

Tema 2: Fuerzas intermoleculares

- Fuerzas intermoleculares: definición y tratamiento general.
- Interacciones iónicas. Energía reticular.
- Moléculas polares.
- Puentes de Hidrógeno.
- Moléculas apolares.
- Gases ideales y reales.
- Propiedades de los líquidos.
- Presión de vapor.
- Propiedades de los sólidos.
- Diagramas de fase.

Fuerzas intermoleculares: definición.

- La presencia de fases condensadas, líquidos y sólidos, prueba la existencia de las fuerzas intermoleculares. En estas fases las moléculas que caracterizan la sustancia se atraen con mayor o menor intensidad (sólido o líquido) para formar el colectivo correspondiente.
- Las fuerzas intramoleculares son las que hacen que se formen las moléculas con una determinada composición y mantengan unidos sus átomos.
- Las fuerzas intermoleculares son las que se producen entre la unidad más pequeña que caracteriza la sustancia, generalmente moléculas. Son las responsables de las propiedades macroscópicas de esa sustancia: punto de fusión, ebullición, ...
- Excepciones: (a) **gases nobles**: las fuerzas entre átomos no forman moléculas sino que son responsables de las propiedades macroscópicas de los gases nobles. (b) **sólidos iónicos**: se forman redes cristalinas con cationes y aniones que interactúan más allá de sus primeros vecinos (fuerzas interiónicas)

Fuerzas intermoleculares: ejemplos.

- Por lo general las fuerzas intermoleculares son mucho más débiles que las intramoleculares. Se suele necesitar menos energía para evaporar un líquido o fundir un sólido que para romper alguno de los enlaces de las moléculas que lo forman.
- Por ejemplo para evaporar un mol de agua en su punto de ebullición se necesitan 41 kJ/mol, mientras que para romper los enlaces H-O son necesarios 930 kJ/mol.

Sustancia	mm (g/mol)	Pto fusión
Ne	20	-248°C
N ₂	28	-210°C
CO	28	-205°C
H ₂ O	18	0°C
LiF	26	+848°C

Fuerzas intermoleculares: tratamiento general

- Simplificamos la densidad electrónica de las moléculas por su comportamiento a largas distancias (asintótico): desarrollo multipolar.
- Los multipolos tienen la misma *forma* y componentes que los orbitales de un átomo. Comienzan en cero, y se incrementan de unidad en unidad, con varias componentes para cada uno: carga ($l=0$:una componente, $m=0$), dipolo ($l=1$:tres componentes, $m=-1,0,1$), cuadrupolo ($l=2$, 5 componentes), ...
- Este desarrollo es válido si se estudia cómo se comporta la molécula a largas distancias.
- Interacción $\approx \sum_{l_1} \sum_{l_2} (-1)^{l_1+l_2} Q_{l_1} Q_{l_2} / r^{l_1+l_2+1}$
- la suma refleja la interacción entre: carga(nube 1)-carga(nube 2), carga(1)-dipolo(2), carga(1)-cuadrupolo(2), ..., dipolo(1)-carga(2), dipolo(1)-dipolo(2), dipolo(1)-cuadrupolo(2), ..., cuadrupolo(1)-carga(2)
- Las interacciones estabilizantes o atractivas son negativas y las desestabilizantes o repulsivas son positivas.

Fuerzas intermoleculares: tratamiento general

- Los multipolos Q decaen con l , con lo que a mayor orden de los multipolos, $l_1 + l_2$ mayor, menor será la interacción. También conforme aumente r , la distancia entre las moléculas, la interacción será menor.

Multipolos	l_1	l_2	$r = 5 \text{ \AA}$	$r = 10 \text{ \AA}$
carga-carga	0	0	2.9	1.4
carga-dipolo	0	1	0.2	0.04
carga-dipolo inducido	0	1	0.03	0.002
dipolo-dipolo	1	1	0.02	0.003
dipolo-dipolo inducido	1	1	0.0005	0.000008

- Multipolos inducidos: aparecen cuando el entorno perturba la densidad electrónica de la molécula.
- Las interacciones entre los dipolos inducidos pueden ser mayores que las interacciones entre multipolos permanentes de orden mayor.

Fuerzas intermoleculares: tratamiento general

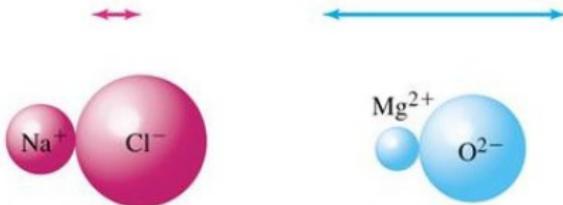
- La magnitud *polarizabilidad* mide la mayor o menor facilidad con que un átomo adquiere un momento dipolar inducido.
- Las moléculas formadas con átomos pesados (número de electrones alto) tienen más fluctuaciones en la nube de carga (son más polarizables) ya que sus electrones externos están menos atraídos por el núcleo que las de átomos ligeros.

Interacción	Dependencia	E interacción(kJ/mol)
carga-carga	r^{-1}	400-4000
carga-dipolo	r^{-2}	40-600
dipolo-dipolo	r^{-3}	40-600
dipolo-dipolo inducido	r^{-6}	5-25
dipolos inducidos	r^{-6}	0.05-40

- Otro factor importante en la polarizabilidad de la molécula es su forma: geometrías alargadas frente a esféricas facilitan la presencia de dipolos inducidos.

Interacciones iónicas.

Relative
attractive
force:



Radius:

Na = 99 pm
Cl⁻ = 181 pm

Mg²⁺ = 72 pm
O²⁻ = 140 pm

Radius sum =
distance between
center of ions:

280 pm

212 pm

Figura: Interacciones iónicas.

Interacciones iónicas.

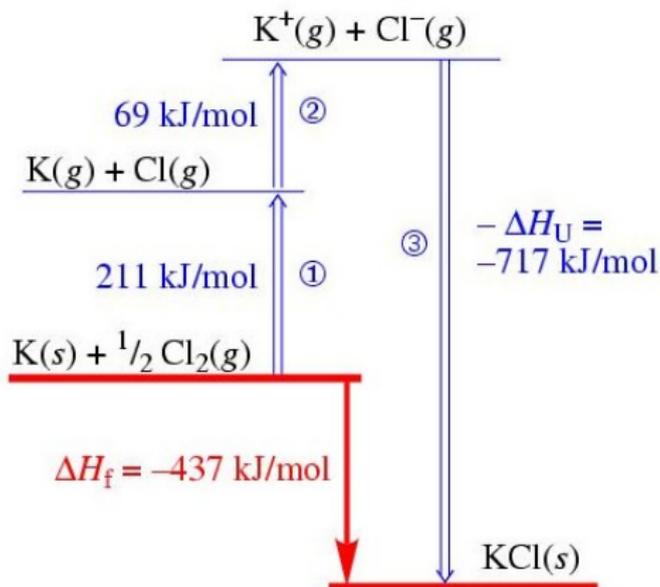
Sustancia	Pto fusión
MgO	2800°C
CaO	2580°C
SrO	2430°C
BaO	1923°C

Cuadro: Puntos de fusión de óxidos alcalino-térreos.

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	848°C	613°C	547°C	446°C
Na ⁺	993°C	804°C	755°C	651°C
K ⁺	859°C	773°C	730°C	680°C
Rb ⁺	795°C	715°C	682°C	642°C
Cs ⁺	682°C	646°C	636°C	621°C

Cuadro: Puntos de fusión de haluros alcalinos.

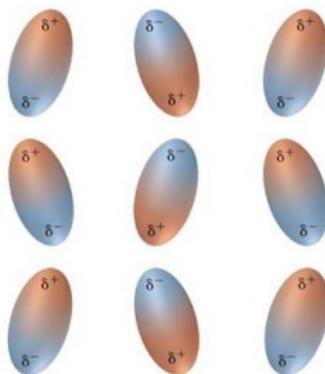
Energía reticular.



- ① $\Delta H_S(K) + \frac{1}{2} \Delta H_D(Cl_2) = 89 + 122 = 211 \text{ kJ/mol}$
② $\Delta H_I(K) + \Delta H_{EA}(Cl) = 418 + (-349) = 69 \text{ kJ/mol}$

Figura: Ciclo de Born-Haber para el KCl

Moléculas polares

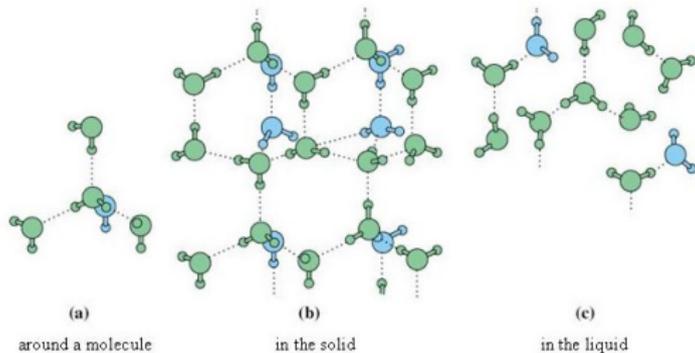
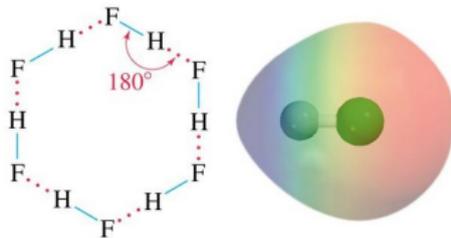


Sustancia	Dipolo (D)	mm (g/mol)	P ebullición (K)
N ₂	0.00	28	77
NO	0.15	30	121
O ₂	0.00	32	90

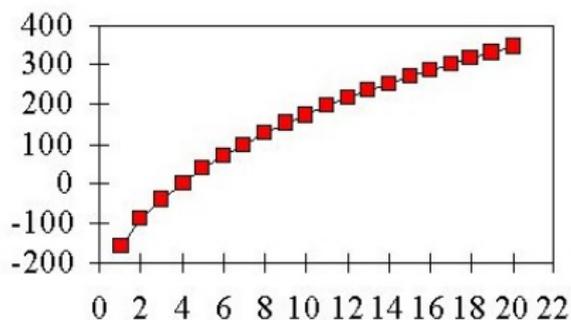
Interacciones de puentes de Hidrógeno.

- Se produce entre moléculas con Hidrógeno y átomos como N, O o F. Es debida a la naturaleza fortísimamente polar del enlace A-H, siendo A un átomo muy electronegativo: N,O,F.
- La carga parcial positiva que queda sobre el Hidrógeno atrae al par libre de un átomo vecino A (muy electronegativo) con un exceso de densidad de carga negativa.
- Debido al pequeño tamaño del H, es el único elemento que puede formar esta interacción (considerada casi como un enlace).
- Estas interacciones pueden valer de 10 a 40 kJ/mol frente a los 3-4 kJ/mol de las interacciones entre dos dipolos menos intensos, pero más débiles que los enlaces covalentes 160-400 kJ/mol.

Interacciones de puentes de Hidrógeno.



Punto de ebullición de los alcanos



Compuesto	Pto fusión ° C
CH ₄	-182.5
CF ₄	-150.0
CCl ₄	-23.0
CBr ₄	90.0
Cl ₄	171.0

Interacciones de dispersión (London o Van der Waals).

- Estas interacciones están presentes en todas las moléculas.
- Son las únicas interacciones presentes en los gases nobles o H_2 , O_2 , SO_3 , CO_2 , ...
- Pueden ser muy pequeñas frente a las interacciones debidas o los mutipolos " permanentes", como en el HF, o dominantes como en HI.

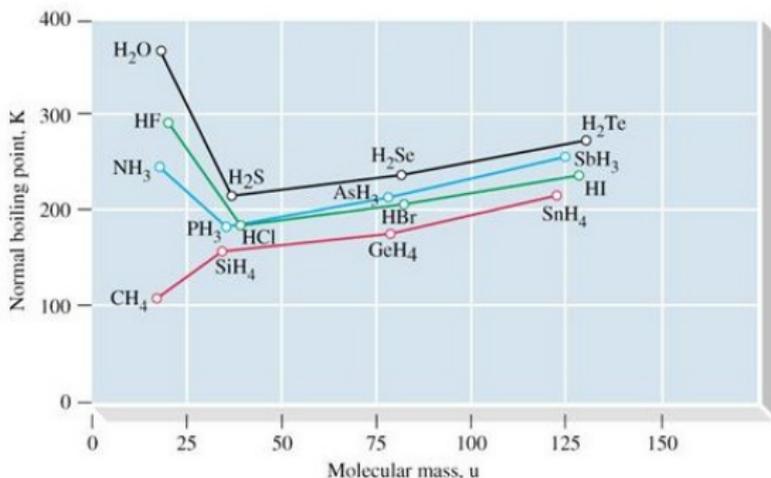
	Pto fus. ° C	Pto ebu. ° C		Pto fus. ° C	Pto ebu. ° C
He	-270	-269			
Ne	-249	-246	F ₂	-220	-188
Ar	-189	-186	Cl ₂	-101	-34
Kr	-157	-153	Br ₂	-7	59
Xe	-112	-108	I ₂	114	184

Multipolos permanentes y multipolos inducidos.

	dipolo(D)	E dipolar	E dispersion	E total	E vapor (kJ/mol)
Ar	0	0	8.5	8.5	6.7
CO	0.1	0.1	8.6	8.7	8.0
HCl	1.1	3.3	17.8	21.1	16.2
NH ₃	1.5	13.1	16.3	29.4	27.4
H ₂ O	1.8	36.2	10.9	47.1	40.7

	mm	dipolo(D)	% E dispersion	% E dipolar	E vapor (kJ/mol)
F ₂	38	0	100	0	6.9
HCl	36	1.1	81.4	18.6	16.2
HBr	81	0.8	94.5	5.5	17.6
HI	128	0.4	99.5	0.5	19.8

Multip. permanentes, multip. inducidos y puentes de H.



N	Pto ebu. (° C)	O	Pto ebu. (° C)	F	Pto ebu. (° C)
NH ₃	-34	H ₂ O	100	HF	20
PH ₃	-88	H ₂ S	-60	HCl	-85
				HBr	-67
				HI	-35

Gases ideales y reales

- En los gases las interacciones entre las moléculas aparte de sus colisiones, son muy pequeñas.
- En el límite en que sólo hay colisiones elásticas hablamos de *gases ideales*.
- Los gases ideales siguen la ecuación:

$$P V = n R T$$

- R es una constante universal que recibe el nombre de constante de los gases.
 $R = 0,0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Una mezcla de gases ideales sigue la *ley de Dalton de las presiones parciales*:

$$p_T = \sum_i p_i = \frac{R T}{V} \sum_i n_i$$

Los gases reales

- En los gases reales las interacciones entre las moléculas no son despreciables.
- La existencia de esas interacciones se hace más apreciable a presiones altas y temperaturas bajas.
- No existe una ecuación simple para todos los gases reales.
- La ecuación de *van der Waals* recoge dos características importantes de las moléculas que forman los gases reales: su tamaño finito y la atracción que experimentan a distancias medias y grandes.

$$P = \frac{R T}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

- La existencia de esas fuerzas se manifiesta por los cambios de fase que se producen a temperaturas bajas y presiones altas: licuación y solidificación.

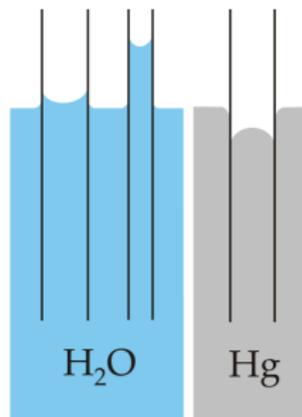
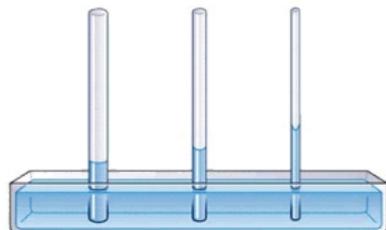
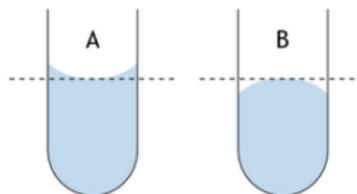
Propiedades de los líquidos

- En los líquidos las distancias intermoleculares son mucho menores que en los gases.
- Las fuerzas de interacción entre las moléculas son más importantes.
- La existencia de esas fuerzas se aprecia en la *tensión superficial* y la *viscosidad*
- La tensión superficial es la energía necesaria para aumentar la superficie de un líquido en una unidad (unidades: J m^{-2}).
- *Fuerzas cohesivas*: las que se dan entre moléculas del mismo tipo.
- *Fuerzas adhesivas*: las que se dan entre moléculas de distinto tipo.

Propiedades de los líquidos

Meniscos

- Consecuencia de la existencia de esas fuerzas son la existencia de *meniscos* y los fenómenos de capilaridad.



Viscosidad

- Es la resistencia que opone un líquido a fluir.
- Cuanto mayores son las fuerzas intermoleculares, mayor es la viscosidad.



Presión de vapor

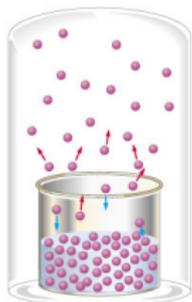
- Las moléculas en la superficie de un líquido sufren fuerzas de atracción por el resto que tienden a mantenerlas unidas a él.
- Algunas moléculas pueden obtener energía (térmica) suficiente para escapar de la superficie.
- El equilibrio (dinámico) se alcanza cuando el número de moléculas que abandonan la superficie por unidad de tiempo iguala al de las que se depositan sobre la superficie.
- La consecuencia es que si se deposita un líquido en un recipiente cerrado sin ocuparlo completamente, parte de él se evapora hasta que la presión alcanza un cierto valor de equilibrio: su *presión de vapor*.
- La presión de vapor aumenta con la temperatura.
- Los líquidos con presiones de vapor relativamente altas a temperaturas ordinarias se denominan *volátiles*.

Presión de vapor

↑ Molecules undergoing **vaporization** ↓ Molecules undergoing **condensation**



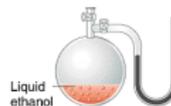
(a) Vaporization



(b) Vaporization rate > condensation rate



(c) Vaporization rate = condensation rate



(a)



(b)

Puntos de ebullición y crítico

- El **punto de ebullición** de un líquido es la temperatura a la que su presión de vapor iguala la presión externa.
- Si la presión externa es la presión normal (antes 1 atm, actualmente 1 bar), se denomina *punto de ebullición normal*.
- El **punto crítico** es aquél a partir del cual no se distinguen el líquido y el vapor.



Propiedades de los sólidos

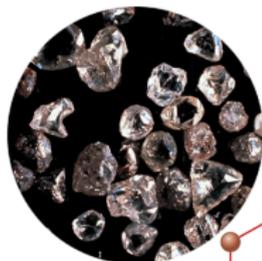
- En los sólidos, las moléculas o iones que los forman tienen la movilidad muy reducida: sus movimientos se reducen a vibraciones en la red.
- *Punto de fusión*: es la temperatura a que se produce el paso de sólido a líquido.
- *Punto de congelación*: es la temperatura a que se produce el paso de líquido a sólido.
- *Sublimación*: es el paso de sólido a gas o de gas a sólido.
- Para una sustancia, pueden existir varias fases sólidas distintas.

Tipos de sólidos cristalinos

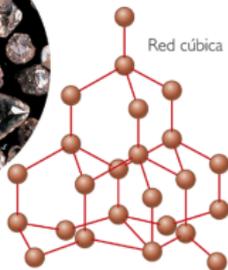
- Sólidos de red covalente: los átomos que forman la red están unidos entre sí por enlaces covalentes (ej. diamante, grafito).
- Sólidos iónicos: la red está formada por cationes y aniones.
- Sólidos moleculares: la red está formada por moléculas neutras.

Sólidos de red covalente

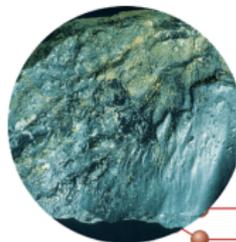
Diamante



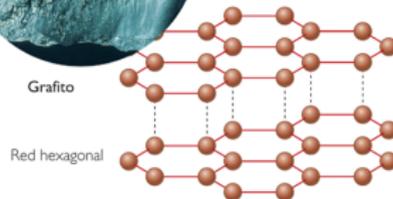
Diamante



Grafito

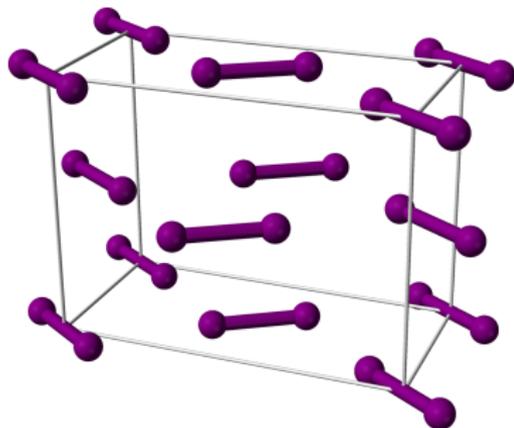


Grafito

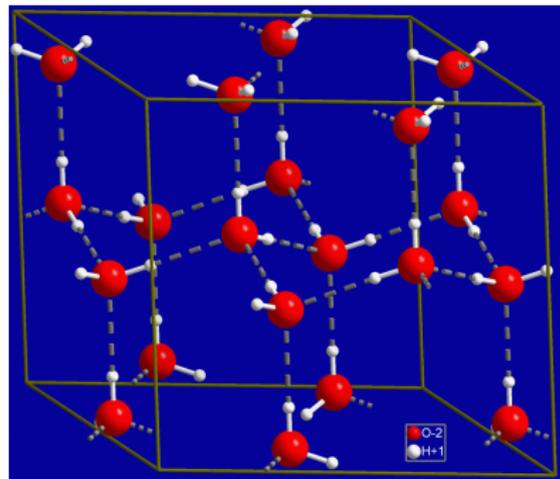


Sólidos moleculares

I_2

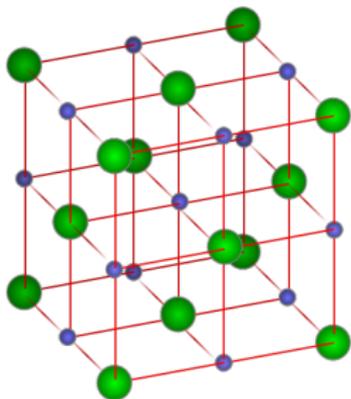


H_2O (hielo)

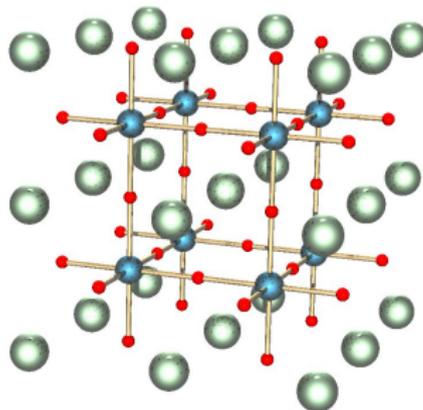


Sólidos iónicos

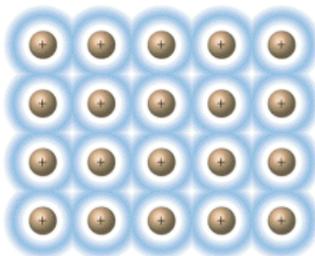
NaCl



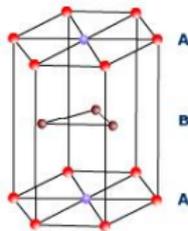
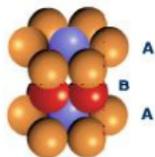
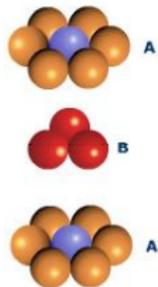
CaTiO₃ (Perovskita)



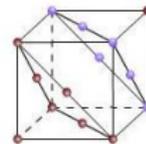
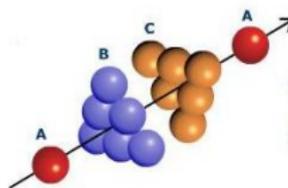
Sólidos metálicos



Empaquetamiento hexagonal compacto: Mg, Zn, Cd



Empaquetamiento cúbico compacto: Na, K, Fe, Cr



Diagramas de fase.

Diagrama de fases de una sustancia pura

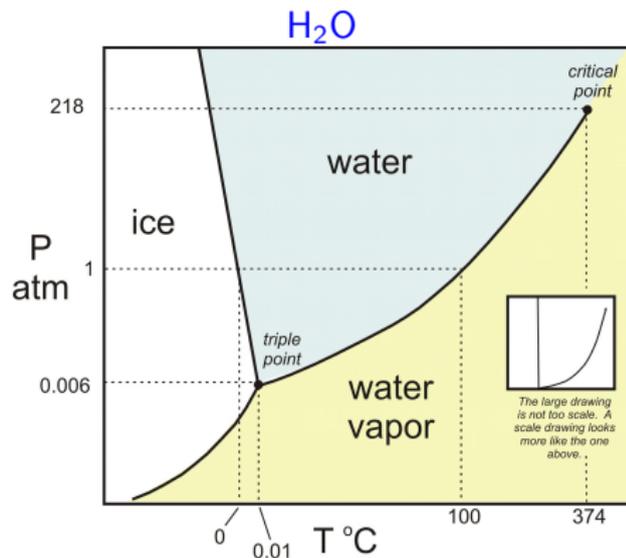
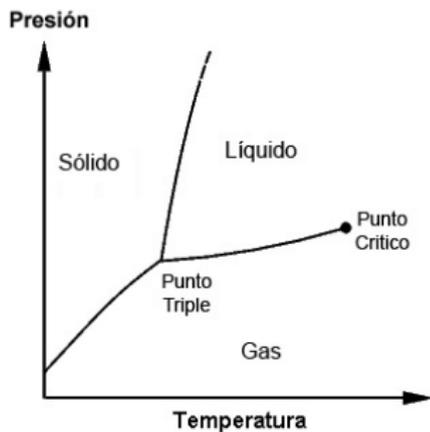
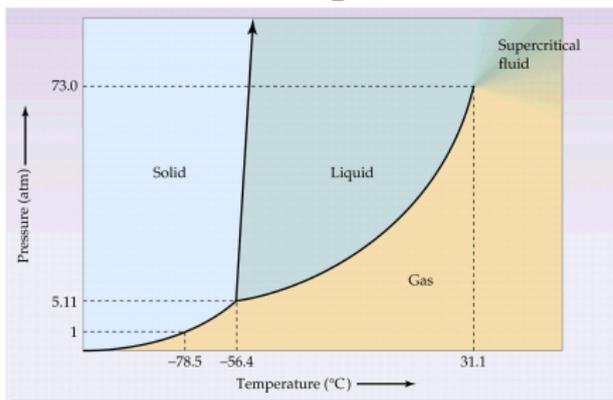


Diagrama de fases de una sustancia pura

CO₂



Azufre

