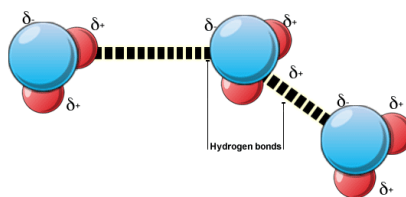


Aula – interações Intermoleculares

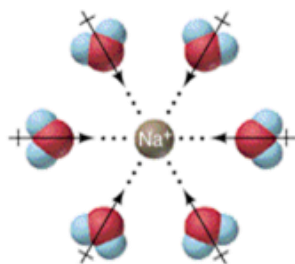
Forças entre Moléculas

Como moléculas podem interagir entre elas e como isso afeta suas propriedades físico-químicas?

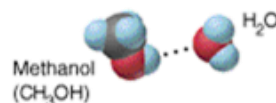
A **energia potencial**, sob a forma de forças intermoleculares, tende a reunir as moléculas. De acordo com a **lei de Coulomb**, a energia potencial eletrostática depende das cargas das partículas e das distâncias entre elas



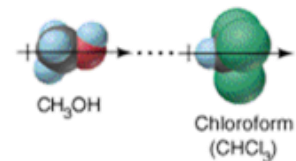
Tipos de forças entre moléculas e íons ...



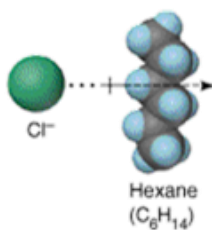
Ion-dipole



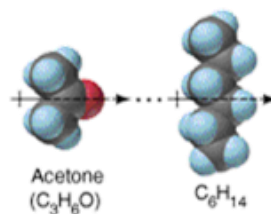
H bond



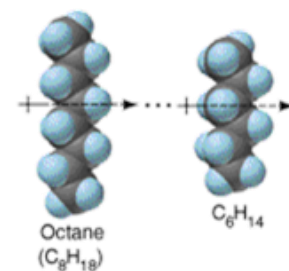
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



Dipole-induced dipole



Dispersion

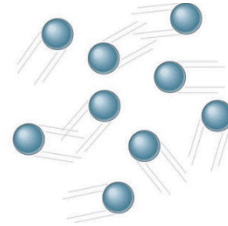
Visão molecular dos estados da matéria

O estado físico da matéria depende da energia potencial das atrações intermoleculares, que tendem a unir as moléculas, e a energia cinética das moléculas, que tende a dispersá-las. Lei de Coulomb, a energia potencial depende das cargas das partículas e das distâncias entre elas.

Estado	Forma e volume	Compressibilidade	Fluidez
Gás	Adota a forma e o volume do frasco que o contém	Alta	Alta
Líquido	Adota a forma do frasco que o contém mas tem um volume definido	Baixa	Moderada
Sólido	Possui forma e volume definidos	Muito baixa	Muito baixa

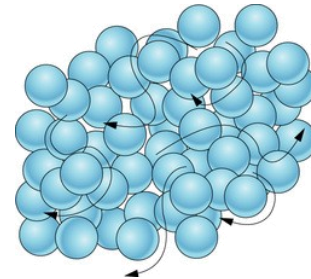
Gases:

- Energia da atração é pequena em relação à energia do movimento;
- Partículas distantes umas das outras (consequências macroscópicas)
- Movimento aleatório por todo o seu contêiner e o preenche. Os gases são altamente compressíveis e fluem e se difundem facilmente uns pelos outros.



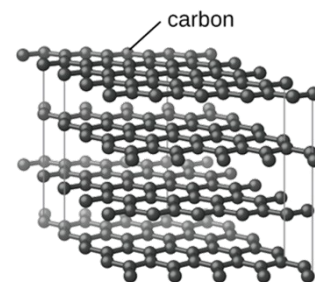
Líquidos:

- Energia da atração é forte (contato), mas a energia cinética permite uma movimentação;
- Adota a forma do seu recipiente, mas tem uma superfície;
- Moléculas pouco espaçadas, pouco compressíveis, fluidez e difusão menor que dos gases.



Sólidos:

- ✓ Energia de atração muito forte, tanto que as partículas permanecem em posição em relação umas às outras, apenas com movimentos de vibração;
- ✓ Sólidos tem uma forma específica e não fluem significativamente;
- ✓ Pela proximidade das partículas, os sólidos se comprimem ainda menos que os líquidos.



Mudanças de Fase:

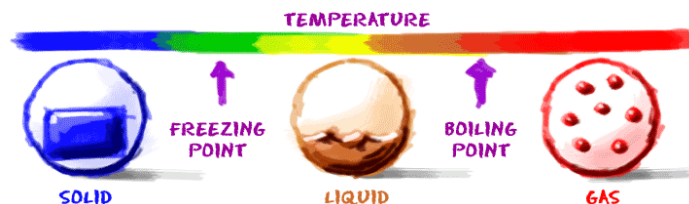
As mudanças de fase dependem do balanço entre a energia cinética e as forças intermoleculares. Com a variação da temperatura, o equilíbrio entre forças de atração e forças de movimento (cinética) se alteram.

- Altas temperaturas - Energia cinética média aumenta, então as partículas em movimento mais rápidas podem superar as atrações mais facilmente;
- Baixas temperaturas - permitem que as forças atraiam as partículas mais lentas.

Tipos de Mudança de Fase

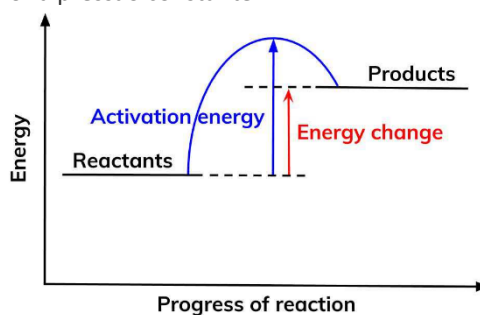
Condensação – passagem do estado gasoso para o líquido, e o processo oposto é a **vaporização**.

Congelamento – passagem do estado líquido para o sólido, e o processo oposto é a **fusão**.



Mudança de Fase e trocas de calor

Entalpia – transferência de calor a pressão constante.

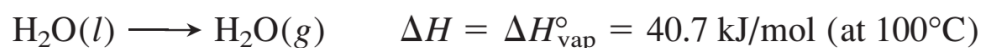


Sistema exotérmico – $\Delta H < 0$

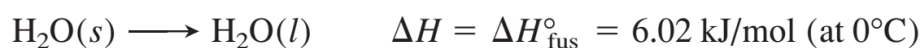
Sistema endotérmico – $\Delta H > 0$

A mudança de fase em substâncias puras possuem entalpias específicas.”

Vaporização :



Fusão:



Condensação:



Liquefação:



A quantidade de energia necessária para a passagem do estado **sólido** → **líquido** é menor do que a passagem do estado **líquido** → **gasoso**.

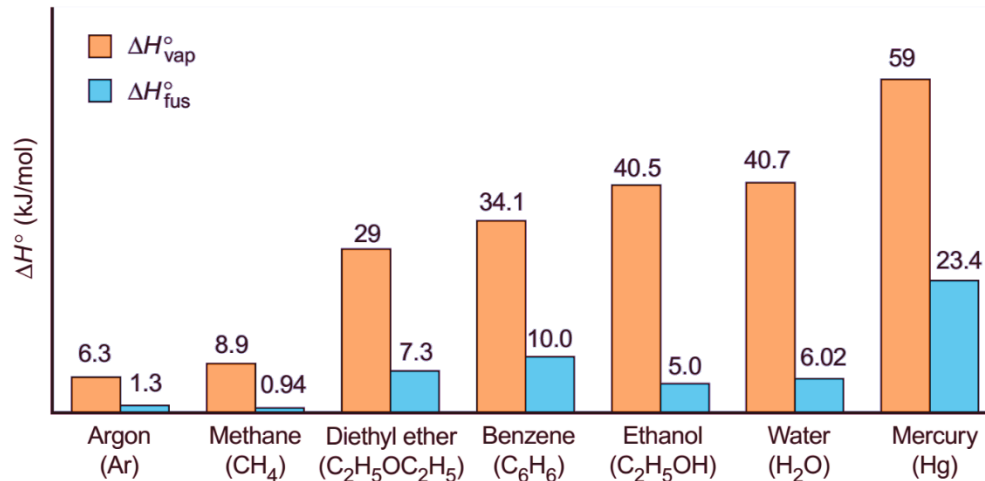
“Mudanças de fase são essencialmente uma mudança na distância intermolecular e na liberdade de movimento. É necessária menos energia para superar as forças que sustentam as moléculas em posições fixas (fundir um sólido) do que separá-las completamente umas das outras (vaporizar um líquido).”

Sublimação – passagem do estado sólido para o gasoso.

Ressublimação (deposição) – passagem do estado gasoso para o sólido.

Solid	→	liquid	$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$
Liquid	→	gas	$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$
Solid	→	gas	$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$

Energias de passagem de estado Físico



Como podemos medir a quantidade total de calor transferido em mudanças de fases?

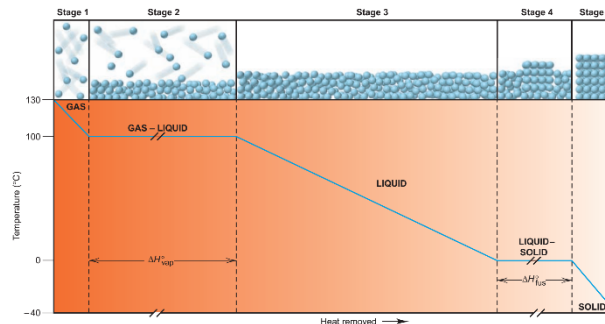
Capacidade Calorífica (C) – grandeza que relaciona o calor trocado (sistema/vizinhanças) com a variação de temperatura - Propriedade extensiva – quanto maior a massa, maior o calor trocado.

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Calor específico (c ou Cs) – é a capacidade calorífica dividida pela sua massa.

$$C = m \times C_s \quad q = C\Delta T = mC_s\Delta T \quad q = nC_m\Delta T$$

Como medir todo o calor transferido/recebido neste sistema?



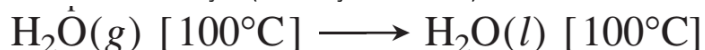
Gás a 130 °C indo até o sólido a -40 °C.

Fase 1 – resfriamento do vapor de água.



$$\begin{aligned} q &= n \times C_{\text{water}(g)} \times \Delta T = (2.50 \text{ mol}) (33.1 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{C}) (100^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}) \\ &= -2482 \text{ J} = -2.48 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Fase 2 – Condensação (mudança de estado).

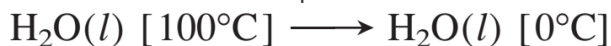


Temperatura constante – sem mudança da energia cinética e toda energia liberada influencia na organização e aproximação das moléculas.

$$q = n(-\Delta H_{\text{vap}}^\circ) = (2.50 \text{ mol}) (-40.7 \text{ kJ/mol}) = -102 \text{ kJ}$$

Essa etapa contribui com a maior parte do calor total liberado devido à diminuição da energia potencial que ocorre com a enorme diminuição da distância entre as moléculas de um gás e as de um líquido.

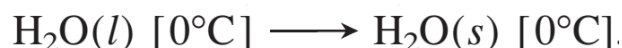
Fase 3 – Resfriamento do líquido



Temperatura cai – A perda contínua de calor aparece como uma diminuição na temperatura, ou seja, como uma diminuição no grau de agitação das moléculas e na Energia cinética (E_c).

$$\begin{aligned} q &= n \times C_{\text{water}(l)} \times \Delta T = (2.50 \text{ mol}) (75.4 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{C}) (0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}) \\ &= -18,850 \text{ J} = -18.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

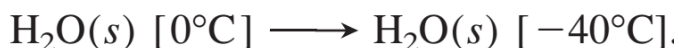
Fase 4 – Congelamento



Na temperatura de congelamento da água, 0°C , as atrações intermoleculares superam o movimento das moléculas (E_c) vizinhas iniciando uma organização das moléculas.

$$q = n(-\Delta H_{\text{fus}}^\circ) = (2.50 \text{ mol}) (-6.02 \text{ kJ/mol}) = -15.0 \text{ kJ}$$

Fase 5 – Resfriamento do sólido



Com o movimento restrito a vibração, o arrefecimento adicional apenas reduz a velocidade média de vibração.

$$\begin{aligned} q &= n \times C_{\text{water}(s)} \times \Delta T = (2.50 \text{ mol}) (37.6 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{C}) (-40^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= -3760 \text{ J} = -3.76 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Quanto de energia foi liberada?

Sólidos

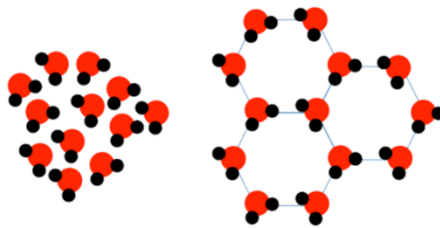
Características Estruturais de Sólidos

Os **sólidos cristalinos** têm formas bem definidas porque suas partículas - átomos, moléculas ou íons - ocorrem em um arranjo ordenado.

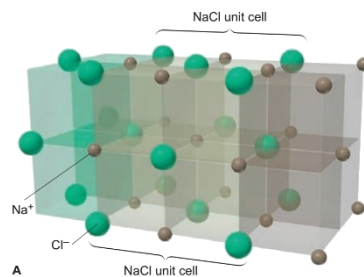
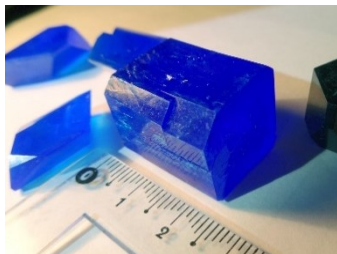
Os **sólidos amorfos** têm formas mal definidas porque suas partículas não têm um arranjo ordenado ao longo de toda sua amostra (organização local).

Tipos de sólidos

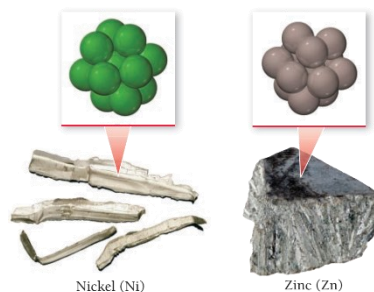
Sólidos Moleculares: sólidos formados unicamente por moléculas. Estes tipos de sólidos se mantêm organizados por suas forças intermoleculares.



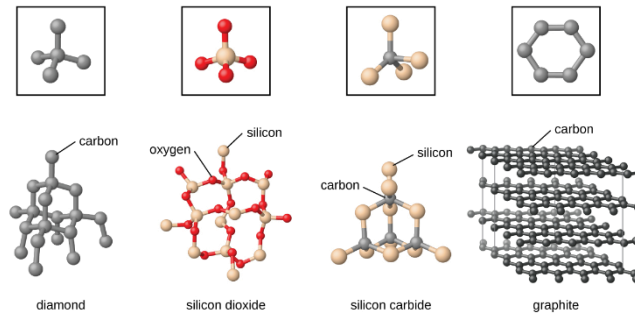
Sólidos Iônicos: composto por íons. Estes sólidos são formados através de forças “Coulômbicas” (eletrostáticas). Por estas forças serem mais fortes do que as interações intermoleculares, estes sólidos apresentam PF muito elevados.



Sólidos Metálicos: Sólidos formados por metais unidos por ligações metálicas. Consistem em núcleos positivos de átomos unidos por um “mar” circundante de elétrons (ligação metálica).

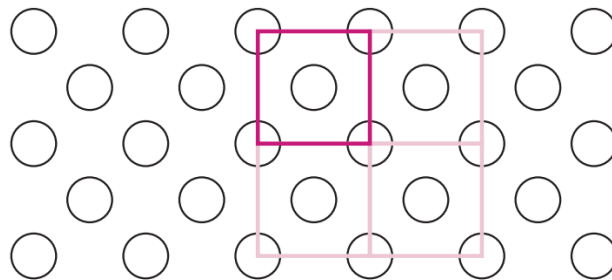


Sólidos Covalentes - são sólidos que consistem em átomos mantidos juntos em grandes redes ou cadeias por ligações covalentes.



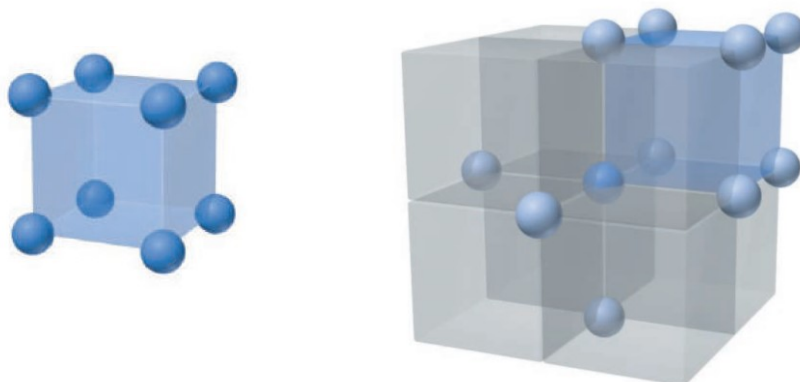
A Rede Cristalina e a Célula Unitária

As partículas em um cristal são compactadas em uma matriz tridimensional ordenada. A coleção de pontos forma um padrão regular chamada *rede cristalina*. A rede consiste em todos os pontos com vizinhanças idênticas (totalmente simétricas). A *célula unitária*, a menor porção que dá origem ao cristal se for repetida em todas as direções.

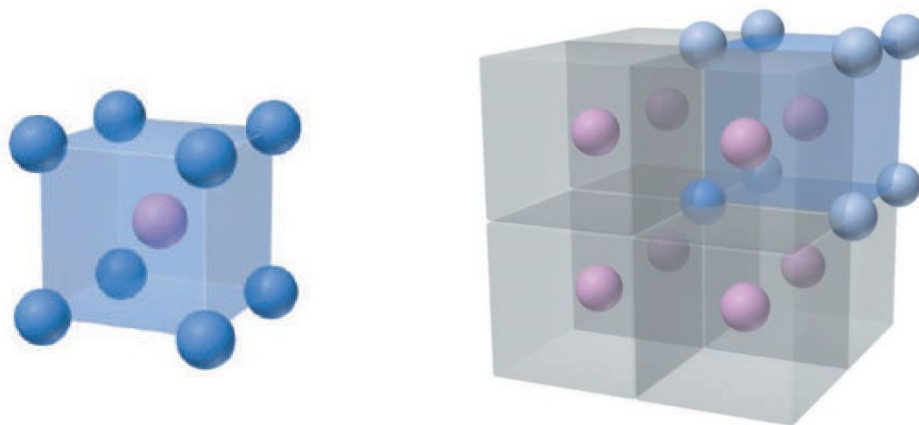


Existem 7 sistemas cristalinos e 14 tipos de células unitárias que ocorrem na natureza, mas estaremos preocupados principalmente com o sistema cúbico.

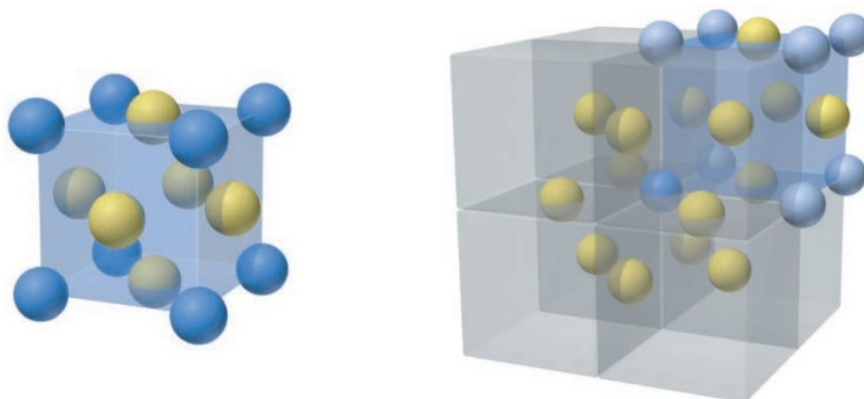
Na célula unitária cúbica simples, os centros de oito partículas idênticas definem os cantos de um cubo. As partículas tocam ao longo das bordas do cubo, mas não tocam diagonalmente ao longo das faces do cubo ou através de seu centro. Uma porção expandida do cristal mostra que o número de coordenação de cada partícula é 6.



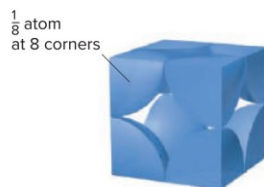
Na célula unitária **cúbica de corpo centrado**, partículas idênticas estão em cada canto e no centro do cubo. As que estão nos cantos não se tocam, mas todas tocam a que está no centro. Cada partícula é cercada por oito vizinhos mais próximos, quatro acima e quatro abaixo, então o número de coordenação é 8.



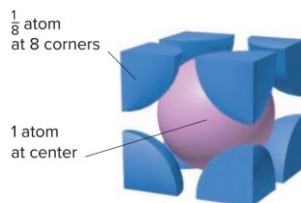
Na célula unitária **cúbica de face centrada**, partículas idênticas estão em cada canto e no centro de cada face, mas não no centro do cubo. As partículas nos cantos tocam as dos rostos, mas não umas nas outras. O número de coordenação é 12.



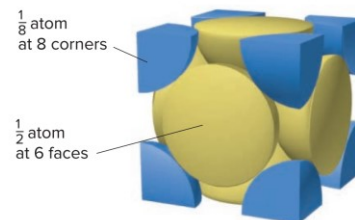
Quantas partículas compõem uma célula unitária (volume ocupado)? Para partículas do mesmo tamanho, quanto maior o número de coordenação, maior o número de partículas em um determinado volume. Como uma célula unitária toca outra, sem lacunas, uma partícula em um canto ou face é compartilhada por células adjacentes. Nas células unitárias cúbicas, a partícula em cada canto faz parte de oito células adjacentes, de modo que um oitavo de cada partícula pertence a cada célula.



$$\text{Atoms/unit cell} = \frac{1}{8} \times 8 = 1$$



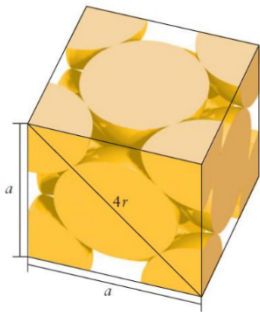
$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$



$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$

Exercício 2 – Qual é a fração do volume total ocupado pelas esferas em um sistema cúbico de face centrada?

Volume de uma esfera = $\frac{4}{3}\pi r^3$



Calcular o volume do cubo:

$$\begin{aligned} a^2 + a^2 &= (4r)^2 \\ 2a^2 &= 16r^2 \\ a &= 8^{1/2}r \\ a^3 &= 8^{3/2}r^3 \end{aligned}$$

Calcular o volume das esferas:

$$\begin{aligned} 8 \times 1/8 &= 1 \text{ atom} \\ 6 \times 1/2 &= 3 \text{ atoms} \\ 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 &= \frac{16}{3}\pi r^3 \end{aligned}$$

Relação:

$$\frac{\text{Total volume of spheres}}{\text{Total volume of cube}} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0.74$$

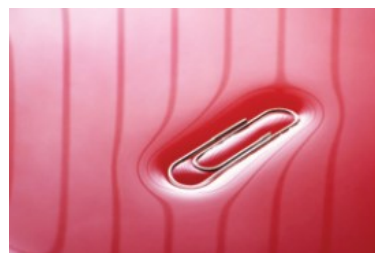
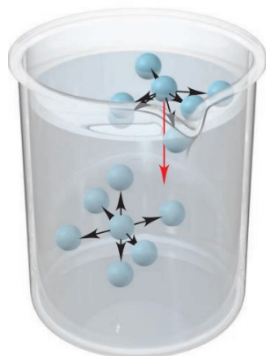
Líquidos

Dos três estados, apenas os líquidos combinam a capacidade de fluir com os efeitos de fortes forças intermoleculares. Os líquidos, têm regiões que são ordenadas em um momento e aleatórias no seguinte. No entanto, muitas propriedades macroscópicas, como tensão superficial, capilaridade e viscosidade, são bem compreendidas.

Tensão Superficial

As forças intermoleculares têm efeitos diferentes em uma molécula na superfície do que em uma no interior. A tensão superficial é a causa de muitos fenômenos familiares. As bolhas são redondas porque essa forma minimiza a área de superfície ao redor do gás, e a tensão superficial é a razão pela qual alguns insetos podem andar na água.

- Uma molécula interior é atraída por outras por todos os lados.
- Uma molécula de superfície é atraída apenas por outras abaixo e para os lados, então ela experimenta uma atração líquida para baixo.



Portanto, uma molécula de superfície tende a se mover para o interior para aumentar as atrações e se tornar mais estável. Por esta razão, uma superfície líquida tem o menor número de moléculas e, portanto, a menor área possível. Com efeito, a superfície se comporta como uma “pele esticada” cobrindo o interior.

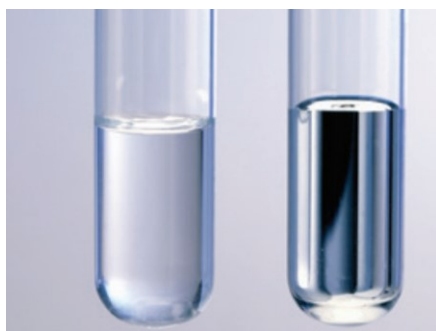
A **tensão superficial** é a energia necessária para aumentar a área da superfície em uma determinada quantidade e tem unidades de J/m^2 . Esta propriedade depende das forças intermoleculares presentes e da temperatura.

- Em geral, quanto mais fortes as forças intermoleculares entre as partículas, mais energia é necessária para aumentar a área superficial, portanto, maior a tensão superficial. A água tem uma alta tensão superficial porque suas moléculas formam múltiplas ligações de H.
- A tensão superficial diminui com o aumento da temperatura. Em temperaturas mais altas, as moléculas do líquido têm maior energia cinética para quebrar as atrações das moléculas no interior.

Substance	Formula	Surface Tension (J/m^2) at 20°C	Viscosity ($\text{N}\cdot\text{s/m}^2$) at 20°C	Major Force(s)
Diethyl ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1.7×10^{-2}	0.240×10^{-3}	Dipole-dipole; dispersion
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2.3×10^{-2}	1.20×10^{-3}	H bonding
Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.5×10^{-2}	2.95×10^{-3}	H bonding; dispersion
Water	H_2O	7.3×10^{-2}	1.00×10^{-3}	H bonding
Mercury	Hg	48×10^{-2}	1.55×10^{-3}	Metallic bonding

Capilaridade

A ascensão de um líquido contra a força da gravidade através de um espaço estreito, como um tubo fino, é chamada de ação capilar ou capilaridade. A capilaridade resulta de uma competição entre as forças intermoleculares no interior do líquido (forças coesivas) e aquelas entre o líquido e as paredes do tubo (forças adesivas).



Água interagindo com vidro - Quando você coloca um tubo de vidro estreito na água, por que o líquido sobe pelo tubo e forma um menisco côncavo? O vidro é principalmente dióxido de silício (SiO_2), então as moléculas de água formam forças adesivas (ligação de H) com os átomos de Oxigênio do vidro. Como resultado, uma fina película de água sobe pela parede. Ao mesmo tempo, as forças coesivas de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água, que dão origem à tensão superficial, tornam a superfície tensa. Essas forças adesivas e coesivas se combinam para elevar o nível da água e produzir o menisco côncavo. A água sobe pelo tubo até que a força da gravidade equilibre a ação capilar - quanto mais fino o tubo, maior a subida.

Mercúrio e o vidro. Quando você coloca um tubo de vidro em um prato de mercúrio, por que o líquido cai abaixo do nível do prato e forma um menisco convexo? As forças coesivas entre os átomos de mercúrio são ligações metálicas, portanto são muito mais fortes do que as forças adesivas de dispersão principalmente entre o mercúrio e o vidro. Como resultado, o líquido se afasta das paredes. Ao mesmo tempo, os átomos da superfície estão sendo puxados para o interior pela alta tensão superficial do mercúrio, de modo que o nível cai. Essas forças combinadas produzem o menisco convexo visto em um barômetro de laboratório.

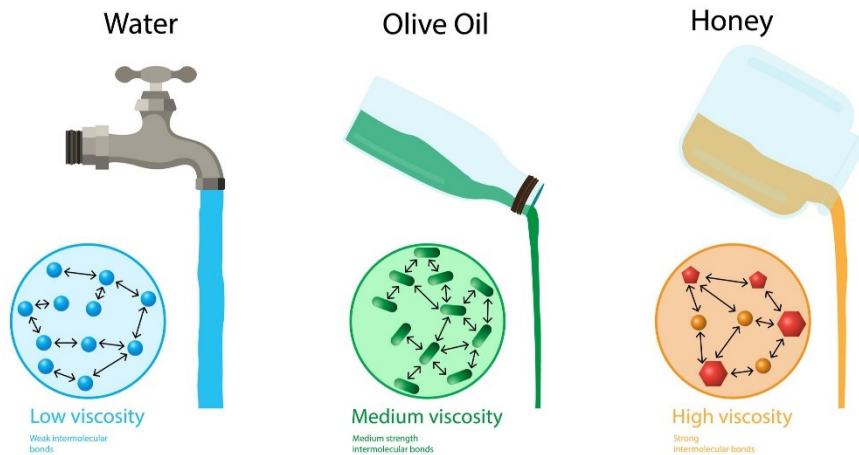
A capilaridade desempenha um papel fundamental em muitos eventos cotidianos. As forças adesivas (dipolo – dipolo-induzido) entre a água e uma superfície apolar são muito mais fracas do que as forças coesivas (ligação H) dentro da água. Como resultado, a água se afasta de uma superfície apolar e forma gotículas, como em um carro recém encerado ou no revestimento ceroso de uma folha após a chuva. Ainda mais familiar, após o banho, ação capilar retira a água do seu corpo através das fibras espaçadas na toalha de algodão, que é feita de moléculas de celulose, de modo que as moléculas de água também formam ligações H com os grupos -OH da celulose.

Viscosidade

A viscosidade é a resistência de um fluido ao fluxo e resulta de atrações intermoleculares que impedem o movimento das moléculas ao redor e umas das outras. Ambos os gases e líquidos fluem, mas a viscosidade nos líquidos é muito maior já que as distâncias mais curtas entre as partículas de um líquido resultam em muito mais pontos para a ação das forças intermoleculares. Forças intermoleculares, temperatura e forma molecular influenciam a viscosidade:

1. Em geral, quanto mais fortes as forças intermoleculares entre as partículas, maior a viscosidade, uma vez que as atrações mais fortes impedem que as moléculas se movam livremente entre si.
2. A viscosidade diminui com o aumento da temperatura. As moléculas que se movem mais rapidamente superam as forças intermoleculares mais facilmente, de modo que a resistência ao fluxo diminui com o aumento da temperatura.
3. A viscosidade é afetada pela forma molecular. Moléculas pequenas e esféricas fazem pouco contato e fluem facilmente. Moléculas longas fazem mais contato, ficam emaranhadas e se espalham lentamente. Assim, dados os mesmos tipos de forças intermoleculares, os líquidos que consistem em moléculas mais longas têm viscosidades mais altas.

Hydrocarbon	Molar Mass (g/mol)	Formula	Viscosity (cP)
<i>n</i> -Pentane	72.15	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.240
<i>n</i> -Hexane	86.17	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.326
<i>n</i> -Heptane	100.2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.409
<i>n</i> -Octane	114.2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.542
<i>n</i> -Nonane	128.3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.711



Os óleos de motor contêm melhoradores de viscosidade polimérica para proteger as peças do motor durante viagens longas. À medida que o óleo aquece, essas moléculas aditivas mudam de esferas compactas para longos fios que se emaranham com as longas moléculas de hidrocarbonetos do óleo. Maiores forças de dispersão aumentam a viscosidade para compensar o afinamento do óleo devido ao aquecimento.

Características Únicas da Água

Com dois pares de ligação e dois pares isolados em torno de O e uma grande diferença de eletronegatividade em cada ligação O-H, a molécula de H₂O é dobrada e altamente polar. Esse arranjo é crucial porque permite que cada molécula se envolva em quatro ligações de H com suas vizinhas.

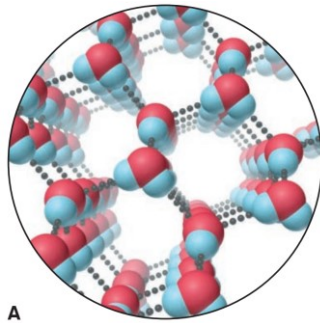
Capacidade como Solvente

Propriedades térmicas

Capacidade Calorífica - Como a água tem tantas ligações fortes de H, sua capacidade de calor específico é maior do que qualquer líquido comum. Com os oceanos cobrindo 70% da superfície da Terra, a energia diurna do Sol causa mudanças de temperatura relativamente pequenas, permitindo que a vida sobreviva. Na Lua sem água e sem ar, as temperaturas variam de 100°C a -150°C durante um dia lunar completo. Mesmo nos desertos da Terra, diferenças de temperatura dia-noite de 40°C são comuns.

Densidade não usual da H₂O

No estado sólido, o arranjo tetraédrico das moléculas de água ligadas ao H leva à estrutura hexagonal aberta do gelo, e a beleza simétrica dos flocos de neve reflete essa organização hexagonal.



Gelo superficial de lagos. Quando a superfície de um lago congela no inverno, o gelo flutua. Se o sólido fosse mais denso que o líquido, a água da superfície congelaria e afundaria até que todo o lago se tornasse sólido. A vida aquática não sobreviveria de ano para ano.

Rotação de nutrientes. À medida que a água do lago fica mais fria no início do inverno, ela se torna mais densa antes de congelar. Durante essas mudanças sazonais de densidade, a camada superior de água atinge primeiro a densidade máxima e afunda. A próxima camada de água sobe porque é um pouco menos densa, chega a 4°C e também desce. Essa alternância de afundar e subir distribui nutrientes e oxigênio dissolvido.

Formação do solo. Quando a chuva preenche as fendas nas rochas e congela, é aplicada uma força externa que é aliviada quando o gelo derrete. Com o tempo, esse estresse repetido de congelamento e degelo racha a rocha. Ao longo das eras, esse efeito ajuda a produzir areia e solo.