

Forças Intermoleculares

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 As forças intermoleculares	1
1.1 A origem das forças intermoleculares	1
1.2 As forças íon-dipolo	2
1.3 As forças dipolo-dipolo	2
1.4 As forças de London	3
1.5 A ligação de hidrogênio	4
1.6 As repulsões	4
1.7 A volatilidade e as forças intermoleculares	5
1.8 A solubilidade e as forças intermoleculares	5
1.9 Os colóides	6
2 Os líquidos	6
2.1 A ordem nos líquidos	6
2.2 A viscosidade e a tensão superficial	7
2.3 Os cristais líquidos	7
2.4 Os líquidos iônicos	8

1 As forças intermoleculares

As moléculas se atraem. Este simples fato tem consequências importantes. Sem as forças entre as moléculas, os tecidos de seu corpo se separariam dos ossos e os oceanos virariam gás. De forma menos dramática, as forças entre as moléculas governam as propriedades físicas da matéria. Elas explicam por que o CO_2 é um gás, por que o SiO_2 é sólido e por que o gelo flutua na água.

As moléculas também se repelem. Quando comprimidas, elas resistem a deformações. O resultado é que você não afunda no chão e os objetos sólidos têm forma e tamanho definidos. Mesmo nos gases, as repulsões são importantes porque garantem que as moléculas não passem umas por dentro das outras, mas colidam entre si.

Nos gases, as forças intermoleculares geram pequenos desvios em relação ao comportamento ideal (Tópico 3C). Por outro lado, nos líquidos e sólidos, as forças que mantêm as moléculas unidas são de grande importância e controlam as propriedades físicas desses materiais. Uma molécula isolada de água, por exemplo, não congela nem ferve, mas uma coleção delas sim, porque no processo de congelamento as moléculas ficam juntas, ao passo que durante a ebulição elas se separam para formar um gás.

1.1 A origem das forças intermoleculares

As forças intermoleculares são responsáveis pela existência das várias fases da matéria. Uma fase é uma forma da matéria que tem composição química e estado físico uniformes. As fases da matéria incluem os três estados físicos comuns: sólido, líquido e gás (ou vapor), que vimos no Tópico 3A. Muitas substâncias têm mais de uma fase sólida, com arranjos diferentes dos átomos ou das moléculas. Por exemplo, o carbono tem várias fases sólidas: uma delas é o diamante, duro e transparente, usado em joalheria

e na produção de instrumentos de corte; outra é a grafita, macia e preta, que usamos no lápis de escrever e como lubrificante. A maioria dos sólidos se funde quando são aquecidos, passando para a fase líquida. Tanto os sólidos como os líquidos são chamados de **fases condensadas**, porque quando um gás é esfriado, ele condensa (torna-se mais compacto) em um líquido ou um sólido. A temperatura na qual um gás condensa depende da intensidade das forças atrativas entre as moléculas.

Todas as interações intermoleculares e quase todas as interações intermoleculares podem ser atribuídas, em grande parte, às interações coulombianas entre cargas. A discussão a seguir sobre as interações intermoleculares é baseada na expressão da energia potencial, E_p , entre duas cargas, Q_1 e Q_2 , separadas por uma distância r :

$$E_p = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Essa expressão se aplica diretamente a íons, mas é a base de todas as interações, inclusive as interações entre moléculas neutras.

A Figura 1 mostra uma curva da energia potencial molecular, um gráfico que ilustra como a energia potencial de um par de moléculas varia com a distância entre seus centros. Em um caso, as moléculas reagem e uma ligação química é formada. No outro, a ligação não se completa. Nos dois casos, a energia cai inicialmente, à medida que as moléculas se aproximam, indicando o predomínio das forças de atração. Contudo, à medida que diminui a distância entre as moléculas, as forças de repulsão passam a prevalecer e a energia potencial aumenta rapidamente, atingindo valores elevados. As formas das duas curvas são semelhantes, mas a profundidade do poço de potencial é muito menor para as interações não ligantes do que quando há formação de ligação química.

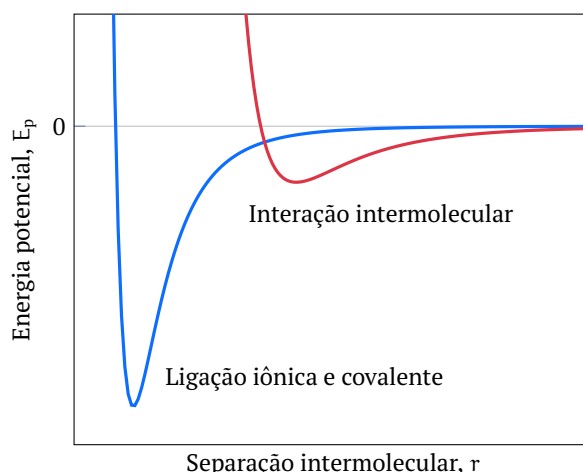


FIGURA 1 Dependência da energia potencial com a distância de interação entre átomos e íons que formam uma ligação (laranja, linha inferior) e que não formam ligação (marrom, linha superior). Observe que um poço de potencial muito profundo caracteriza a formação de uma ligação química. O poço raso na curva superior mostra que mesmo quando não há formação de ligação, as forças atrativas reduzem a energia das partículas.

Existem vários tipos de interações entre íons, entre íons e mo-

TABELA 1 As interações entre íons e moléculas

Interação	Espécies	$E_p / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
íon-íon	íons	250
íon-dipolo	íons e moléculas polares	15
dipolo-dipolo	moléculas polares	2
London (dispersão)	todas as moléculas e íons	2
ligação de hidrogênio	[FON]—H...[FON]	20

léculas neutras e entre moléculas neutras. Estas interações e suas energias típicas estão resumidas na Tabela 1 e discutidas em detalhes nas seções seguintes. Observe que as interações entre íons são muito mais fortes do que as entre moléculas ou dipolos. As ligações covalentes também são muito mais fortes do que as interações intermoleculares.

Quando forças atrativas juntam as moléculas, formam-se fases condensadas. As repulsões dominam em distâncias muito pequenas.

1.2 As forças íon-dipolo

Quando um sólido iônico é adicionado à água, suas moléculas envolvem os íons da superfície do sólido, separando-os dos outros íons e dissolvendo-os, gradativamente. As cargas parciais das moléculas de água envolvendo um desses íons substituem as cargas dos íons vizinhos no sólido. Com isso, os íons entram em solução com pouca variação de energia.

A ligação de moléculas de água a partículas solúveis (particularmente, mas não exclusivamente, íons) é chamada de **hidratação**. A hidratação se deve ao caráter polar da molécula de H₂O. A carga parcial negativa do átomo de O é atraída pelos cátions e as cargas parciais positivas dos átomos de H são repelidas por eles. Espera-se, por isso, que as moléculas de água se aglomerem ao redor do cátion, com os átomos de O apontando para o interior e os átomos de H apontando para o exterior. O arranjo inverso é observado em torno de um ânion: os átomos de H têm cargas parciais positivas; logo, eles são atraídos pela carga negativa do ânion. Como a hidratação é o resultado da interação entre o íon e as cargas parciais da molécula polar de água, ela é um exemplo de uma **interação íon-dipolo**.

A energia potencial da interação entre a carga completa de um íon e as duas cargas parciais de uma molécula polar é proporcional a $-|z|\mu/r^2$ em que z é a carga do íon e μ é o momento de dipolo da molécula polar. O sinal negativo significa que a energia potencial do íon e das moléculas do solvente que o envolvem é reduzida com a interação entre eles, o que, por sua vez, significa atração.

PONTO PARA PENSAR

Que outros solventes poderiam formar interações íon-dipolo análogas às formadas pela água?

A interação íon-dipolo só é significativa quando as moléculas polares estão muito próximas de um íon. Mesmo então essa interação ainda é mais fraca do que a atração entre dois íons, porque o momento de dipolo de uma molécula polar é devido às cargas parciais. Além disso, um íon atraído pela carga parcial de um lado da molécula é repelido pela carga oposta parcial do outro lado e os dois efeitos se cancelam parcialmente. Em distâncias maiores,

as duas cargas parciais têm praticamente o mesmo afastamento do íon e o cancelamento é quase total. É por isso que a energia potencial de interação entre uma carga pontual e um dipolo diminui mais rapidamente com a distância (com $1/r^2$) do que a interação entre duas cargas pontuais (com $1/r$).

O tamanho do íon e sua carga controlam o grau de hidratação. A força da interação íon-dipolo aumenta à medida que o dipolo se aproxima do íon. Por essa razão, os cátions pequenos são hidratados mais do que os grandes. De fato, o lítio e o sódio normalmente formam sais hidratados, porém os elementos mais pesados do Grupo 1 (potássio, rubídio e célio), que têm cátions maiores, não. Podemos ver o efeito da carga no grau de hidratação ao comparar os cátions de bário e de potássio, que têm raios semelhantes (135 pm para Ba²⁺ e 138 pm para K⁺). Os sais de potássio no estado sólido não são hidratados apreciavelmente, mas os sais de bário são frequentemente hidratados. A diferença está ligada à carga maior do íon de bário.

As interações íon-dipolo são fortes para íons pequenos com carga elevada. Em consequência, os cátions pequenos com carga elevada formam, frequentemente, compostos hidratados.

1.3 As forças dipolo-dipolo

Vejamos as interações entre moléculas polares, como a do cloroetano, CH₃Cl, com carga parcial negativa no átomo de Cl e carga parcial positiva espalhada pelos átomos de H. No clorometano sólido, um estado de energia menor é atingido quando o átomo de Cl de uma molécula de CHCl₃ está próximo ao CH₃ de outra. A interação entre dipolos, especificamente entre suas cargas parciais, é chamada de **interação dipolo-dipolo**, e a energia potencial resultante de moléculas polares em um sólido é proporcional a $-\mu^2/r^3$ se as moléculas forem idênticas e a $-\mu^1\mu^2/r^3$ se forem diferentes. Note que quanto maior for a polaridade das moléculas, mais fortes serão as interações entre elas. A força dessas interações depende mais intensamente da distância (como $1/r^3$) do que das interações íon-dipolo. Se a distância entre as moléculas dobrar, a redução da força da interação entre elas é da ordem de $2^3 = 8$. A razão por trás de uma queda tão rápida na interação dipolo-dipolo é que à medida que aumenta a distância entre as moléculas, as cargas parciais opostas em cada molécula parecem se combinar e se anular. Já na interação entre uma carga pontual e um dipolo, somente as cargas parciais no dipolo parecem se combinar.

Agora imagine que as moléculas polares em um gás estão girando rapidamente. Para uma rotação perfeitamente livre, as atrações entre as cargas parciais opostas e as repulsões entre as cargas parciais de mesmo sinal se cancelam e não existe interação. No entanto, na realidade, os vizinhos que estão rodando ficam retidos brevemente nas orientações mais energeticamente favoráveis (com as cargas de sinais opostos adjacentes), isto é, as interações atrativas entre cargas parciais opostas predominam ligeiramente sobre as interações repulsivas entre cargas parciais de mesmo sinal. Isso indica que existe uma pequena atração residual entre as moléculas polares que estão em rotação na fase gás e que a energia potencial é proporcional a $1/r^6$. Quando a separação das moléculas polares dobra, a energia de interação reduz-se por um fator de $2^6 = 64$, o que significa que as interações dipolo-dipolo entre moléculas em rotação são importantes somente quando as moléculas estão muito próximas.

Agora você pode começar a entender por que o modelo cinético explica tão bem as propriedades dos gases (Tópico 3C): as moléculas de um gás giram quase livremente, o que torna as interações entre elas muito fracas. As moléculas de um líquido também têm rotação (mas este movimento ocorre de forma espasmódica, com muito menos liberdade), mas elas estão muito mais próximas umas das outras do que na fase gás e, por este motivo, as

interações dipolo-dipolo são mais fortes. Como a energia necessária para separar moléculas fortemente atraídas umas às outras é muito alta, as substâncias com interações intermoleculares intensas têm pontos de ebulição altos.

EXEMPLO 1 Comparação dos pontos de ebulição com base nas interações dipolo-dipolo

Lálálá

As moléculas polares participam de interações dipolo-dipolo. As interações dipolo-dipolo são mais fracas do que as forças entre íons e diminuem rapidamente com a distância, especialmente nas fases líquida e gás, em que as moléculas estão em rotação.

1.4 As forças de London

Interações atrativas são observadas mesmo entre moléculas não polares. Uma evidência da existência dessas interações é que os gases nobres — que, por serem monoatômicos, são necessariamente não polares — podem ser liquefeitos, e muitos compostos não polares, como os hidrocarbonetos que formam a gasolina, são líquidos.

À primeira vista, parece não existir um mecanismo de atração entre moléculas não polares. A explicação está na maneira como os elétrons são distribuídos em uma molécula. Primeiramente, você precisa entender que as representações das distribuições eletrônicas e de carga têm valores *médios*. Em uma molécula não polar ou em um átomo isolado, os elétrons parecem estar simetricamente distribuídos. Na verdade, em um determinado instante, as nuvens de elétrons de átomos e moléculas não são uniformes. Se pudéssemos fazer uma fotografia instantânea de uma molécula, a distribuição eletrônica pareceria uma neblina em movimento. Em determinado momento, os elétrons podem se acumular em uma região da molécula, deixando algum núcleo exposto em outra parte. No instante seguinte, essa acumulação é observada em outra região. Como resultado, uma região da molécula adquire uma carga parcial negativa instantânea, e outra região, uma carga parcial positiva instantânea. No momento seguinte — na verdade, cerca de 10^{-16} s depois —, as cargas podem se inverter ou estar em outras posições. Até uma molécula não polar é capaz de ter um **momento de dipolo instantâneo**, isto é, uma separação dipolar momentânea das cargas.

Um momento dipolo instantâneo em uma molécula distorce a nuvem de elétrons na molécula vizinha e induz um momento de dipolo temporário naquela molécula; os dois dipolos instantâneos se atraem. No momento seguinte, a nuvem de elétrons da primeira molécula se altera e dá origem a um momento de dipolo em uma direção diferente que, por sua vez, induz um momento de dipolo na segunda molécula, e as duas moléculas ainda se atraem. Isso significa que, embora o momento de dipolo instantâneo de uma molécula possa variar de uma orientação a outra, o momento de dipolo induzido na segunda molécula a segue fielmente e, em decorrência, existe atração permanente entre as duas moléculas. Esta interação atrativa é chamada de **interação dispersiva de London**, ou, em termos mais simples, **interação de London**. Ela atua entre *todas* as moléculas e átomos e é a única interação entre moléculas não polares e em gases monoatômicos.

A energia das interações de London depende da **polarizabilidade**, α , das moléculas, isto é, da facilidade de deformação das nuvens de elétrons. Como descrito no Tópico 1E, as moléculas muito polarizáveis são aquelas em que a carga do núcleo tem pouco controle sobre os elétrons circundantes, porque os átomos são volumosos e a distância entre o núcleo e os elétrons é grande ou porque os elétrons de valência são blindados efetivamente

pelos elétrons interiores. A densidade de elétrons pode flutuar muito e, portanto, as moléculas muito polarizáveis podem ter grandes momentos de dipolo instantâneos e interações de London fortes.

Cálculos detalhados mostram que a energia potencial da interação de London varia como $-\alpha^2/r^6$, quando as moléculas são idênticas, e $-\alpha_1\alpha_2/r^6$, quando são diferentes. Assim como a energia potencial das interações dipolo-dipolo entre moléculas em rotação, a energia potencial das interações de London também diminui rapidamente com a distância. A energia da interação aumenta com a polarizabilidade das moléculas que interagem. Como as moléculas volumosas, que têm muitos elétrons, são mais polarizáveis do que as moléculas pequenas com poucos elétrons, pode-se esperar que elas sofram interações de London mais fortes do que as menores.

Agora você pode ver por que os halogênios vão de gases (F_2 e Cl_2) a um líquido (Br_2) e a um sólido (I_2) na temperatura normal: o número de elétrons das moléculas cresce, assim, as polarizabilidades e, em consequência, as interações de London aumentam quando se desce no grupo. A energia das interações de London aumenta de forma surpreendente quando os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos mais pesados. O metano ferve a $-16^\circ C$, mas o tetraclorometano (tetracloroeto de carbono, CCl_4) tem muito mais elétrons e é um líquido que ferve em $77^\circ C$. O tetrabromometano, CBr_4 , que tem um número muito maior de elétrons, é sólido na temperatura ambiente, funde em $94^\circ C$ e ferve em $190^\circ C$.

EXEMPLO 2 Comparação dos pontos de ebulição com base nas interações de London

Lálálá

A eficácia das interações de London também depende da forma das moléculas. O pentano e o 2,2-dimetilpropano, por exemplo, têm a mesma fórmula molecular, C_5H_{12} , e têm, portanto, o mesmo número de elétrons. As moléculas de pentano são relativamente longas e têm forma quase cilíndrica. As cargas parciais instantâneas em moléculas adjacentes de geometria cilíndrica podem interagir fortemente. Por outro lado, as cargas parciais instantâneas de moléculas esféricas, como as do 2,2-dimetilpropano, não podem se aproximar porque o contato entre as moléculas é limitado a uma região muito pequena. Devido à forte dependência da distância, as interações de London entre moléculas de geometria cilíndrica são mais efetivas do que entre moléculas de geometria esférica com o mesmo número de elétrons.

EXEMPLO 3 Comparação dos pontos de ebulição com base nas interações de London

Lálálá

Fortemente relacionadas com as interações de London são as interações dipolo-dipolo induzido, mecanismo pelo qual uma molécula polar interage com uma molécula não polar (por exemplo, quando o oxigênio se dissolve em água). Assim como as interações de London, as interações dipolo-dipolo induzido têm sua origem na capacidade que uma molécula tem de induzir um momento de dipolo em outra. Neste caso, porém, a molécula que induz o momento de dipolo tem um momento de dipolo permanente. A energia potencial desta interação também é inversamente proporcional à sexta potência da distância.

Como mostra a Tabela 1, as energias potenciais da interação dipolo-dipolo de moléculas polares em rotação na fase gasosa, da

interação de London e da interação dipolo-dipolo induzido dependem do inverso da sexta potência da distância. Estas interações são denominadas interações de van der Waals, em homenagem a Johannes van der Waals, o cientista holandês que as estudou em detalhes.

As interações de London surgem da atração entre os dipolos elétricos instantâneos de moléculas vizinhas e agem em todos os tipos de moléculas. Sua energia aumenta com o número de elétrons da molécula. Elas ocorrem juntamente com as interações dipolo-dipolo. Moléculas polares também atraem moléculas não polares por meio de interações fracas dipolo-dipolo induzido.

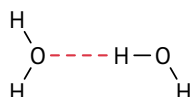
1.5 A ligação de hidrogênio

As interações de London são *universais*, no sentido de que elas se aplicam a todas as moléculas, independentemente de sua identidade química. Do mesmo modo, as interações dipolo-dipolo dependem somente da polaridade das moléculas, não de sua identidade química. Contudo, existe outra interação muito forte, que é específica para moléculas que contêm átomos de hidrogênio ligados a certos elementos.

Um gráfico dos pontos de ebulição de compostos binários de hidrogênio com elementos dos grupos 14 a 17 sugere a presença de um tipo especial de interação (Figura XXX). A tendência no Grupo 14 é a que se esperaria para compostos semelhantes com número diferente de elétrons, isto é, que os pontos de ebulição aumentem de cima para baixo no grupo, porque a energia das interações de London aumenta. A amônia, a água e o fluoreto de hidrogênio, entretanto, têm comportamento anômalo. Seus pontos de ebulição excepcionalmente altos sugerem que existem forças atrativas muito fortes entre as moléculas.

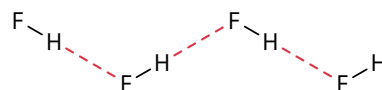
Figura XXX

A forte interação responsável pelos pontos de ebulição elevados dessas substâncias é a ligação hidrogênio, uma interação intermolecular na qual um átomo de hidrogênio ligado a um átomo pequeno e muito eletronegativo (especificamente o N, O ou F) é atraído por um par isolado de elétrons de um desses átomos:

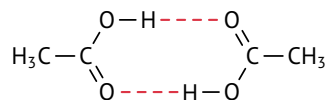


Para entender como se forma a ligação hidrogênio, imaginemos o que acontece quando uma molécula de água se aproxima de outra. As ligações O—H são polares. O átomo de O, que é eletronegativo, atrai fortemente os elétrons da ligação, deixando o átomo de hidrogênio quase completamente desprotegido. Como este último é muito pequeno, ele pode se aproximar bastante, com sua carga parcial positiva, de um dos pares isolados de elétrons do átomo de O de outra molécula de água. O par isolado de elétrons e a carga parcial positiva atraem-se fortemente e formam a ligação hidrogênio. A ligação hidrogênio é mais forte quando o átomo de hidrogênio está na linha reta que une os dois átomos de oxigênio. A ligação hidrogênio é representada por uma linha pontilhada, logo, a ligação entre dois átomos de O é representada por O—H...O. O comprimento da ligação O—H é 101 pm e a distância H...O é um pouco mais longa. No gelo, o valor é 175 pm. A ligação hidrogênio é possível no HF e para qualquer molécula que contenha uma ligação N—H ou O—H.

Nos casos em que ocorre, a ligação hidrogênio é tão forte — cerca de 10% da energia de uma ligação covalente típica — que domina todos os demais tipos de interação intermolecular. A ligação hidrogênio é, de fato, tão forte que permanece até no vapor de algumas substâncias. O fluoreto de hidrogênio líquido, por exemplo, contém cadeias em ziguezague de moléculas de HF:



e o vapor contém pequenos fragmentos de cadeias e anéis (HF)₆. O vapor de ácido acético contém dímeros, isto é, pares de moléculas, ligados por duas ligações hidrogênio:



As ligações hidrogênio têm papel vital na manutenção da forma das moléculas biológicas. A forma de uma molécula de proteína é governada principalmente por ligações hidrogênio. Quando essas ligações se quebram, a molécula de proteína, com sua organização delicada, perde a função. Por exemplo, quando você cozinha um ovo, a clara se torna branca, porque à medida que aumenta a temperatura, as moléculas de proteína passam a se mover mais rápido, rompendo as ligações hidrogênio que as unem. Com isso, as moléculas se aglomeram em um arranjo aleatório e desordenado. As árvores se mantêm eretas por ligações hidrogênio. As moléculas de celulose (que têm muitos grupos —OH) podem formar muitas ligações hidrogênio umas com as outras, e a resistência da madeira deve-se em grande parte às interações de ligações hidrogênio entre moléculas vizinhas de celulose que se enrolam como fitas. As ligações hidrogênio mantêm unidas as duas cadeias das moléculas de DNA e são essenciais para o entendimento do processo de reprodução. As ligações hidrogênio são suficientemente fortes para manter unidas as duas hélices do DNA, mas sua energia é muito menor do que as ligações covalentes típicas e elas podem ser desfeitas durante o processo da divisão celular sem afetar as ligações covalentes do DNA.

A ligação hidrogênio, que ocorre quando átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de oxigênio, nitrogênio e flúor, é o tipo mais forte de força intermolecular.

1.6 As repulsões

Quando as moléculas (ou átomos que não formam moléculas) estão muito próximos, eles se repelem uns aos outros. Esta repulsão, responsável pelo rápido aumento na energia potencial mostrado no lado esquerdo da Figura 1, é explicada pelo princípio da exclusão de Pauli (Tópico 1B). Para entender esse fenômeno, pense que dois átomos de He se aproximam. Em distâncias muito pequenas, os orbitais atômicos 1s se sobrepõem e ocorre repulsão entre os elétrons.

O resultado é um aumento real de energia à medida que os dois átomos se ligam. O efeito aumenta rapidamente quando a distância se reduz, porque a superposição entre os orbitais atômicos aumenta rapidamente com a aproximação. Essa repulsão ocorre entre quaisquer moléculas nas quais os átomos têm camadas preenchidas.

A densidade eletrônica em todos os orbitais atômicos e nos orbitais moleculares que eles formam diminui exponencialmente até zero a grandes distâncias do núcleo, logo, podemos esperar que a superposição entre orbitais de moléculas vizinhas também diminua exponencialmente com a separação entre elas. O resultado é que as repulsões são efetivas apenas quando as duas moléculas estão muito próximas. Porém, quando as moléculas ficam próximas demais, as repulsões crescem rapidamente. Essa dependência da separação é a razão pela qual os objetos sólidos têm formas bem definidas.

As repulsões entre moléculas são o resultado da superposição de orbitais de moléculas vizinhas e do princípio da exclusão de Pauli.

1.7 A volatilidade e as forças intermoleculares

A pressão de vapor é alta quando as moléculas de um líquido são mantidas por forças intermoleculares fracas, ao passo que a pressão de vapor é baixa quando as forças intermoleculares são fortes. Por isso, você deveria esperar que os líquidos formados por moléculas capazes de formar ligações hidrogênio (que são mais fortes do que outras interações intermoleculares) sejam menos voláteis do que outros de massa molecular comparável, porém incapazes de formar ligações hidrogênio.

Pode-se ver claramente o efeito das ligações hidrogênio ao comparar dimetil-éter e etanol, cujas fórmulas moleculares são iguais, C_2H_6O . Como esses compostos têm o mesmo número de elétrons, espera-se que eles tenham interações de London semelhantes e, portanto, pressões de vapor semelhantes. Porém, a molécula de etanol tem um grupo $-OH$ que pode formar ligações hidrogênio com outras moléculas de álcool. As moléculas do éter não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras, porque os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de carbono e a ligação $C-H$ não é muito polar. A pressão de vapor do etanol em 295 K é 6,6 kPa, enquanto o valor para o dimetil-éter é 538 kPa. Como resultado dessas diferenças, o etanol é um líquido na temperatura e pressão normais e o dimetil-éter é um gás.

PONTO PARA PENSAR

Por que o mercúrio tem pressão de vapor tão baixa na temperatura normal?

EXEMPLO 4 Comparação da pressão de vapor de dois líquidos

Compare a pressão de vapor dos pares de líquidos.

- Tetrabromometano, CBr_4 , e tetracolorometano, CCl_4 .
- Acetaldeído, CH_3CHO , e propano, $CH_3CH_2CH_3$.

Etapla 1. (a) Compare as forças intermoleculares.

O tetrabromometano e o tetracolorometano ligam-se predominantemente por interações dipolo induzido-dipolo induzido na fase líquida. Entretanto, o tetrabromometano é mais pesado e, por isso, possui menor pressão de vapor.

Etapla 2. (b) Compare as forças intermoleculares.

O acetaldeído liga-se predominantemente por ligações dipolo-dipolo na fase líquida, enquanto o propano liga-se por ligações dipolo induzido-dipolo induzido, mais fracas. Assim, o propano possui maior pressão de vapor.

A pressão de vapor de um líquido, em uma determinada temperatura, deve ser baixa se as forças que atuam entre suas moléculas forem fortes.

1.8 A solubilidade e as forças intermoleculares

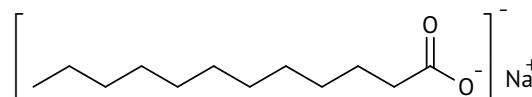
A compreensão do jogo de forças que age quando ocorre a dissolução de um soluto ajuda a responder a algumas questões práticas. Suponha, por exemplo, que um óleo sujou um pano. Como você vai selecionar um bom solvente para o óleo? Um bom guia é a regra *igual dis- solve igual*. Isto é, um líquido formado por moléculas polares (um *líquido polar*) como a água, geralmente, é o melhor

solvente para compostos iônicos e polares. Reciprocamente, um líquido composto por moléculas apolares (um *líquido apolar*) como o hexano e o tetracoloroeteno, $Cl_2C=CCl_2$, é um solvente mais indicado para compostos apolares como os hidrocarbonetos oleosos, mantidos juntos por forças de London.

A regra *semelhante dissolve semelhante* pode ser explicada examinando as forças de atração entre as moléculas do soluto e do solvente. Para que uma substância dissolva em um solvente líquido, as atrações soluto-soluto são substituídas por atrações soluto-solvente, e pode-se esperar dissolução se as novas interações forem semelhantes às interações originais. Por exemplo, quando as forças coesivas principais em Separação do soluto um soluto são ligações hidrogênio, ele dissolve mais provavelmente em um solvente com ligações hidrogênio do que em outros solventes. As moléculas só podem passar para a solução se puderem substituir as ligações hidrogênio soluto-soluto por ligações hidrogênio soluto-solvente. A glicose, por exemplo, tem grupos $-OH$ capazes de formação de ligações hidrogênio e dissolve rapidamente em água, mas não em hexano.

Se as forças coesivas principais entre as moléculas de soluto são forças de London, então o melhor solvente, provavelmente, será aquele capaz de substituir essas forças. Por exemplo, um bom solvente para substâncias não polares é o líquido não polar dissulfeto de carbono, CS_2 . Ele é um solvente muito melhor para enxofre do que a água, porque o enxofre é um sólido molecular de fórmula S_8 mantido por forças de London. As moléculas de enxofre não podem penetrar na estrutura da água, que tem ligações hidrogênio fortes, porque elas não podem substituir essas ligações por interações de energia semelhante.

A ação de limpeza dos sabões e detergentes é uma consequência da regra *semelhante dissolve igual*. Os sabões comuns são os sais de sódio de ácidos carboxílicos de cadeia longa, incluindo o laurato de sódio:



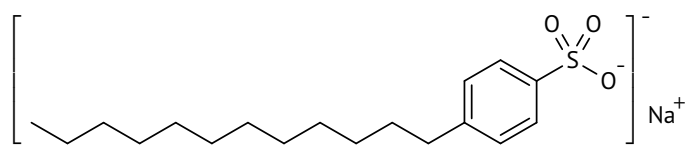
Os ânions desses ácidos têm um grupo carboxilato polar ($-CO_2^-$), que chamamos de cabeça, na extremidade de uma cadeia de hidrocarboneto não polar. A cabeça é **hidrofílica**, isto é, atrai a água, enquanto a *cauda*, a extremidade não polar do hidrocarboneto, é **hidrofóbica**, ou seja, repele a água. Como a cabeça hidrofílica dos ânions tem a tendência de se dissolver em água e a cauda hidrofóbica, de se dissolver em gordura, o sabão é muito efetivo na remoção de gordura. As caudas de hidrocarboneto penetram na gota de gordura até a cabeça hidrofílica que permanece na superfície da gota. As moléculas de sabão se aglomeram, formando uma micela, que é solúvel em água e remove a gordura.

Os sabões são feitos por aquecimento de hidróxido de sódio com óleo de coco, óleo de oliva ou gorduras animais que contêm ésteres de glicerol e ácidos graxos (veja o Tópico 11D). O hidróxido de sódio ataca o éster e forma o sabão, o laurato de sódio solúvel. Nas gorduras animais, o ácido láurico forma o sabão laurato de sódio. Os sabões, entretanto, formam uma nata em água dura (água que contém íons Ca^{2+} e Mg^{2+}). A nata é um precipitado impuro de laurato de cálcio e de magnésio, quase insolúveis.

Muitos dos detergentes atualmente vendidos no comércio contêm abrandadores de água, como o carbonato de sódio e enzimas. O seu componente mais importante é um **surfactante**, ou *agente ativo na superfície*. As moléculas de surfactante são compostos orgânicos cuja estrutura e ação são semelhantes às do sabão. Os surfactantes usados nas formulações de detergentes contêm átomos de enxofre nos grupos polares:

TABELA 2 Classificação dos coloides

Disperso	Dispersante	Nome técnico	Exemplos
sólido	gás	aerossol	fumaça
líquido	gás	aerossol	névoa, nevoeiro
sólido	líquido	sol ou gel	tinta
líquido	líquido	emulsão	leite, maionese
gás	líquido	espuma	espuma antifogo
sólido	sólido	dispersão sólida	vidro de rubi
líquido	sólido	emulsão sólida	sorvetes
gás	sólido	espuma sólida	espuma isolante



Eles têm desempenho superior ao dos sabões, porque não formam precipitados com os íons presentes em águas duras.

Um guia geral para a conveniência de um solvente é a regra semelhante dissolve semelhante. Sabões e detergentes contêm moléculas de surfactante que têm uma região hidrofóbica e uma região hidrofílica.

1.9 Os coloides

Um **coloide** é uma dispersão de partículas pequenas (de 1 mm a 1 µm de diâmetro) em um solvente. As partículas coloidais são muito maiores do que a maior parte das moléculas, mas são muito pequenas para serem vistas nos microscópios ópticos. Como resultado, as propriedades dos coloides estão entre as das soluções e as das misturas heterogêneas. As partículas pequenas dão ao coloide um aspecto homogêneo, mas são grandes o suficiente para espalhar a luz. O espalhamento de luz explica por que o leite é branco e não transparente, e por que a luz das lanternas e os feixes de laser são mais visíveis nos nevoeiros, na fumaça e nas nuvens do que em ar claro e seco. O espalhamento da luz por coloides é conhecido como **efeito Tyndall**. Muitos alimentos são coloides, como também o são as partículas de poeira, a fumaça e os fluidos de células vivas.

Os coloides são classificados de acordo com as fases de seus componentes (Tabela XXXX). O coloide formado por uma suspensão de sólidos em um líquido é chamada de **sol** e o coloide formado por uma suspensão de um líquido em outro, de **emulsão**. Por exemplo, a água enlameada é um sol com pequenas partículas de barro dispersas em água. Já a maionese é uma emulsão formada por pequenas gotas de água suspensas em óleo vegetal. A **espuma** é uma suspensão de um gás em um líquido ou em um sólido. Espuma de borracha, isopor, espuma de sabão e aerogéis são espumas. As zeólitas (Tópico 3J) são um tipo de espuma sólida na qual as aberturas do sólido têm diâmetros comparáveis aos de moléculas.

Uma **emulsão sólida** é uma suspensão de um sólido ou líquido em outro sólido. As opalas, por exemplo, são emulsões sólidas formadas quando sílica parcialmente hidratada enche os interstícios entre as microesferas em empacotamento apertado de agregados de sílica. As gelatinas de sobremesa são um tipo de emulsão chamado de **gel**, que é macio, mas mantém sua forma. As emulsões

fotográficas são géis que contêm partículas sólidas coloidais de materiais sensíveis à luz, como o brometo de prata.

Os coloides em água podem ser classificados como hidrofílicos ou hidrofóbicos, dependendo da força das interações entre a substância em suspensão e a água. Suspensões de gordura em água (como o leite) e água em gordura (como a maionese e as loções hidratantes) são coloides hidrofóbicos porque as moléculas de gordura têm pouca atração pelas moléculas de água. Os géis e mingaus são exemplos de coloides hidrofílicos. As macromoléculas de proteínas nas gelatinas e de amido nos mingaus têm muitos grupos hidrofílicos que atraem água. As moléculas gigantes de proteínas das gelatinas se estendem em água quente, e seus numerosos grupos polares formam ligações hidrogênio com a água. Quando a mistura esfria, as cadeias de proteína se enrolam novamente, porém, agora, elas se enroscam para formar uma rede tridimensional que acomoda muitas moléculas de água, bem como moléculas de açúcar, corantes e condimentos. O resultado é um gel, uma rede aberta de cadeias proteicas que mantém a água em uma estrutura sólida flexível.

Muitos precipitados, como o Fe(OH)₃, formam inicialmente suspensões coloidais. As pequenas partículas não precipitam devido ao **movimento browniano**, o movimento que as partículas adquirem ao serem continuamente bombardeadas por moléculas de solvente. O sol é ainda estabilizado pela adsorção de íons na superfície das partículas. Os íons atraem uma camada de moléculas de água que impede que as partículas se aglutinem.

Os **materiais biomiméticos** são copiados de materiais naturais. Géis de polímeros flexíveis copiados de membranas e tecidos naturais são materiais biomiméticos com propriedades notáveis. Surfactantes chamados de *fosfolípidos* são encontrados em gorduras e formam as membranas das células vivas. Estas moléculas são cristais líquidos semelhantes a moléculas de sabão. As membranas celulares são camadas duplas de moléculas de fosfolípidos que se alinham, com as caudas de hidrocarboneto apontando para o interior da membrana e as cabeças polares apontando para a superfície. Esta estrutura separa o conteúdo das células do fluido intercelular.

Os coloides são suspensões de partículas geralmente muito pequenas para serem vistas em um microscópio, mas suficientemente grandes para espalhar a luz.

2 Os líquidos

As moléculas de um líquido são mantidas em contato com as moléculas vizinhas pelas forças intermoleculares, mas elas têm energia suficiente para movimentar-se, eventualmente colidindo umas com as outras. Quando imaginamos um líquido, podemos pensar em um conjunto de moléculas que trocam constantemente de lugar com suas vizinhas. Um líquido em repouso é como uma multidão que se agita em um estádio. Um líquido que flui é como a multidão deixando o estádio.

2.1 A ordem nos líquidos

Um sólido cristalino tem **ordem de longo alcance**. Dito de outro modo, os átomos ou moléculas de um sólido estão em um arranjo ordenado, que se repete por longas distâncias. Durante a fusão do cristal, a ordem de longo alcance se perde. No líquido, a energia cinética das moléculas supera, eventualmente, as forças intermoleculares, e as moléculas se movimentam. Elas, no entanto, ainda experimentam fortes atrações umas em relação às outras. Na água, por exemplo, somente cerca de 10% das ligações hidrogênio são perdidas na fusão. As demais quebram-se e se refazem continuamente com diferentes moléculas de água. Em um

determinado instante, a vizinhança imediata de uma molécula no líquido é muito semelhante à do sólido, mas a ordem não se estende muito além dos vizinhos mais próximos. Essa ordem local é chamada de **ordem de curto alcance**. Na água, por exemplo, em decorrência das ligações hidrogênio, cada molécula participa de um arranjo aproximadamente tetraédrico com outras moléculas. Essas ligações mudam rapidamente de um momento ao seguinte, mas são suficientemente fortes para afetar a estrutura local das moléculas, mantendo-se até o ponto de ebulição. Assim que o líquido evapora, as moléculas passam a se mover praticamente livres, porque as forças entre elas são muito pequenas.

As moléculas em um líquido têm ordem de curto alcance, não de longo alcance.

2.2 A viscosidade e a tensão superficial

A viscosidade de um líquido é a resistência ao escoamento. Quanto maior for a viscosidade do líquido, mais lento é o escoamento. Os líquidos de alta viscosidade, como o melado na temperatura normal, ou o vidro fundido, são chamados de *viscosos*. A viscosidade de um líquido é uma indicação da intensidade das forças entre as moléculas: interações intermoleculares fortes mantêm as moléculas unidas e não deixam que elas se afastem facilmente. A previsão da viscosidade, porém, é muito difícil porque ela depende não somente da intensidade das forças intermoleculares, mas também da facilidade com que as moléculas assumem diferentes posições quando o fluido se move. As fortes ligações hidrogênio da água dão-lhe viscosidade maior do que a do benzeno. Isso significa que as moléculas de benzeno se deslocam mais facilmente umas em relação às outras, mas para que as moléculas de água se movam, é preciso quebrar as ligações hidrogênio. Entretanto, a viscosidade da água não é muito grande porque uma molécula de água pode se ajustar rapidamente para participar da rede de ligações hidrogênio de seus novos vizinhos. Outro fator é o entrelaçamento de cadeias longas de hidrocarbonetos. As moléculas dos hidrocarbonetos oleosos e das graxas são não polares e só estão sujeitas às forças de London. Elas têm, entretanto, cadeias longas que se enrolam como espaguete cozido e, por isso, as moléculas movem-se com dificuldade.

A viscosidade dos líquidos diminui com o aumento da temperatura. A maior energia cinética das moléculas em temperaturas elevadas permite que elas vençam as forças de atração intermolecular e passem pelas moléculas vizinhas com mais facilidade. A viscosidade da água em 100 °C, por exemplo, é apenas um sexto do valor em 0 °C, o que significa que a mesma quantidade de água escoa seis vezes mais rapidamente pelo mesmo tubo na temperatura mais elevada.

A superfície de um líquido é uniforme porque as forças intermoleculares tendem a atrair as moléculas umas às outras para o interior do líquido. A **tensão superficial** é a resultante dessas forças. Mais uma vez, espera-se que os líquidos formados por moléculas em que as interações intermoleculares são fortes tenham tensão superficial elevada, porque o empuxo para o corpo do líquido, na superfície, deve ser forte. A tensão superficial da água, por exemplo, é aproximadamente três vezes maior do que a da maior parte dos líquidos comuns, devido às fortes ligações hidrogênio. A tensão superficial do mercúrio é ainda maior — mais de seis vezes superior à da água. A tensão superficial elevada indica que existem ligações muito fortes entre os átomos de mercúrio do líquido: na verdade, elas têm caráter parcialmente covalente.

A tensão superficial explica vários fenômenos cotidianos. Por exemplo, uma gota de líquido suspensa no ar ou em uma superfície encerrada é esférica porque a tensão superficial faz as moléculas assumirem a forma mais compacta possível, a esfera. As forças atrativas entre as moléculas de água são maiores do que entre

a água e a cera, que é feita essencialmente de hidrocarbonetos não polares. A tensão superficial diminui quando a temperatura aumenta e as interações entre moléculas são superadas pelo movimento crescente das moléculas.

PONTO PARA PENSAR

Por que a adição de sabão ou detergente à água diminui a tensão superficial?

A **ação capilar**, a elevação de líquidos em tubos estreitos, ocorre quando existem atrações favoráveis entre as moléculas do líquido e a superfície interna do tubo. Essas atrações são forças de **adesão**, forças que mantêm juntas uma substância e uma superfície. Elas são distintas das forças de **coesão**, as forças que unem as moléculas de uma substância para formar um material. Uma indicação das intensidades relativas de adesão e coesão é a formação de um **menisco**, a superfície curva de um líquido que se observa em um tubo estreito (Figura XXX). O menisco da água em um tubo capilar de vidro curva-se para cima nas bordas (tomando a forma côncava) porque as forças adesivas entre as moléculas de água e os átomos de oxigênio e grupos —OH da superfície do vidro são comparáveis às forças coesivas das moléculas de água. A água tende, por isso, a se espalhar sobre a maior área possível do vidro. O menisco do mercúrio curva-se para baixo, descendo pelas paredes do vidro (tomando a forma convexa). Essa forma indica que as forças coesivas entre os átomos de mercúrio são mais fortes do que as forças entre os átomos de mercúrio e os átomos da superfície do vidro, e, por isso, o líquido tende a reduzir o contato com o vidro.

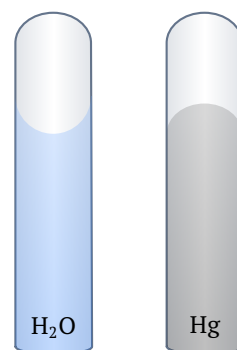


FIGURA 2 Quando as forças adesivas entre um líquido e o vidro são mais fortes do que as forças coesivas do líquido, o líquido se curva para cima, de modo a aumentar o contato com o vidro, formando o menisco mostrado na figura para a água no vidro (à esquerda). Quando as forças coesivas são mais fortes do que as forças adesivas (como é o caso do mercúrio no vidro), as extremidades da superfície curvam-se para baixo, para reduzir o contato com o vidro (à direita).

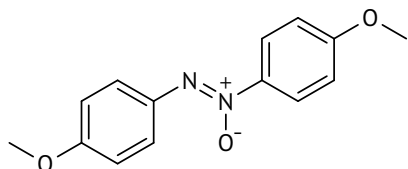
Quanto maior for a viscosidade de um líquido, mais lentamente ele escoa. A viscosidade normalmente diminui com o aumento da temperatura. A tensão superficial decorre do desequilíbrio de forças intermoleculares na superfície de um líquido. A ação capilar é uma consequência do desequilíbrio entre as forças adesivas e coesivas.

2.3 Os cristais líquidos

Um tipo de material que transformou os mostradores eletrônicos não é nem um sólido nem um líquido, e, sim, algo intermediário entre esses dois estados da matéria. Os **cristais líquidos** são

substâncias que escoam como líquidos viscosos, mas suas moléculas ficam em um arranjo moderadamente ordenado, semelhante ao de um cristal. São exemplos de uma **mesofase**, um estado da matéria no qual as moléculas têm um grau intermediário de ordem entre um cristal totalmente organizado e um líquido desorganizado. Os cristais líquidos são muito usados na indústria eletrônica, porque respondem bem a mudanças de temperatura e de campo elétrico.

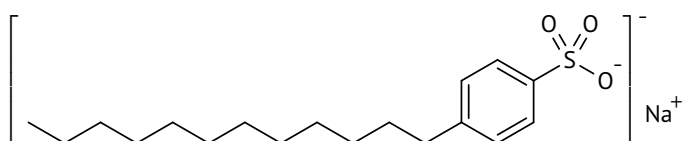
Uma molécula de cristal líquido típica, como o *p*-azóxianisol, é longa e tem forma de bastão:



A forma de bastão permite que as moléculas se empilhem, como espaguete seco, não cozido: elas ficam paralelas, mas têm liberdade para escorregar umas sobre as outras ao longo do eixo principal. Devido a essa ordem, os cristais líquidos são anisotrópicos. Os materiais **anisotrópicos** têm propriedades que dependem da direção da medida. A viscosidade dos cristais líquidos é menor na direção paralela às moléculas: é mais fácil para as moléculas em forma de bastão comprido escorregarem ao longo dos eixos principais do que moverem-se nas direções perpendiculares. Os materiais **isotrópicos** têm propriedades que não dependem da direção da medida. Os líquidos comuns são isotrópicos: suas viscosidades são iguais em todas as direções.

Existem três classes de cristais líquidos que diferem no arranjo das moléculas. Na **fase nemática**, as moléculas ficam juntas, todas na mesma direção, porém atrasadas umas em relação às outras, como carros em uma estrada muito movimentada de várias faixas. Na **fase esmética**, as moléculas se alinham como soldados em um desfile e formam camadas. As membranas celulares são formadas principalmente de cristais líquidos esméticos. Na **fase colestérica**, as moléculas formam camadas ordenadas, porém, as camadas vizinhas têm as moléculas em ângulos diferentes, isto é, o cristal líquido tem um arranjo helicoidal de moléculas.

Os cristais líquidos também podem ser classificados pelo modo de preparação. Os **cristais líquidos termotrópicos** são fabricados pela fusão da fase sólida. A fase cristal líquido altamente viscosa, existe em um pequeno intervalo de temperatura entre os estados sólido e líquido. Os cristais líquidos termotrópicos tornam-se líquidos isotrópicos ao serem aquecidos acima de uma temperatura característica, porque as moléculas adquirem energia suficiente para vencer as atrações que restringem seus movimentos. O *p*-azóxianisol pode formar um cristal líquido termotrópico entre 118 °C e 137 °C. Os cristais líquidos termotrópicos são usados em relógios, telas de computador e termômetros. Os **cristais líquidos liotrópicos** são estruturas em camadas que resultam da ação de um solvente sobre um sólido ou um líquido. São exemplos as membranas celulares e as soluções de detergentes e lipídeos (gorduras) em água. Essas moléculas, como o detergente *p*-laurilbenzenosulfonato de sódio, têm longas cadeias apolares de hidrocarbonetos unidas a cabeças polares:



Quando os lipídeos que formam as membranas celulares são misturados com água, eles formam folhas espontaneamente, nas quais as moléculas estão alinhadas em filas, formando uma camada dupla, com as cabeças polares voltadas para a parte externa

de cada lado da folha. Essas camadas formam as membranas protetoras das células dos tecidos vivos.

Os mostradores eletrônicos aproveitam a anisotropia da fase nemática e o fato de que a orientação das moléculas nos cristais líquidos muda na presença de um campo elétrico. Em um LCD (mostrador de cristais líquidos) de televisores ou de monitores de computador, as camadas de um cristal líquido na fase nemática são colocadas entre as superfícies de duas placas de vidro ou de plástico. O eixo longo das moléculas de cada camada muda da orientação governada por riscos de uma placa para outra, perpendicular, governada por riscos da segunda placa. A luz da fonte é polarizada e, quando passa pelo cristal líquido, seu plano de polarização também muda, o que permite sua passagem por um segundo polarizador. Quando, porém, uma diferença de potencial é aplicada nos eletrodos (que têm a forma dos caracteres que devem ser mostrados), perde-se a estrutura helicoidal do cristal líquido, assim como a mudança da polarização da luz. O resultado é um ponto escuro na tela. Em uma tela LCD *super-helicoidal*, a estrutura helicoidal do cristal líquido em repouso tem mais de uma volta.

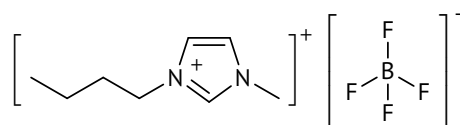
Os cristais líquidos colestéricos também são interessantes, porque a estrutura helicoidal se desenrola ligeiramente quando a temperatura varia. Como a mudança da estrutura helicoidal afeta propriedades ópticas do cristal líquido, como a cor, essas propriedades mudam com a temperatura. O efeito é utilizado nos termômetros de cristal líquido.

Os cristais líquidos têm um certo grau de ordem, característico dos cristais sólidos, mas podem escoar como líquidos. Eles são mesofases, intermediárias entre sólidos e líquidos, e suas propriedades podem ser modificadas por campos elétricos e por mudanças na temperatura.

2.4 Os líquidos iônicos

Os solventes líquidos são muito usados na indústria na extração de substâncias de produtos naturais e na síntese de compostos úteis. Como muitos desses solventes têm pressões de vapor elevadas e produzem vapores perigosos, procurou-se desenvolver líquidos de baixas pressões de vapor, capazes de dissolver compostos orgânicos.

Uma nova classe de solventes, chamados de **líquidos iônicos**, foi desenvolvida para responder a essa necessidade. Um líquido iônico típico tem um ânion relativamente pequeno, como BF_4^- , e um cátion orgânico relativamente grande, como o 1-butil-3-metilimidazólio:



Como o cátion tem uma região não polar grande e é, frequentemente, assimétrico, o composto não cristaliza facilmente e é líquido na temperatura normal. Líquidos como estes conseguem dissolver compostos orgânicos apolares. Entretanto, as atrações entre os íons diminuem a pressão de vapor até valores semelhantes aos dos sólidos iônicos, reduzindo, assim, a poluição do ar. Como podem ser usados cátions e ânions muito diversos, os solventes podem ser desenhados para aplicações específicas. Por exemplo, uma determinada formulação é capaz de dissolver a borracha de pneus usados e permitir sua reciclagem. Outros solventes podem ser usados para extrair materiais radioativos de águas subterrâneas.

Os líquidos iônicos são compostos nos quais um dos íons é orgânico e volumoso, o que impede a cristalização nas temperaturas comuns. A baixa pressão de vapor dos líquidos iônicos os torna solventes capazes de reduzir a poluição.