

Propriedades Físicas de alguns compostos

Tipo de ligação e temperatura de fusão

COMPOSTO	Tipo de ligação	T fusão / °C
NaCl	iônica	801
Cu	metálica	1083
Si	covalente	1410
H ₂ O	intermolecular	0
C ₆ H ₆	intermolecular	6

Natureza das moléculas e temperatura de ebulição normal

Molécula	Fórmula	T ebulição / °C
Néon	Ne	-245.7
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42.0
Benzeno	C ₆ H ₆	80.1
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	217.9

Será importante o tamanho da nuvem electrónica?

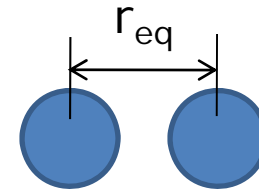
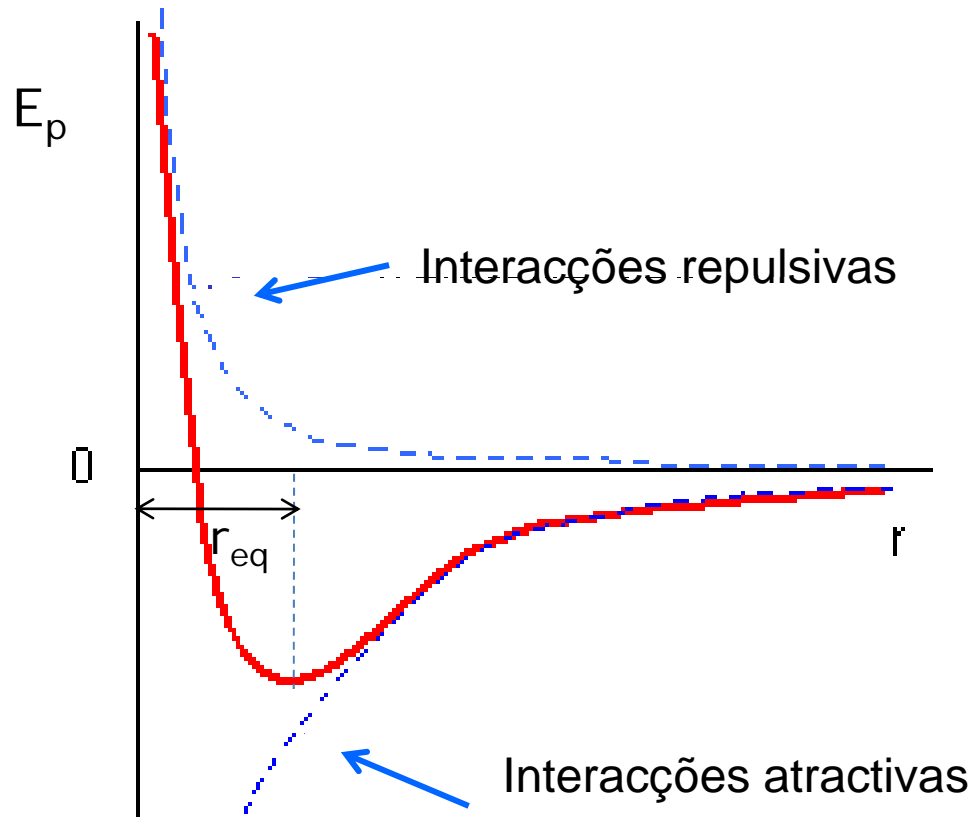
Molécula	Nº de electrões	T ebulição / °C
H ₂	2	-252.6
N ₂	14	-195.7
O ₂	16	-182.8

Será importante o momento dipolar da moléculas?

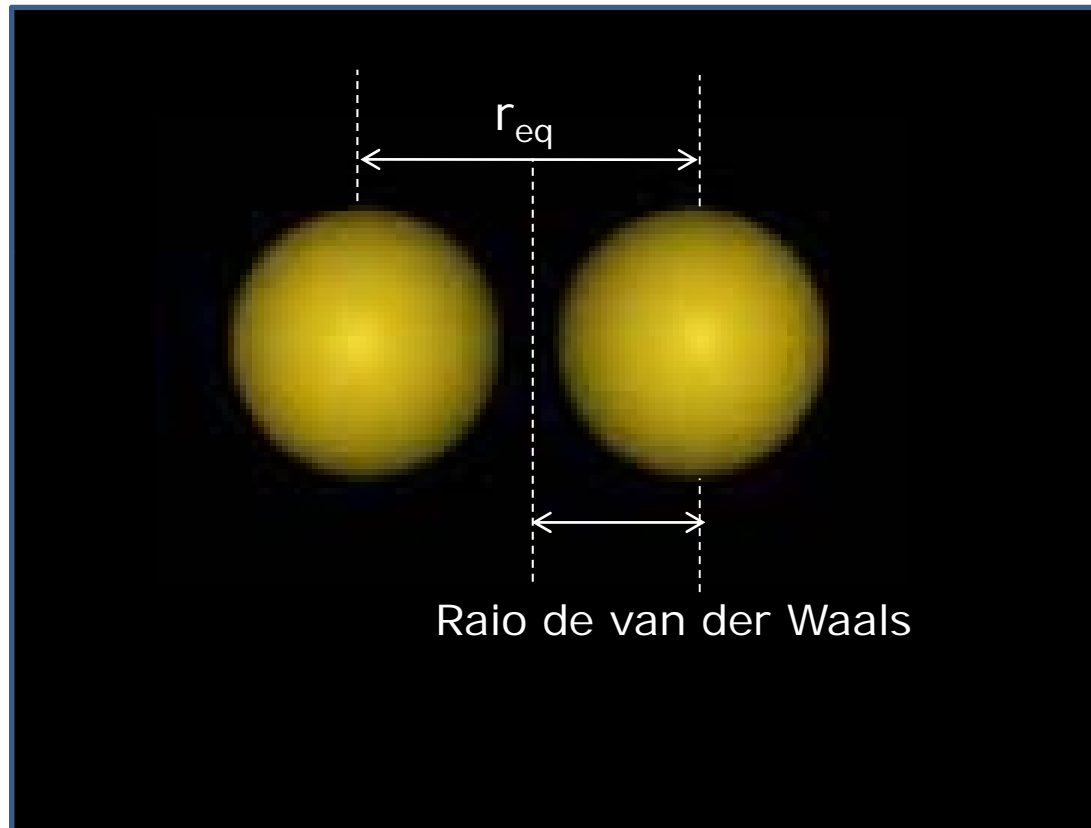
Molécula	Fórmula	Nº de electrões	μ / D	T ebulição / °C
Isobutano	(CH ₃) ₃ CH	34	0	-10.0
Isobutileno	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	32	0.049	-6.0
Trimetilamina	(CH ₃) ₃ N	34	0.67	5.0

FORÇAS INTERMOLECULARES

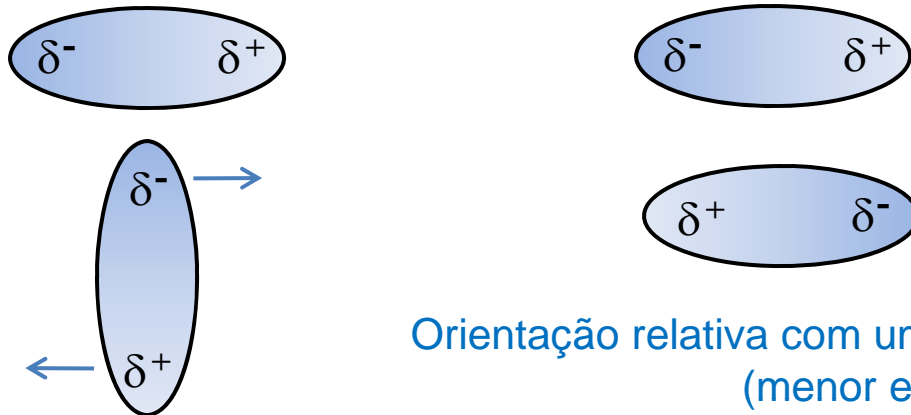
Interacções atractivas e repulsivas entre moléculas



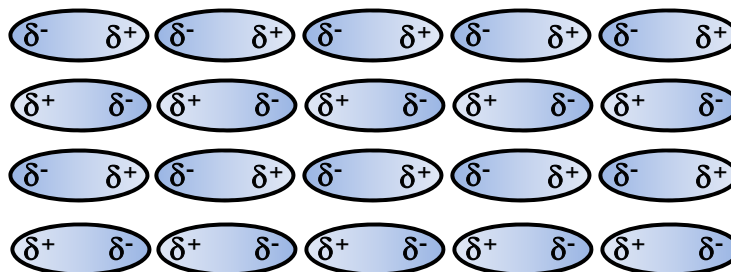
Distância de equilíbrio entre moléculas



Interacções dipolo permanente - dipolo permanente (Keesom)



Este processo pode estender-se a um grande número de moléculas, mantendo-as atraídas umas às outras.



Factores condicionantes das interacções de Keesom:

Momentos dipolares: μ_1, μ_2

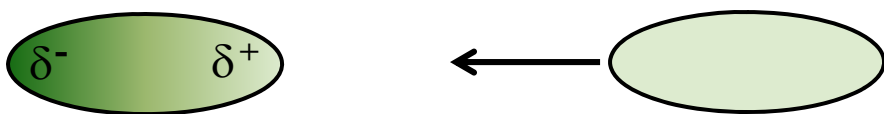
Distância entre as moléculas: r

Temperatura: T

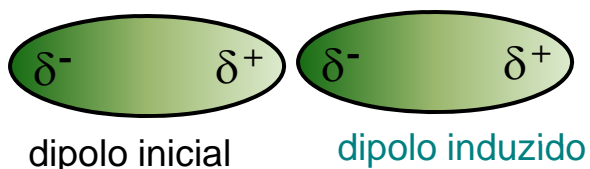
$$E_K = - \text{Constante} \times \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 T}$$

Interacções dipolo permanente - dipolo induzido (Debye)

Uma molécula apolar aproxima-se de outra em que há um dipolo permanente:



À medida que se aproxima, os seus electrões serão atraídos pelo polo positivo da primeira molécula e a núvem electrónica deforma-se, formando-se um dipolo induzido:



O mesmo se passa se a molécula for polar

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

polarizabilidade (facilidade com que a núvem electrónica se deforma por acção De um campo eléctrico – não escalar)

Gases raros	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Número de electrões	2	10	18	36	54
$\alpha \times 10^{24} / \text{cm}^3$	0.203	0.392	1.63	2.46	4.01

Factores condicionantes das interacções de Debye:

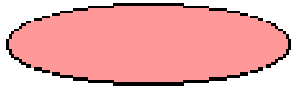
Momentos dipolares: μ_1, μ_2

Polarizabilidades: α_1, α_2

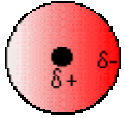
Distância entre as moléculas: r

$$E_D = - \text{Constante} \times \left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6} + \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{r^6} \right)$$

Interacções dipolo instantâneo - dipolo induzido (London)



Numa molécula simétrica (Ex: Br_2), em média não há qualquer distorção eléctrica



Mas até num átomo de He, se em determinado instante os dois electrões estiverem do mesmo lado do nucleo, há um dipolo instantâneo

O mesmo acontece nas moléculas, devido ao movimento dos electrões:



Um instante depois, a polaridade pode ser invertida:



O constante movimento dos electrões causa **dipolos instantâneos** que flutuam rapidamente, mesmo em moléculas apolares

Estes dipolos temporários originam **interacções** entre as moléculas

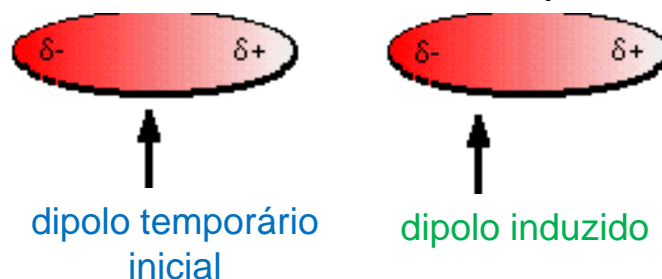
Como?

Interacções dipolo instantâneo - dipolo induzido (London)

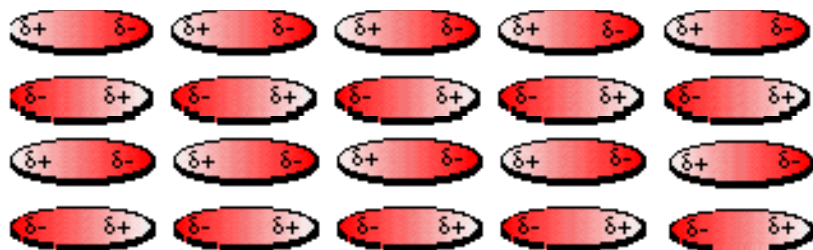
Uma molécula que num instante está apolar aproxima-se de outra em que há um dipolo instantâneo:



À medida que se aproxima, os seus electrões serão atraídos pelo polo positivo da primeira molécula, formando-se um dipolo induzido:



Instantes depois pode haver inversão de polaridade, mas nas duas moléculas as polaridades flutuam sincronizadas e a atracção mantém-se:



Este processo pode estender-se a um grande número de moléculas, mantendo-as atraídas umas às outras.

Factores condicionantes das interacções de London:

Polarizabilidades: α_1, α_2

Distância entre as moléculas: r

$$E_L = - \text{Constante} \times \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Interacções de van der Waals

- Keesom (dipolo permanente - dipolo permanente)
- Debye (dipolo permanente - dipolo induzido)
- London (dipolo instantâneo - dipolo induzido)

Moléculas pequenas

Importância relativa das forças de van der Waals

Composto	μ / D	$\alpha \times 10^{24} / \text{cm}^3$	$E_K / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_D / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_L / \text{kJ mol}^{-1}$
Ar	0	1.63	0	0	8.490
CO	0.12	1.99	0.005	0.008	8.745
HI	0.38	5.40	0.025	0.113	25.857
HBr	0.78	3.58	0.686	0.502	21.924
HCl	1.03	2.63	3.305	1.004	16.820
NH ₃	1.50	2.21	13.305	1.548	14.728
H ₂ O	1.84	1.48	36.359	1.184	8.996

Importância relativa das forças de van der Waals

Etano
 $\mu=0$



Interacções etano-etano:
London

T_{eb} : 184.5 K

Fluorometano
 $\mu=1.82 \text{ D}$



dipolo permanente

Interacções fluorometano-fluorometano:
Keesom
Debye
London

T_{eb} : 194.7 K

Nº total de electrões nas duas moléculas: 18 (moléculas pequenas)



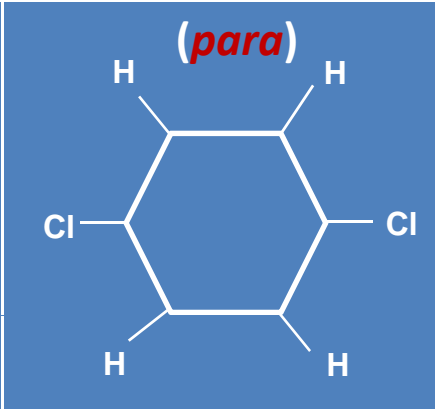
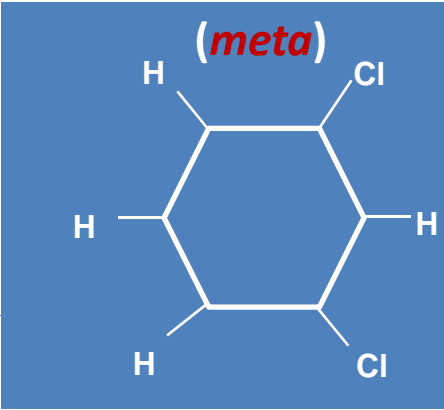
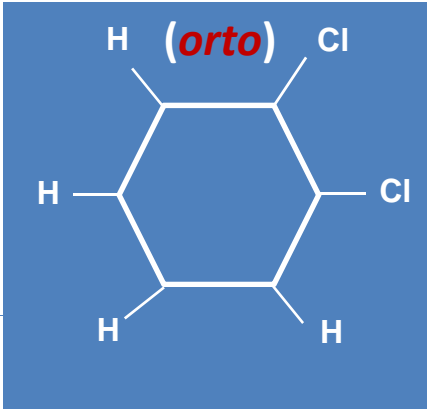
Interacções de London semelhantes



As T_{eb} aumentam com as interacções de Keesom para moléculas pequenas

Moléculas grandes

Diclorobenzeno: $C_6H_4Cl_2$

			
$\alpha \times 10^{24} / \text{cm}^3$	19	19	19
μ / D	0	1.72	2.50
T_{eb} / K	446	445	453

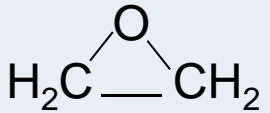
Para moléculas de **grandes dimensões** as interações de Keesom não têm contribuição importante.

As interações **predominantes** são as de **London**.

Importância relativa das forças de van der Waals

- As interações de Debye são em geral as mais fracas
- As interações de **Keesom** são importantes apenas para moléculas de momento dipolar (μ) elevado e polarizabilidade (α) baixa – moléculas pequenas
- As interações de **London** são predominantes para moléculas de elevada polarizabilidade (α), mesmo quando são fortemente polares.

Ligações de Hidrogénio

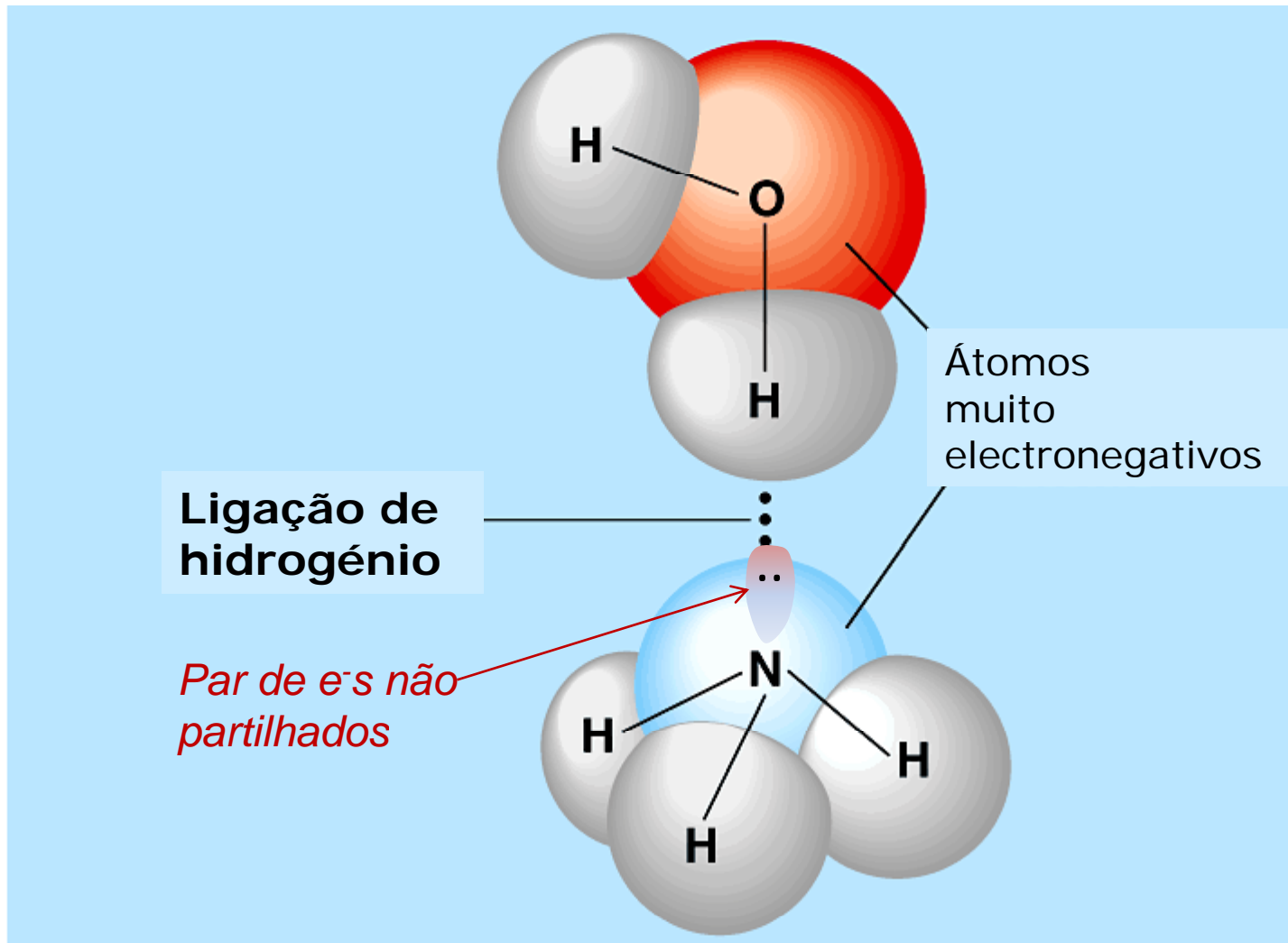
Composto	Fórmula	$\alpha \times 10^{24} / \text{cm}^3$	μ / D	$T_{\text{eb}} / ^\circ\text{C}$
Etanol	C ₂ H ₅ OH	5.2	1.70	79.0
Óxido de etileno		5.2	1.90	10.7

Condições para que se estabeleçam ligações de Hidrogénio:

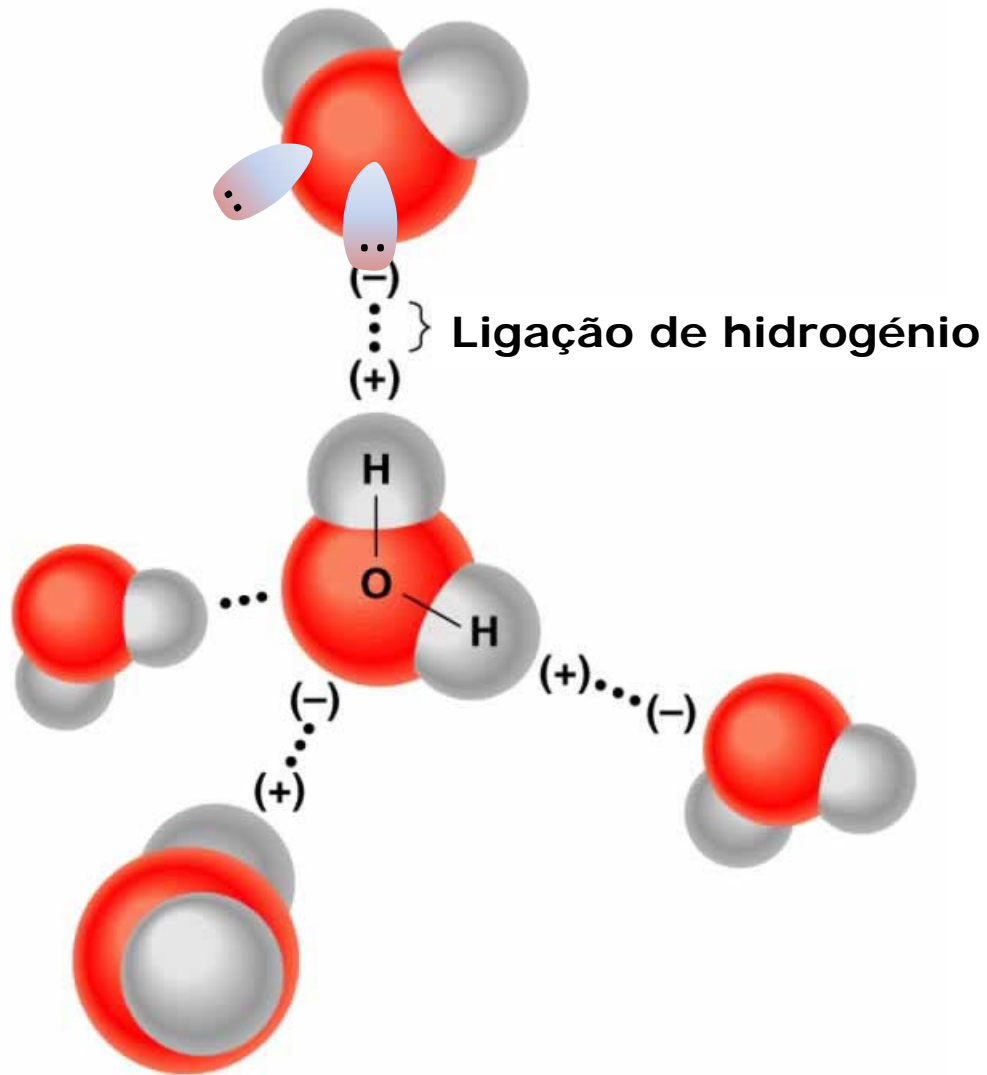
- Existir um átomo de H ligado a um átomo muito electronegativo (F, O, N ou até Cl e S)
- Existir outro átomo muito electronegativo com um par de e-s não partilhado



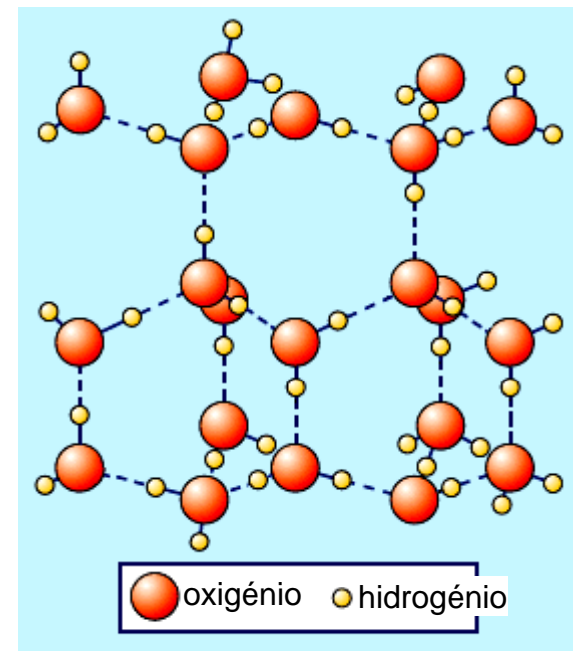
Exemplos de interações por ligação de hidrogénio



Exemplos de interacções por ligação de hidrogénio

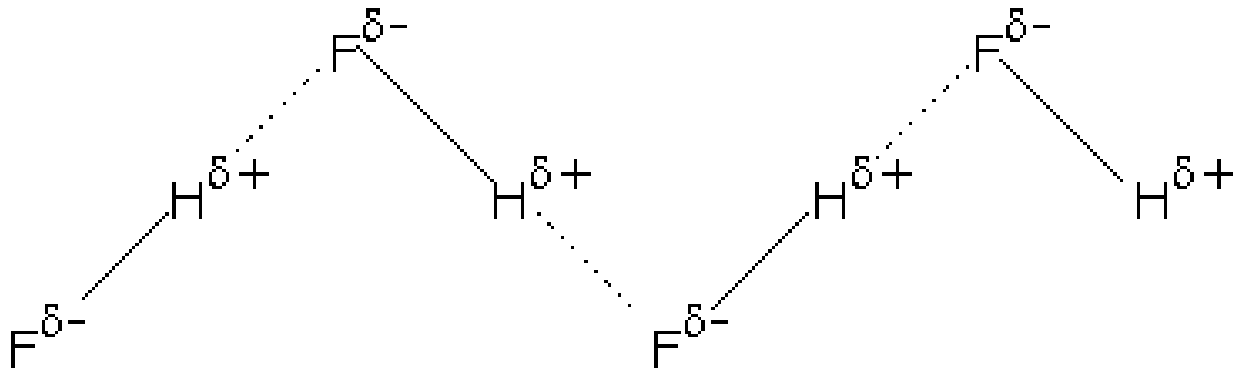


Estrutura do gelo



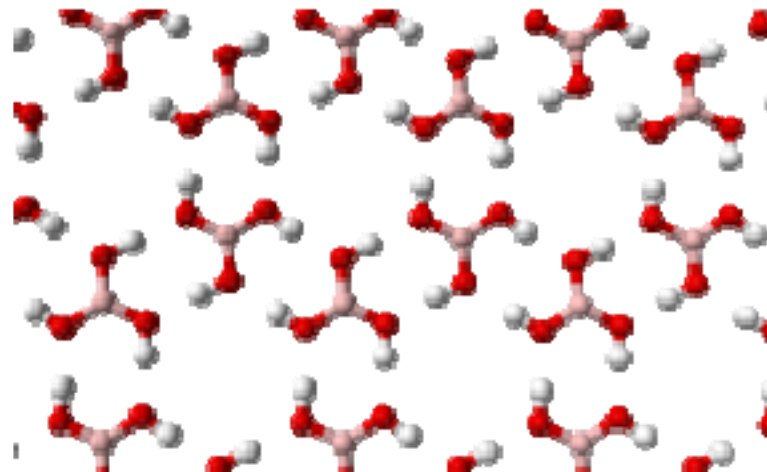
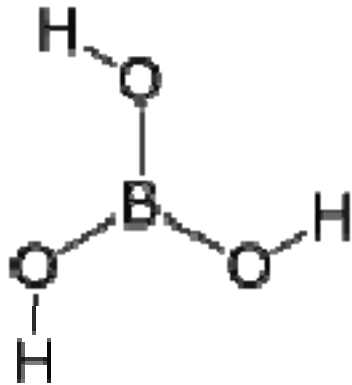
Estruturas em Cadeia

HF sólido



Estruturas em Folha

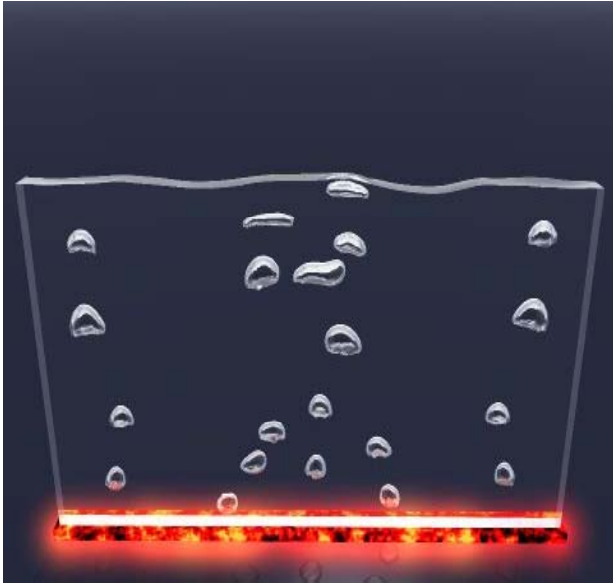
Ácido bórico



Propriedades que dependem das forças intermoleculares

- Temperatura de fusão
 - Temperatura de ebulição
 - Tensão superficial
 - Viscosidade
- Miscibilidade de líquidos
 - Solubilidade de sólidos em líquidos

Ebulição

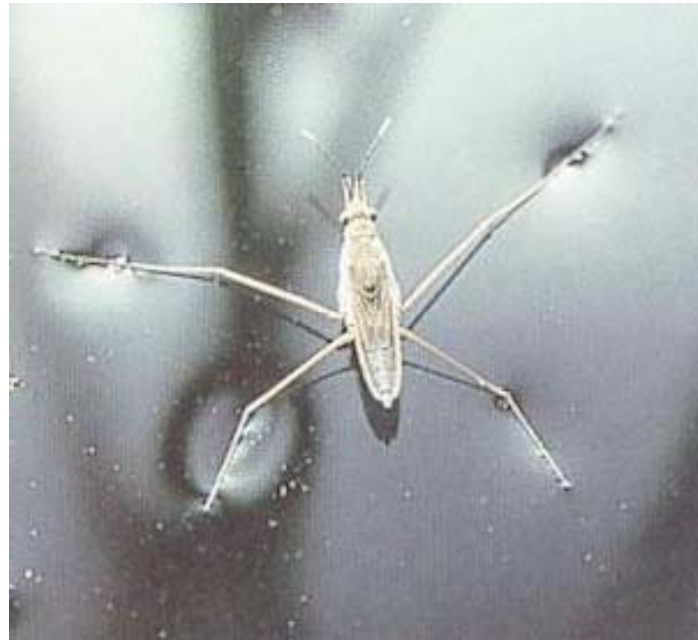


$$P_{\text{vapor}} = P_{\text{atmosférica}}$$

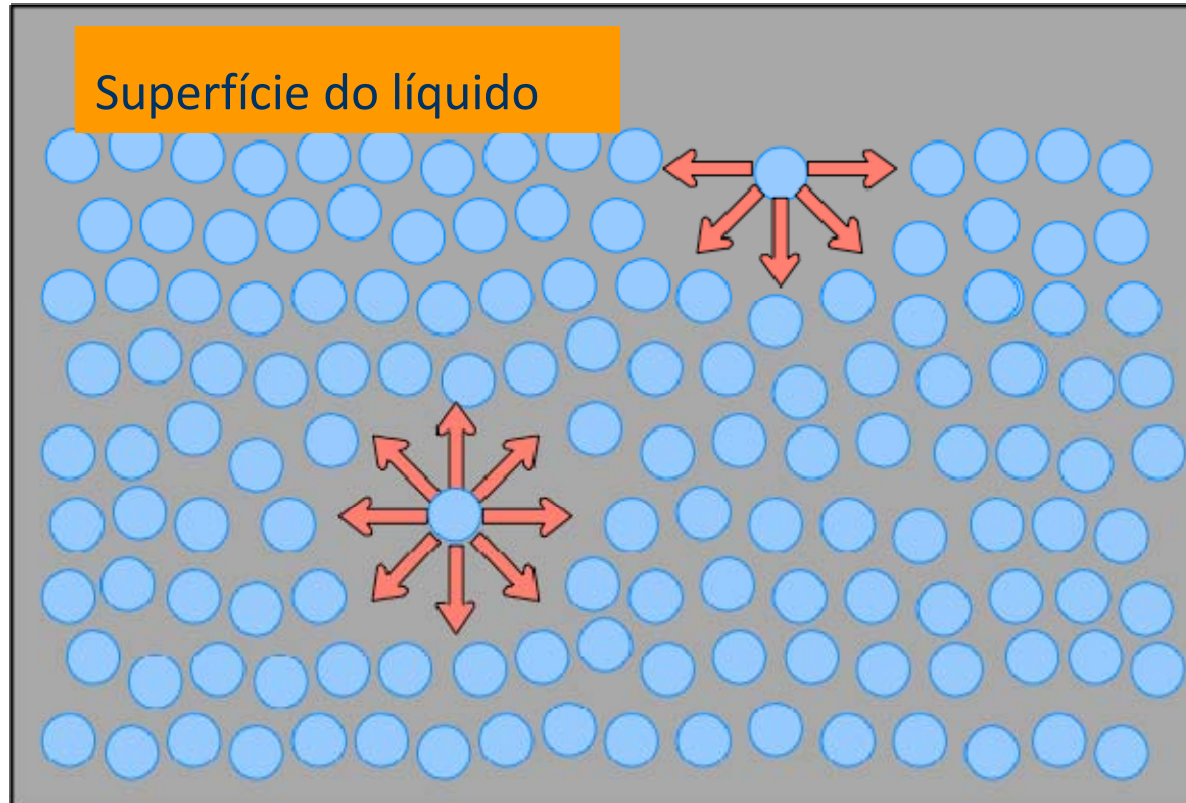
Temperatura de ebulição)
(função da pressão atmosférica)



TENSÃO SUPERFICIAL



TENSÃO SUPERFICIAL



$$\gamma = \frac{dW}{dA}$$

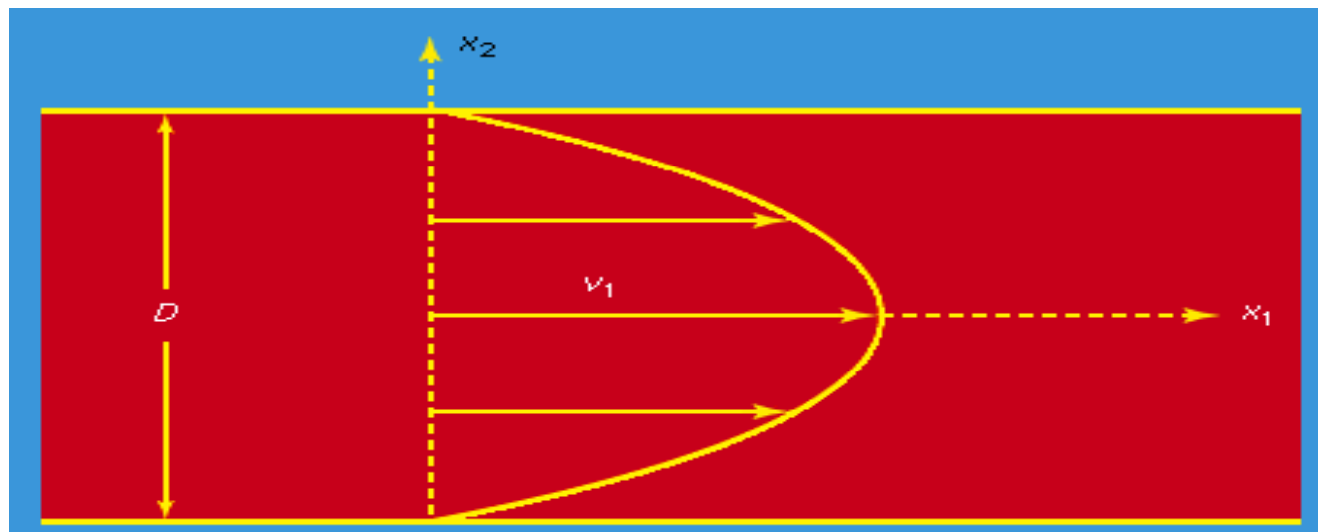
Tensão Superficial comparada com Temperatura de ebulição normal

Composto		$\gamma / 10^{-3} \text{ N m}^{-1} (20 \text{ }^\circ \text{C})$	$T_{\text{eb}} / \text{ }^\circ \text{C}$
H ₂ O	água	72.8	100
CH ₃ OH	metanol	22.6	65
C ₂ H ₅ OH	etanol	22.8	78.5
C ₃ H ₇ OH	propanol	23.8	97.4
C ₆ H ₅ OH	fenol	40.9	181.8
C ₆ H ₅ NH ₂	anilina	42.9	184.0
C ₆ H ₅ NO ₂	nitrobenzeno	41.8	210.8

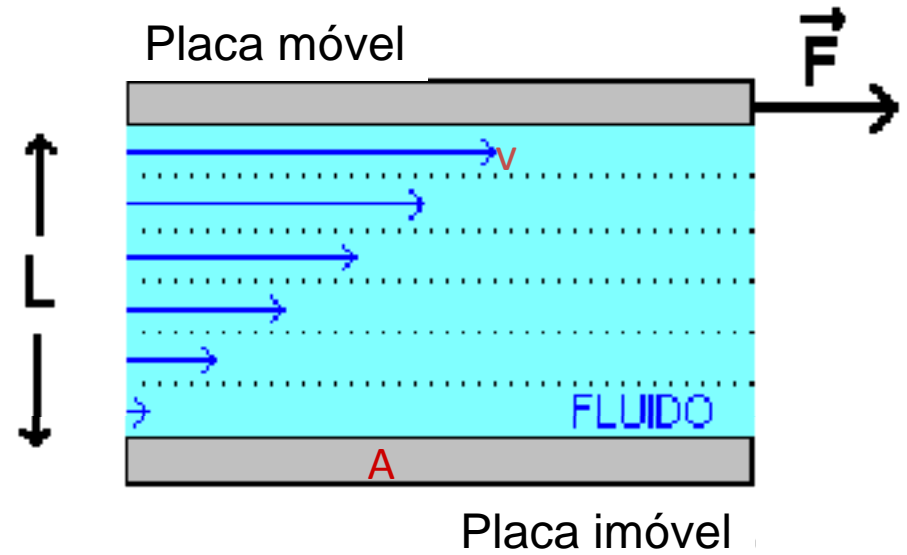
Viscosidade



Perfil de velocidades num tubo cilíndrico



VISCOSIDADE



$$F = \eta A \left(\frac{dv}{dL} \right)$$



Viscosidades

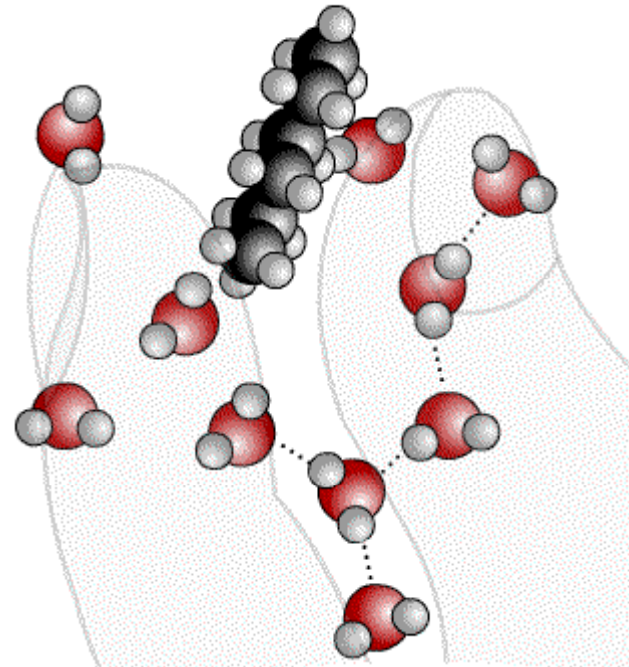
GÁS, a 0 °C	Viscosidade, η (Pa.s)
H ₂	8.4×10^{-6}
Ar (N ₂ + O ₂)	17.4×10^{-6}
Xe	21.2×10^{-6}
LÍQUIDO, a 25 °C	Viscosidade, η (Pa.s)
benzeno	6.04×10^{-4}
água	8.90×10^{-4}
acetona	3.06×10^{-4}
metanol	5.44×10^{-4}
etanol	1.074×10^{-3}
propanol	1.945×10^{-3}
mercúrio	1.526×10^{-3}
nitrobenzeno	1.863×10^{-3}
azeite	81×10^{-3}
glicerol	934×10^{-3}

Miscibilidade de Líquidos

A água e os hidrocarbonetos **não são** miscíveis



Porquê?



Balanço energético

SUMÁRIO 10

- **Forças Intermoleculares**
 - **Interacções Atractivas e Repulsivas entre Moléculas**
 - **Interacções de van der Waals**
 - Interacções de Keesom (dipolo permanente-dipolo permanente)
 - Interacções de Debye (dipolo permanente-dipolo induzido)
 - Interacções de London (dipolo instantâneo dipolo induzido)
 - Factores de que dependem
 - Importância relativa das interacções de van der Waals. Exemplos
 - **Ligações de Hidrogénio**
 - Evidência da sua existência
 - Natureza
 - Geometria
 - Exemplos

SUMÁRIO 10 - Cont.

- **Propriedades dos Compostos Moleculares**
 - **Temperatura de fusão**
 - **Temperatura de ebulição**
 - **Tensão superficial**
 - **Viscosidade**
 - **Solubilidade e Miscibilidade**