

Fuerzas intramoleculares

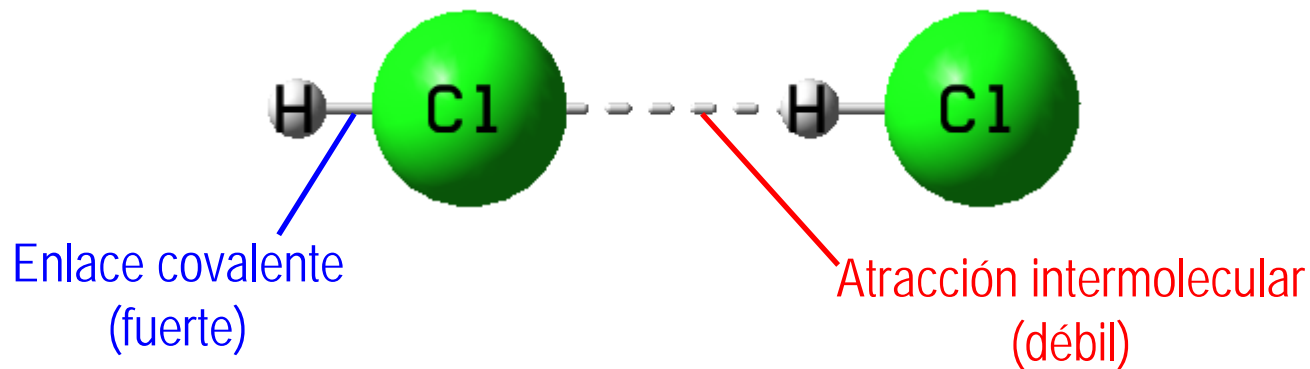
La fuerza que mantiene unidos a los átomos de una molécula.

Es una fuerza química o intramolecular.

Fuerzas intermoleculares

La fuerza que une a las moléculas unas con otras.

Es una fuerza física o intermolecular.



En general, las fuerzas intermoleculares poseen solo un 15% en magnitud que la fuerza de los enlaces iónicos o covalentes.

El estado de agregación de una sustancia depende en gran medida de la relación entre la energía cinética de las partículas y la energía de interacción entre ellas.

Fuerzas intermoleculares:

Fuerzas de interacción entre las moléculas que componen a las sustancias. Son más débiles que los enlaces iónicos o covalentes.

Por ejemplo se requiere una energía de 16 kJ/mol para vaporizar el HCl líquido, pero se necesitan 431 kJ/mol para romper el enlace H-Cl.

Por eso cuando una sustancia cambia de sólido a líquido a gas sus moléculas permanecen intactas.

Las propiedades de las sustancias relacionadas con un cambio en el estado de agregación (punto de fusión, punto de ebullición, etc) reflejan la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

Por ejemplo, a P atmosférica el HCl hierve a -85°C , mientras que el agua lo hace a 100°C . Esto quiere decir que las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de HCl son mucho más débiles que las que hay entre las moléculas de agua.

Tipos de atracción intermoleculares:



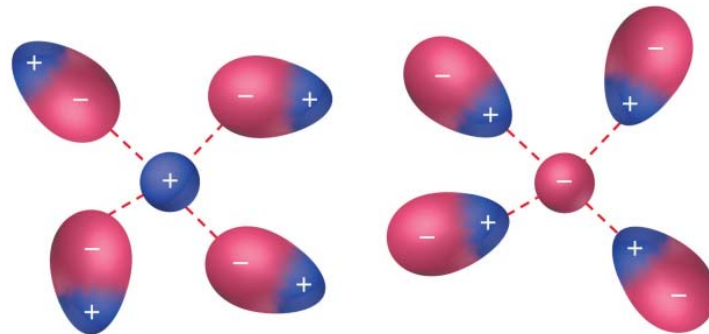
- Fuerzas de dispersión de London*
- Atracciones dipolo-dipolo*
- Enlaces por puente de hidrógeno*
- Atracciones ion-dipolo (en solución)*



Fuerzas de van der Waals

Atracciones ion-dipolo

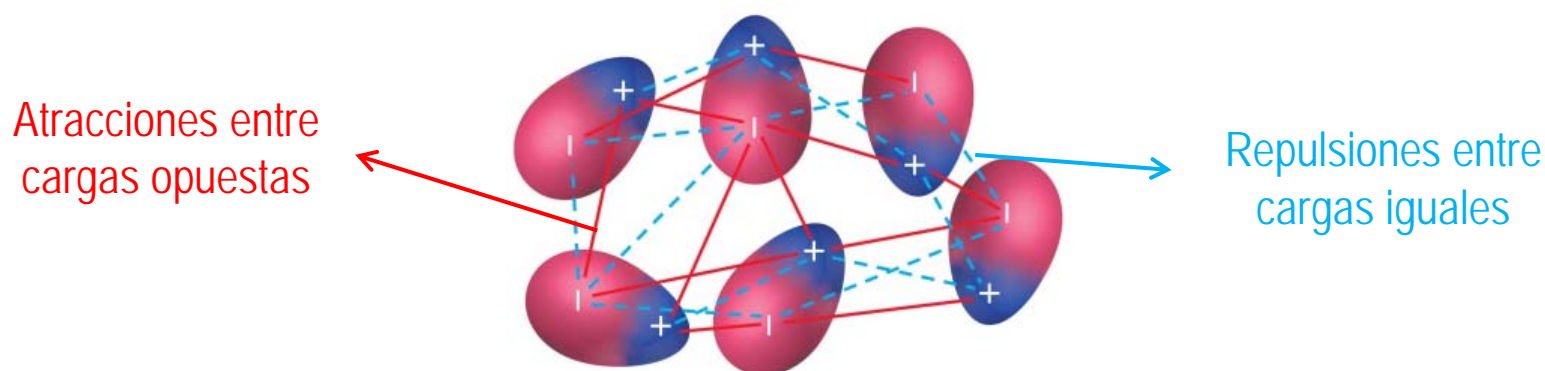
Tienen lugar entre un ión y la carga parcial del extremo de una molécula polar (los iones negativos son atraídos hacia el extremo positivo y los iones positivos son atraídos hacia el extremo negativo).



Estas fuerzas tienen un papel muy importante cuando se disuelven sustancias iónicas en solventes polares.

Atracciones dipolo-dipolo

Tienen lugar entre moléculas polares. La atracción ocurre cuando el extremo positivo de una molécula se encuentra cerca del extremo negativo de otra. Son más débiles que las atracciones ion-dipolo.

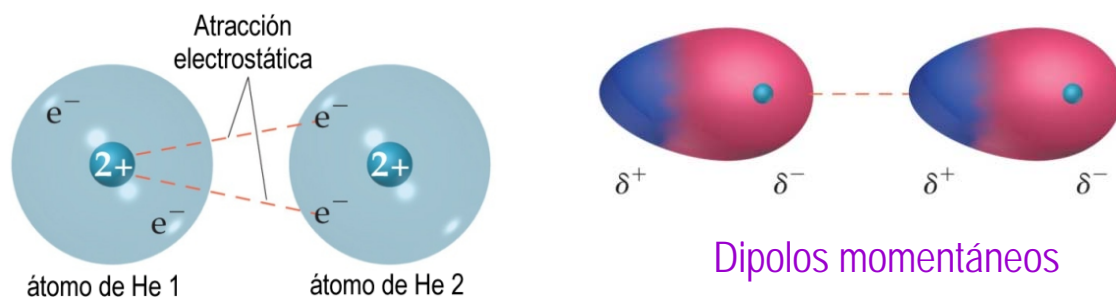


Para moléculas de masa y tamaño similares, la intensidad de las interacciones dipolo-dipolo aumenta con la polaridad de las moléculas.

Sustancia	Peso Molecular (uma)	Momento dipolar μ (D)	Punto de ebullición (K)
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0.1	231
Éter dimetílico, CH_3OCH_3	46	1.3	248
Cloruro de metilo, CH_3Cl	50	1.9	249
Acetaldehído, CH_3CHO	44	2.7	294
Acetonitrilo, CH_3CN	41	3.9	355

Fuerzas de dispersión de London (dipolo inducido-dipolo inducido)

Tienen lugar cuando las moléculas se acercan y el movimiento de los electrones de una molécula puede crear un momento dipolar instantáneo, induciendo así también un momento dipolar en la molécula vecina.



La intensidad de las fuerzas de dispersión dependen de la facilidad con que pueda distorsionarse la distribución de carga de la molécula (polarizabilidad).

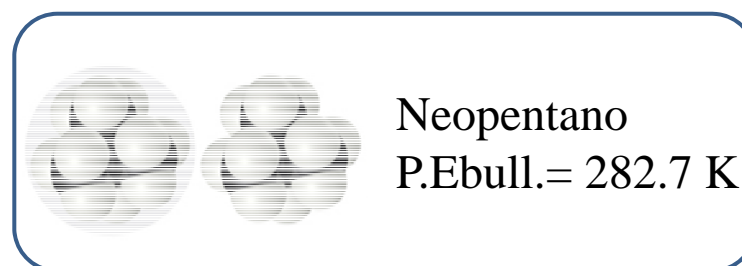
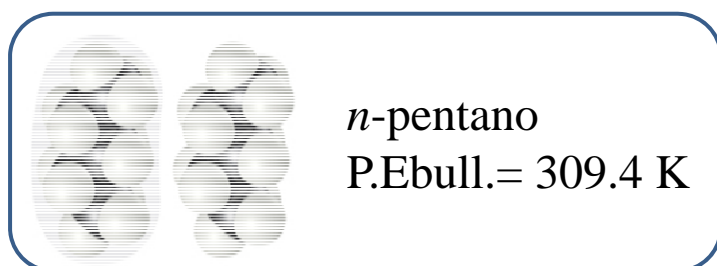
Halógeno	Peso Molecular (uma)	Punto de ebullición (K)	Gas Noble	Peso Molecular (uma)	Punto de ebullición (K)
F ₂	38.0	85.1	He	4.0	4.6
Cl ₂	71.0	238.6	Ne	20.2	27.3
Br ₂	159.8	332.0	Ar	39.9	87.5
I ₂	253.8	457.6	Kr	83.8	120.9
			Xe	131.3	166.1

En general las moléculas más grandes tienen mayor polarizabilidad ya que tienen mayor número de electrones y éstos se encuentran más lejos de los núcleos.

Como el tamaño y la masa en general aumentan de la misma manera, las fuerzas de dispersión tienden a aumentar cuando aumenta el peso molecular.

Fuerzas de dispersión de London (dipolo inducido-dipolo inducido)

La forma de las moléculas también influye en la magnitud de las fuerzas de dispersión. Mientras mayor sea la región de posible contacto entre las moléculas mayor será la fuerza de dispersión.



Las fuerzas de dispersión existen en todas las moléculas ya sean polares o no polares.

Las moléculas polares presentan interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión.

Las moléculas no polares presentan fuerzas de dispersión pero no interacciones dipolo-dipolo.

Al comparar las intensidades relativas de las atracciones intermoleculares:

- 1.- Si dos sustancias tienen pesos y formas comparables sus fuerzas de dispersión serán similares y la diferencia en las atracciones moleculares deberá a atracciones dipolo-dipolo.
- 2.- Si dos sustancias difieren mucho en sus pesos moleculares, y tienen momentos dipolares parecidos, las fuerzas de dispersión suelen determinar cuál tiene interacciones moleculares más fuertes.

Enlace por puente de Hidrógeno

Es un tipo especial de atracción intermolecular, que ocurre entre un átomo de H en un enlace polar (especialmente cuando el H está enlazado a N, O, o F) y un par de electrones no enlazantes en un átomo cercano con alta electronegatividad (generalmente átomos de N, O, o F) en otra molécula.



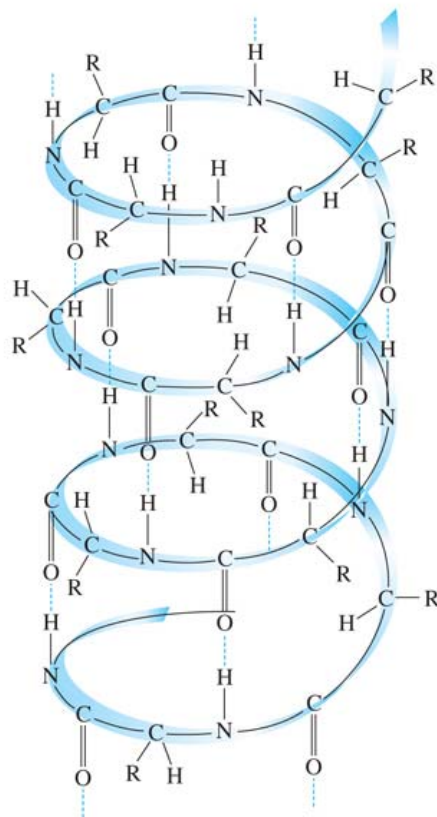
Puede considerarse como un tipo especial de interacción dipolo-dipolo (las más fuertes) ya que como los átomos de N, O y F son muy electronegativos los enlaces que forman con el H son muy polares.

Como los átomos de H no tienen e⁻ internos la carga del protón (en su núcleo) queda parcialmente expuesta por lo que la interacción con la nube electrónica de la molécula vecina es muy fuerte.

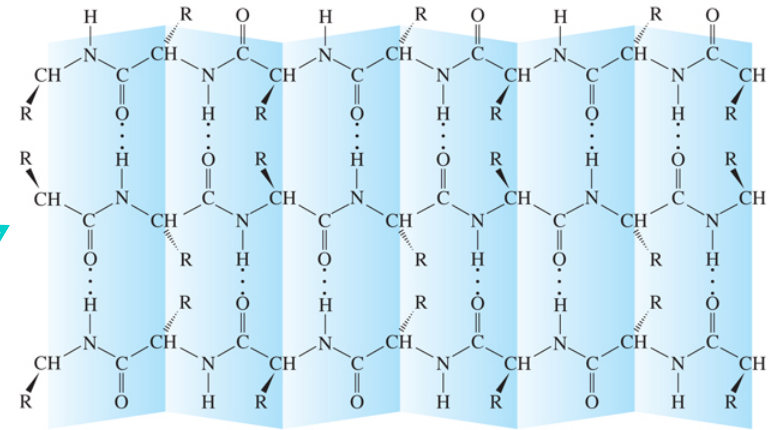
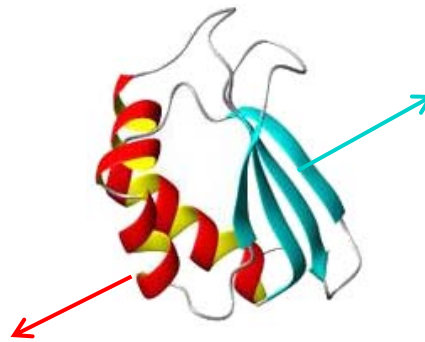
Además el átomo de H es muy pequeño, lo que permite que pueda acercarse mucho al átomo vecino, lo que también favorece la fuerza de la interacción.

Enlace por puente de Hidrógeno

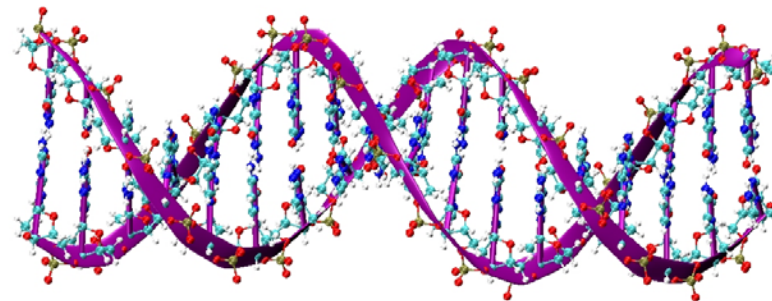
Este tipo de interacciones es responsable de las estructuras que presentamos anteriormente:



Proteína α -hélice



Proteína β -lámina



ADN doble hélice

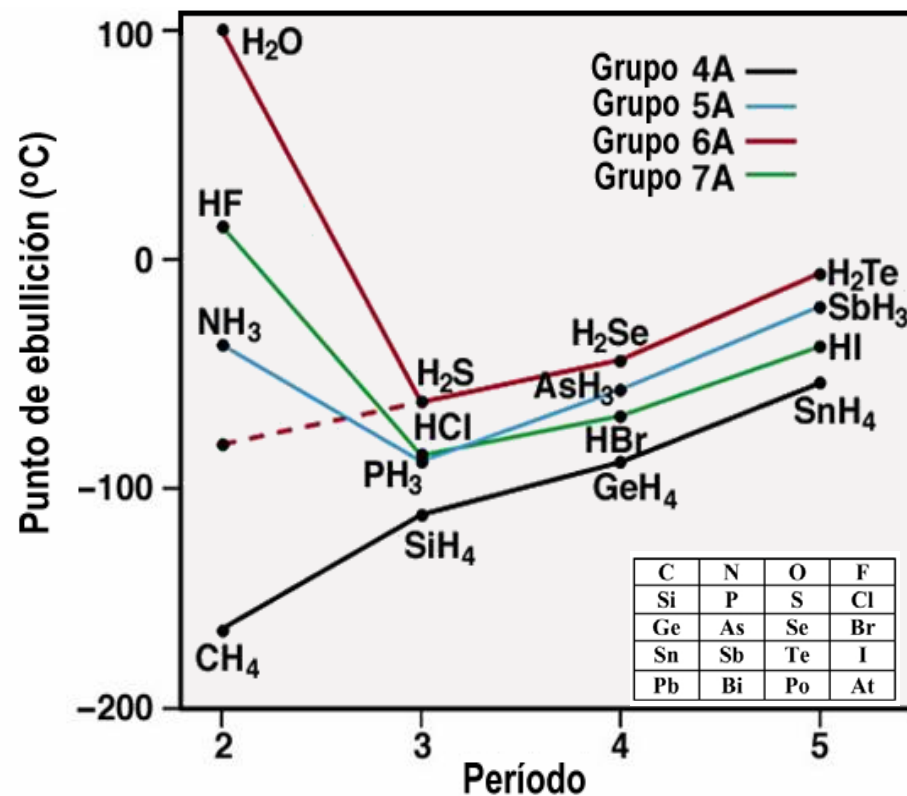
Enlace por puente de Hidrógeno

También son responsables de algunas propiedades del H₂O, el NH₃ y el HF.

Por ejemplo, en general el punto de ebullición aumenta cuando aumenta el peso molecular porque aumentan las fuerzas de dispersión. Sin embargo el punto de ebullición del agua es mucho mayor de lo que se esperaría con este razonamiento.

Esto indica que las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de agua son particularmente intensas.

Lo mismo pasa con los de NH₃ y HF



Las de los enlaces por puente de H en general varían de 5 a 25 kJ/mol.

Son más fuertes que las interacciones dipolo-dipolo, y las fuerzas de dispersión.

Enlace por puente de Hidrógeno

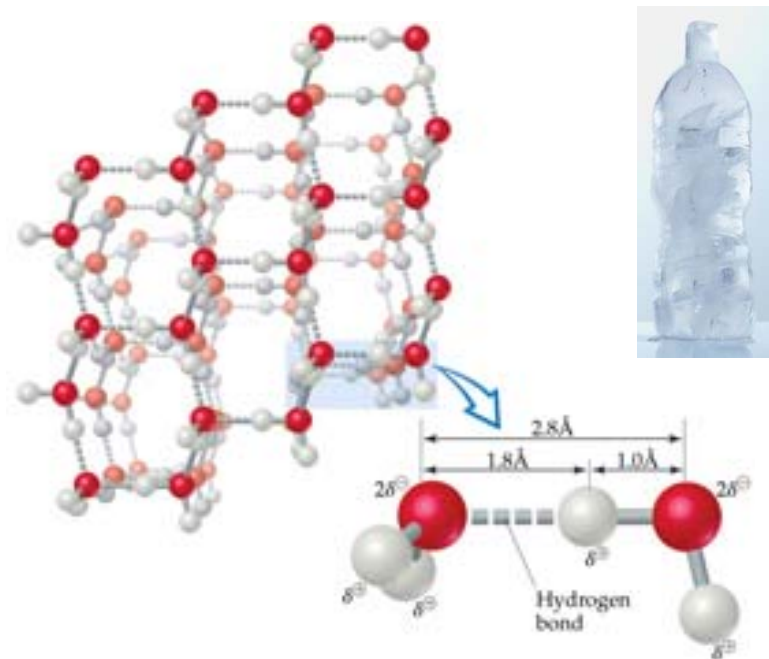
Las densidades del agua y el hielo...



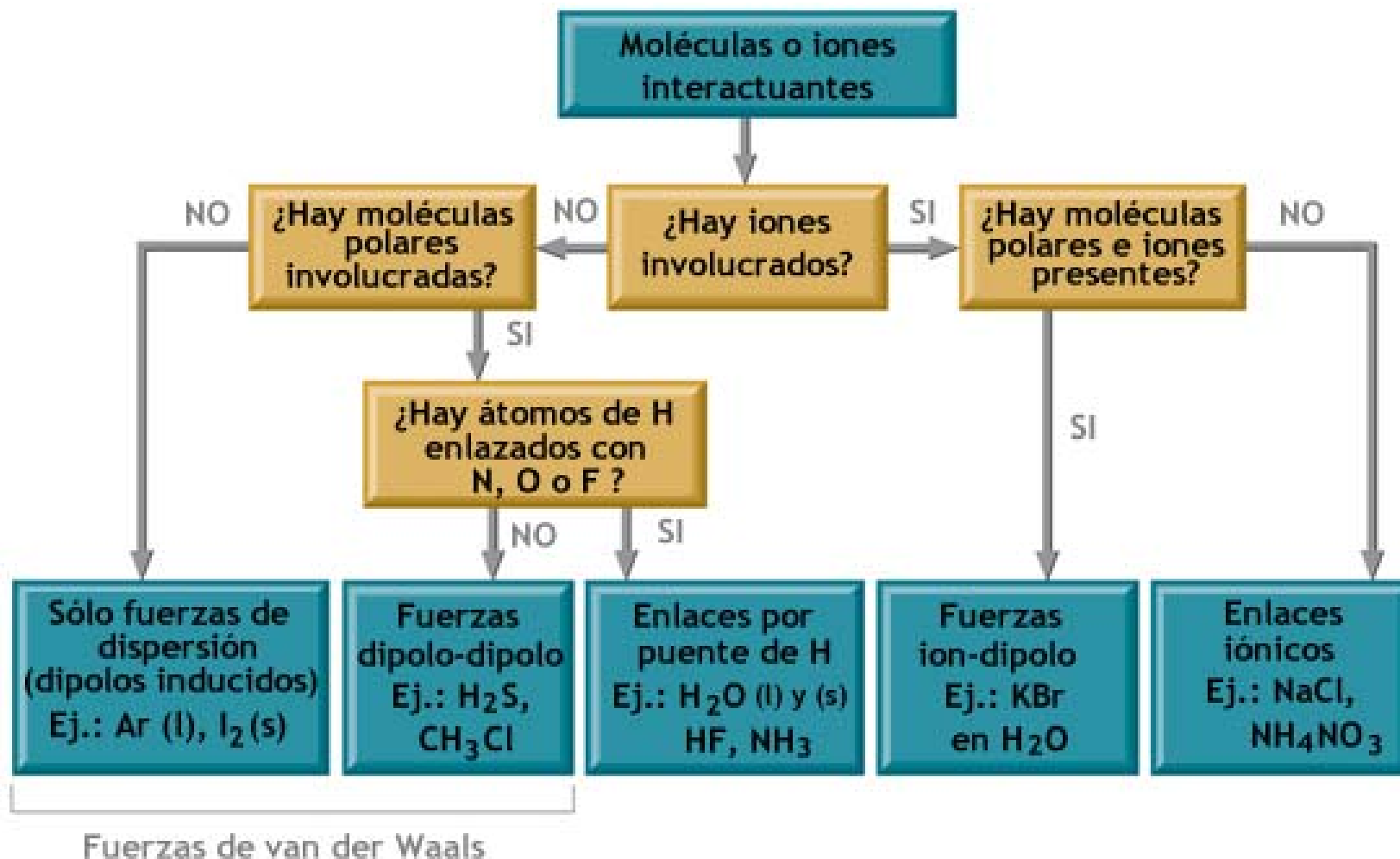
Parafina Agua

La mayoría de las sustancias son más densas en estado sólido que en estado líquido. Sin embargo para el agua ocurre lo contrario (el hielo flota en el agua).

El hecho de que el agua se expande cuando se congela puede explicarse por los puentes de H. En el hielo las moléculas de agua se encuentran en un arreglo ordenado en el que cada una tiene interacciones de puente de H con otras cuatro, lo que hace que queden cavidades. Cuando el agua está líquida los puentes de H se rompen y se forman constantemente y no quedan cavidades.



Identificación sistemática de los tipos de fuerzas intermoleculares:



Algunas propiedades de los líquidos:

Viscosidad:

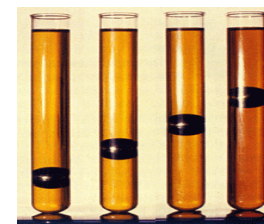
Resistencia de un líquido a fluir



Puede estimarse midiendo el tiempo que tarda cierta cantidad de líquido en fluir a través de un tubo fino bajo la influencia de la gravedad. Mientras mayor sea la viscosidad más tiempo demora.



También midiendo la velocidad a la que caen esferas a través del líquido. Mientras mayor sea la viscosidad menor la velocidad.



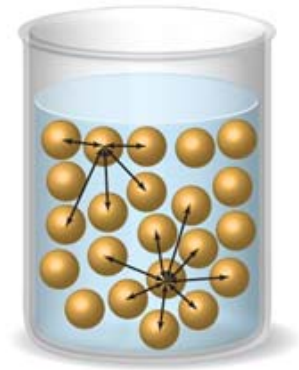
La viscosidad depende de la fuerza con la que se atraen las moléculas y de sus características estructurales (se enredan o no). En general aumenta con el peso molecular y disminuye con la temperatura.

Sustancia	Fórmula	Viscosidad (kg/ms) a 20°C
Hexano	C_6H_{14}	3.26×10^{-4}
Heptano	C_7H_{16}	4.09×10^{-4}
Octano	C_8H_{18}	5.42×10^{-4}
Nonano	C_9H_{20}	7.11×10^{-4}
Decano	$C_{10}H_{22}$	1.42×10^{-3}

Algunas propiedades de los líquidos:

Tensión superficial: Es la energía requerida para aumentar la superficie de un líquido en una unidad de área

La superficie de los líquidos se comporta como si tuvieran una “piel elástica”. Esto es causado por el desequilibrio en las fuerzas que actúan sobre las moléculas de la superficie (las moléculas en el interior son atraídas por igual en todas direcciones, mientras que las de la superficie experimentan una fuerza neta hacia el interior, reduciendo el área superficial.



Esto causa la formación de gotas (la esfera es el área superficial más pequeña para un volumen dado), y que **algunos insectos puedan caminar sobre el agua**



La tensión superficial del agua es elevada, debido a los enlaces por puente de H.

Algunas propiedades de los líquidos:

Las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a moléculas similares se conocen como *fuerzas de cohesión*.

Las fuerzan intermoleculares que mantienen unidas a moléculas de una sustancia con una superficie se conocen como *fuerzas de adhesión*.

Como las fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio son mayores que las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua, ésta “moja” al vidrio.

El agua en un tubo tiene un menisco cóncavo.

En el caso del mercurio las fuerzas de adhesión al vidrio son menores que las de cohesión, por eso el mercurio no “moja” el vidrio.

El mercurio en un tubo tiene un menisco convexo.



Agua

Mercurio

Algunas propiedades de los líquidos:

Capilaridad o acción capilar: cuando se coloca un tubo de diámetro pequeño en un líquido cuya fuerza de cohesión menor que la fuerza de adhesión al vidrio, el líquido asciende por el tubo.

El líquido asciende hasta que la fuerza de gravedad sobre éste equilibra la diferencia entre las fuerzas de adhesión y cohesión.

La acción capilar ayuda a que el agua y los nutrientes disueltos en esta asciendan a las plantas.



Cambios de Fase o cambios de estado:

Para un sistema con sólo 3 fases.
Veremos más adelante que una
misma sustancia puede tener
varias fases sólidas.

Sólido, líquido y vapor son
estados de agregación



Interacciones Moleculares

Enlace Químico

Los cambios de fase siempre van acompañados por un cambio de energía.

Los procesos de congelación, condensación y deposición son exotérmicos ($\Delta H < 0$).

Los procesos de fusión, vaporización y sublimación son endotérmicos ($\Delta H > 0$).

Los calores de vaporización (para una misma sustancia) son siempre mayores que los de fusión. Esto es porque al pasar de líquido a vapor las interacciones entre las moléculas prácticamente desaparecen, mientras que al pasar de sólido a líquido muchas de las atracciones intermoleculares permanecen.

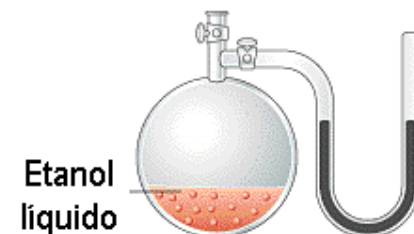
El calor de sublimación es la suma del calor de fusión y el calor de vaporización.

Sustancia	Entalpía de fusión (kJ/mol)	Entalpía de vaporización (kJ/mol)
Agua, H ₂ O	6	41
Metano, CH ₄	1	8
Propano, CH ₃ CH ₂ CH ₃	3.5	16
Metanol, CH ₃ OH	3.2	35
Etanol, CH ₃ CH ₂ OH	4.8	39
Mercurio, Hg	23	58

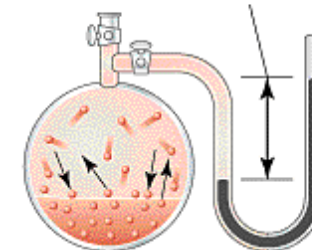
Mientras más fuertes sean las atracciones intermoleculares, mayores serán los calores de fusión y vaporización

Presión de Vapor

Las moléculas pueden escapar de la superficie del líquido por evaporación. Por ejemplo si colocamos etanol en un recipiente cerrado y evacuado comenzará a evaporarse, con lo que la presión ejercida por el vapor comenzará a aumentar asta llegar a un valor constante, al que se conoce como presión de vapor.



P_{gas} = Presión de vapor de equilibrio



¿Por qué se evaporan los líquidos?

En cualquier momento algunas de las moléculas en la superficie de un líquido poseen suficiente energía cinética para superar las fuerzas de atracción con las moléculas cercanas y "escapar" hacia la fase gaseosa. Mientras más débiles sean las interacciones intermoleculares mayor número de moléculas podrá escapar, y mayor será la presión de vapor.

Es un equilibrio dinámico, la velocidad con que las moléculas escapan del líquido es igual que la velocidad con que regresan

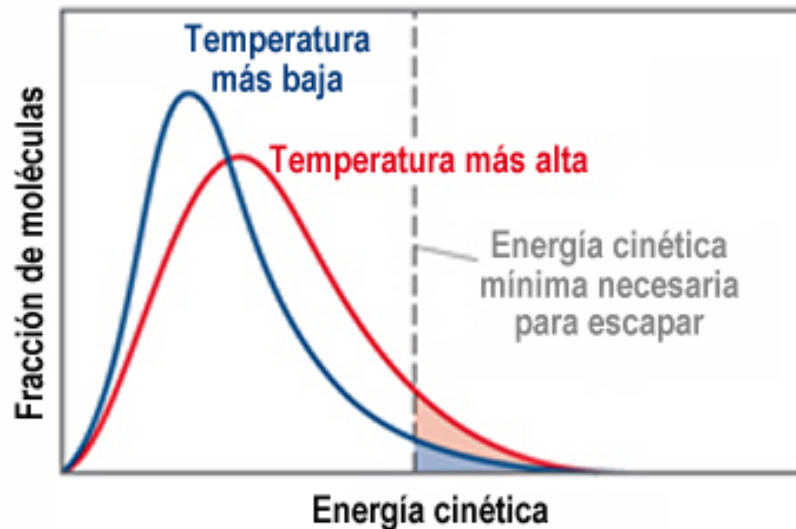
La presión de vapor de un líquido es la presión ejercida por su vapor cuando los estados líquido y vapor se encuentran en un equilibrio dinámico.

Volatilidad, presión de vapor y temperatura

Cuando ocurre la vaporización en un recipiente abierto, el equilibrio entre líquido y vapor nunca se establece (el vapor se dispersa alejándose del líquido) por lo que el líquido se evapora hasta sequedad.

Las sustancias con presión de vapor elevada (como la gasolina) se evaporan más rápidamente que las sustancias con presión de vapor baja (como el aceite).

A los líquidos que se evaporan rápidamente se les llama *volátiles*.



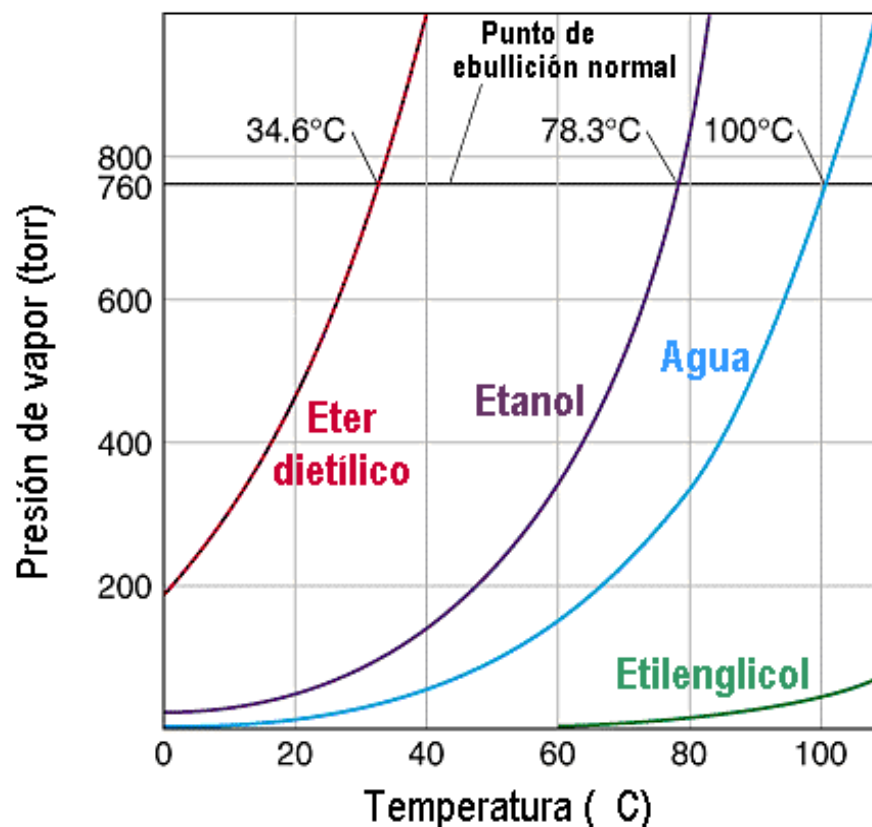
La presión de vapor aumenta con la temperatura (el agua caliente se evapora más rápido que el agua fría). Esto es porque al aumentar la T aumenta la energía cinética de las partículas y por tanto la fracción con energía suficiente para vencer las fuerzas intermoleculares que la unen a las partículas cercanas

Presión de vapor y punto de ebullición

Un líquido ebulle (hierve) cuando su presión de vapor se iguala a la presión externa que actúa sobre la superficie del líquido.

La temperatura a la que hierve un líquido aumenta cuando se incrementa la presión externa y disminuye cuando se reduce la presión externa.

El punto de ebullición es la temperatura a la que ebulle un líquido a 1 atm (760 mm Hg, 760 torr) de presión





Ejercicios

1. Caracterice (usando análisis NBO y AIM y criterios energéticos) las interacciones intermoleculares en los siguientes sistemas:
 - (a) $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$
 - (b) $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$
 - (c) $\text{HF} \cdots \text{H}_2\text{O}$
 - (d) $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{H}_2\text{O}$
 - (e) $\text{PH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$
 - (f) $\text{HCl} \cdots \text{H}_2\text{O}$

Discuta los resultados obtenidos, haciendo énfasis en la fortaleza de las interacciones.

2. Modele un complejo intermolecular entre que involucre a su molécula de trabajo y a una molécula de agua. Caracterice (usando análisis NBO y AIM y criterios energéticos) las interacciones intermoleculares y discuta los resultados obtenidos.