

FUERZAS INTERMOLECULARES

(dmonteci@exa.unicen.edu.ar)

Las fuerzas intermoleculares, como su nombre lo indica, son las fuerzas que unen moléculas (no todas las sustancias forman moléculas).

El enlace covalente es la unión que explica el mantenimiento de la unidad estructural de un compuesto orgánico. Además de este enlace intramolecular se pueden dar interacciones entre las moléculas, que son mucho más débiles que los enlaces covalentes, pero que a menudo son las responsables de las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Este tipo de interacciones intermoleculares son de especial importancia en el estado sólido y en el estado líquido, situaciones en las que las moléculas están en íntimo contacto. Los puntos de fusión, de ebullición y las solubilidades de los compuestos orgánicos muestran los efectos de estas fuerzas.

Hay dos tipos principales de interacciones intermoleculares que hacen que las moléculas se asocien para formar sólidos y líquidos:

- 1.- Fuerzas entre dipolos o fuerzas de Van der Waals.
- 2.- Uniones puente de hidrógeno.

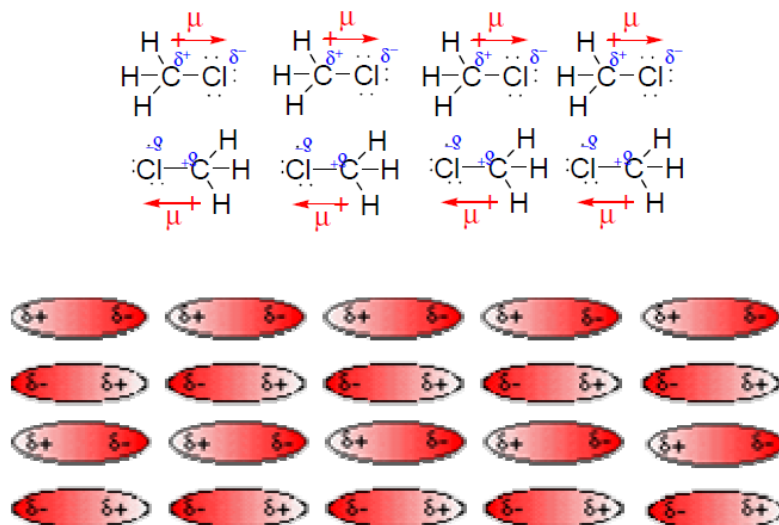
1.- Fuerzas entre dipolos:

Las *fuerzas de Van der Waals* son fuerzas de atracción intermolecular que actúan entre dipolos, sean éstos permanentes o inducidos. Son, por tanto, fuerzas intermoleculares de tipo electrostático que se establecen tanto entre moléculas polares como apolares. Su valor oscila entre 0,1 y 35 kJ/mol.

a) Interacciones moleculares entre moléculas polares:

La mayor parte de las moléculas tienen momentos dipolares permanentes como resultado de sus enlaces polares. Cada momento dipolar molecular tiene un extremo positivo y otro negativo. La ordenación intermolecular más estable es la que sitúa a las moléculas de manera que el extremo positivo de una molécula esté cerca del extremo negativo de otra.

Diferentes representaciones de la ordenación intermolecular en el clorometano



En el estado líquido el resultado de la orientación positivo-negativo es una fuerza de atracción neta que mantiene unidas a las moléculas. Para pasar del estado líquido al gaseoso debe superarse esta fuerza de atracción intermolecular, lo que explica el que los compuestos muy polares tengan mayores puntos de ebullición que los compuestos menos polares.

b) Interacciones moleculares entre moléculas apolares ó no polares:

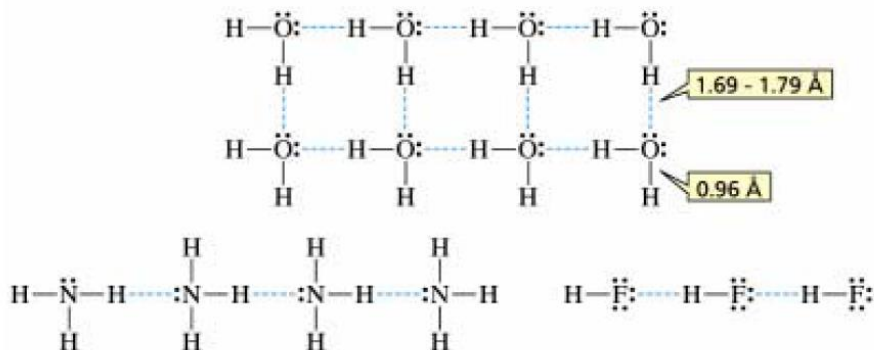
En las moléculas no polares la única fuerza de atracción es la *Fuerza de dispersión de London*, que surge de la interacción entre dipolos inducidos que se generan temporalmente en las moléculas. Las moléculas de todas las sustancias se encuentran en estado de vibración, lo que origina que las respectivas cargas estén en continuo desplazamiento dentro de cada molécula. Esto significa que continuamente se están produciendo dipolos instantáneos, los cuales, a su vez inducen otros dipolos en las moléculas vecinas, con la consiguiente aparición de fuerzas atractivas. Sino, por ejemplo, cuando se provoca un desplazamiento transitorio de la densidad electrónica por el acercamiento de las nubes electrónicas de dos moléculas, se induce un momento bipolar pequeño y temporal que provoca una atracción intermolecular. Estos dipolos temporales sólo duran una fracción de segundo y cambian continuamente de orientación. Las fuerzas de dispersión aumentan con la masa molar. Como las moléculas con mayor masa molar tienden a tener más electrones, las fuerzas de dispersión aumentan con el número de electrones. En muchos casos, las fuerzas de dispersión son aún mayores que las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre moléculas polares.

2.- Uniones puente de hidrógeno:

Aunque se denomine “unión”, no es una unión química, sino una fuerza intermolecular. La unión puente de hidrógeno es un caso particular de la fuerza dipolo permanente, en el cual al ser mayor la fracción de carga que se separa, es más intensa. Para que exista unión puente de hidrógeno la molécula debe cumplir una condición: que exista un átomo de hidrógeno unido directamente a un átomo muy electronegativo y de mayor tamaño que él (F, O ó N). Por ejemplo el agua. Es importante notar que la unión puente de hidrógeno es la que se produce entre el átomo electronegativo de una molécula y el hidrógeno de otra molécula, porque se trata de una fuerza intermolecular. Las fuerzas puente de hidrógeno son 10 veces más intensas que las dipolo permanente y éstas son 10 veces más intensas que las fuerzas de London. Pero hay que tener en cuenta un factor que puede hacer aumentar mucho las fuerzas de London y es el tamaño, tal como se señaló anteriormente.

Para que exista unión puente hidrógeno la molécula debe cumplir una condición: que exista un átomo de hidrógeno unido directamente a un átomo muy electronegativo (F, O ó N).

Interacciones por puente de hidrógeno en la molécula de H₂O, NH₃ y HF

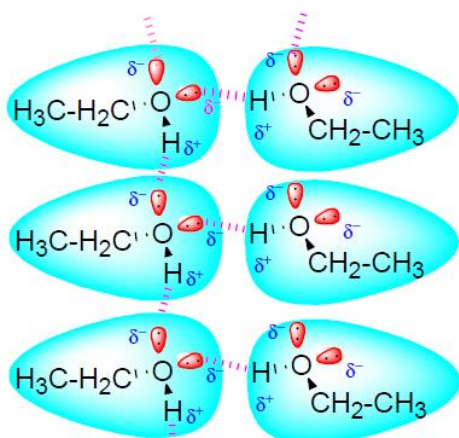


El puente de hidrógeno tiene un efecto importante sobre las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, el etanol y el dimetil éter son dos compuestos isoméricos de fórmula molecular C₂H₆O, cuyo tamaño y peso molecular son similares. Sin embargo, el etanol hierve a 78°C mientras que el punto de ebullición del dimetil éter es de -25°C. Esta diferencia de temperatura de 103°C entre sus puntos de ebullición se explica por la formación de puentes de

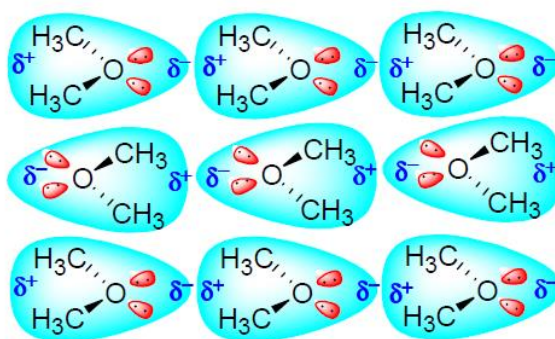
hidrógeno entre las moléculas de etanol. El dimetil éter no tiene hidrógeno unido a oxígeno y por tanto no puede formar puentes de hidrógeno intermoleculares. La consecuencia es que se necesita muy poca energía para romper las débiles interacciones moleculares que mantienen unidas a las moléculas de dimetil éter.

Cuanto más intensas sean las fuerzas intermoleculares, mayor será el punto de fusión y el punto de ebullición de una sustancia. El punto de fusión es la temperatura a la cual una sustancia pasa del estado sólido al líquido a una presión determinada. Análogamente el punto de ebullición es la temperatura a la cual la sustancia pasa del estado líquido al gaseoso.

Interacciones por puente de hidrógeno en el etanol



Interacciones dipolo-dipolo en el dimetil éter



De la misma manera que se pueden analizar puntos de fusión o ebullición, también se puede analizar la solubilidad. **Para que dos sustancias A y B sean solubles entre sí, las fuerzas intermoleculares que unen a las moléculas de cada sustancia por separado deben ser similares.** Si las fuerzas son similares podríamos decir que “a una molécula A le dará más o menos lo mismo unirse con otra de B que con una de A”. Por eso se dice que lo similar disuelve lo similar, las sustancias polares se disuelven en solventes polares y las no polares se disuelven en solventes no polares. Las sustancias iónicas se disolverán en solventes muy polares, como el agua. La atracción entre los dipolos y los iones externos de la red cristalina es tan importante que logra “arrancarlos” y solubilizarlos.

INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA

Originalmente se hacía referencia a compuestos orgánicos al conjunto de sustancias que se obtenían de la materia viva, mientras que los compuestos inorgánicos eran aquellas sustancias características de la materia no viva (Berzelius, 1807). Posteriormente, y a partir de experimentos realizados, dos científicos llegaron a la conclusión que todos los compuestos orgánicos se pueden sintetizar en el laboratorio (Wöhler y Liebig, 1938), desechando la teoría de la fuerza vital. En 1861, Kekulé definió a la **Química orgánica como la parte de la Química que estudia los compuestos del carbono**. Cabe señalar que hay compuestos de carbono, tales como el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂), o los carbonatos (sales del ácido carbónico, H₂CO₃), que son estudiados por la Química Inorgánica.

La **cantidad de compuestos de carbono** es muy superior al de sustancias que no contienen átomos de carbono. Además, los compuestos orgánicos pueden tener **moléculas muy grandes** y complejas. Se conocen moléculas orgánicas que tienen miles de átomos.

¿Qué tienen de especial los átomos de carbono? Tienen la capacidad de unirse entre sí hasta un grado que es imposible para átomos de cualquier otro elemento. Pueden formar cadenas de miles de átomos o anillos de todos los tamaños, y estas cadenas y anillos pueden tener ramificaciones. También pueden unirse con otros átomos, principalmente con hidrógeno, pero también con oxígeno, nitrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, azufre, fósforo, entre otros.

Para entender cómo se forman estos enlaces, consideraremos la estructura electrónica del átomo de carbono. Su configuración electrónica en su estado fundamental ($Z=6$) es:

$1s^2 2s^2 2p^2$ (estado basal).

El carbono tiene una gran tendencia a formar enlaces covalentes. Para que adquiera una configuración estable debe compartir cuatro pares de electrones, lo que implica la existencia de cuatro electrones desapareados en su capa de valencia. La tetravalencia que el átomo de carbono presenta en los compuestos orgánicos se explica considerando que uno de los electrones del orbital $2s$ puede ser promovido hasta alcanzar el orbital $2p$ vacío, obteniéndose su configuración electrónica en el estado excitado.

$1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (estado excitado).

El carbono en estado excitado tiene cuatro electrones desapareados situados en su capa de valencia con los que puede formar cuatro enlaces covalentes (adquiriendo de esta forma una configuración estable).

Hibridación:

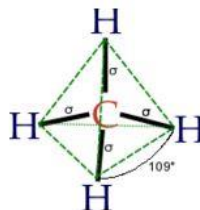
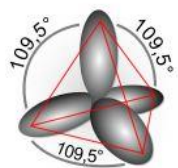
La hibridación permite demostrar la geometría y propiedades de algunas moléculas que en la teoría de enlace-valencia no se pueden demostrar. La hibridación consiste en atribuir la composición de orbitales atómicos puros de un mismo átomo para obtener orbitales atómicos híbridos. Pauling propuso que los orbitales s se combinan con los p y se hibridan formando orbitales sp , que forman enlaces más fuertes que los orbitales s ó p no hibridados.

El átomo de carbono puede presentar tres tipos de hibridación:

1. Hibridación sp^3 o tetraédrica

Es característica de los compuestos orgánicos saturados, es decir, de los que sólo presentan enlaces covalentes simples en sus moléculas.

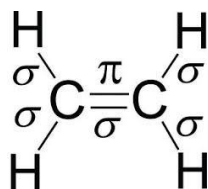
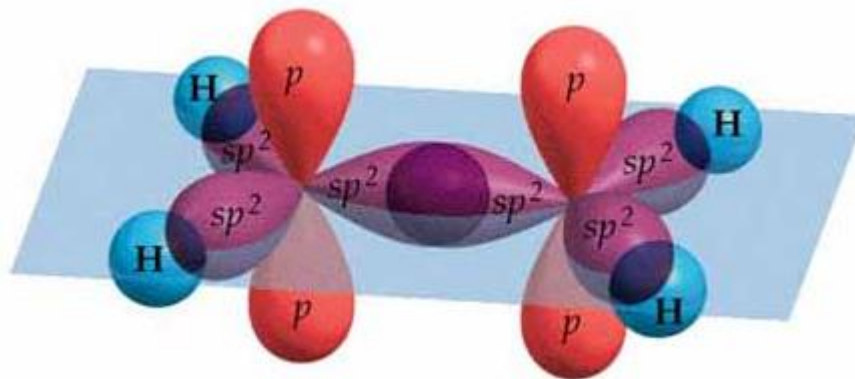
En la molécula de **metano (CH_4)** el átomo de carbono está unido por cuatro enlaces covalentes simples a cuatro átomos de hidrógeno. Se ha comprobado que estos cuatro enlaces covalentes son idénticos, lo que se puede explicar considerando que en el átomo de carbono el orbital atómico $2s$ se combina linealmente con los tres orbitales atómicos $2p$, formándose cuatro orbitales híbridos equivalente que se denominan orbitales híbridos sp^3 . Los cuatro orbitales sp^3 están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, formando un ángulo de $109,5^\circ$. En el centro se ubica el átomo de carbono y los átomos de hidrógeno están situados en los vértices de dicho tetraedro. Cada enlace existente entre el átomo de carbono y los átomos de hidrógeno puede describirse como un enlace $C_{sp^3} - H$, formado por la superposición de un orbital híbrido sp^3 del átomo de carbono con un orbital $1s$ del hidrógeno, formándose un enlace de tipo σ . Cuando existen átomos o grupos distintos unidos al átomo de carbono, todos los ángulos de enlace no tienen por qué ser iguales.



2. Hibridación sp^2 o trigonal

Es característica de los compuestos en los que el átomo de carbono está unido mediante un doble enlace a otros átomos (insaturadas). El compuesto más sencillo que presenta este tipo de hibridación es el eteno. En el eteno ó etileno (C_2H_4) los dos átomos de carbono están unidos mediante un enlace covalente doble y cada carbono, a su vez, comparte dos pares electrónicos con dos átomos de hidrógeno. En cada átomo de carbono el orbital atómico $2s$ se combina linealmente con dos orbitales atómicos $2p$, formándose tres orbitales híbridos sp^2 (p_x y p_y), a cada átomo de carbono le queda un orbital atómico $2p$ sin hibridar. Los tres orbitales híbridos sp^2 se encuentran situados en el mismo plano, formando entre sí ángulos de 120° ; como si los dirigieran hacia los vértices de un triángulo equilátero en cuyos vértices se ubican dos átomos de hidrógeno y el átomo de carbono (en el centro se ubica el átomo de carbono); el orbital $2p$ sin hibridar es perpendicular a este plano.

En la molécula de eteno, cada enlace existente entre los átomos de carbono y los de hidrógeno puede describirse como un enlace σ , $C_{sp^2} - H$. El doble enlace carbono-carbono está formado por un enlace σ , $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ y por un enlace π , formado por el solapamiento lateral de los orbitales $2p$ sin hibridar de cada átomo de carbono, siendo este enlace π más débil que el enlace σ carbono-carbono. El enlace π está formado por una nube electrónica situada por encima y otra por debajo del plano de los átomos. El doble enlace consta de un enlace σ fuerte y un enlace π más débil.

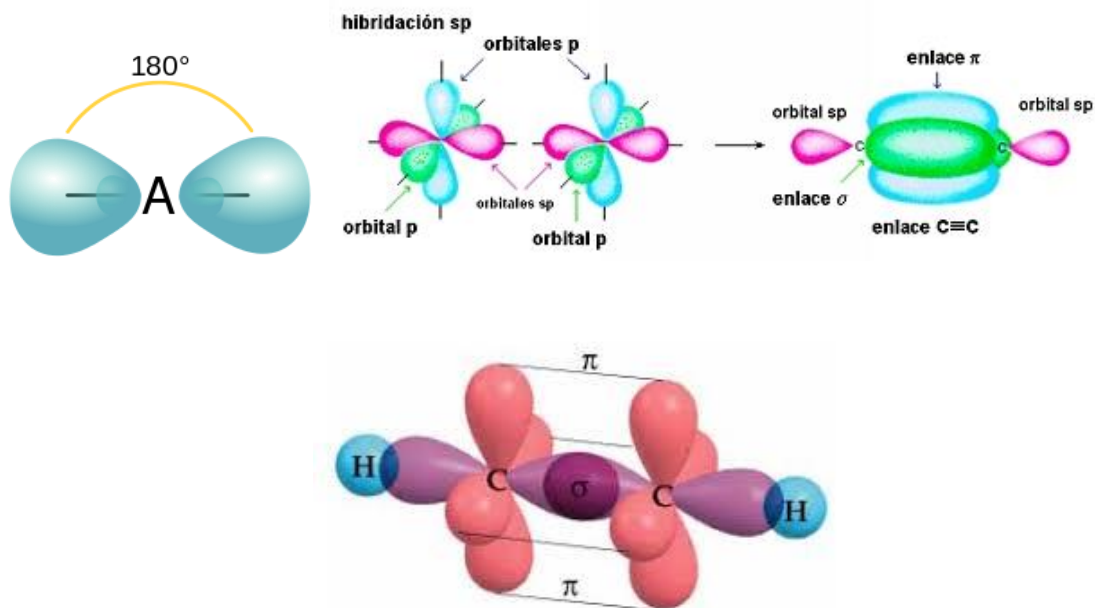


3. Hibridación sp o lineal

Es característica de los compuestos orgánicos que poseen triples enlaces en sus moléculas (insaturadas).

En cada átomo de carbono el orbital atómico $2s$ se combina linealmente con un orbital $2p$, formándose dos orbitales híbridos sp . Los dos orbitales híbridos sp se encuentran situados en una línea recta y el ángulo que forman es 180° . A cada átomo de carbono le quedan dos orbitales atómicos $2p$ orientados perpendicularmente uno respecto de otro, que no intervienen en la hibridación.

Uno de estos compuestos es el etino ó acetileno (C_2H_2), los dos átomos de carbono están unidos mediante un enlace covalente triple. Cada carbono, a su vez, está enlazado a un átomo de hidrógeno. Cada enlace existente entre los átomos de carbono y los de hidrógeno puede describirse como un enlace σ , $C_{sp} - H$. El triple enlace carbono-carbono está formado por un enlace σ , $C_{sp} - C_{sp}$, y por dos enlaces π formados por el solapamiento lateral de los orbitales $2p$ sin hibridar de cada átomo de carbono. La molécula de etino es lineal, con sus cuatro átomos situados en una línea recta, y la nube electrónica de estos enlaces π se distribuye con simetría cilíndrica alrededor del enlace σ carbono-carbono. El triple enlace carbono-carbono está formado por un enlace σ fuerte y dos enlaces π más débiles.



Para romper un enlace covalente hay que suministrar energía, la cantidad de energía suministrada es una medida de la fuerza de enlace. Entre los factores que afectan a la energía de enlace se encuentran la longitud de enlace y el carácter insaturado del enlace.

Cuanto menor es la longitud de enlace, más fuerte es el enlace, por tanto será mayor la energía necesaria para romperlo. Los enlaces dobles o triples tienen una energía de enlace mayor que los sencillos.

	C-C (simple)	C=C (doble)	C≡C (triple)
Orden de enlace	1	2	3
Distancia de enlace (pm)	154	134	120