

FORÇAS INTERMOLECULARES E LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

7 aula

META

Explicar as particularidades das forças intermoleculares e das ligações de hidrogênio e avaliar suas influências nos estados físicos da matéria.

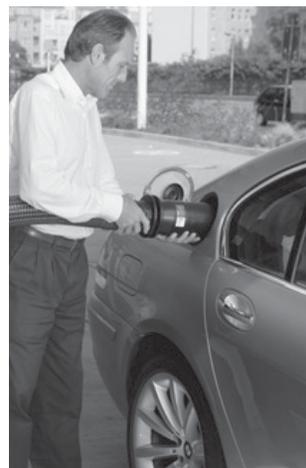
OBJETIVOS

Ao final da aula, o aluno deverá:

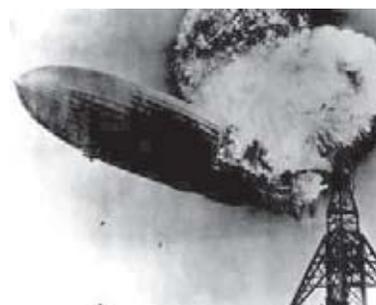
identificar as particularidades das forças intermoleculares e das ligações de hidrogênio e avaliar suas influências nos estados físicos da matéria.

PRÉ-REQUISITOS

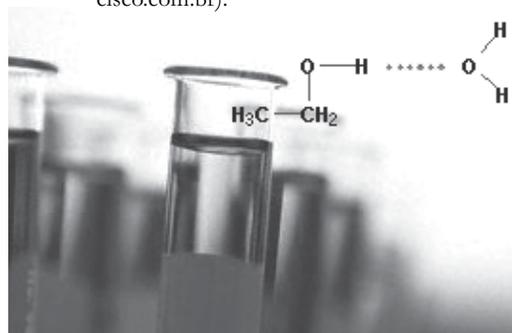
Cálculos estequiométricos



(Fonte: [http:// www.antenando.com.br](http://www.antenando.com.br)).



(Fonte: <http://www.colegiosaofrancisco.com.br>).



(Fonte: <http://www.ucs.br>).

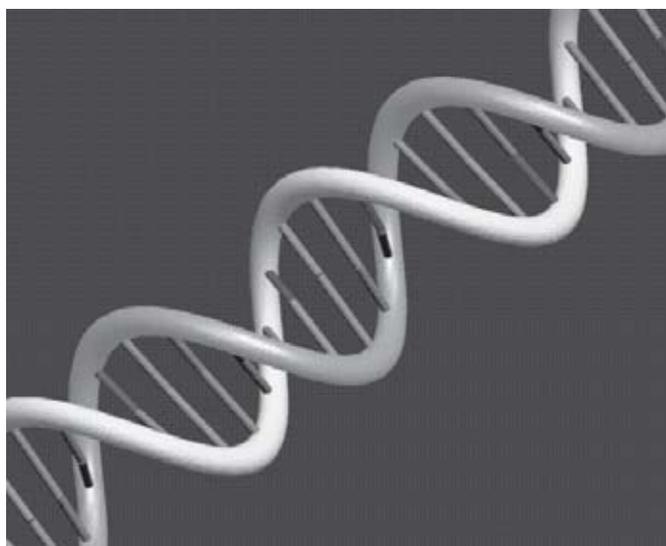
Nesta aula serão abordados os aspectos peculiares das forças intermoleculares, sua origem e implicações nas propriedades da matéria. É importante reconhecer que as forças que existem entre as moléculas - forças intermoleculares - não são tão

INTRODUÇÃO

DNA

Ácido desoxirribonucléico.

fortes como as ligações iônicas ou covalentes, porém são bastante importantes; uma vez que são responsáveis pela existência de 3 estados físicos da matéria, quando desejamos explicar as propriedades macroscópicas das substâncias e, em especial, no que diz respeito à química da vida. No último caso, devemos salientar que a funcionalidade das biomoléculas depende, em parte, do arranjo especial. Por exemplo, a estrutura em dupla hélice do **DNA** tem a sua origem em uma das classes de interações intermoleculares. Pequenas alterações na estrutura causadas pela reorganização dessas forças podem ter severas conseqüências, como ocasionar a perda total da função biológica do DNA, transferir aos indivíduos descendentes anomalias genéticas (mutações) ou gerar células que apresentem comportamento anômalo – câncer.



(Fonte: <http://www.csb.yale.edu>).

Desde o ensino médio, aprendemos a descrever um gás pela equação $PV=nRT$. No entanto, como vimos antes, esta equação funciona bem para gases que obedecem a todos os postulados da teoria cinética molecular, para os gases ideais, ou seja, gases formados por partículas sem tamanho e sem atração ou repulsão entre si. Logo, um gás ideal nunca se liquefaz. Em termos práticos, quando um gás é submetido a elevadas pressões e/ou baixas temperaturas, este logo passa para o estado líquido. Um dos exemplos mais comuns é o gás liquefeito no interior de um isqueiro ou botijão de cozinha. Percebendo esta discrepância, o físico alemão Van der Waals corrigiu a equação, $PV=nRT$, incorporando dois parâmetros: um deles que lida justamente com as interações intermoleculares.

FORÇA INTERMOLECULAR

Quando a situação descrita anteriormente é analisada, três questionamentos básicos surgem:

- Qual é a origem das forças intermoleculares?
- Como as intensidades das forças intermoleculares influenciam nos estados da matéria?
- Qual a diferença entre as atrações intermoleculares e como distingui-las?

De imediato, as forças intermoleculares podem ser conceituadas como sendo as forças atrativas entre as moléculas que as obrigam a permanecerem próximas umas das outras nos estados sólido e líquido. Outro aspecto importante diz respeito à origem eletrônica das forças intermoleculares, ou seja, surgem das atrações eletrostáticas entre nuvens de elétrons e núcleos atômicos.

Logo, as forças intermoleculares são mais fracas quando comparadas às ligações covalentes ou iônicas, (observe tabela 1).

	força	magnitude (KJ/mol)
Ligação química	Covalente iônica	100-1000 100-1000
Força intermolecular	íon-dipolo	1-70
	dipolo-dipolo	0.1-10
	Dispersão	0.1-2
	ligação-H	10-40

Tabela 1: Comparação em termos de magnitude média das interações intermoleculares e as ligações químicas.

As forças intermoleculares, ou forças de Van der Waals, como também são conhecidas, têm sua origem em diversas fontes. Primeiramente, as moléculas de alguns compostos podem ter um dipolo elétrico permanente. Devemos atentar para a presença de grupos funcionais polarizadores (em se tratando de moléculas orgânicas), átomos com diferença significativa de eletronegatividade e a forma como estes átomos estão arranjados especialmente (moléculas polares não possuem centro de inversão). Todos estes fatores podem promover algumas distorções nas distribuições da carga elétrica das moléculas, um lado da molécula é ligeiramente mais “positivo” e o outro é ligeiramente mais “negativo”. Como pode ser ilustrado na figura 1:

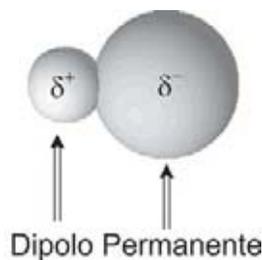
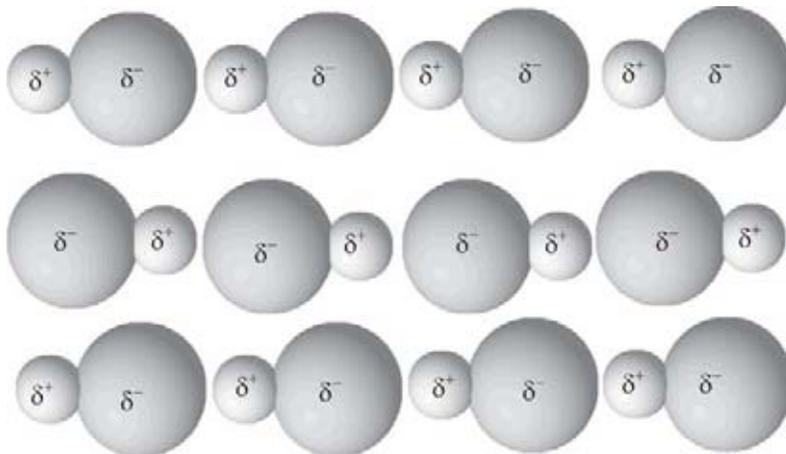


Figura 1: Representação de um dipolo permanente

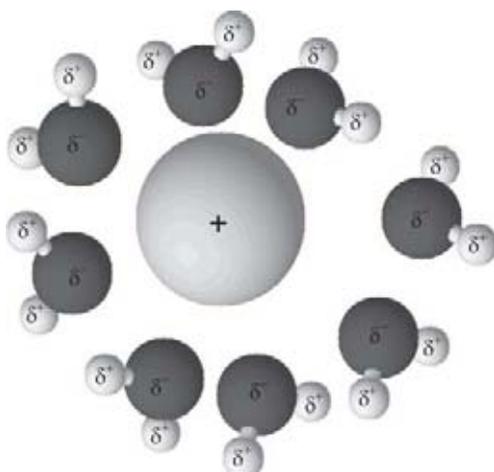
Nesta condição, as moléculas interagem umas com as outras por atração eletrostática e irão se alinhar entre os dipolos de cargas opostas. Como podemos observar na figura 2 a seguir:



Dipolo Pemanente-Dipolo Permanente

Figura 2: Atração intermolecular por dipolo permanente

Na figura 3, podemos reconhecer uma outra situação similar a anteriormente descrita, porém as forças intermoleculares surgem devido às interações entre uma espécie carregada, no caso um íon e com uma molécula com **momento dipolar**. Este tipo de interação é denominado como sendo íon-dipolo.



Interação Íon-Dipolo

Figura 3: Interação intermolecular formada por atração íon-dipolo

Momento dipolar

Produto entre a magnitude das cargas parciais de uma molécula e a distância pela qual estão separadas.

Evidentemente, espécies com dipolos permanentes e/ou carregadas afetam a distribuição de carga de moléculas vizinhas, mesmo as que não possuem dipolos (apolares). Nesta situação, a polarização ocorre de maneira induzida de modo que interações são geradas por estas situações denominamos de dipolo-dipolo induzido e íons-dipolo induzido, como mostrado na figura 4:

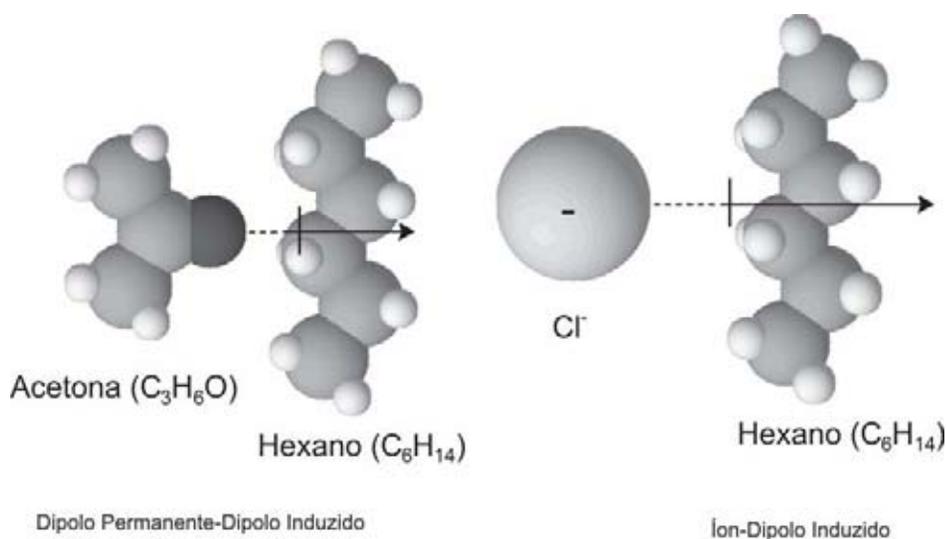


Figura 4: Representação de interações intermoleculares formadas por dipolo-induzido e íon-dipolo

As forças intermoleculares também estão presentes em moléculas que não possuem momento de dipolo permanente (como no gás nobre neônio ou no líquido orgânico benzeno). Esta evidência é confirmada devido ao fato de tanto o benzeno quanto o neônio poderem ser solidificados e liquefeitos, respectivamente. A natureza destas forças requer a mecânica quântica para sua correta descrição, mas foi primeiramente reconhecida pelo físico polonês Fritz London, que as relacionou com o movimento eletrônico nas moléculas.

Naquela época, London propôs que, em um determinado instante, o centro de carga negativa dos elétrons e de carga positiva do núcleo atômico poderia não ser coincidente. Facilmente identificamos que o argumento de London estava fundamentado na possibilidade de ocorrer rápidas flutuações eletrônicas nas molé-

culas apolares, permitindo assim que compostos tipicamente apolares, tal como o benzeno, apresentassem dipolos tempo-dependente, mesmo que dentro de um determinado instante a polarização média fosse nula. De acordo com London, estes dipolos instantâneos não poderiam orientar-se para um alinhamento de suas moléculas, mas poderiam induzir a polarização das moléculas adjacentes, resultando em forças atrativas. Logo, as forças com esta natureza ficaram conhecidas como forças de dispersão (ou **forças de London**), e estão presentes em todas as moléculas apolares e, algumas vezes, mesmo entre moléculas polares, como ilustrado na figura 5.

Forças de London
Atrações intermoleculares envolvendo dipolo-induzido.

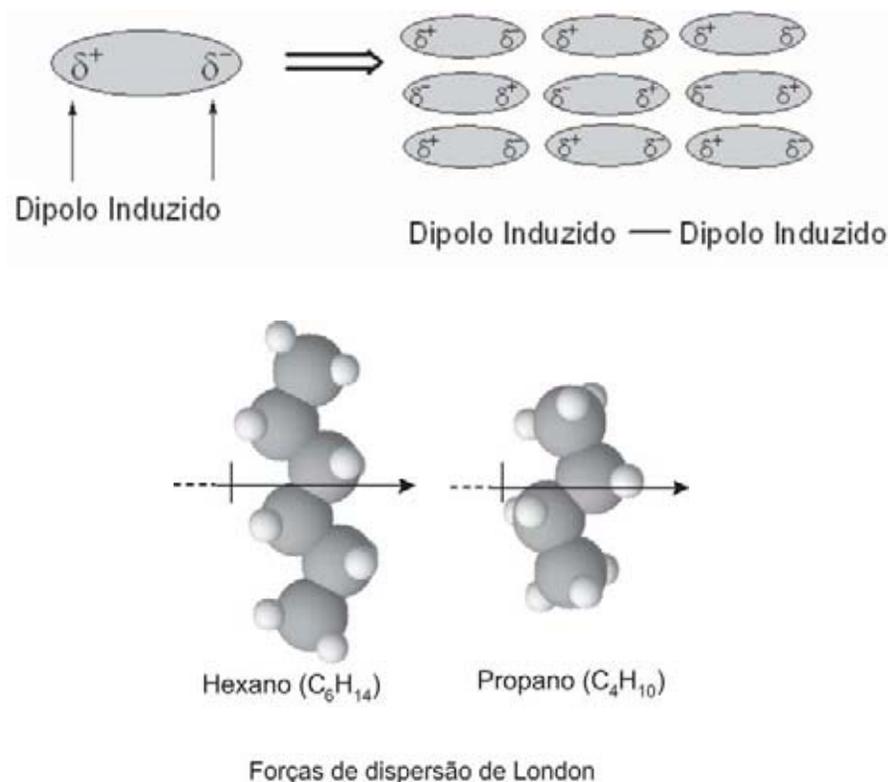


Figura 5: Representação das forças de dispersão de London formadas por dipolo induzido-dipolo induzido e por dipolo instantâneo.

LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Algumas moléculas apresentam um tipo especial de interação dipolo-dipolo. É o caso da água: como pode ser evidenciado na figura 6.

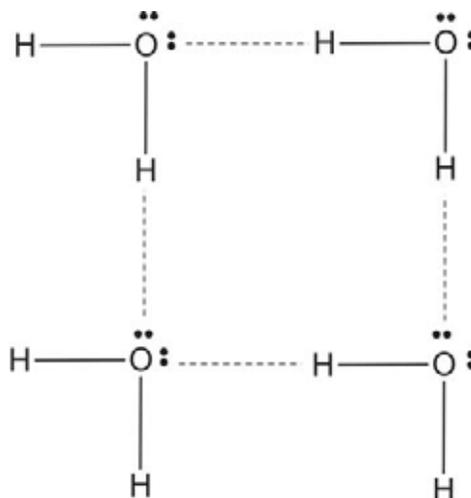


Figura 6: Interações intermoleculares das moléculas de água formadas por dipolo-dipolo denominadas como ligações de hidrogênio

As ligações de hidrogênio são atrações relativamente fortes e contribuem, de modo decisivo, na interação intermolecular total, o que nos possibilita justificar o alto ponto de ebulição da água em relação aos hidretos da mesma família do oxigênio, como mostrado na figura 7.

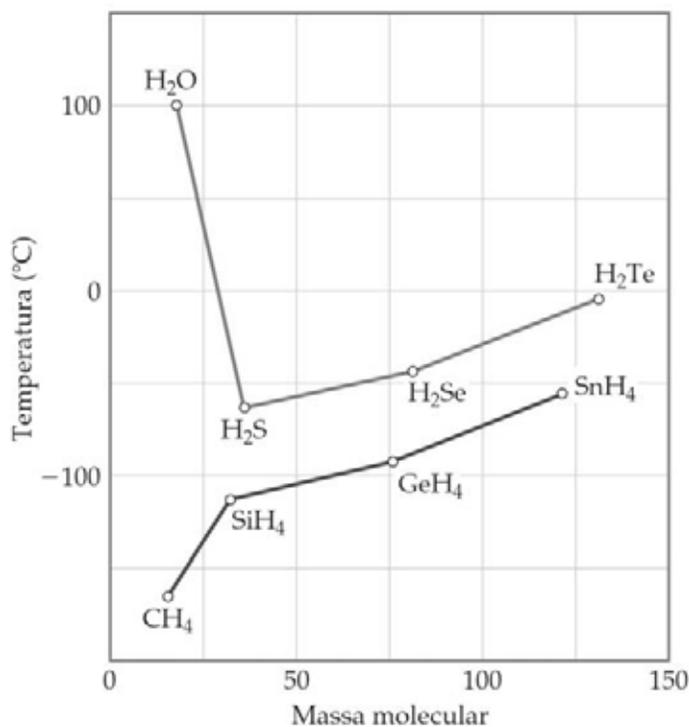


Figura 7: Comparação entre os pontos de ebulição da água e os respectivos hidretos da mesma família

Logo, a água possui um tipo de interação diferenciado. O que acontece é que os hidrogênios ligados ao oxigênio é que formam o lado “positivo” do dipolo permanente desta molécula. O átomo de hidrogênio é formado por apenas um próton e um elétron. Como o elétron é fortemente atraído pelo oxigênio, na água, este próton encontra-se desprotegido. A água possui, então, um dipolo bastante forte, com uma das cargas (positiva) bastante localizada. Este próton pode interagir com as regiões negativas (o oxigênio) de outras moléculas de água, resultando em uma forte rede de ligações intermoleculares, como pode ser visto na figura 8.

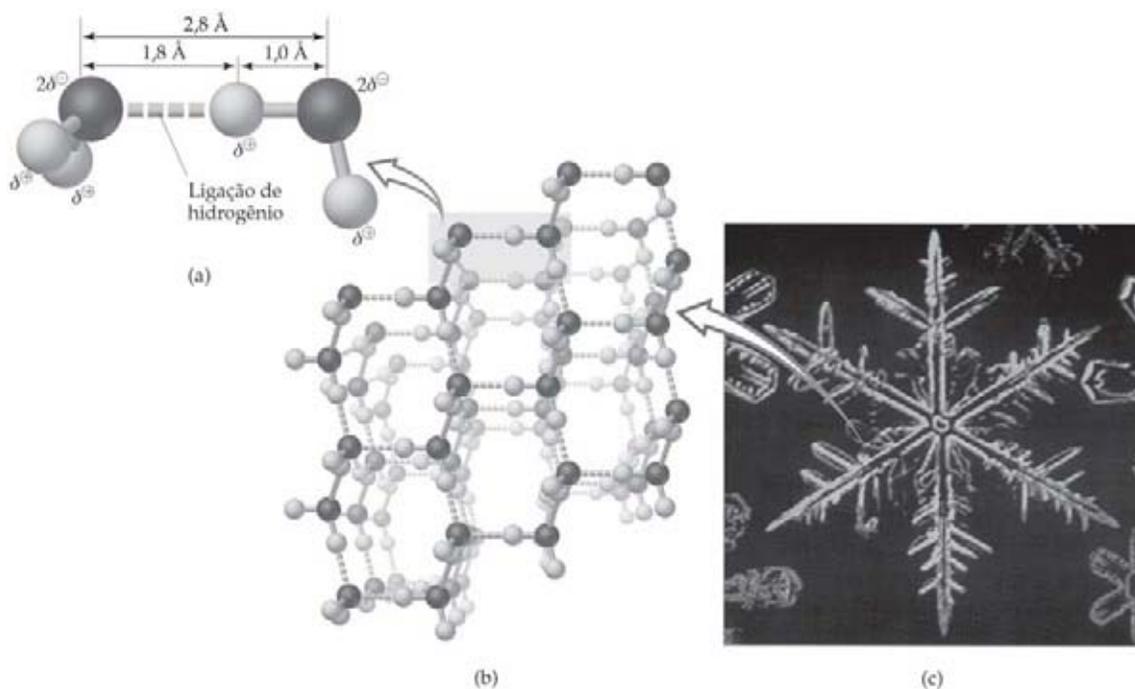


Figura 8: Ligação de hidrogênio das moléculas de água: (a) Distâncias interatômicas da ligação de hidrogênio; (b) Rede formada pelas ligações de hidrogênio em um floco de neve; (c) Floco de neve

As ligações de hidrogênio ocorrem não só entre átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio, mas também em átomos eletronegativos, como flúor ou nitrogênio, com átomos de O, N ou F de outras moléculas. Como consequência das fortes interações intermoleculares, a água apresenta algumas propriedades especiais. Uma lâmina de barbear, se colocada horizontalmente, flutua na água, e alguns insetos, por exemplo, podem andar sobre ela, como está na figura 9.



Figura 9: Efeito das interações intermoleculares sobre a tensão superficial dos líquidos permite ao inseto flutuar sobre a água

Tensão superficial

Energia necessária para romper a superfície de um líquido.

Isto é devido à **tensão superficial** da água: uma propriedade que faz com que o líquido se comporte como se tivesse uma membrana elástica em sua superfície. Este fenômeno pode ser observado em quase todos os líquidos, e é o responsável pela forma esférica de gotas ou bolhas do líquido. A razão é que as moléculas de água interagem muito mais fortemente com suas vizinhas do que com as moléculas do ar, na interface. As moléculas que estão no interior da gota, por exemplo, interagem com outras moléculas em todas as direções; as moléculas da superfície, por outro lado, interagem somente com moléculas que estão nas suas laterais ou logo abaixo. Este desbalanço de forças intermoleculares faz com que estas moléculas da superfície sejam atraídas para o interior do líquido. Para se remover estas moléculas da superfície, é necessária certa quantidade mínima de energia, a tensão superficial. Para a água, isto corresponde a $0,07275 \text{ joules/m}^2$, a 20°C . Líquidos orgânicos, como o benzeno ou o tolueno, têm valores menores de tensão superficial, já que suas interações intermoleculares são mais fracas.

Outra propriedade anômala da água consiste no fato de o gelo boiar sobre a água líquida. Isto acontece devido à densidade do estado sólido, na água, que é menor do que no estado líquido, como está na figura 10. As ligações de hidrogênio, no estado sólido, conferem à água uma organização reticular cristalina, como foi observado na figura 8, com um maior espaço entre as moléculas, ou seja, uma menor densidade. A maioria das outras substâncias tem um maior grau de compactação, ou seja, uma maior densidade no estado sólido.



Figura 10: Gelo flutuando na água do mar

FORÇAS INTERMOLECULARES E OS ESTADOS DA MATÉRIA

No estado gasoso, as moléculas encontram-se bem afastadas, com grande grau de desordem. No estado líquido, as moléculas encontram-se um pouco mais organizadas, com um grau de liberdade de movimentação um pouco menor. Já no estado sólido, as moléculas encontram-se bem mais organizadas, com grau de movimentação ainda mais reduzido como mostrado na figura 11.

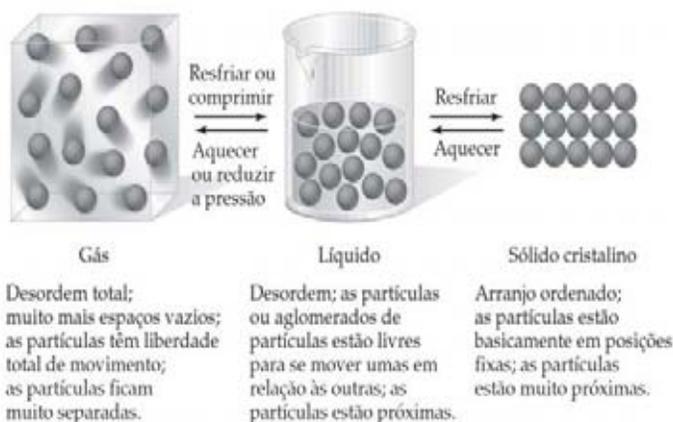


Figura 11: Estados da matéria

Isômeros

Dois ou mais compostos com a mesma fórmula química, mas com diferente arranjo atômico.

O que faz as moléculas ficarem mais unidas no estado sólido do que no estado líquido ou gasoso? Isso é responsabilidade das forças intermoleculares. As forças intermoleculares também são responsáveis pelas diferenças nas temperaturas de ebulição de vários **isômeros** constitucionais orgânicos, isto é, moléculas orgânicas que possuem a mesma fórmula molecular (por consequência, a mesma massa molar), mas têm pontos de ebulição normal diferentes. Observe a figura 11.

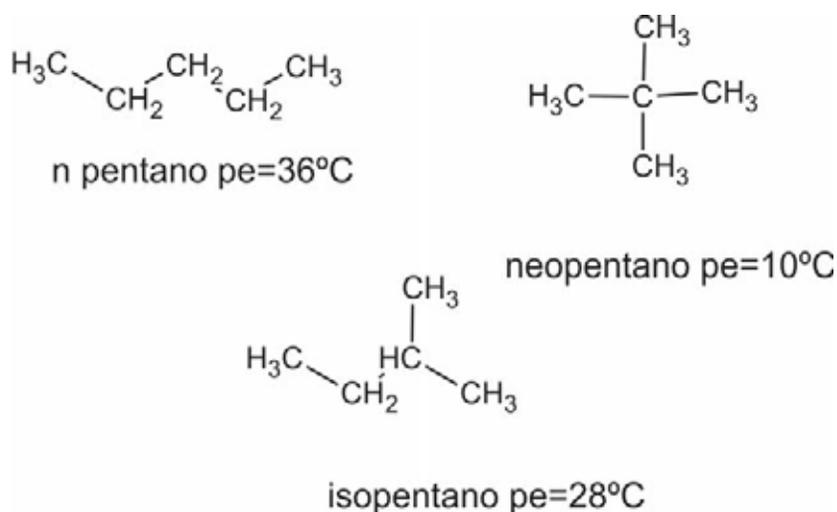


Figura 12: Comparação entre os pontos de ebulição dos isômeros do pentano

O ponto de ebulição de um líquido é definido como sendo a temperatura na qual a pressão de vapor exercida pelo líquido se iguala à pressão externa. A água, ao nível do mar, tem uma pressão de vapor igual a 1,00 atm somente a 100 °C. Logicamente que quanto mais forte for a atração entre as moléculas, isto é, quanto maior forem as forças intermoleculares, maior também será a temperatura necessária para a ebulição do líquido. Observe, como exemplo, os dois isômeros para a fórmula C_5H_{12} , o *n*-pentano e o *neo*-pentano, figura 11. Ambas as moléculas não possuem dipolo permanente, pois são apolares. Logo interagem entre si, via forças de dispersão de London. Mas o que faz com que o *n*-pentano tenha uma tem-

peratura de ebulição bem maior do que o *neo*-pentano? Observe que, à temperatura ambiente, o *n*-pentano é um líquido, enquanto que o outro isômero, *neo*-pentano, é um gás. Este caso ilustra as influências das interações intermoleculares nos estados da matéria. No caso do *neo*-pentano, a interação é dificultada devido ao impedimento espacial provocado pelos grupos $-\text{CH}_3$. Na polarização induzida, ocorre mais intensamente no caso da **cadeia linear** do *n*-pentano.

Exemplo 1

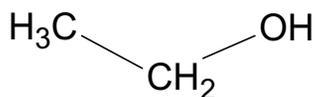
O etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, e o éter dimetílico, CH_3OCH_3 , são isômeros, ou seja, possuem o mesmo peso molecular, porém o arranjo dos átomos na molécula é diferente. Qual desses dois compostos possui o maior ponto de ebulição?

Solução:

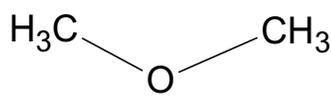
Desenhe as estruturas químicas dos compostos.

Etapa 1:

Inspecione a estrutura dos compostos e determine se são polares ou apolares.



Etanol



Éter dimetílico

Etapa 2:

Reconheça a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio entre os compostos.

Etapa 3:

Apesar de ambos os compostos possuírem a mesma massa molar, apenas o etano possui um grupo OH passivo de fazer ligação de hidrogênio.

Cadeia linear

Cadeia carbônica sem ramificação.

Éter

Substância orgânica, cujo oxigênio encontra-se ligado a dois átomos de carbono via ligação covalente simples.

Bases nitrogenadas

Substância capaz de receber um próton, cuja estrutura possui o nitrogênio.

Etapa 4:

Já o éter dimetílico, embora seja polar, não pode fazer ligações de hidrogênio. Logo, como as forças intermoleculares mais fortes estão presentes no etanol, podemos concluir que o etanol possui maior ponto de ebulição que o éter dimetílico. Em termos práticos, o etanol possui o ponto de ebulição de 78,3 °C, enquanto o éter dimetílico tem ponto de ebulição igual a -24,8 °C.

INTERAÇÕES INTERMOLECULARES E AS PROTEÍNAS

Todas as proteínas que compõem os organismos são constituídas por seqüências de aminoácidos, ligados covalentemente. Estes compostos possuem grupos -OH e -NH capazes de formar uma forte rede de ligações intermoleculares. É isto que confere à estrutura terciária das proteínas a sua forma característica de orientação espacial. James Watson e Francis Crick, em 1953, descobriram que a estrutura tridimensional do **DNA** (figura 12) possui a forma de dupla-hélice de cadeias de fosfato ligadas a cadeias de açúcar. Ligada a cada molécula de açúcar está uma das 4 **bases nitrogenadas** possíveis: Timina, guanina, citosina e adenina, (figura 13). A estrutura em 3D é mantida graças às ligações hidrogênio entre os grupos dos -OH e -NH das moléculas bases nitrogenadas de cada cadeia, além disso, somente certos pares de bases nitrogenadas podem interagir desta forma. Adenina (A) somente interage com a timina (T), citosina (C) só interage com guanina (G).

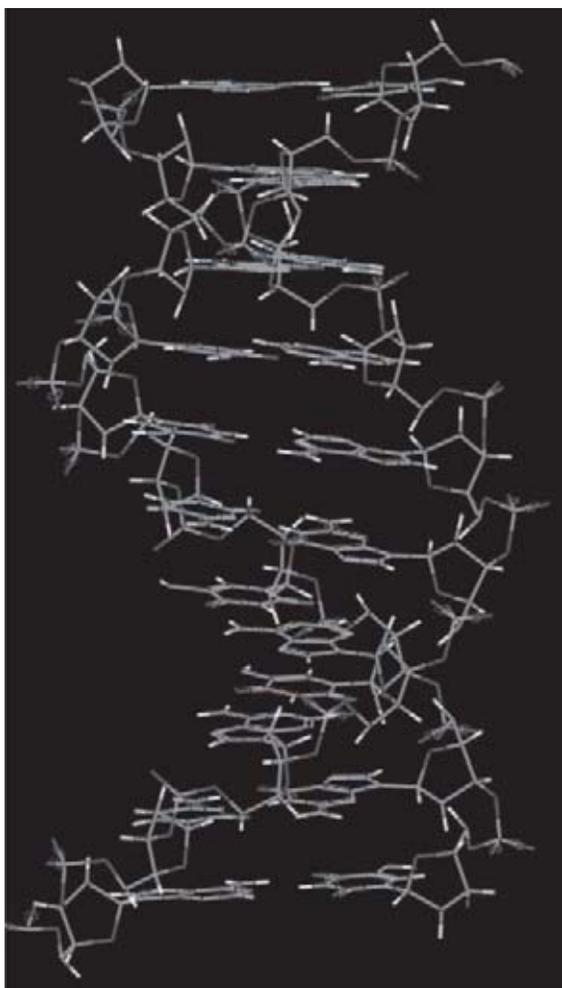


Figura 12 – Estrutura cristalográfica do DNA evidenciando complexa integridade devido às interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) responsáveis pela formação da dupla hélice. Carbono: cinza; Hidrogênio: branco; Nitrogênio: azul (cinza escuro); Oxigênio: vermelho(cinza escuro); Fósforo: laranja(cinza claro).

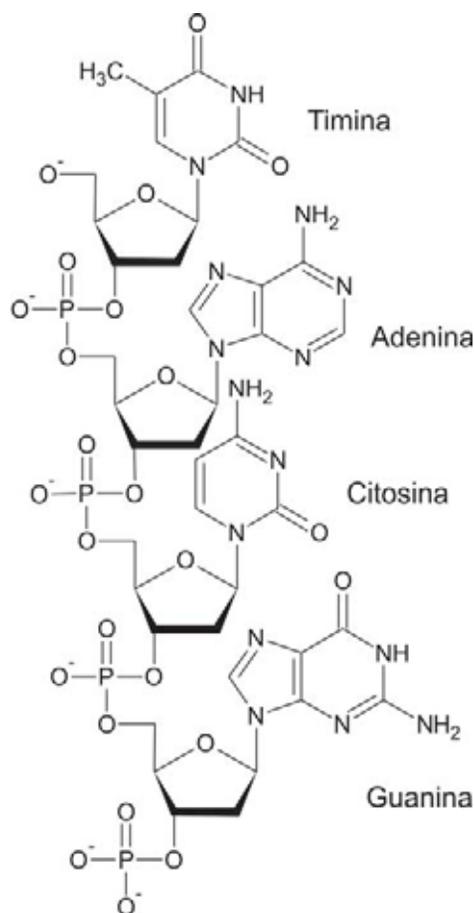


Figura 13 – Fragmento de uma cadeia do DNA

As forças intermoleculares são originárias das interações entre moléculas polares ou entre aquelas que possuem um dipolo induzido. As forças de dispersão de London têm a sua origem em dipolos instantâneos e estão presentes tanto em moléculas polares quanto em apolares. As ligações de hidrogênio ocorrem somente entre átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio, flúor ou nitrogênio, com átomos de O, N ou F de outras moléculas. Em geral, as forças intermoleculares seguem a seguinte ordem de força:

Dipolo-dipolo (incluindo as ligações de hidrogênio) > dipolo-dipolo induzido > dipolo induzido-dipolo induzido > forças de dispersão de London.

CONCLUSÃO



ATIVIDADES

1 Defina qual das forças intermoleculares estão presentes em cada um dos exemplos e ordene, em ordem crescente de intensidade:

a) O_2 líquido;

Resposta: dipolo induzido-dipolo induzido

b) Br_2 dissolvido em água;

Resposta: dipolo induzido-dipolo induzido

c) Mistura de água e metanol, CH_3OH e H_2O ;

Resposta: Ligações de hidrogênio (dipolo-dipolo)

d) Propano liquefeito, $CH_3CH_2CH_3$;

Resposta: dipolo induzido-dipolo induzido

2 Qual das forças intermoleculares é preciso superar para:

a. Fundir gelo;

Resposta: Ligações de hidrogênio (dipolo-dipolo)

b. Fundir I_2 sólido;

Resposta: dipolo induzido-dipolo induzido;

c. Converter NH_3 líquida em vapor.

Resposta: Ligações de hidrogênio (dipolo-dipolo)

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

I. Siga o procedimento descrito das etapas 1 e 2 do exemplo 1.

II. A magnitude das forças intermoleculares pode ser observada na tabela 1.

III. Moléculas apolares interagem com moléculas polares por meio de dipolo induzido.

IV. Moléculas polares interagem com moléculas polares por meio de dipolo-dipolo



RESUMO

As forças intermoleculares são forças de atração entre moléculas e, apesar de possuírem pouca intensidade em comparação com as ligações químicas, desempenham papel fundamental nos estados da matéria sólido e líquido. Quanto maior for a força de atração, maior será a coesão entre as moléculas, ocasionando um aumento nos pontos de fusão e ebulição da substância. As forças intermoleculares são classificadas de acordo com a natureza da interação: íon - dipolo permanente: atração entre um íon e uma molécula polar; íon - dipolo induzido: atração entre um íon e uma molécula apolar; dipolo permanente - dipolo permanente: atração entre moléculas polares; dipolo permanente - dipolo induzido: atração entre uma molécula polar e uma molécula apolar; dipolo induzido - dipolo induzido: *Força de dispersão de London*, atração que ocorre entre moléculas apolares.

PRÓXIMA AULA



Na próxima aula, você será apresentado aos estudos da estequiometria, equações químicas e balanceamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KOTZ, John C.; TREICHEL JR., Paul M. **Química Geral 1 e reações químicas**. v. 1. São Paulo: Thomson Learning/Pioneira, 2005.
RUSSEL, John B. **Química Geral**. São Paulo: Makron Books, 1994. 2v.