



INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DO AMBIENTE

INTRODUÇÃO À QUÍMICA-FÍSICA

PROPRIEDADES ELÉCTRICAS E MAGNÉTICAS DAS MOLÉCULAS

Valentim M B Nunes

Tomar (2001)

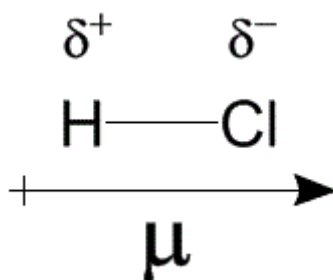
Momentos Dipolares

Para entender a origem das forças intermoleculares é necessário estudar a origem dos momentos dipolares das moléculas.

Um dipolo eléctrico consiste em duas cargas q e $-q$ separadas por uma distância l . O produto ql é o momento dipolar:

$$\mu = q \times l$$

O momento dipolar é uma grandeza vectorial. Para uma molécula diatómica pode ser representado da seguinte forma:



A unidade no Sistema Internacional é o C.m embora seja mais prático o Debye:

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

O momento dipolar de um par de cargas e e $-e$ separados por 1 \AA é $\mu = 4.8 \text{ D}$. Os momentos dipolares das moléculas são da ordem de 1 D .

Molécula	μ / D
Ar	0
CCl_4	0
H_2O	1.85
HCl	1.08

Uma molécula polar é uma molécula com momento dipolar eléctrico permanente, devido a cargas eléctricas parciais centradas nos seus átomos. Moléculas não polares ou apolares têm momentos dipolares eléctricos permanentes igual a zero, mas podem ter temporariamente momentos dipolares devido à distorção momentânea das distribuições electrónicas.

Uma molécula diatómica heteronuclear é polar. Podemos usar como aproximação:

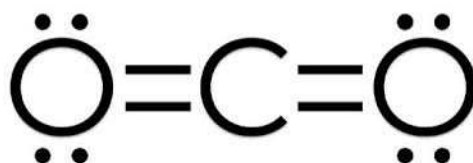
$$\mu / D \approx \Delta\chi$$

em que χ é a electronegatividade de Pauling.

Para moléculas poliatómicas depende da simetria:

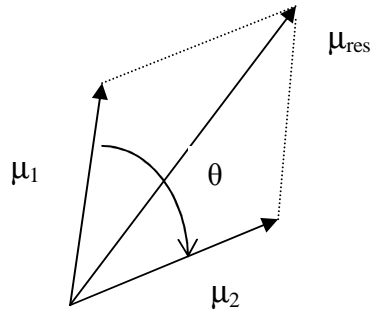


POLAR



APOLAR

O momento dipolar pode ser calculado de forma aproximada:



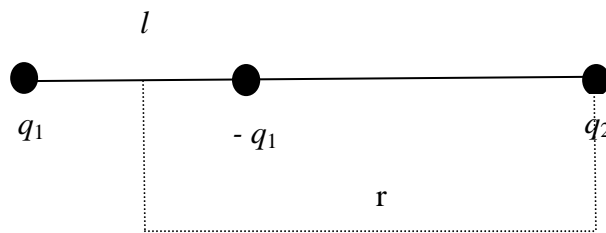
$$\mu_{res} = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta)^{1/2}$$

Se $\mu_1 = \mu_2$

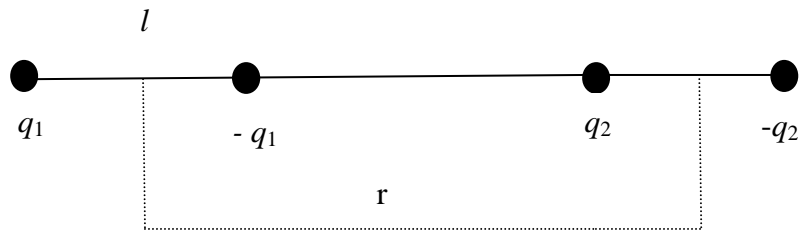
$$\mu_{res} = 2\mu_1 \cos \frac{1}{2}\theta$$

Interação entre Dipolos

A energia potencial de um dipolo μ_1 na presença de uma carga q_2 é:

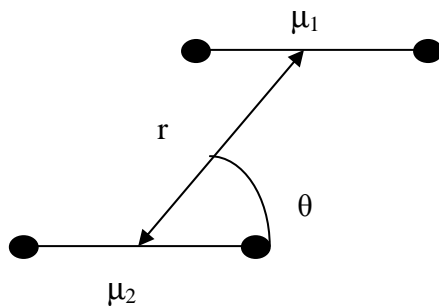


$$V \propto \frac{\mu_1 q_2}{r^2}$$



$$V \propto \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$$

A energia potencial de interação entre duas moléculas polares é uma função muito complicada do ângulo formado entre as duas moléculas. Num caso simples:



$$V \propto \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \times f$$

$$f = 1 - 3 \cos^2 \theta$$

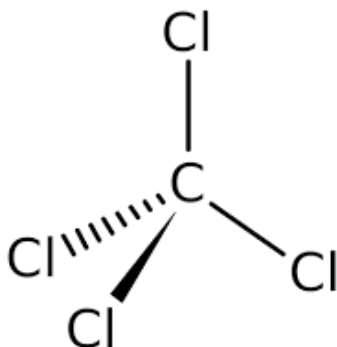
Num cálculo detalhado tendo em conta todas as interações:

$$V \propto -\frac{C}{r^6}$$

$$C \propto \frac{(\mu_1 \mu_2)^2}{T}$$

Momentos dipolares induzidos

Vamos agora considerar as interacções entre moléculas em que pelos menos uma não possui momento dipolar permanente.



Esta molécula tem momento dipolar nulo, mas pode adquirir momento dipolar temporário:

$$\mu^* = \alpha \mathcal{E}$$

em que \mathcal{E} é campo eléctrico aplicado (por exemplo outra molécula polar ou ião) e α é a polarizabilidade da molécula (maior para moléculas com muitos electrões). Esta interacção depende da orientação das moléculas excepto para moléculas tetraédricas (como o CCl_4) octaédricas (SF_6) ou icosaédricas.

Podemos igualmente definir a polarizabilidade volúmica da seguinte forma:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

em que ϵ_0 é a permitividade no vazio, $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$.

Interacção por forças de dispersão de London

Finalmente consideremos as interacções entre moléculas que não possuem momento dipolar permanente, como em átomos de Xe num gás, por exemplo. Ocorrem flutuações nas nuvens electrónicas. Pela fórmula de London:

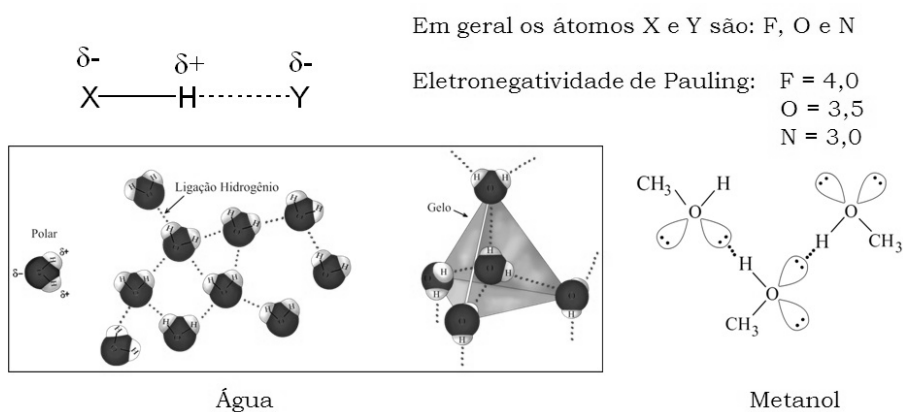
$$V = -\frac{C}{r^6}$$

$$C \propto \alpha_1 \alpha_2 \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right)$$

em que I_1 e I_2 são as energia de ionização das duas moléculas

Ligações de Hidrogénio

Tipo particular de interacção dipolo-dipolo.



Interacção total

Tipos de interacção – dependência do V	Energia típica / kJ/mol	
Ião – ião	$1/r$	250
Ião – dipolo	$1/r^2$	15
Dipolo – dipolo	$1/r^3$	2*
	$1/r^6$	0.3***
London	$1/r^6$	2***
Ligação de H		20

* Entre moléculas polares estacionárias

** moléculas em rotação

*** todo o tipo de moléculas

Permitividade relativa

Quando duas carga estão separadas por uma distância r num meio de permitividade ϵ , a energia potencial de interacção é

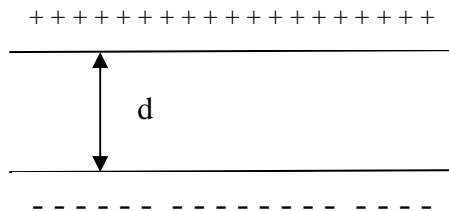
$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r}$$

A permitividade relativa ou constante dielétrica é:

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

O ϵ_r pode ser medido experimentalmente pela razão das capacitâncias

$$\epsilon_r = C / C_0.$$



$$C = Q / \Delta V$$

Equação de Debye

Permite uma relação qualitativa com as propriedades das moléculas:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

em que n é a densidade numérica, número de moléculas por unidade de volume.

Se $\mu = 0$ então:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}$$

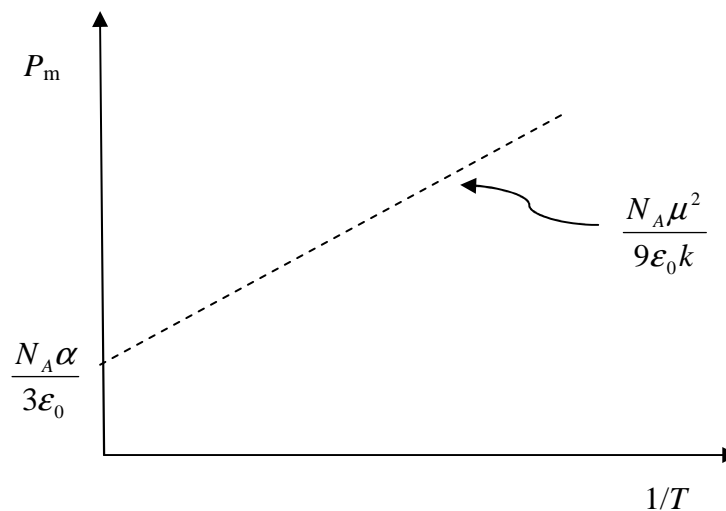
que é a equação de Clausius-Mossoti. Como $n = \rho N_A / M$ e definindo a polarização molar (unidades: $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Então

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}$$

Das equações anteriores:



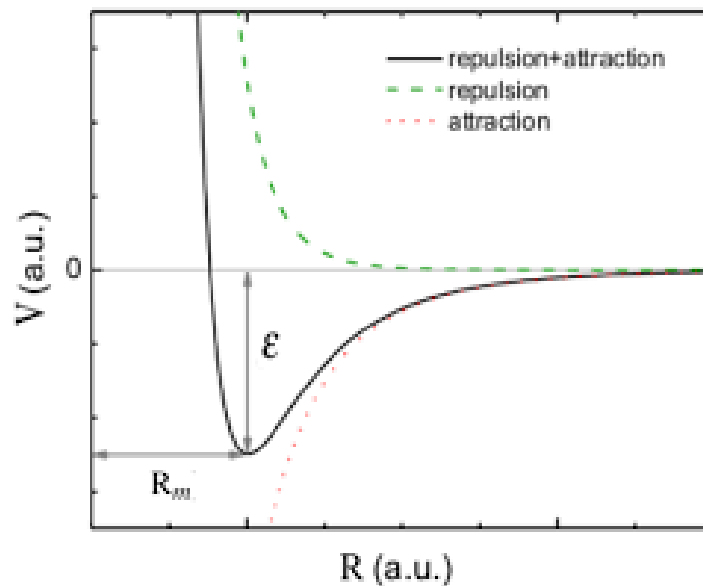
Relacionam μ e α (grandezas microscópicas) com ϵ_r uma grandeza macroscópica mensurável.

Interacção total

Para a parte atractiva $V = -\frac{C_6}{r^6}$ (depende da identidade das moléculas). Para a parte repulsiva, $V = \frac{C_n}{r^n}$. Tipicamente $n = 12$, ou seja repulsões dominam a curtas distâncias. Geralmente:

$$V = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

que é o Potencial de Lennard – Jones. ϵ é o fosso de potencial e σ a separação para a qual $V = 0$. O potencial mínimo ocorre quando $r = 2^{1/6}\sigma$. Graficamente:



Exemplos:

	$\epsilon/k / K$	σ / pm
Ar	124	342
CCl ₄	327	588
He	10.22	258
N ₂	91.5	368

Exemplo de determinação do momento dipolar e da polarizabilidade

Numa série de experiências com cânfora a diferentes temperaturas obtiveram-se os seguintes resultados:

t / °C	0	20	40	60	80	100	120	140	160	200
ρ / gcm^{-3}	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.97	0.96	0.95	0.91
C / pF	62.6	57.1	54.1	50.1	47.6	44.6	40.6	38.1	35.6	31.1

A capacitância da célula vazia é 5.01 pF. Calcular o momento dipolar e a polarizabilidade volúmica da molécula.

R: Calcular ϵ_r a cada temperatura e calcular $\frac{(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)}$. Multiplicar por M/ ρ para calcular

P_m . Para a cânfora M = 157.23 g/mol. Representar P_m em função de 1/T. A ordenada na

origem é $\frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} = \left(\frac{4\pi N_A}{3} \right) \alpha'$. O declive é $\frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k}$

Fazendo o tratamento dos dados obtém-se a seguinte tabela:

t / °C	0	20	40	60	80	100	120	140	160	200
$10^3/T(K)$	3.66	3.41	3.19	3.00	2.83	2.68	2.54	2.42	2.31	2.11
ϵ_r	12.5	11.4	10.8	10.0	9.50	8.90	8.10	7.60	7.11	6.21
$\frac{(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)}$	0.793	0.776	0.766	0.750	0.739	0.725	0.703	0.688	0.670	0.634
$P_m(\text{cm}^3/\text{mol})$	122	119	118	115	114	111	110	109	107	106

Fazendo o tratamento estatístico obtém-se

$$y = 8.29 + 1.07 \times 10^{-2} x$$

$$\alpha' = \frac{3 \times 8.29}{4\pi \times 6.022 \times 10^{23}} = 3.286 \times 10^{-24} \text{ m}^3$$

$$\mu = \left(\frac{1.07 \times 10^{-2} \times 9 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 1.38 \times 10^{-23}}{6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/2} = 4.25 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Logo o momento dipolar da molécula é $\approx 1.27 \text{ D}$.