

Interacciones Intermoleculares

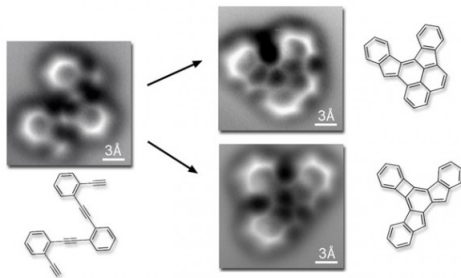
Andrés Robles Navarro

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile

21 de Octubre de 2020



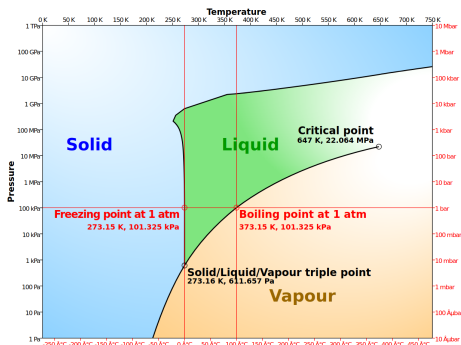
Evidencia de Fuerzas Intermoleculares



- Si hay átomos y moléculas, estos **deben** interactuar.
- De las cuatro *interacciones fundamentales*, sólo una es dominante a nivel molecular: las **interacciones electromagnéticas**.

Evidencia de Fuerzas Intermoleculares

Diagrama de fases del H₂O:

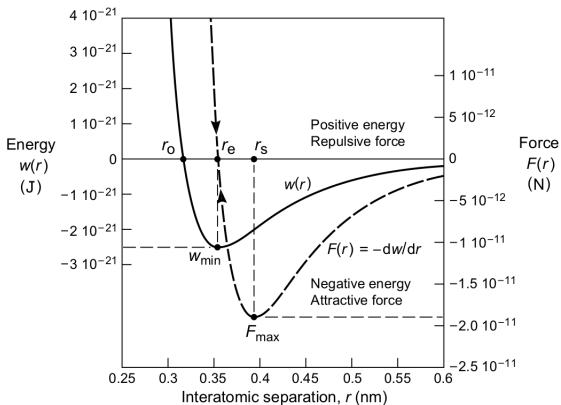


- Existen fuerzas de dos tipos: **atractivas y repulsivas.**
- Si no hubiese fuerzas atractivas, las moléculas en un vaso con agua no tendrían ninguna razón para quedarse dentro del vaso.
- Dado que el agua tiene una densidad definida, no puede ser comprimida fácilmente a volúmenes pequeños.

Potencial de Lennard-Jones

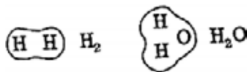
- Potencial de Lennard-Jones:**

$$W(r) = 4w_{min} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



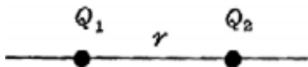
Tipos de Fuerzas Intermoleculares: Electrostáticas

- Enlace Covalente:**

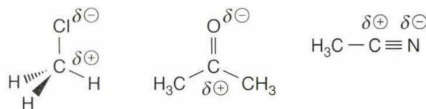


- Interacción Carga-Carga:**

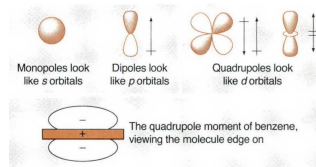
$$W(r) = k_e \frac{q_1 q_2}{r}$$



Las moléculas no son simples cargas esféricas!

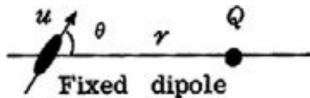


Contienen dipolos, cuadrupolos, octupolos,...

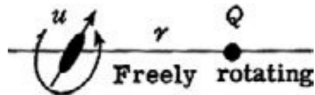


Tipos de Fuerzas Intermoleculares: Electrostáticas

Interacción Carga-Dipolo:



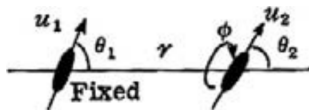
$$W_{fix}(r) = -k_e \frac{q\mu}{r^2} \cos \theta$$



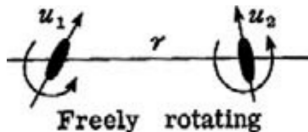
$$W_{free}(r) = -k_e^2 \frac{q^2 \mu^2}{6(k_B T) r^4}$$

Tipos de Fuerzas Intermoleculares: Electrostáticas

Interacción Dipolo-Dipolo:



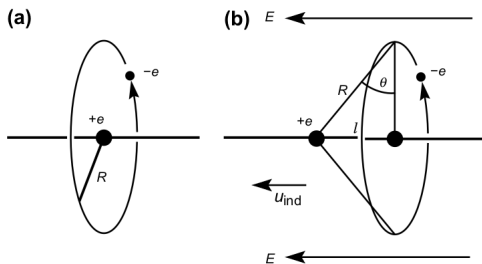
$$W_{fix}(r) = -k_e \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)$$



$$W_{fix}(r) = -k_e^2 \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(k_B T) r^6} \quad (\text{Interacción de Keesom})$$

Tipos de Fuerzas Intermoleculares: Electrostáticas

Polarizabilidad de Moléculas No Polares:



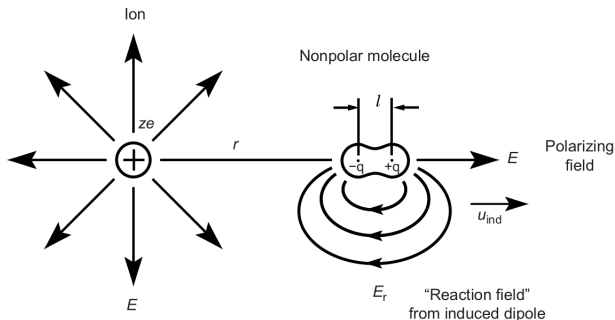
$$\mu_{ind} = \alpha E$$

Nota: La polarizabilidad α también depende de la temperatura:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu_P^2}{3k_B T}$$

Tipos de Fuerzas Intermoleculares: Electrostáticas

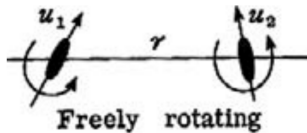
Interacción Ión-Dipolo Inducido:



$$W(r) = -k_e^2 \frac{(Ze)^2 \alpha}{2r^4} = -k_e^2 \frac{(Ze)^2}{2r^4} \left(\alpha_0 + \frac{\mu_P^2}{3k_B T} \right)$$

Tipos de Fuerzas Intermoleculares: Electrostáticas

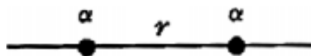
Interacción Dipolo-Dipolo Inducido:



$$W(r) = -k_e^2 \left(\frac{\mu_i^2 \alpha_{0i} + \mu_j^2 \alpha_{0j}}{r^6} \right) \quad (\text{Interacción de Debye})$$

Tipos de Fuerzas Intermoleculares: Dispersión

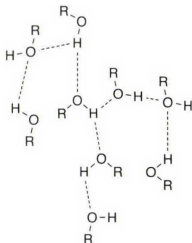
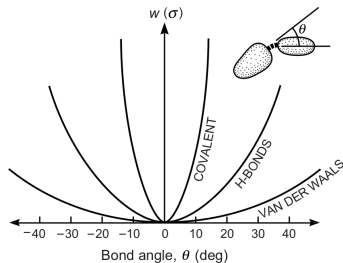
Interacción Dipolo Inducido-Dipolo Inducido (London):



$$W(r) \approx -\frac{3k_e^2}{2} \left(\frac{\alpha_{0i}\alpha_{0j}}{r^6} \right) \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right)$$

- Esta es la contribución mayoritaria a las llamadas *fuerzas de van der Waals* entre átomos y moléculas
- *Siempre están presentes*: Tienen un papel en las propiedades de los gases, líquidos, la fuerza de los sólidos, la tensión superficial, adsorción, ...
- Su origen es cuántico!
- Su tratamiento más riguroso requiere teorías más complejas como la electrodinámica cuántica

Puente de Hidrógeno



Puentes de H:

- *Tienden a seguir una dependencia en r^{-2} :*

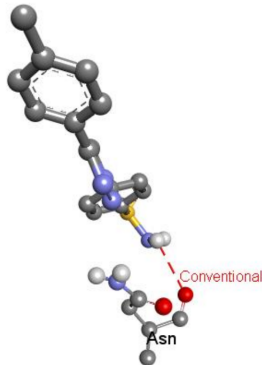
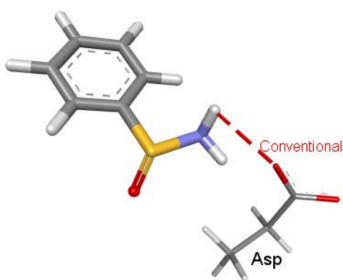
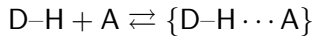
$$W(r) \approx -k_e \frac{q' \mu}{r^2} \cos \theta$$

Sin embargo, q' ni r suelen ser conocidos.

- Pueden ser tanto **intermoleculares** como **intramoleculares**.

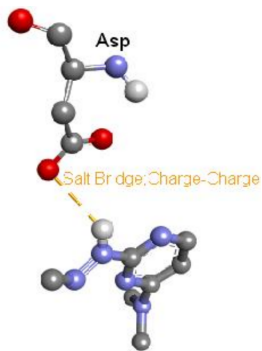
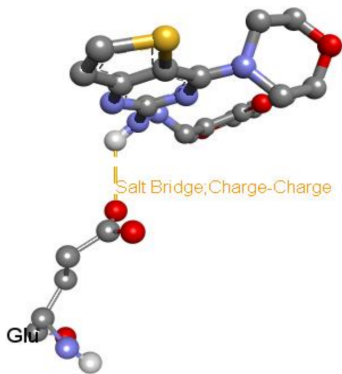
Puente de Hidrógeno

Puente de Hidrógeno Clásico/Convencional



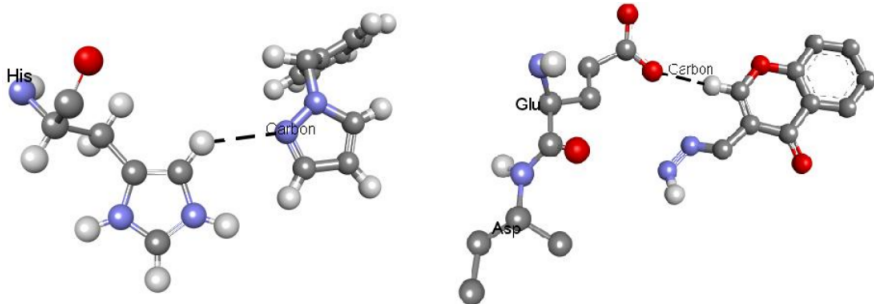
Puente de Hidrógeno

Puente de Sal: Combinación entre puente de H convencional e interacción electrostática.



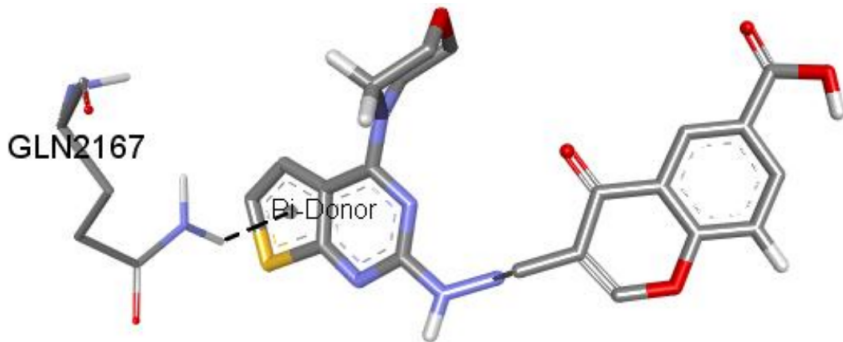
Puente de Hidrógeno

Puente de Hidrógeno no Convencional (Carbono): Dador puede ser un átomo de carbono polarizado, particularmente cuando el carbono o uno de sus vecinos es muy electronegativo. Capacidad dadora depende de la hibridación del carbono: $C(sp) > C(sp^2) > C(sp^3)$.



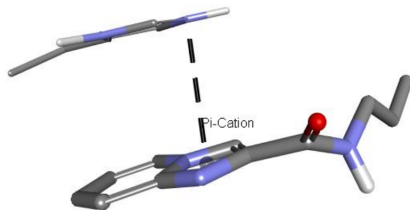
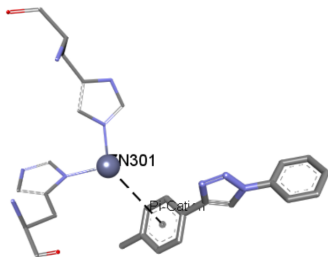
Puente de Hidrógeno

Puente de Hidrógeno no Convencional (π): Aceptor puede ser un sistema π , usualmente anillos aromáticos y enlaces múltiples tipo $C\equiv C$ y $C=C$. De un punto de vista puramente electrostático, se puede decir que son interacciones tipo dipolo-cuadrupolo.



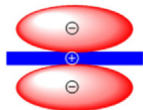
Efectos π : Interacción Cation- π

Interacción Cation- π : Entre un catión (o grupo cargado positivamente) y la cara de un sistema π como el benceno o el etileno que tiene un momento cuadrupolar permanente.

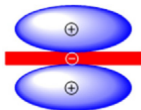


Efectos π : Interacción Anión- π

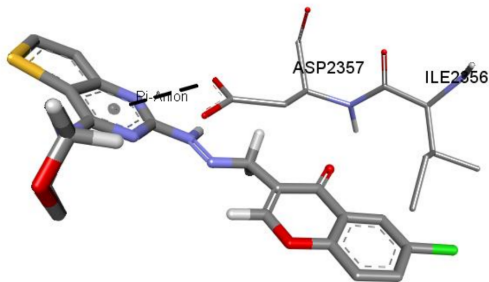
Interacción Anión- π : Entre un anión (o grupo cargado negativamente) y la cara de un sistema π deficiente en electrones.



- 8.48 B

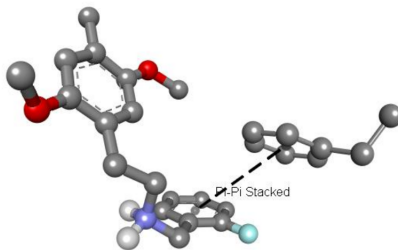
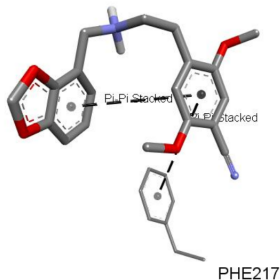


+ 9.50 B



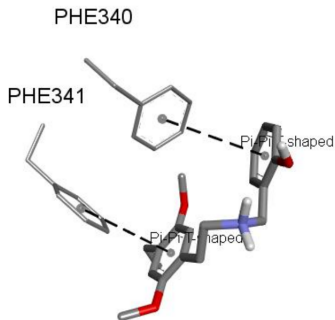
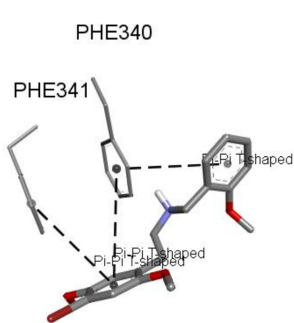
Interacciones Hidrofóbicas: Apilamiento π

Apilamiento π : Interacción entre anillos aromáticos mediante cuadrupolos y fuerzas de dispersión.



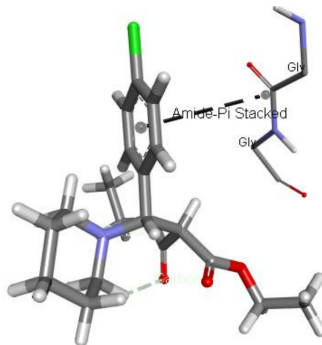
Interacciones Hidrofóbicas: Apilamiento π

Apilamiento π (en forma de T): Interacción entre anillos aromáticos mediante cuadrupolos y fuerzas de dispersión.



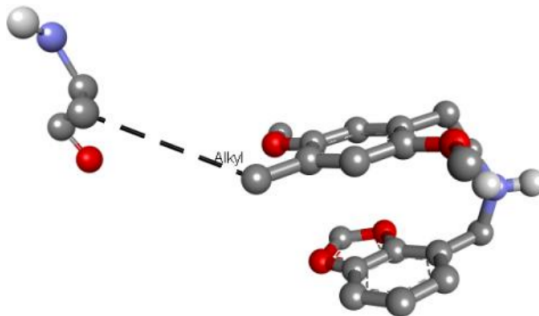
Interacciones Hidrofóbicas: Apilamiento π

Interacción Amida- π : Interacción entre la superficie π de un grupo amida y un anillo aromático, sin preferencia orientacional.



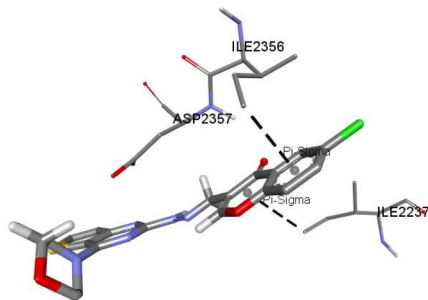
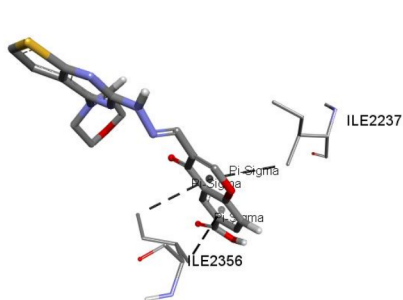
Interacciones Hidrofóbicas: Alquil-Alquil

Interacción Alquil-Alquil: Interacción entre grupos alquilo debido principalmente a fuerzas de dispersión.



Interacciones Hidrofóbicas: CH- π (σ - π)

Interacción CH- π (σ - π): Similar a un puente de H no convencional (de carbono) donde el aceptor es un sistema π .



Enlace de Halógenos

Enlace de Halógenos: Similar a un puente de H, pero con un halógeno como intermedio. Un halógeno en un enlace covalente posee regiones de alta densidad electrónica y de baja densidad electrónica (llamada agujero σ) con lo que puede interactuar como aceptor de electrones.

