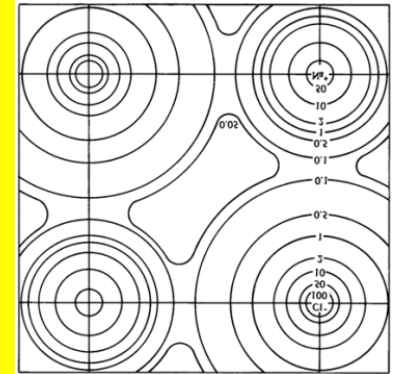


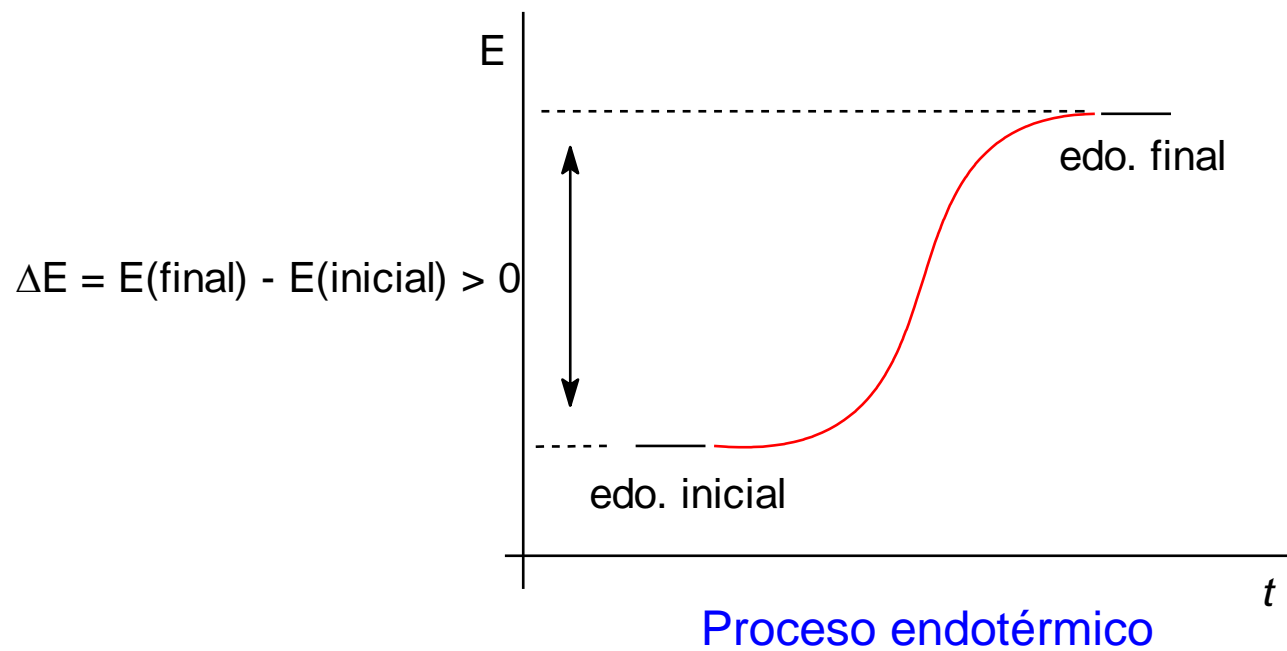
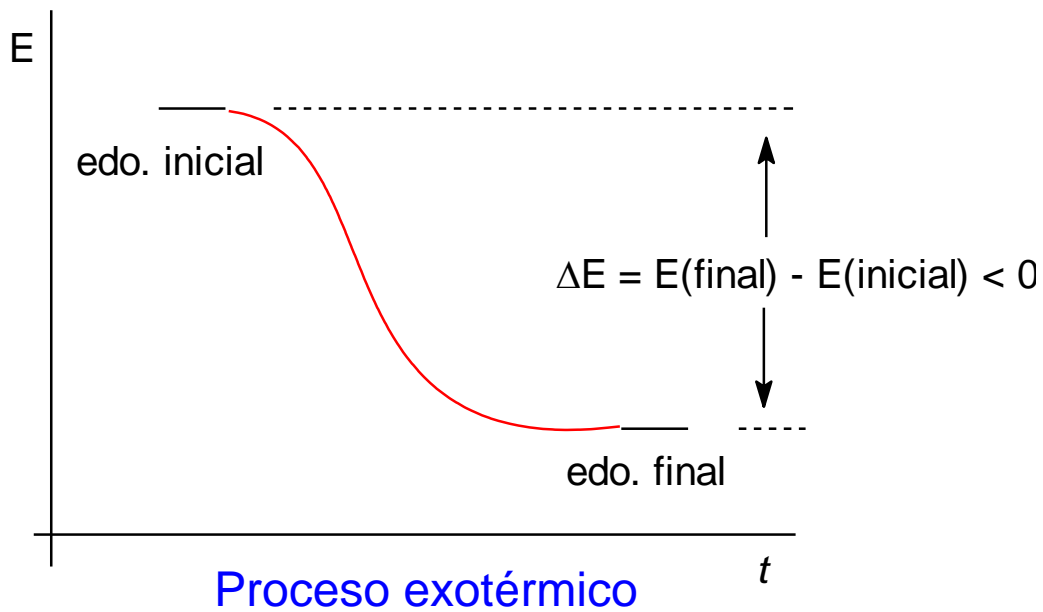


Energía de las interacciones químicas



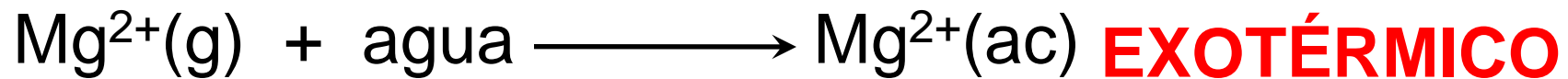
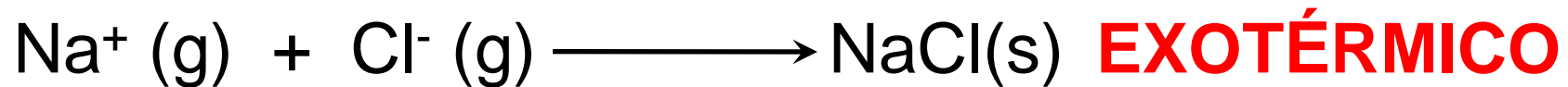
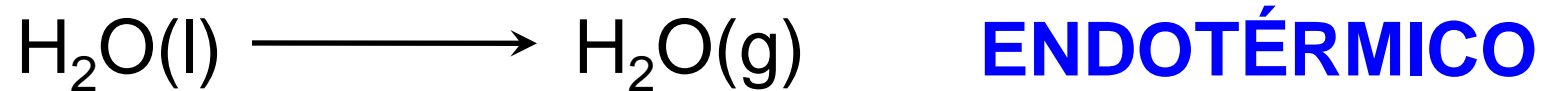
Principios de Estructura de la Materia

Unidad 0: Energética





¿ENDOTÉRMICO O EXOTÉRMICO?





¿CIERTO Ó FALSO?

Hay que proporcionar energía para formar un enlace covalente

FALSO

La condensación de un gas es un proceso exotérmico

CIERTO

Cuando se rompe un enlace puede absorberse o desprenderse energía dependiendo del enlace de que se trate

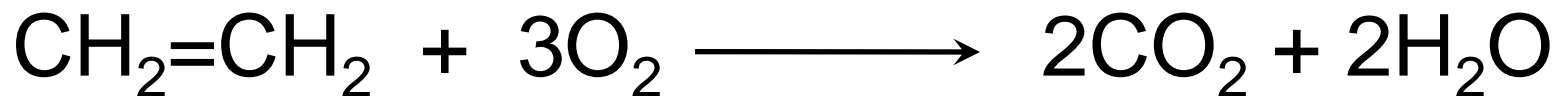
FALSO

La ruptura de un enlace iónico es un proceso endotérmico

CIERTO



Elige la opción que completa correctamente la oración:



La reacción de combustión del etileno es exotérmica debido a:

- La ruptura del enlace C=C
- La ruptura de los enlaces C-H
- La ruptura del enlace O=O
- Todo lo anterior
- La formación de los enlaces C=O y O-H



Elige la opción que completa correctamente la oración:

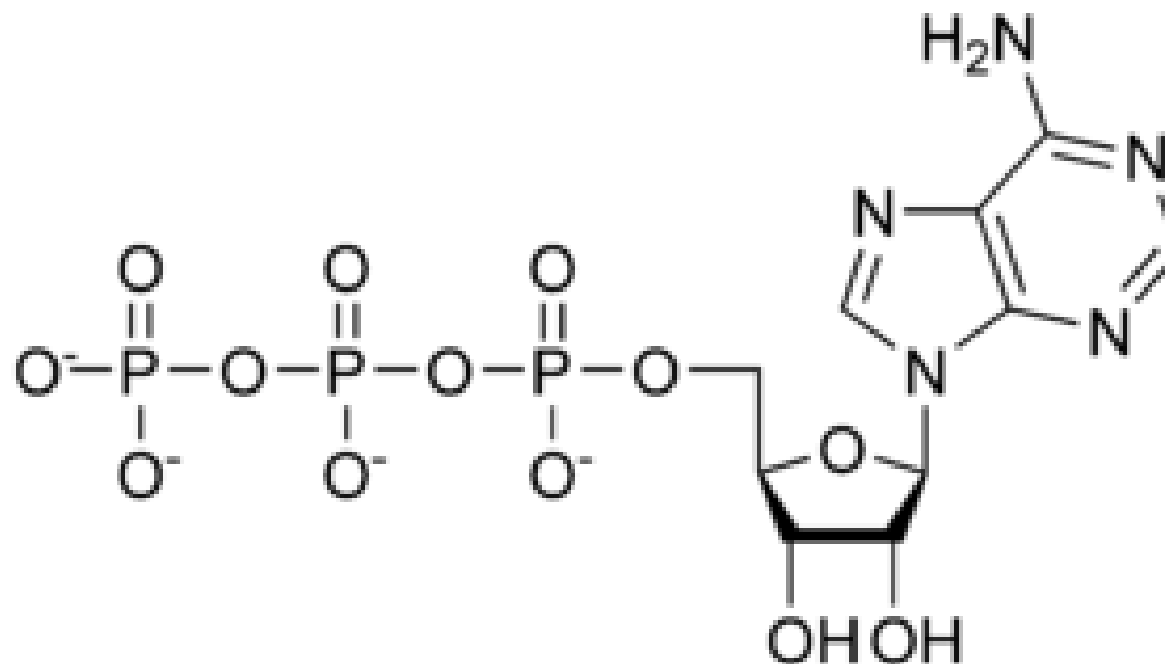
Al enlace O-P en el ATP se le llama fosfato de alta energía porque:

- a) El enlace O-P es particularmente estable.
- b) El enlace O-P es relativamente débil.
- c) La ruptura del enlace libera una importante cantidad de energía.
- d) Se requiere una relativamente pequeña cantidad de energía para romper el enlace.

- a y c
- b y c
- Sólo c
- Sólo b
- b y d ←
- No sé
- Nunca he oído hablar de ese asunto.



EI ATP

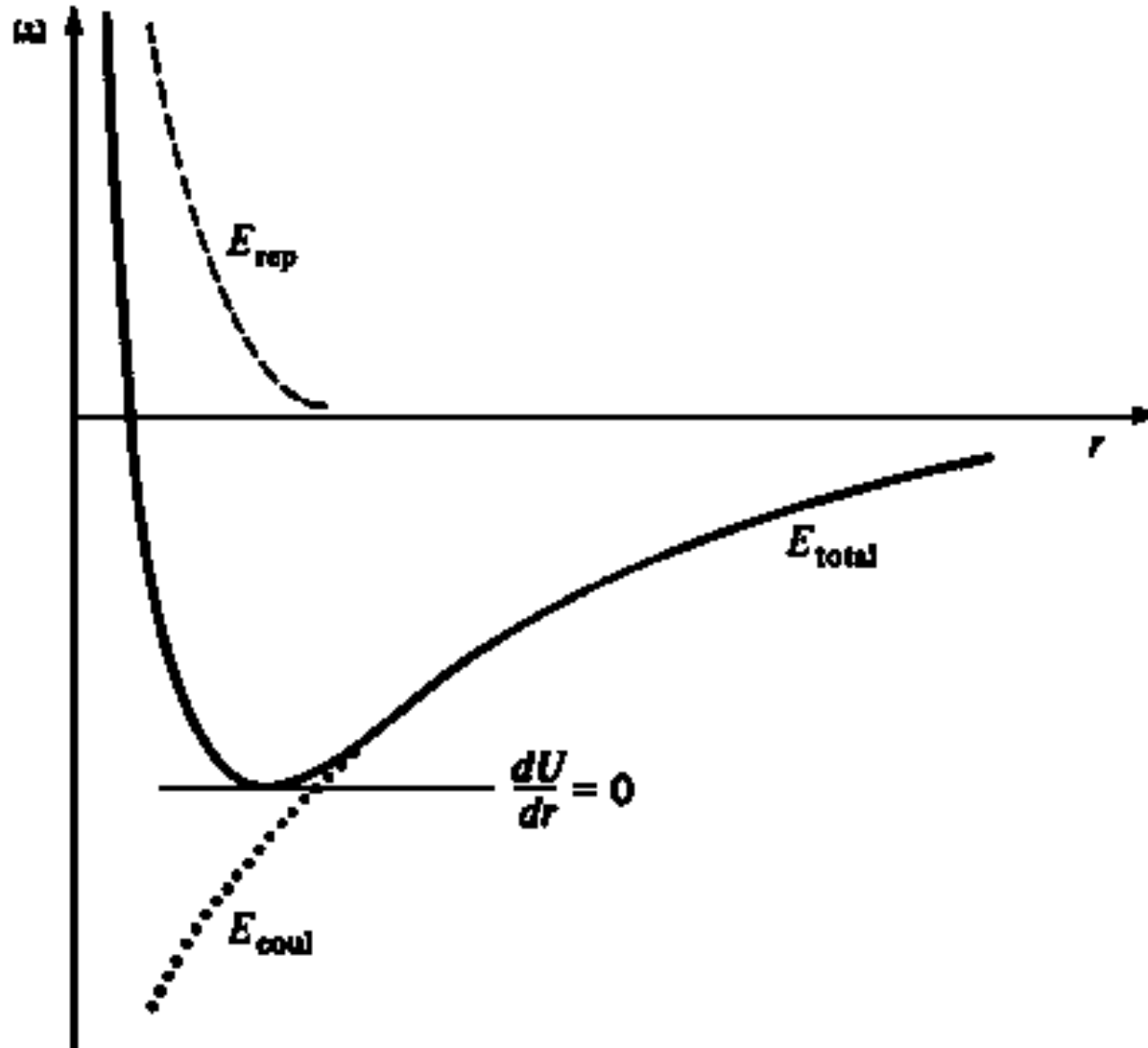


<http://exban-group.mcgill.ca/index.htm>



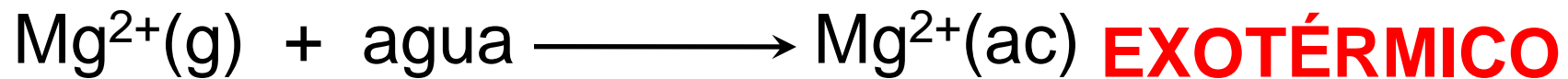
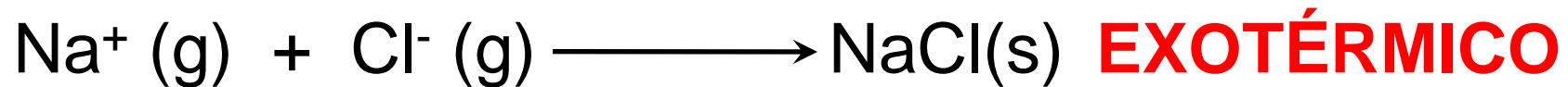
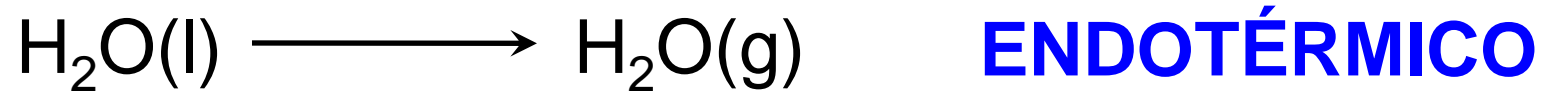


Energía de un par iónico



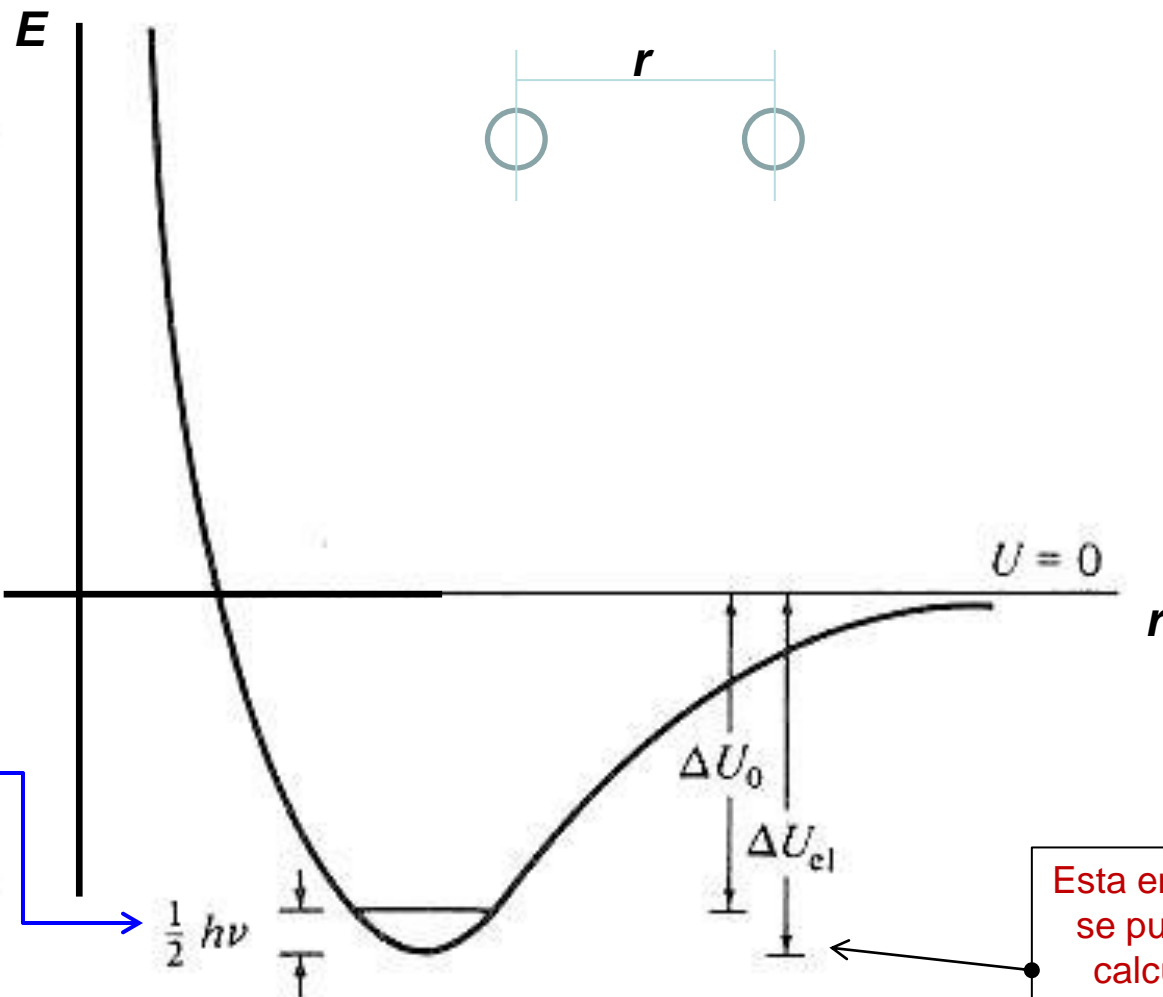


¿ENDOTÉRMICO O EXOTÉRMICO?





Energía de enlace

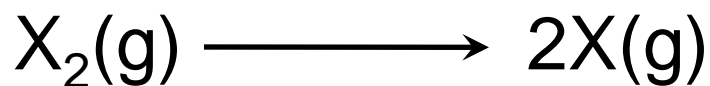


Energía de punto cero

Esta energía se puede calcular pero no es observable



Energía y entalpía



$$\Delta U(T) = \Delta U_0 + 3/2RT$$
$$\Delta H_e(T) = \Delta U_0 + P\Delta V$$

Ejemplo:

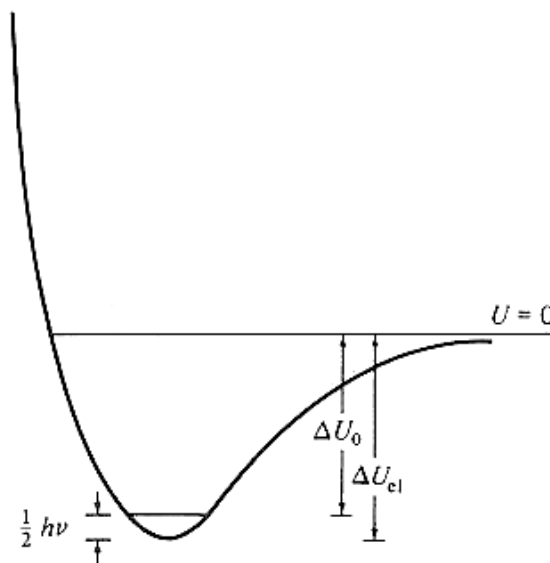


$$\Delta U_{el} = 458.1 \quad (\text{kJmol}^{-1})$$

$$\Delta U_0 = 432.0$$

$$\Delta U_{298} = 433.21$$

$$\Delta H_{298} = 435.93$$





E_{AB} : energía de enlace y

ΔH_{dis} : entalpía de disociación del enlace

ΔH_{dis} es el cambio de entalpía asociado en la ruptura de una mol de enlaces covalentes A-B a una temperatura dada.

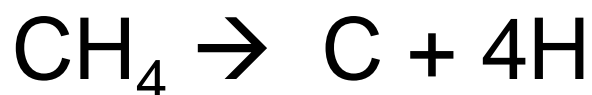
Molécula	E_{A-B} (kJmol ⁻¹)
H-H	432
F-F	158
Cl-Cl	242
Br-Br	193
I-I	151
H-Cl	438



Energía de enlace promedio

La disociación de una molécula poliatómica involucra la ruptura sucesiva de los enlaces presentes.

Proceso	ΔU (kJmol ⁻¹)
CH ₄ → CH ₃ + H	421.1
CH ₃ → CH ₂ + H	469.9
CH ₂ → CH + H	415
CH → C + H	334.7

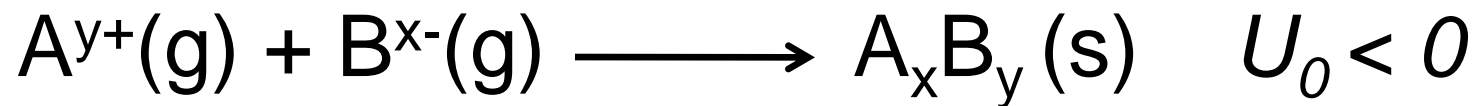


$$\Delta U_{\text{media}} = 411 \text{ kJmol}^{-1}$$

Sin embargo, esta energía aunque medible también corresponde a un proceso hipotético.

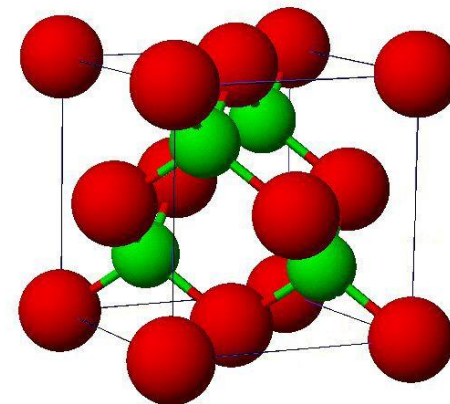
U_0 : energía de red cristalina en cristales iónicos

- Es la energía que se libera cuando se forma una mol de cristal iónico a partir de sus iones en fase gaseosa.



En general, hipotético también.

$$U_0 = \frac{ANZ_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$





ΔH_{hid} : entalpía de hidratación

- Está involucrada con la energía que se libera cuando se hidrata una mol de iones en agua.



¿Cómo se miden experimentalmente?

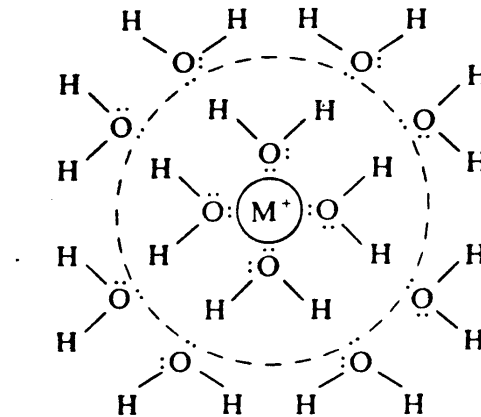




Table 2.1 Hydration Enthalpies of Metal Cations (kJ/mol)

Electronegativity ≤ 1.5			Electronegativity ≥ 1.5		
ION	RADIUS	ΔH_{hyd}	ION	RADIUS	ΔH_{hyd}
+1 Ions					
Cs	181	-263			
Rb	166	-296	Tl	164	-326
K	152	-321			
Na	116	-405	Ag	129	-475
Li	90	-515	Cu	91	-594
H		-1091			
+2 Ions					
Ra		-1259			
Ba	149	-1304			
Sr	132	-1445	Pb	133	-1480
No	124	-1485	Sn		-1554
Ca	114	-1592	Cd	109	-1806
			Cr	94	-1850
			Mn	97	-1845
			Fe	92	-1920
			Co	88	-2054
			Ni	83	-2106
			Cu	91	-2100
Mg	86	-1922	Zn	88	-2044
			Be	59	-2487
+3 Ions					
Pu	114	-3441			
La	117	-3283			
Lu	100	-3758	Tl	102	-4184
Y	104	-3620	In	94	-4109
Sc	88	-3960	Ga	76	-4685
			Fe	78	-4376
			Cr	75	-4402
			Al	67	-4660
+4 Ions					
Ce	101	-6489			

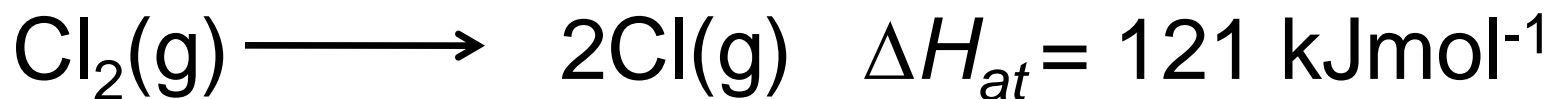
Ionic radii are from Table C; hydration enthalpies are taken from J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, England, 1978, pp. 182-183.

Entalpías molares de hidratación de cationes



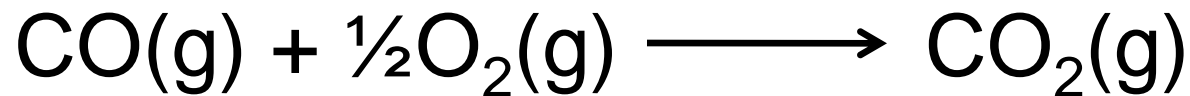
ΔH_{at} : entalpía de atomización

- Involucra a la energía necesaria para producir una mol de átomos gaseosos de un elemento a partir de éste en condiciones estándar.





ΔH^0_r ó ΔH^0 (reacción): entalpía de reacción



$$\Delta H^0_r = \Sigma \Delta H^0(\text{productos}) - \Sigma \Delta H^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_f(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{CO}) = -111 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{O}_2) = 0 \text{ kJmol}^{-1} \quad (\text{por definición})$$

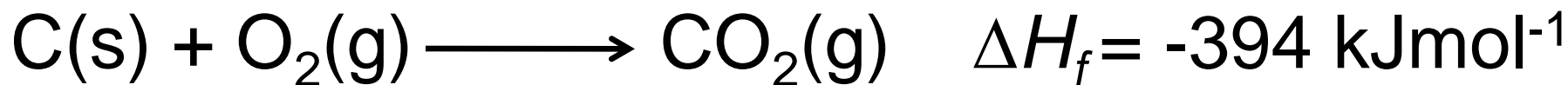
$$\begin{aligned} \Delta H^0_r &= (-394 \text{ kJmol}^{-1}) - (-111 \text{ kJmol}^{-1} + 0 \text{ kJmol}^{-1}) \\ &= -283 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$



entalpía de formación

- Es el cambio de entalpía que se produce cuando se forma una mol de un compuesto a partir de sus elementos en sus fases estándar a 298 K y 100 kPa.

Ejemplo: la reacción de formación del dióxido de carbono





Energía libre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG	Obs.
< 0	> 0	< 0	Proceso espontáneo
> 0	< 0	> 0	Proceso no espontáneo
> 0	> 0	< 0 (si T es alta)	Espontáneo a Ts altas
< 0	< 0	< 0 (si T es baja)	Espontáneo a Ts bajas



Más energías de enlace hipotéticas

EDA

Análisis de Descomposición de Energía

dos ejemplos:

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\sigma} + \mathbf{E}_{\pi}$$

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\text{cov}} + \mathbf{E}_{\text{electr}} + \mathbf{E}_{\text{disp}}$$

Estas energías, aunque también se pueden calcular, son el resultado de aplicar criterios arbitrarios precisos pero sin comprobación experimental directa.



Entonces ...

¿Qué es la energía de enlace?

**Ya tienen ahora 2 términos difíciles de definir
¿no?**



Energía

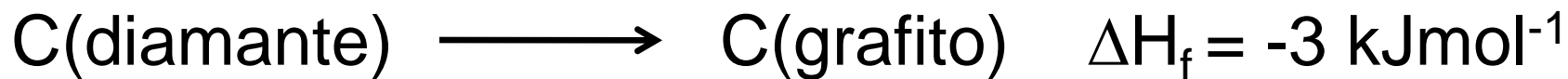
Pero ¿Qué es la energía?

**Si desean conocer la historia de este parámetro vean
“The World of Physical Chemistry” de Keith J. Laidler
Cap. 3 *The concept of energy*, pags. 74-77.**



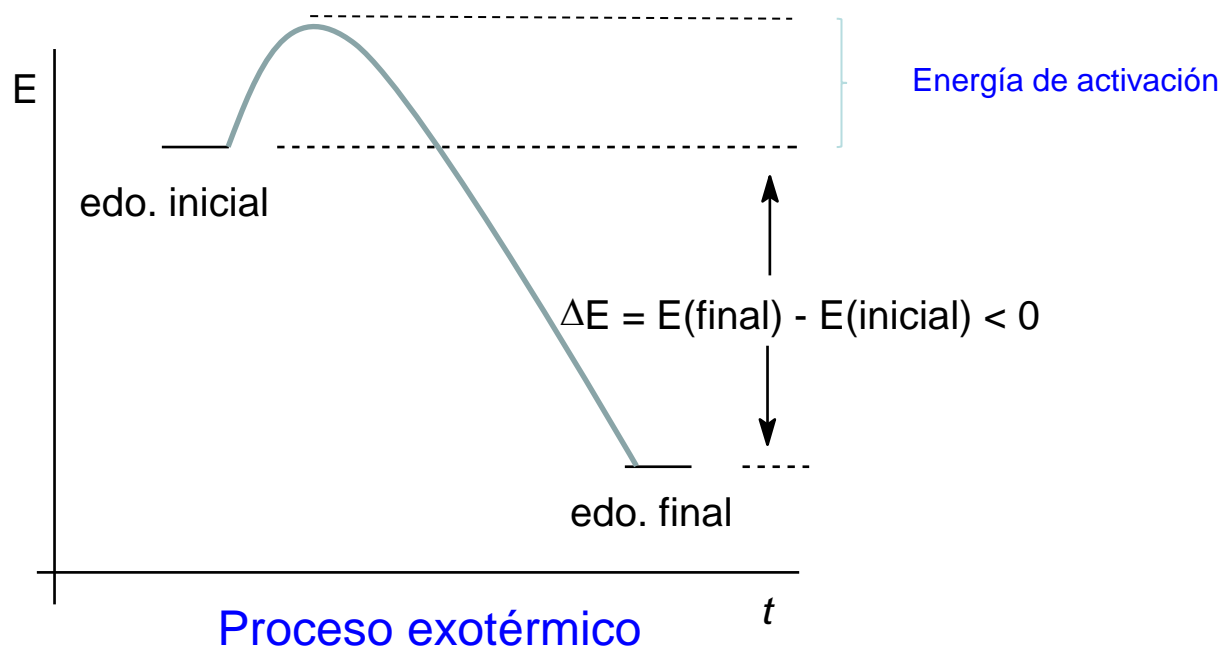
Termodinámica vs Cinética

En ocasiones un proceso termodinámicamente favorecido no se lleva a cabo porque cinéticamente no lo es.





Aspectos cinéticos





Interacciones fuertes

Enlace covalente

$$E = E_A + E_B - E_{AB}$$

Enlace iónico

$$E = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi r \epsilon_0}$$

donde: ϵ_0 = permitividad

A = cte. de Madelung

N = No. de Avogadro

n = valor empírico

Energía de red cristalina

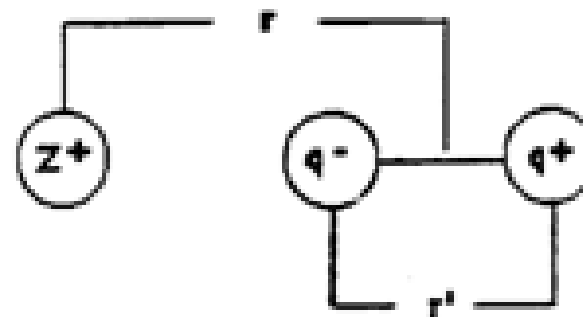
$$U_0 = \frac{ANZ^+ Z^- e^2}{4\pi r_0 \epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



Interacciones débiles

Ion - Dipolo

$$E = \frac{[Z^{\pm}] \mu e}{4\pi r^2 \epsilon_0}$$



donde: $\mu = qr'$ (momento dipolar)

Son importantes en soluciones de compuestos iónicos en disolventes polares.

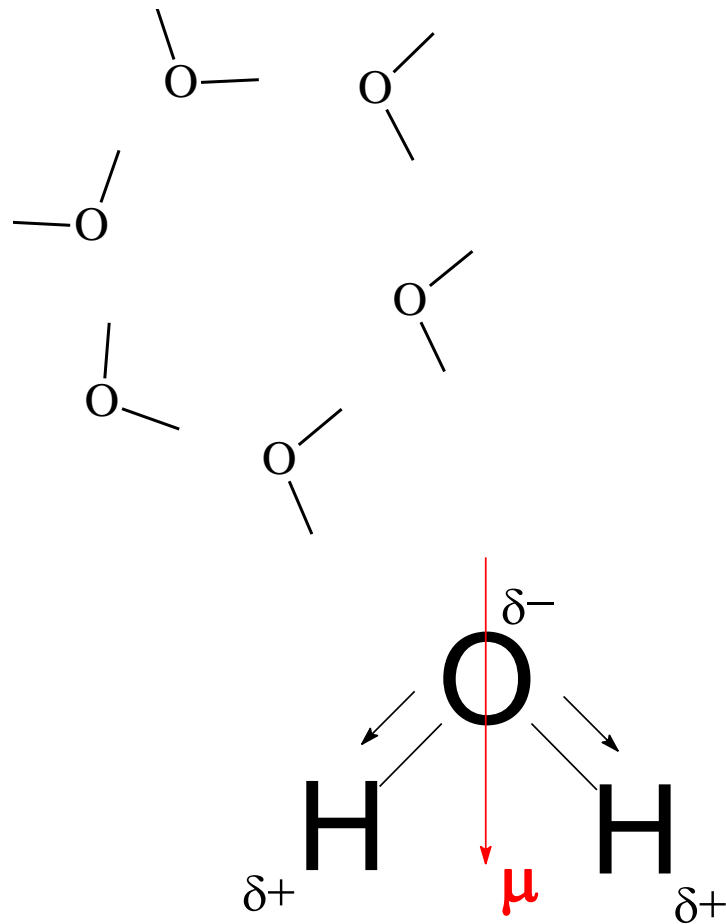
- Ejemplos: NaCl (aq)
- Ejemplos de propiedades observables consecuencia de esta interacción: número de hidratación. acidez de cationes.



Ion-dipolo

- No solamente las moléculas tipo HCl son polares, veamos otras.

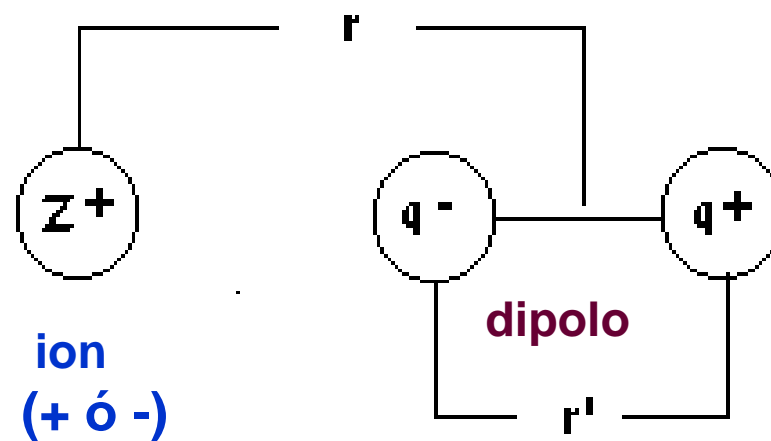
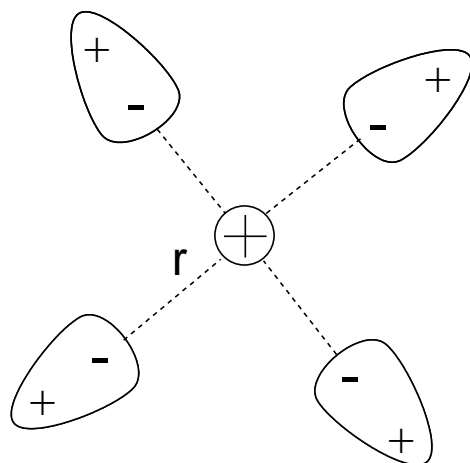
Por ejemplo: el agua





Ion-dipolo cont ...

la interacción entre un **ion** y un **dipolo** puede representarse por el siguiente diagrama.



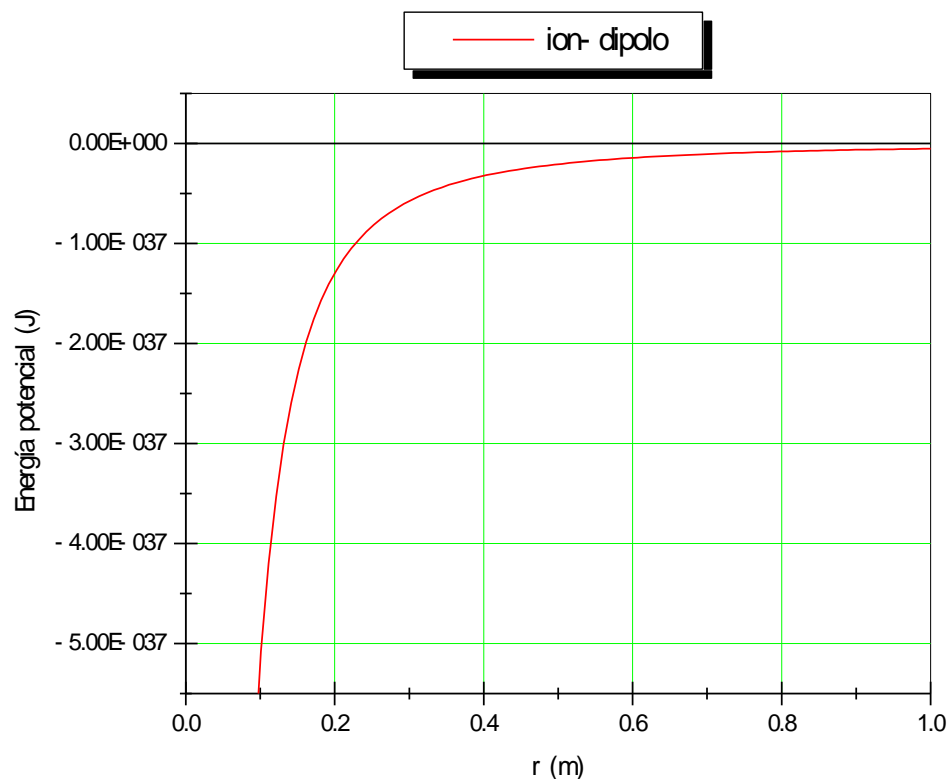
$$\mu = qr' = \text{momento dipolar}$$



Energía de un ion-dipolo

- La energía para esta interacción está dada por:

$$E = \frac{[Z^{\pm}] \mu e}{4\pi r^2 \epsilon_0}$$





Dipolo - Dipolo

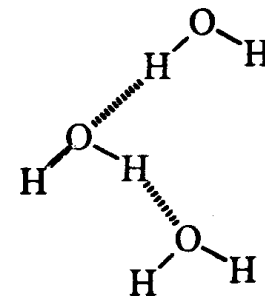
$$E = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi r^3 \epsilon_0}$$

- Ejemplos: H₂O; H₂O-EtOH
- Ejemplos de propiedades observables consecuencia de la interacción: apreciable a temperatura ambiente en líquidos y sólidos, se manifiesta en propiedades como puntos de fusión y puntos de ebullición. En gases generalmente su valor es inferior a RT a temperatura ambiente.

Puente de hidrógeno

Considerada por algunos autores como una interacción del tipo dipolo-dipolo, para muchos otros es un enlace especial que merece una explicación por separado. Entre otras razones para considerarla una interacción especial está la magnitud de ésta ya que provoca incrementos muy significativos en los puntos de fusión y ebullición de especies como NH₃, H₂O y HF.

Chem.Rev. **2011**, 111, 2597–2625
[dx.doi.org/10.1021/cr800346f](https://doi.org/10.1021/cr800346f)

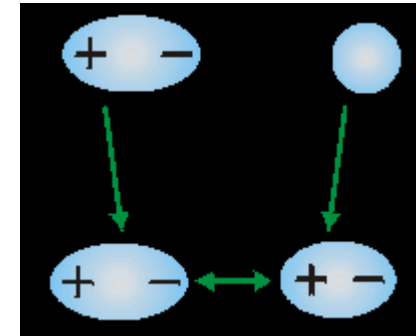




Ion - Dipolo inducido

Donde α = polarizabilidad

$$E = -\frac{Z^2 \alpha e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4}$$



- Ejemplos: I_2 - KI
- Ejemplos de propiedades observables consecuencia de la interacción: buscar un ejemplo de un compuesto iónico disueltos en disolvente no polar.

Dipolo - Dipolo inducido

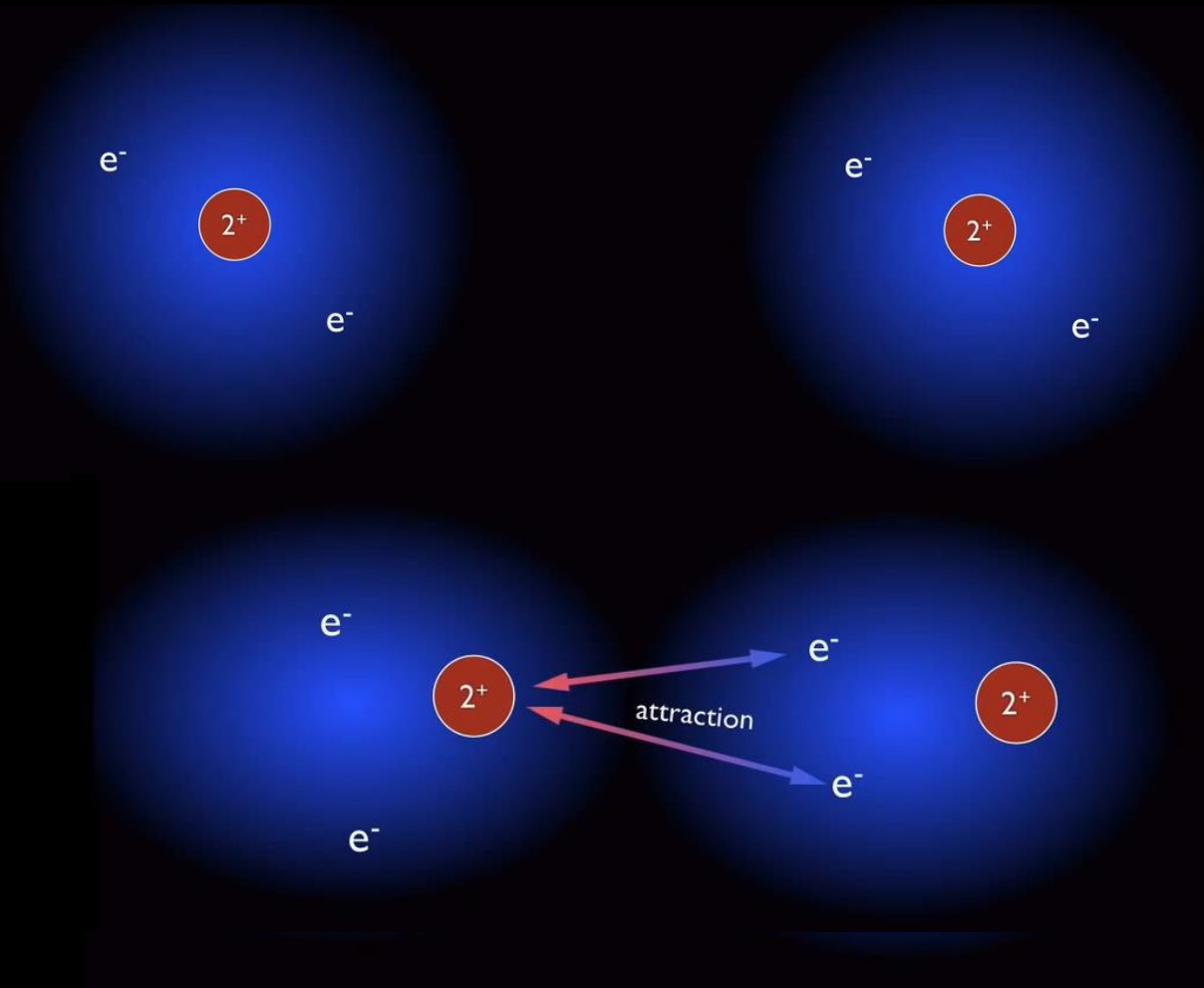
$$E = -\frac{\mu^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

Ejemplos: H_2O - I_2

- Ejemplos de propiedades observables consecuencia de la interacción: buscar un ejemplo que implique solubilidad.



Dipolo Instantáneo-dipolo inducido





Dipolo instantáneo - Dipolo inducido

(Fuerzas de dispersión de London o fuerzas de van der Waals)

$$E = -\frac{3I\alpha^2}{4r^6}$$

donde I = energía de ionización de las especies.

Ejemplos: He – He, I - I

- Ejemplos de propiedades observables consecuencia de la interacción:
licuefacción de los gases nobles.

Fuerzas repulsivas

(Potenciales 6-12 de Lennard-Jones)

$$E = +\frac{k}{r^n}$$

Ejemplos: H₂,

- Ejemplos de propiedades observables consecuencia de la interacción: buscar compresibilidad de cristales iónicos. Estas funciones se usan en campos de fuerzas de mecánica molecular para representar interacciones no direccionales

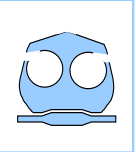


Tipo de interacción	Dependencia de la energía potencial con la distancia	Energía típica (kJ mol ⁻¹)	Comentarios
Ion-ion	$1/r$	250	Entre iones solamente
Ion -dipolo	$1/r^2$	15	Entre iones y moléculas polares permanentes
Dipolo-dipolo	$1/r^3$	2	Entre moléculas polares estacionarias
Ion-Dipolo inducido	$1/r^4$	---	Entre iones y moléculas no polares.
Dipolo-Dipolo inducido	$1/r^6$	0.3	Entre moléculas polares y polares rotantes.
Fuerzas de dispersión de London	$1/r^6$	2	Entre todos los tipos de moléculas.

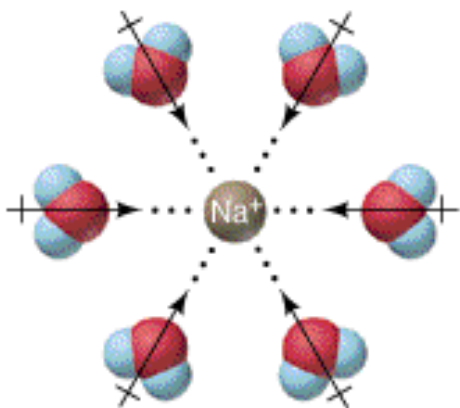
Largo alcance

Corto alcance

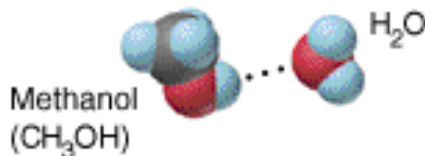
La energía de un enlace o puente de hidrógeno A---- H es del orden de 20 kJ mol⁻¹ y se presenta cuando A = N, O ó F



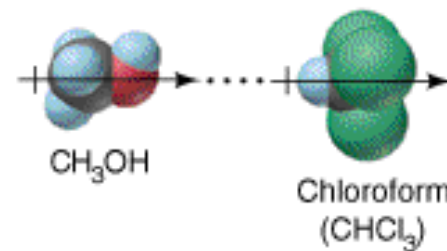
Resumiendo



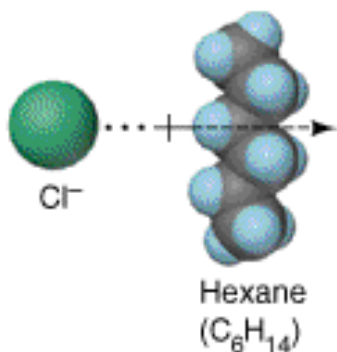
Ion-dipole



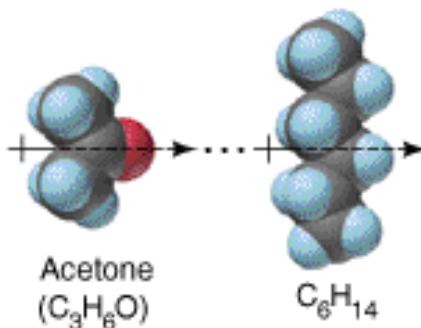
H bond



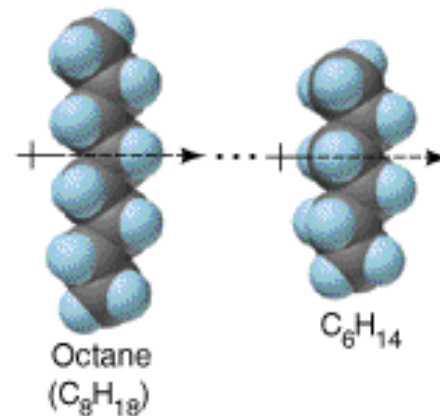
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



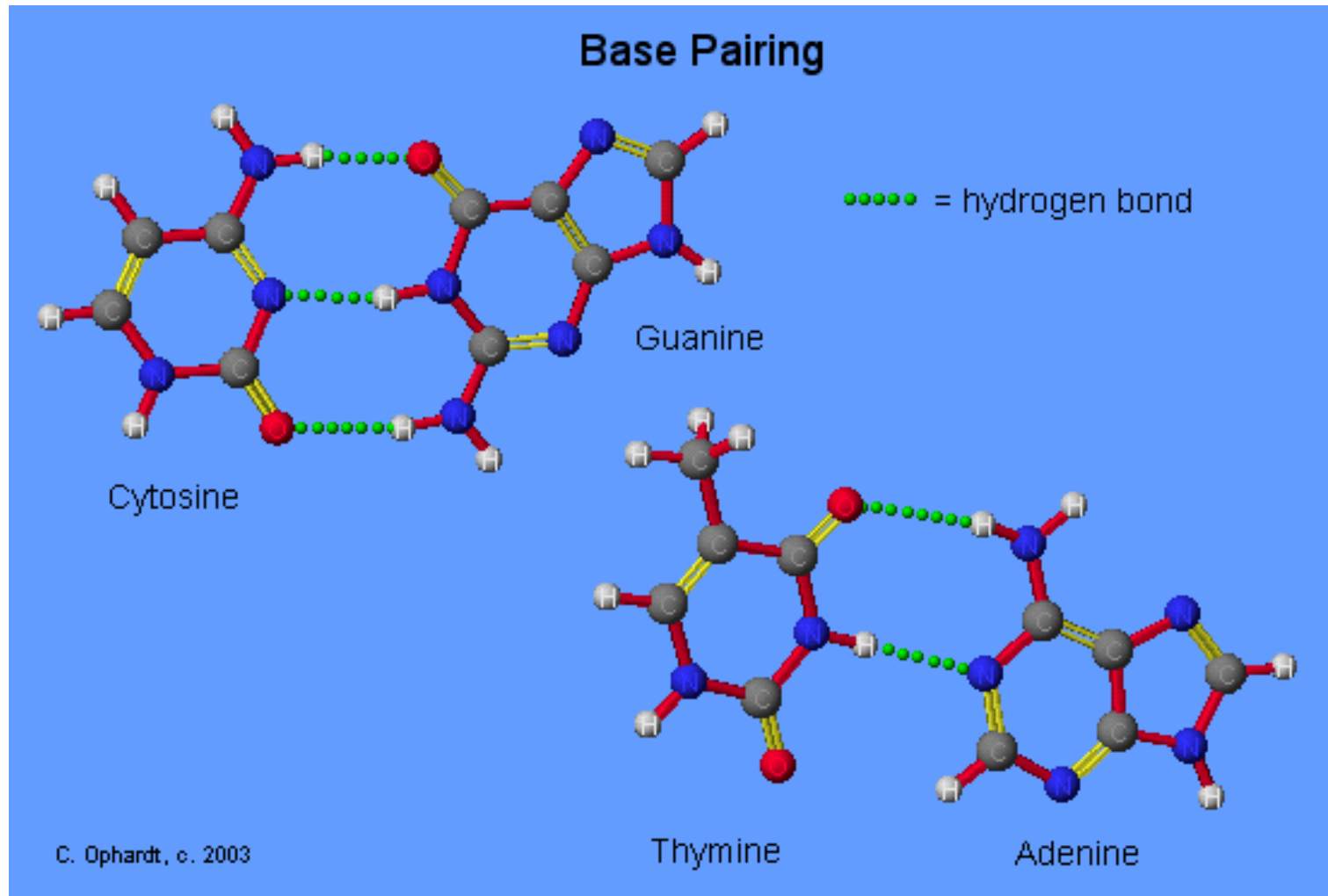
Dipole-induced dipole



Dispersion

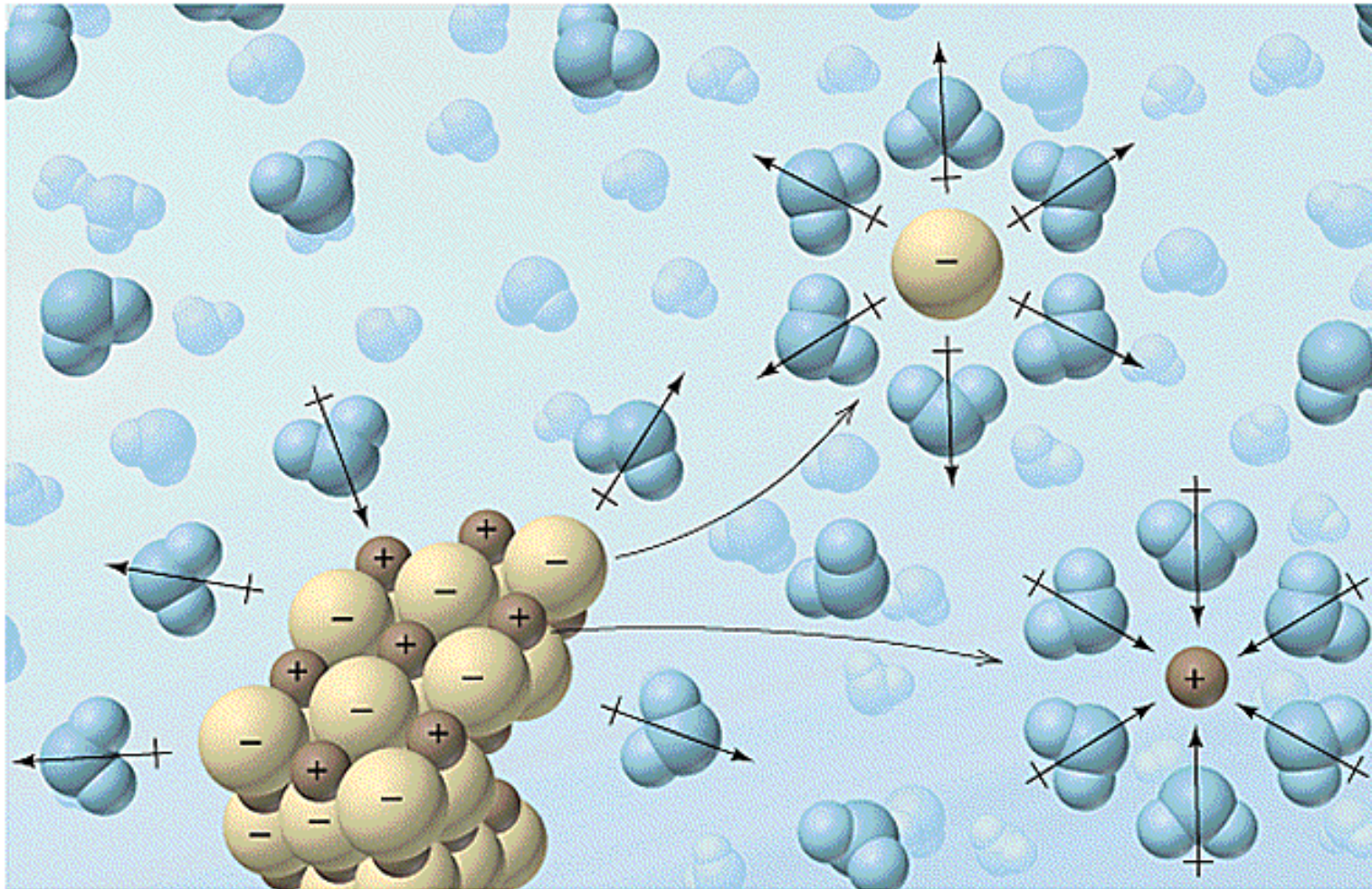


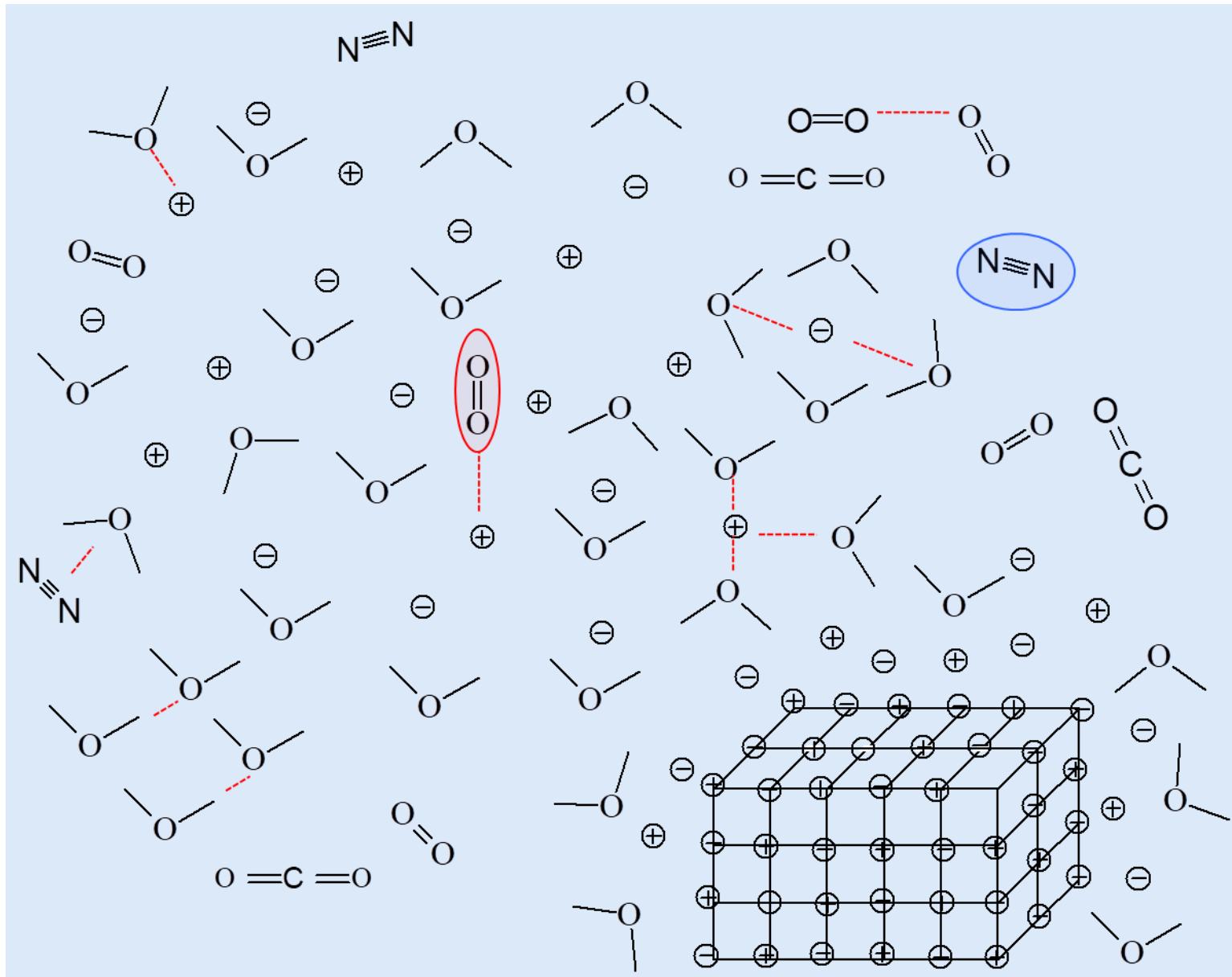
Puentes de hidrógeno en biomoléculas





Algunas interacciones en solución





**Table 3.1** Thermodynamic Data on Precipitation

<i>Salt</i>	ΔG°	ΔH°	$-T\Delta S^\circ, 298\text{ K}$	Solubility (mol/kg H ₂ O)
I. Acidic Cations + Basic Anions				
Be(OH) ₂	-121	-31	-90	0.000008
Mg(OH) ₂	-63	-3	-61	0.0002
Ca(OH) ₂	-28	16	-44	0.025
Li ₂ CO ₃	-17	18	-34	0.18
MgCO ₃	-45	28	-74	0.0093
CaCO ₃	-48	10	-57	0.0002
SrCO ₃	-52	3	-56	0.00007
BaCO ₃	-47	-4	-43	0.00011
FePO ₄	-102	78	-180	slight
II. Nonacidic Cations + Nonbasic Anions				
KClO ₄	-12	-51	39	0.054
RbClO ₄	-14	-57	43	0.027
CsClO ₄	-12	-55	44	0.034
NaNO ₃	6	-21	27	8.59
IIIa. Acidic Cations + Nonbasic Anions				
Mg(NO ₃) ₂	89	85	4	1.65
Ca(NO ₃) ₂	32	20	13	2.08
Sr(NO ₃) ₂	-3	-18	14	1.89
Ba(NO ₃) ₂	-13	-40	27	0.33
Mg(ClO ₄) ₂	144	141	4	2.24
Ba(ClO ₄) ₂	46	12	34	5.91
IIIb. Nonacidic Cations + Basic Anions				
KOH	62	55	7	19.1
RbOH	74	63	11	17.6
CsOH	83	71	12	26.4
K ₂ CO ₃	36	35	1	8.12
Rb ₂ CO ₃	50	41	9	19.5
Cs ₂ CO ₃	73	62	10	8.0
IV. Sulfates (Feebly Basic Anions)				
Al ₂ (SO ₄) ₃	96	338	-241	0.92
BeSO ₄	59	123	-64	2.40
MgSO ₄	30	91	-61	2.88
CaSO ₄	-27	18	-45	0.014
SrSO ₄	-34	9	-43	0.0006
BaSO ₄	-50	-19	-31	0.00001

Precipitación y Solubilidad

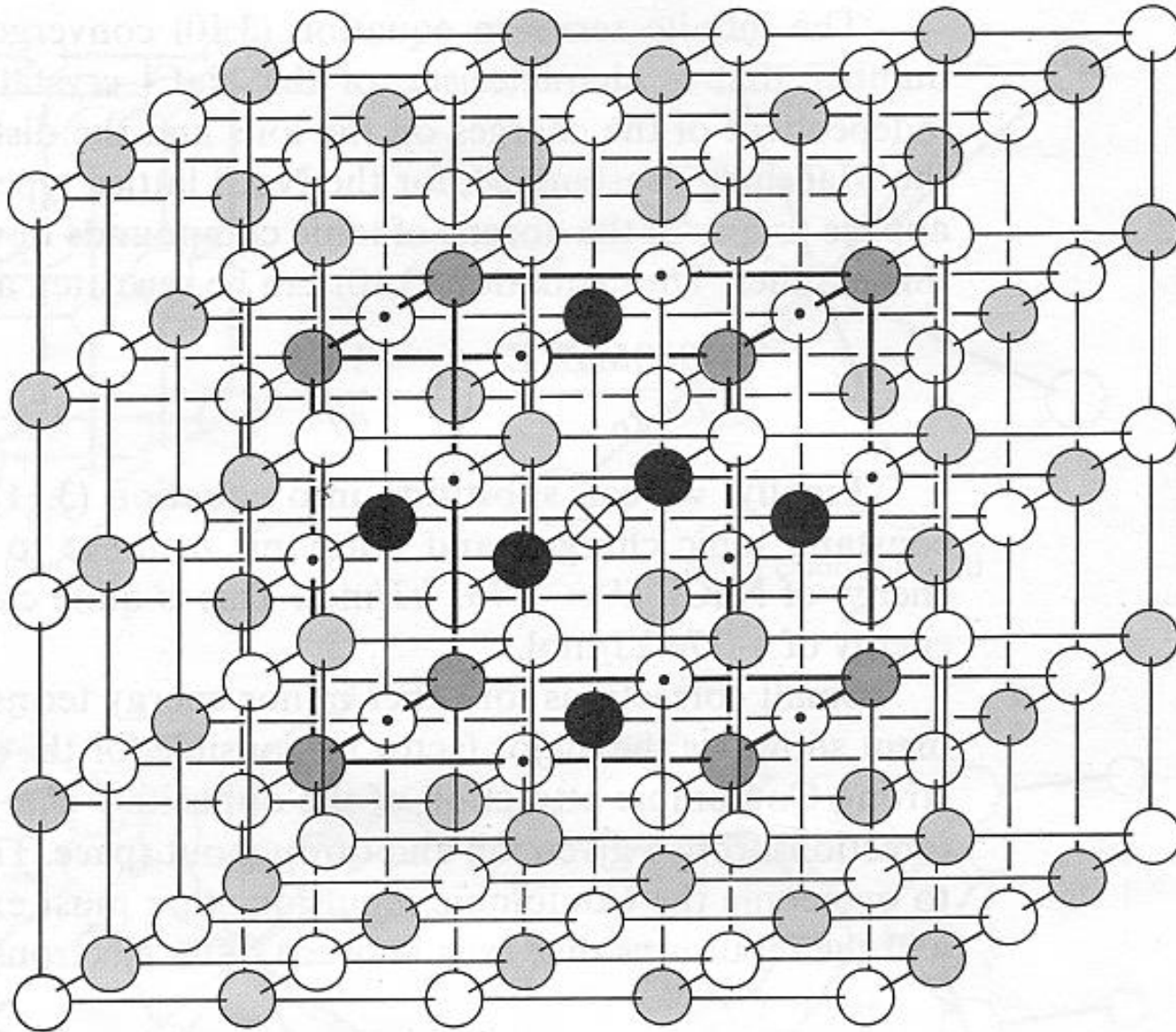
$$\Delta G_{pp} = \Delta H_{pp} - T\Delta S_{pp}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$





La malla cúbica

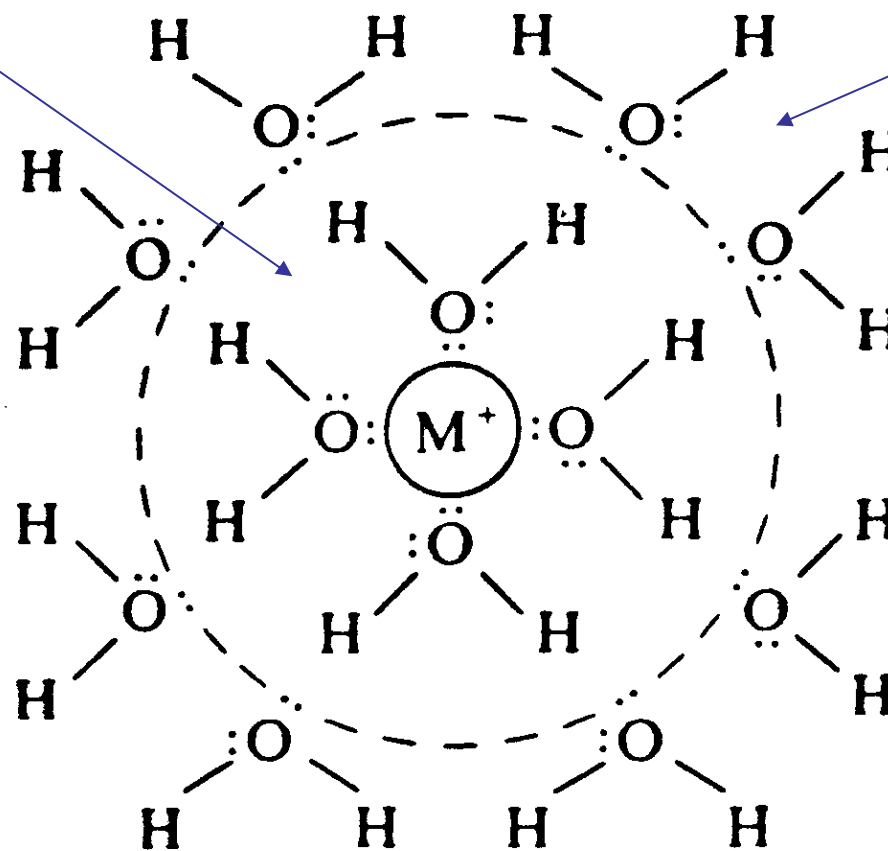




Hidratación de cationes

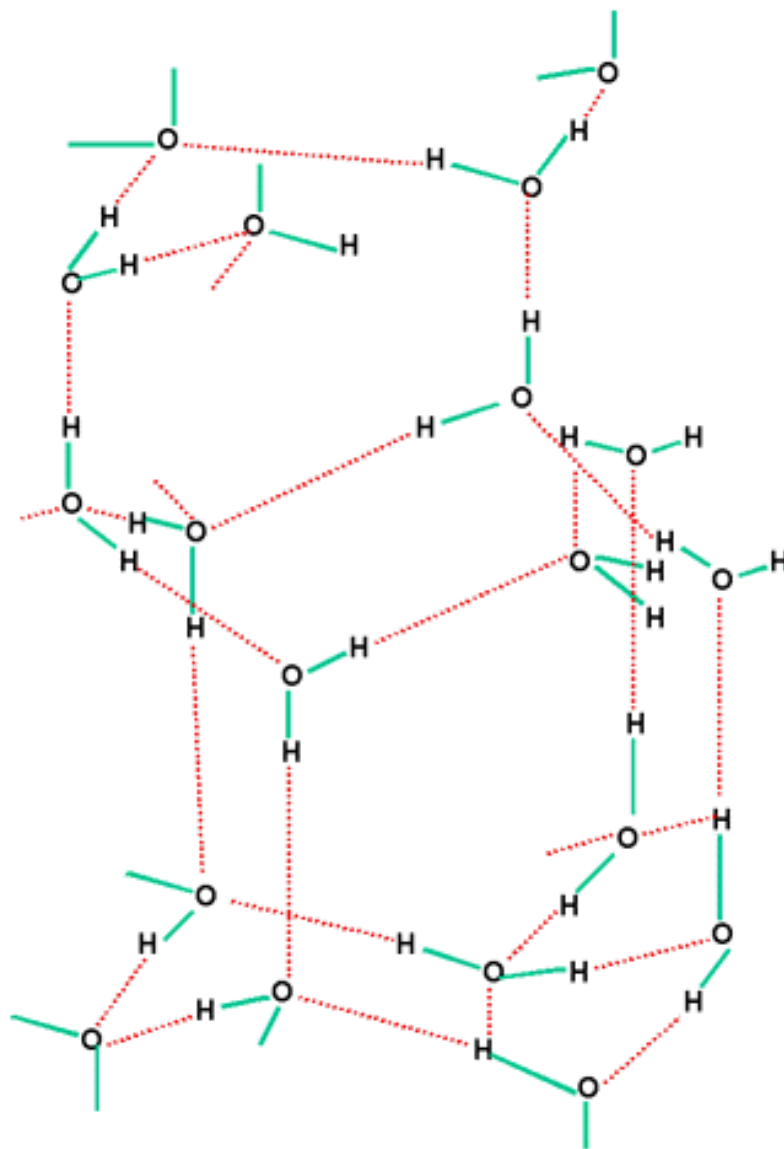
1a esfera de hidratación

2a esfera de hidratación



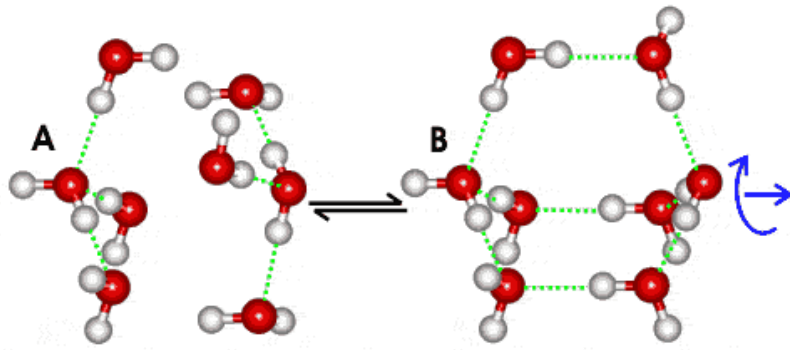


Puentes de hidrógeno en H_2O



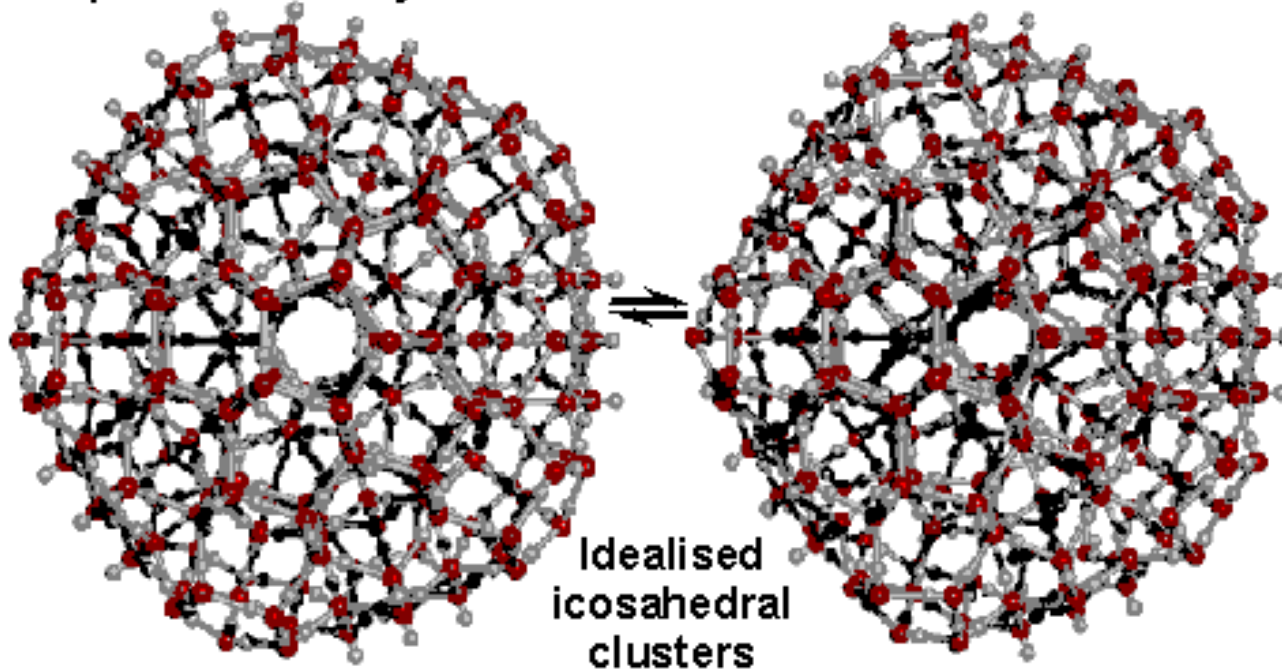


La estructura del agua líquida



Open low density structure

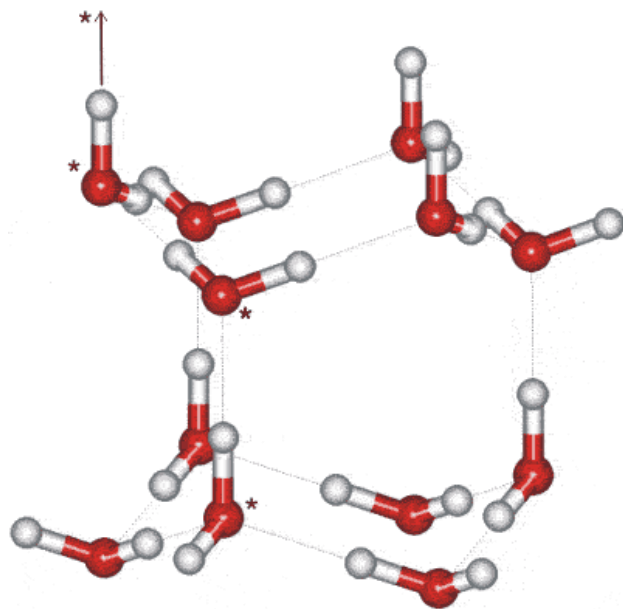
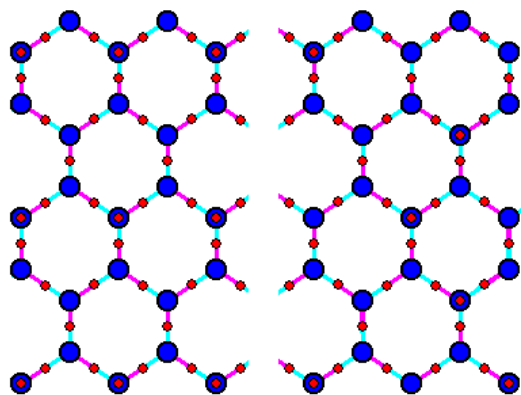
Condensed structure



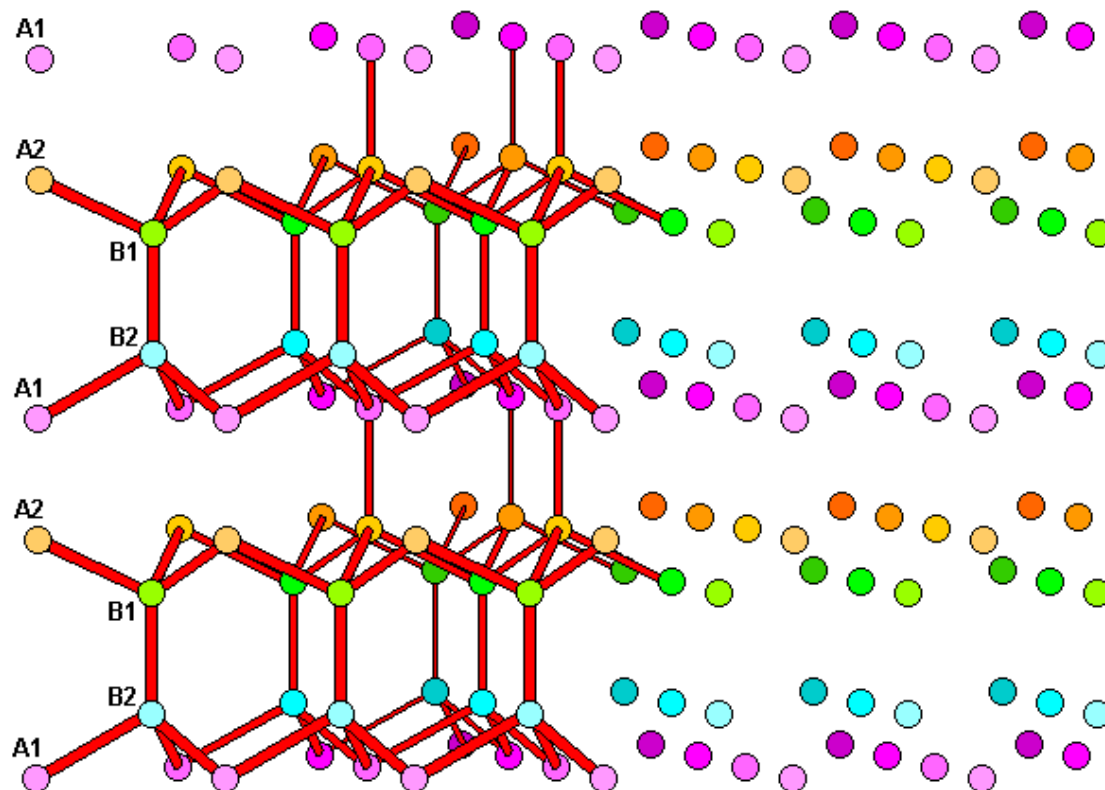
Idealised
icosahedral
clusters



El agua sólida



El hielo hexagonal





Modelos de agua

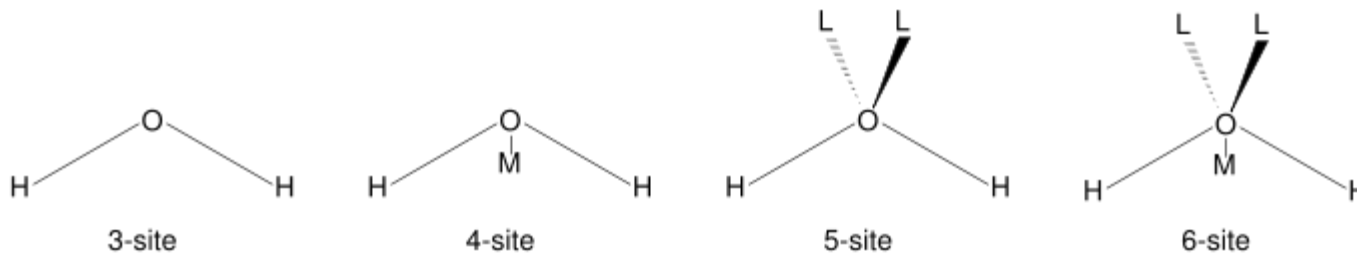
- Existe una familia de modelos que intentan reproducir propiedades del agua líquida: SSD, SPC, TIP3P, TIP4P, TIP5P, entre muchos otros.
- Cada uno de ellos involucra formas complicadas de potenciales coulómbricos y de Lennard-Jones con muchos parámetros empíricos ajustables.
¡Algunos con más de 50 parámetros!

Ver: J. Phys. Chem. A 2001, 105, 9954-9960



Forma general

$$E_{ab} = \sum_i^{on\ a} \sum_j^{on\ b} \frac{k_C q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{B}{r_{OO}^6}$$





Corolario

- La energética y la estructura de los sistemas están íntimamente relacionadas, en general, de manera compleja.
- Por lo tanto, es necesario una gran sistematización de la información experimental.



AMyD

<http://amyd.quimica.unam.mx/>

sigfridoe@gmail.com