

11.2 Fuerzas intermoleculares

Las *fuerzas intermoleculares* son fuerzas de atracción entre las moléculas. Estas fuerzas son las responsables del comportamiento no ideal de los gases, descrito en el capítulo 5. Ejercen aún más influencia en las fases condensadas de la materia, es decir, en los líquidos y los sólidos. A medida que baja la temperatura de un gas disminuye la energía cinética promedio de sus moléculas. Así, a una temperatura suficientemente baja, las moléculas ya no tienen la energía necesaria para liberarse de la atracción de las moléculas vecinas. En este momento, las moléculas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. Esta transición de la fase gaseosa a la fase líquida se conoce como *condensación*.

A diferencia de las fuerzas intermoleculares, las *fuerzas intramoleculares* mantienen juntos a los átomos de una molécula. (En el enlace químico, que se estudió en los capítulos 9 y 10, participan fuerzas intramoleculares.) Estas fuerzas estabilizan a las moléculas individuales, en tanto que las fuerzas intermoleculares son las principales responsables de las propiedades macroscópicas de la materia (por ejemplo, punto de fusión y punto de ebullición).

Las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las intramoleculares; por ello, se necesita menos energía para evaporar un líquido que para romper los enlaces de sus moléculas. Por ejemplo, para evaporar 1 mol de agua en su punto de ebullición son suficientes alrededor de 41 kJ de energía; en cambio, para romper los dos enlaces O—H en 1 mol de moléculas de agua es necesario aplicar unos 930 kJ de energía. En general, los puntos de ebullición de las sustancias reflejan la magnitud de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas. En el punto de ebullición se debe suministrar suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas a fin de que entren a la fase de vapor. Si se precisa más energía para separar las moléculas de la sustancia A que de la sustancia B es porque las moléculas de A están unidas por fuerzas intermoleculares más fuertes, por tanto, el punto de ebullición de A será mayor que el de B. El mismo principio se aplica también al punto de fusión de las sustancias. Por lo general, los puntos de fusión de las sustancias aumentan con la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

Para comprender las propiedades de la materia condensada es necesario entender los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares. Las fuerzas *dipolo-dipolo*, *dipolo-dipolo inducido* y las *fuerzas de dispersión* integran lo que los químicos denominan *fuerzas de van der Waals*, nombradas así en reconocimiento al físico holandés Johannes van der Waals (véase la sección 5.8). Los iones y dipolos se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas conocidas como *fuerzas ion-dipolo*, que *no* son fuerzas de van der Waals. El *enlace de hidrógeno* es un tipo de interacción dipolo-dipolo particularmente fuerte. Dado que sólo unos pocos elementos participan en la formación del enlace de hidrógeno, éste se trata como una categoría aparte. Según la fase de una sustancia, la naturaleza de los enlaces químicos y los tipos de elementos que la componen, en la atracción total entre las moléculas pueden actuar distintos tipos de interacciones, como se verá en seguida.

Fuerzas dipolo-dipolo

Las *fuerzas dipolo-dipolo* son las fuerzas de atracción entre moléculas polares, es decir, entre moléculas que poseen momentos dipolares (véase la sección 10.2). Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor es la fuerza. La figura 11.1 muestra la orientación de moléculas polares en un sólido. En los líquidos, las moléculas polares no están unidas de manera tan rígida como en un sólido, pero tienden a alinearse de tal manera que, en promedio, las interacciones de atracción son máximas.

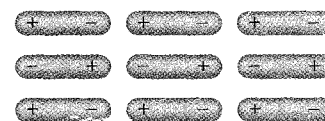


FIGURA 11.1 Las moléculas que tienen un momento dipolar permanente tienden a alinearse con las polaridades opuestas en la fase sólida para hacer máxima la atracción.

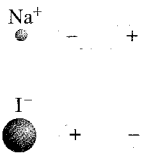


FIGURA 11.2 Dos tipos de interacción dipolo-dipolo.

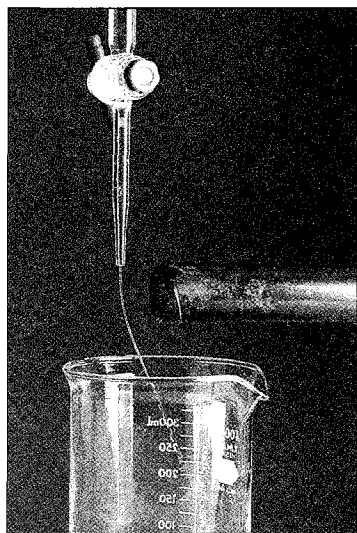


FIGURA 11.3 Deflexión de un chorro de agua por una varilla de ebonita cargada.

Fuerzas ion-dipolo

La ley de Coulomb también explica las **fuerzas ion-dipolo**, las cuales *atraen entre sí un ion (ya sea un catión o un anión) y una molécula polar* (figura 11.2). La intensidad de esta interacción depende de la carga y tamaño del ion así como de la magnitud del momento dipolar y del tamaño de la molécula. Las cargas en los cationes están más concentradas porque estos iones suelen ser más pequeños que los aniones. En consecuencia, con una carga de igual magnitud, un catión experimenta una interacción más fuerte con los dipolos que un anión.

La hidratación (analizada en la sección 4.1) es un ejemplo de interacción ion-dipolo. En una disolución acuosa de NaCl, los iones Na^+ y Cl^- se rodean de moléculas de agua, las cuales tienen un gran momento dipolar (1.87 D). Cuando se disuelve un compuesto iónico como el NaCl, las moléculas de agua actúan como un aislante eléctrico que separa a los iones. En cambio, el tetracloruro de carbono (CCl_4), una molécula no polar, carece de la capacidad de participar en una interacción ion-dipolo. En consecuencia, el tetracloruro de carbono es un mal disolvente de compuestos iónicos, al igual que la mayoría de los líquidos no polares.

En la figura 11.3 se demuestra la atracción ion-dipolo. El agua de la bureta se deja correr y se recoge en un vaso. Si se acerca una varilla cargada negativamente (por ejemplo, una varilla de ebonita frotada en el pelo) al chorro de agua, ésta se desvía *hacia* la varilla. Lo mismo sucede cuando la varilla se reemplaza por un objeto cargado positivamente (por ejemplo, una varilla de vidrio frotada en seda). Con la varilla de ebonita, las moléculas de agua se orientan de tal forma que los extremos positivos de los dipolos quedan más cerca de la varilla, es decir, son atraídos por la carga negativa. Con la varilla de vidrio, los extremos negativos de los dipolos de agua se orientan hacia la carga positiva de la varilla. La misma desviación se observa con otros líquidos polares, pero no cuando se usan líquidos no polares, como el hexano (C_6H_{14}).

Fuerzas de dispersión

¿Qué fuerzas de atracción se establecen entre las sustancias no polares? Para contestar esta pregunta, analice el esquema de la figura 11.4. Si un ion o una molécula polar se acerca a un átomo (o una molécula no polar), la distribución electrónica del átomo (o molécula) se distorsiona por la fuerza que ejerce el ion o la molécula polar, dando lugar a una clase de dipolo. Se dice que el dipolo del átomo (o molécula no polar) es un **dipolo inducido** porque la *separación de sus cargas positiva y negativa se debe a la proximidad de un ion o una molécula polar*. La atracción entre un ion y el dipolo inducido se conoce como *interacción ion-dipolo inducido*, en tanto que la atracción entre una molécula polar y el dipolo inducido se conoce como *interacción dipolo-dipolo inducido*.

La probabilidad de inducir un momento dipolar depende no sólo de la carga del ion o de la fuerza del dipolo, sino también del *grado de polarización* del átomo o molécula, es decir, de qué tan fácil se distorsione la distribución electrónica del átomo (o molécula). En general, un átomo o molécula tiende a ser más polarizable a medida que aumenta el número de electrones y se hace más difusa la nube electrónica. Por *nube difusa* se entiende una nube electrónica que se distribuye en un volumen considerable, de tal forma que los electrones no están fuertemente unidos al núcleo.

El carácter polarizable de los gases que contienen átomos o moléculas no polares (por ejemplo, He y N_2) les permite condensarse. En un átomo de helio, los electrones se mueven a cierta distancia del núcleo. En un instante cualquiera los átomos pueden tener un momento dipolar generado por las posiciones específicas de los electrones. Este momento dipolar se denomina *dipolo instantáneo* porque dura sólo una pequeña fracción de segundo. En otro instante, los electrones cambian de posición y el átomo

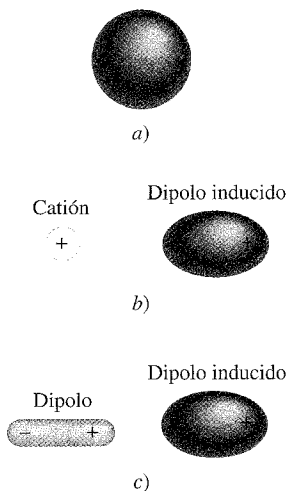


FIGURA 11.4 a) Distribución de carga esférica en un átomo de helio. b) Distorsión causada por la aproximación de un catión y c) de un dipolo.

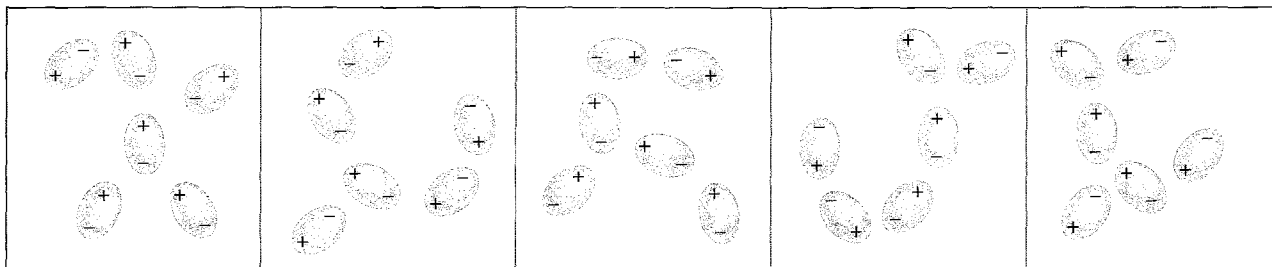


FIGURA 11.5 Interacción de dipolos inducidos. Este tipo de patrones sólo existe durante un momento; en el siguiente instante se distribuyen de otra manera. Este tipo de interacción es responsable de la condensación de los gases no polares.

tiene un nuevo dipolo instantáneo, y así sucesivamente. Sin embargo, en un tiempo promedio (el tiempo que toma medir un momento dipolar), el átomo no tiene momento dipolar porque los dipolos instantáneos se cancelan entre sí. En un conjunto de átomos de He, es posible que el dipolo instantáneo de un solo átomo induzca un dipolo en cada uno de sus átomos vecinos (figura 11.5). En el siguiente instante, un dipolo instantáneo distinto puede crear dipolos temporales en los átomos de He que lo rodean. El punto importante es que este tipo de interacción produce **fuerzas de dispersión**, es decir, **fuerzas de atracción que se generan por los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas**. A temperaturas muy bajas (y a velocidades atómicas reducidas), las fuerzas de dispersión son lo bastante fuertes para mantener unidos a los átomos de He y hacer que el gas se condense. Esto también explica la atracción entre moléculas no polares.

En 1930, Fritz London¹ ofreció una interpretación de los dipolos temporales desde el punto de vista de la mecánica cuántica. London demostró que la magnitud de esta fuerza de atracción es directamente proporcional al grado de polarización del átomo o molécula. Como se esperaría, las fuerzas de dispersión pueden ser muy débiles. Esto es válido para el helio, que tiene un punto de ebullición de sólo 4.2 K o -269°C . (Observe que el helio tiene sólo dos electrones fuertemente unidos en el orbital 1s. En consecuencia, el átomo de helio es poco polarizable.)

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. Además, una mayor masa molar a menudo refleja un átomo más grande, y es más fácil alterar su distribución electrónica porque el núcleo atrae con menos fuerza a los electrones externos. En la tabla 11.2 se comparan los puntos de fusión de sustancias afines formadas por moléculas no polares. Como es de esperar, el punto de fusión aumenta con el número de electrones en la molécula. Dado que todas estas moléculas son *no* polares, las únicas fuerzas intermoleculares de atracción presentes son las fuerzas de dispersión.

En muchos casos, las fuerzas de dispersión son comparables o aun mayores que las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas polares. Para tomar como ejemplo un caso extremo, se comparan los puntos de ebullición del CH_3F (-78.4°C) y del CCl_4 (76.5°C). Aunque el momento dipolar del CH_3F es de 1.8 D, hierve a una temperatura mucho más baja que el CCl_4 , una molécula no polar. El CCl_4 hierve a mayor temperatura sólo porque contiene más electrones. Por consiguiente, las fuerzas de dispersión entre las moléculas del CCl_4 son más fuertes que la suma de las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas de CH_3F . (Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre especies de todo tipo, ya sean neutras, con carga neta, polares o no polares.)

El ejemplo siguiente muestra que si se conocen los tipos de especies presentes, es fácil determinar qué tipo de fuerzas intermoleculares existen entre ellas.

En sentido estricto, las fuerzas entre dos átomos no enlazados deberían denominarse "fuerzas interatómicas". Sin embargo, para simplificar se emplea el término "fuerzas intermoleculares" para los átomos y las moléculas.

Tabla 11.2 Puntos de fusión de compuestos no polares semejantes

Compuesto	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
CH_4	-182.5
CF_4	-150.0
CCl_4	-23.0
CBr_4	90.0
Cl_4	171.0

¹ Fritz London (1900-1954). Físico teórico alemán que trabajó principalmente en la superconductividad del helio líquido.

Ejemplo 11.1 ¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares existen entre los siguientes pares? a) HBr y H₂S, b) Cl₂ y CBr₄, c) I₂ y NO₃ y d) NH₃ y C₆H₆.

Razonamiento y solución Para identificar las fuerzas intermoleculares, conviene clasificar a las especies participantes como 1) moléculas no polares, 2) moléculas polares y 3) iones. Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre todas las especies.

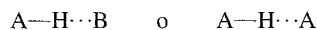
- Tanto el HBr como el H₂S son moléculas polares, de modo que entre ellas se establecen fuerzas dipolo-dipolo, además de las fuerzas de dispersión.
- Tanto el Cl₂ como el CBr₄ son moléculas no polares, de modo que entre ellas sólo existen fuerzas de dispersión.
- El I₂ es no polar, de modo que las fuerzas de atracción entre esta molécula y el ion NO₃ son del tipo ion-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
- El NH₃ es polar, y el C₆H₆ es no polar. Entre estas especies se establecen fuerzas del tipo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

Problema similar: 11.10.

Ejercicio Señale el(los) tipo(s) de fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: a) LiF, b) CH₄ y c) SO₂.

El enlace de hidrógeno

El **enlace de hidrógeno** es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N—H, O—H o F—H, y un átomo electronegativo de O, N o F. Esta interacción se escribe como



A y B representan O, N o F; A—H es una molécula o parte de una molécula, y B es parte de otra molécula; la línea punteada representa al enlace de hidrógeno. Los tres átomos casi siempre están situados en línea recta, pero el ángulo AHB (o AHA) puede desviarse de la linealidad hasta 30°. Observe que los átomos de O, N y F poseen al menos un par de electrones libres capaces de interactuar con el átomo de hidrógeno en el enlace de hidrógeno.

La energía promedio de un enlace de hidrógeno es demasiado grande para una interacción dipolo-dipolo (más de 40 kJ/mol). Por esta razón, los enlaces de hidrógeno tienen un fuerte efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos. La figura 11.6 muestra varios ejemplos de enlaces de hidrógeno.

La primera evidencia del enlace de hidrógeno se obtuvo al estudiar los puntos de ebullición de los compuestos. Los puntos de ebullición de una serie de compuestos semejantes que contienen elementos del mismo grupo periódico suelen aumentar con la masa molar. Pero, como se observa en la figura 11.7, los compuestos de hidrógeno de los elementos de los grupos 5A, 6A y 7A no siguen esta tendencia. El compuesto más ligero (NH₃, H₂O, HF) de cada una de estas series tiene el punto de ebullición *más alto*, de forma contraria a lo que se esperaría considerando la masa molar. La explicación se debe a los múltiples enlaces de hidrógeno que forman las moléculas de estos compuestos. En el HF sólido, por ejemplo, las moléculas no existen como unidades individuales; más bien forman largas cadenas en zigzag:

1A	2A					3A	4A	5A	6A	7A	8A
								N	O	F	

Los tres elementos más electronegativos que participan en enlaces de hidrógeno.

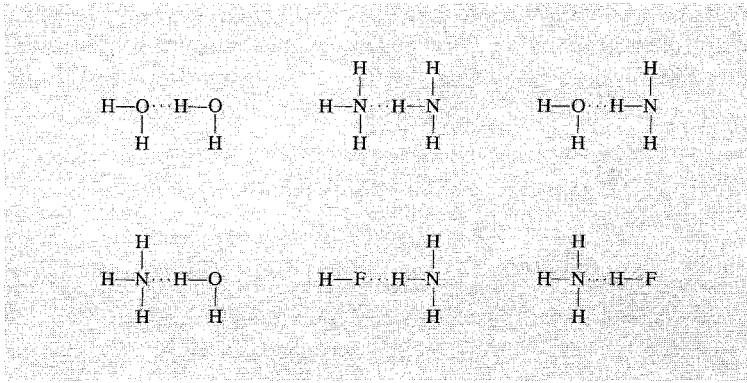
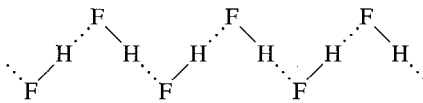


FIGURA 11.6 Enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua, amoníaco y fluoruro de hidrógeno. Las líneas sólidas representan enlaces covalentes, y las líneas punteadas los enlaces de hidrógeno.



En la fase líquida se rompen las cadenas en zigzag, pero las moléculas permanecen unidas por enlaces de hidrógeno. Es difícil separar las moléculas que están unidas por estos enlaces. En consecuencia, el HF líquido tiene un punto de ebullición excepcionalmente alto.

La fuerza de un enlace de hidrógeno está determinada por la interacción coulombica entre el par libre de electrones del átomo electronegativo y el núcleo de hidrógeno. Por ejemplo, el flúor es más electronegativo que el oxígeno, por lo que se esperaría que los enlaces de hidrógeno en el HF líquido fueran más fuertes que en el H_2O . Sin embargo, el HF tiene un punto de ebullición menor que el del agua porque cada molécula de H_2O toma parte en *cuatro* enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por tanto, las fuerzas que

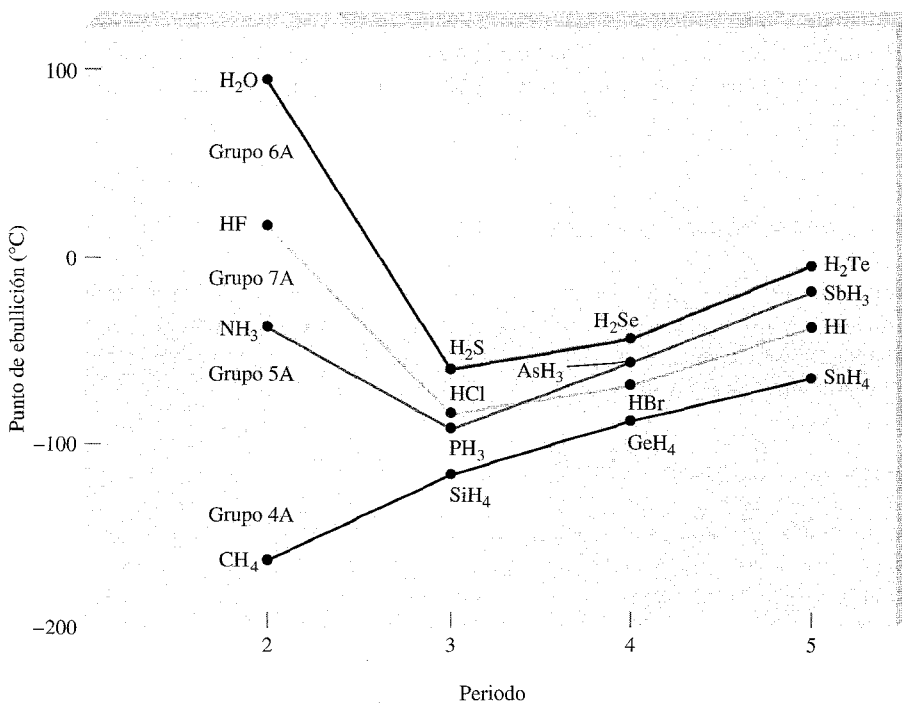
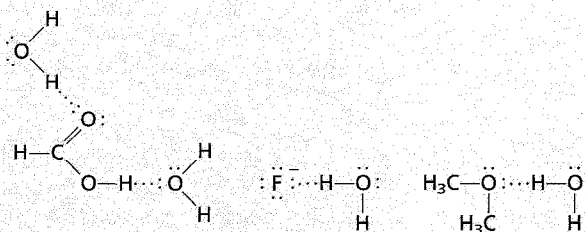


FIGURA 11.7 Puntos de ebullición de los compuestos de hidrógeno de los elementos de los grupos 4A, 5A, 6A y 7A. Aunque se esperaría que el punto de ebullición aumente con el descenso en un grupo, se observa que tres compuestos (NH_3 , H_2O y HF) se comportan distinto. La anomalía se explica en función de los enlaces de hidrógeno intermoleculares.

mantienen unidas a las moléculas de H_2O son más fuertes que en el HF. En la siguiente sección se volverá a analizar esta importante propiedad del agua. El siguiente ejemplo muestra el tipo de especies capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua.

Ejemplo 11.2 ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua? CH_3OCH_3 , CH_4 , F^- , HCOOH , Na^+ .

Razonamiento y solución Para formar enlaces de hidrógeno, un átomo de H debe estar ligado a un átomo de uno de los elementos electronegativos (N, O y F). Estos átomos no se encuentran en el CH_4 o en el Na^+ , por tanto, sólo las especies CH_3OCH_3 , F^- y HCOOH pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.



Problema similar: 11.12.

Ejercicio ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar enlaces de hidrógeno entre sí? a) H_2S , b) C_6H_6 , c) CH_3OH

Las fuerzas intermoleculares analizadas hasta aquí son fuerzas de atracción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que entre las moléculas también hay fuerzas de repulsión. En consecuencia, cuando dos moléculas entran en contacto, la repulsión entre sus electrones y núcleos entran en juego. La magnitud de las fuerzas de repulsión aumenta muy rápido a medida que disminuye la distancia que separa las moléculas en una fase condensada. A esto se debe que los líquidos y sólidos sean muy difíciles de comprimir. En esas fases las moléculas ya están muy juntas y se resisten a que se les comprima aún más.

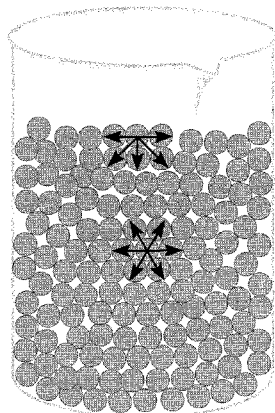


FIGURA 11.8 Acción de fuerzas intermoleculares en una molécula de la capa superficial de un líquido y en otra de la región interna del líquido.

11.3 Propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares determinan varias de las características estructurales y propiedades de los líquidos. En esta sección se verán dos fenómenos comunes relacionados con los líquidos: la tensión superficial y la viscosidad. Más tarde se analizarán la estructura y propiedades del agua.

Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son jaladas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. Sin embargo, las moléculas de la superficie son jaladas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie (figura 11.8). En consecuencia, estas atracciones intermoleculares tienden a jalar esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las moléculas