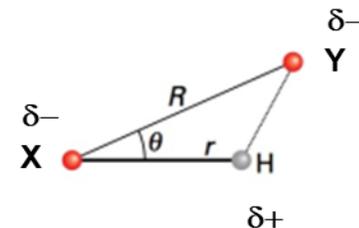


Figura 31.6 Modelo eletrostático da ligação de hidrogénio

Modelo quântico

A teoria das orbitais moleculares oferece uma descrição alternativa, mais em linha com o conceito de ligação deslocalizada e com a ideia de que uma ligação não é necessariamente assegurada por um par eletrónico. Pode assim considerar-se que a ligação de hidrogénio resulta da combinação linear:

$$\psi = c_1\psi_X + c_2\psi_H + c_3\psi_Y \quad (31.13)$$

onde ψ_X representa uma orbital do átomo X, ψ_H é a orbital 1s do hidrogénio e ψ_Y é a orbital ocupada pelo par eletrónico não ligante do átomo Y. Estas três orbitais geram três orbitais moleculares que podem ser ocupadas por quatro eletrões: dois correspondentes à ligação X–H e outros dois correspondentes ao par não ligante do átomo Y.

A Figura 31.7 mostra o diagrama de orbitais moleculares para uma ligação do tipo O–H...O. Dois dos eletrões ocupam uma orbital ligante e os outros dois uma orbital anti-ligante pelo que o efeito resultante é a formação de uma ligação.

Ligações de hidrogénio como as do tipo O–H...O envolvem, normalmente, energias da ordem de 20 kJ·mol⁻¹. Dominam, por isso, muitas vezes as ligações de van der Waals, determinando, por exemplo, o modo como as moléculas se organizam em fases condensadas, como em cristais orgânicos. A Figura 31.7 mostra a influência das ligações de hidrogénio O–H...O no modo como as moléculas da hidroxiacetofenona se organizam no estado cristalino.

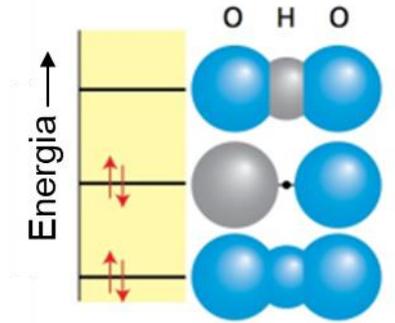


Figura 31.7 Diagrama de orbitais moleculares para uma ligação de hidrogénio do tipo O–H...O.

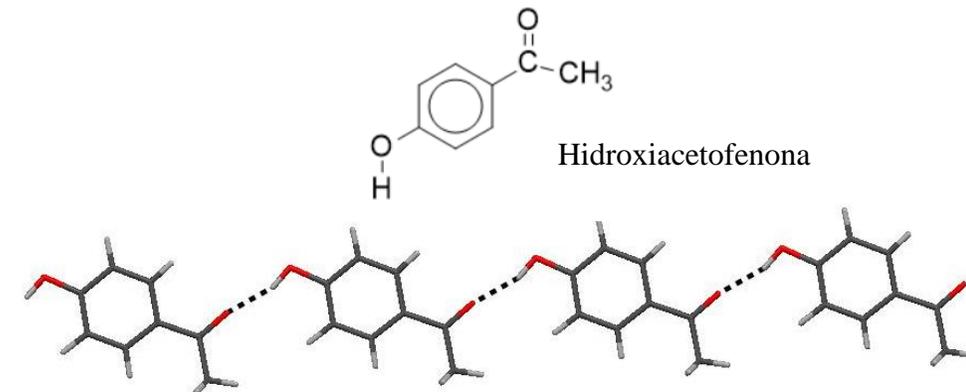


Figura 31.8. Padrão de ligações de hidrogénio O–H...O existente numa das formas cristalinas da hidroxiacetofenona. O grupo OH de uma molécula liga-se sucessivamente ao grupo CO de uma molécula adjacente formando cadeias de moléculas.

6. Modelação da interação total

Em geral, considera-se que a energia de interação total (V_{tot}) entre moléculas é separável numa soma de contribuições coulombica (V_{Coul}), de van der Waals (V_{vdW}) e das ligações de hidrogénio ($V_{\text{lig-H}}$):

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{Coul}} + V_{\text{vdW}} + V_{\text{lig-H}} \quad (31.14)$$

em que cada uma das contribuições pode ser calculada individualmente com base nas equações ou processos atrás descritos. A energia associada às interações de van der Waals pode por sua vez ser calculada com base em nas contribuições de diferentes tipos. Para moléculas que podem rodar, estas compreendem interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e interações de dispersão (dipolo instantâneo-dipolo instantâneo induzido). Todas estas interações atrativas variam com $1/r^6$ pelo que o termo atrativo das interações de van der Waals se pode escrever:

$$V(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (31.15)$$

Os efeitos repulsivos tornam-se importantes a pequenas distâncias. Uma das aproximações para calcular a contribuição de van der Waals repulsiva para a energia de interação corresponde à equação

$$V(r) = +\frac{C}{r^{12}} \quad (31.16)$$

Nesta equação $V(r)$ depende de $1/r^{12}$, o que é consistente com o facto de as repulsões dominarem as atrações a curtas distâncias e diminuírem rapidamente de importância à medida que r aumenta.

Note-se que o sinal negativo na equação (31.3) torna $V(r)$ negativa o que é consistente com uma interação atrativa. O sinal + na equação (31.4) torna $V(r)$ positiva o que é compatível com uma interação repulsiva.

A Figura 31.9 ilustra a forma geral das funções que descrevem a energia potencial de interação de van der Waals e as suas componentes repulsiva e atrativa.

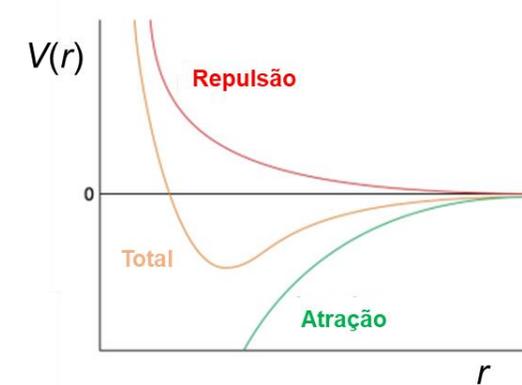


Figura 31.9 Forma geral das funções que descrevem a energia potencial de interação e as suas componentes repulsiva e atrativa.

A soma da interação repulsiva, que depende de $1/r^{12}$, com a interação atrativa, dependente de $1/r^6$ corresponde ao chamado potencial de Lennard-Jones, que é normalmente escrito na forma:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\overbrace{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}}^{\text{Repulsão}} - \overbrace{\left(\frac{r_0}{r}\right)^6}^{\text{Atração}} \right] \quad (31.17)$$

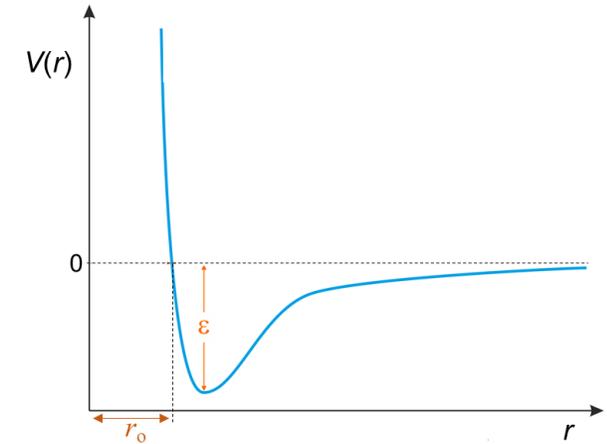


Figura 31.10 Potencial de Lennard-Jones ilustrando o significado dos parâmetros ε e r_0 .

Conforme ilustrado na Figura 31.10 Esta função tem dois parâmetros: a profundidade do fosso de potencial, ε , e a distância r_0 para a qual $V(r) = 0$. Valores de ε e r_0 para vários gases puros estão indicados na Tabela 31.2.

- A Tabela 31.2 mostra que, tal como seria de esperar o valor de r_0 aumenta com o tamanho da molécula (e.g. maior para Xe do que para Ar).
- O valor de ε aumenta quando se desce num grupo refletindo o aumento da força de interação associado ao correspondente aumento de polarizabilidade resultante de um aumento do número de electrões dos átomos.

Tabela 31.2. Parâmetros do potencial de Lennard-Jones para diferentes gases

	$\varepsilon/(\text{kJ mol}^{-1})$	r_0/pm
Ar	128	342
Br ₂	536	427
C ₆ H ₆	454	527
Cl ₂	368	412
H ₂	34	297
He	11	258
Xe	236	406

Problema 10B.1 (p. 434)

Calcule a energia potencial de interação entre as cargas parciais existentes num átomo de azoto, $\delta_{\text{N}} = -0.36e$, e num átomo de carbono, $\delta_{\text{C}} = +0.45e$, de um grupo amida, separadas por 3 nm se o grupo amida se encontrar:

(a) No vazio.

(b) Em água

Exprima o resultado em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(a) No vazio: $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\cdot\text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$V(r) = \frac{(-0.36 \times 1.602 \times 10^{-9})(0.45 \times 1.602 \times 10^{-9})}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 3 \times 10^{-9}} = -1.2 \times 10^{-20} \text{ J} = -12 \text{ zJ}$$

$$\equiv (-1.2 \times 10^{-20})(6.022 \times 10^{23}) = -7.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(b) Em água $\epsilon_r = 78$; $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 = 78 \times 8.854 \times 10^{-12} = 6.906 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1}\cdot\text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$.

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

$$V(r) = \frac{(-0.36 \times 1.602 \times 10^{-9})(0.45 \times 1.602 \times 10^{-9})}{4\pi \times 6.906 \times 10^{-10} \times 3 \times 10^{-9}} = -1.54 \times 10^{-22} \text{ J}$$

$$\equiv (-1.54 \times 10^{-22}) \times (6.022 \times 10^{23}) = -0.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Problema 10B.2 (p. 435)

Considere a interação entre um íon Li^+ e o dipolo da água ($\mu = 1.85 \text{ D}$) na configuração ilustrada na Figura 1. Admitindo que ambos estão separados por 300 pm , calcular a energia potencial molar de interação necessária para inverter a orientação do momento dipolar da molécula de água. Exprima o resultado em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A energia de interação entre o Li^+ e a água é do tipo carga-dipolo. Como tal é dada pela equação (31.9):

$$V(r) = -\frac{\mu Q_2 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

onde θ é o ângulo definido pela carga e o dipolo (Figura 1). Se a carga e o dipolo são colineares $\theta = 0^\circ$ ou $\theta = 180^\circ$. A orientação com menor energia corresponde a $\theta = 0^\circ$ (Figura 1b), uma vez que, nesse caso, o polo negativo do dipolo da água está mais próximo do Li^+ . Assim, a energia necessária para reverter o dipolo, isto é, para ir de $\theta = 0^\circ$ ($\cos \theta = +1$) a $\theta = 180^\circ$ ($\cos \theta = -1$) será:

$$\begin{aligned} V(r, \theta = 180^\circ) - V(r, \theta = 0^\circ) &= -\frac{\mu Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} [(-1) - (+1)] \\ &= 2 \frac{(1.85 \times 3.36 \times 10^{-30}) \times (1.602 \times 10^{-19})}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12}) \times (300 \times 10^{-12})} = 1.97 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

o que é equivalente a $119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

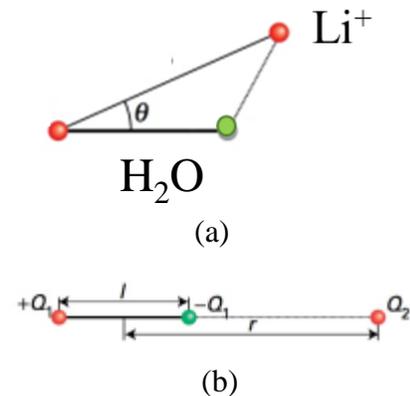


Figura 1 Interação de um íon Li^+ com o dipolo da água para um alinhamento (a) geral e (b) linear.

Problema 10B.3 (p. 436)

Calcule a energia potencial de interação entre os dipolos de um grupo amida ($\mu = 2.7 \text{ D}$) e da molécula de água ($\mu = 1.85 \text{ D}$) colocados à distância $r = 3.5 \text{ nm}$ num meio de permissividade relativa $\epsilon_r = 3.5$, fazendo um ângulo $\theta = 90^\circ$. Exprima o resultado em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No caso da interação entre dois dipolos permanentes com orientação fixa tem-se que:

$$V(r) = \frac{\mu_1 \mu_2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

Logo:

$$V(r) = \frac{(2.7 \times 3.36 \times 10^{-30}) \times (1.85 \times 3.36 \times 10^{-30}) \times (1 - 3 \cos^2 90)}{4\pi \times (3.5 \times 8.854 \times 10^{-12}) \times (3.5 \times 10^{-9})^3} = -3.3 \times 10^{-24} \text{ J}$$

o que é equivalente a $-2.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Problema 10B.4 (p. 437)

Suponha uma molécula de água ($\mu = 1.85$ D) a rodar à distância $r = 1.0$ nm de um grupo amida ($\mu = 2.7$ D). Calcule a energia média de interação entre os dipolos das duas espécies, a 25°C . Exprima o resultado em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No caso da interação entre dois dipolos em rotação tem-se que:

$$V(r) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad (31.10)$$

onde $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Logo:

$$V(r) = \frac{2 \times (2.7 \times 3.36 \times 10^{-30})^2 \times (1.85 \times 3.36 \times 10^{-30})^2}{3 \times [4\pi \times (8.854 \times 10^{-12})]^2 \times (1.381 \times 10^{-23}) \times (298) \times (1.0 \times 10^{-9})^6} = -4.0 \times 10^{-23} \text{ J}$$

o que é equivalente a $-24 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. A energia é negativa porque a rotação não é completamente livre, uma vez que as interações atrativas dominam as repulsivas.

Problema 10B.5 (p. 438)

Estime a energia da interação de London entre dois átomos de argon separados por uma distância $r = 1.0$ nm. Exprima o resultado em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Admita que para o argon a polarizabilidade volúmica (α') e a energia de ionização (I) são, respetivamente: $\alpha' = 1.66 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ e $I = 15.579 \text{ eV}$.

A energia de interação de London é dada pela equação (31.12):

$$V(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha'_1 \alpha'_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

onde α'_1 e α'_2 representam as polarizabilidades volúmicas das duas moléculas e, I_1 e I_2 são as respetivas energias de ionização. Neste caso $\alpha'_1 = \alpha'_2 = 1.66 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ e $I_1 = I_2 = 15.579 \text{ eV} = 1503 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Logo:

$$V(r) = -\frac{3 (1.66 \times 10^{-30})^2 \times (1503 \times 10^3)^2}{2 (1.0 \times 10^{-9})^6 \times (2 \times 1503 \times 10^3)} = -3.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Problema 10B.6 (p. 439)

A ligação de hidrogénio do tipo $O_A-H\cdots O_B$ pode ser encarada como uma interação eletrostática composta por dois termos: (i) interação atrativa entre as cargas parciais δH e δO_B e (ii) interação repulsiva entre as cargas parciais δO_A e δO_B . Com base neste modelo eletrostático, construa um gráfico ilustrando a variação da energia molar (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de uma ligação de hidrogénio do tipo $\text{OH}\cdots\text{O}$ com o ângulo OOH , designado por θ na Figura 1. Admita que as cargas parciais nos átomos de oxigénio e hidrogénio são $\delta O_A = -0.60e$ C, $\delta O_B = -0.54e$ C, e $\delta H = +0.43e$ C, e que as distâncias $\text{O}-\text{H}$ e $\text{O}\cdots\text{O}$ são, respetivamente, $r_1 = 99.3$ pm e $r_2 = 267$ pm.

A energia de interação entre duas cargas Q_1 e Q_2 , em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, é dada por:

$$V(r) = 0.001 \times N_A \times \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

onde $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^{-1}$ e $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Assim, tendo em conta que $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, vem para a interação $O_A\cdots O_B$:

$$V(r_2) = 0.001 \times N_A \times \frac{(-0.60e) \times (-0.54e)}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

$$V(r_2) = 0.001 \times (6.022 \times 10^{23}) \times \frac{(-0.60 \times 1.602 \times 10^{-19}) \times (-0.54 \times 1.602 \times 10^{-19})}{4 \times 3.1416 \times (8.854 \times 10^{-12}) \times (267 \times 10^{-12})} = 168.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

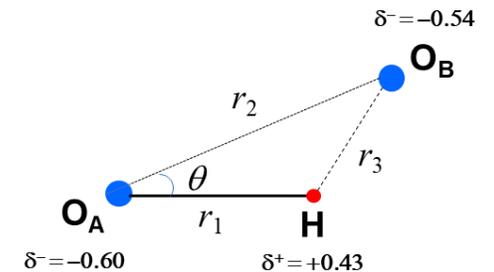


Figura 1 Modelo eletrostático de uma ligação de hidrogénio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$

No caso da interação interação $O_B \cdots H$:

$$V(r_3) = 0.001 \times N_A \times \frac{(+0.43e) \times (-0.54e)}{4\pi\epsilon_0 r_3}$$

Atendendo ao teorema dos cosenos tem-se que:

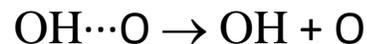
$$r_3 = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta}$$

Consequentemente:

$$V(r_3) = \frac{0.001 \times (6.022 \times 10^{23}) \times (0.43 \times 1.602 \times 10^{-19}) \times (-0.54 \times 1.602 \times 10^{-19})}{4 \times 3.1416 \times (8.854 \times 10^{-12}) \times \sqrt{(99.3 \times 10^{-12})^2 \times (267 \times 10^{-12})^2 - 2 \times (99.3 \times 10^{-12}) \times (267 \times 10^{-12}) \times \cos \theta}}$$

A Tabela 1 mostra os valores de $V(\theta) = V(r_2) + V(r_3)$ obtidos para diferentes ângulos θ . A representação gráfica correspondente está ilustrada na Figura 2.

A energia da ligação $D(OH \cdots O)$ corresponde ao simétrico dos valores de $V(\theta)$, pois é definida como a energia necessária para quebrar a ligação de acordo com processo:



Conclui-se que $D(OH \cdots O)$ é máxima quando $\theta = 0^\circ$, uma vez que os três átomos estão alinhados e a carga positiva do H no grupo doador OH, está próxima da carga negativa do oxigénio aceitador. A energia de ligação é mínima para $\theta = 180^\circ$, quando os dois oxigénios estão lado a lado e a interação resultante é repulsiva ($V > 0$). A formação da ligação só é favorável para ângulos na gama $-30^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, onde a interação resultante é atrativa ($V < 0$). O valor máximo encontrado para $D(OH \cdots O) = 23.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($V = -23.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é típico dos observados experimentalmente para ligações do tipo $OH \cdots O$.

Tabela 1. Energia potencial da interação OH...O em função do ângulo de ligação θ .

θ	$\cos \theta$	r_3/m	$V(r_3)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$V(\theta)=V(r_2)+V(r_3)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
-180	-1.00	3.663E-10	-88.1	80.5
-170	-0.98	3.648E-10	-88.4	80.2
-160	-0.94	3.619E-10	-89.1	79.5
-150	-0.87	3.568E-10	-90.4	78.2
-140	-0.77	3.493E-10	-92.3	76.3
-130	-0.64	3.392E-10	-95.1	73.5
-120	-0.50	3.281E-10	-98.3	70.3
-110	-0.34	3.149E-10	-102.4	66.2
-100	-0.17	3.003E-10	-107.4	61.2
-90	0.00	2.849E-10	-113.2	55.4
-80	0.17	2.686E-10	-120.1	48.5
-70	0.34	2.512E-10	-128.4	40.2
-60	0.50	2.337E-10	-138	30.6
-50	0.64	2.173E-10	-148.4	20.2
-40	0.77	2.008E-10	-160.6	8.0
-30	0.87	1.871E-10	-172.4	-3.8
-20	0.94	1.769E-10	-182.3	-13.7
-10	0.98	1.708E-10	-188.8	-20.2
0	1.00	1.677E-10	-192.3	-23.7
10	0.98	1.708E-10	-188.8	-20.2
20	0.94	1.769E-10	-182.3	-13.7
30	0.87	1.871E-10	-172.4	-3.8
40	0.77	2.008E-10	-160.6	8.0
50	0.64	2.173E-10	-148.4	20.2
60	0.50	2.337E-10	-138	30.6
70	0.34	2.512E-10	-128.4	40.2
80	0.17	2.686E-10	-120.1	48.5
90	0.00	2.849E-10	-113.2	55.4
100	-0.17	3.003E-10	-107.4	61.2
110	-0.34	3.149E-10	-102.4	66.2
120	-0.50	3.281E-10	-98.3	70.3
130	-0.64	3.392E-10	-95.1	73.5
140	-0.77	3.493E-10	-92.3	76.3
150	-0.87	3.568E-10	-90.4	78.2
160	-0.94	3.619E-10	-89.1	79.5
170	-0.98	3.648E-10	-88.4	80.2
180	-1.00	3.663E-10	-88.1	80.5

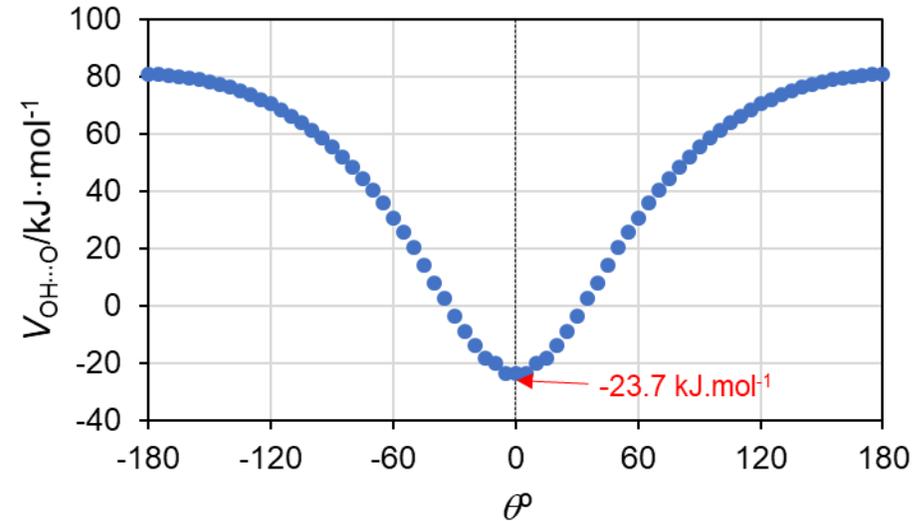


Figura 1. Energia potencial da interação OH...O em função do ângulo de ligação θ .