

Conceitos fundamentais sobre energia de interação a partir de uma revisão bibliográfica do tema interações intermoleculares

Fábio Luiz Seribeli¹ e Flavio Antonio Maximiano²

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSP), SP, Brasil.

²Instituto de Química, Universidade de São Paulo (IQ-USP), SP, Brasil.

E-mails: fabioseribeli@ifsp.edu.br; famaxim@iq.usp.br

Resumo: As interações intermoleculares são fundamentais no contexto do conhecimento químico, uma vez que, a natureza e a magnitude de tais interações podem definir as propriedades físico-químicas das substâncias. O presente trabalho teve como objetivo investigar, com base nas publicações selecionadas, os conceitos fundamentais sobre energia de interação a partir da análise de conteúdo da literatura da área de ensino de química sobre as interações intermoleculares. Foi aplicada uma metodologia de caráter qualitativo, contando como ferramenta a análise de conteúdo, com foco nos conteúdos conceituais de cada artigo selecionado, cujos resultados evidenciaram que a energia de interação é fundamental dentro do tema interações intermoleculares, inicialmente, por ser o principal fator de distinção entre ligações/interações e entre os próprios tipos de interações. As análises apontaram que as equações, desde as mais clássicas até as quântico-computacionais, dão ênfase a uma visão unificada das interações e evidenciam a importância de parâmetros moleculares, como momento de dipolo, polarizabilidade e nuvem eletrônica, além da essencial correlação com as distâncias intermoleculares. O potencial de Lennard-Jones é visto como um modelo capaz de reunir, tanto na sua equação quanto graficamente, os diferentes aspectos levantados na análise e os fundamentais à compreensão da energia de interação.

Palavras-chave: interações intermoleculares, energia de interação, mapas conceituais, ensino de química.

Title: Fundamental concepts of interaction energy from a bibliographic review of the theme intermolecular interactions.

Abstract: Intermolecular interactions are fundamental in the context of chemical knowledge, since the nature and magnitude of such interactions can define the physicochemical properties of substances. The present work aimed to investigate, based on selected publications, the fundamental concepts of interaction energy from the content analysis of the literature in the field of teaching chemistry on intermolecular interactions. A qualitative methodology was applied, using content analysis as a tool, focusing on the conceptual content of each selected article, whose results showed that the energy of interaction is fundamental within the theme of intermolecular interactions, initially, as it is the main factor of distinction between links/interactions and between the types of interactions themselves. The analyzes showed that the equations, from the most classical to the quantum-computational ones, emphasize a unified view of interactions and

highlight the importance of molecular parameters, such as dipole moment, polarizability and electronic cloud, in addition to the essential correlation with distances intermoleculars. The Lennard-Jones potential is seen as a model capable of bringing together, both in its equation and graphically, the different aspects raised in the analysis and those fundamental to the understanding of interaction energy.

Keywords: intermolecular interactions, interaction energy, concept maps, chemistry teaching.

Introdução

As interações entre as moléculas são de extrema importância dentro do conhecimento químico, principalmente por conectar os universos atômico-molecular e macroscópico. Tais interações, geralmente são entendidas no âmbito das forças atrativas e repulsivas entre moléculas (Herbst e Monteiro Filho, 2019), constituindo-se num modelo explicativo fundamental na explicação de diferentes fenômenos físico-químicos como, por exemplo, os efeitos de adsorção, cromatografia, viscosidade, os distintos estados físicos da matéria, as tendências em solubilidade, as diferenças entre pontos de fusão e ebulição, as interações entre fármacos e receptores (Da Silva Júnior *et al.*, 2015).

As forças intermoleculares são, portanto, um dos temas centrais ensinados na graduação em química de maneira dispersa e implícita em diferentes conteúdos ao longo do curso, sendo largamente utilizadas na explicação das propriedades físico-químicas das substâncias, além de explorar a relação entre energia e a natureza da matéria.

Dentre os conceitos fundamentais à compreensão das interações intermoleculares, a energia de interação reúne informações sobre aspectos do potencial energético em função das distâncias entre as moléculas. Modelos de equações adequados para a energia de interação são baseados na interação coulômbica entre cargas, considerando que as moléculas podem muito bem serem entendidas como uma distribuição espacial de cargas elétricas (Berry *et al.*, 2000).

Os conteúdos de ensino que envolvem conceitos científicos podem ser considerados como sendo formados por fatos e/ou dados, conceitos específicos e princípios. Os dados ou fatos estão presentes em pontos específicos do currículo e seu uso não necessita de compreensão, mas devem ser relacionados aos conceitos específicos, os estudantes podem, por exemplo, citar a fórmula molecular ou ponto de ebulição da água sem conhecer os significados de tais fatos (Pozo e Crespo, 2009).

Já os conceitos específicos ao serem utilizados exigem compreensão e têm como uma das finalidades dar sentido aos dados. Além disso, pode-se considerar que os próprios conteúdos que constituem as ciências são estruturados por estes conceitos e suas inter-relações. O conceito de polaridade, por exemplo, demanda a compreensão da relação existente entre estrutura eletrônica, geometria molecular e disposição dos elétrons nas moléculas (Pozo e Crespo, 2009).

Por outro lado, os princípios ou conceitos estruturais são as leis e grandes generalizações do pensamento em uma determinada disciplina

sendo, de certa forma, transversais e subjacentes ao longo de todo o conteúdo desta disciplina. Por exemplo, a conservação de energia é um conceito estrutural na abordagem de diversos conceitos em química e também em física (Pozo e Crespo, 2009).

Pode-se considerar que a compreensão, assimilação ou construção destes princípios deve ser a finalidade de um currículo (Pozo e Crespo, 2009). Assim, a enumeração dos dados, conceitos e princípios, pode então ser considerada como uma tentativa de elucidação da organização conceitual de um determinado tópico ou tema que compõe uma disciplina.

O presente estudo faz parte de um projeto maior de uma revisão bibliográfica sobre o tema interações intermoleculares na área de ensino de química e que resultou em publicações divididas em cinco ideias-chave: equação de van der Waals, energia de interação, forças dispersivas, ligações de hidrogênio e propriedades. Aqui o tema investigado foi a energia de interação por ser uma dessas principais ideias-chave para compreender as interações intermoleculares e teve como questão de pesquisa: *Quais os conceitos fundamentais sobre energia de interação a partir da análise de conteúdo* (Bardin, 2002) *da literatura da área de ensino de química sobre as interações intermoleculares?*

O objetivo do trabalho foi obter uma estrutura conceitual do tema Energia de Interação, proveniente da análise de um conjunto de artigos, com foco nas Interações Intermoleculares, numa perspectiva teórica, presente na literatura da área de ensino de química, representada por revistas como, por exemplo, *Journal of Chemical Education*, *Chemistry Education Research and Practice*, *Educación Química*, *Química Nova* e outras revistas. Entende-se como estrutura conceitual, as principais ideias e princípios importantes para fundamentar a compreensão de Energia de Interação e como tais informações se conectam no âmbito das Interações Intermoleculares.

Metodologia

A metodologia utilizada é caracterizada como uma pesquisa bibliográfica, uma vez que o estudo faz um levantamento das publicações, identificação e análise dos artigos selecionados sobre as Interações Intermoleculares. Diante disso, a partir da investigação dos artigos nacionais e internacionais publicados nas bases de dados até meados de 2019. Optou-se por não delimitar um período inicial específico, pois há diferenças consideráveis entre as primeiras publicações das principais revistas analisadas.

A pesquisa foi realizada nas seguintes etapas:

- Seleção dos artigos nacionais e internacionais nas bases de dados;
- Leitura dos resumos e agrupamento por revistas e categorias pré-definidas;
- Leitura de cada artigo na íntegra e readequação dos artigos nas categorias;
- Elaboração de uma ficha de análise para cada publicação;
- Análise a partir do referencial teórico e elaboração de quadro com os principais dados/fatos, conceitos e princípios.

- Construção do mapa conceitual que revele as relações entre os principais conceitos.

Inicialmente, os dados foram coletados da pesquisa realizada nas seguintes bases de dados: ERIC, SciELO e Web of Science. O mapeamento dos trabalhos selecionados foi realizado com as seguintes palavras-chave: interações intermoleculares, forças intermoleculares, ligações intermoleculares, interações de van der Waals e forças de van der Waals, nos campos: títulos, palavras-chave e resumos. Optou-se por pesquisar o conjunto das interações e não especificamente cada tipo de interação, por exemplo, utilizar como palavra-chave "interação dipolo-dipolo" ou "ligação de hidrogênio". Em seguida, após a leitura dos resumos, os trabalhos foram separados em categorias definidas a priori como:

I) Conceitos: O que se diz a respeito do conteúdo: conceitos fundamentais, ideias-chave, organização do conhecimento, esta categoria seria caracterizada como a principal e única abordada no presente estudo;

II) Aprendizagem: Aspectos do aprendizado e dificuldades dos estudantes;

III) Propostas: Propostas e metodologias de ensino.

Notou-se que a partir das bases de dados, muitas publicações pertenciam as principais revistas da área de ensino de química, logo, os artigos foram codificados com as iniciais representativas dos nomes das revistas: Journal of Chemical Education (JCE), Chemistry Education Research and Practice (CERP), Educación Química (EQ), Química Nova (QN) e Outras Revistas (OR) que reúnem diversas revistas da área de química, desde química teórica à biologia molecular.

Posteriormente, efetuaram-se buscas diretamente nas revistas citadas para aperfeiçoar a pesquisa, realizou-se a leitura completa dos trabalhos e readequação de alguns artigos nas diferentes categorias, uma vez que a maioria dos trabalhos apresentam conceitos fundamentais, entretanto, não são todos que discutem as dificuldades dos estudantes ou apresentam propostas de ensino.

Por último, uma ficha de análise para cada publicação foi elaborada com dados para identificação do artigo como autores, ano de publicação, número de páginas, origem, etc. Um tópico denominado de análise, com um resumo do artigo, uma síntese de cada subtítulo da publicação, questão de pesquisa, objetivos, comentários e observações, além dos conceitos em destaque, dados/fatos e ideias-chave para auxiliar na discussão.

O tópico da ficha chamado de categorização foi constituído por um fragmento do artigo, uma breve análise do referido excerto, os conceitos em destaque envolvidos e a percepção sobre o que é tratado. Lembrando que a leitura dos trabalhos na íntegra é fundamental nas pesquisas de estado da arte, pois revela características não observáveis somente nos resumos, por exemplo, a definição ou correlações entre conceitos importantes ao tema investigado.

O item categorização da ficha de análise foi muito importante para a discussão dos resultados, em especial para demonstrar os principais conceitos acerca do tema e como se dá suas conexões com outros

conceitos. Um pequeno recorte desse item no Quadro 1 para evidenciar sua relevância na análise.

CATEGORIZAÇÃO			
Fragmento do artigo	Análise	Conceitos em destaque	Ideia-chave
"A segunda molécula possui a menor área de superfície, portanto as menores forças de van der Waals e, conseqüentemente, o menor ponto de ebulição."	A área superficial das moléculas é correlacionada com as forças de van der Waals e conseqüentemente com os pontos de ebulição.	Área de superfície Forças de van der Waals Ponto de ebulição	Previsão dos pontos de ebulição de compostos orgânicos

Quadro 1. Fragmento de uma das fichas de análise das publicações.

Resultados e discussão

Após análise cautelosa com base na utilização de filtros, muitos dos 246 artigos selecionados foram arquivados em uma categoria denominada de pesquisas em geral, após leitura cuidadosa verificou-se que tais publicações não contemplavam os principais objetivos da investigação, em especial pelo enfoque dado a outros conteúdos do conhecimento químico e o não aprofundamento no tema interações intermoleculares e conceitos correlacionados, por conseguinte os trabalhos selecionados foram reduzidos a 141 publicações.

Tais artigos podem ser caracterizados em consonância com os objetivos desta pesquisa, que primeiramente está centrado nos conceitos, em seguida nos aspectos relacionados à aprendizagem e também propostas para abordar o tema. Tais artigos selecionados foram representados por 42 que correspondiam à JCE, 13 à EQ, 24 à CERP, 12 à QN e 50 a outras revistas.

O Quadro 2 abaixo tem a função de esclarecer o total de artigos selecionados e como ficaram distribuídos nas principais revistas e categorias que definem os objetivos da pesquisa. Apesar dos detalhes apresentados sobre as definições dessas categorias na parte de metodologia, se faz importante compreender porque tais categorias são fundamentais para a pesquisa.

Para chegar em uma estrutura conceitual mínima que represente o que é fundamental para o pleno entendimento das interações intermoleculares com base na revisão bibliográfica, a análise dessas publicações da categoria de Conceitos pode fundamentar a rede de conceitos que caracterize um escopo dessa estrutura mínima a ser abordada na graduação em química, que será concluída com posterior análise de entrevistas com especialistas.

O principal aspecto da análise dos artigos da categoria de Aprendizagem esteve centrado em exibir as dificuldades e concepções alternativas relacionadas ao ensino das interações intermoleculares, as amostras investigadas e metodologias utilizadas nas investigações, além das sugestões didáticas constantes em tais trabalhos que compõem esta categoria.

E não menos importante, a categoria de Propostas agrega as publicações com métodos para a abordagem das interações intermoleculares que

envolvem desde práticas experimentais até instrumentos baseados em simulações computacionais, todos fundamentados em fenômenos e/ou propriedades físico-químicas, fenômenos ideais para o estudo das interações foram também investigados nas concepções dos especialistas assim como dificuldades de aprendizagem.

REVISTAS CIENTÍFICAS PESQUISADAS				
Revistas/Categorias	Conceitos	Aprendizagem	Propostas	Total
CERP	04	19	01	24
EQ	03	06	04	13
JCE	12	09	21	42
QN	05	01	06	12
Outras Revistas	18	08	24	50
Total	42	43	56	141

Quadro 2. Quantitativo de artigos selecionados nas diferentes revistas científicas e categorias definidas a priori.

A resposta para a questão de pesquisa que norteia o trabalho está centrada na categoria de Conceitos, em que as principais ideias foram levantadas com o intuito de organizar a estrutura de conceitos fundamentais para a compreensão da energia de interação no contexto das interações intermoleculares e esse aspecto inicia com a não fragmentação das interações já no sistema de pesquisa, a busca pelo tema pensada de forma unificada como já foi descrito. Após leitura e análise dos trabalhos que foram selecionados em tal categoria, que é representada por 42 artigos reunidos em revistas diferentes, foi possível elencar os conceitos fundamentais, ideias-chave e projetar uma organização desse conhecimento na graduação em química, sempre pensando em responder: *Quais os conceitos fundamentais sobre energia de interação e suas inter-relações no contexto das interações intermoleculares?*

Vale ressaltar que nas demais categorias também estão inseridos muitos conceitos fundamentais relacionados ao tema, o critério de depuração ao destinar o trabalho selecionado na categoria Conceitos, foi observar se o artigo se fundamenta em aspectos teóricos e não tem como foco tanto o processo de ensino e aprendizagem quanto proposições metodológicas para o ensino das interações intermoleculares.

No Quadro 3 foi possível elencar alguns dos conceitos centrais a partir das fichas de análise dos artigos que citam o termo energia de interação e constituem a categoria de Conceitos, em um campo dedicado aos conceitos em destaque. Antes de qualquer análise mais aprofundada, a compreensão do que é fundamental no contexto das interações intermoleculares passa pelo entendimento dos principais conceitos que formam o tema.

Energia de interação

Entre o que emergiu da análise dos artigos selecionados é possível apresentar os principais conceitos que serão tratados, relacionados à energia de interação, desde equações matemáticas para cálculo da energia até o potencial de interações atrativas e repulsivas em função da separação

entre as moléculas. As interações atrativas representadas pelas forças de orientação, indução e dispersão, sendo os parâmetros momento de dipolo e polarizabilidade são fundamentais como formas de representar as moléculas em sistemas moleculares. E as interações repulsivas que são compreendidas de forma plena com conceitos de química quântica, apesar de ideias como sobreposição de nuvens eletrônicas e repulsão de spin, apresentadas de forma qualitativa, auxiliarem na compreensão de tais forças repulsivas sem aprofundamento em aspectos mais abstratos baseados em química quântica.

Tema	n. de artigos	Conceitos centrais	Artigos que citam "energia de interação"	Artigo correspondente (Id do artigo*)
Energia de Interação	18	Origem e natureza das interações	6	13, 14, 15, 17, 21, 25.
		Equações	12	7, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 24, 26.
		Potencial de Lennard-Jones	6	10, 14, 15, 23, 25, 26.
		Decomposição da energia	9	9, 10, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 27.

Quadro 3. Principais conceitos emergentes da análise dos artigos selecionados, conceitos que apareceram ao menos em dois trabalhos distintos. (*Referências)

Muitos trabalhos também discutem o uso de cálculos quânticos e simulação computacional para determinação da energia de interação total considerando todas as contribuições atrativas e repulsivas em um sistema molecular. A origem da equação utilizada para calcular a energia de cada tipo de interação intermolecular, em especial as atrativas em que alguns parâmetros moleculares são evidenciados, tal modelo de equação, sob a perspectiva de eletrostática clássica, é baseado na interação coulômbica entre cargas, lembrando que as moléculas podem ser consideradas como uma distribuição espacial de cargas elétricas.

Outro aspecto que pode ser proporcionado pelo uso de equações de energia de interação é a compreensão de que várias interações intermoleculares podem estar atuando no mesmo sistema. E há um grande número de materiais de ensino em que a energia de interação é apresentada de maneira fragmentada, com cálculos de energia potencial para cada tipo de interação em equações independentes, sob a perspectiva do ensino de química, esse tipo de abordagem contribui para uma concepção classificatória das interações intermoleculares.

Nesse contexto, a equação quando representada por uma somatória de termos distintos pode ser uma forma de unificar todas as interações intermoleculares atrativas, além de enfatizar um ponto importante que é a aditividade das forças de dispersão e dipolo-dipolo. Fica evidente em tais equações que os parâmetros moleculares como momento de dipolo e polarizabilidade apresentam uma relação de proporcionalidade com a energia total de interação. Também é possível observar que o potencial energético mostra dependência da separação entre as moléculas semelhantes para os diferentes tipos de forças atrativas.

Ao propor a correlação entre pontos de ebulição e número de elétrons como uma aproximação da polarizabilidade, as autoras Marano et al. (2010)

argumentam que a única forma para dados inteiramente precisos, é avaliar os pontos de ebulição como uma função da energia de interação molecular total. Para isso, as autoras exploram a equação, que possui três termos de contribuição, o primeiro termo corresponde às interações atrativas do tipo dipolo-dipolo, o segundo as forças de dispersão e o terceiro as forças de indução. Essa equação (1) representa as energias envolvidas nas interações intermoleculares entre duas moléculas idênticas, mas também pode ser aplicada a interações entre moléculas distintas (Marano et al., 2010).

$$U(r) = \frac{-2\mu^4}{3k_B T r^6} + \frac{-3h\nu_0 \alpha^2}{4r^6} + \frac{-2\mu^2 \alpha}{r^6} \quad (1)$$

onde r é a distância entre duas moléculas iguais, α é a polarizabilidade molecular que depende do número e arranjo dos elétrons, μ é o momento de dipolo molecular, $h\nu_0$ é a energia do ponto zero que pode ser aproximado pela energia de ionização, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura.

Em relação a maior contribuição, diferentes autores apontam as forças dispersivas como representantes seguras das forças intermoleculares exercidas nas moléculas presentes em um sistema, justamente pelo caráter dominante em relação à energia de interação total (Fowkes, 1963, Paddy e Uffindell, 1968, Oliveira e Araújo, 2012).

Sob a perspectiva do ensino das interações intermoleculares, e considerando que uma das funções da equação é também quantificar a energia de interação. A maioria dos estudantes, não afirmaria que as forças dispersivas representam a maior contribuição energética das interações entre moléculas polares, o que acontece em alguns casos e, isso também está relacionado ao não reconhecimento de mais de um tipo de interação em um sistema molecular (Da-Silva et al., 2011).

Esse tipo de informação é essencial do ponto de vista do ensino das interações intermoleculares por destacar que em sistemas moleculares há uma resultante de diferentes contribuições que nem sempre está relacionada com a polaridade e evidencia que tais conceitos não estão completamente difundidos nos livros didáticos, visto que a maioria dos materiais de ensino enfatiza o tipo de interação principal, por exemplo, a interação dipolo-dipolo entre moléculas de HCl, são mais destacadas que as interações dipolo-dipolo induzido e dipolo induzido-dipolo induzido também presentes.

Uma das hipóteses que pode estar relacionada com essa concepção é a reprodução de tabelas com os valores típicos de energia para cada tipo de interação. Na publicação de Jasien (2008), essa situação é discutida a partir da Tabela 1, que pode facilmente levar a um equívoco baseado no raciocínio perfeitamente lógico em que cada tipo de interação tem uma magnitude que limita certas propriedades.

Interação	Energia/(kJmol⁻¹)
Dispersão	1 - 10
Dipolo-Dipolo	3 - 4
Ligação de Hidrogênio	10 - 40

Tabela 1. Representação típica de livros didáticos ilustrando a Força das Interações Intermoleculares (Jasien, 2008).

A intensidade de algumas interações e os dados na tabela parece implicar que é impossível para uma molécula apolar, apenas com forças dispersivas e uma molécula polar com ligações de hidrogênio, terem interações intermoleculares de mesma intensidade. Mesmo que o foco da argumentação de Jasien (2008) seja mostrar esse aspecto entre a ligação de hidrogênio tida como muito forte em relação às outras interações, um exemplo é citado e mostra que os alunos quando questionados sobre o ponto de ebulição de diferentes compostos, muitos classificam, equivocadamente, as interações dispersivas como “fracas” para justificar o fato de julgarem o composto apolar (eicosano) com um ponto de ebulição menor que o de uma substância polar (água).

No artigo de Murthy (2006), uma tabela é apresentada com a natureza das interações não covalentes fracas e há também a afirmação de que as forças de dispersão exibem maior contribuição dentre as interações não covalentes, exceto em moléculas pequenas e altamente polares. A abordagem das interações intermoleculares em que se apresenta a energia de interação e as respectivas contribuições de cada tipo de interação em uma equação torna-se importante, à medida que evita uma visão fragmentada e novamente evidencia a ideia de diferentes interações atuantes num dado sistema molecular.

As publicações em seguida enfatizam que o conhecimento pleno dessas equações de energia de interação total das forças atrativas, observando que a contribuição das interações dispersivas só foi elucidada tendo como base a mecânica quântica. Os autores Farina *et al.* (2013), retratam que as interações atrativas são também denominadas de forças de van der Waals que podem ser diferenciadas por três tipos de forças: forças de orientação, forças de indução e as forças dispersivas.

As forças de orientação que ocorrem entre duas moléculas com dipolos permanentes e as forças de indução que acontecem entre uma molécula apolar polarizável e outra com dipolo permanente são representadas pelas equações (2) e (3) abaixo:

$$U_{or}(r) = -\frac{2p_1^2 p_2^2}{3k_B T (4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2) \quad U_{ind}(r) = -\frac{\alpha_2 p_1^2}{r^6} \quad (3)$$

De acordo com Farina *et al.* (2013), os dois tipos de equações acima para as forças de van der Waals não são capazes de explicar a atração entre dois átomos ou moléculas apolares. Tal explicação para este tipo de força teve que esperar pelo advento da mecânica quântica.

Segundo os autores por causa das flutuações quânticas, as distribuições de carga e corrente em um átomo oscilam e, por conseguinte, os dipolos instantâneos são formados e dão origem a uma interação eletromagnética, tais flutuações estão relacionadas com o princípio da incerteza de Heisenberg (Farina *et al.*, 2013). Murthy (2006) ao detalhar em uma tabela a natureza das interações não covalentes, também descreve as forças dispersivas como interações atrativas entre cargas flutuantes.

Através de um esquema da mecânica quântica, a correlação entre a energia de interação entre átomos e a polarizabilidade deu origem a

equação para o cálculo do potencial de interação dispersiva, assim como descreve os autores em Farina *et al.* (2013).

Em 1930, Eisenschitz e London consideraram a interação entre dois átomos de hidrogênio em detalhe. Depois de usar um método perturbativo simples, eles relacionaram o potencial de interação entre os átomos diretamente com a polarizabilidade atômica do hidrogênio. Como a polarizabilidade dinâmica $\alpha(\omega)$ está relacionada com a permissividade $\epsilon(\omega)$, estas forças foram chamadas por London de forças de dispersão de van der Waals.

E essa energia de interações dispersivas entre dois átomos pode ser escrita pela equação (4) [14] como:

$$U_{disp}(r) = -\frac{3}{4} \frac{h \omega_0 \alpha_0^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4)$$

onde ω_0 é a frequência de transição dominante da interação e α_0 é a polarizabilidade estática dos átomos. Apesar de o trabalho citado ter como objetivo apresentar um método de cálculo das forças de van der Waals entre um átomo e uma superfície condutora, levanta aspectos históricos e conceituais importantes referentes à energia de interação.

Em muitos trabalhos e livros didáticos não fica claro de que a origem da equação de energia de interação para as forças dispersivas é baseada em um método da mecânica quântica e que não pode ser descrita pela eletrostática clássica como as demais interações de van der Waals. É importante ressaltar que a ideia não é defender o domínio da mecânica quântica para a compreensão das forças dispersivas e consequente interações intermoleculares, mas compreender que essa relação do parâmetro molecular polarizabilidade com as forças dispersivas é fundamentada em um método mecânico-quântico.

Os autores em Taddei *et al.* (2010) relatam que Eisenschitz e London demonstraram como calcular a energia de interação das forças dispersivas através da teoria de perturbação de segunda ordem em um sistema quântico composto de dois átomos. O aspecto histórico com conteúdo científico de evidenciar quais ferramentas teóricas que Eisenschitz e London utilizaram, do ponto de vista do ensino, possibilita o entendimento de modelos alternativos que busquem racionalizar a energia das interações dispersivas.

Decomposição da energia de interação

Como a maior parte dos conteúdos em ciências exatas, as equações e os respectivos cálculos a serem efetuados são fundamentais para a concretude de aspectos qualitativos acerca de um tema específico. E cada vez mais, as tecnologias e ferramentas computacionais contribuem na otimização desse processo. Com a energia de interação não é diferente, softwares tem exercido papel fundamental nas investigações desse parâmetro.

O trabalho de Buckingham, Fowler e Hutson (1988) sobre estudos teóricos de moléculas de van der Waals e forças intermoleculares, revela que métodos *ab initio* (métodos da química computacional baseados na química quântica) para cálculo de forças intermoleculares são dispendiosos e com a tendência em subestimar algumas contribuições (especialmente as

forças de dispersão). Os autores apresentam um trabalho teórico que foi centralizado em métodos que dividiram o potencial intermolecular V_{int} em contribuições como na equação (5):

$$V_{int} = V_{short} + V_{elec} + V_{ind} + V_{disp} \quad (5)$$

onde os quatro termos representados são as contribuições de curto alcance, eletrostática, indução e dispersão (Chalasiniski e Gutowski, 1988).

De acordo com os autores Chalasiniski e Gutowski (1988), o termo short-range (curto alcance) incluem todos os efeitos "químicos", inclusive interações repulsivas, decaindo exponencialmente com a distância intermolecular. O termo eletrostático considera a interação entre os momentos multipolares permanentes de moléculas. O termo de indução descreve o efeito da polarização da nuvem de carga de cada molécula pelo campo eletrostático devido a outra. O termo de dispersão descreve a interação devido às correlações dos multipolos instantâneos flutuantes de duas moléculas. Para cada termo de contribuição foram utilizadas diferentes formas apropriadas para calcular o potencial de interação, todas fundamentadas pela mecânica quântica.

Esse primeiro trabalho aponta a forma como serão descritas as publicações referentes à decomposição de energia de interação intermolecular total, sem a intenção de adentrar nos detalhes das teorias derivadas da mecânica quântica utilizadas, apenas dando ênfase aos conceitos envolvidos no âmbito das diferentes contribuições energéticas do potencial de interação total. A primeira equação apresentada tem representantes das interações repulsivas, denominadas de curto alcance e das interações atrativas, denominadas de longo alcance e que são divididas em interações eletrostáticas, de indução e dispersivas.

As forças repulsivas foram correlacionadas apenas com as pequenas distâncias intermoleculares e as forças atrativas vinculadas às interações eletrostáticas entre multipolos provenientes das nuvens de carga das moléculas e/ou induzidos por campo elétrico de outras.

O trabalho de Kollman (1977) destaca que o método desenvolvido por Morokuma, para decompor a energia de interação em componentes foi de grande utilidade na elucidação das interações intermoleculares. Já os autores Douglas e Kollman (1980) relatam que no final da década de 60, a teoria da perturbação foi utilizada para estimar a magnitude dos componentes de energia em uma expansão da teoria de perturbação. Na década de 70, diferentes autores sugeriram que a energia de interação intermolecular poderia ser dividida em componentes, sendo que a decomposição de Morokuma seria a mais completa (Khaliullin, 2007), os componentes da análise de Morokuma podem ser representados pelos termos: (1) eletrostático, (2) polarização, (3) transferência de carga, e (4) repulsão de troca. E as equações utilizadas eram as seguintes:

$$E_{ES} = K_{ES} \cdot (POTA) \cdot (POTB) \cdot [(R_0 / (R_0 + \Delta R))]^{n_{ES}} \quad (6)$$

$$E_{PL} = K_{PL} \cdot \frac{(POTA \cdot \alpha_B \cdot POTB \cdot \alpha_A)}{(R_{ARR})^{n_{PL}}} \quad (7)$$

$$E_{CT} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + 4\beta^2} \quad (8)$$

$$E_{EX} = K_{EX} e^{-\gamma_{EX} R} \quad (9)$$

$$E = E_{ES} + E_{PL} + E_{CT} + E_{EX} \quad (10)$$

onde POTA e POTB são os potenciais eletrostáticos na posição de referência (R_0), α são as polarizabilidades em \AA^3 calculadas a partir da refração de átomos e grupos, R é a distância intermolecular em \AA e Δ é a diferença entre o potencial de ionização e afinidade eletrônica. Antes das definições de cada termo que constitui a decomposição da energia de interação, é importante destacar que o método de Morokuma é citado na maior parte dos trabalhos que abordam esse tema. O método tem como característica decompor a energia de interação em componentes com significado físico (Douglas e Kollman, 1980).

O termo da energia eletrostática inclui não apenas as interações de vários multipolos nas moléculas, mas também um termo de penetração. Estas várias interações eletrostáticas são representadas com um único termo, o potencial eletrostático, uma vez que é facilmente obtido através de cálculos ab initio ou de uma simples distribuição de carga (Douglas e Kollman, 1980).

O termo polarização utiliza o potencial eletrostático das moléculas, além das polarizabilidades e o expoente da distância intermolecular R^n , que é diferente para determinados sistemas. Para interações de dipolo induzido por íon é 4, para interações dipolo induzido por dipolo é 6. Outras interações como dipolo induzido por multipolo também podem estar presentes. O termo para a energia de transferência de carga considera a diferença entre o mais alto orbital molecular ocupado do doador e o mais alto orbital molecular ocupado do receptor. Além da sobreposição entre dois orbitais e distância dependente. O termo de repulsão de troca é frequentemente proporcional à sobreposição de orbitais ocupados e uma distância exponencial aproximada dependente do sistema (Douglas e Kollman, 1980).

Ao comparar as duas equações, o primeiro aspecto observado é a diferença de abordagem na proposição da equação, a primeira demonstra o propósito de apresentar a energia de interação representada por uma única equação que considera as diferentes contribuições, diferentemente do segundo modelo em que a equação não unifica as energias de interação, sugerindo a soma das energias apenas no Apêndice do trabalho na forma da equação (10).

Outros aspectos que distinguem os dois modelos de equações é a ausência do termo dispersivo presente no primeiro e que foi inserido junto ao termo de polarização no segundo. Os termos de curto alcance e repulsão de troca representam as interações repulsivas nas equações e há a inserção do termo de transferência de carga, importante, principalmente nos casos onde se tem ligações de hidrogênio no sistema molecular. A partir de uma perspectiva de ensino em relação às equações que representam as diferentes contribuições para a energia de interação total, é possível verificar a importância da compreensão dos conceitos de potencial eletrostático, polarizabilidade, orbital molecular, sobreposição de orbitais e a correlação entre energia e distância intermolecular.

Esse último trabalho que está relacionado à química teórica com ênfase a modelos quântico-computacionais na decomposição da energia de interação, um dos parâmetros mais destacados foi o potencial eletrostático molecular que é baseado na distribuição das cargas elétricas nas estruturas das moléculas.

Os autores Stone e Price (1988), afirmam que teoricamente é conveniente abordar a discussão do potencial de interação através da Teoria da Perturbação. A energia de interação de longo alcance que é dividida em três termos distintos: eletrostático, polarização (indução) e dispersão, que também são separados na expansão da perturbação. A equação (11) apresentada por Stone e Price (1988) para descrever a energia de interação total é a seguinte:

$$U = \sum_i U_i + \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_{i<j<k} U_{ijk} + \sum_{i<j<k<l} U_{ijkl} + \dots \quad (11)$$

Nesta expressão, U_i é a energia da molécula isolada i , lembrando que o interesse está na energia de interação, que é a diferença $U - \sum U_i$ entre a energia total do sistema em interação e a energia total das moléculas isoladas, então o primeiro termo de interesse é o par potencial U_{ij} ou seja, a energia de interação das moléculas i e j na ausência de todas as outras moléculas no sistema (Stone e Price, 1988).

Em relação à decomposição de energia, as contribuições de longo alcance são divididas entre os termos: eletrostático, polarização (indução) e dispersão. E as contribuições de curto alcance são divididas entre os termos: repulsão de troca e transferência de carga. O termo eletrostático a partir da teoria da perturbação é a energia de primeira ordem e corresponde precisamente à energia clássica de interação das distribuições de carga molecular. O termo de polarização (indução) é parte da energia de segunda ordem na teoria das perturbações, descreve a energia associada à distorção da distribuição de carga de uma molécula no campo elétrico de seus vizinhos e é chamada de energia de indução ou polarização. O termo dispersão representa o restante da energia de segunda ordem e surge a partir de flutuações de carga correlacionadas nas duas moléculas e é conhecida como a energia de dispersão, está sempre presente e é o único termo de longo alcance na interação entre átomos de gases inertes (Stone e Price, 1988).

Os termos que representam as interações de curto alcance são oriundos das distâncias intermoleculares que ocorrem nas fases condensadas, em que é possível supor que as funções de ondas moleculares se sobreponham. O termo repulsão de troca é muito importante e é considerado como energia de primeira ordem, apesar de não ser considerado tão útil, pode ser dividido em um termo de troca atrativo e um termo repulsivo. Na prática, esses termos variam de forma semelhante com a separação intermolecular e que a repulsão é geralmente cerca de duas vezes maior em magnitude como termo de troca (Stone e Price, 1988).

É importante observar que esse é um dos poucos trabalhos a discutir a existência de uma contribuição atrativa no termo de repulsão de troca, mesmo esta, sendo de menor magnitude. Isso justifica a classificação dada

pelos autores, de tal divisão não ser tão útil do ponto de vista que o termo repulsivo é mais relevante.

O termo de transferência de carga é um termo que aparece em segunda ordem e descreve a redução de energia que ocorre quando os elétrons de uma molécula são capazes de se espalhar para a outra. Isto é um efeito físico genuíno, mas para as interações fracas entre moléculas, o termo transferência de carga não é tão importante quanto se supõe. Em termos físicos, a transferência de elétrons de uma molécula para a outra pode ser vista como uma mera distorção bastante extrema (polarização) da distribuição de carga da primeira molécula (Stone e Price, 1988).

Em termos de interações intermoleculares, a contribuição de transferência de carga não está entre as contribuições dominantes para a maior parte das moléculas em interação. Os termos de contribuição apresentados são os mesmos do último modelo apresentado, a diferença consiste na equação que propõe para o cálculo da energia de interação, investigar a diferença entre as moléculas interagindo das moléculas isoladas, uma alusão aos desvios em propriedades de excesso.

A análise de decomposição de energia de interação intermolecular apresenta como termos de contribuição na maior parte dos trabalhos selecionados, uma forma de representar os diferentes tipos de interações: eletrostáticas, polarização ou indução, interações por transferência de carga, repulsivas e por fim as interações dispersivas. O último trabalho a ser descrito demonstra esse aspecto de maneira objetiva e fornece um panorama das teorias que são utilizadas nos cálculos de alguns parâmetros para quantificação da energia envolvida nas interações. De acordo com os autores Oliveira e Araújo (2012), é descrito que na década de 60, um estudo minucioso foi realizado sobre os parâmetros a serem considerados na formação de um sistema intermolecular. O potencial intermolecular U é descrito pela equação (12):

$$U = E_C + E_{Ex} + E_{Pol} + E_{TC} + E_D \quad (12)$$

onde E_C é a energia eletrostática de natureza atrativa ou repulsiva, E_{Ex} corresponde a energia de repulsão entre os spins nos orbitais na região de overlap, E_{Pol} , a energia de distorção dipolo-dipolo induzido da distribuição eletrônica, E_{TC} significa que a energia derivada da transferência de carga entre os orbitais de fronteira e E_D que é o termo de energia proveniente das forças de dispersão de London. A descrição analítica dos termos E_C , E_{Ex} , E_{Pol} , E_D e E_{TC} exige atenção singular com relação à correlação eletrônica, pois em sistemas fracamente ligados, as forças dispersivas exercem grande influência à energia total (Oliveira e Araújo, 2012).

Esse último trabalho selecionado a partir da revisão bibliográfica também está relacionado à química teórica e com ênfase em modelos quântico-computacionais, exhibe a possibilidade de tais aspectos serem explorados do ponto de vista didático para ressaltar o reconhecimento de mais de um tipo de interação em sistemas moleculares e o caráter aditivo das interações, além da correlação fundamental com as distâncias intermoleculares.

Ao descrever alguns processos de análise das interações intermoleculares nos trabalhos selecionados em uma perspectiva da energia de interação e dos cálculos efetuados com base na mecânica quântica via programas

computacionais, o propósito foi de demonstrar do que tratava as publicações selecionadas e os diferentes métodos de investigação das contribuições de energia das interações intermoleculares, hoje predominantemente, abordadas pela química computacional e teórica.

Em síntese, a intensidade das interações intermoleculares está intrinsecamente relacionada à natureza das interações intermoleculares. E como diversos complexos intermoleculares podem ser estabilizados pelos distintos tipos de interações, desde as forças dispersivas até as interações de transferência de carga do tipo doador-receptor, se faz importante a compreensão das contribuições de cada tipo de interação permitindo o ajuste da magnitude das interações intermoleculares para projetar nos materiais os efeitos desejáveis (khaliullin, 2007).

Em função da imensa importância das interações intermoleculares, consideravelmente se busca o progresso de abordagens teóricas para descrever as interações intermoleculares e uma das técnicas mais poderosas entre os métodos modernos para investigar a natureza das interações é a decomposição da energia de interação molecular total (khaliullin, 2007).

Distância intermolecular

Como em diversos momentos a distância foi colocada como um fator que também pode diferenciar os tipos de interação e tem correlação com as respectivas energias envolvidas no sistema. Uma sucinta síntese desse aspecto dentro das publicações selecionadas será realizada, pois o conceito de distância intermolecular é fundamental para a plena compreensão das interações intermoleculares, sobretudo a energia de interação.

Com o intuito de lembrar a correlação da energia potencial com a distância, visto que essa dependência será discutida, a equação (13) abaixo mostra a proporcionalidade da energia de interação e a distância intermolecular.

$$E_{int} \propto \frac{1}{r^n} \quad (13)$$

As modificações do expoente n determinam a dependência da energia de interação com a distância intermolecular, em que a energia é inversamente proporcional à distância intermolecular. Em um dos artigos selecionados, pode-se descrever que a dependência da distância para interações íon-dipolo é da proporção de r^{-2} e nas interações íon-dipolo induzido é de r^{-4} . A dependência da energia com a distância de interação para dipolo-dipolo é de r^{-3} , para dipolo-dipolo induzido e dipolo induzido-dipolo induzido é de r^{-6} (Murthy, 2006).

Como em muitos materiais didáticos, essa correlação da energia das interações com a distância não é discutida e o significado de tais expoentes pode inclusive, colaborar com a compreensão das interações, um dos poucos artigos selecionados que citam esses aspectos de separação intermolecular, há a discussão dessa questão da distância intermolecular em relação à divergência sobre a dependência da energia de interação das forças dispersivas.

Os autores em Farina et al. (2013) descrevem experimentos com coloides realizados em 1940 por Verwey e Overbeek e que discordam da previsão de London em relação a correlação das forças dispersivas com as distâncias. Os experimentos apresentaram que as interações dispersivas entre dois átomos diminuem para longas distâncias mais rapidamente que $1/r^6$. Além disso, Overbeek especula que tal mudança na lei de força era devido a efeitos de retardamento da interação eletromagnética. A influência dos efeitos de retardamento sobre as forças de London-van der Waals foi primeiramente reportada por Casimir e Polder no final de 1940, após cálculos perturbativos de quarta ordem, concluíram que $U(r) \propto r^{-7}$.

Realmente esta alteração no fator de dependência da distância intermolecular para as interações dispersivas não é abordado em livros de química no conteúdo de interações intermoleculares, fato reconhecido no artigo Holstein (2001), "*um pouco menos conhecido é o fato de que, em distâncias maiores, o caráter da interação muda e varia como $1/R^7$* ". O autor pondera que a origem desta mudança é o retardamento, isto é, o tempo de propagação finito dos sinais que conectam os dois sistemas, mas a maneira precisa em que esta modificação acontece não é tão fácil de calcular e geralmente não é apresentada (Holstein, 2001). Os autores Cougo-Pinto e Farina (2000) também relatam que no trabalho de Casimir e Polder, a energia de interação para duas partículas com polarizabilidades estáticas varia com r^{-7} .

Ainda que o objetivo seja apresentar os conceitos fundamentais para o entendimento das interações intermoleculares e os conceitos fundamentais relacionados à energia de interação, existe a preocupação em expor aspectos que foram observados na literatura selecionada, assim como esse apontamento em relação à dependência da distância das forças dispersivas. Após a elucidação do conceito de energia de interação e ideias-chave que fundamentam a compreensão desse tema, como as equações para os potenciais de interações atrativas e repulsivas. Alguns detalhes dos termos de contribuição energética e uso de ferramentas computacionais foram abordados, além de uma discussão da dependência da distância intermolecular.

As interações repulsivas e atrativas são também denominadas respectivamente de interações de curto e longo alcance, dadas suas diferentes dependências da distância intermolecular e a equação e gráfico de energia potencial em função da distância proposto por Lennard-Jones, pode ser um dos melhores instrumentos didáticos para a compreensão desses aspectos.

Potencial de Lennard-Jones

Um conceito que tem a capacidade de abranger muitos dos conceitos fundamentais abordados até aqui é o potencial de Lennard-Jones, tanto a equação quanto o gráfico reúnem a maior parte das informações importantes no que se refere à energia de interação intermolecular. As interações classificadas como atrativas e repulsivas podem ser diferenciadas através dos sinais dos termos da equação e interpretação do gráfico, a distância em que forças atrativas e repulsivas são balanceadas e diversos outros detalhes.

Nesse sentido, é possível observar a relevância do potencial de Lennard-Jones apresentado em uma das figuras dos trabalhos selecionados cujo o enfoque está em demonstrar a semelhança entre as curvas correspondentes às forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, sobretudo as forças atrativas. E a considerável diferença entre a profundidade dos poços potenciais e das curvas que representam as forças repulsivas, tudo isso em função da distância intermolecular, exibe a capacidade do potencial de Lennard-Jones envolver inúmeros aspectos fundamentais à energia de interação intermolecular.

Para entender o contexto da Figura, dentre vários objetivos o artigo discute a possibilidade de a ligação de hidrogênio ser considerada uma interação de van der Waals, com base na Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT). Os autores Oliveira e Araújo (2012) sugerem a reflexão se, para um modelo clássico da ligação de hidrogênio ($X - Y^{\delta} \cdots H^{+\delta} - Z$), seria possível a coexistência em uma interação do tipo van der Waals.

Essa discussão é pautada na análise de um gráfico de energia potencial em função da distância com ligação de hidrogênio e interações de van der Waals representadas no mesmo gráfico. A estabilidade intermolecular é resultado de uma análise coerente da interação dominante, oriunda da interpretação das energias de interações atrativas e repulsivas entre $X - Y$ e $H - Z$, como é visto na Figura 1.

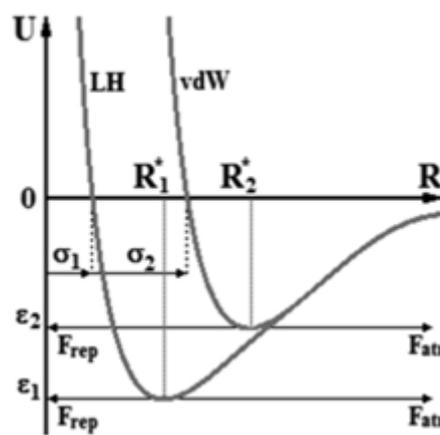


Figura 1. Curvas de energia potencial para ligação de hidrogênio (LH) e interação de van der Waals (vdW) (Oliveira e Araújo, 2012, Grabowski *et al.*, 2005).

Por meio do gráfico, observa-se que a força de atração intermolecular é única e sujeita a uma maior estabilidade. Para a força repulsiva, há diferenças tanto em função das distâncias interatômicas ($\sigma_1 < \sigma_2$), quanto em relação ao mínimo de energia ($\epsilon_1 < \epsilon_2$). O termo repulsivo apresenta um valor de expoente n igual a 12 para as interações de van der Waals, enquanto nas ligações de hidrogênio o valor de n varia entre 8 e 10. Isso também demonstra porque que as energias das ligações de hidrogênio são mais elevadas em relação às interações de van der Waals (Oliveira e Araújo, 2012).

O fato do comportamento do potencial de Lennard-Jones dos diferentes tipos de interações não exibirem largas diferenças, principalmente para as interações atrativas, ressalta a importância de uma visão mais unificada das interações intermoleculares e que as principais distinções entre as mesmas

estão vinculadas à energia envolvida, à natureza das interações e a dependência dessa energia de interação em função das distâncias intermoleculares.

Outro trabalho selecionado que defende as interações intermoleculares com um potencial único, apresenta uma abordagem em que até mesmo as ligações químicas, para os autores, não mostram fundamentais diferenças entre si e entre as interações intermoleculares.

De acordo com os autores Rivera-Rivera *et al.* (2017), o objetivo do trabalho foi oferecer uma perspectiva que sustente a afirmação de que não há diferença fundamental entre ligações covalentes, ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações com halogênios e as interações de van der Waals. Essa unificação das ligações químicas e interações é construída a partir de uma transformação canônica, que é mais bem descrita pelos autores.

O termo forma canônica para uma classe de potenciais moleculares refere-se a uma função adimensional obtida de cada potencial molecular dentro da classe definida por um afim prontamente reversível. Além disso, para ser considerado canônico, as formas adimensionais obtidas de todos os potenciais moleculares dentro da classe definida pela transformação canônica devem concordar dentro de uma ordem especificada de alta precisão. A característica saliente dessas formas canônicas é que elas codificam a "forma" de suas curvas de potencial molecular associadas.

A definição acima da forma canônica implica que as curvas de potencial para todas as moléculas na classe considerada que compartilham uma forma canônica comum têm a mesma forma. A origem dessas transformações canônicas está enraizada no teorema de Hellmann-Feynman e, portanto, na mecânica quântica molecular fundamental (Rivera-Rivera *et al.*, 2017).

Segundo os autores, em oposição aos conceitos tradicionais sobre ligações químicas, esse tipo de abordagem canônica apresenta uma forma unificada em relação à natureza da interação entre pares. Tal modelo corrobora com a concepção de que não há distinção entre interações intermoleculares, ligações de hidrogênio, ligações halogênio, interações de van der Waals e as ligações químicas (iônica, covalente e metálica).

A Figura 2 apresentada por Rivera-Rivera *et al.* (2017) mostra à esquerda um gráfico das curvas de energia potencial dimensional de moléculas fracamente ligadas (vermelho; (i) Ar₂ (ii) Ar-HBr (iii) OC-Cl₂ (iv) OC-HF) e moléculas fortemente ligadas (azul; (i) H₂ (ii) H₂⁺ (iii) LiH (iv) CO).

De acordo com os autores, as moléculas foram intencionalmente escolhidas para fornecer respectivamente exemplos de (i) uma molécula de van der Waals, (ii) uma molécula ligada a hidrogênio, (iii) uma molécula ligada a halogênio, (iv) uma ligação de hidrogênio mais forte que em (ii), (v) a ligação covalente clássica de dois elétrons, (vi) a ligação clássica de um elétron, (vii) uma ligação iônica e (viii) uma ligação covalente múltipla.

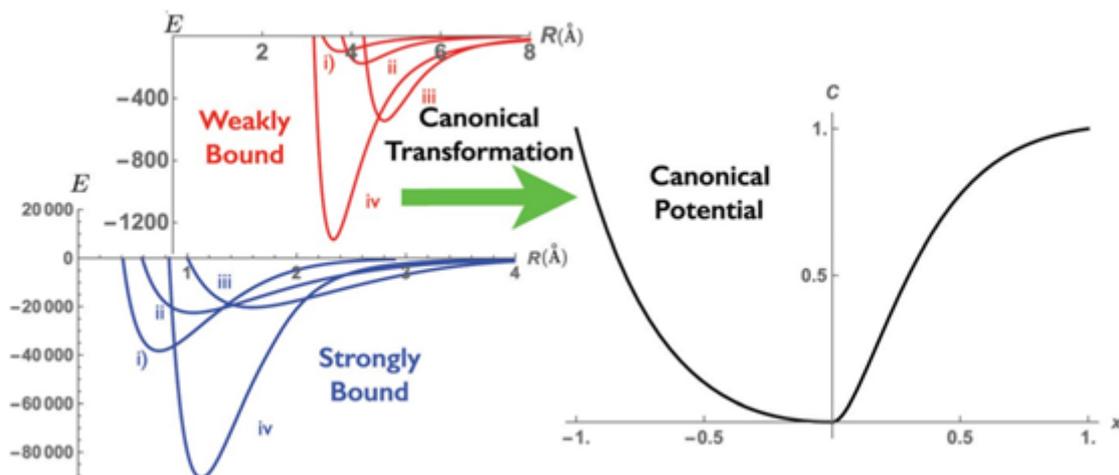


Figura 2. Fracamente ligado (vermelho) e fortemente ligado (azul); curvas de energia potencial de interações interatômicas emparelhadas ($E(R)$ em cm^{-1}) transformadas em uma curva potencial canônica. No lado atrativo, o potencial canônico é avaliado em x , $0 \leq x \leq 1$, enquanto no lado repulsivo o potencial canônico é avaliado em x , $-1 \leq x \leq 0$. Gráficos apresentados por (Rivera-Rivera et al., 2017).

As diferentes características dessas curvas de energia potencial dimensional (azul e vermelho) refletem os diferentes tipos e classes de ligações interatômicas representadas. Todavia, a aplicação da transformação canônica em forma adimensional às seções das curvas de potencial para cada uma das moléculas, revela que essas curvas de energia potencial dimensional têm a mesma forma da curva adimensional.

O fato de que cada uma das curvas de energia potencial na Figura pode ser transformada na mesma curva canônica adimensional por meio de uma transformação, sugere que as características intrínsecas de ligação inerentes às ligações covalentes, ligações iônicas e interações intermoleculares produzem distribuições de força associadas que compartilham uma forma adimensional comum (Rivera-Rivera et al., 2017).

Também é importante observar que o potencial de Lennard-Jones agrega muitas das informações relacionadas à energia de interação, portanto, foi escolhido como o último tema a ser abordado no contexto das contribuições energéticas de cada tipo de interação. Compreendem as interações atrativas e repulsivas, a energia envolvida em tais interações, a correlação entre a distância intermolecular e a energia de interação, além de ser também uma forma de unificar as interações intermoleculares.

Reunindo o que foi identificado nas publicações, é possível inferir os conceitos fundamentais para a compreensão da energia de interação intermolecular. Indubitavelmente a equação para cálculo do potencial de interação total sustenta os demais parâmetros que constituem a estrutura deste tema. Um dos conceitos que é representado nessas equações são as interações atrativas que são denominadas de longo alcance por serem dominantes em distâncias intermoleculares maiores. Estas interações são constituídas pelas forças dipolo-dipolo (orientação), dipolo-dipolo induzido (indução) e dipolo induzido-dipolo induzido (dispersão).

Todos esses tipos de interações atrativas apresentam diferentes contribuições energéticas e são dependentes da natureza elétrica das

moléculas, além das distâncias intermoleculares. Nesse contexto, as interações dispersivas demandam de atenção especial por ser inteiramente compreendida com base na química quântica e os conceitos de momento de dipolo e polarizabilidade são parâmetros que circundam a estrutura conceitual de todas as interações de atração.

Outros conceitos que emanam, agora das interações repulsivas, denominadas de curto alcance, por apresentarem uma maior dependência da separação intermolecular, a sobreposição das nuvens eletrônicas é o principal. Assim que a aproximação entre as moléculas se torna menor e há predominância das interações repulsivas, a explicação é comumente pautada na sobreposição das nuvens eletrônicas e consequente repulsão entre os núcleos até o impedimento energético devido ao limite de ocupação dos orbitais.

Antes de uma conclusão sobre os conceitos fundamentais, é importante evidenciar que na abordagem da energia de interação é quase impossível, no contexto dessa análise de revisão bibliográfica, não destacar o uso de modelos e ferramentas computacionais para quantificar a contribuição de energia de cada interação molecular.

Métodos de análise de decomposição da energia de interação tem ganhado destaque na quantificação das energias de interação através da química computacional baseados em cálculos quânticos. Dentre os principais conceitos envolvidos estão as diferentes contribuições que são representadas por: energia eletrostática de natureza atrativa ou repulsiva, energia da repulsão entre os spins orbitais na região overlap, energia de distorção dipolo-dipolo induzido da distribuição eletrônica, energia derivada da transferência de carga entre os orbitais de fronteira e a energia proveniente das forças de dispersão de London.

Outros dois conceitos fundamentais que foram investigados nos artigos selecionados são as distâncias intermoleculares, energias de interações e a relação de dependência entre tais parâmetros, que é alterada devido a mudança do expoente n em $1/r^n$ em função da natureza da interação. Além do potencial de Lennard-Jones que engloba a maior parte dos conceitos tratados nesse tópico referente à energia de interação. A Figura 3 representa o esquema que resume os conceitos fundamentais e parâmetros relacionados à energia de interação.

Dados/Fatos, Conceitos e Princípios

Mesmo após uma síntese dos conteúdos que emergiram da análise dos artigos referentes ao princípio da energia de interação, o mapa conceitual que irá mostrar a rede de conceitos e inter-relações estabelecidas com base em tal análise, se faz importante a compreensão do esquema acima (Figura 3) que exhibe os conceitos fundamentais que sugerem a estrutura do mapa a ser construído.

Nesse sentido, quando se pensa em dados/fatos que emergiram dos artigos selecionados sobre energia de interação molecular, houve tendências de determinadas propriedades físico-químicas de grupos químicos específicos como hidretos correlacionadas com parâmetros moleculares ou a própria energia de interação. Algumas discussões sobre as contribuições de cada tipo de interação em dímeros de moléculas

conhecidas, por exemplo, a contribuição de interações de transferência de carga em dímeros de água, além de pares de moléculas que foram utilizados como representantes dos diferentes tipos de interações com suas respectivas curvas potenciais.



Figura 3. Conceitos fundamentais sobre energia de interação com base na revisão bibliográfica.

Os conceitos que já foram bem apresentados anteriormente, no mapa conceitual podem ser divididos desde a relação que mostra como a energia de interação é comumente exibida em materiais didáticos, por meio de tabelas com a magnitude de cada tipo de interação, as equações que podem ser das mais clássicas que relacionam parâmetros em função das separações intermoleculares e as que são fundamentadas em métodos quântico-computacionais, a importância de tais parâmetros moleculares, até o potencial de Lennard-Jones como modelo capaz de abranger muitos dos conceitos fundamentais ao entendimento da energia de interação.

E por fim, os princípios que para os artigos analisados, foram representados no mapa por três conceitos que devem estar presentes e perpassam outros conteúdos do conhecimento químico, as interações intermoleculares vistas de forma unificada evidenciando o reconhecimento da existência de diferentes tipos de interações que podem atuar em um mesmo sistema molecular. A compreensão de que a principal diferença entre as ligações químicas e as interações intermoleculares está relacionado a energia dispensada em cada sistema e por último, o caráter dominante da contribuição das interações dispersivas para a energia de interação intermolecular total para a maior parte dos sistemas moleculares.

Lembrando que cada uma das publicações selecionadas é mais abrangente e aborda diferentes conhecimentos, mas o foco foi explorar os conteúdos conceituais sobre a energia de interação molecular, caracterizada como uma ideia-chave dentro tema interações intermoleculares.

Em seguida, o mapa conceitual (Anexo 1) foi organizado com o propósito de evidenciar a rede de conceitos que representa o conhecimento químico sobre energia de interação através da análise dos artigos selecionados, principalmente destacando as relações entre esses conceitos. Alguns exemplos sobre dados/fatos, conceitos e princípios que constam no mapa conceitual e serão mais detalhados abaixo.

No contexto do artigo Marano *et al.* (2010) em que há um estudo sobre as tendências de pontos de ebulição de hidretos, uma das passagens é caracterizada como "fatos" e está relacionada com a afirmação de que "*geralmente se assume que alto ponto de ebulição é resultado de forte atrações intermoleculares*", apesar da correta correlação entre a intensidade das interações com a propriedade física ponto de ebulição, as explicações para tendência de pontos de ebulição, há uma demanda por explicações mais detalhadas para tal afirmação.

Do artigo de Murthy (2006), que discute o reconhecimento das interações intermoleculares, um conceito extraído está relacionado com o apontamento de que "*a energia de interação depende da natureza das espécies envolvidas, sua orientação relativa e sua separação*", caracterizado na análise fundamentada no referencial teórico como "conceito" por apresentar a importância existente na relação da energia de interação com parâmetros moleculares e as distâncias intermoleculares.

Um trecho classificado a partir da análise como um "princípio" em Rivera-Rivera *et al* (2017), em especial pela característica de perpassar por todo o conhecimento químico relacionado ao tema está resumido no trecho em que "*não existe uma distinção muito fundamental entre interações de van der Waals, ligações covalentes e ligações de hidrogênio*", essa perspectiva é fundamental por não visualizar as interações intermoleculares de forma fragmentada e extremamente distinta das ligações químicas.

O mapa é uma tentativa de sintetizar os principais dados/fatos, conceitos e princípios presentes nos artigos, que de alguma forma abordaram a energia de interação e mostrar quais as inter-relações entre estes conteúdos conceituais, reafirmando a importância do tema no contexto das interações intermoleculares.

Conclusões

Os resultados aqui apresentados indicam que a partir da análise dos artigos que foram selecionados na perspectiva das interações intermoleculares e que tratam ou minimamente citam o conceito de energia de interação, mostram que é fundamental o entendimento de que existem equações capazes de descrever e calcular a energia dos diferentes tipos de interações que são fundamentadas na equação de Coulomb, relacionando parâmetros moleculares em função da distância intermolecular específica.

Pode-se inferir, com base nas análises dos trabalhos, que tanto as interações atrativas quanto as repulsivas demandam de uma introdução aos parâmetros moleculares, sobretudo momento de dipolo, polarizabilidade, potencial eletrostático e nuvem eletrônica, para que haja domínio da natureza elétrica das interações em cada sistema molecular. Logo depois, é essencial considerar a energia envolvida em função da distância

intermolecular para cada tipo de interação que pode ser explorada por meio de gráficos, simulações computacionais e das próprias equações.

O potencial de Lennard-Jones reúne tais aspectos e demonstra porque as forças atrativas são denominadas de longo alcance e as repulsivas de curto alcance, sobretudo baseado na relação de dependência da separação intermolecular. As interações atrativas e repulsivas que são entendidas de maneira unificada pelo potencial de Lennard-Jones, além da análise do poço potencial que pode mostrar as distintas magnitudes de cada tipo de interação e/ou ligação com base neste modelo.

É importante a noção de que as forças atrativas são representadas nas equações por parâmetros como momento de dipolo e polarizabilidade constituindo as interações de orientação, indução e dispersão, as últimas com caráter dominante na maioria dos sistemas moleculares e plenamente explicadas com o advento da química quântica e as forças repulsivas caracterizadas pela sobreposição das nuvens eletrônicas.

E por fim, as equações provenientes de estudos quântico-computacionais que proporcionam uma visão unificada das interações em que a energia de interação total é decomposta em termos eletrostático, de polarização, dispersivo, de transferência de carga e de repulsão.

Os resultados do presente trabalho demonstram que foi possível obter a estrutura conceitual do tema Energia de Interação no contexto das Interações Intermoleculares. Em síntese, tal estrutura traz o quanto é fundamental a noção da energia de interação na diferenciação da intensidade entre os tipos de interações e também entre interações intermoleculares e ligações químicas. Nessa estrutura, evidenciou-se a importância de considerar a influência da distância intermolecular e os parâmetros moleculares nas equações de determinação da energia de interação. Equações que via ferramentas da química quântica, podem explorar a ideia de unificação das interações, a partir das diferentes contribuições na energia de interação total, ideia que também pode ser compreendida através da equação e gráfico do potencial de Lennard Jones. Nesse sentido, a presente investigação pode servir como base para pesquisas sobre o tema, demonstrando o quanto é fundamental a compreensão de que a energia de interação intermolecular, deve estar centrada nos parâmetros moleculares e fundamentalmente na correlação com as diferentes distâncias intermoleculares. Além de proporcionar reflexões ou mudanças a serem consideradas, oferecendo suporte para outras investigações da área de ensino de química.

Agradecimentos

Agradecemos especialmente a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (Brasil).

Referências bibliográficas

- Bardin, L. (2002). *Análise de Conteúdo*. Lisboa: Edições 70.
- Berry, R. S., Rice, A. S., Ross, J. (2000). *Physical Chemistry*. Oxford University Press, New York.

Buckingham, A.D., Fowler, P.W., Hutson, J.M. (1988). Theoretical Studies of van der Waals Molecules and Intermolecular Forces. *Chemical Reviews*. 88(6), 963-988. <https://doi.org/10.1021/cr00088a008>.

Campanario, J. M., Bronchalo, E., Hidalgo, M. A. (1994). An Effective Approach for Teaching Intermolecular Interactions. *Journal of Chemical Education*. 71(9), 761-766. <https://doi.org/10.1021/ed071p761>.

Chalasinski, G., Gutowski, M. (1988). Weak Interactions between Small Systems. Models for Studying the Nature of Intermolecular Forces and Challenging Problems for ab Initio Calculations. *Chemical Reviews*. 88(6), 943-962. <https://doi.org/10.1021/cr00088a007>.

Cougo-Pinto, M. V., Farina, C., Tort, A. (2000). O Efeito Casimir. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 22(1), 122-132.

Da Silva Júnior, J. N., Barbosa, F. G., Mafezoli, J., Lima, M. A. S., Alexandre, F. S. O., Almeida, D. M., Leite Junior, A. J. M. (2015). Interactions: design, implementation and evaluation of a computational tool for teaching intermolecular forces in higher education, *Química Nova*. 38(10), 1351-1356. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150147>.

Da Silva, D.C., Quadros, A.L., Rodrigues, S. B. V. (2011). O ensino superior de química: reflexões a partir de conceitos básicos para a química orgânica. *Química Nova*. 34(10), 1840-1845. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000019>.

Douglas, J.E., Kollman, P. A. (1980). A Model Equation for the Analysis of Noncovalent Intermolecular Interactions. *Journal of the American Chemical Society*. 102(13), 4295-4302. <https://doi.org/10.1021/ja00533a002>.

Farina, C., Souza R. M., Kort-Kamp W. J. M., Sigaud C. (2013). Image method in the calculation of the van der Waals force between an atom and a conducting surface. *American Journal of Physics*. 81(5), 366-376. <https://doi.org/10.1119/1.4798548>.

Fowkes, F. M. (1963). Additivity of intermolecular forces at interfaces. i. Determination of the contribution to surface and interfacial Tensions of dispersion forces in various liquids. *The Journal of Physical Chemistry*. 67(12), 2538-2541. <https://doi.org/10.1021/j100806a008>.

Glazier, S., Marano, N., Eisen, L. (2010). A Closer Look at Trends in Boiling Points of Hydrides: Using an Inquiry-Based Approach To Teach Intermolecular Forces of Attraction. *Journal of Chemical Education*. 87(12), 1336-1341. <https://doi.org/10.1021/ed100691n>.

Grabowski, S. J., Sobczyk, L., Krygowski, T. M. (2005). Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization. *Chemical Reviews*. 105(10), 3513-3560. <https://doi.org/10.1021/cr030083c>.

Herbst, M.H., Monteiro Filho, A. R. M. (2019). Um Outro Olhar Sobre as Ligações Hidrogênio. *Química Nova na Escola*, 41(1), 10-16. <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160142>.

Hirschfelder, J. O., Roseveare, W. E. (1938). Intermolecular forces and the properties of gases. *The Journal of Physical Chemistry*. 43(1), 15-35. <https://doi.org/10.1021/j150388a003>.

Holstein, B. R. (2001). The van der Waals interaction. *American Journal of Physics*. 69(4), 441-449. <https://doi.org/10.1119/1.1341251>.

Jasien, P. G. (2008). Helping Students Assess the Relative Importance of Different Intermolecular Interactions. *Journal of Chemical Education*. 85(9), 1222-1225. <https://doi.org/10.1021/ed085p1222>.

Khaliullin R. Z., Cobar E. A., Lochan R. C., Bell A. T., Head-Gordon M. (2007). Unravelling the Origin of Intermolecular Interactions Using Absolutely Localized Molecular Orbitals. *The Journal of Physical Chemistry A*. 111(36), 8753-8765. <https://doi.org/10.1021/jp073685z>.

Kollman, P. A. (1977). A General Analysis of Noncovalent Intermolecular Interactions. *Journal of the American Chemical Society*. 99(15), 4875-4894. <https://doi.org/10.1021/ja00457a002>.

Murthy, P. S. (2006). Molecular Handshake: Recognition through Weak Noncovalent Interactions. *Journal of Chemical Education*. 83(7) 1010-1013. <https://doi.org/10.1021/ed083p1010>.

Oliveira, B.G., Araújo, R. C. M. U. (2012). SAPT: ligação de hidrogênio ou interação de van der Waals?. *Química Nova*. 35(10), 2002-2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012001000021>.

Padday, J. F., Uffindell, N. D. (1968). The Calculation of Cohesive and Adhesive Energies from Intermolecular Forces at a Surface. *The Journal of Physical Chemistry*. 72(5), 1407-1414. <https://doi.org/10.1021/j100851a002>.

Pozo, J. I., Crespo, M. A. G. (2009). *A Aprendizagem e o Ensino de Ciências: Do conhecimento cotidiano ao conhecimento científico*. 5. ed. Porto Alegre: Artmed.

Rivera-Rivera L. A., Walton J. R., Lucchese R. R., Bevan J. W. (2017). Is there any fundamental difference between ionic, covalent, and others types of bond? A canonical perspective on the question. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19, 15864-15869. <https://doi.org/10.1039/C7CP02407J>.

Stone, A. J., Price, S. L. (1988). Some New Ideas in the Theory of Intermolecular Forces: Anisotropic Atom-Atom Potentials. *The Journal of Physical Chemistry*. 92(12), 3325-3335. <https://doi.org/10.1021/j100323a006>.

Taddei, M. M., Mendes, T. N. C., Farina C. (2010). An introduction to dispersive interactions. *European Journal of Physics*. 31(1), 89-99. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/31/1/009>.

Zheng, L., Du, J. (2018). A nonextensive approach for understanding the van der Waals' equation. *European Journal of Physics*. 39, 1-8. <https://doi.org/10.1088/1361-6404/aad877>.

Anexo 1. Mapa Conceitual da análise dos artigos sobre energia de interação.

