

Forças Intermoleculares

- Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity, 4^a ed., HarperCollins College Publishers, 1993. Cap. 8, pgs. 290-317
- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. Chemistry of the elements, Pergamon Press, 1984. Cap. 14.2.2, pgs. 726-735

Diagrama de fases

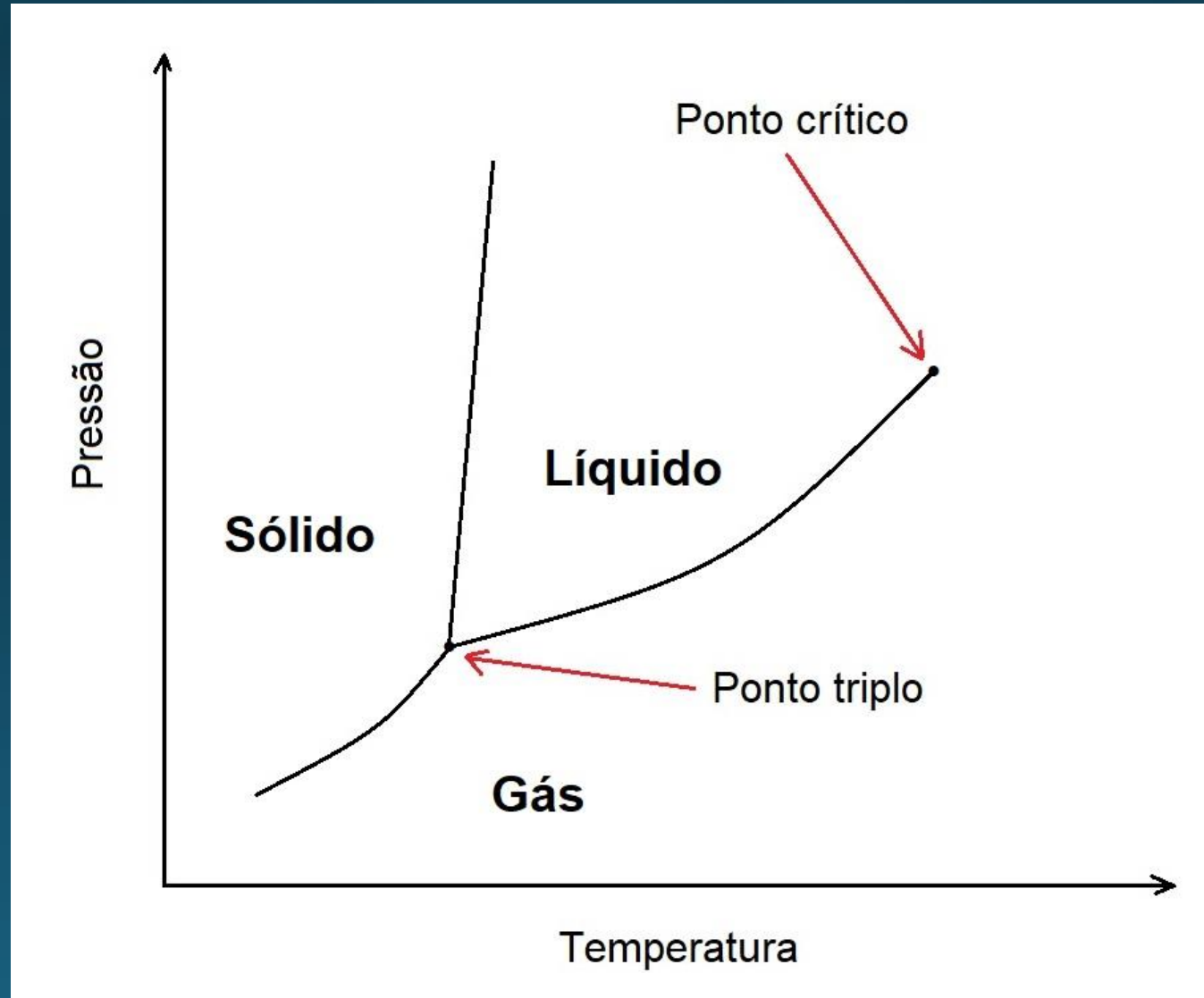
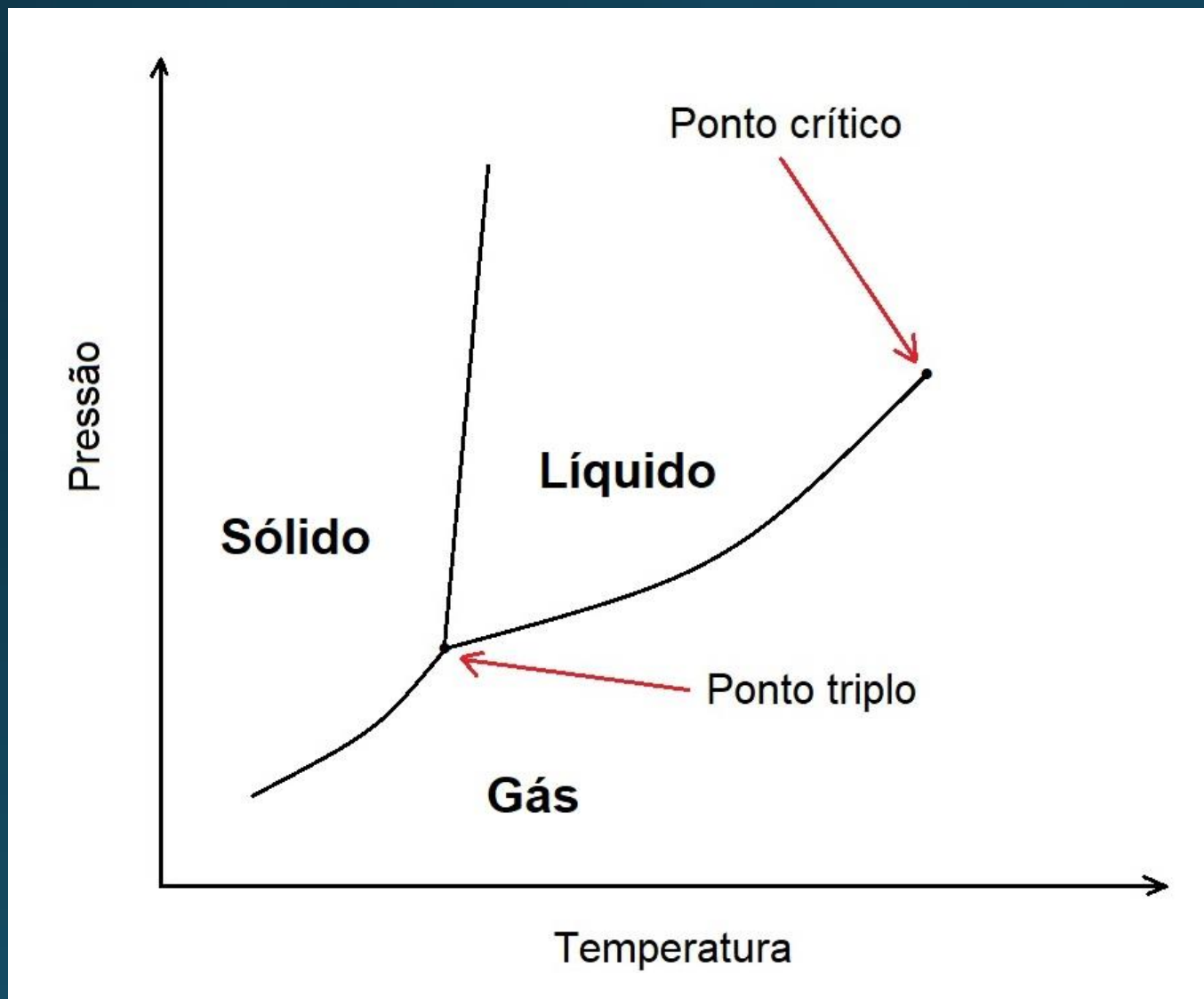


Diagrama de fases



Ponto triplo

atm °C

CO₂ 5,2 -57

H₂O 0,006 0,01

O₂ 0,0015 -219

I₂ 0,12 113,5

Ponto crítico

atm °C

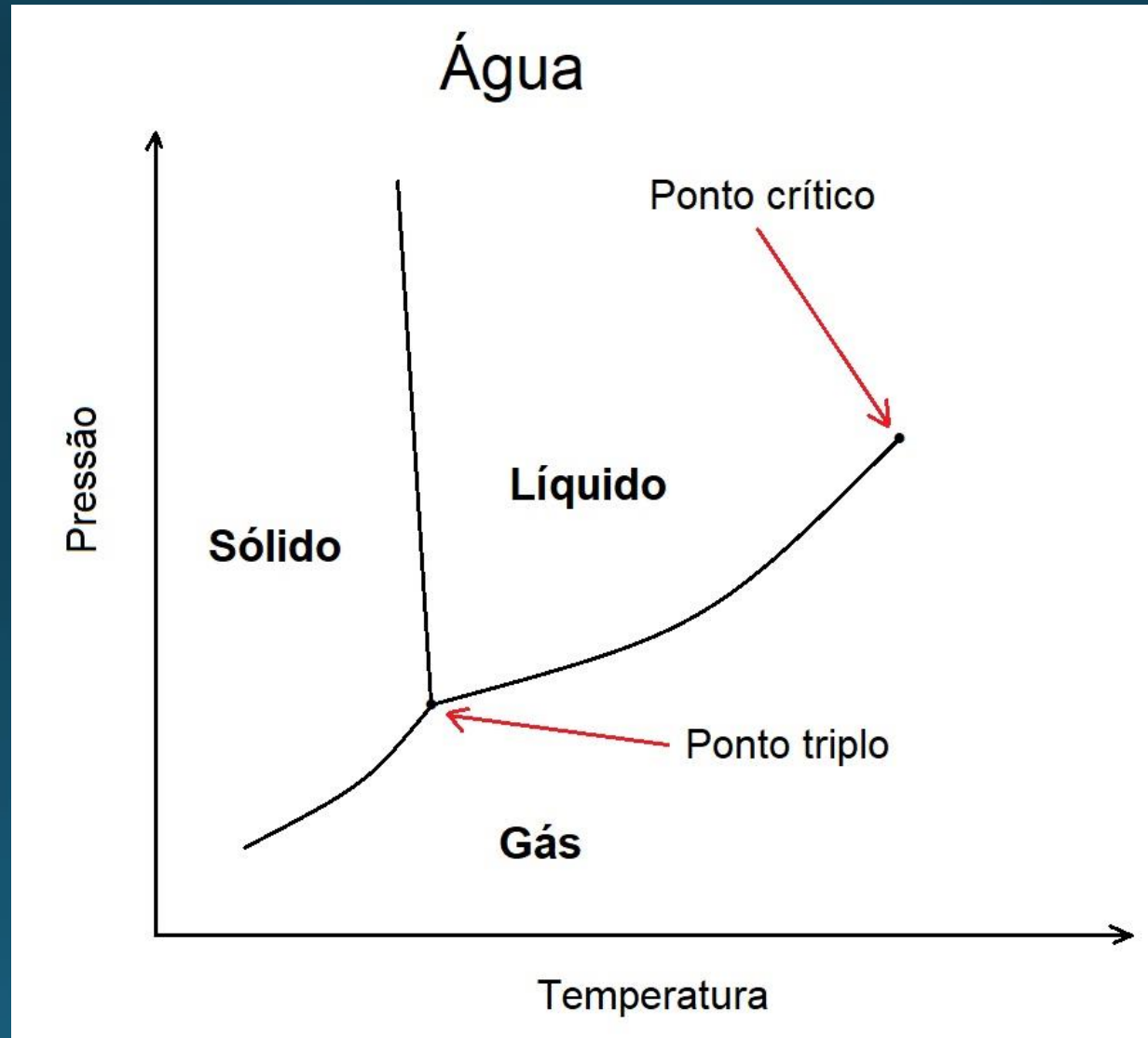
CO₂ 72,9 31

H₂O 218,3 374,1

O₂ 50,1 -118,4

I₂ 116 512

Diagrama de fases



Clatratos

São poliedros formados por moléculas de água, interligadas, que aprisionam outras moléculas.

A célula unitária pode conter 12, 46, 136, etc. moléculas de água.

Clatrato com 12 moléculas de água (Fig. 14.14 Greenwood).

- É um arranjo cúbico com 4 H₂O em cada face, totalizando 24 H₂O
- Existe uma cavidade octaédrica no centro do cubo e 8 cavidades octaédricas em cada vértice
- As cavidades nos vértices contam 1/8 para cada célula unitária.
- Cada célula unitária tem um total de $(8 \times 1/8) + 1 = 2$ cavidades
- Como todas as molécula de água estão situadas nas faces do cubo, pode-se considerar que somente meia molécula está dentro da célula unitária, ou seja, $24/2 = 12$ moléculas de água por célula unitária.
- Temos então a fórmula 2G·12H₂O ou G·6H₂O para os clatratos com essa estrutura.
- Exemplo: H[PF₆]·6H₂O ou 2(H[PF₆])·12H₂O

Clatrato com 46 moléculas de água (Gelo I_h).

- Tem 6 cavidades grandes e 2 pequenas.
- Se todas as 8 cavidades estiverem ocupadas, teremos
$$8G \cdot 46H_2O \text{ ou } G \cdot 5,75H_2O \text{ ou } G \cdot 5(3/4)H_2O$$
- Exemplos (clatratos de alta pressão): $G = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{S}$
- Se estiverem ocupadas apenas as 6 cavidades maiores, teremos
$$6G \cdot 46H_2O \text{ ou } G \cdot 7,666H_2O \text{ ou } G \cdot 7(2/3)H_2O$$
- Exemplo: $\text{Cl}_2 \cdot 7,25H_2O$ ou $\text{Cl}_2 \cdot 7(1/4)H_2O$, indicando que até 20% da cavidades menores estão também ocupadas.
- Este clatrato foi descoberto por Humphry Davy e estudado por Michael Faraday.

Clatrato com 136 moléculas de água.

- Tem 8 cavidades grandes e 16 pequenas.
- Se todas as 8 cavidades grandes estiverem ocupadas, teremos
 $8G \cdot 136H_2O$ ou $G \cdot 17H_2O$
- Exemplos: $G = CHCl_3, CHI_3$
- Há casos em que as 8 cavidades grandes e as 16 pequenas estão ocupadas com moléculas de tamanhos diferentes.
- Exemplos:



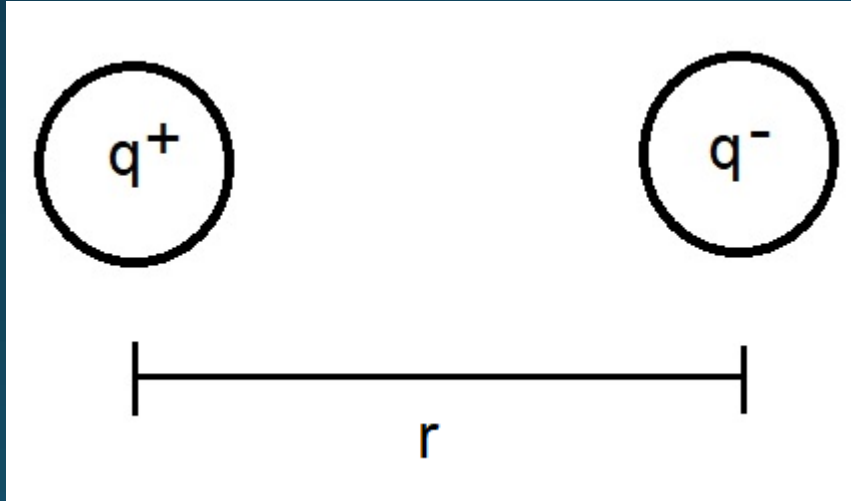
Forças Intermoleculares

São 5 tipos de forças intermoleculares.

São chamadas conjuntamente de Forças de van der Waals

- íon – dipolo permanente
- dipolo permanente – dipolo permanente
- íon – dipolo induzido
- dipolo permanente – dipolo induzido
- dipolo induzido – dipolo induzido (Força de dispersão de London)

Momento de dipolo

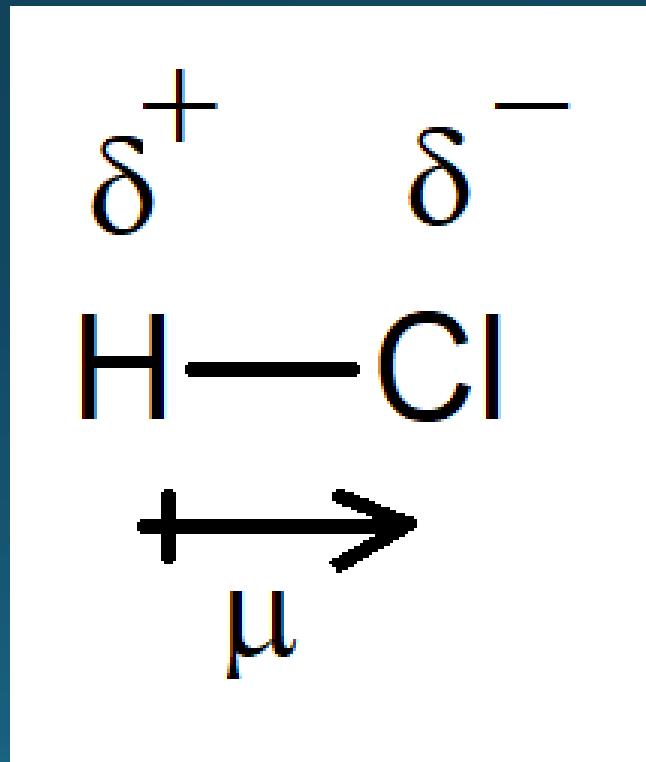


$$\mu = qr$$

Polaridade das ligações

Geometria e momento de dipolo

Momento de dipolo de uma ligação

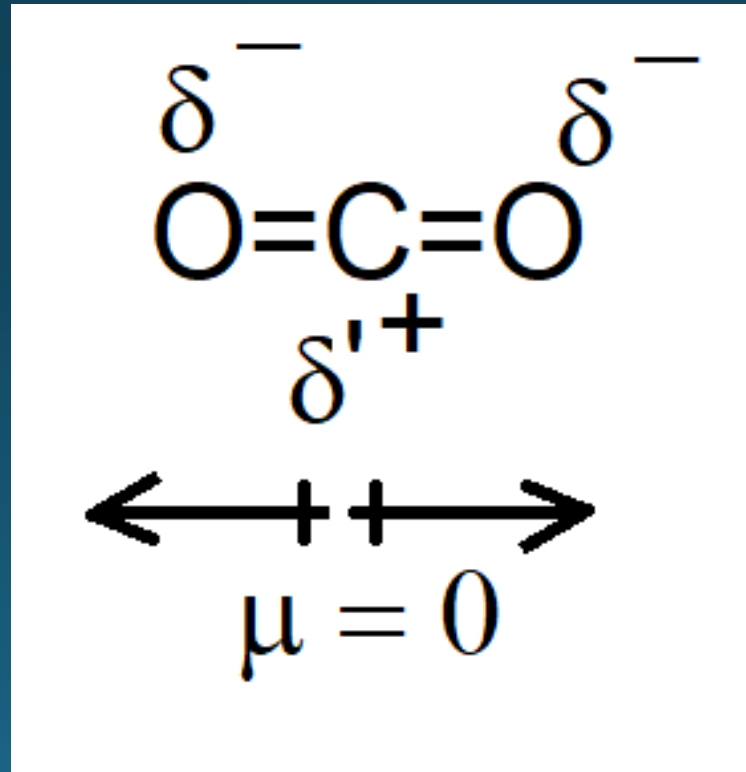


$$\mu = qr$$

Polaridade das ligações

Geometria e momento de dipolo

Momento de dipolo de uma ligação

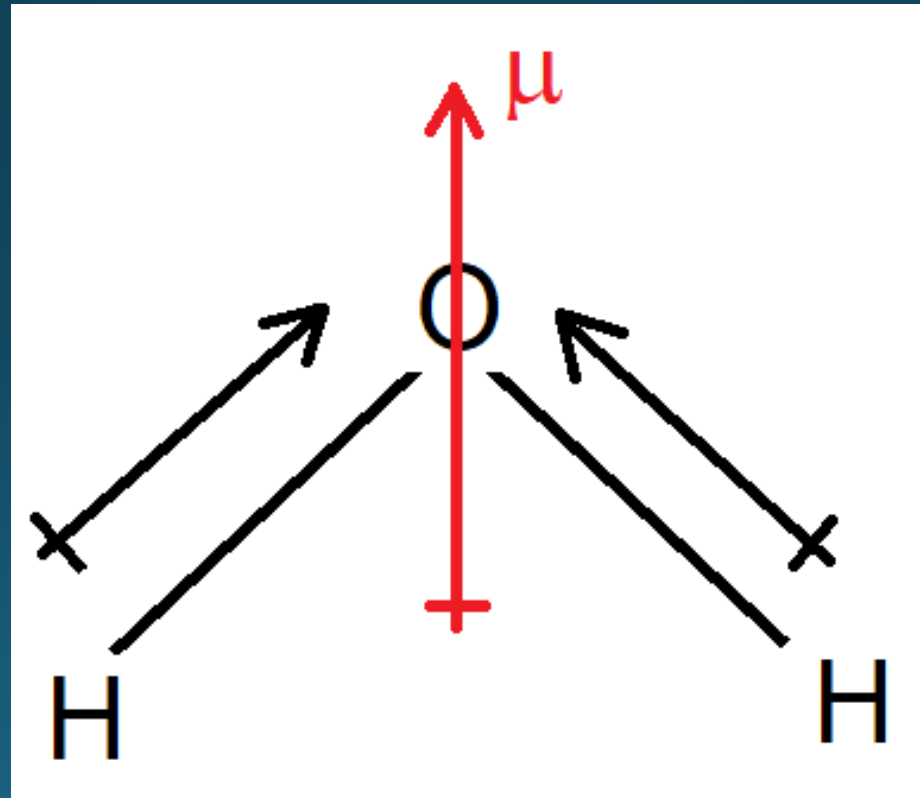


$$\mu = qr$$

Polaridade das ligações

Geometria e momento de dipolo

Momento de dipolo de uma ligação



$$\mu = qr$$

Polaridade das ligações

Geometria e momento de dipolo

Geometrias simétricas levam a moléculas apolares

$n = 2$	linear
$n = 3$	triangular
$n = 4$	tetraédrica, quadrática plana
$n = 5$	bipirâmide trigonal
$n = 6$	octaédrica

- Por que a água seria polar?
- Por que a amônia seria polar?

Momento de dipolo

Pode ser estimado pela diferença de eletronegatividade, na escala Debye

Eletronegatividade

H 2,20

F 3,98

Cl 3,16

Br 2,96

I 2,66

HF

HCl

HBr

HI

μ / Debye
calculada

$3,98 - 2,20 = 1,78$

$3,16 - 2,20 = 0,96$

$2,96 - 2,20 = 0,76$

$2,66 - 2,20 = 0,46$

μ / Debye
Experimental*

1,826178

1,1086

0,8272

0,448

$$\mu = qr$$

* CRC – Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2003. pg. 9-45

Momento de dipolo

Pode ser estimado pela diferença de eletronegatividade, na escala Debye

Eletronegatividade

C 2,55

N 3,04

O 3,44

CO

NO

μ / Debye
calculada

$3,44 - 2,55 = 0,89$

$3,44 - 3,04 = 0,40$

μ / Debye
Experimental*

0,10980

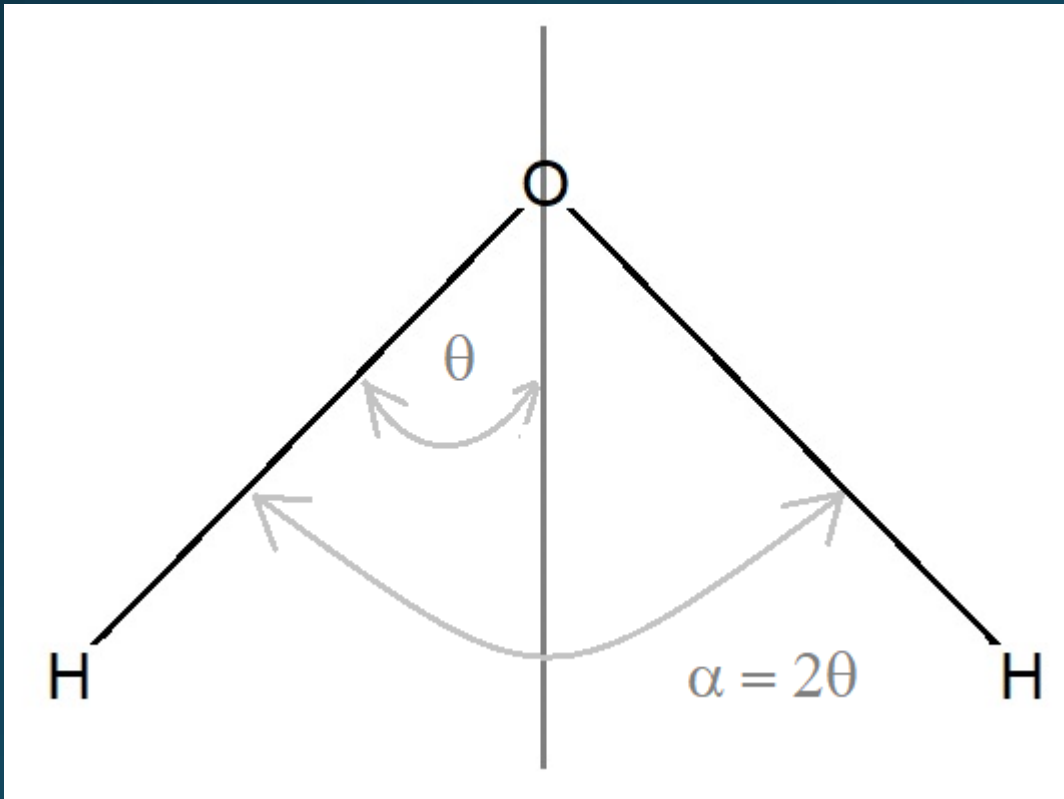
0,15872

$$\mu = qr$$

* CRC – Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2003. pg. 9-45

Momento de dipolo

Moléculas angulares



$$\mu = 2\mu_{\text{O-H}} \cos\theta$$

Moléculas angulares

Eletronegatividade

H 2,20

O 3,44

S 2,58

Se 2,55

Te 2,10

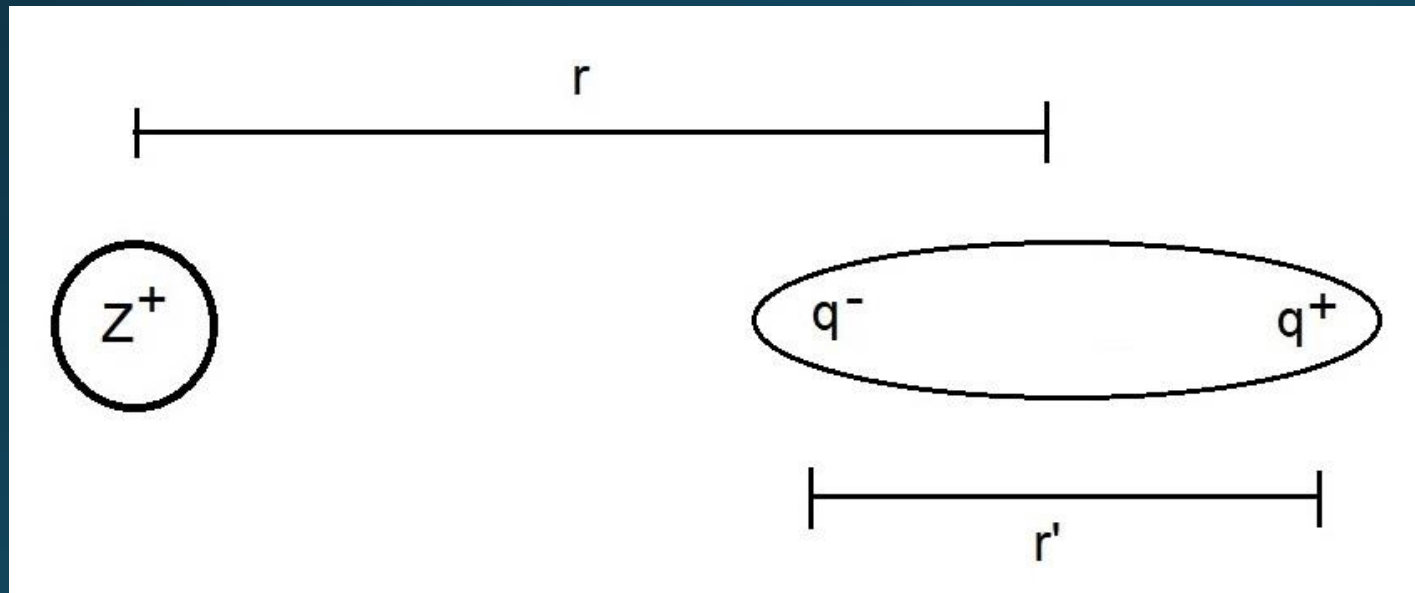
$$\mu = 2\mu_{\text{X-H}} \cos\theta$$

	μ / Debye da ligação (calculada)	$\alpha/^\circ$	$\theta/^\circ$	$\cos\theta$	μ / Debye da molécula (calculada)	μ / Debye da molécula Exper.*
H ₂ O	$3,44 - 2,20 = 1,24$	104,5	52,25	0,6122	1,52	1,8546
H ₂ S	$2,58 - 2,20 = 0,38$	92,1	46,05	0,6940	0,53	0,97833
H ₂ Se	$2,55 - 2,20 = 0,35$	91	45,5	0,7009	0,49	-
H ₂ Te	$2,20 - 2,10 = 0,10$	90	45,0	0,7071	0,14	-

* CRC – Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2003. pg. 9-45

Forças Intermoleculares

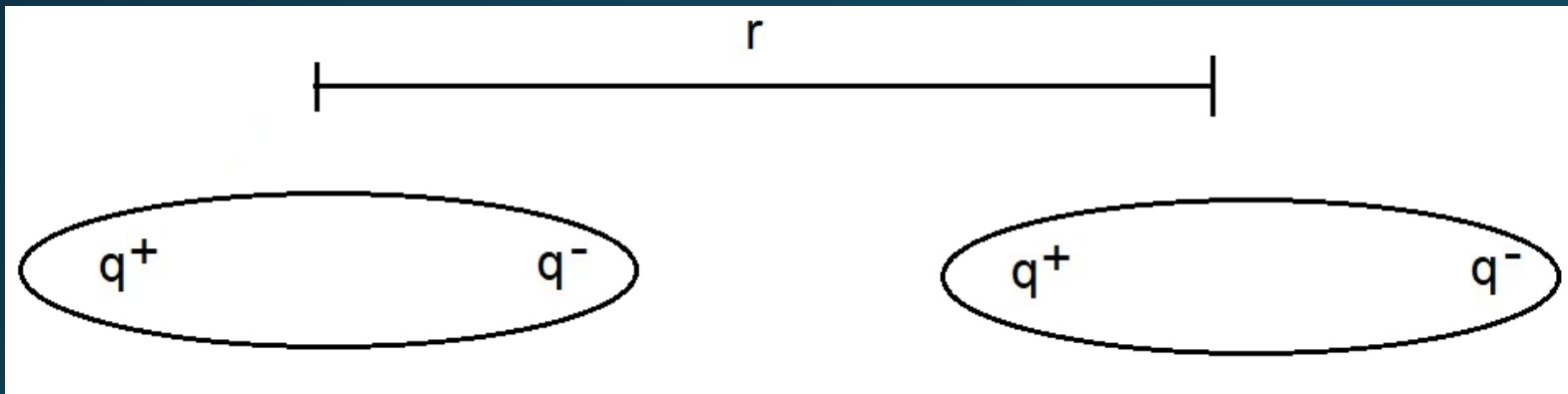
Íon – dipolo permanente



$$E_{pot} = \frac{|Z|\mu e}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Forças Intermoleculares

dipolo permanente – dipolo permanente

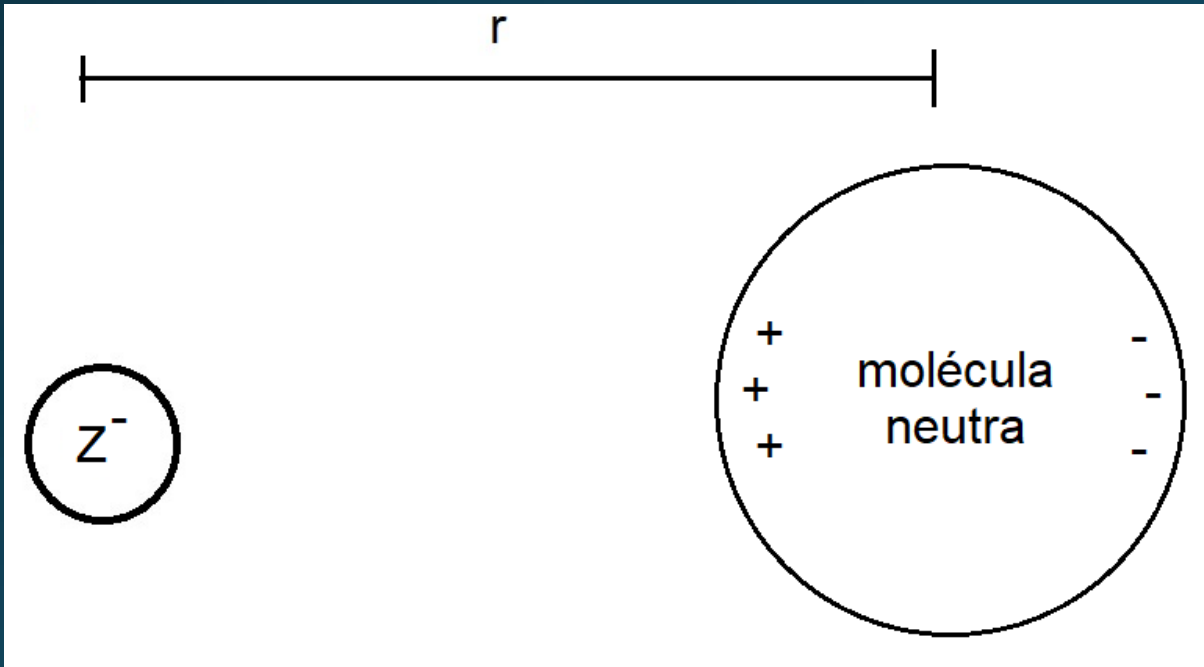


$$E_{pot} = \frac{-2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

- É mais fraca que a íon-dipolo permanente.
- É mais sensível à distância pois decai com r^3 .

Forças Intermoleculares

íon – dipolo induzido



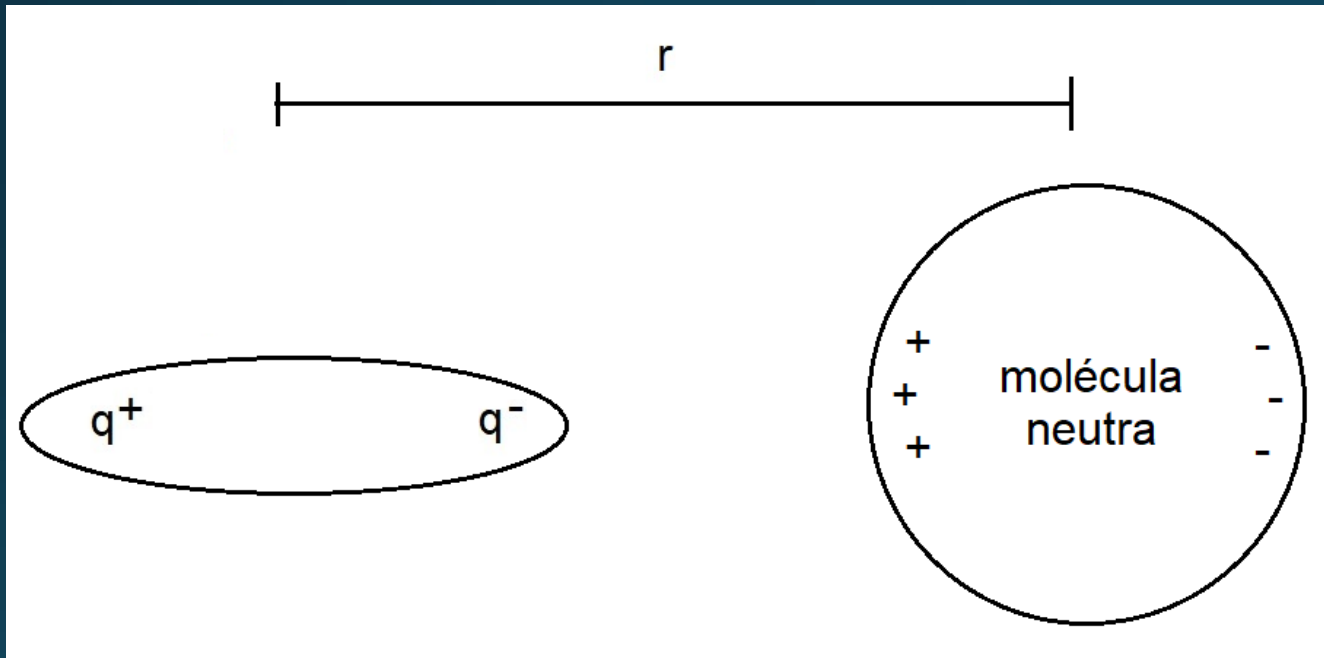
$$E_{pot} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 \alpha e^2}{r^4}$$

α = polarizabilidade da molécula

É uma força de curto alcance pois decai com r^4 .

Forças Intermoleculares

dipolo permanente – dipolo induzido



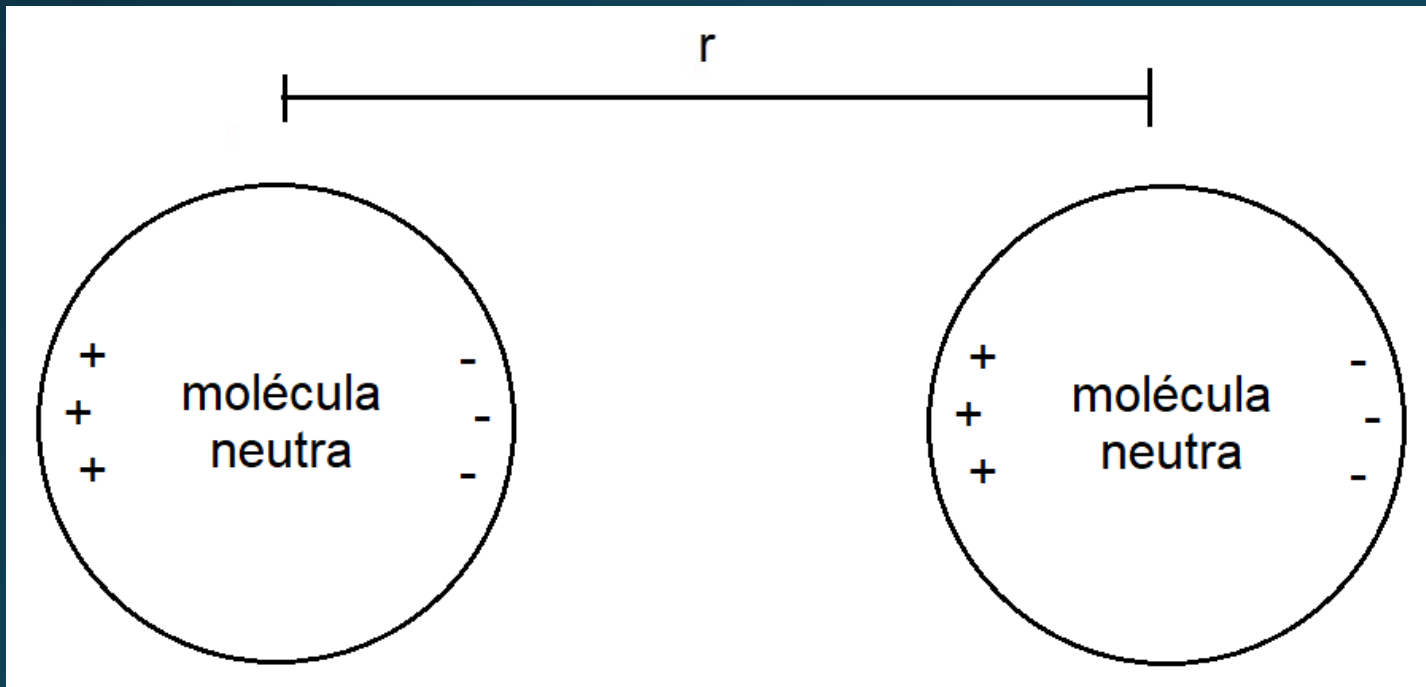
$$E_{pot} = \frac{-\mu^2 \alpha}{r^6}$$

α = polarizabilidade da molécula

É uma força de curto alcance pois decai com r^6 .

Forças Intermoleculares

dipolo induzido – dipolo induzido (Força de London)



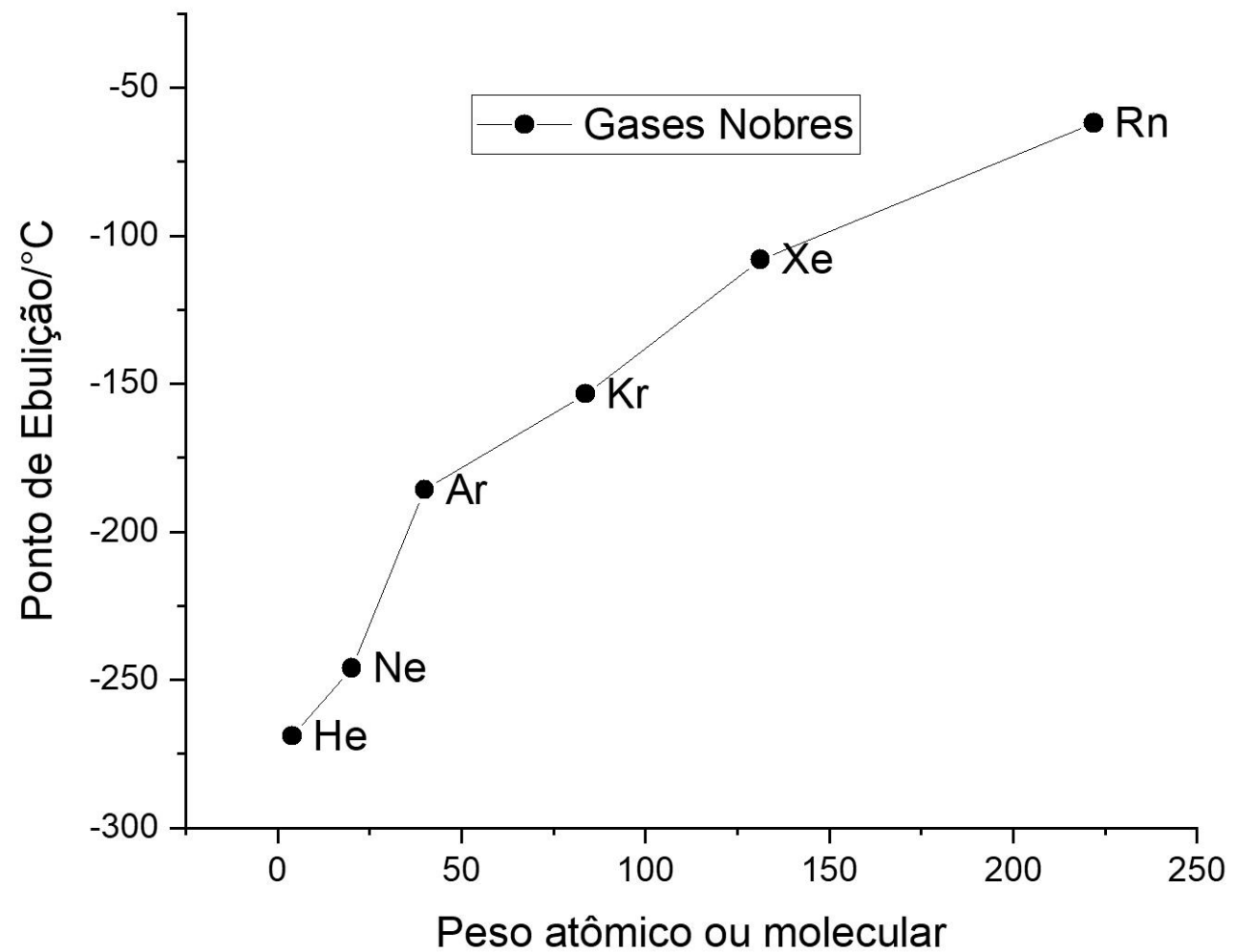
$$E_{pot} = \frac{-2\bar{\mu}\alpha}{r^6}$$

α = polarizabilidade da molécula
 $\bar{\mu}$ = momento de dipolo instantâneo médio

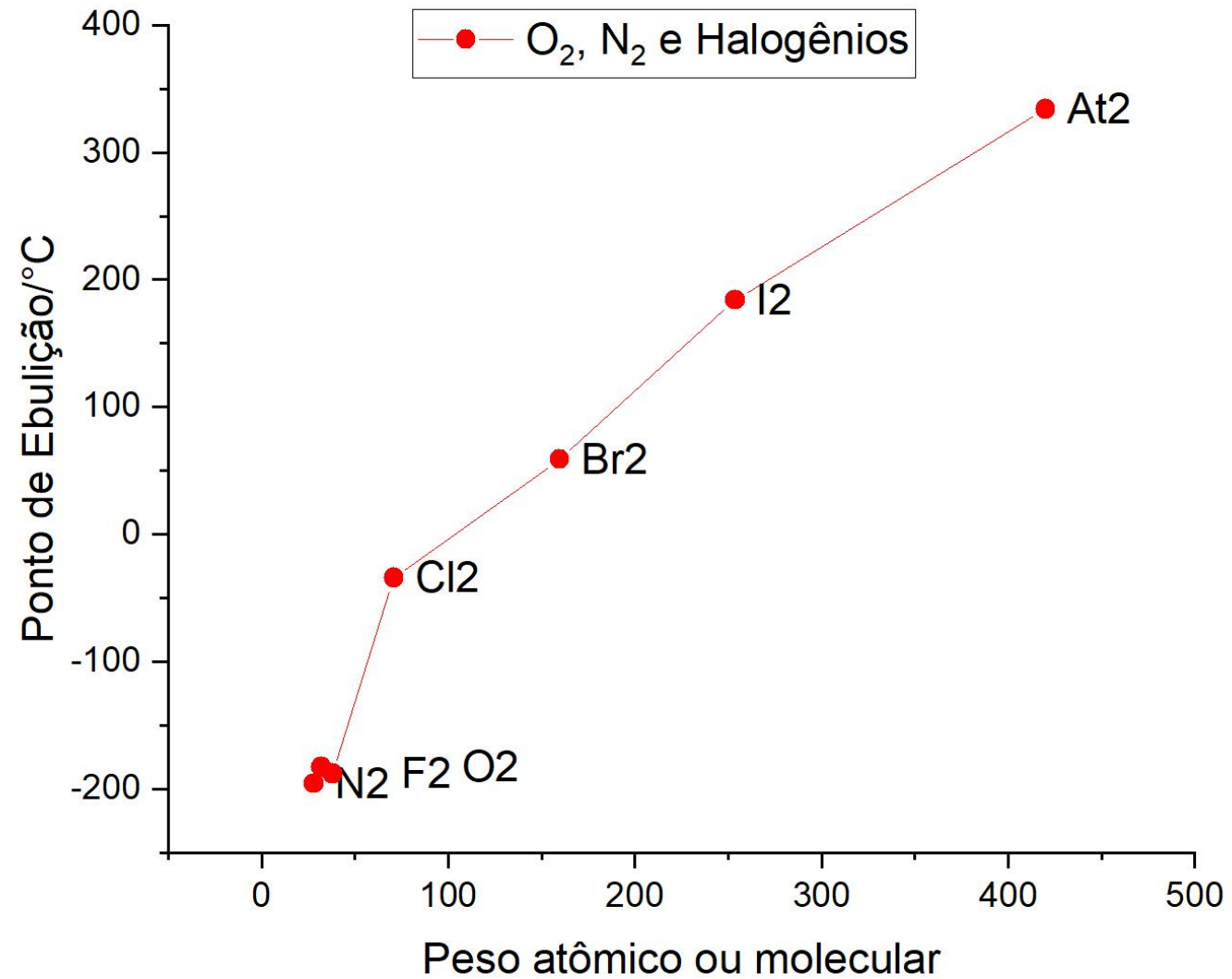
É uma força de curto alcance pois decai com r^6 .

É uma força fraca porque o momento de dipolo induzido não é permanente.

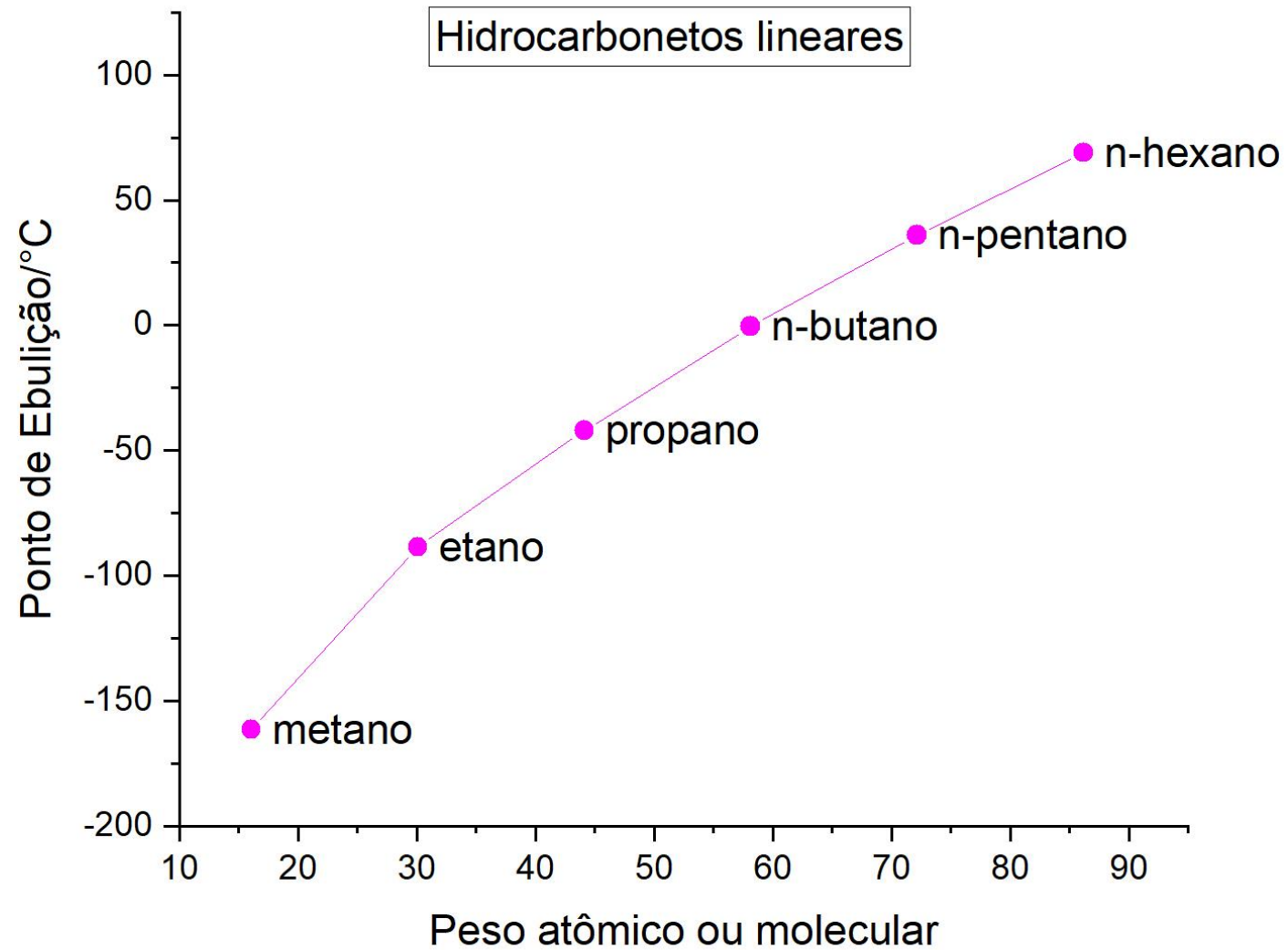
Pontos de ebulição



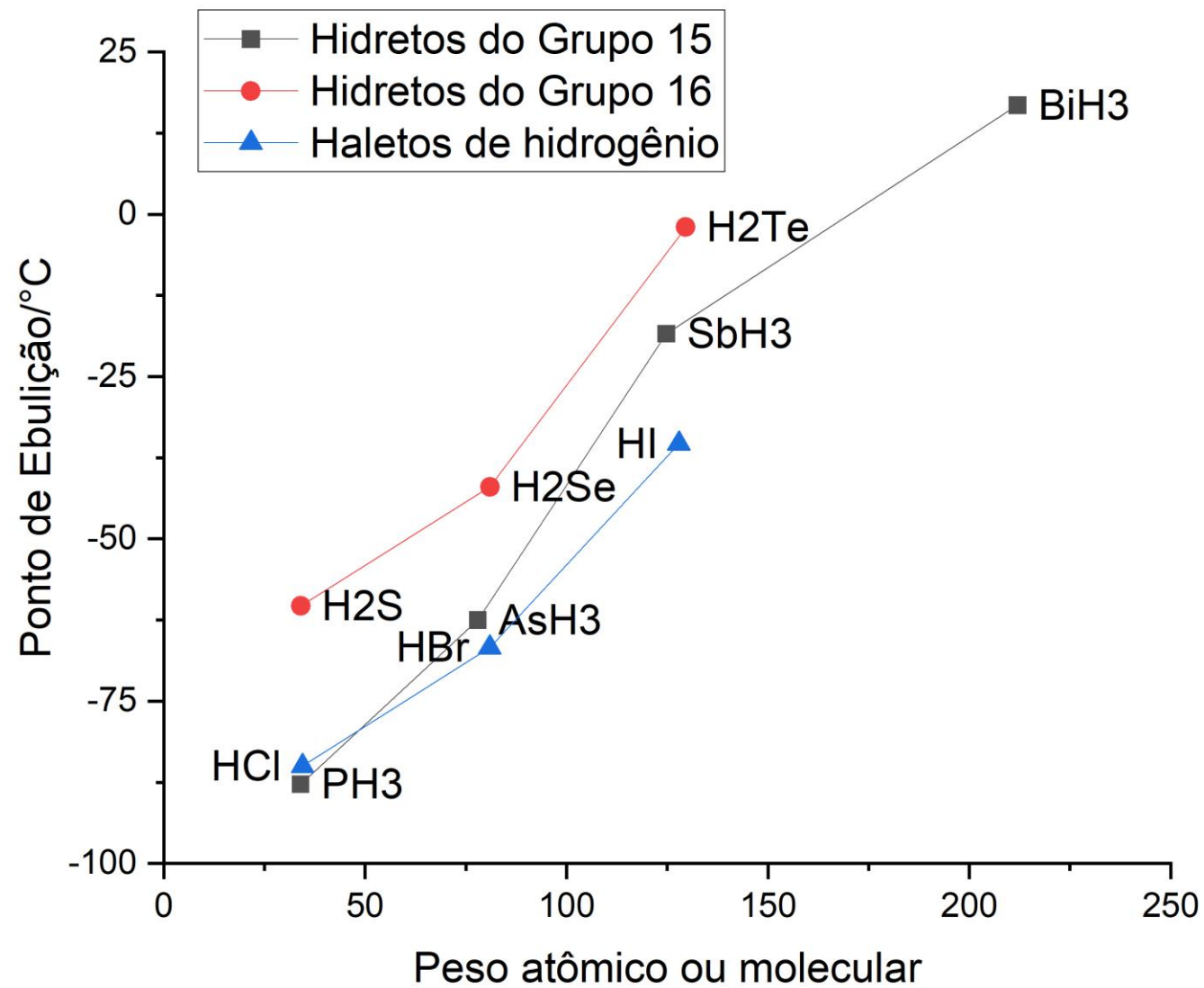
Pontos de ebulição



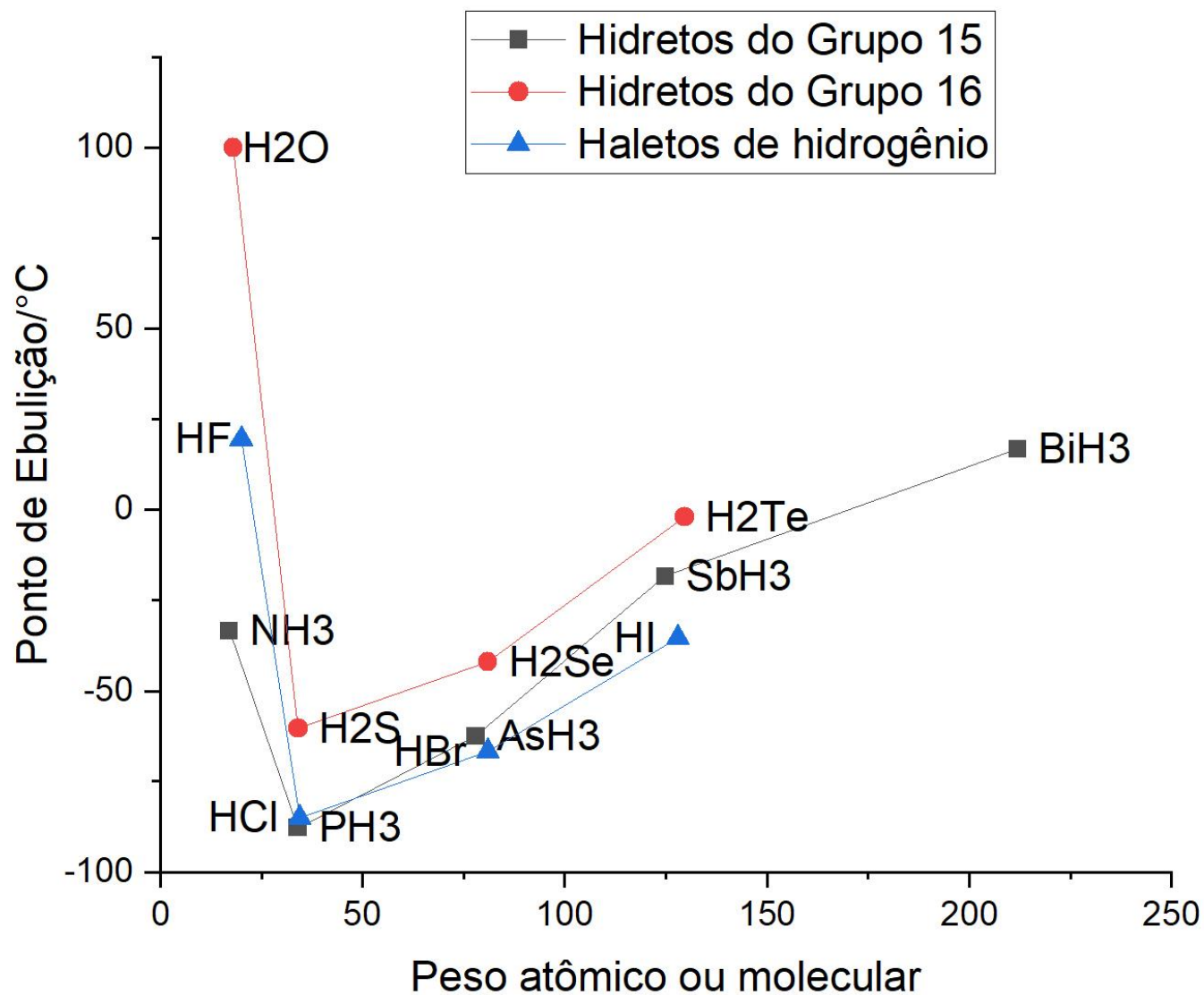
Pontos de ebulição



Pontos de ebulição



Pontos de ebulição



	μ / Debye
HF	1,826178
HCl	1,1086
HBr	0,8272
HI	0,448
H ₂ O	1,8546
H ₂ S	0,97833
NH ₃	1,46
PH ₃	0,5740
AsH ₃	0,217
SbH ₃	0,12