

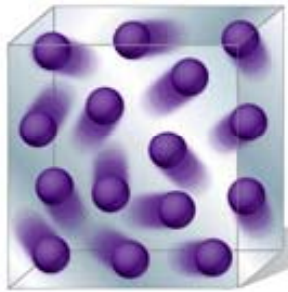
## Tema 2

# FUERZAS INTERMOLECULARES

- Fuerzas intermoleculares
- Estados de agregación de la materia
- Gases
  - *Gases ideales y reales*
- Líquidos
  - *Tensión superficial, viscosidad, presión de vapor*
- Sólidos
  - *Sólidos covalentes, iónicos, moleculares y metálicos*
- Diagramas de fase

# Fuerzas intermoleculares: *definición*

- Las **fuerzas intermoleculares** son fuerzas de atracción entre las moléculas. Son las responsables del estado físico en el que se presentan las distintas sustancias.



*gas*



*líquido*



*sólido*

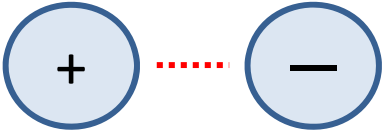

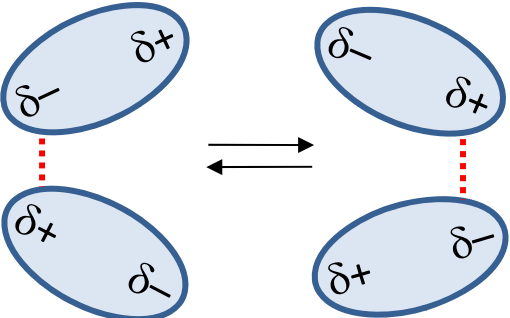
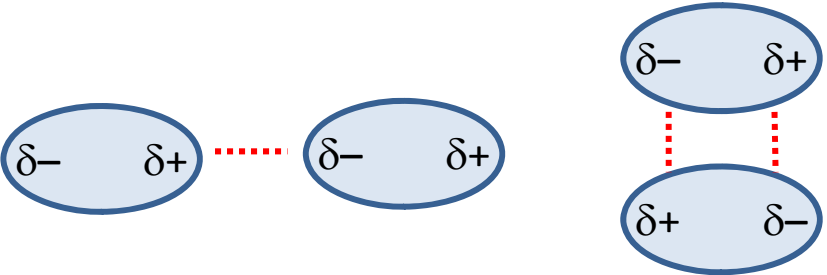
- Las fuerzas intermoleculares determinan algunas propiedades macromoleculares como los puntos de fusión y ebullición, viscosidad, etc.

# Fuerzas intermoleculares: *clasificación*

## ■ TIPOS DE FUERZAS INTERMOLECULARES:

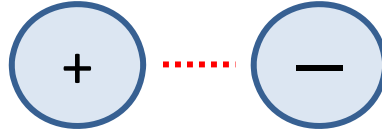
- *Fuerzas ion-ion*
- *Fuerzas ión-dipolo*
- *Fuerzas de Van del Waals:*
  - Fuerzas de dispersión o London
  - Fuerzas dipolo-dipolo
- *Enlaces de hidrógeno*

# Fuerzas intermoleculares: *clasificación*

<p><b>Ion-ion</b></p>										
<p><b>Ion-dipolo</b></p>										
<p><b>Dispersión de London</b></p>										
<p><b>Dipolo-dipolo</b></p>										
<p><b>Puentes de hidrógeno</b></p>	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>N-H...N</td> <td>O-H...N</td> <td>F-H...N</td> </tr> <tr> <td>N-H...O</td> <td>O-H...O</td> <td>F-H...O</td> </tr> <tr> <td>N-H...F</td> <td>O-H...F</td> <td>F-H...F</td> </tr> </tbody> </table>	N-H...N	O-H...N	F-H...N	N-H...O	O-H...O	F-H...O	N-H...F	O-H...F	F-H...F
N-H...N	O-H...N	F-H...N								
N-H...O	O-H...O	F-H...O								
N-H...F	O-H...F	F-H...F								

# Interacciones iónicas

- Es la atracción entre dos iones de distinta carga:



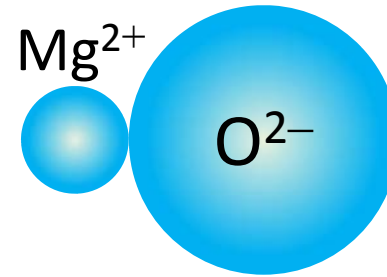
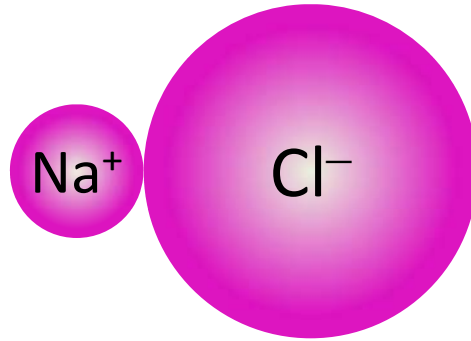
- Energía de interacción:

$$E \propto \frac{-|z_1 z_2|}{d} \quad \begin{cases} z \rightarrow \text{carga} \\ d \rightarrow \text{distancia} \end{cases}$$

*Mayor interacción:* mayor carga y/o menor radio

# Interacciones iónicas

## ■ Ejemplo:



**Radios:**

$$r(\text{Na}) = 99 \text{ pm}$$
$$r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$$

$$r(\text{Mg}^{2+}) = 72 \text{ pm}$$
$$r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$$

**Suma radios:**

$$280 \text{ pm}$$

$$212 \text{ pm}$$

**Cargas:**

$$z(\text{Na}) = 1$$
$$z(\text{Cl}^-) = -1$$

$$z(\text{Mg}^{2+}) = 2$$
$$z(\text{O}^{2-}) = -2$$

$$E \propto \frac{-|z_1 z_2|}{d} \rightarrow E(\text{MgO}) > E(\text{NaCl})$$

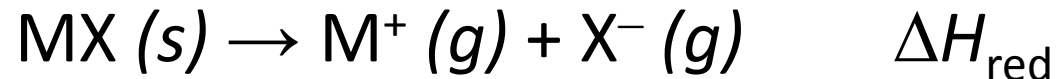
# Interacciones iónicas

Sustancia	$T_f$ (°C)
MgO	2800
CaO	2580
SrO	2430
BaO	1923

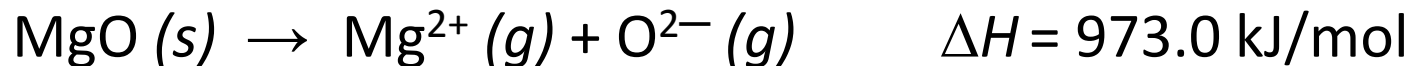
	$T_f$ (°C)			
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	993	804	755	651
K <sup>+</sup>	859	773	730	680
Rb <sup>+</sup>	795	715	682	642
Cs <sup>+</sup>	682	646	636	621

# Interacciones iónicas: *energía reticular*

- **Energía reticular o energía de red ( $\Delta H_{\text{red}}$ ):** energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto iónico en sus iones gaseosos.



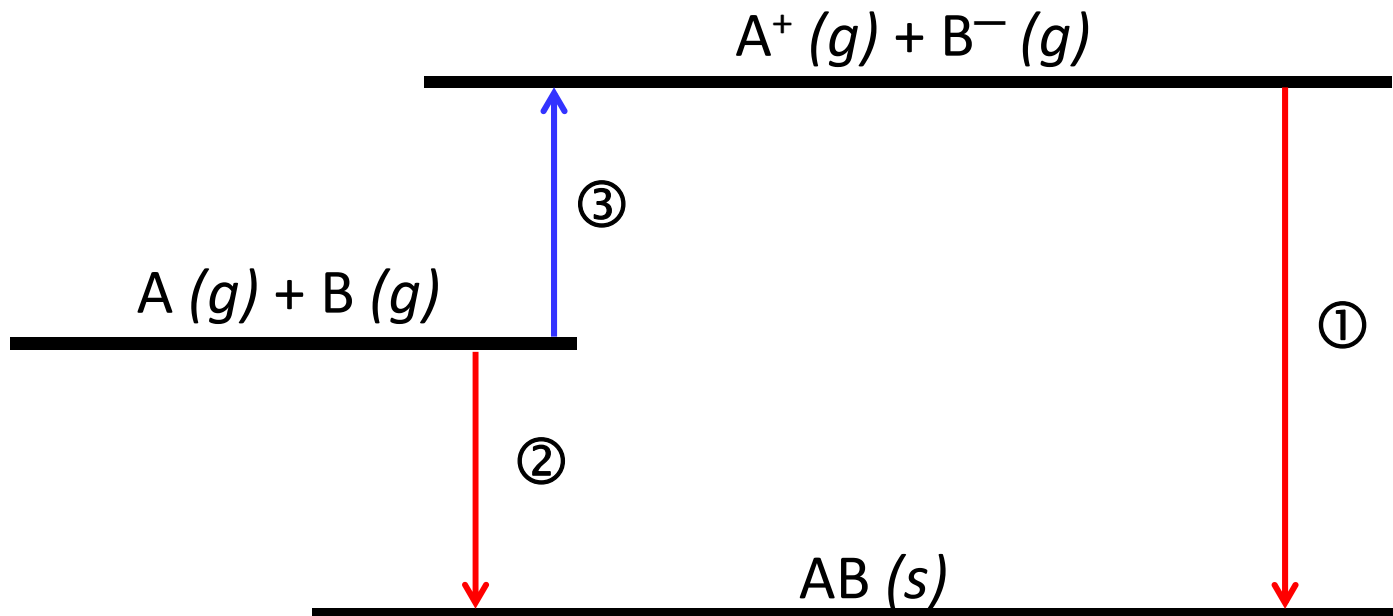
- *Ejemplos:*





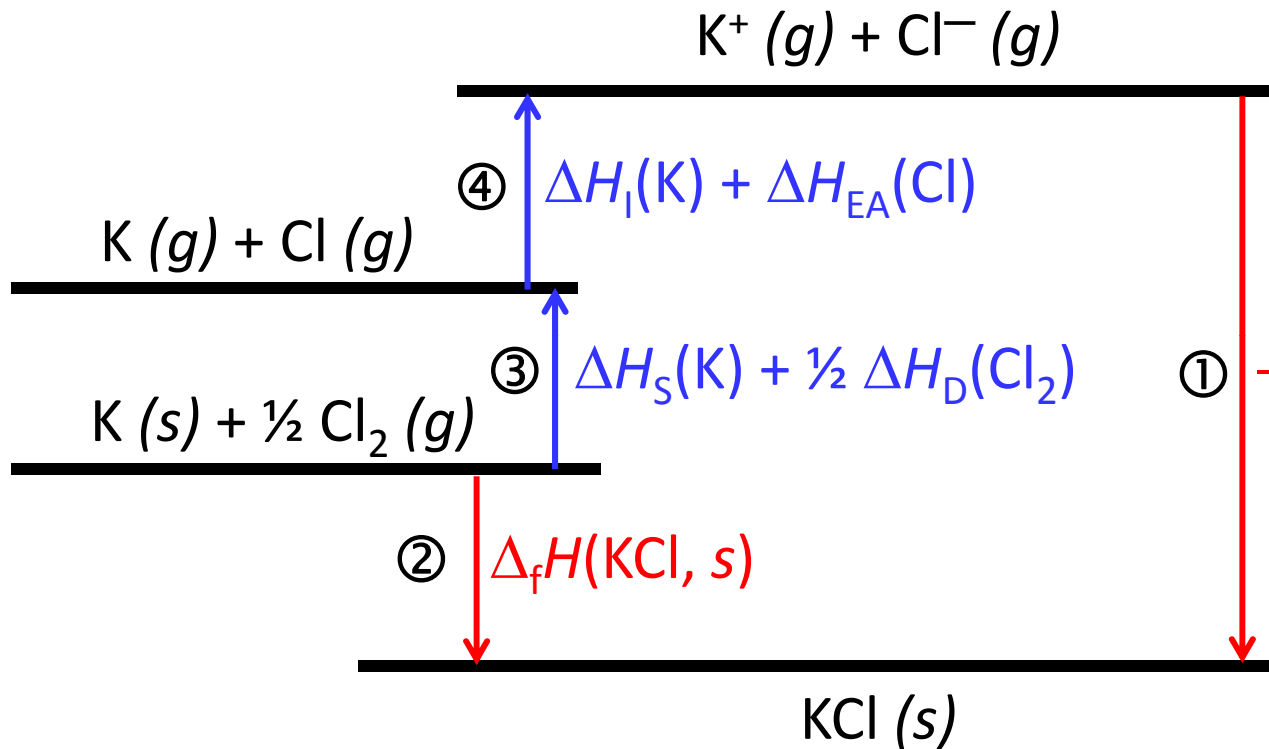
# Interacciones iónicas: *energía reticular*

- **Ciclo de Born-Fajans-Haber:** método para calcular indirectamente la energía de red, que consiste en diseñar una serie de secuencias de etapas en las se conozcan todas las variaciones de entalpía excepto la etapa en la que se forma la red del cristal a partir de los iones gaseosos.
- *Ejemplo:*



# Interacciones iónicas: *energía reticular*

## ■ Ejemplo: KCl



$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{KCl}, s) &= -437 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_S(\text{K}) &= 89 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_D(\text{Cl}_2) &= 244 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_I(\text{K}) &= 418 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{EA}}(\text{Cl}) &= -349 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{red}}(\text{KCl}, s) &= 717 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

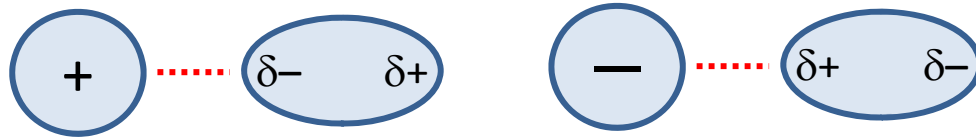
$$\textcircled{1} = -\textcircled{2} + \textcircled{3} + \textcircled{4}$$

$$-\Delta H_{\text{red}}(\text{KCl}, s) = -\Delta_f H(\text{KCl}, s) + \Delta H_S(\text{K}) + \frac{1}{2} \Delta H_D(\text{Cl}_2) + \Delta H_I(\text{K}) + \Delta H_{\text{EA}}(\text{Cl})$$

$$-717 = -(-437) + 89 + \frac{1}{2}(244) + 418 + (-349)$$

# Interacciones ion-dipolo

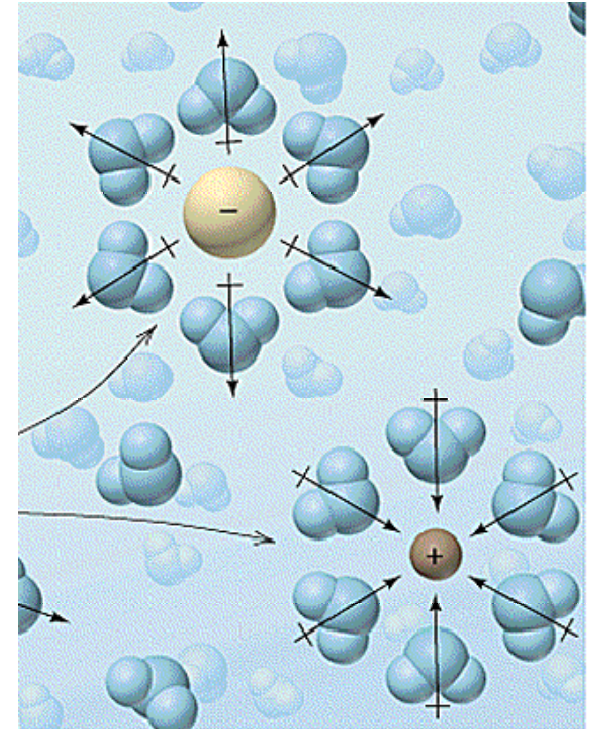
- Se producen entre un ión y una molécula polar o dipolo (molécula con momento dipolar permanente). Un ion atrae la carga parcial de un dipolo.



- Energía de interacción:

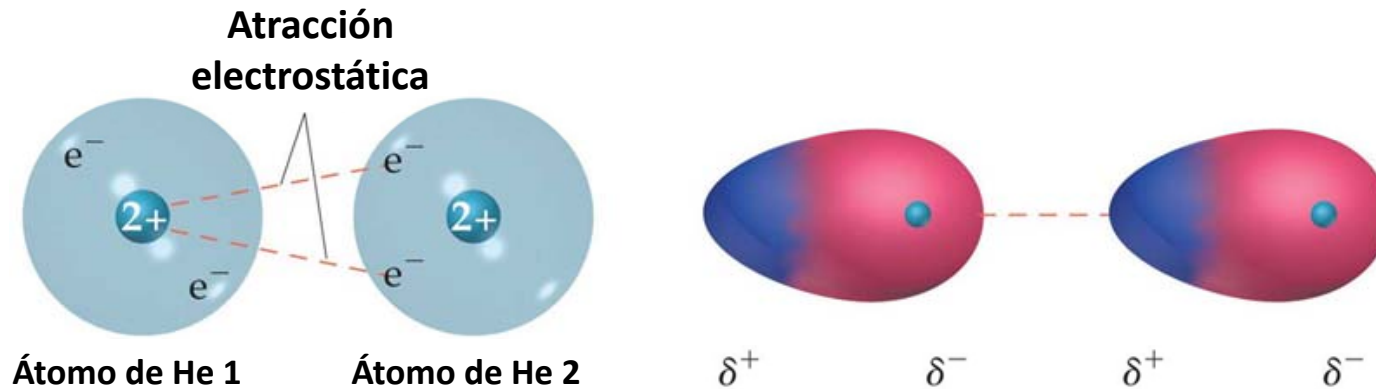
$$E \propto \frac{-|z\mu|}{d^2} \quad (\mu \rightarrow \text{momento dipolar})$$

- La hidratación de una sal en agua es un ejemplo de este tipo de interacción.

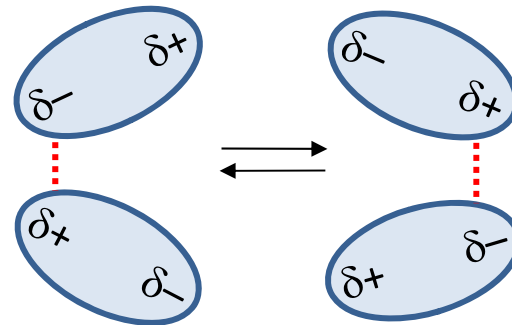


# Interacciones de dispersión o London

- Son debidas a la formación de dipolos instantáneos.



- Se dan entre dipolos instantáneos / dipolos inducidos



- Están presentes en todas las moléculas y son las únicas interacciones presentes en los gases nobles y en moléculas apolares.

# Interacciones de dispersión o London

- Dependen de la **polarizabilidad ( $\alpha$ )**: facilidad con que un átomo adquiere un momento dipolar inducido.

$$E \propto \frac{-|\alpha_A \alpha_B|}{d^6} \quad (\alpha \rightarrow \text{polarizabilidad})$$

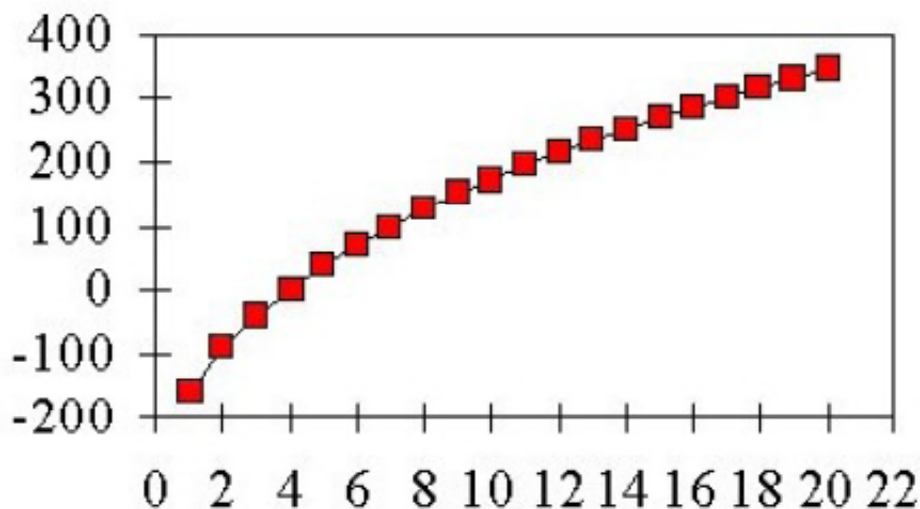
- En general, la polarizabilidad aumenta con el número de electrones y la masa molecular, y también depende de la geometría.

	$T_e$ (°C)
He	-269
Ne	-246
Ar	-186
Kr	-153
Xe	-108

	$T_e$ (°C)
F <sub>2</sub>	-188
Cl <sub>2</sub>	-34
Br <sub>2</sub>	59
I <sub>2</sub>	184

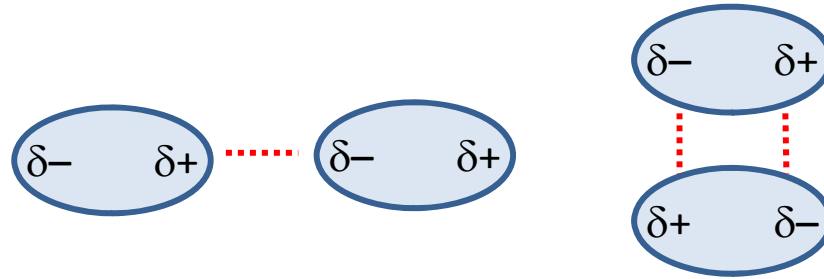
# Interacciones de dispersión o London

- *Ejemplo:* punto de ebullición de los alcanos ( $^{\circ}\text{C}$ ) en función del número de átomos de carbono.



# Interacciones dipolo – dipolo

- Se dan en sustancias polares (dipolos).



- Energía de interacción:

$$E \propto \frac{-|\mu_A \mu_B|}{d^3}$$

- *Ejemplo:*

	N <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>
$\mu$ (D)	0	0.153	0
masa molar (uma)	28	30	32
$T_e$ (K)	77	121	90

# Interacciones dipolo – dipolo

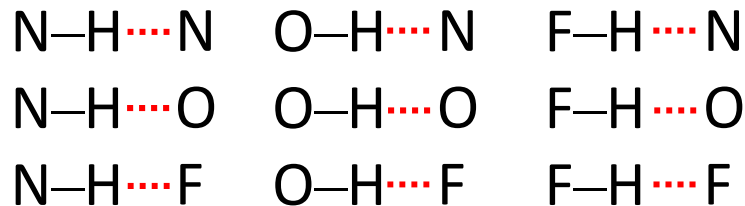
- Cuando se comparan sustancias con masa moleculares muy diferentes, las fuerzas de dispersión normalmente son más importantes que las fuerzas dipolares.

	<b>HCl</b>	<b>HBr</b>	<b>HI</b>
$\mu$ (D)	1.08	0.82	0.44
masa molar (uma)	36.5	80.9	127.9
$T_e$ (K)	188	206	238

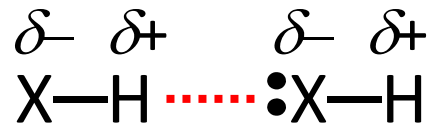


# Interacciones de puentes de hidrógeno

- Interacción dipolo-dipolo muy fuerte entre un átomo de H unido a un átomo de N, O o F, con otro átomo de N, O o F.



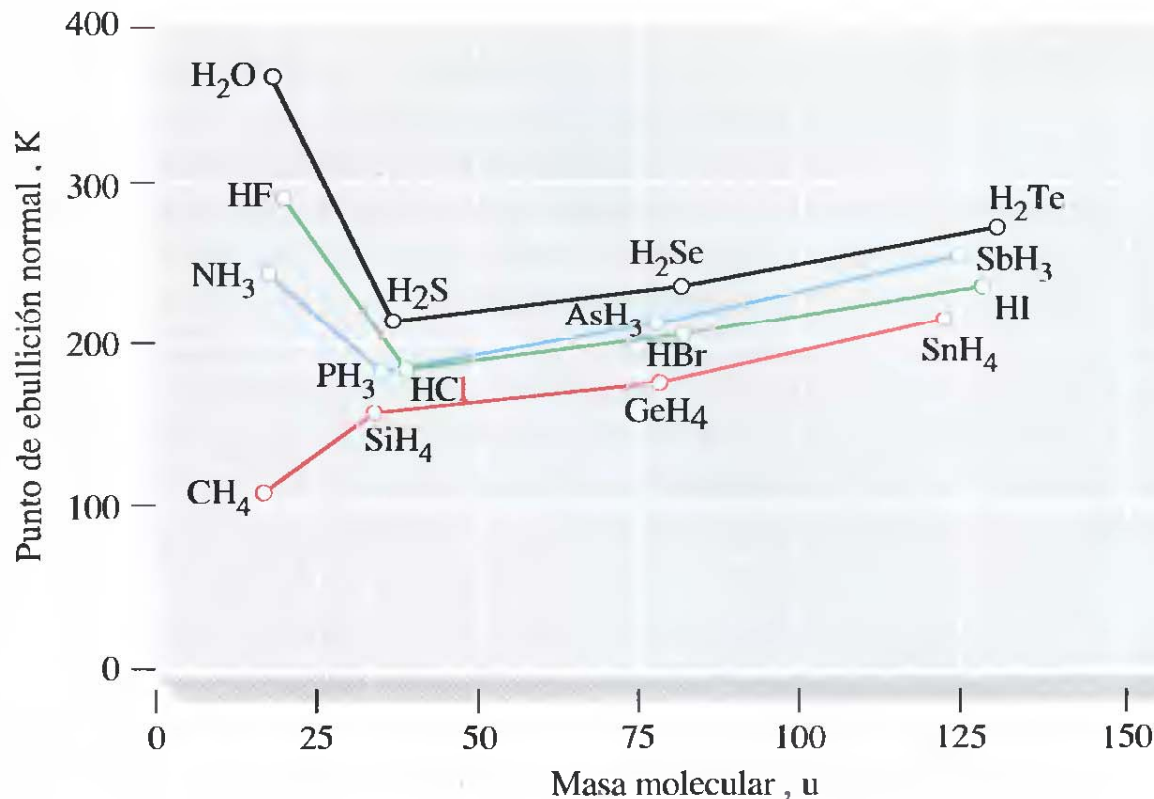
- Es debida a la naturaleza fortísimamente polar del enlace, ya que N, O y F son átomos muy electronegativos.



- La carga parcial positiva sobre el hidrógeno atrae al par libre de un átomo vecino A, muy electronegativo.
- Debido al pequeño tamaño del H, es el único elemento que puede dar esta interacción (considerada casi como un enlace).

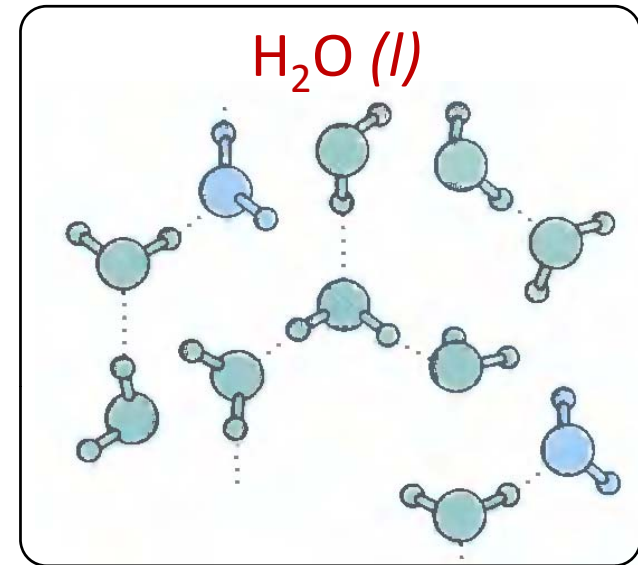
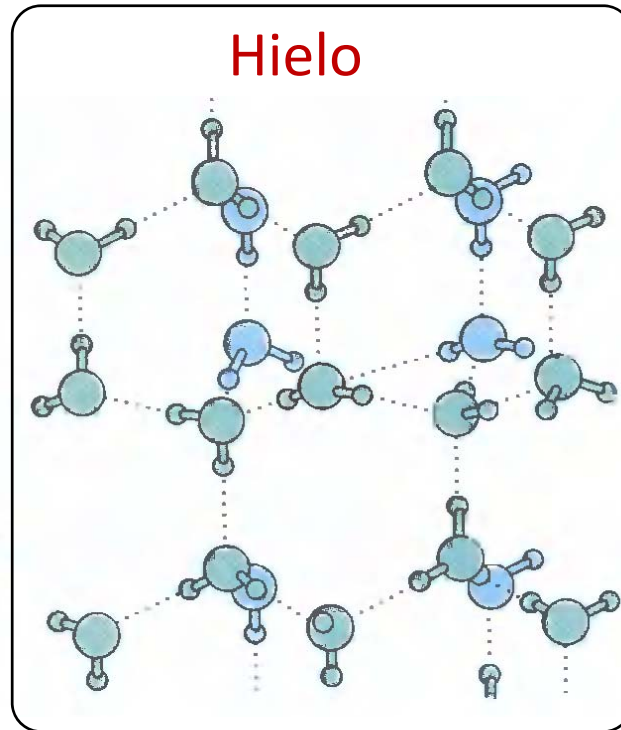
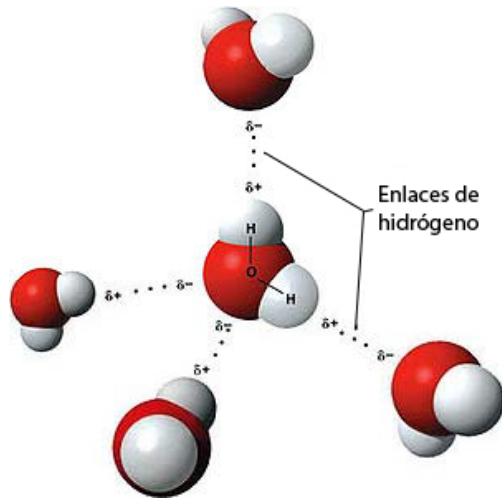
# Interacciones de puentes de hidrógeno

- Estas interacciones pueden tener valores de 10 a 40 kJ/mol frente a los 3–4 kJ/mol de las interacciones entre dos dipolos menos intensos.



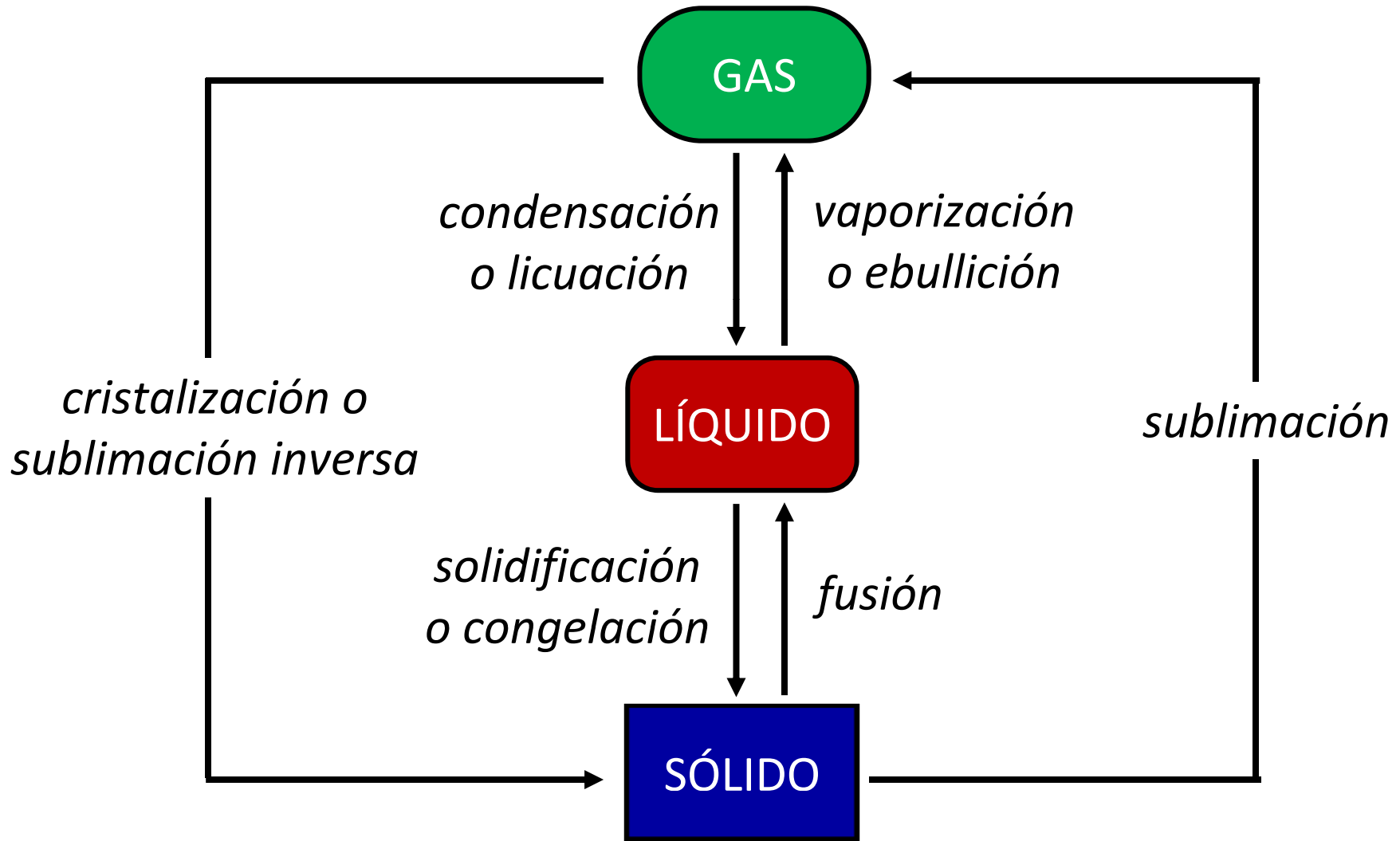
# Interacciones de puentes de hidrógeno

## ■ H<sub>2</sub>O



En el líquido, cada molécula solo tiene enlaces de H con alguna de sus vecinas, lo que permite a las moléculas empaquetarse más densamente en el líquido que en el sólido ( $\rho_{\text{sólido}} < \rho_{\text{líquido}}$ )

# Estados de agregación de la materia



# GASES

- Adoptan la forma y volumen del recipiente que los contiene.
- Presentan una compresibilidad muy elevada.
- Tienen densidades mucho menores que sólidos y líquidos.
- Las interacciones entre las moléculas (aparte de sus colisiones) son muy pequeñas).
- En el caso hipotético en el que no hay interacciones entre las moléculas y las colisiones son elásticas, hablamos de ***gases ideales o perfectos***. A bajas presiones y altas temperaturas, casi todos los gases se comportan como ideales.
- Cuando los gases se alejan del comportamiento ideal, decimos que se trata de ***gases reales***.

# GASES: *gases ideales*

- A bajas presiones y altas temperaturas, se cumple:

- Ley de Boyle:  $V \propto \frac{1}{P} \quad (n \text{ y } T \text{ ctes})$

- Ley de Charles:  $V \propto T \quad (n \text{ y } P \text{ ctes})$

- Ley de Avogadro:  $V \propto n \quad (P \text{ y } T \text{ ctes})$

- **Ecuación de Estado de los Gases Ideales:**

$$V \propto \frac{nT}{P} \rightarrow V = R \frac{nT}{P} \rightarrow \boxed{PV = nRT}$$

***R: constante de los gases***

$$R = 0.0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

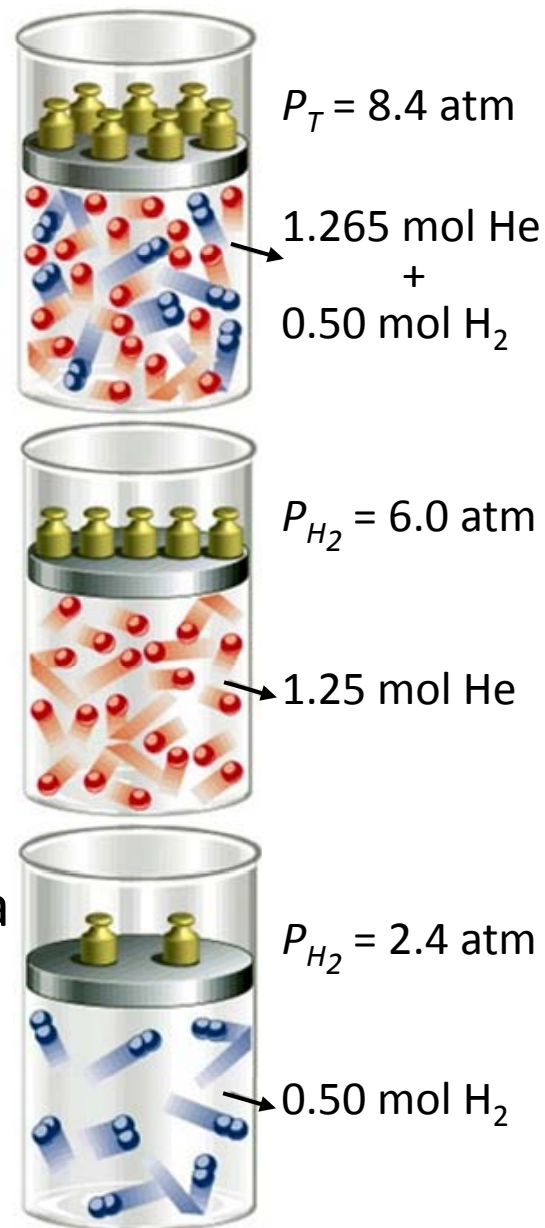
# GASES: *mezcla de gases ideales*

- Una mezcla de gases ideales sigue la ***Ley de Dalton de las Presiones Parciales:***

$$P_T = \sum_i P_i$$

- La presión total ejercida por la mezcla de gases ( $P_T$ ) es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de los gases que componen la mezcla.
- La presión parcial del gas  $i$  ( $P_i$ ) es la presión que ejercería el gas  $i$  si se encontrara solo a la misma temperatura y ocupando el volumen total.

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$



# GASES: *mezcla de gases ideales*

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \rightarrow \quad P_T = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i RT}{V} \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \chi_i P_T$$

- La presión parcial del gas  $i$  ( $P_i$ ) es igual a la fracción molar del gas  $i$  en la mezcla multiplicada por la presión total.

$$P_i = \chi_i P_T$$



# GASES: *gases reales*

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

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

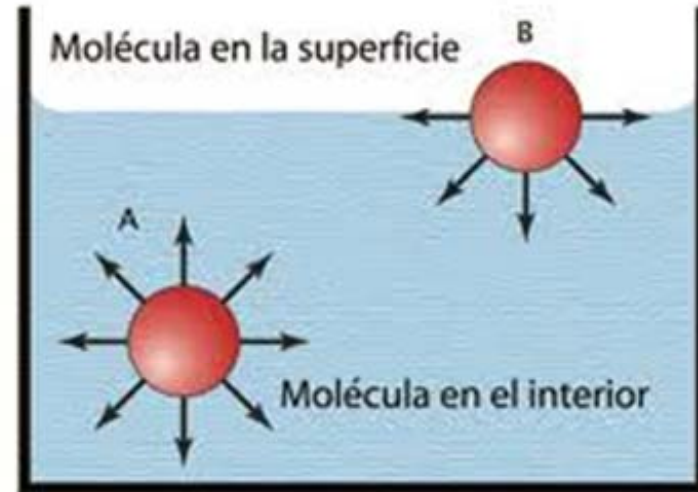
donde  $a$  y  $b$  son constantes características de cada gas.

# LÍQUIDOS

- En los líquidos las distancias intermoleculares son mucho menores que en los gases.
- Las fuerzas de interacción entre las moléculas son más importantes.
- La existencia de estas fuerzas se aprecia en la tensión superficial y la viscosidad.

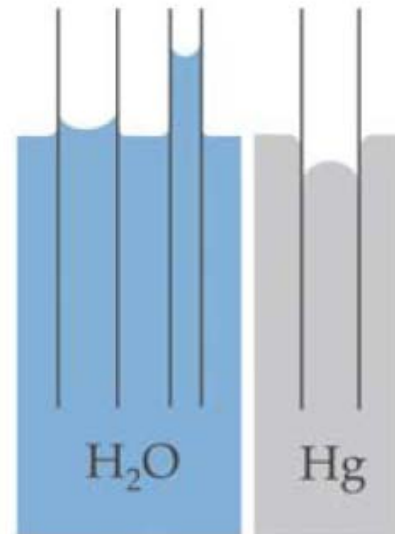
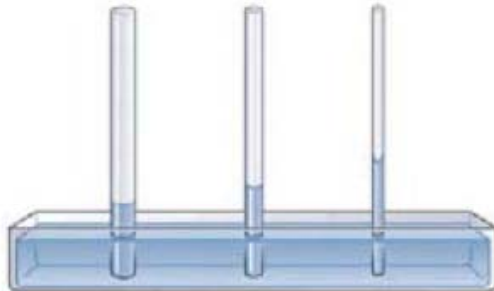
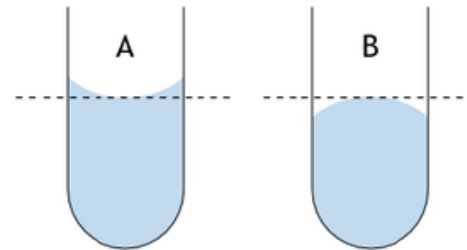
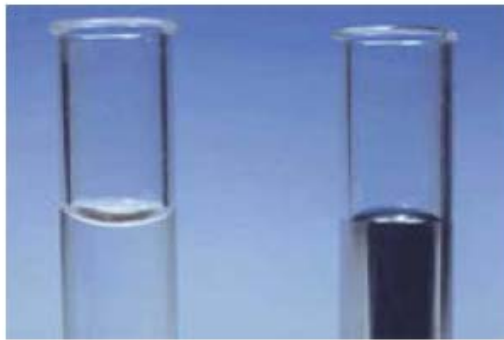
# LÍQUIDOS: *tensión superficial*

- Las moléculas del interior de un líquido se estabilizan más eficazmente ya que presentan un mayor número de interacciones atractivas, menor energía que las de la superficie. Por eso los líquidos tienden a presentar una superficie mínima.
- La tensión superficial es la energía necesaria para aumentar el área de la superficie de un líquido ( $\text{J m}^{-2}$ ).
- La tensión superficial disminuye con el aumento de la temperatura.



# LÍQUIDOS: *tensión superficial*

- **Fuerzas cohesivas**: las que se dan entre moléculas del mismo tipo.
- **Fuerzas adhesivas**: las que se dan entre moléculas de distinto tipo.
- Consecuencia de la existencia de estas fuerzas es la existencia de **meniscos** y fenómenos de **capilaridad**.



# LÍQUIDOS: *viscosidad*

- Es la resistencia que opone un líquido a fluir.



- Cuanto mayores son las fuerzas intermoleculares, mayor es la viscosidad.
- Las fuerzas de cohesión dentro del líquido crean una fricción interna que reduce la velocidad del flujo.
- La viscosidad disminuye cuando la temperatura aumenta.

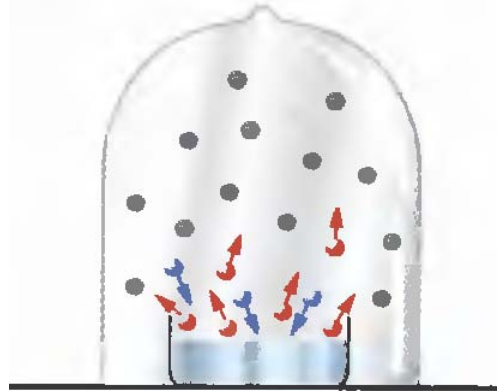
# LÍQUIDOS: *presión de vapor*

- Las moléculas en la superficie de un líquido presentan fuerzas de atracción por el resto que tienden a mantenerlas unidas a él.
- Algunas moléculas pueden obtener energía (térmica) suficiente para escapar de la superficie.
- El proceso de evaporación de moléculas desde la superficie del líquido coexiste con el proceso de condensación de moléculas en estado vapor.
- Si se deposita un líquido en un recipiente cerrado sin ocuparlo completamente, se alcanza el equilibrio cuando el número de moléculas que abandonan la superficie por unidad de tiempo iguala al de las que se depositan.

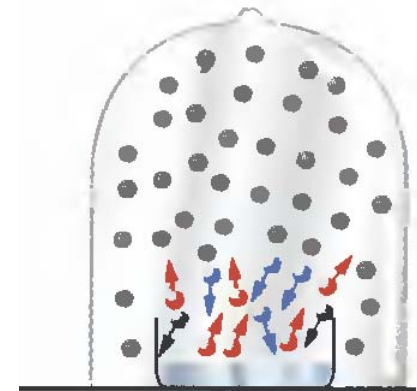
# LÍQUIDOS: *presión de vapor*



*Vaporización*



$$V_{\text{vaporización}} > V_{\text{condensación}}$$



$$V_{\text{vaporización}} = V_{\text{condensación}}$$

- La presión ejercida por un vapor en equilibrio dinámico con su líquido se denomina ***presión de vapor***.
- La presión de vapor aumenta con la temperatura.
- Los líquidos con presiones de vapor relativamente altas a temperatura ambiente se denominan ***volátiles***, los que tienen presiones de vapor bajas se denominan ***no volátiles***.

# LÍQUIDOS: *presión de vapor*

## Presión de vapor del agua a diferentes temperaturas

Temperatura, °C	Presión, mmHg	Temperatura, °C	Presión, mmHg	Temperatura, °C	Presión, mmHg
0,0	4,6	29,0	30,0	93,0	588,6
10,0	9,2	30,0	31,8	94,0	610,9
20,0	17,5	40,0	55,3	95,0	633,9
21,0	18,7	50,0	92,5	96,0	657,6
22,0	19,8	60,0	149,4	97,0	682,1
23,0	21,1	70,0	233,7	98,0	707,3
24,0	22,4	80,0	355,1	99,0	733,2
25,0	23,8	90,0	525,8	100,0	760,0
26,0	25,2	91,0	546,0	110,0	1074,6
27,0	26,7	92,0	567,0	120,0	1489,1
28,0	28,3				



# LÍQUIDOS: *ebullición*

- Cuando un líquido se calienta en un recipiente abierto hay un momento en el que la vaporización tiene lugar en el seno de todo el líquido, no solamente en la superficie. Se produce la ***ebullición*** del líquido.
- El ***punto de ebullición*** de un líquido es la temperatura a la que su presión de vapor iguala la presión externa.
- Si la presión externa es la presión normal (1 bar), se denomina ***punto de ebullición normal***.

(1 atm = 1.01325 bar)



# SÓLIDOS

- En los sólidos, las moléculas o iones que los forman tienen la movilidad muy reducida: sus movimientos se limitan a vibraciones en la red.
- **Tipos de sólidos cristalinos**
  - **Sólidos covalentes**: los átomos que forman la red están unidos entre sí por enlaces covalentes.
  - **Sólidos iónicos**: la red está formada por cationes y aniones.
  - **Sólidos moleculares**: la red está formada por moléculas neutras.
  - **Sólidos metálicos**: la red está formada por cationes rodeados de electrones deslocalizados.

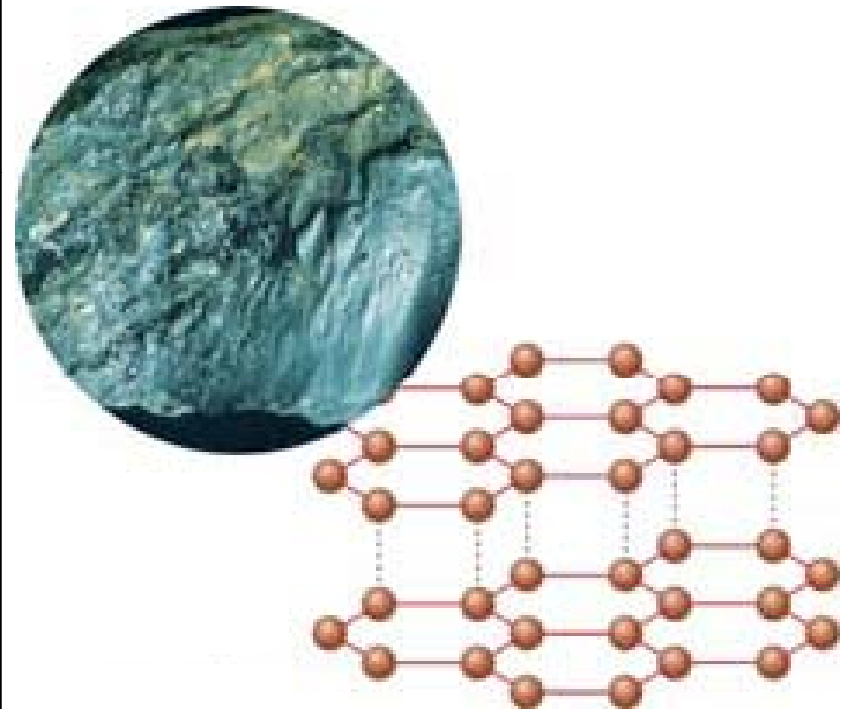
# SÓLIDOS: *sólidos covalentes*

## DIAMANTE



*red cúbica*

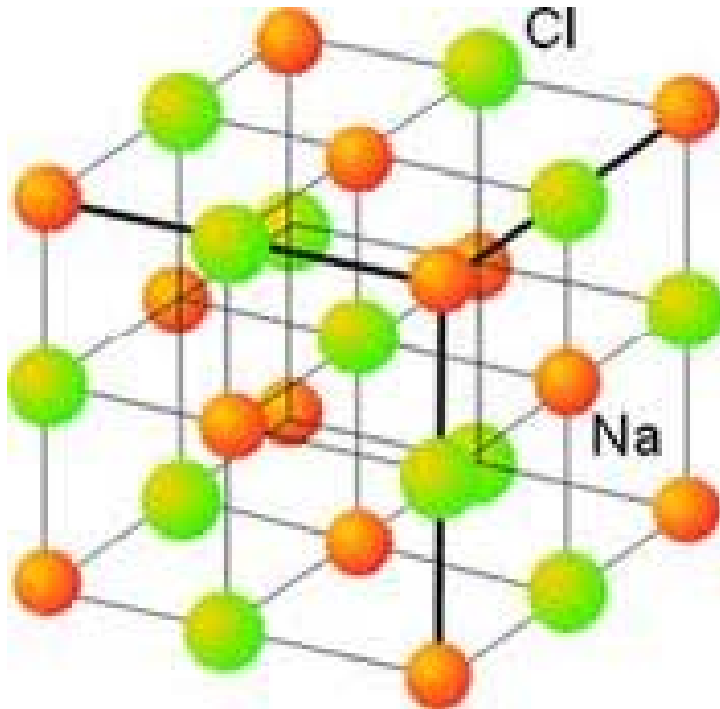
## GRAFITO



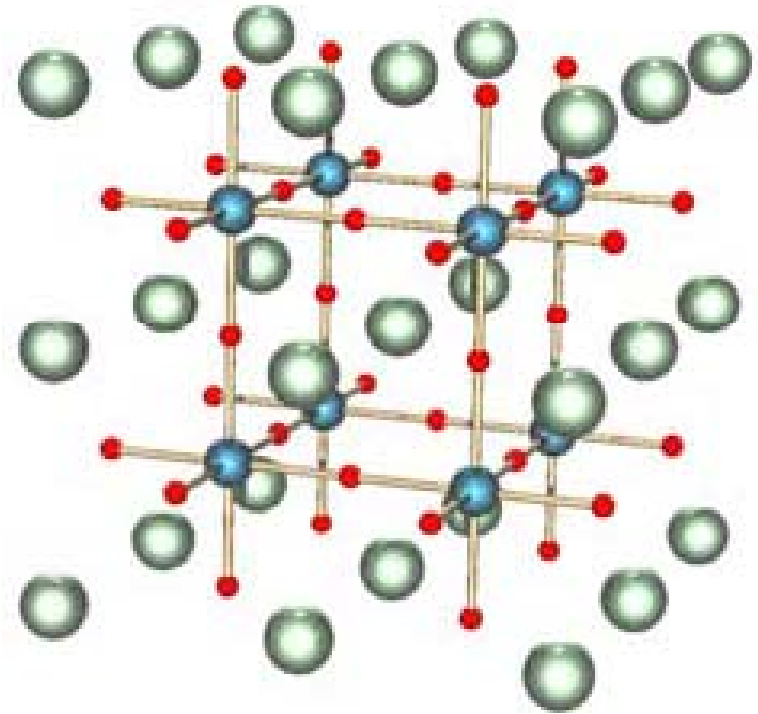
*red hexagonal*

# SÓLIDOS: *sólidos iónicos*

**NaCl**



**CaTiO<sub>3</sub> (Perovskita)**

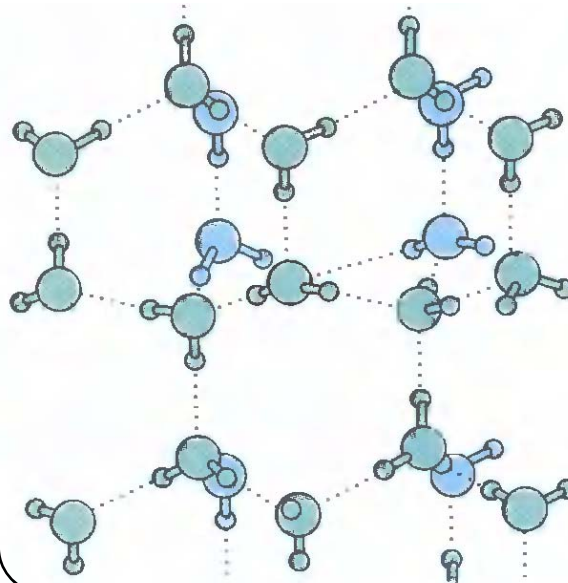


# SÓLIDOS: *sólidos moleculares*

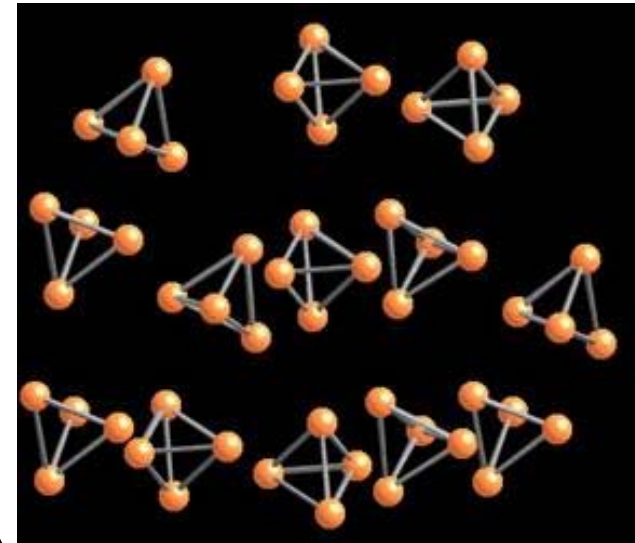
**I<sub>2</sub>**



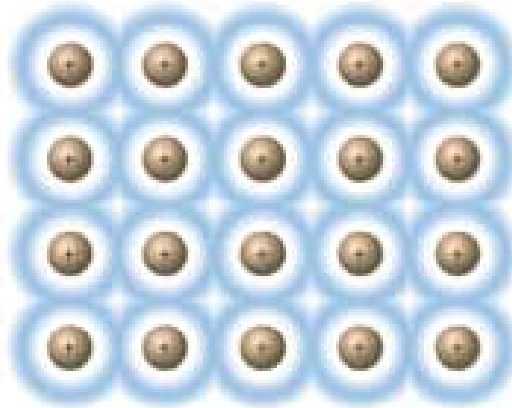
**Hielo**



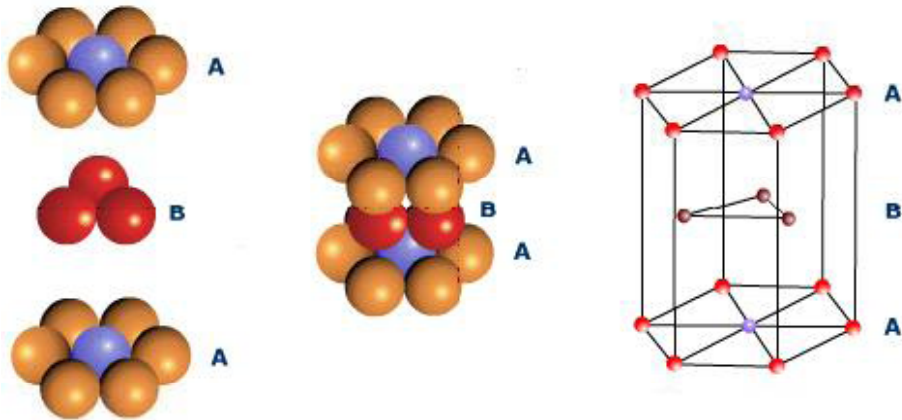
**Fósforo blanco (P<sub>4</sub>)**



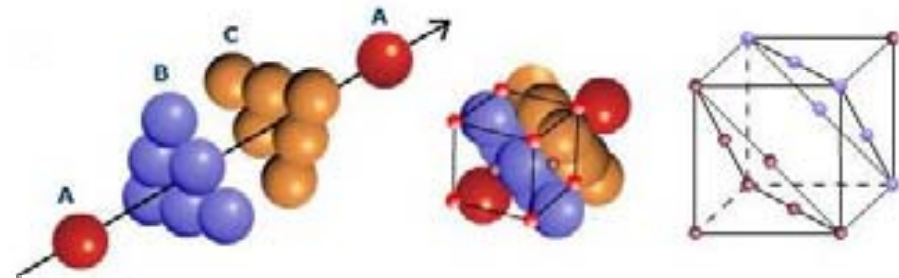
# SÓLIDOS: *sólidos metálicos*



## Empaquetamiento hexagonal compacto: Mg, Zn, Cd



## Empaquetamiento cúbico compacto: Na, K, Fe, Cr



# Resumen – sólidos cristalinos

Tipo	Partículas estructurales	Fuerzas intermoleculares	Propiedades	Ejemplos
Metálico	Cationes y electrones deslocalizados	Enlaces metálicos	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>T_f</math> varía de bajo a muy alto</li><li>• Buenos conductores</li></ul>	Na, Mg, Al, Fe, Sn, Cu, Ag, W
Iónico	Cationes y aniones	Atracciones electrostáticas	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>T_f</math> varía de moderados a muy altos</li><li>• No conductores en sólidos pero buenos en líquido</li></ul>	NaCl, MgO, NaNO <sub>3</sub>
Red covalente	Átomos	Enlaces covalentes	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>T_f</math> muy altos</li><li>• La mayoría no son conductores</li></ul>	C(diamante), C(grafito), SiO <sub>2</sub>

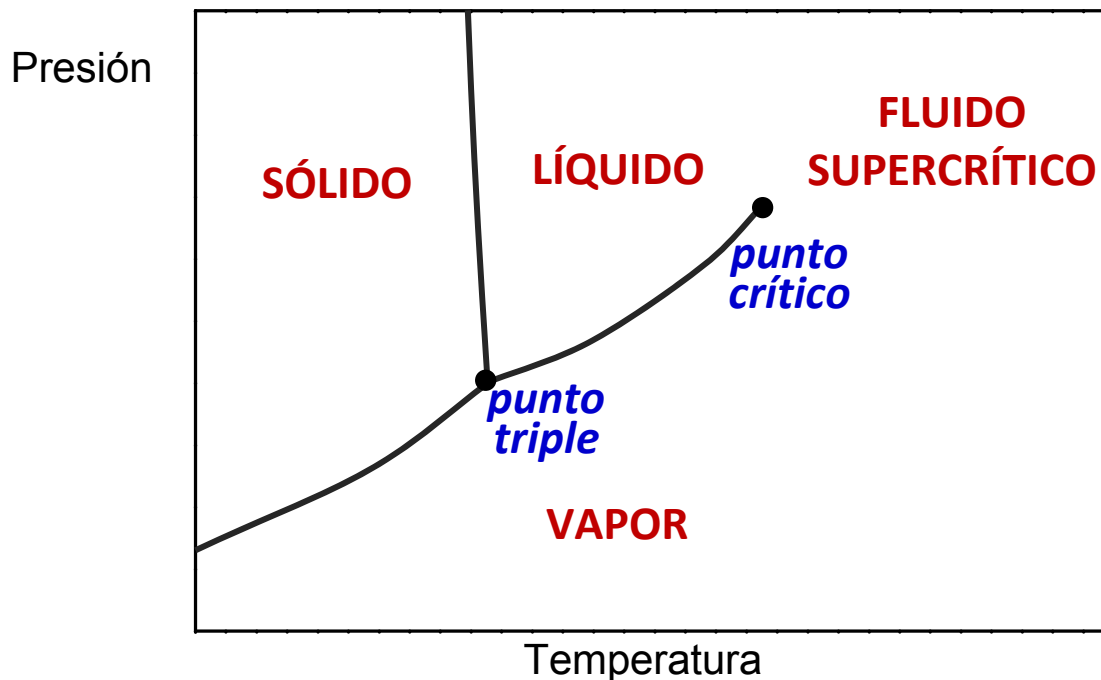
# Resumen – sólidos cristalinos

Tipo	Partículas estructurales	Fuerzas intermoleculares	Propiedades	Ejemplos
Molecular-no polar	Átomos o moléculas no polares	Fuerzas de dispersión	• $T_f$ muy bajos o moderados	He, Ar, $H_2$ , $CO_2$ , $CCl_4$ , $CH_4$ , $I_2$
Molecular - polar	Moléculas polares	Fuerzas de dispersión y atracciones dipolo-dipolo	• $T_f$ de bajos a moderados	$(CH_3)_2O$ , $CHCl_3$ , HCl
Molecular-con enlace hidrógeno	Moléculas con H unido a N, O o F	Enlaces de hidrógeno	• $T_f$ de bajos a moderados	$H_2O$ , $NH_3$



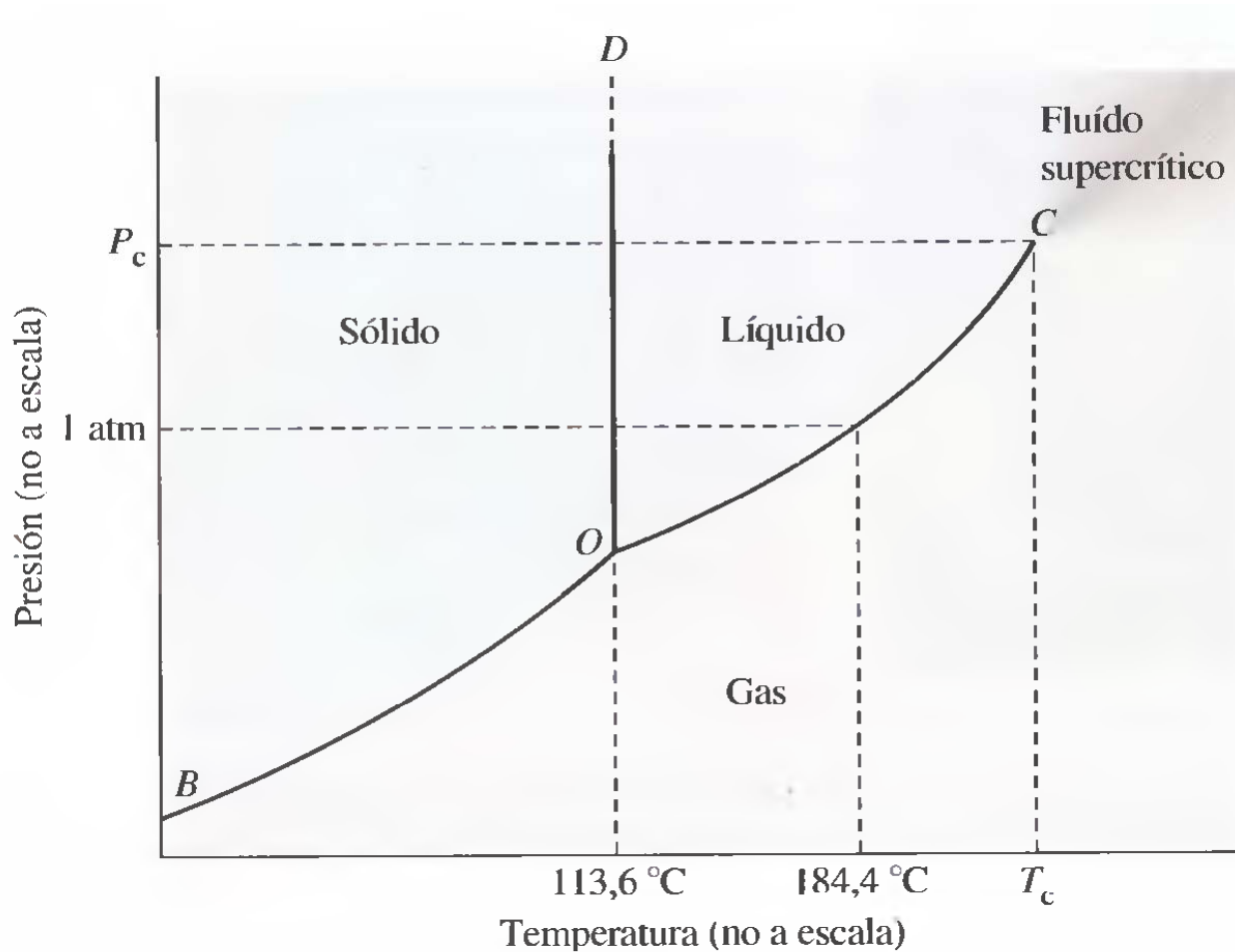
# Diagramas de fases

- El diagrama de fases resume las condiciones en las que una sustancia existe como sólido, líquido o gas, o aquellas en las que hay dos o más fases en equilibrio.
  - **Punto triple**: valores de P y T donde coexisten 3 fases en equilibrio.
  - **Punto crítico**: temperatura más alta a la que puede existir el líquido.



# Diagramas de fases

## ■ Ejemplo: *diagrama de fases del I<sub>2</sub>*



- **Punto fusión normal:**

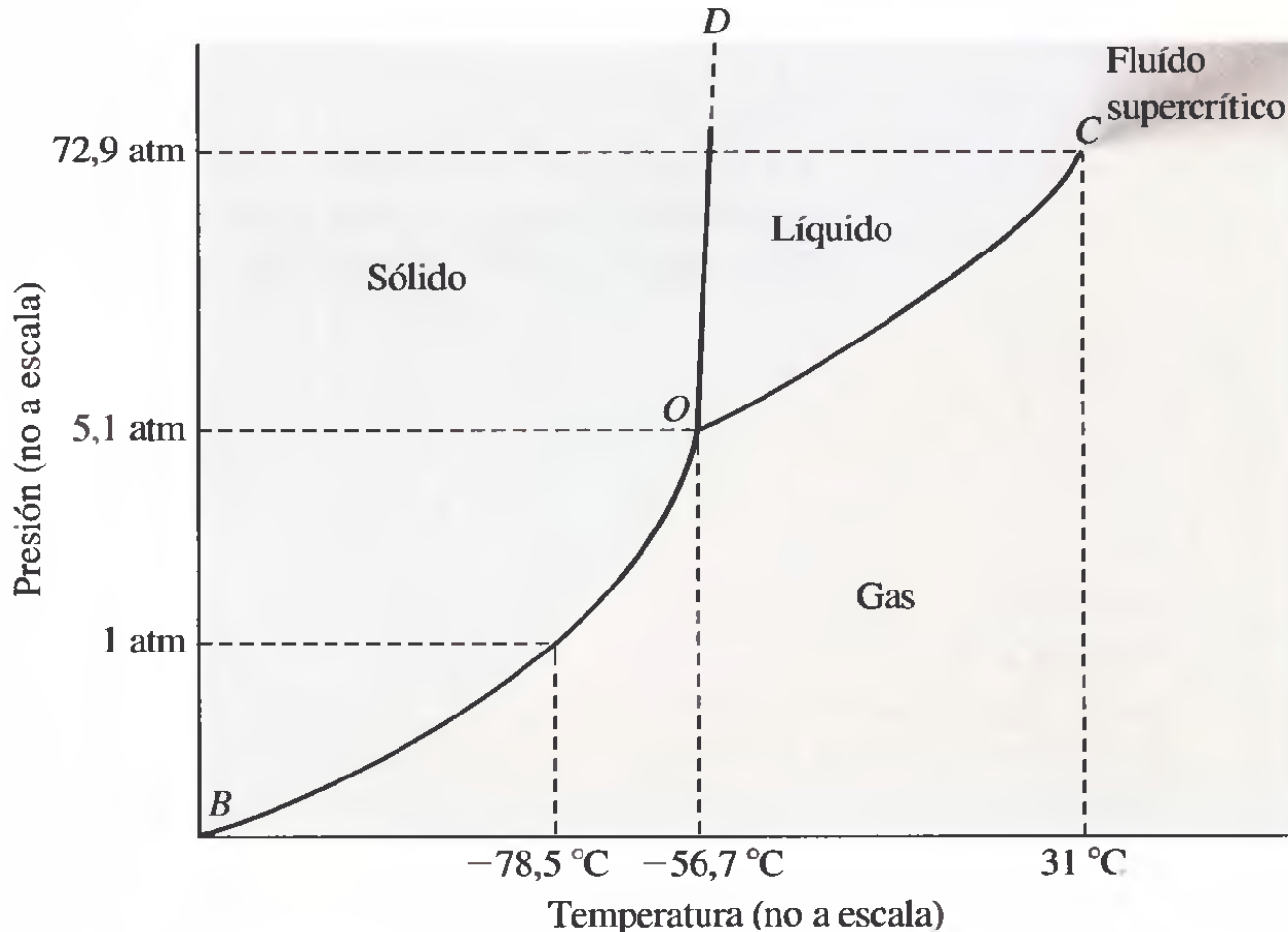
$$T_f^o = 113.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- **Punto ebullición normal:**

$$T_e^o = 184.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

# Diagramas de fases

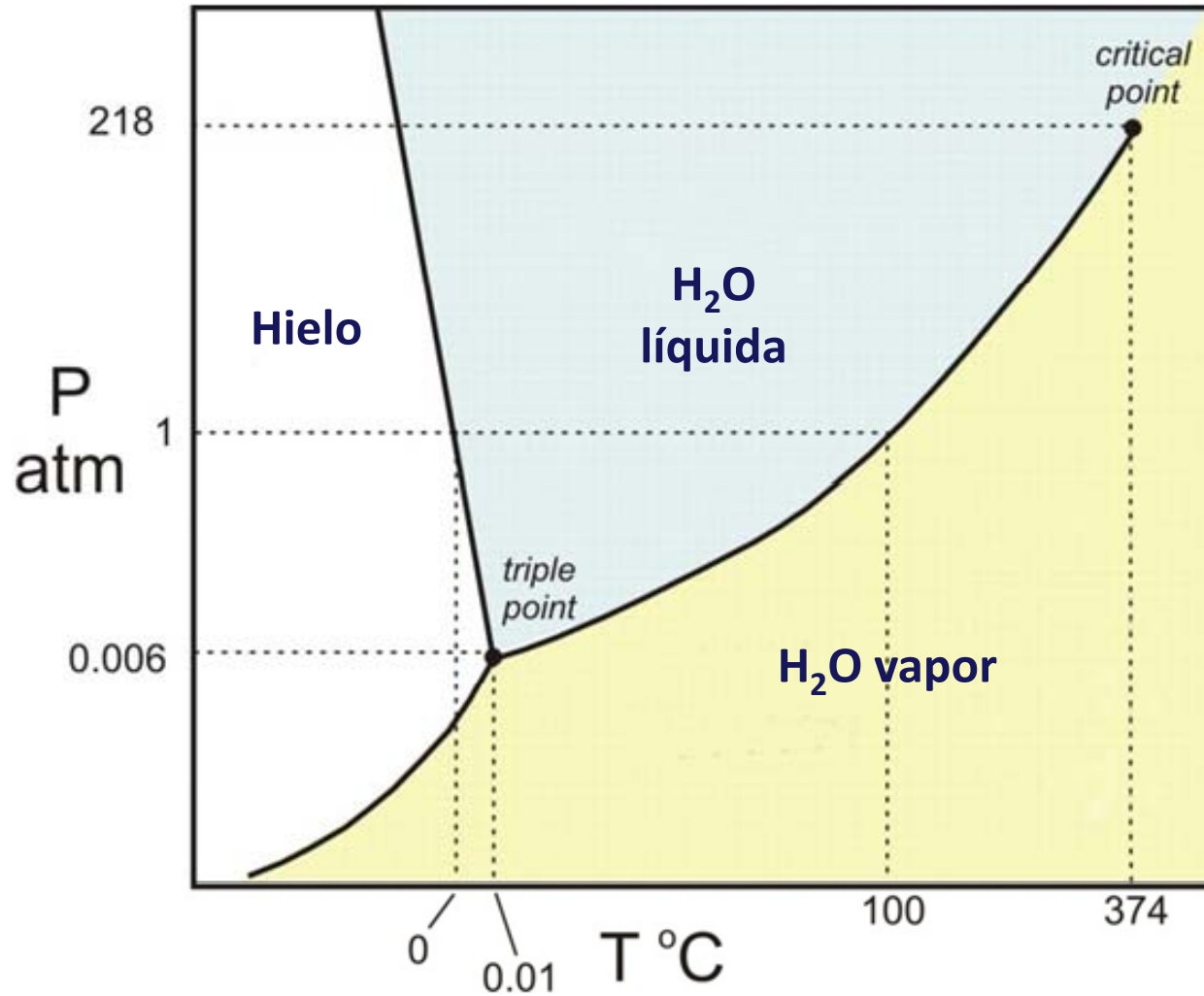
## ■ Ejemplo: *diagrama de fases del CO<sub>2</sub>*



*“Hielo seco” o  
“nieve carbónica”*

# Diagramas de fases

## ■ Ejemplo: *diagrama de fases del H<sub>2</sub>O*

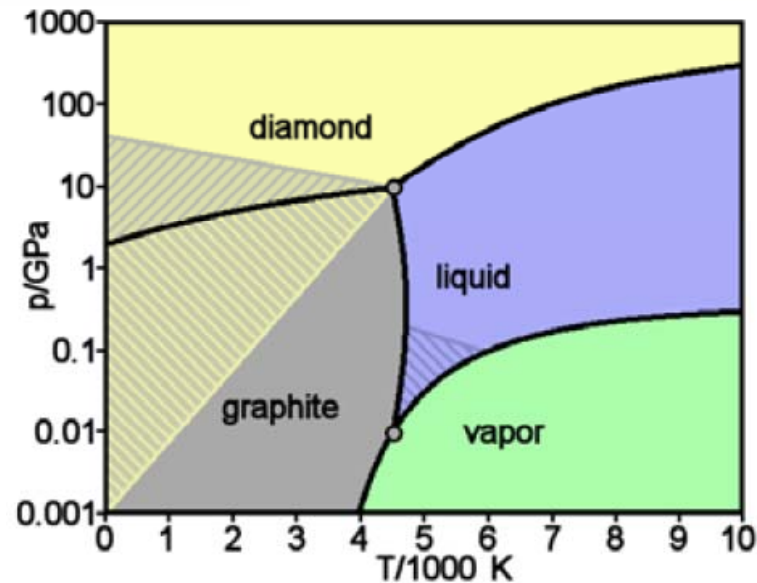
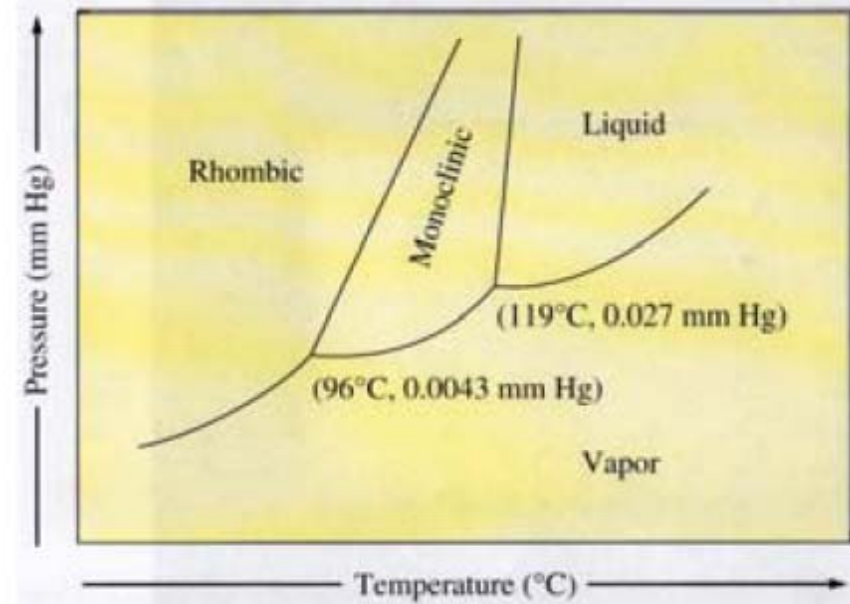
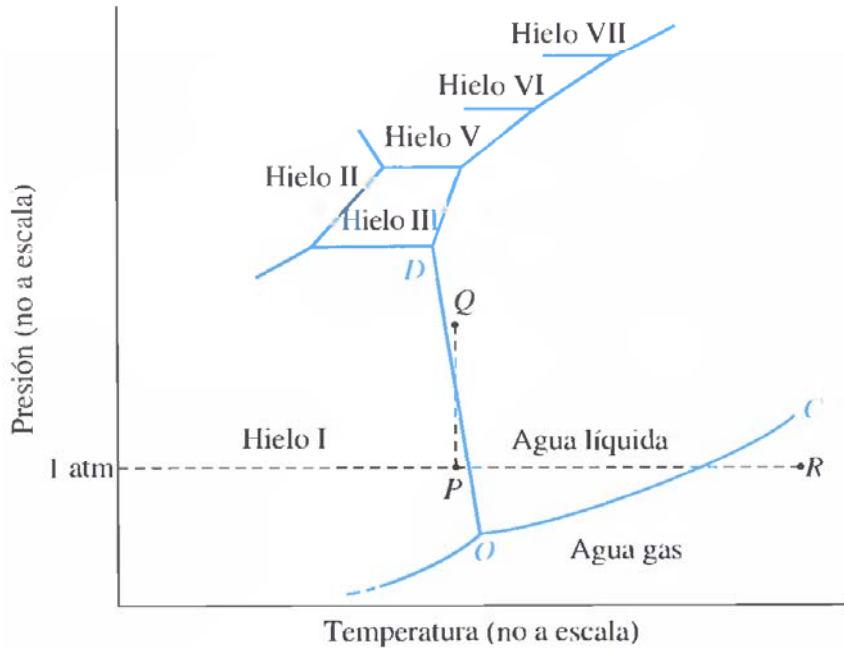


Curva de fusión:  
***pendiente negativa***

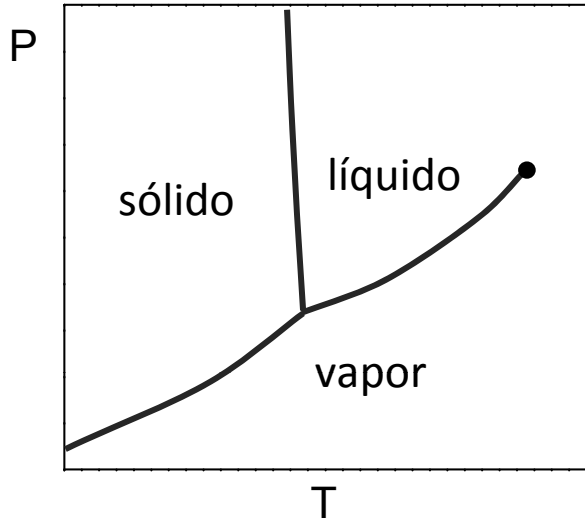


$$\rho_{\text{sólido}} < \rho_{\text{líquido}}$$

# Diagramas de fases: *polimorfismo (alotropía)*



# Dependencia de la presión de vapor con la temperatura: Ecuación de Clausius-Clapeyron



- Pendiente de la curva de coexistencia de estados:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (\Delta H \rightarrow \text{entalpía del cambio de fase})$$

- Vaporización:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \cdot \Delta V} \approx \frac{P_v \cdot \Delta H_{vap}}{nRT^2} \rightarrow \int \frac{dP_v}{P_v} = \int \frac{\Delta H_{vap}}{nRT^2} dT \rightarrow \ln P_v = \frac{-\Delta H_{vap}}{nRT} + cte$$

$$T_1, P_{v1}: \ln P_{v1} = \frac{-\Delta H_{vap}}{nRT_1} + cte$$

$$T_2, P_{v2}: \ln P_{v2} = \frac{-\Delta H_{vap}}{nRT_2} + cte$$

$$\ln \frac{P_{v2}}{P_{v1}} = \frac{\Delta H_{vap}}{nR} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$