

EJERCICIOS FUERZAS INTERMOLECULARES

TEMA 8

1. Ordena los siguientes compuestos por sus puntos de ebullición en sentido descendente: H₂S, Na, CH₄, LiCl y SiBr₄.

LiCl es iónico, por lo que presentará el mayor punto de ebullición. Estará seguido del Na, que es un metal blando con un punto de ebullición relativamente bajo para ser un metal. Después le sigue el SiBr₄ que, aunque es formalmente apolar, presenta una elevada masa molecular. Tras él, el H₂S, al ser una molécula poco polar, pues habrá interacciones débiles dipolo permanente-dipolo permanente. Finalmente, el metano, apolar y de bajo peso molecular, presentará el punto de ebullición más bajo. El orden sería, por tanto:



Experimentalmente se tiene: $P_{\text{eb}}(\text{LiCl}) = 1382 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{eb}}(\text{Na}) = 883 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{eb}}(\text{SiBr}_4) = 153 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{S}) = -60 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{eb}}(\text{CH}_4) = -161.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (nótese que, normalmente, los compuestos polibromados y poliiodados suelen tener pesos moleculares bastante elevados).

2. Ordena los siguientes compuestos por sus puntos de ebullición en sentido creciente: H₂O, H₂S, H₂Se y H₂Te.



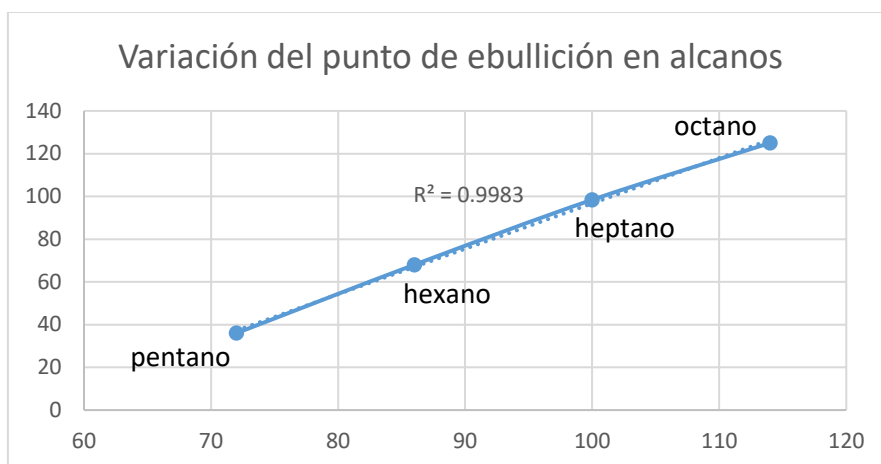
El orden sigue una línea de pesos moleculares ascendentes excepto en el caso del agua, donde operan el establecimiento de enlaces de hidrógeno 'fuertes' que hacen aumentar anormalmente su punto de ebullición.

3. ¿Cuál de las siguientes sustancias presenta una mayor presión de vapor a una temperatura dada?: a) octano, b) pentano, c) hexano, d) heptano.

Presentará una mayor presión de vapor el compuesto más volátil, esto es, el de punto de ebullición más bajo. En este caso, de compuestos estructuralmente similares con la misma composición química opera preferentemente la masa molecular, por lo que el de mayor presión de vapor será el pentano.

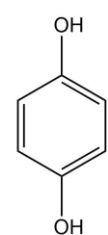
Experimentalmente se tiene: $P_{\text{eb}}(\text{pentano}) = 36.1 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{eb}}(\text{hexano}) = 68 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{eb}}(\text{heptano}) = 98.4 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{eb}}(\text{octano}) = 125 \text{ }^\circ\text{C}$. En el gráfico siguiente se puede ver la buena correlación existente entre temperatura de ebullición y masa molar.

EJERCICIOS FUERZAS INTERMOLECULARES

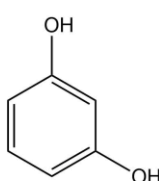


4. El *p*-dihidroxibenceno presenta un punto de ebullición (286.5 °C) significativamente superior a su isómero *orto* (245.5 °C). Sin embargo, la solubilidad en agua de este último es 43 frente a 6 g/100 mL ... El resorcinol, por su parte (*m*-dihidroxibenceno), presenta un punto de ebullición de 277 °C y una solubilidad en agua de 123 g/100 mL ¿Explica el porqué de estos fenómenos?

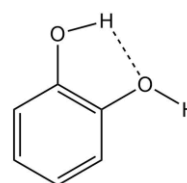
El punto de ebullición del *orto*-dihidroxibenceno (catecol), a pesar de tener un mayor momento dipolar, es menor que el del *para*-dihidroxibenceno (hidroquinona) debido a que en el primer caso se establecen enlaces de hidrógeno intramoleculares que dificultan las interacciones intermoleculares. Esto conlleva a una disminución significativa del punto de ebullición. El resorcinol, con un momento dipolar intermedio, permite el establecimiento de unidades diméricas, de mayor peso molecular que en el caso del resorcinol, que también dificultan el establecimiento de interacciones intermoleculares y de ahí, el punto de ebullición intermedio observado para este compuesto.



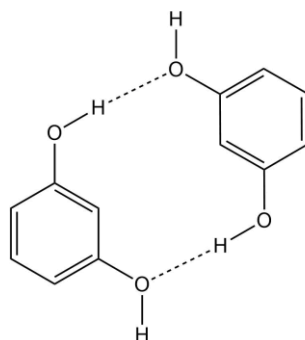
hidroquinona



resorcinol



catecol



EJERCICIOS FUERZAS INTERMOLECULARES

Por otro lado, el momento dipolar de la hidroquinona es pequeño (1.04 D), debido a que es simétrica, por lo que es un compuesto poco soluble en agua. Es bastante mayor en el caso del catecol (2.62 D). Este mayor módulo del momento dipolar del catecol hace que su interacción con el agua sea bastante mayor y de ahí que su solubilidad sea significativamente más alta. Sin embargo, los enlaces de hidrógeno intramoleculares son fuertes y hacen que su solubilidad no sea tan alta como la del resorcinol, con un momento dipolar intermedio (2.07 D), con la que establece una gran interacción al romper fácilmente las unidades diméricas debido a su elevada constante dieléctrica (estas unidades no existirían en presencia de agua).

5. Razone cuál de las siguientes parejas, en cada caso, tiene un mayor punto de ebullición: a) N₂ y CO; b) PH₃ y SiH₄; c) Br₂ y ICl; y d) ciclopropano (C₃H₆) y propeno (C₃H₆).

a) El CO tiene aproximadamente el mismo peso molecular que el N₂, por lo que solo operan factores electrónicos que puedan afectar a las propiedades eléctricas de cada molécula. El N₂ es apolar, mientras que CO presenta un momento dipolar permanente, por lo que es esta quien debe presentar un mayor punto de ebullición (Experimentalmente: P_{eb}(CO) = -191.5 °C vs. P_{eb}(N₂) = -196 °C).

b) En este caso, el PH₃ pesa solo ligeramente un poco más que el SiH₄; sin embargo, además, mientras que el silano es apolar al ser tetraédrico (topología AX₄), el fosfano es polar debido a su simetría de pirámide triangular basada en un tetraedro (topología AX₃E), por lo que tendrá un momento dipolar permanente que le hará tener un mayor punto de ebullición (Experimentalmente: P_{eb}(PH₃) = -88 °C vs. P_{eb}(SiH₄) = -112 °C).

c) Al igual que antes, el ICl pesa solo ligeramente un poco más que el Br₂, pero el bromo molecular es apolar, mientras que el ICl presenta un momento dipolar permanente, por lo que presentará también un mayor punto de ebullición (Experimentalmente: P_{eb}(ICl) = 97.4 °C vs. P_{eb}(Br₂) = 58.8 °C).

d) Finalmente están los isómeros propeno y ciclopropano de idéntico peso molecular. Sin embargo, el propeno presenta una nube pi rica en electrones que evita la interacción con otras moléculas debido a la repulsión electrónica generada, por lo que el ciclopropano presentará un mayor punto de ebullición (Experimentalmente: P_{eb}(ciclopropano) = -33 °C vs. P_{eb}(propeno) = -47.6 °C).

6. La fusión del NaCl hace que algo se vaporice en forma de moléculas individuales de NaCl con una distancia interatómica de 276 pm ¿Qué energía (por mol) debo suministrar para separar ambos átomos?

La energía que hay que suministrar es la de interacción entre ambos iones. Por tanto:

$$\begin{aligned} E(q^+, q^-) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^+q^-}{r} = -K \frac{q^+q^-}{r} = 8.989552 \times 10^9 \text{ N} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{C}^2} \cdot \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2 \text{ C}^2}{276 \times 10^{-12} \text{ m}} = \\ &= -8.359 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

EJERCICIOS FUERZAS INTERMOLECULARES

$$-8.359 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = -503.4 \text{ kJ/mol}$$

7. Calcula la energía de interacción entre un catión potasio y una molécula de agua a partir de los siguientes datos: Momento dipolar del agua = 1.85 D; Radio del agua considerada una esfera = 0.14 nm; Radio iónico del potasio = 0.133 nm; K (constante de Coulomb) = $8.989552 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$; Carga del electrón = $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; 1 D (Debye) = $3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$; 1 N (Newton) $\cdot \text{m} = 1 \text{ J}$ (Julio); Ángulo de interacción = 0° .

En este caso, la interacción es entre una carga y un dipolo, por lo que el potencial depende inversamente del cuadrado de la distancia.

$$\begin{aligned} E(q^+, \mu, \theta) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^+ \mu \cdot \cos \theta}{r^2} = -K \frac{q^+ \mu \cdot \cos \theta}{r^2} = \\ &= -8.989552 \times 10^9 \text{ N} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{C}^2} \cdot \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 1.85 \text{ D} \cdot 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \frac{\text{m}}{\text{D}}}{((0.133 + 0.14) \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2} \\ &= -1.193 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

8. Basándose en datos del problema anterior, calcula la energía molar de interacción entre dos dipolos de agua (supuestos en el vacío).

$$\begin{aligned} E(\mu_1, \mu_2, \theta, \phi) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot (2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{Sen}\theta_1\text{Sen}\theta_2\cos\phi)}{r^3} \\ &= -K \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot (2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{Sen}\theta_1\text{Sen}\theta_2\cos\phi)}{r^3} = \\ &= -8.989552 \times 10^9 \text{ N} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{C}^2} \cdot \frac{2 \cdot (1.85 \text{ D} \cdot 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \frac{\text{m}}{\text{D}})^2}{((0.14 + 0.14) \times 10^{-9})^3 \text{ m}^2} = -3.120 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

Si atendemos a un comportamiento estadístico en la distribución de dipolos, podemos establecer la siguiente relación a 25°C ($k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ F/m}$):

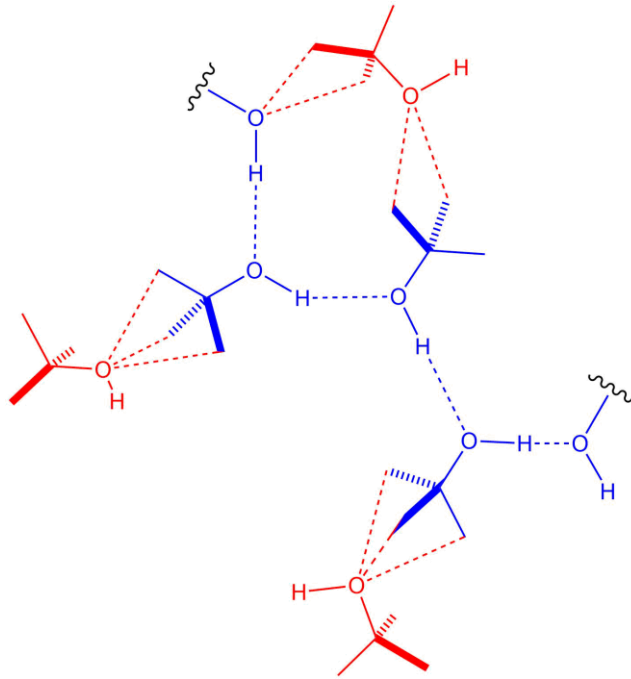
$$\begin{aligned} E(\mu_1, \mu_2) &= -\frac{1}{3k_B T (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6} = \\ &= -\frac{1}{3 \cdot 1.38065 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot 1.238 \times 10^{-20} \frac{\text{C}^2}{\text{J} \cdot \text{m}}} \frac{(1.85 \text{ D} \cdot 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \frac{\text{m}}{\text{D}})^4}{((0.14 + 0.14) \times 10^{-9})^6 \text{ m}^6} = \\ &= -1.969 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

Siendo $k_B T = 4.116 \times 10^{-21} \text{ J}$, es decir, la energía de interacción es $\approx 4.8 k_B T$. Como cada kJ/mol es aproximadamente $0.4 k_B T$, esta energía de interacción supone 12 kJ/mol.

EJERCICIOS FUERZAS INTERMOLECULARES

9. En el caso del metanol, ¿qué tipos de interacciones intermoleculares pueden darse? De entre ellas, dibuja las más energéticas y qué potenciales describen aproximadamente dicha interacción.

El metanol es una molécula neutra y polar con grupos OH. Su estructura es similar a la de la molécula de agua, donde se ha reemplazado un átomo de hidrógeno por un grupo metilo (-CH₃). Por tanto, podrán establecerse enlaces de hidrógeno (en azul en la figura) y diferentes fuerzas de Van der Waals, de entre las que las más energéticas serán las dipolo-dipolo (en rojo en la figura) tras las de enlace de hidrógeno.



Los potenciales que permiten determinar ese tipo de interacciones son en cualquier caso, los característicos de una interacción dipolo-dipolo, por lo que podrán expresarse como:

$$E(\mu_1, \mu_2, \theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot (2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{Sen}\theta_1\text{Sen}\theta_2\cos\phi)}{r^3}$$

o en el caso de dipolos rotando libremente

$$E(\mu_1, \mu_2) = -\frac{1}{3k_B T (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6}$$