

## **UNIDAD Nº 3: INTERACCIONES INTERMOLECULARES**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

#### **3.1.1 CONTENIDOS TEÓRICOS**

Estados de agregación. Interacciones intermoleculares: contribución atractiva y repulsiva. Características moleculares que determinan la naturaleza de las interacciones: carga, momento dipolar y polarizabilidad. Gases reales: ecuación de Van der Waals. Líquidos. Soluciones. Sólidos: clasificación en base a las interacciones presentes. Modelo para sólidos iónicos. Moléculas anfifílicas: autoensamblado molecular.

#### **3.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS**

##### **3.1.2.1 Estados de agregación**

Reconocemos fácilmente tres estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gas. Los mismos difieren en varias propiedades físicas, entre ellas la “fluidez” (expresada por la viscosidad) y la densidad de cada uno. Normalmente la densidad aumenta al pasar de gas a líquido, incluso en 1 o 2 órdenes de magnitud, y vuelve a aumentar al pasar de líquido a sólido, en proporciones que típicamente van del 1 al 20 %, aunque veremos que el agua es una excepción. Desde la mirada molecular, mayor densidad implica que hay mayor cantidad de moléculas por unidad de volumen o, en forma equivalente, la distancia promedio entre un par de moléculas disminuye al pasar de gas a sólido.

Describir los estados gas, líquido o sólido implica describir el comportamiento de un número muy grande de moléculas, del orden del número de Avogadro.

El modelo más sencillo para gases fue presentado en la Unidad 1 cuando describimos los gases ideales. Desde lo fenomenológico, a raíz de una serie de experimentos, se verifica para muchos gases, especialmente a bajas presiones y altas temperaturas (cuánto es baja  $T$  o alta  $P$  veremos que depende del gas), la ecuación de estado de los gases ideales:

$$PV = nRT \quad (1)$$

También vimos en la Unidad 1 que se puede llegar a esa misma ecuación a partir de un modelo molecular que parte de un conjunto de hipótesis: moléculas puntuales que no interactúan, movimiento al azar isotrópico, distribución estadística de la velocidad y de la energía cinética. Con este modelo, se expresa la presión de un gas considerando las colisiones contra la pared y se llega a una relación entre la energía cinética por mol y la temperatura:

$$E_c = 3/2 RT \quad (2)$$

Esta ecuación de estado (llamada de “gases ideales”) se verifica experimentalmente válida a temperaturas altas y/o a bajas presiones. Por debajo de

ciertas temperaturas, o por encima de ciertas presiones, el comportamiento experimental del gas ya no resulta bien descrito por este modelo simple. Los valores de  $P$  y de  $T$  para lo que eso ocurre dependen de la estructura de las moléculas que lo componen. La figura 1 muestra el comportamiento de algunos gases, comparados con el modelo de gas ideal.

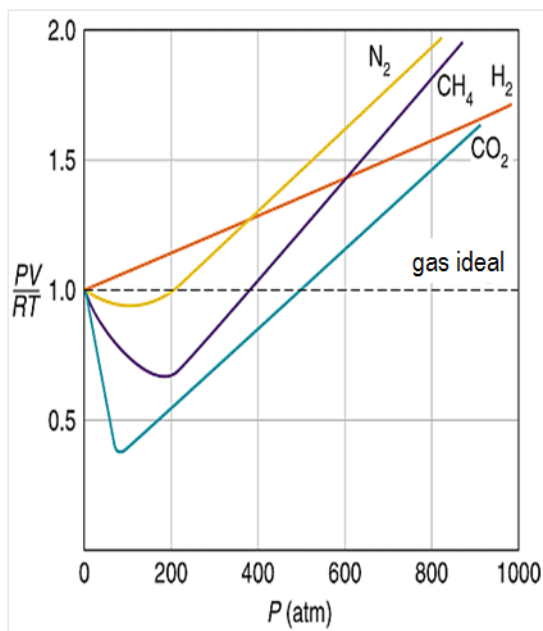


Figura 1. Variación de  $PV/RT$  con la presión para un mol de distintos gases. Notar que, para un mol de gas ideal,  $PV/RT=1$  para cualquier presión (línea punteada)

Como puede verse en la Figura 1, a bajas presiones suele encontrarse que  $PV/RT$  se encuentra por debajo de lo esperado para un gas ideal, mientras que a altas presiones se encuentra por arriba. ¿A qué atribuiría estas diferencias? (No se alarme, al final de esta unidad comprenderá esto perfectamente).

Otra limitación del modelo de los gases ideales es que no permite explicar la condensación, el pasaje de gas a líquido o a sólido. Para explicar estos fenómenos, que analizaremos en detalle más adelante, deben tenerse en cuenta las interacciones intermoleculares y el tamaño de las moléculas, que son ignorados en el modelo de los gases ideales. Recordemos que para los gases ideales se supone un conjunto de moléculas puntuales que no interactúan.

El análisis de las interacciones intermoleculares nos permite describir muchos sistemas, más allá de los gases, para los cuales se pueden hacer modelos cuantitativos sencillos. Estas interacciones son relevantes cuando queremos contestar preguntas tales como: ¿por qué es estable la pared celular? ¿Por qué se forma un material consistente y elástico cuando enfriamos una solución de gelatina? ¿Por qué el detergente desprende la grasa de superficies (platos o tejidos)? Y muchas más que seguramente irán surgiendo a lo largo de este curso.

### 3.1.2.2 Interacciones intermoleculares

El significado de la energía de interacción entre dos objetos, como una forma de energía potencial fue analizado en la Unidad 1. En muchos libros este tema aparece bajo el título “fuerzas intermoleculares”. Preferimos hablar del fenómeno de interacción entre dos moléculas y cuantificarlo con la energía potencial de interacción. Fuerza y energía de interacción están relacionadas entre sí.

#### Energía potencial de interacción

La energía potencial de interacción  $U(r)$  es una función de la distancia,  $r$ , entre los dos objetos que interactúan. En líneas generales, cuando los objetos están muy alejados ( $r \rightarrow \infty$ ), la energía de interacción es nula; los objetos no interactúan entre sí. Si los acercamos un poco, a una distancia de varios diámetros moleculares, los objetos se atraen. La fuerza entre ellos es atractiva, y en el gráfico de energías eso se traduce en una derivada positiva de la función  $U(r)$  vs.  $r$ . Si se lo deja libre, el sistema tiende a bajar el valor de  $U$ , y al hacerlo los objetos se acercan. Lo anterior ocurre hasta un cierto punto: cuando pretendemos aproximarlos demasiado, y casi los superponemos ( $r \rightarrow 0$ ), la energía potencial de interacción sube abruptamente, indicando a través de la enorme derivada negativa de  $U(r)$  vs.  $r$ . Ha aparecido una fuerza de repulsión, muy grande. Esta fuerza es la que impide que un objeto (átomo o molécula) pueda superponerse con otro.

La función  $U(r)$  para la interacción de dos átomos de Ar se muestra en la Figura 2 (a). Si los dos átomos de Ar están separados por una distancia  $r^*$  el sistema

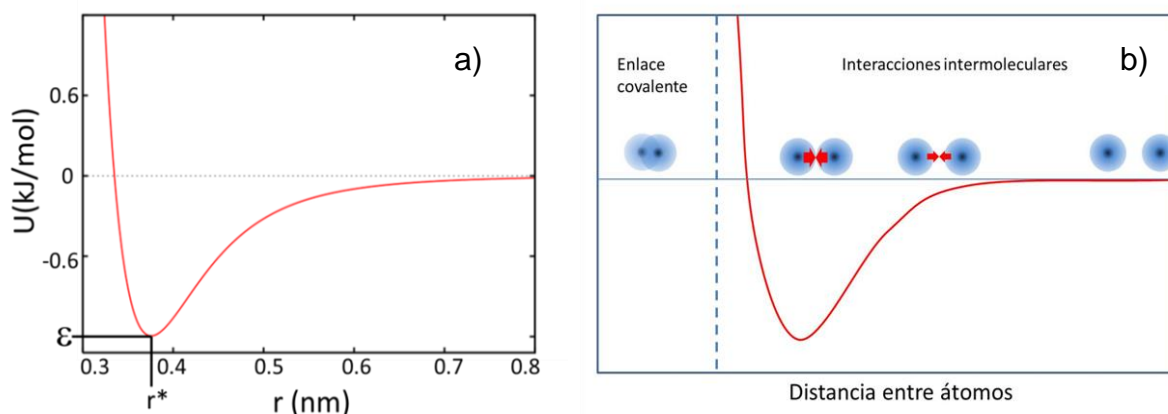


Figura 2 a) Energía potencial de interacción entre dos átomos de Ar. El diámetro del átomo de Ar es 0,34 nm. b) Esquema del alcance de las interacciones intermoleculares en relación con el alcance en el enlace covalente.

está en el mínimo de energía potencial. Si  $r > r^*$  la fuerza de interacción neta es atractiva (la energía potencial disminuye al disminuir la distancia entre los átomos), mientras que si  $r < r^*$  comienza a pesar la interacción repulsiva. Esto se esquematiza en la Figura 2 (b).

La función representada en la Figura 2 es similar a la de la Figura 3 de la Unidad 1 para la unión covalente entre dos átomos. ¿Cuáles son las diferencias entre ambas? Primero, el tipo de interacción y, por lo tanto, la ecuación matemática

que describe la variación de la energía potencial con la distancia es diferente, aunque tenga una forma similar. Segundo, la distancia entre los objetos para la cual se encuentra el mínimo de energía potencial,  $r^*$ , también es diferente, es mayor en el caso de las interacciones intermoleculares. Tercero, la magnitud de la energía de interacción en el mínimo,  $\varepsilon$ , es mucho menor que la que corresponde a un enlace químico covalente. En la Figura 2.b se esquematiza el alcance de las interacciones intermoleculares en relación con el enlace covalente. Es importante considerar la escala de distancia en la que estamos trabajando cuando analizamos interacciones intermoleculares: son suficientemente pequeñas para que las moléculas “se vean” y la densidad electrónica de una perturbe a otra, pero no son tan pequeñas como para que haya un solapamiento de orbitales atómicos como en el enlace covalente.

Comparadas con un enlace covalente, la **energía** de interacción entre moléculas es menor y el **alcance** de la interacción es mayor.

Un sistema contiene siempre un número muy grande de moléculas y, en principio, todas interactúan con todas. Sin embargo, es prácticamente imposible calcular la energía potencial del sistema considerando todas las interacciones. Un buen modelo es considerar que las moléculas interactúan de a pares y que la energía total de un sistema de  $N$  moléculas es el producto del número de pares  $(N(N-1)/2 \approx N^2/2)$  por la energía potencial promedio de un par.

### 3.1.2.3 Verificación experimental de la magnitud de la energía de interacción

#### Energía potencial vs energía cinética

Que un sistema sea gas a altas  $T$  y líquido a bajas  $T$  es simplemente el resultado de un balance entre la energía cinética  $E_c = 3/2 RT$  y la energía potencial de interacción. En primera aproximación, la energía potencial de interacción entre dos moléculas es independiente de la temperatura. Pero, al aumentar la temperatura, estamos aumentando la energía cinética del sistema y esta energía contribuye a separar a las moléculas que interactúan. Cuando la energía cinética es mucho mayor que la energía potencial de interacción, podemos considerar que el sistema es un conjunto de moléculas que no interactúan (la interacción intermolecular será despreciable) y se comporta como un gas ideal.

Al aumentar la presión de un sistema a  $T$  constante, estamos confinando a las moléculas a un menor volumen, con lo cual la distancia media entre ellas disminuye y según cuan cerca queden en esta nueva configuración, tenderán a comportarse como objetos que se atraen, o como objetos que se repelen.

La “competencia” entre la energía cinética y la energía potencial de interacción se manifiesta en propiedades experimentales que nos permiten comparar las interacciones entre diferentes moléculas: la presión de vapor a una dada temperatura, la temperatura de ebullición de un líquido, la energía de vaporización o de sublimación. En la Unidad 6 analizaremos en detalle estos

parámetros. Por ahora los utilizaremos como herramientas operativas para comparar la magnitud de las interacciones entre diferentes sistemas.

### Algunas definiciones necesarias

Presión de vapor ( $P_v$ ): es la presión de un sistema en el cual coexiste una fase líquida con una fase gaseosa. Cuando se da esa coexistencia, a la fase gaseosa se le da el nombre de vapor. Notar que la presión ejercida en las paredes de un recipiente conteniendo un sistema en equilibrio líquido-vapor es única: la presión de vapor.

Dado que hay una distribución estadística de velocidades moleculares, algunas moléculas poseen energía cinética suficiente para “escaparse” de las interacciones que las mantienen ligadas en la fase líquida. Recordando la curva de distribución

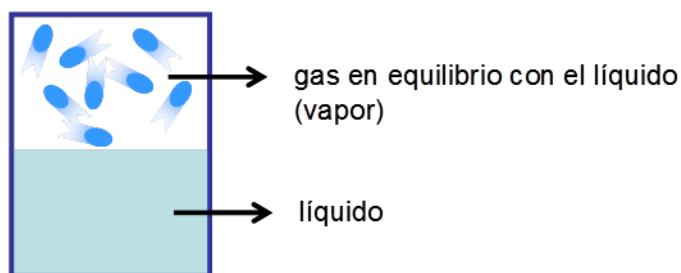


Figura 3. Representación esquemática de un líquido en equilibrio con su vapor.

de velocidades (Figura 2, Unidad 1), a mayor temperatura, es mayor la fracción de moléculas con energía cinética mayor que el cambio en la energía potencial de interacción y, por lo tanto, la presión de vapor se incrementará con  $T$ .

Temperatura de ebullición normal ( $T_{eb}$ ) es la temperatura a la cual  $P_v = 1$  bar.

Entalpía de vaporización,  $\Delta H_v$ , es la energía necesaria (a  $T$  y  $P$  constantes) para llevar moléculas de la fase líquida a la fase vapor. En las tablas se reporta la entalpía de vaporización **molar** que es la energía necesaria (a  $T$  y  $P$  constantes) para llevar **un mol** de moléculas de la fase líquida a la fase vapor.

Entalpía de sublimación,  $\Delta H_{subl}$ , es la energía necesaria (a  $T$  y  $P$  constantes) para llevar moléculas de la fase sólido a la fase vapor. En las tablas se reporta la entalpía de sublimación **molar** que es la energía necesaria (a  $T$  y  $P$  constantes) para llevar **un mol** de moléculas de la fase líquida a la fase vapor.

*La expresión  $\Delta H$  ( $H$  = entalpía) expresa el cambio de energía de un proceso a  $T$  y  $P$  constantes. Trabajaremos más sobre este concepto en la Unidad 5.*

Los sistemas con interacciones débiles presentan alta presión de vapor, baja energía de vaporización y baja temperatura de ebullición. En condiciones normales, 25°C y 1 bar, el  $N_2$  es un gas y el agua es un líquido con lo cual podemos asegurar que las interacciones entre moléculas de  $N_2$  son más débiles que entre moléculas de agua. A continuación, vamos a explicarlo con modelos.

### 3.1.2.4 Modelos de interacciones

Cuando las moléculas se encuentran a distancias comparables con su tamaño, se establece una interacción de origen electrostático entre ellas. Ésta se origina en la interacción de núcleos y electrones de diferentes moléculas. Este tipo de interacciones permiten explicar la condensación de un gas, el estado de agregación de la materia en función de la temperatura, la baja compresibilidad (efecto de la presión sobre el volumen) de líquidos y sólidos, la estructura terciaria de una proteína, etc. Según cuál sea la estructura de las moléculas será la magnitud de la energía potencial de interacción entre ellas. Es posible describir estas interacciones mediante un análisis de la densidad de carga (probabilidad de encontrar electrones), y las cargas nucleares, como se ha mostrado en la Unidad 2 (Figura 12). Sin embargo, se simplifica esa representación y las interacciones se describen en términos de propiedades moleculares que se pueden medir experimentalmente o calcular, como la carga neta, el momento dipolar, y la polarizabilidad, que se definen a continuación. Podemos pensar este procedimiento con la analogía de reemplazar una foto de una persona por un identikit, en el cual se caricaturizan los rasgos principales. ¡Aunque simplificada, esta representación puede ser útil para atrapar a un delincuente!

#### Interacción entre cargas puntuales (Coulomb)

El modelo más simple es considerar dos cargas puntuales a una distancia  $r$ . Prácticamente este modelo sólo permite describir (y, como veremos más adelante, con limitaciones) las interacciones entre iones en un sólido cristalino, pero es un buen punto de partida.

La energía potencial asociada a interacciones entre las cargas puntuales  $q_1$  y  $q_2$  separadas por una distancia  $r$ , es la energía de Coulomb, la cual se expresa por:

$$U(r) = k_e \frac{q_1 q_2}{r} \quad (3)$$

donde  $k_e$  es una constante que vale  $9,0 \cdot 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2$  cuando las cargas están en el vacío.<sup>1</sup>

**Ejercicio:** Graficar la energía potencial Coulómbica en función de la distancia cuando:  $q_1 = +1$ ,  $q_2 = -1$  y cuando  $q_1 = +1$ ,  $q_2 = +1$ . Si definimos  $U(r = \infty) = 0$ , ¿qué puede decir de las curvas que graficó? ¿Cuál es el signo de la energía potencial cuando las cargas se atraen? ¿Y cuando se repelen?

#### Interacciones de van der Waals

El modelo de cargas puntuales tiene grandes limitaciones. Las moléculas tienen forma y tamaño, la densidad de electrones no se distribuye homogéneamente

<sup>1</sup> La constante  $k_e$  aparece en todas las ecuaciones que involucran cargas en el Sistema Internacional (cuando éstas se expresan en Coulomb), y guarda relación con la permitividad eléctrica del vacío,  $\epsilon_0$ , siendo  $k_e = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$ .



y a las distancias de interacción no podemos considerarlas cargas puntuales. Además, no nos permite explicar por qué moléculas sin carga neta, como HCl o N<sub>2</sub> interactúan entre sí, ni por qué una cinta adhesiva se pega a una superficie, lo cual también es el resultado de interacciones entre moléculas (moléculas del adhesivo y de la superficie).

Este tipo de interacciones se conoce con el nombre genérico de **interacciones de van der Waals**.<sup>2</sup> Si bien son interacciones débiles en moléculas pequeñas, cobran mucha importancia cuando trabajamos con polímeros o con bio-moléculas.

Existen varios modelos para explicar las interacciones de van der Waals o interacciones débiles y nos vamos a referir a dos grandes grupos, de acuerdo con la naturaleza de los dipolos con los cuales podemos describir a las moléculas.

i. Interacciones entre dipolos permanentes (o dipolo-dipolo)

En la Unidad 2 se vio que se puede cuantificar la asimetría de la distribución de cargas de una molécula con el momento dipolar,  $\mu$ . La siguiente aproximación que podemos hacer para describir las interacciones es que las moléculas pueden ser representadas por **dipolos eléctricos**, es decir, un par que contiene dos cargas puntuales iguales, pero de signo contrario, separadas a una distancia  $d$ .

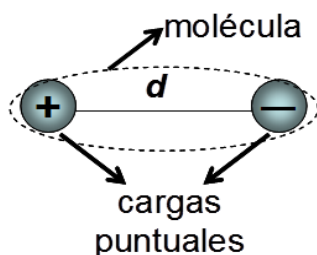


Figura 4. Representación de una molécula como un dipolo.

Este es un buen modelo para las moléculas polares como HCl. Podemos describir a esta molécula como un dipolo donde la carga  $\delta^+$  se localiza sobre el átomo de H y la carga  $\delta^-$  sobre el átomo de Cl. Usamos  $\delta^+$  y  $\delta^-$  para indicar que en estos casos no son cargas enteras sino fracciones, donde la suma de estas fracciones debe ser siempre cero. ¿Por qué?

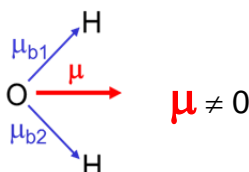
Recordemos (Unidad 2) que el momento dipolar de una molécula es la resultante de sumar vectorialmente el momento dipolar de cada enlace entre un par de átomos. Aquí es clave tener en cuenta la geometría de la molécula pues los

<sup>2</sup> Joannes van der Waals (1837-1923) fue un físico holandés que en su tesis doctoral introdujo la idea de interacciones para explicar la continuidad entre el estado líquido y el vapor. Obtuvo el Premio Nobel de Física en 1910.

enlaces pueden ser polares, pero dependiendo de la simetría el momento dipolar neto de la molécula puede ser nulo.

Repasemos dos ejemplos:

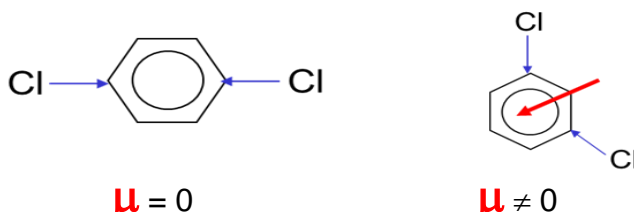
Agua: hay dos enlaces O-H, cada uno de los cuales es representado por un dipolo. Cada dipolo es un vector, y su suma vectorial es  $\mu$ , representada con la flecha roja.



Diclorobenceno: hay dos enlaces Cl-C polares, dependiendo el valor del momento dipolar neto de la posición relativa de los átomos de Cl en la molécula. Es decir, que en estos casos el momento dipolar es consecuencia de la estructura molecular y estos dipolos son dipolos permanentes.

Analicemos ahora cómo interactuarán entre sí los **dipolos eléctricos**, que serán nuestra representación de moléculas polares como el HCl o el CO.

La energía potencial entre dos dipolos va a depender de la distancia entre ambos y de cómo estén orientados uno respecto del otro. La energía potencial de



interacción entre dos dipolos ya no sigue la ecuación de Coulomb. La dependencia de la energía potencial de interacción entre dipolos con momento dipolar,  $\mu$ , con la distancia entre moléculas varía como  $\mu^2/r^3$  cuando las moléculas están fijas (por ejemplo, en un sólido) o como  $\mu^2/r^6$  cuando las moléculas pueden rotar libremente. En este último caso, el modelo tiene en cuenta las posibles configuraciones que puede tomar un par de dipolos que interactúan como se muestra, esquemáticamente para algunas configuraciones, en la Figura 5. A diferencia de la interacción Coulómbica entre cargas puntuales, la magnitud de la interacción entre dipolos depende de la orientación relativa entre ellos.



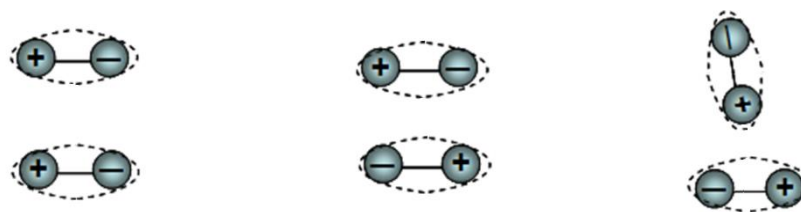


Figura 5: Algunas configuraciones para un par de moléculas polares que interactúan. Pregunta: ¿En cuál de los siguientes casos habrá mayor energía potencial de interacción? Ordenar en forma creciente (de la más atractiva a la más repulsiva)

Cuanto más polar es la molécula, es decir, cuanto mayor es el momento dipolar, más fuertes son las interacciones dipolo-dipolo.

Recalquemos que en estos modelos estamos haciendo la aproximación de cargas puntuales formando un dipolo, que es poco realista, pero que da una buena descripción para moléculas pequeñas y polares.

Es importante enfatizar que hablar de un "dipolo" sólo tiene sentido cuando las moléculas que interactúan están a una distancia varias veces mayor que la distancia entre las cargas que conforman el dipolo (como regla general podemos decir un orden de magnitud mayor). Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno (HCl), una molécula con dipolo permanente tiene un tamaño de unos 0,3 nm. Hablar de interacciones dipolo-dipolo en este caso tiene sentido cuando las moléculas se encuentran a distancias del orden 1-3 nm.

## ii. Interacciones entre dipolos transitorios

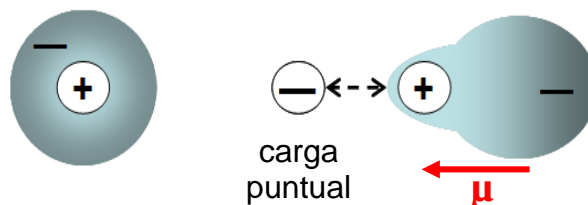
Hasta aquí hemos considerado que las interacciones entre moléculas son de naturaleza eléctrica, lo cual es esperable dado que los componentes fundamentales de la materia son cargas positivas (núcleos) y negativas (electrones). Vimos que en el caso de iones podemos modelar esa interacción considerando la energía potencial de Coulomb para cargas puntuales, mientras que, para el caso de moléculas polares, podemos considerar al sistema como dipolos eléctricos interactuantes.

Ahora bien, para el caso de moléculas no polares como  $N_2$  o átomos como He, ¿no habrá interacción posible entre dos de ellas? Claramente la respuesta debe ser que sí hay interacción, dado que a muy bajas temperaturas podemos tener  $N_2$  o He líquidos, por lo que debe existir alguna interacción atractiva en esas condiciones produciendo lo que llamamos materia condensada.

Tomemos una distribución de cargas cualquiera en una molécula como  $N_2$  o en un átomo como He, con zonas positivas y zonas negativas, y analicemos su interacción con una carga puntual ajena a la misma. Si dicha carga puntual tiene signo positivo, las zonas positivas de la distribución de cargas (núcleos atómicos) serán repelidas, mientras que las zonas negativas (nubes electrónicas) serán

atraídas. La distribución de cargas se acomoda así a la perturbación ejercida por la carga puntual. Se dice en ese caso que la distribución se polariza.

La figura 6 muestra un caso sencillo en el cual se genera un dipolo, llamado **dipolo inducido** en una molécula no polar, debido a la presencia de la carga puntual (negativa en este caso).



*Figura 6.* Representación esquemática de la deformación del contorno de la densidad de carga de una molécula esférica (izquierda) por la presencia de una carga puntual negativa (esquema de la derecha). Se induce un dipolo. Mas allá de que este efecto ocurre a cualquier distancia, recordemos que un cálculo basado en este modelo solo podrá ser válido si la carga está lejos de la molécula, de modo de poder considerarla un dipolo.

En definitiva, resulta una interacción atractiva entre la carga puntual y el dipolo inducido. La magnitud del momento dipolar generado dependerá de la carga puntual, de la distancia y de la facilidad con que la distribución de cargas que representa a la molécula pueda deformarse. Esta última es una propiedad característica de la distribución de cargas y se denomina **polarizabilidad ( $\alpha$ )**.

La polarizabilidad es una magnitud física que expresa la capacidad de deformación de la distribución de carga frente a un campo eléctrico. Si hablamos de interacciones entre moléculas, el campo eléctrico es el que produce una molécula sobre las restantes.  $\alpha$  tiene unidades de volumen y usualmente se expresa en  $\text{\AA}^3$ . Valores típicos de polarizabilidad van entre 0,5 y  $10 \text{\AA}^3$  (ver problema 4).

Una molécula (o un átomo) son fácilmente **polarizables** cuando la densidad de carga está distribuida en una zona amplia del espacio que rodea al núcleo. Esto ocurre cuando los átomos, iones o moléculas son grandes, como, por ejemplo, Xe, Br o  $\text{I}_2$ . Un átomo o ion es **polarizante** cuando presenta alta capacidad de deformar nubes electrónicas de especies vecinas (polarizarlas), típicamente aquellos iones que presentan alta carga y/o radio pequeño (mejor dicho: alta relación carga/radio,  $q/r$ ), como por ejemplo  $\text{Ti}^{4+}$ .

**Ejercicio:** analice como varía la polarizabilidad de un átomo a lo largo del grupo de los halógenos. Analice como varía  $\alpha$  a lo largo del 2º período de la tabla periódica.

Un dipolo permanente, o un dipolo transitorio resultante de una fluctuación en la distribución electrónica de un átomo o especie molecular, también puede inducir dipolos en las especies vecinas, en forma similar a como lo hace una carga eléctrica. De ese fenómeno, a través de un mecanismo similar, también resultarán interacciones atractivas.

Las moléculas están en continuo movimiento y, cuando dos de ellas se aproximan, puede haber un acoplamiento sincronizado de los movimientos electrónicos de ambas, generando un par de **dipolos transitorios**, que resulta en una atracción neta entre ellas. Este mecanismo se ilustra en la Figura 7, y está presente en cualquier sistema de moléculas, sean polares o no polares.

A las interacciones entre dipolos transitorios se las llama genéricamente de London o **dispersivas**; el modelo que las describe recurre a la mecánica cuántica y no lo vamos a detallar aquí. La energía potencial de interacción entre dipolos inducidos varía como  $\alpha^2/r^6$ . A diferencia de las interacciones entre cargas puntuales estas interacciones son siempre atractivas.

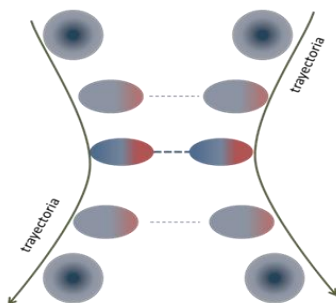


Figura 7. Representación esquemática de la deformación del contorno de la densidad de carga de moléculas esféricas a medida que se aproxima una a otra.

Las interacciones dispersivas son de corto alcance, las moléculas tienen que aproximarse mucho para que la fluctuación de carga en una de ellas induzca un dipolo en la otra. Son las responsables de la agregación de moléculas que no poseen cargas ni momentos dipolares permanentes. Este acoplamiento sincronizado de los movimientos electrónicos resulta en una atracción neta de las moléculas que está presente en todos los sistemas moleculares, estén compuestos por moléculas polares o no.

Las interacciones dispersivas son particularmente importantes cuando las moléculas tienen electrones deslocalizados, como los electrones  $\pi$  en los anillos bencénicos.

Cuanto más grande es una molécula (mayor volumen molecular), más polarizable es, debido a que hay más electrones distribuidos en una región mayor del espacio y por lo tanto las interacciones dispersivas son más fuertes. Esto se visualiza cuando comparamos los valores de la temperatura de ebullición de alcanos lineales,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ . A temperatura ambiente, el propano ( $n=1$ ) es un gas, el pentano ( $n=3$ ) es un líquido y el eicosano ( $n=18$ ) es sólido.

Es importante aclarar que las comparaciones de este tipo tienen sentido cuando analizamos una serie de compuestos similares. En nuestro caso, todos contienen sólo C y H y están formados por moléculas lineales entre las que sólo hay interacciones dispersivas. En muchos libros van a encontrar una “regla” incorrecta: que la temperatura de ebullición aumenta con la masa molar. En series homólogas,

en que las otras interacciones permanecen constantes a lo largo de la serie, la polarizabilidad aumenta con el número de electrones totales de la molécula y el volumen en que están distribuidos, por lo tanto, también lo harán las interacciones atractivas de dispersión, generando así un incremento en la temperatura de ebullición. La masa molar aumenta también con el número de electrones de la molécula, por lo tanto, es frecuente (pero no se da siempre, ver párrafo siguiente y T.P laboratorio) que la temperatura de ebullición aumente al mismo tiempo que el *Mr*. Sin embargo, no existe ninguna relación de causalidad en esta tendencia; la interpretación reside sólo en el número de electrones, como se explicó antes.

Otro factor importante en la magnitud de la energía potencial de interacción entre moléculas no polares es la forma de la molécula. Comparemos dos moléculas compuestas por los mismos átomos y de masa similar como *n*-pentano (lineal) y neopentano (dimetilpropano, esférica). Dos moléculas lineales tienen más posibilidades de interactuar que dos esféricas (¿por qué?) lo cual explica que la temperatura de ebullición del *n*-pentano sea mayor que la del neopentano.

Ejercicio: dibujar las estructuras del *n*-pentano y del neopentano

En el caso de moléculas polares, como por ejemplo HCl, el comportamiento del sistema se puede explicar considerando que existen interacciones dispersivas e interacciones entre los dipolos permanentes de la molécula. Ambas son de origen electrostático pero su magnitud será diferente; en algunos casos una de ellas será la predominante. La pendiente con que decae la interacción a medida que la distancia aumenta (el alcance de la interacción) es distinta en ambos casos. Como dijimos, las interacciones carga-carga son de largo alcance, mientras que las interacciones dipolo transitorio – dipolo inducido son de corto alcance

Ejercicio: comparar la dependencia de la energía potencial con *r* para interacciones Coulómbicas ( $1/r$ ), dipolo-dipolo ( $1/r^3$ ) y dispersivas ( $1/r^6$ ).

Para un mol de moléculas de HCl, separadas por una distancia de 0,3 nm, la atracción dispersiva es de 11,3 kJ, mientras que la dipolar es de 4,6 kJ. A mayores distancias predominan las interacciones dipolares que son de mayor alcance que las dispersivas.

Es muy importante tener en cuenta que la interacción dispersiva está siempre presente y en algunos casos tiene un papel determinante, especialmente para moléculas de gran tamaño.

### Interacción por puente de Hidrógeno

En una molécula polar, o en una región polar de la misma, que posee átomos de hidrógeno, estos átomos (de pequeño tamaño y baja polarizabilidad) concentran una alta densidad de carga positiva. Si la molécula contiene átomos con alta densidad de carga negativa (X), se establecerá una interacción fuerte entre H y X. Eso es lo que ocurre, por ejemplo, en agua, entre átomos de hidrógeno y oxígeno

de moléculas diferentes. En este caso, cada molécula de agua tiende a estar rodeada por otras 4 en un arreglo tetraédrico, tal como se muestra en la figura 8.

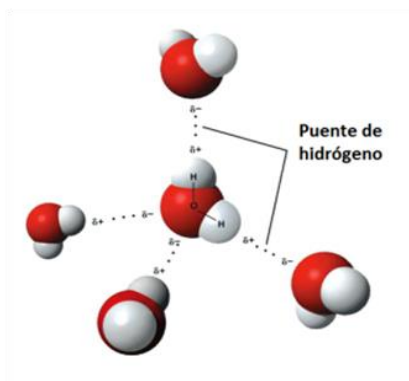


Figura 8. Representación de moléculas de agua que interactúan. Las líneas punteadas indican las interacciones puente hidrógeno entre el O de una molécula y el H de la otra.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la direccionalidad  $\text{OH}\cdots\text{O}$  no es permanente ya que en el líquido las moléculas se están moviendo constantemente. Si uno registrara una serie de imágenes de un conjunto de moléculas de agua evolucionando en el tiempo, la mayoría de las imágenes mostrarían conformaciones similares a la de la figura 8, aunque puede haber algunas imágenes en las que transitoriamente haya 3 o inclusive menos vecinos. La vida media de estos puentes de hidrógeno es del orden de los  $10^{-12}$  s y por lo tanto se están rompiendo y formando constantemente.

Existe abundante evidencia experimental y computacional acerca de que el puente hidrógeno es una interacción con una componente electrostática como la que se describió al comienzo del párrafo precedente, pero también con una componente de superposición orbitalaria, como en los enlaces covalentes (en el ejemplo  $\text{O}_\text{A}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{B}$  mencionado antes, un par electrónico libre sobre  $\text{O}_\text{B}$  es parcialmente compartido con H).<sup>3</sup>

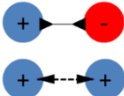
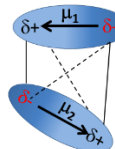
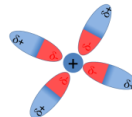
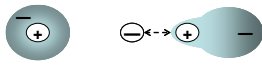
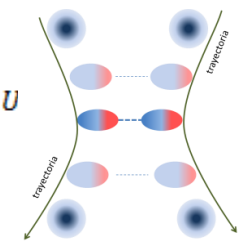
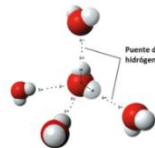
En el ADN las interacciones por puente H entre las bases hace que se forme una doble hélice entre dos cadenas helicoidales, siendo estas interacciones las determinantes de una estructura crucial para la vida (ver fig. 4 en la Unidad 1). Las interacciones por puente de hidrógeno juegan un rol primordial en la estructura terciaria de las proteínas, o, por ejemplo, en la unión de un determinado sustrato a

<sup>3</sup> Si bien el puente hidrógeno se conoce desde hace muchas décadas, y se viene utilizando exitosamente para el ensamblado de entidades supramoleculares, su naturaleza profunda sigue siendo hoy en día objeto de debate. Los puentes H más fuertes son aquellos de tipo  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ , con X e Y átomos muy electronegativos (O, F, N) e Y portador de pares electrónicos libres. Sin embargo, hoy en día hay amplio consenso acerca de la presencia de puentes H de tipo  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ , por ejemplo, e incluso se habla de puentes H más débiles, como los de tipo  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ . En esta materia nos concentraremos en los puentes H más fuertes.

una enzima y también en la estructura de moléculas no directamente involucradas en procesos biológicos.

En la tabla 1 se resumen las características de las distintas interacciones presentes en la materia. En todos los casos se analiza la interacción entre un par de moléculas y se considera que la energía de interacción de un sistema de N moléculas es el producto de la energía de interacción de un par por el número de pares ( $N^2/2$ ).

Tabla 1: Principales interacciones intermoleculares.

Interacción	Magnitud típica de la Energía	Descripción	Representación esquemática
Ion-ion	250 kJ/mol	Coulómbica entre un par de cargas.	 $U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$
Dipolo-dipolo	5-25 kJ/mol	Cuando las moléculas tienen zonas con exceso de carga + y zonas con exceso de carga - se representan como un dipolo. La interacción es atractiva entre zonas con cargas opuestas.	 $U(r) \propto \frac{\mu_1 \mu_2}{r^n}$ $n = 3 \text{ o } 6$
Ion-dipolo	40-80 kJ/mol	Es similar a la anterior, pero uno de los componentes se considera una carga puntual.	
Dipolo-dipolo inducido o ion-dipolo inducido	3-15 kJ/mol	Una molécula dipolar o un ion pueden inducir una distribución de carga en una molécula que no la tiene. Al inducirse este dipolo se genera una interacción tipo dipolar.	
Dispersivas (o de London)	0,05-40 kJ/mol	Son interacciones de corto alcance. El continuo movimiento de los electrones puede resultar en la formación de un dipolo transitorio que puede inducir otro momento dipolar cuando las moléculas se acercan.	
Puente hidrógeno	10-40 kJ/mol	Se forma entre moléculas con átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos.	



Como ya mencionamos, con excepción de la interacción carga – carga, que puede dar lugar a atracciones o repulsiones, el resto de las interacciones comprendidas en la tabla anterior es de naturaleza atractiva.

Para explicar la componente repulsiva de la interacción entre 2 partículas (ver Figura 2), basta pensar que cuando las moléculas se acercan lo suficiente, sus nubes electrónicas comienzan a ocupar la misma región del espacio, produciéndose repulsión. La causa de ello no es sólo electrostática, sino también cuántica, ya que el **principio de exclusión de Pauli** (ver Unidad 2) prohíbe a los electrones que tengan todos los números cuánticos iguales ocupar la misma región del espacio.

Hay muchos sistemas de la vida cotidiana que se basan en interacciones intermoleculares. El efecto del detergente para remover suciedades grasosas, algunos adhesivos (hay otros, más potentes, que forman unión química entre las piezas), la mezcla de Coca Cola con Menthos, son algunos ejemplos.

### Interacciones y estados de agregación

Ya dijimos que la naturaleza de las interacciones intermoleculares en una sustancia determina el estado de agregación en que ésta se encontrará en condiciones dadas de temperatura y presión. El estado de agregación resulta de un balance entre la energía potencial (que depende de la distancia entre las moléculas) y la energía cinética (relacionada con el movimiento de las moléculas). La densidad del sistema, y en consecuencia la distancia promedio entre las moléculas, dependen de la presión; en cambio, la energía cinética depende de la temperatura.

En el estado gaseoso la distancia interatómica es en promedio grande (mucho mayor que  $r^*$ ) y, dado que los átomos se encuentran separados, la energía potencial total del sistema, que es negativa, va a ser pequeña en valor absoluto. Por eso, el modelo de gases ideales, que considera que la energía potencial del gas es exactamente cero, es una buena aproximación para muchas situaciones. En el caso de los sólidos las distancias interatómicas son comparables a  $r^*$ , siendo el valor de la energía potencial total negativo, y su valor absoluto grande. En el caso de los líquidos las variaciones de distancia son algo mayores, la energía potencial (la cual resulta negativa) en valor absoluto es menor a la de los sólidos, pero considerablemente mayor a la del estado gaseoso.

A continuación, vamos a analizar con cierto detalle un modelo de gases que permite obtener una descripción cuantitativa de las observaciones experimentales para moléculas de pocos átomos. Otros sistemas, especialmente aquellos con moléculas de muchos átomos, requieren modelos muchos más complejos y sólo los analizaremos cualitativamente.

#### **3.1.2.5 Gases reales**

El modelo de gases ideales predice que, para toda presión,  $P\bar{V}/RT = 1$ . En esta ecuación utilizamos por comodidad,  $\bar{V}$ , el volumen molar ( $\bar{V} = V/n$ ). Como mencionamos al comienzo de esta unidad, experimentalmente esto no se verifica cuando la presión aumenta o cuando la temperatura es muy baja. En otras palabras,



en esas condiciones de  $T$  y  $P$  el comportamiento real de los gases difiere del comportamiento ideal. Qué valor de presión es suficientemente alto como para que las desviaciones sean considerables, dependerá de la naturaleza de las moléculas que conforman el gas, como se ve en la Figura 1.

Para explicar este comportamiento de los **gases reales** se elaboraron modelos que suponen la existencia de interacciones entre las moléculas, es decir, “modelos más realistas” para describir el comportamiento de los gases reales. El modelo más sencillo de gas real es el de Van der Waals.

Debe tenerse en cuenta que, aunque los modelos se llamen de *gases reales*, no tienen por qué representar con precisión el comportamiento real de un gas en particular. Cada gas (por ejemplo,  $H_2$ ,  $H_2O$  a alta temperatura,  $HCl$ , etc.) se comporta de manera diferente y, aunque se pueden elaborar a partir de datos experimentales y teorías, modelos tan exactos como se quiera, estos modelos son siempre aproximaciones a la realidad.

### Modelo de Esferas Rígidas

Si consideramos a las moléculas como bolas de billar, éstas no se atraen, pero no pueden acercarse más de una cierta distancia,  $\sigma$ , donde  $\sigma$  es el diámetro de la molécula. La energía potencial de interacción está representada por la siguiente función de la Figura 9.

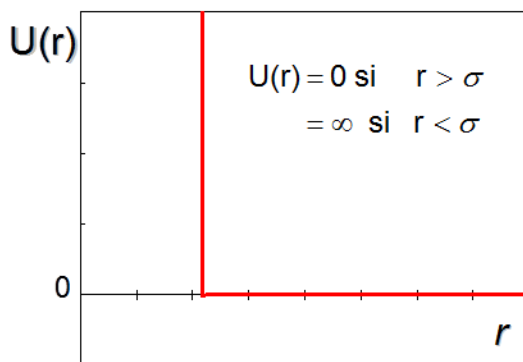


Figura 9. Potencial de interacción entre un par de esferas rígidas.

La ecuación de estado que resulta de este modelo es:

$$P(\bar{V} - b) = RT \quad (4)$$

En esta ecuación, el parámetro **b** se denomina **volumen excluido** y representa aproximadamente el volumen físico ocupado por un mol de moléculas de gas, que es el que se obtendría si éstas pudieran ser comprimidas hasta tocarse unas con otras. En la figura 10 se ve un esquema de este volumen excluido, dentro de la línea punteada (recordar que la molécula es tridimensional). Si se multiplica ese volumen molecular equivalente por el número de Avogadro se obtiene el parámetro **b**. Este modelo sencillo permite explicar bien el comportamiento de gases como He o H<sub>2</sub> (¿por qué?).

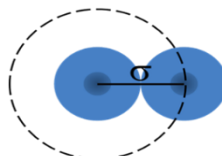


Figura 10. Esquema del volumen excluido en relación con el diámetro molecular,  $\sigma$ . El volumen excluido para un mol de moléculas esféricas es:  $b = 4/3\pi\sigma^3 \times N_A$ .

### Modelo de van der Waals

En este modelo se considera a las moléculas como esferas rígidas que pueden atraerse a cortas distancias. La energía potencial de interacción entre las moléculas está descrita por la función representada en la Figura 11.

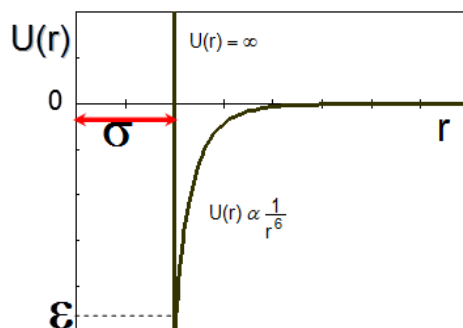


Figura 11. Potencial de interacción de Van der Waals.

Nuevamente,  $\sigma$  es la distancia de máximo acercamiento o diámetro de Van der Waals, relacionada con el tamaño de la molécula y con el volumen excluido (parámetro **b** de la ecuación de estado).  $\epsilon$  es la profundidad del pozo de energía potencial, relacionada con la intensidad de la interacción atractiva. La ecuación de estado que resulta es:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad (5)$$

El parámetro **a** en la ecuación anterior está relacionado con la interacción atractiva (la magnitud de  $\epsilon$ ) y es un valor siempre positivo.

Si sólo se considera la atracción entre moléculas (primer término de la ecuación de Van der Waals) la presión del gas de Van der Waals es menor que la presión de un gas ideal, tal como se observa experimentalmente para  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$  a presiones moderadas (ver figura 1). Esto puede entenderse considerando que las moléculas que chocan contra la pared del recipiente se ven atraídas por las moléculas cercanas que están en el seno del gas, lo que genera que, al chocar contra las paredes, su velocidad sea menor. El parámetro **a** tiene en cuenta este efecto, que depende de las interacciones en cada gas. El parámetro **b** (relacionado con  $\sigma$ ) es una consecuencia de que las moléculas no son puntuales, ocupan un volumen finito y por lo tanto sólo una parte del volumen total es accesible para desplazarse. Es análogo al parámetro **b** descrito en el modelo de esferas rígidas. Este parámetro nos indica que existirá una fuerza repulsiva muy grande entre las moléculas si intentamos acercarlas mucho. Tanto el diámetro de Van der Waals como el volumen excluido son mayores que el diámetro o el volumen de la molécula que se determinan por el contorno de densidad electrónica.

Ejercicio: Teniendo en cuenta los supuestos del modelo de gas ideal, ¿cuáles son las condiciones experimentales en las que el comportamiento de cualquier gas tiende al comportamiento ideal? Muestre que, en esas condiciones, la ecuación de estado de Van der Waals tiende a la ecuación de gas ideal.

La ecuación de estado de Van der Waals corrige las desviaciones de la idealidad que presentan los gases a densidades relativamente bajas. A medida que la densidad aumenta, esta ecuación suele no representar fielmente las observaciones experimentales. Utilizando otras ecuaciones de estado se reproducen mucho mejor los resultados experimentales, pero en general involucran más de dos parámetros.

Lo que hace poderosos y útiles a los modelos simples es que pueden utilizarse en forma aproximada para muchas sustancias. Un modelo muy exacto que describa el comportamiento del  $\text{O}_2$  con 25 parámetros ajustables (como aquellos empleados en ingeniería para describir procesos químicos entre gases) puede ser útil para hacer algún cálculo muy preciso que involucre al gas oxígeno, pero seguramente, carecerá de generalidad.

### 3.1.2.6 Líquidos

En el caso de los líquidos, si bien las moléculas pueden desplazarse más o menos libremente (los líquidos fluyen), la energía de interacción es importante con respecto a la energía cinética total (siendo ésta no solamente la traslacional que vimos para gases ideales, pudiéndose sumar también contribuciones de otros movimientos tales como vibraciones y rotaciones). La velocidad traslacional de las moléculas en un líquido es por lo tanto menor que en un gas.

Tanto la interacción atractiva como la repulsiva se manifiesta en ciertas **estructuras** ordenadas entre las moléculas de los líquidos. Por ejemplo, en el

líquido HI, las moléculas se ubicarán de modo de minimizar la energía de interacción entre sus dipolos. La impenetrabilidad de las moléculas impone cierto orden a distancias de algunos diámetros moleculares, sin que lleguen a ser estructuras completamente ordenadas como la de los sólidos cristalinos que analizaremos hacia el final de este capítulo. Esta situación intermedia de los líquidos, en los que tanto la componente potencial como cinética de la energía son importantes, hace que los modelos de líquidos sean notablemente más complejos que los de gases o sólidos.

Algunas propiedades características de los líquidos son la viscosidad y la tensión superficial. La **viscosidad** está relacionada con la fricción entre las moléculas cuando el líquido fluye. Por lo tanto, está vinculada a las interacciones intermoleculares. Esta relación no es directa, especialmente en el caso de moléculas grandes como los polímeros cuya forma va cambiando en función de las interacciones intra e intermoleculares.

La **tensión superficial** está directamente relacionada con las interacciones intermoleculares en la superficie de contacto entre un líquido y otra fase. Por ejemplo, en la interfaz entre agua y aire (figura 12). Como las interacciones agua-gas ( $O_2$ ,  $N_2$ ) son muy débiles, las interacciones laterales entre moléculas de agua son más intensas que en el interior del líquido.

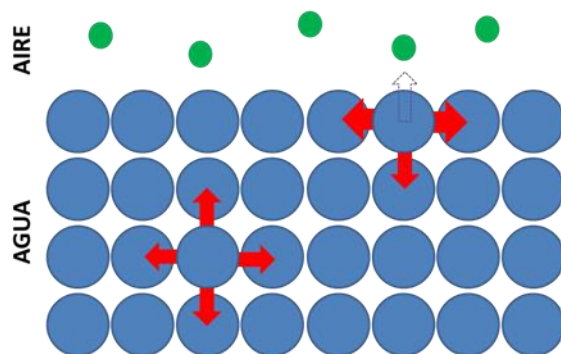


Figura 12. Esquema de interacciones entre moléculas de agua en el interior del líquido y en la interfaz agua-aire.

Cuando se moja una superficie con un líquido se ponen en juego interacciones superficie-líquido, superficie-aire y líquido-aire. De esta combinación resulta la forma de las gotas o el menisco de un líquido en un tubo estrecho. Actualmente se puede modificar la composición de la superficie en la escala del nanómetro de modo de adecuar las interacciones con el agua en aire para que la superficie sea super-hidrofílica y no se formen gotas cuando el agua condensa sobre ellas. Esta propiedad es muy útil para diseñar (y de hecho se fabrican) espejos retrovisores.

### 3.1.2.7 Soluciones

Una de las características relevantes de los líquidos es la capacidad de formar soluciones con sólidos, gases u otros líquidos. La descripción del proceso de disolución y algunas propiedades de soluciones se analizan a partir de la Unidad 5.

Desde la mirada molecular, una solución se describe considerando las interacciones entre soluto y solvente en relación con las interacciones soluto-soluto y solvente-solvente.

En una solución de NaCl en agua, los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se hallan rodeados por moléculas de agua, con orientaciones resultantes de las interacciones presentes. En una solución de glucosa en agua, las moléculas de glucosa están rodeadas por moléculas de agua. Un buen ejercicio de autoevaluación es describir estas interacciones.

El análisis de las interacciones permite comprender por qué algunos compuestos son más solubles que otros en cierto solvente, o por qué algunas sustancias son más miscibles entre sí que otras. La miscibilidad mutua de dos sustancias A y B dependerá (aunque en forma no exclusiva, como veremos en la Unidad 6) del balance entre las interacciones A-A y B-B con respecto a A-B.

### 3.1.2.8 Sólidos

En los sólidos, el término que predomina es la energía potencial ya que las partículas se encuentran muy cercanas entre sí, la densidad es alta y la movilidad de los átomos que lo componen está limitada a vibraciones alrededor de un punto fijo. El modelo general para un sólido es considerar a los átomos o moléculas como puntos fijos de una red y la energía potencial de interacción de un mol de átomos (o moléculas, o iones) recibe el nombre de **energía de red**.

El hecho que los sólidos posean una apreciable energía de red permite explicar las siguientes características: su rigidez, incompresibilidad y geometría, a través de la idea de **red cristalográfica**: un ordenamiento casi permanente de las partículas unidas entre sí por interacciones fuertes.

De acuerdo con la naturaleza de las partículas presentes en cada sitio de la red cristalina y las interacciones presentes, los sólidos se pueden clasificar en:

- i) sólidos moleculares: en estos sólidos cristalinos la unidad que se repite es un átomo o una molécula químicamente identificable, que no posee carga neta. La cohesión de los cristales es el resultado de interacciones intermoleculares. Ejemplos: sacarosa,  $\text{I}_2$ , hielo, azufre, naftaleno, etc.
- ii) sólidos covalentes: en este caso las partículas (átomos) están unidas por un sistema continuo de enlaces covalentes. Ejemplos: C (diamante), Si,  $\text{SiO}_2$ .

- iii) sólidos iónicos: en estos cristales las unidades que se repiten en la red son iones cargados positiva o negativamente, la interacción entre los mismos es del tipo Coulómbico. En estos sistemas, a la energía de red se la llama **energía reticular**. Ejemplos: NaCl, ZnO, AgCl, CaF<sub>2</sub>.
- iv) sólidos metálicos: las unidades que se repiten son átomos metálicos. En este tipo de sólidos el enlace es de tipo covalente pero los electrones están deslocalizados, es decir que no pertenecen a un par de átomos en particular. La deslocalización de electrones es la causa de la buena conductividad eléctrica y térmica de los metales.

En algunos casos, la **energía de red** puede ser determinada experimentalmente midiendo la energía de sublimación, como por ejemplo en los sólidos moleculares. En otros casos, como en sólidos iónicos, es preciso recurrir a esquemas indirectos, como los ciclos termodinámicos que veremos en la Unidad 5.

### 3.1.2.9 Modelo Electrostático para Cristales Iónicos

Los cristales iónicos se pueden describir con un modelo relativamente sencillo que considera las interacciones electrostáticas entre iones. Debido a las leyes de atracción y repulsión de las cargas, es obvio que aniones y cationes se dispondrán en forma alternativa en el espacio tridimensional. Cerca de un anion habrá cationes y viceversa. Conocida la disposición de los iones, la energía potencial de interacción  $U(r)$  se puede calcular teniendo en cuenta dos componentes: una **rama Coulómbica ( $U_{coul}$ ) que domina a distancias largas** que puede ser negativa (atractiva) para iones de signo contrario o positiva (repulsiva) para iones de igual signo y una **rama repulsiva ( $U_{rep}$ )**, con efecto a **corta distancia**, que es la manifestación del principio de exclusión de Pauli.

En este modelo, la contribución Coulómbica a la energía potencial total del sólido cristalino se obtiene sumando contribuciones sucesivas de vecinos: primeros, segundos, terceros, etc. en la red tridimensional. Para una red cúbica del tipo de la del NaCl, cada ion tiene 6 primeros vecinos de signo opuesto a una distancia de equilibrio  $R_0$ , 12 segundos vecinos de igual signo a una distancia  $\sqrt{2}R_0$ , 8 terceros vecinos de signo opuesto a  $\sqrt{3}R_0$ , etc. (un simple esquema y un poco de trigonometría ayudan a convencerse de esto). De esta forma, estimar la contribución Coulómbica requiere calcular una serie infinita. Como resultado final, la energía Coulómbica por mol es de la forma:

$$U_{coul} = -AN_a \frac{|z^+||z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \quad (6)$$

En la ecuación 6,  $N_a$  es el número de Avogadro (estamos considerando un mol de iones),  $z^+$  es la carga del catión ( $z^+=1$  para Na<sup>+</sup>,  $z^+=2$  para Ca<sup>2+</sup>),  $z^-$  es la carga del anión,  $e$  es la carga del electrón ( $e = 1,6 \times 10^{-19}$  Coulomb),  $4\pi\epsilon_0 = 1,11 \times 10^{-10}$  F.m<sup>-1</sup> es una constante que relaciona las unidades eléctricas con las de energía y fuerza.  $A$  es la constante de Madelung, la cual proviene de haber realizado la suma

infinita (esta constante no tiene unidades y depende del sistema cristalino considerado). En la siguiente tabla se dan los valores de la constante A de varios sólidos cristalinos.

A	Estructura
1,74756	NaCl
1,76267	CsCl
1,63806	ZnS (blenda)
1,641	ZnS (wurtzita)

Las contribuciones de corto alcance introducen un término adicional a la expresión  $U_{\text{coul}}$  de la ecuación (6), con lo cual la expresión final para la energía reticular del sólido es:

$$U_{\text{total}} = -AN_a \frac{|z^+||z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (7)$$

con  $n$  un número que varía entre 5 y 12 y depende de la compresibilidad del sólido.

Este modelo describe satisfactoriamente la energía reticular de sólidos formados por iones pequeños, donde las cargas pueden considerarse puntuales: NaCl, KF, MgO.

El modelo no tiene en cuenta que cuando los iones están suficientemente próximos, puede haber cierta cantidad de densidad electrónica compartida entre los cationes y aniones, es decir, un cierto carácter covalente, y por lo tanto, la descripción de un sólido con este modelo es muy pobre cuando:

- i) los aniones son muy polarizables (carga alta y/o tamaño muy grande),
- ii) los cationes son muy polarizantes (tienen un elevado poder de polarizar a los aniones: carga alta y/o tamaño muy pequeño).

Más allá de la existencia o no de cierta contribución covalente al enlace, en los sólidos iónicos no tiene sentido hablar de "moléculas" en el sentido tradicional.

### 3.1.2.10 De las moléculas a las supramoléculas

En la mayoría de los sistemas con los cuales nos topamos en la vida cotidiana, son raros los casos de moléculas pequeñas como las que analizamos en esta unidad para sentar las bases de un modelado molecular de la naturaleza. Los sistemas biológicos están compuestos por macromoléculas que, como vimos con los polipéptidos y con el ADN, contienen diversos grupos funcionales que dan lugar a un amplio panorama de interacciones intra e intermoleculares.



Estos sistemas complejos, en primera aproximación, pueden analizarse considerando las interacciones entre algunos grupos funcionales que a su vez estarán moldeadas por el resto de la molécula.

Vamos a dar una descripción cualitativa de algunos de estos sistemas, con el objetivo de utilizar los conceptos presentados en esta unidad para la descripción de sistemas más complejos.

### Autoensamblado de moléculas anfifílicas

Existen moléculas con zonas polares y zonas no polares. A estas moléculas se las llama **anfifílicas**. Un ejemplo de este tipo de moléculas es la sal de un ácido graso como el estearato de sodio o los fosfolípidos de la membrana celular (Figura 15).



Figura 15. Representación esquemática de un ejemplo de molécula anfifílica: estearato de sodio. La cabeza polar puede ser un grupo carboxilo ( $-\text{COO}^-$ ), como en este caso, pero también ( $-\text{NH}_3^+$ ), ( $-\text{SO}_3^-$ ) o ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Las moléculas anfifílicas pueden disolverse en un solvente polar como el agua, si la concentración de las mismas es muy baja. Cuando la concentración aumenta, las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas son más fuertes que las interacciones cadena-solvente y se forman estructuras organizadas. A este proceso se lo llama autoensamblado. Puede pensarse a estos sistemas autoensamblados como “supermoléculas”, que son estructuras formadas por un número definido de moléculas.

Las estructuras autoensambladas pueden ser muy diversas, dependiendo del tamaño de la cadena y de la concentración. Una de las estructuras más simples es la micela, donde las cabezas polares se orientan hacia el agua (Figura 16)



Figura 16. Representación de una micela en agua. Las cabezas polares se orientan hacia el agua.

Pregunta: ¿por qué pueden acercarse tanto las cabezas polares que están con la misma carga?

Las moléculas anfifílicas pueden formar estructuras mucho más complejas como lo es la membrana celular. En una versión simplificada, la membrana celular puede pensarse como un autoensamblado de fosfolípidos en agua (figura 17).

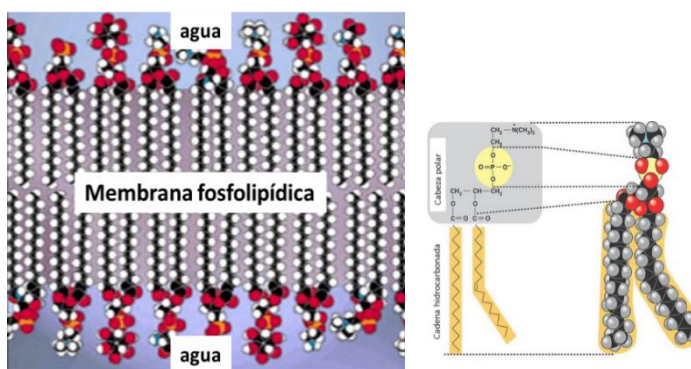


Figura 17. Representación de una bicapa lipídica. Las cabezas polares se orientan hacia el agua extracelular e intracelular.

¿Podría explicar por qué el colesterol (Figura 18) afecta a la membrana celular?

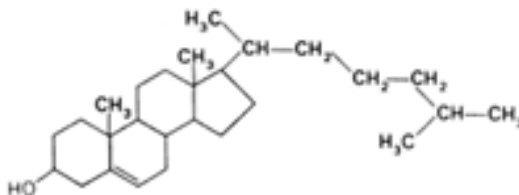


Figura 18. Estructura del colesterol

### 3.1.3 OBJETIVOS

Al finalizar la lectura de este tema (en los libros y en este resumen) debería ser capaz de:

- Interpretar el estado de agregación en términos de balance entre energía potencial de interacción intermolecular y energía cinética molecular.
- Describir esquemáticamente la función de la energía potencial de interacción de un par de moléculas.
- Relacionar la energía potencial de interacción con la presión y con la densidad.
- Relacionar el balance entre energía potencial de interacción y la energía cinética con la temperatura de ebullición, con la presión de vapor, con la energía de vaporización.
- Diferenciar la magnitud de la energía de interacción intermolecular y el alcance con la del enlace covalente.
- Describir la interacción entre cargas puntuales.
- Describir un dipolo y la interacción entre dipolos.
- Comparar la polarizabilidad de moléculas en base a su estructura.
- Comparar el momento dipolar de moléculas en base a su estructura.
- Describir las interacciones dispersivas.
- Describir las interacciones direccionales.
- Identificar moléculas con interacciones por puente hidrógeno.
- Decidir las interacciones que predominan entre un par de moléculas a partir de la estructura molecular.
- Describir las limitaciones del modelo de gases ideales.
- Reconocer y describir la energía potencial de interacción para esferas duras y en el modelo de Van der Waals.
- Relacionar la magnitud de la energía potencial de interacción con  $RT$  para líquidos.
- Describir soluciones en términos de interacciones intermoleculares.
- Describir el tipo de interacciones en un sólido.
- Describir las interacciones entre moléculas anfífilas y relacionarlas con el autoensamblado
- Describir un gel.

### 3.1.4 BIBLIOGRAFÍA

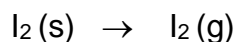
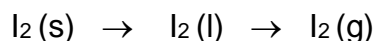
- B. Mahan, Química, Curso Universitario, Addison Wesley 1998.
- P. W. Atkins y L. Jones Principios de Química. Editorial Médica Panamericana. 2006.
- R. Chang, Química General; McGraw-Hill Interamericana; 2002.
- Más allá de la molécula; J. J. Silber, S. Aldabe Bilmes; Ciencia Hoy, 21, 2011, 27-32.
- Construyendo con átomos y moléculas; EUDEBA, colección ciencia joven N° 17.

## 3.2 SERIE DE PROBLEMAS

### 3.2.1 Estados de agregación

#### Problema 1 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Considere los siguientes cambios de fase para el yodo:



- Identifique los distintos procesos de cambio de fase.
- A temperatura ambiente y presión atmosférica, el yodo es sólido. ¿De qué tipo de sólido se trata? ¿Qué unidades lo constituyen? ¿Qué tipo de interacciones hay entre las moléculas de  $\text{I}_2$  en el sólido?
- Estime la densidad del  $\text{I}_{2(\text{g})}$  a temperatura ambiente y presión atmosférica. Obtenga de la tabla periódica el valor de la densidad del  $\text{I}_{2(\text{s})}$  y compare con el valor anterior.
- La energía de interacción entre un par de moléculas de  $\text{I}_2$  puede estimarse a partir del valor de la energía de sublimación (28,58 kJ/mol) considerando que en el vapor no existen interacciones entre las moléculas.
  - Estime el valor de la energía de interacción entre un par de moléculas de  $\text{I}_2$  en  $\text{I}_{2(\text{s})}$ .
  - Compare con la energía cinética a 300 K y explique por qué el  $\text{I}_2$  es sólido a temperatura ambiente.
- Teniendo en cuenta que la energía de interacción por par de moléculas de  $\text{F}_2$  es menor que para un par de moléculas de  $\text{I}_2$ , explique por qué a temperatura ambiente el yodo es sólido y el flúor es gas.

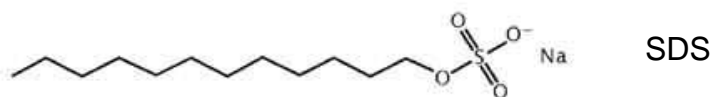
**Rta:** c)  $\delta_{\text{gas}} = 0,01 \text{ g/cm}^3$ ;  $\delta_{\text{sólido}} = 4,93 \text{ g/cm}^3$

### 3.2.2 Interacciones intermoleculares

#### Problema 2 (Para resolver de forma autónoma)

Indique qué tipos de interacciones intermoleculares se encuentran presentes en cada uno de los siguientes sistemas. Considere para el análisis la estructura de las especies químicas involucradas:

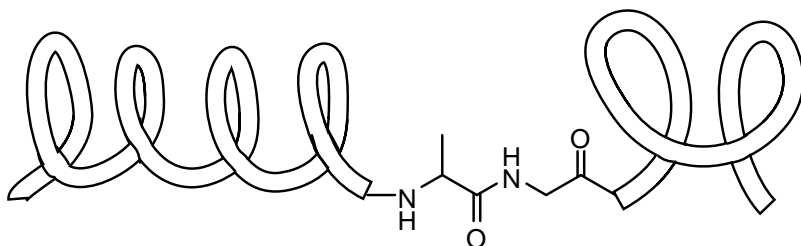
- $\text{H}_{2(\text{g})}$
- $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- $\text{KCl}_{(\text{s})}$
- Solución de  $\text{KCl}_{(\text{ac})}$
- $\text{HCl}_{(\text{g})}$
- Solución de glucosa<sub>(ac)</sub>
- Butano<sub>(l)</sub>
- Solución de butano<sub>(ac)</sub>
- Solución acuosa de dodecil sulfato de sodio (SDS) que contiene micelas.



**Problema 3 (Desafíos Adicionales)**

a) Los compuestos de la lista siguiente presentan al menos un átomo de hidrógeno en su estructura. Analice en cuáles de los casos listados pueden existir interacciones de tipo puente hidrógeno. En los casos afirmativos, especifique entre qué moléculas o grupos se establece la interacción:

- i)  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- ii)  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- iii)  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$
- iv)  $\text{H}_2_{(g)}$
- v)  $\text{HF}_{(ac)}$
- vi)  $\text{HF}_{(g)}$
- vii)  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$
- viii)  $\text{CH}_4_{(g)}$
- ix)



- b) ¿Qué información experimental podría utilizar para validar su conclusión?
- c) ¿En qué difieren los casos i), ii) y iii)?

**3.2.3 Interpretación de propiedades macroscópicas en términos de interacciones intermoleculares****Problema 4 (Para resolver de forma autónoma)**

a) Busque, en libros o en sitios confiables de la web, los datos experimentales de las temperaturas de ebullición normal de los compuestos que figuran en la tabla siguiente. ¿Hay alguna relación entre estas temperaturas y la masa molar de estos compuestos? ¿Y con la polarizabilidad? Fundamente la tendencia hallada.

Sustancia	Polarizabilidad ( $\text{\AA}^3$ )
He	0,20
Ar	1,62
$\text{CH}_4$ (metano)	2,60
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ (butano)	8,20

b) La polarizabilidad del agua es  $1,48 \text{ \AA}^3$ . Si sólo posee este dato, ¿dónde ubicaría al agua en la lista anterior? Compare con los valores experimentales y discuta si la polarizabilidad puede emplearse como único criterio para predecir valores relativos de temperaturas de ebullición.

Link Video Explicación:

<https://drive.google.com/file/d/16y0JtyWJ1rpyTI7v9f55WEaD30S5oKwZ/view?usp=sharing>

### Problema 5 (Para resolver de forma autónoma)

Todos los halógenos forman moléculas diatómicas con el hidrógeno. La siguiente tabla muestra las temperaturas de ebullición normal de los compuestos resultantes:

	HF	HCl	HBr	HI
Temperatura de ebullición (°C)	19,5	-84,2	-67,1	-35,1

- Grafique la temperatura de ebullición en función del periodo al cual pertenece el halógeno e indique si existe alguna tendencia.
- Explique dicha tendencia y justifique las excepciones, si las hubiera.

Link Video Explicación:

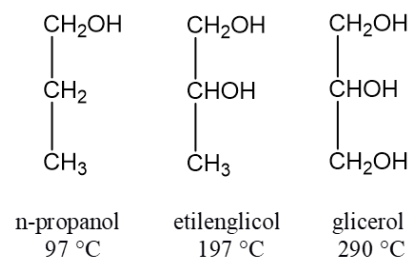
<https://drive.google.com/file/d/1LxKaYGYNIwYXEiLr8fiqROOjBxv1ShdW/view?usp=sharing>

### Problema 6 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- Prediga, para c/u de los siguientes pares, cuál de los dos gases presentará –a la misma presión- una temperatura de licuefacción menor. Fundamente su respuesta.
  - Ne, Ar.
  - H<sub>2</sub>, HF.

Busque los datos en tablas y verifique si su predicción fue correcta o no.

b) La figura de la derecha muestra la estructura de tres alcoholes que son líquidos a temperatura ambiente. Indique qué interacciones intermoleculares están presentes en estos compuestos, analice hasta donde le sea posible cómo varía la intensidad relativa de c/u de ellas a lo largo de la serie, e intente predecir la tendencia en los puntos de ebullición normales. Si logró predecir una tendencia, compárela con la que surge de los datos experimentales (también consignados en la figura); si no, interprete los datos en base al análisis de las interacciones.



- Ordene los compuestos de c/u de los siguientes grupos en orden creciente de presión de vapor (si no dispone de esos datos, infiera el orden a partir de valores experimentales de p. eb.). Explique el origen físico de la tendencia en cada grupo, analizando el conjunto de interacciones intermoleculares presentes en cada caso:
  - CHCl<sub>3</sub> (cloroformo), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (cloruro de metileno), CH<sub>3</sub>Cl (clorometano), CCl<sub>4</sub> (tetracloruro de carbono).
  - H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH (metanol), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (etanol).



### Problema 7 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

La siguiente tabla contiene información energética para diversos procesos que involucran sustancias sólidas:

Sustancia	$U_{\text{ret}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{subl}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
CaO	-3021	
LiF	-1017	
C (diamante)		715
Ag		263
H <sub>2</sub> O		46,4
CH <sub>4</sub>		10,5

- Indique en cada caso de qué tipo de sólido se trata (iónico, covalente extendido, molecular, etc.), especificando cuáles son las unidades discretas que lo constituyen y qué tipo de interacciones se establecen predominantemente entre ellas.
- ¿Por qué indicamos las energías reticulares con signo negativo, mientras que las de sublimación tienen valor positivo?
- Analice comparativamente el valor absoluto de las energías tabuladas en base al tipo de interacciones discutidas en el ítem a). ¿A qué proceso corresponde cada una de ellas? ¿Puede establecer alguna regla general?

### 3.2.4 Modelos de gases reales

### Problema 8 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Sustancia	$a$ (L <sup>2</sup> bar mol <sup>-2</sup> )	$b$ (L mol <sup>-1</sup> )
He	0,0346	0,0237
N <sub>2</sub>	1,408	0,0391
CH <sub>3</sub> OH	9,649	0,0670

- Empleando los datos de la tabla, calcule el factor de compresibilidad  $\left(z = \frac{P\bar{V}}{RT}\right)$  a 350 K para Helio, Nitrógeno y Metanol (considere un mol de gas confinado en un recipiente de 1 L):
  - Empleando el modelo de gases ideales.
  - Empleando el modelo de Van der Waals.
- ¿Qué se puede concluir respecto de la aplicabilidad del modelo de gases ideales a los distintos compuestos? Interprete en base a propiedades moleculares.

**Rta:** a) i)  $Z = 1$  para los 3 gases; ii)  $Z_{\text{He}} = 1,023$ ;  $Z_{\text{N}_2} = 0,992$ ;  $Z_{\text{MeOH}} = 0,756$

**Problema 9 (Desafíos Adicionales)**

Considere un gas que cumple la siguiente ecuación de estado:

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} \quad a = 2,1 \text{ atm mol}^{-2} \text{ L}^2$$

a) Calcule la presión que ejercen 0,4 moles y 4 moles de este gas a 310 K, confinados en un recipiente de 10 L:

i) Utilizando la ecuación anterior

ii) Utilizando el modelo del gas ideal

b) Confeccione una tabla y compare los resultados correspondientes a las cuatro situaciones y explique las diferencias observadas.

c) La desviación del comportamiento ideal, ¿se debe a interacciones atractivas o repulsivas? Justifique brevemente.

**Rta:** a) i) 0,4 moles:  $p = 1,013 \text{ atm}$ ; 4 moles:  $p = 9,832 \text{ atm}$ ; ii) 0,4 moles:  $p = 1,017 \text{ atm}$ ; 4 moles:  $p = 10,168 \text{ atm}$

**Problema 10 (Desafío adicional)**

Se tienen tres cilindros idénticos de 75 L a 273 K con 20 moles gas cada uno. Uno de ellos contiene He, otro Ar y el tercero SO<sub>2</sub>. Se midió la presión en cada cilindro, obteniéndose los siguientes resultados:

Cilindro	Presión (atm)
A	5,96
B	5,88
C	5,49

a) Indique cuál sería la presión en cada cilindro si los gases se comportaran idealmente.

b) Decida qué gas contiene cada uno de los cilindros. Justifique en base a la estructura molecular y a las interacciones presentes en cada gas.

c) Indique la tendencia que seguirán los parámetros  $a$  y  $b$  de Van der Waals para estos tres gases. Indique cuál de ellos sería más relevante considerar en las condiciones de este problema; justifique.

d) ¿Qué variable podría modificarse si se quisieran igualar las presiones en los tres recipientes? ¿De qué manera lo haría?

**Rta:** a) 5,97 atm b) A = He; B = Ar; C = SO<sub>2</sub>

Link Video Explicación:

[https://drive.google.com/file/d/11dv\\_ZKtD6H2wFD0UJhAYGcQ3A9wwfqY0/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/11dv_ZKtD6H2wFD0UJhAYGcQ3A9wwfqY0/view?usp=sharing)

### Problema 11 (Para resolver de forma autónoma)

Se coloca un mol de butano en un recipiente de 22,4 L a 273 K, midiéndose una presión de 0,9701 atm.

a) ¿Se comporta idealmente el butano en estas condiciones? Justifique su respuesta.

Se comprime el gas hasta que condensa y se determina que el volumen del líquido es 0,123 dm<sup>3</sup>.

b) Con estos experimentos, ¿podría determinar los parámetros de Van der Waals? Fundamente su respuesta.

c) ¿Cuál será la presión de un mol de butano cuando el gas se comprima hasta un volumen de 3 L?

d) ¿Qué presión es necesario aplicar para alcanzar un volumen de 0,3 L? Discuta el resultado obtenido.

**Rta:** b)  $a = 17,5 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}^2$ ;  $b = 0,123 \text{ dm}^3/\text{mol}$  c) 5,84 atm d) -68 atm (¡no tiene sentido esta presión negativa!)

### Problema 12 (Desafíos Adicionales)

a) Calcule la presión ejercida por 2,5 moles de CH<sub>4</sub> a 273 K contenidos en un recipiente de 439 cm<sup>3</sup>,

i) Empleando la ecuación de gases ideales.

ii) Empleando la ecuación de Van der Waals ( $a = 2,253 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$ ;  $b = 0,04278 \text{ L mol}^{-1}$ ).

b) Sabiendo que la presión medida experimentalmente en estas condiciones es 100 bar, comente los resultados obtenidos.

c) Repita el cálculo para el caso de tener la misma cantidad de gas a 0 °C pero en un volumen de 40 L. Discuta los resultados obtenidos en base a la desviación de la idealidad.

**Rta:** a) i)  $p = 127,5 \text{ atm}$ ; ii)  $p = 95,49 \text{ atm}$  c) i)  $p = 1,40 \text{ atm}$ ; ii)  $p = 1,39 \text{ atm}$

### Problema 13 (Para resolver de forma autónoma)

La tabla siguiente presenta las fórmulas de Lewis, las temperaturas de ebullición normales ( $T_{\text{eb}}$ , medidas a 1 bar), las presiones de vapor ( $p_v$  medidas a 25°C) y los parámetros de Van der Waals de 3 sustancias:

Sustancia	Fórmula de Lewis	$T_{eb}$ (°C)	$p_v$ (bar)	$a$ (atmL <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	$b$ (L/mol)
Etano	$  \begin{array}{c}  H & H \\    &   \\  H-C & -C-H \\    &   \\  H & H  \end{array}  $	- 89	42	5,49	0,0638
Clorometano	$  \begin{array}{c}  H \\    \\  H-C-\ddot{Cl}: \\    \\  H  \end{array}  $	- 24	5	7,47	0,0648
Metanol	$  \begin{array}{c}  H \\    \\  H-C-\ddot{O}H \\    \\  H  \end{array}  $	65	0,2	9,52	0,0670

- Describa las tendencias en los puntos de ebullición y en las presiones de vapor a lo largo de esta serie, e interprételas en términos de las interacciones intermoleculares presentes en cada caso.
- Calcule la presión que debería presentar un mol de gas ideal a 80°C en un recipiente de 5 L; compare este valor con las presiones esperadas en base a la ecuación de Van der Waals para 1 mol de etano y para 1 mol de metanol a 80°C en un recipiente de 5 L. ¿Existen diferencias significativas? ¿Cuál es su origen?

### 3.2.5 Modelo de sólidos iónicos

#### Problema 14 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- Considerando la siguiente tabla de energías reticulares experimentales, expresadas en kJ mol<sup>-1</sup>, justifique cualitativamente las diferencias observadas entre los valores de las energías para los cuatro sólidos:

Compuesto	estructura	$U_0 \text{ exp/ kJmol}^{-1}$
LiF <sub>(s)</sub>	Tipo NaCl	-1036
LiI <sub>(s)</sub>	Tipo NaCl	-757
AgI <sub>(s)</sub>	wurtzita	-889
BeO <sub>(s)</sub>	wurtzita	-4443

- Utilizando los datos de tablas que considere necesarios, calcule sus energías reticulares según el modelo de Born-Landé.

c) Calcule para cada sólido la diferencia porcentual entre el valor experimental y el resultado de los cálculos empleando el modelo de Born-Landé. Justifique las diferencias observadas. Considere que el valor de  $n$  adecuado para el modelo es LiF ( $n=7$ ), Lil ( $n=8$ ); AgI ( $n=10$ ); BeO ( $n=6$ ).

**Rta:** b) LiF  $U_0 = -1032$  kJ/mol; Lil  $U_0 = -729$  kJ/mol; AgI  $U_0 = -648$  kJ/mol ; BeO  $U_0 = -4133$  kJ/mol. Nota: Estos valores dependen del valor de  $R_0$  que se haya considerado.

Link Video Explicación:

<https://drive.google.com/file/d/1cr2EbdwNs6et7edXWWAKzdYUrcKMhb0X/view?usp=sharing>

### Problema 15 (Desafíos Adicionales)

Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique.

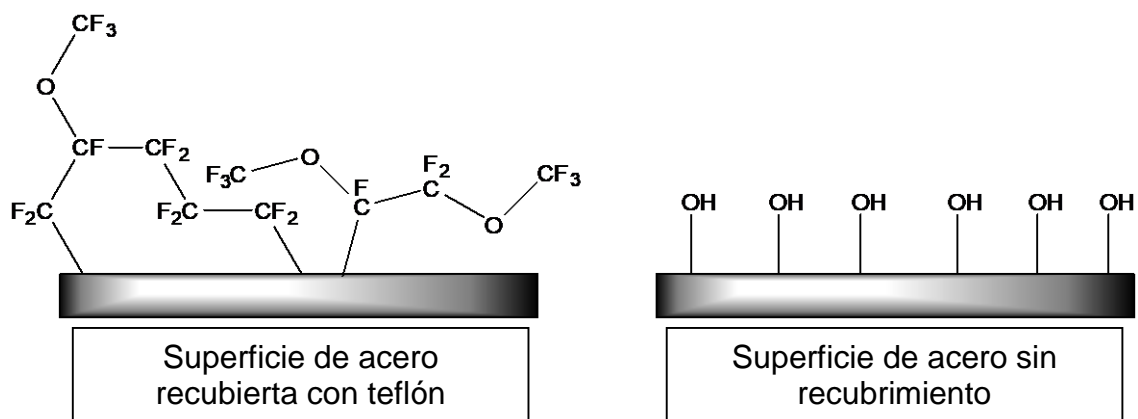
- i) El  $I_2$  es sólido en condiciones ambientes porque presenta una unión covalente muy fuerte I-I
- ii) El modelo de Born-Landé no describe bien al sólido iónico NaI porque el ioduro es muy polarizable.
- iii) La energía reticular de KCl debe ser similar a la de CaS.

### 3.2.6 Sistemas más complejos

### Problema 16 (Desafíos Adicionales)

Si se coloca una gota de agua sobre una chapa de acero o sobre una de acero recubierta con teflón y se inclina la chapa, la gota se desliza por gravedad. El deslizamiento de la gota es diferente para cada chapa.

Considerando que en una primera aproximación podemos considerar que el teflón ofrece una superficie terminada en átomos de F y el acero ofrece una terminada en grupos hidroxilo (-OH), describa qué tipo de interacciones intermoleculares espera entre el agua y la superficie en cada caso y cómo se refleja esto en el movimiento de la gota sobre la superficie.



### 3.3 TRABAJO PRÁCTICO DE LABORATORIO: Interacciones Intermoleculares

#### 3.3.1 OBJETIVOS

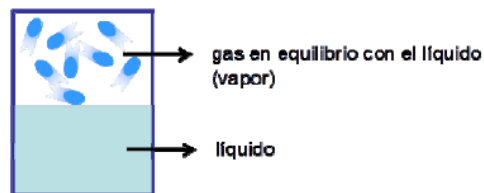
Determinar las temperaturas de ebullición de diferentes líquidos e interpretar los resultados en base al análisis de las interacciones intermoleculares presentes.

#### 3.3.2 INTRODUCCIÓN

Las limitaciones del modelo de los gases ideales no permiten explicar fenómenos como la condensación, el pasaje de gas a líquido o a sólido. Para explicar estos fenómenos deben tenerse en cuenta las interacciones intermoleculares, el tamaño y la geometría de las moléculas.

El análisis de las interacciones intermoleculares nos permite describir muchos sistemas, más allá de los gases, para los cuales se cuenta con modelos cuantitativos sencillos. El balance entre la energía cinética (temperatura, recordar que la energía cinética promedio por molécula es  $3/2 kT$ ) y la energía potencial de interacción (que varía con la distancia entre las moléculas), se manifiesta en propiedades macroscópicas que nos permiten comparar las interacciones entre diferentes moléculas. La presión de vapor de un líquido a una dada temperatura o su temperatura de ebullición a una dada presión en un sistema cerrado son ejemplos de ello.

La presión de vapor es interpretada en términos del escape de las moléculas del líquido a la fase vapor. Para que las moléculas escapen del líquido deben vencerse las interacciones intermoleculares entre ellas, lo cual requiere energía, por lo tanto, cuanto mayor es la intensidad de las interacciones intermoleculares mayor es la energía necesaria para que las moléculas escapen. A una dada temperatura, las moléculas pasan a la fase vapor, donde están mucho más distantes entre sí debido a su menor densidad y por lo tanto interactúan menos en promedio. Este pasaje se produce hasta un determinado valor de densidad (cantidad de moléculas en un dado volumen), a partir del cual la mayor densidad establece un equilibrio de ida y vuelta (pasan tantas moléculas a la fase vapor como las que condensan a la fase líquida), este valor de densidad es propio de cada sustancia.



En este punto, que llamaremos de equilibrio entre el líquido y el vapor, la presión medida es la *presión de vapor* del líquido. Al aumentar la temperatura, la mayor energía cinética de las moléculas en el líquido resulta en una mayor tendencia de las mismas a escapar y pasar al vapor, aumentando así el valor de la *presión de vapor*. Cuando la presión de vapor del líquido iguala a la presión externa que se ejerce sobre el sistema, la temperatura a la cual se establece el equilibrio se denomina temperatura o punto de ebullición. Si la presión externa es 1 bar, hablamos de temperatura de ebullición normal.



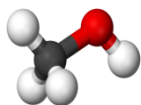
Cuanta mayor tendencia presenten las moléculas de un líquido a pasar a la fase vapor, tanto menor será su temperatura de ebullición; diremos entonces que el líquido es más volátil.

En este trabajo práctico se determinarán las temperaturas de ebullición (también llamadas “puntos de ebullición”) de varios líquidos a presión atmosférica, para luego relacionar los valores obtenidos con las interacciones intermoleculares entre las moléculas que los componen. En este punto es importante recalcar que predecir el punto de ebullición de una sustancia usando modelos sencillos no es posible siendo necesaria la determinación experimental. Sin embargo, una vez establecidas las tendencias experimentales, y racionalizadas en términos apropiados (interacciones intermoleculares, en este caso), es posible formular predicciones comparativas cualitativas.

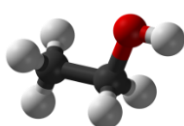
En este TP utilizaremos líquidos no iónicos; cada comisión de trabajo medirá alguna de las dos series de compuestos que se describe a continuación:

#### **Serie A: Alcoholes con diferente cadena hidrocarbonada**

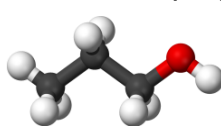
Metanol



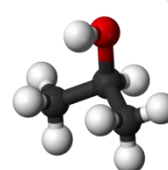
etanol



1-propanol

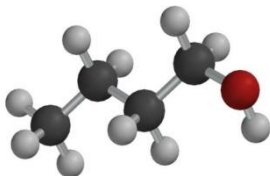


2-propanol



#### **Serie B: Alcoholes con diferente geometría molecular**

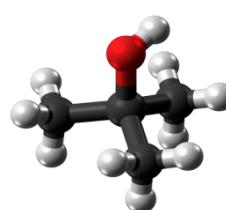
1-butanol



2-butanol



ter-butanol



### **3.3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Se determinará la temperatura de ebullición a presión atmosférica de diferentes sustancias mediante el método de ebullición directa y el método del capilar invertido o Método de Siwoloboff<sup>[1][2]</sup> realizándose una comparación entre ambos.



**NO ENCENDER MECHEROS DURANTE LA MEDICIÓN PUES SE  
TRABAJARÁ CON LÍQUIDOS INFLAMABLES**

### 3.3.3.1 Materiales:

Placa calefactora  
Barra magnética  
Banda elástica  
Tubos capilares  
Termómetro (del cajón  $\Delta t \pm 1^{\circ}\text{C}$ )  
Tubos de hemólisis  
Vaso de precipitado de 50 o 100 mL  
Aceite de cocina

**Serie A de alcoholes:** Metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol

**Serie B de alcoholes:** 1-butanol, 2-butanol y ter-butanol

### 3.3.3.2A Preparación de los capilares

El procedimiento incluye esencialmente dos etapas: cortar el capilar a la medida adecuada, y cerrar uno de los extremos. Para ello:

- 1) Realizar una pequeña marca con una lima triangular a mitad del capilar a fin de obtener dos partes de aproximadamente igual longitud.
- 2) Tomar el capilar con ambas manos posicionando los dedos pulgares en el centro del mismo, uno a cada lado de la marca realizada en 1), y ejercer presión con los otros dedos en sentido opuesto a los pulgares a fin de partir el capilar en dos.
- 3) Repetir los pasos 1) y 2) hasta obtener tantos medios capilares como líquidos a medir.
- 4) **Lejos de cualquier líquido inflamable**, encender un mechero y colocar a la llama la punta del capilar a cerrar sosteniendo el mismo por una pinza de madera durante aprox. 10 segundos (la llama cambiará de color azul a amarillo anaranjado, ¿por qué?). Retirar de la llama y dejar enfriar. Si está bien cerrado debería observarse una forma de gota de vidrio en el extremo del capilar (consulte a sus docentes si tiene dudas).

### 3.3.3.2B Determinación de puntos de ebullición de diferentes líquidos

- 1) Colocar aproximadamente 0,5 mL del líquido a medir dentro de un tubo de hemólisis e introducir dentro del tubo un capilar pequeño, con el extremo cerrado hacia arriba.
- 2) Sujetar el tubo de hemólisis al termómetro mediante una banda elástica, de forma que el bulbo quede a igual altura que el líquido a medir (Figura 1).
- 3) Sumergir el tubo en un vaso de precipitado de 50 mL, que contenga aceite de cocina y una barra magnética. Sujetar el tubo con una agarradera chica a un pie universal de modo que el baño de aceite no toque la banda elástica, pero cubra el tubo capilar, y que el tubo no toque la barra magnética (Figura 2). Sujetar también el vaso con una agarradera grande al pie universal.
- 4) Comenzar a calentar suavemente el sistema girando gradualmente la perilla de la placa calefactora. A medida que la temperatura aumenta habrá un lento escape de burbujas de aire del extremo del tubo capilar.
- 5) Al alcanzar el punto de ebullición del líquido, se observa una rápida y continua corriente de burbujas que salen de la boca del tubo capilar.
- 6) En ese momento suspender el calentamiento (de ser necesario puede retirarse la placa calefactora) para que la velocidad a la cual salen las burbujas disminuya.
- 7) Finalmente, cuando aparecen las últimas burbujas, y se presenta una tendencia a ser aspirado el líquido dentro del capilar leer la temperatura en el termómetro,  $T \pm \Delta T$ .
- 8) Repetir los pasos 1) a 7) para cada líquido asignado **por duplicado** y completar la Tabla 1.
- 9) En una puesta general en el pizarrón, se discutirán los resultados de todas las comisiones e interpretarán en función de las interacciones intermoleculares de todos los compuestos.

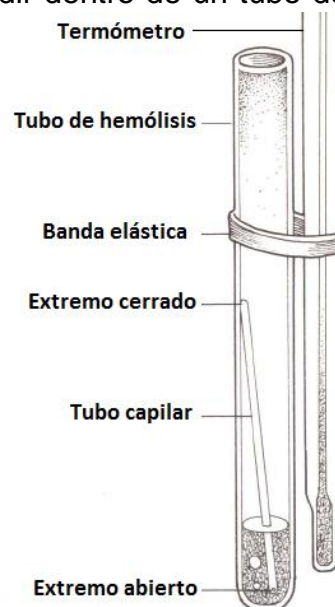


Figura 1: Arreglo experimental para la determinación de la temperatura de ebullición (Método de Siwoloboff)

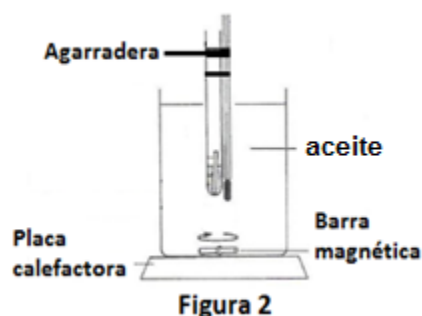


Figura 2

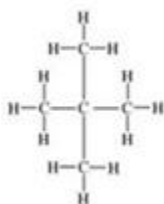
- 10) Repetir los pasos 1) a 7) para el líquido de menor punto de ebullición utilizado, pero sin colocar el capilar dentro del tubo de hemólisis. Anotar la temperatura a la cual se observa la formación de burbujas en el líquido, esto será considerado el punto de ebullición medido mediante el método directo para futuras comparaciones.

Sustancia	Fórmula	Fórmula estructural	Método	Pto de Ebullición ( $T \pm \Delta T$ °C)	Fuerzas intermoleculares presentes y tendencia en la magnitud de c/u

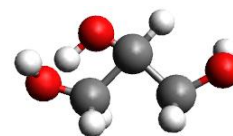
$P_{atm} =$  \_\_\_\_\_ *mmHg*

### 3.3.4 PREGUNTAS PARA AFIANZAR LOS CONCEPTOS DE LA UNIDAD (se sugiere discutir las en grupo)

1. ¿Qué errores sistemáticos puede encontrar en la determinación del punto de ebullición y cuán precisa es la determinación?
2. ¿Por qué es necesario tomar la temperatura de ebullición cuando las burbujas presentan cierta tendencia a querer entrar al capilar y no se toma cuando se genera una corriente vigorosa de ellas?
3. ¿Es posible que un líquido que sólo presenta interacciones dispersivas de London presente mayor punto de ebullición que otro líquido que presenta interacciones de dipolo-dipolo permanente, incluyendo las de puente hidrógeno? ¿Qué ejemplo puede mencionar?
4. El pentano ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ) y el 1-butanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) tienen el mismo número de electrones, así como geometrías y estructuras moleculares muy parecidas, pero sus temperaturas de ebullición normales son muy diferentes. Explique este hecho en base a las interacciones moleculares.
5. La corrección para presiones menores a 760 mmHg puede realizarse en forma aproximada utilizando los *nomogramas de presión para diferentes grupos de sustancias*. Estos diagramas bidimensionales permiten el cómputo gráfico de la  $T_{\text{eb}}$  a partir de las presiones, y viceversa. Si el punto de ebullición de un líquido es  $250^\circ\text{C}$  a 20 mmHg. ¿Cuál es su punto de ebullición normal? (Utilice el nomograma simplificado de la página siguiente).  
Puede realizar el cálculo de manera interactiva en:  
<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomograph.html>.
6. ¿Cómo se explica el hecho de que teniendo la misma fórmula molecular, el mismo número de electrones y el mismo tipo de enlaces, el neopentano ( $p.\text{eb}_N = 9,5^\circ\text{C}$ ) sea un gas y el pentano ( $p.\text{eb}_N = 36,1^\circ\text{C}$ ) sea un líquido a temperatura ambiente?

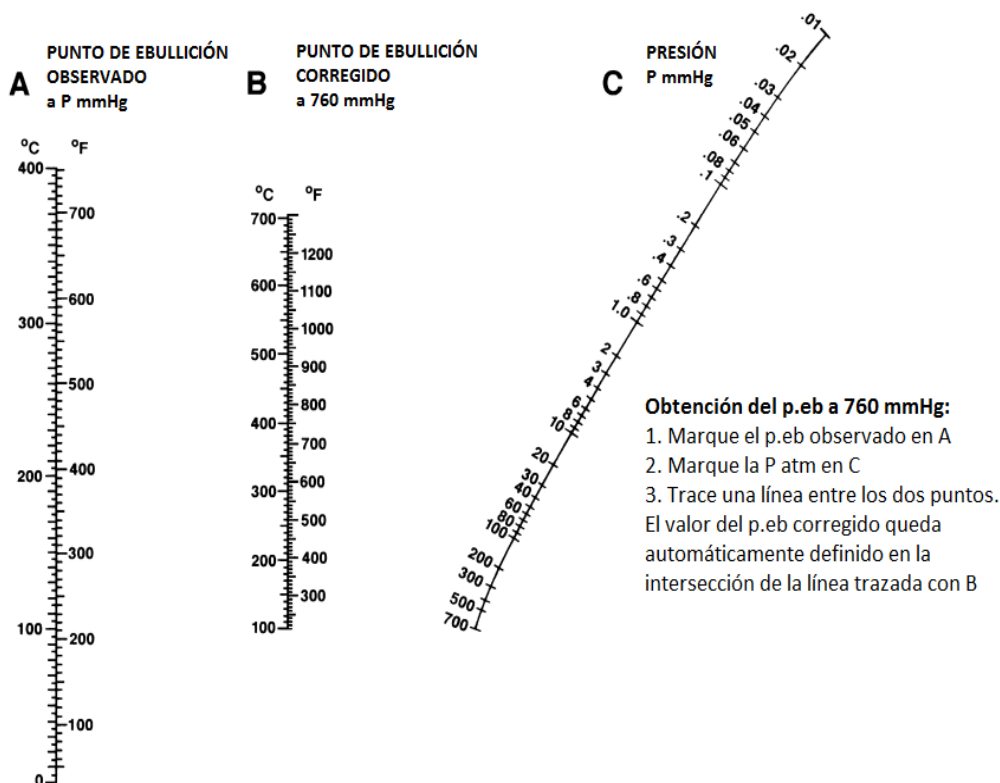


7. ¿Cómo espera que sea el punto de ebullición de la glicerina,  $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$ , (que se podría utilizar en el baño calefactor en lugar del aceite de cocina) respecto al del propanol?



8. ¿Qué significa que un líquido sea más o menos volátil?

**NOMOGRAMA DE PRESIÓN TEMPERATURA**



**REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Siwoloboff, Berichte der deutschenchemischenGesellschaft, Vol. 19, issue 1, p. 795–796, 1886.
- [2] Quim. Nova, Vol. 37, No. 5, 915-918, 2014. Resgatando Um Método Eficiente Para Determinação Do Ponto De Ebulição De Substâncias Orgânicas: Percolador Versus Siwoloboff.
- [3] Vapor Pressure–Temperature Nomographs. [S. B. Lippincott](#), [M. M. Lyman](#) *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 38 (3), pp 320–323.

Libros de química general:

Petrucci, Ralph H., et al. General Chemistry: *Principles and Modern Applications*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2007.

Housecroft, Catherine E., and Alan G. Sharpe. "Chapter 6: Structures and Energetics of Metallic and Ionic Solids." *Inorganic Chemistry*. Harlow et al: Prentice Hall, 2008. 173-74. Print.

## Modelo de INFORMES del Trabajo Práctico de la UNIDAD 3

### INTERACCIONES INTERMOLECULARES: Determinación de puntos de ebullición de diferentes líquidos ( $P=P_{atm}$ )

**Objetivos:** (enúncielos con sus palabras)

.....

.....

.....

#### Parte experimental

1. Describa brevemente los métodos empleados para la obtención de los puntos de ebullición:

.....

.....

.....

.....

.....

2. Complete la Tabla 1 para la serie de líquidos medidos por su grupo.

**Tabla 1:**

Sustancia	Fórmula	Fórmula estructural	Método	Pto de Ebullición ( $t \pm \Delta t$ °C)	Fzs intermoleculares presentes y tendencia en la magnitud de c/u



## Discusión

1) Evalúe las interacciones intermoleculares presentes en cada líquido de la serie que Ud. midió, y analice la tendencia de las mismas a lo largo de la serie:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2) Ordene los líquidos de la serie medida por su Comisión por puntos de ebullición creciente. Discuta los resultados en función de las tendencias en la magnitud de las interacciones intermoleculares presentes en cada uno

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3) Transcriba a la Tabla 2 los datos de los p. eb, medidos por el método de Siwoloboff por las comisiones que trabajaron con la otra serie de compuestos.

Sustancia	Fórmula	Fórmula estructural	Método	Pto de Ebullición ( $t \pm \Delta t$ °C)	Fzs intermoleculares presentes y tendencia en la magnitud de c/u

4) Analice la tendencia hallada en los p. eb. de esta serie en términos de las tendencias en las interacciones intermoleculares presentes.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

5) Discuta las diferencias observadas en la determinación del punto de ebullición realizadas por métodos diferentes, compare con valores tabulados y analice cuál considera más apropiado.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

### Conclusiones generales

(En base los experimentos realizados, evalúe de qué factores moleculares depende la temperatura de ebullición de los líquidos, analice cómo pueden variar a lo largo de una serie definida, explicitando cómo influye c/u de los factores mencionados, discuta qué método es el más efectivo para medir el punto de ebullición de una sustancia y qué error se comete al utilizar otro método, formule los comentarios generales que considere pertinentes a modo de conclusiones generales)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....