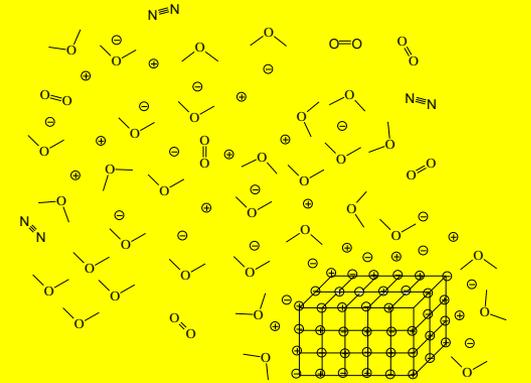




Unidad 2

Interacciones

Químicas



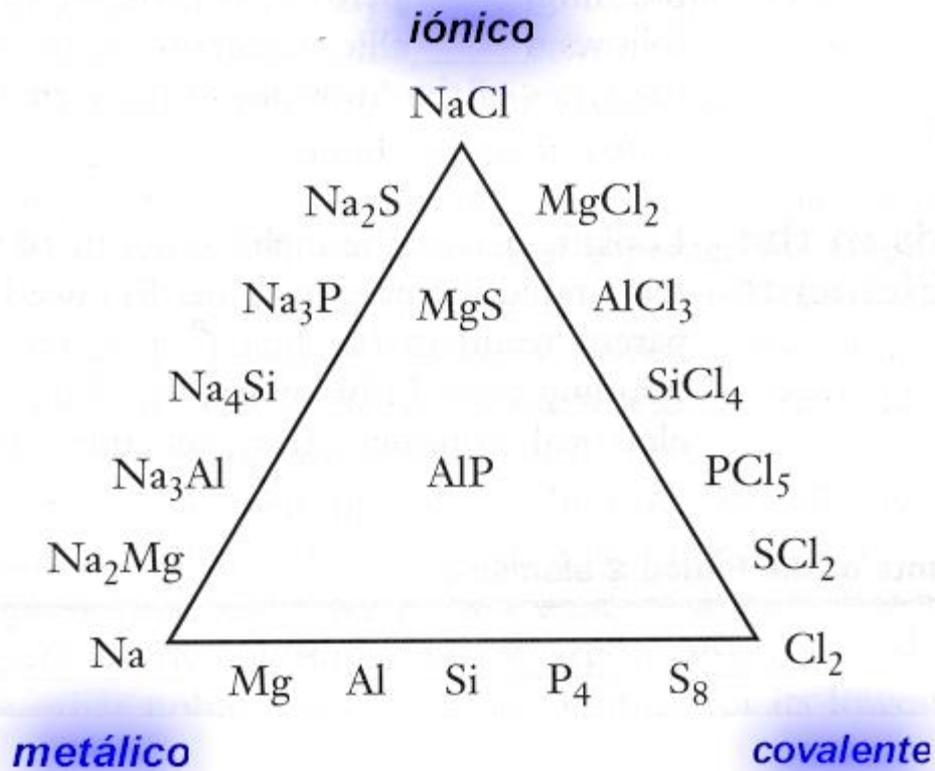
Química Inorgánica I



Créditos y referencias

El material que sigue está conformado por trabajo original y material tomado de las varias fuentes, entre ellas:

- “Principles of Inorganic Chemistry”, J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Harper-Collins, NY, 1993.
- “Principles of Descriptive Inorganic Chemistry”, G. Wulfsberg, University Science Books, Mill Valley, 1991.
- Material preparado por la Dra. Laura Gasque Silva (Facultad de Química, UNAM)
- También se presenta material tomado de varios sitios accesibles por Internet. En la medida de lo posible se menciona la dirección URL donde se puede consultar el material.



Los diferentes tipos de compuestos

Triángulo de
Van Arkel-Ketelaar
para el período 3



Compuestos covalentes

¿Qué propiedades presentan?

¿ Qué modelos existen para explicar sus propiedades?

- Regla del octeto de Lewis
- Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (TRPECV ó VESPR)
- Teoría de enlace valencia
- Teoría de orbitales moleculares.
- Teoría de átomos en moléculas.



Otro tipo de compuestos

- **Sólidos** metálicos y covalentes
- Redes metálicas
- Redes covalentes

- **Sólidos** iónicos
- Redes iónicas.



¿En dónde está la ciencia?





Compuestos covalentes
(la realidad)

Valga un ejemplo

Modelos para explicar las propiedades
de los compuestos covalentes
(las teorías)

Conceptos asociados a los
modelos de los compuestos
covalentes:
el enlace covalente
(el simbolismo)



El enfoque tradicional

Explicación de las propiedades y los estados de agregación en los compuestos químicos en función de los tipos de enlace.

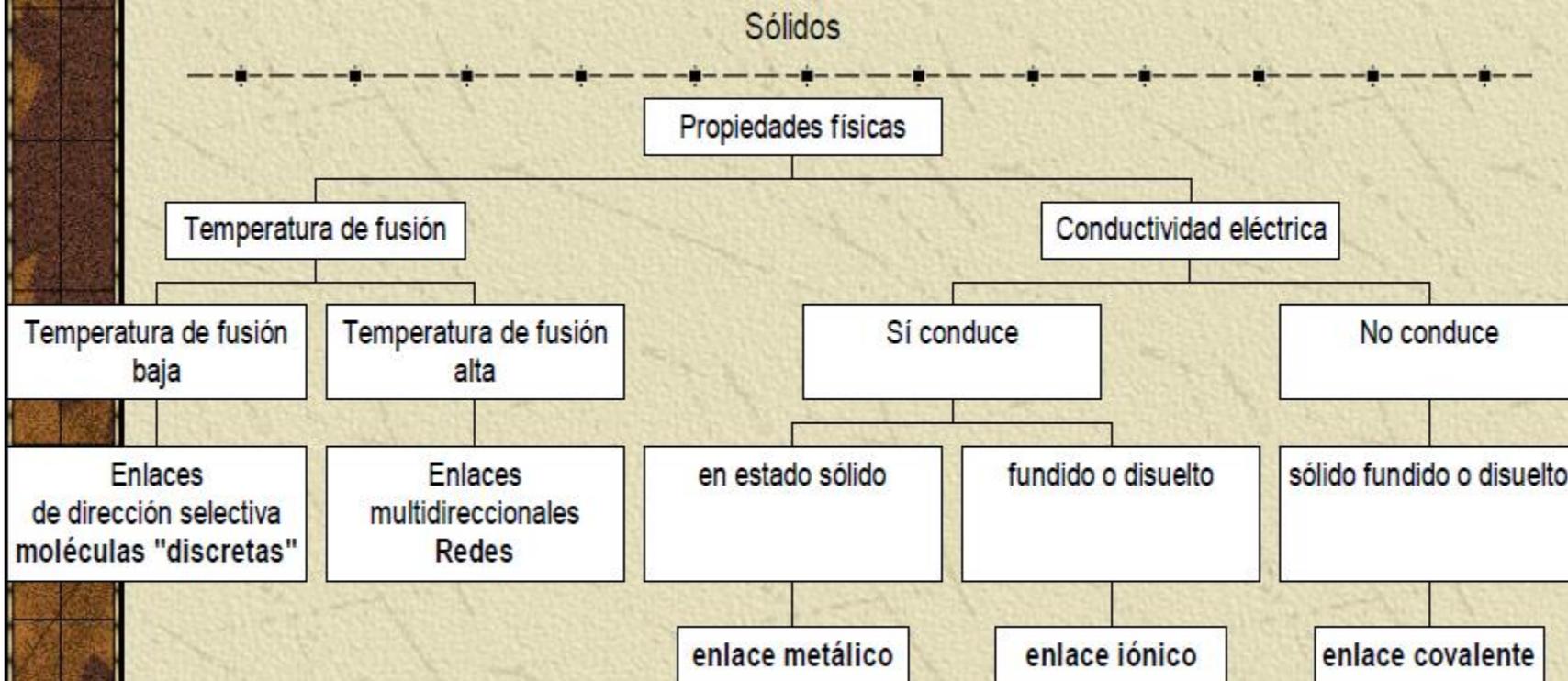
Otra propuesta

Usar las propiedades y los estados de agregación en los compuestos químicos para *proponer* modelos de enlace.

Ver: *Sustancias y enlaces* (LG)



Clasificación de las sustancias sólidas



Cortesía de la
Dra. Laura Gasque



TRPECV

Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia

Repulsión entre pares:

Par solitario : par solitario

>

par solitario : par compartido

>

par compartido : par compartido

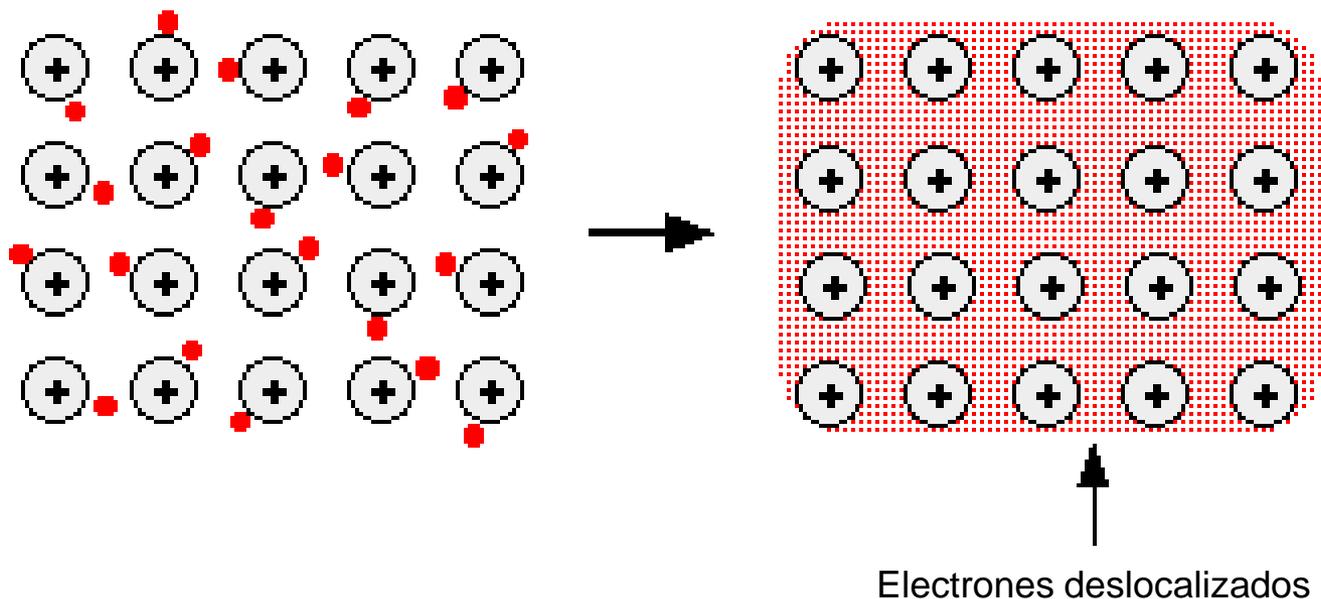
Ver: http://www2.uah.es/edejesus/interactivos/indice_VSEPR.htm



Compuestos metálicos

El enlace metálico

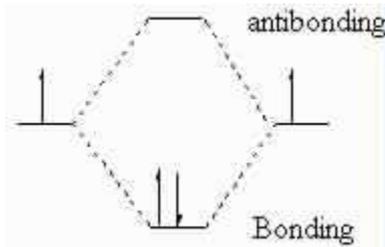
- Modelo 1: el mar de electrones





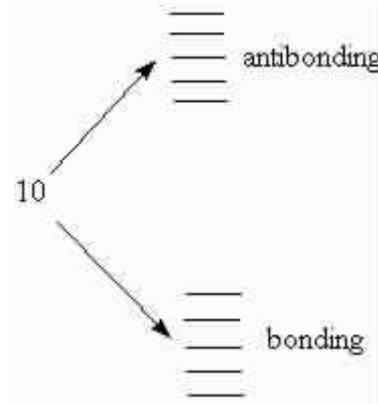
Modelo 2: teoría de bandas

Ver: <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/band/concept.htm>

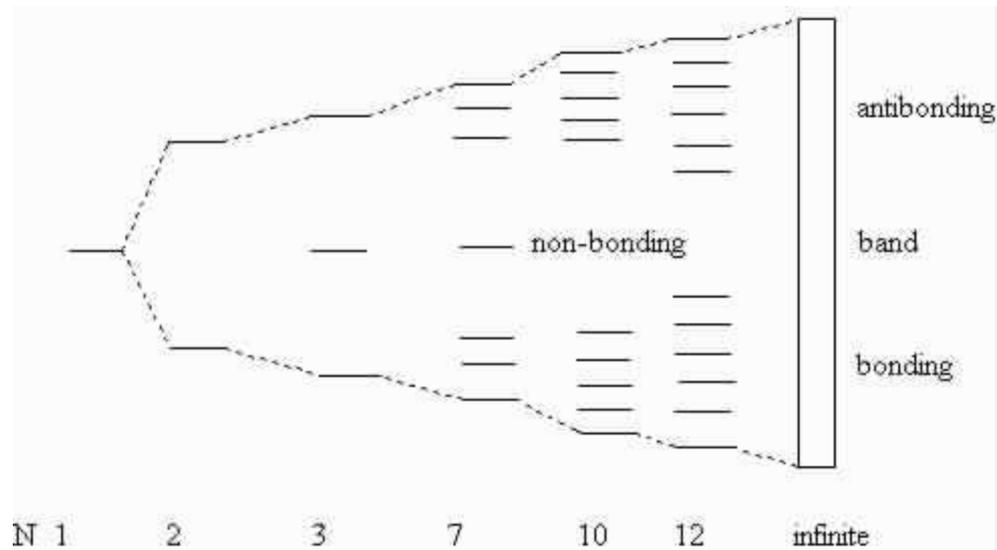


2 átomos

10 átomos



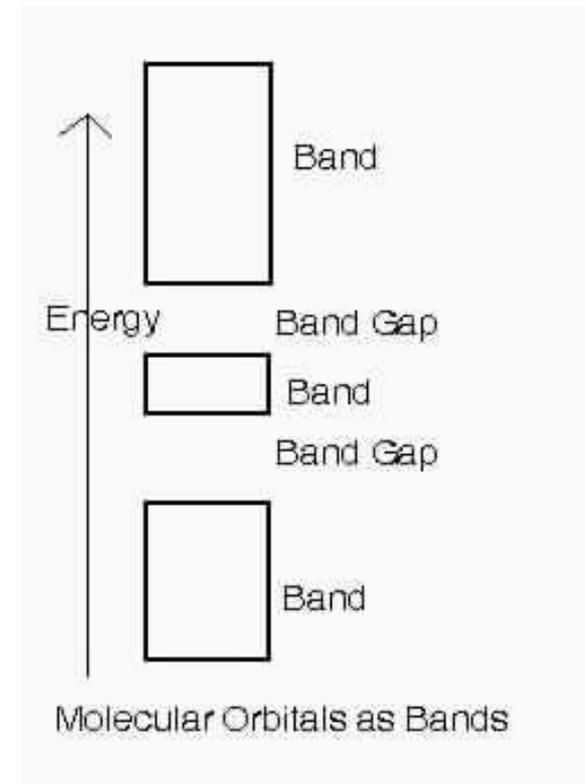
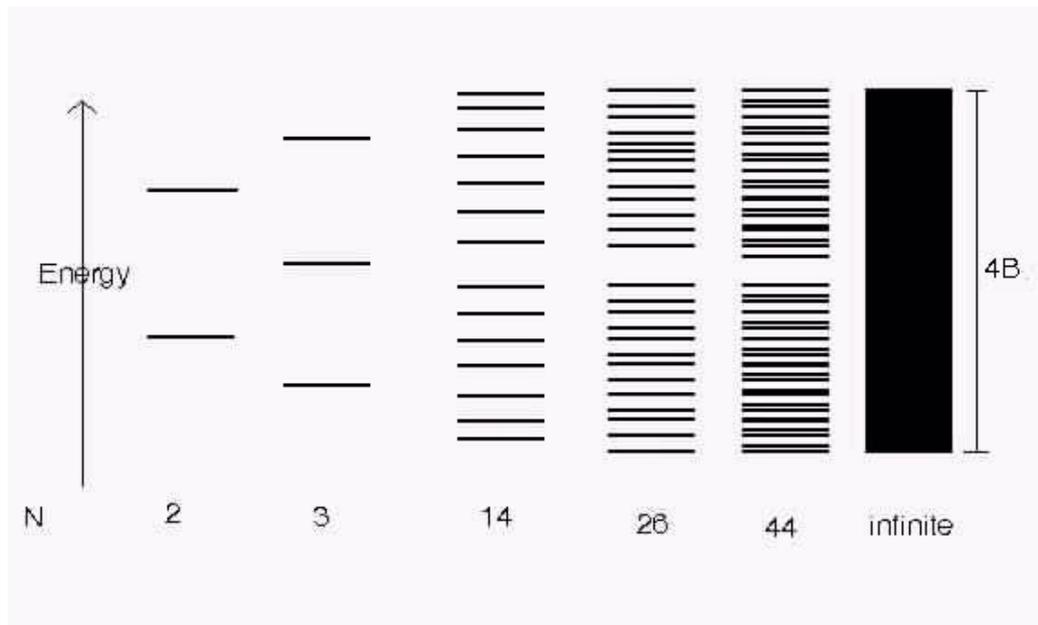
N átomos





Teoría de bandas ... cont.

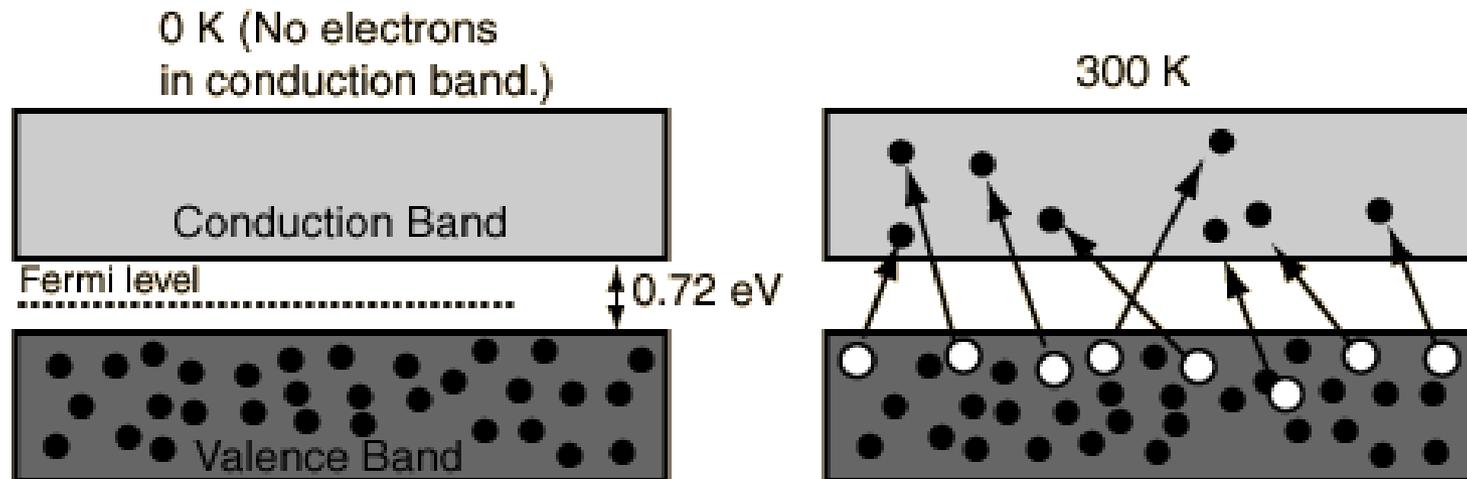
- Diagrama de bandas, nivel de Fermi.





Teoría de bandas ... cont.

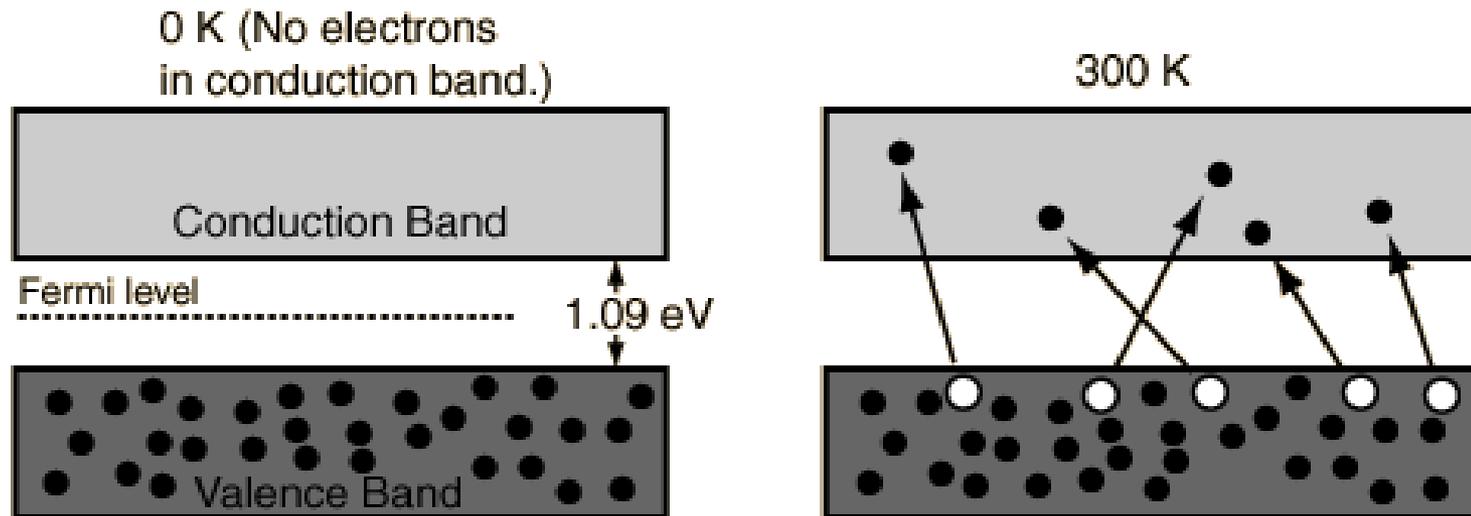
- Germanio
- <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/band.html#c8>





Teoría de bandas ... cont.

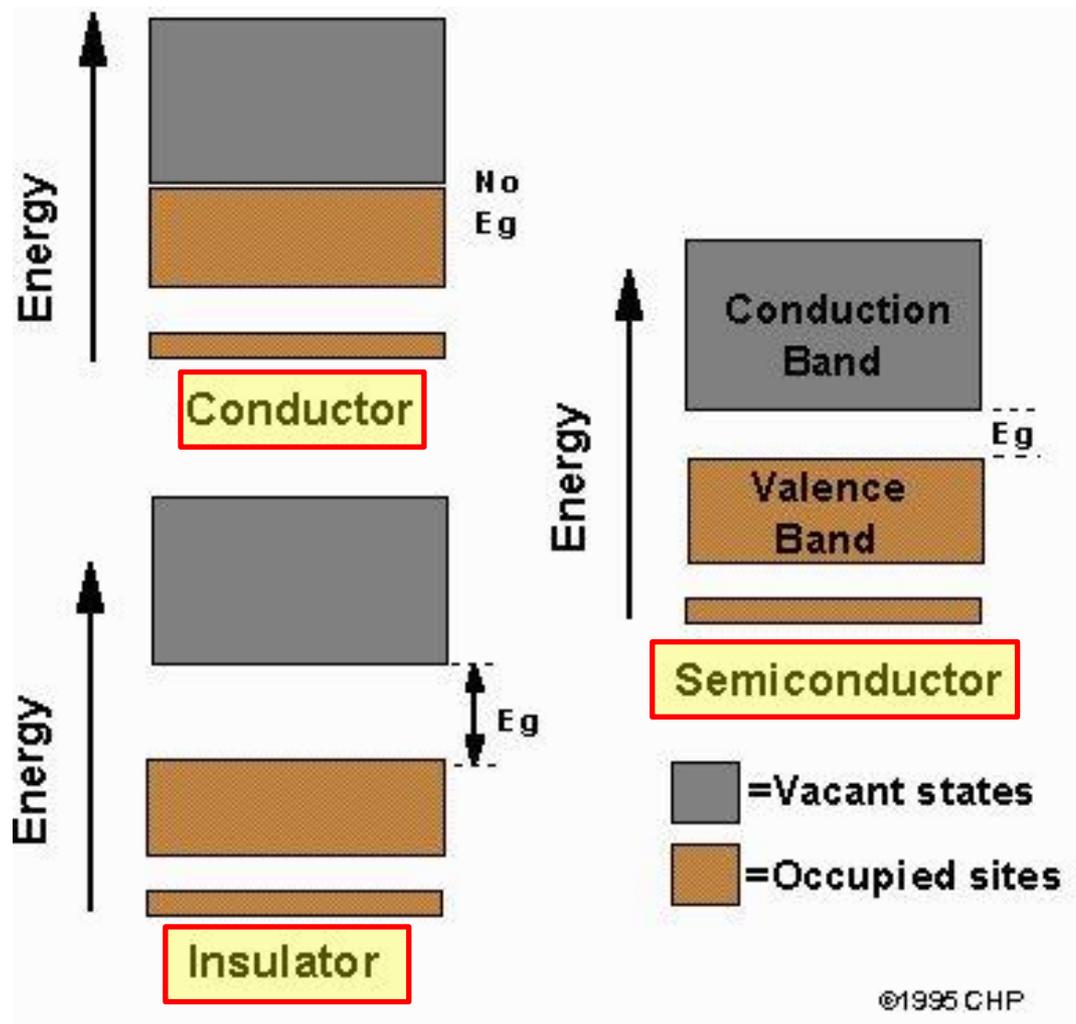
- Silicio



¿Qué es y para qué se usa el arseniuro de galio?

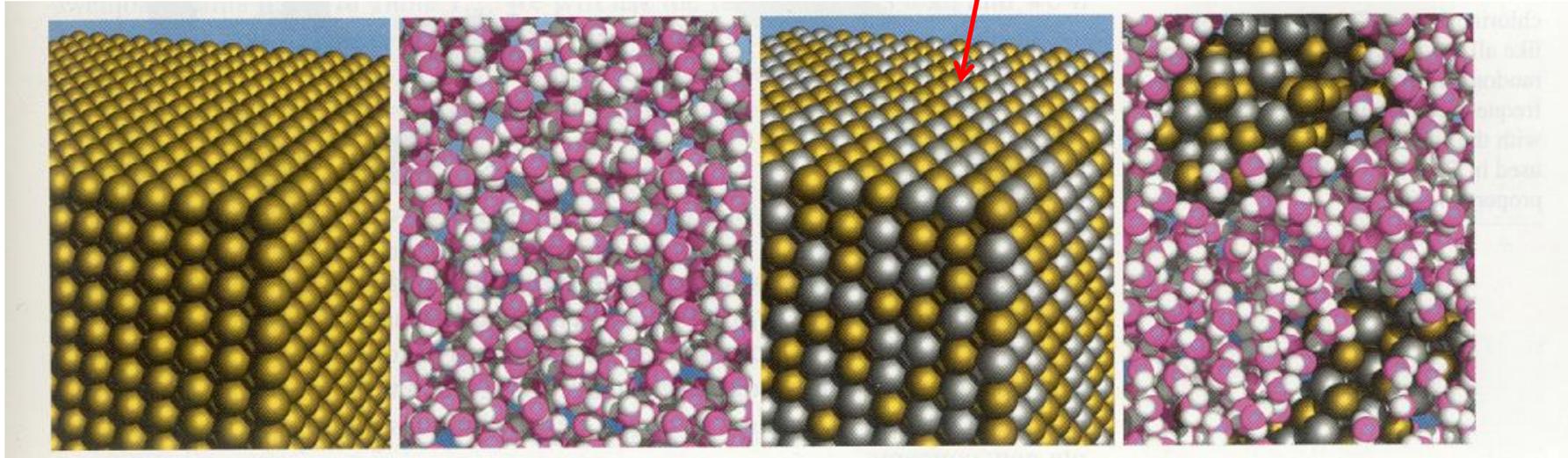


Aislantes conductores y semiconductores





Aleaciones metálicas



Au

H₂O

AuAg

AuAg-H₂O

El empaquetamiento en una red metálica depende del tipo y tamaño de los metales de que se trate. Hay varios tipo de empaquetamientos:

Cúbica simple (sc, la menos común)

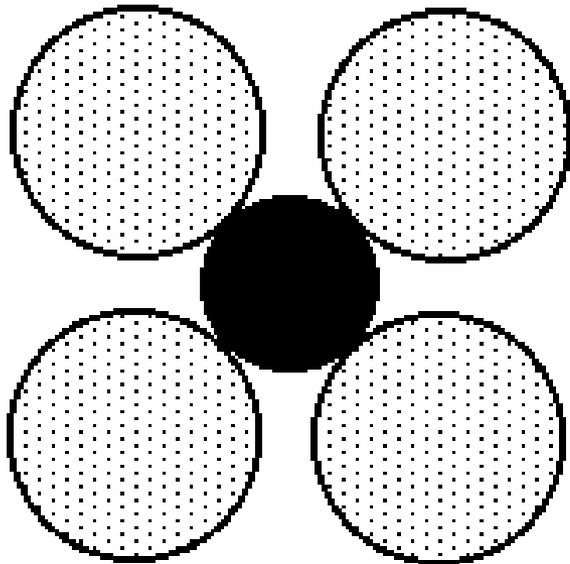
Cúbica centrada en la cara (ccp)

Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)

Hexagonal compacta (hcp)

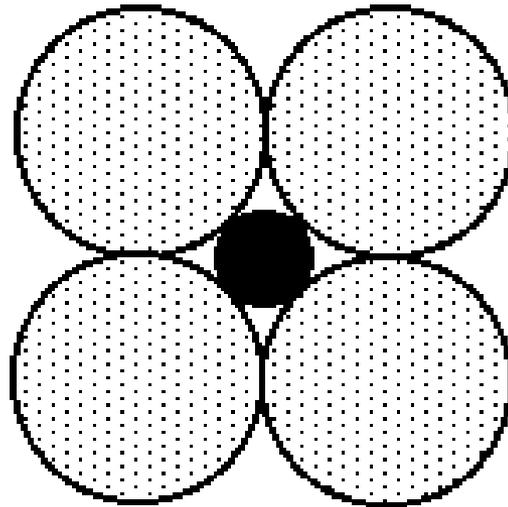


La relación ideal



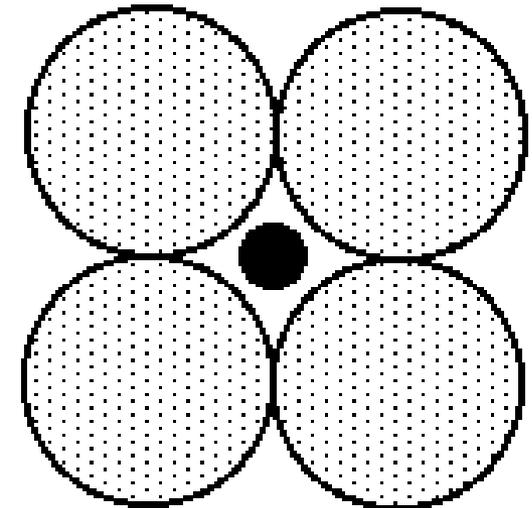
$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} > \text{ideal}$$

Estable



$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = \text{ideal} \\ (0.414)$$

Estable



$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} < \text{ideal}$$

Inestable



- En química son tan importantes las interacciones llamadas fuertes como las débiles.
- Se consideran interacciones fuertes a las que se presentan en los compuestos iónicos, covalentes o metálicos.
- Pero existen otras de menor energía, generalmente intermoleculares, que son de gran importancia.



Fuerzas intramoleculares:

Se presentan dentro de una misma molécula.

Fuerzas intermoleculares:

Se presentan entre moléculas vecinas.



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

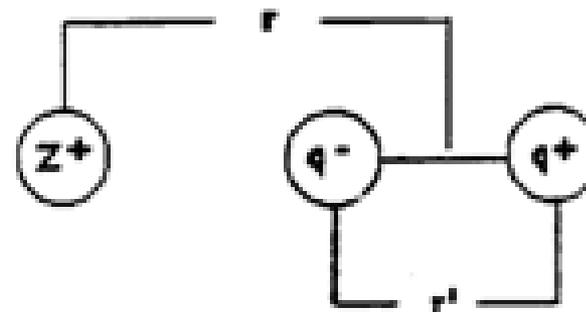
$$U_0 = \frac{ANZ^+ Z^- e^2}{4\pi r_0 \epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



Interacciones débiles

Ion - Dipolo

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



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

Son importantes en soluciones de compuestos iónicos en disolventes polares.

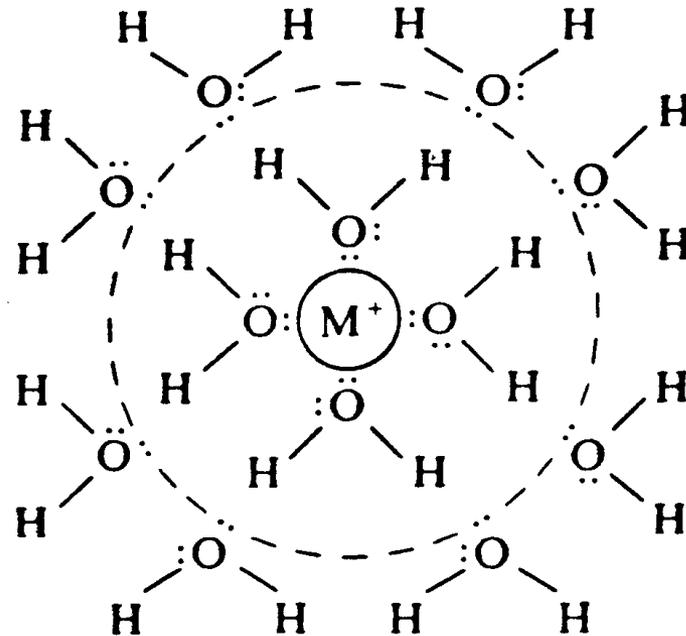
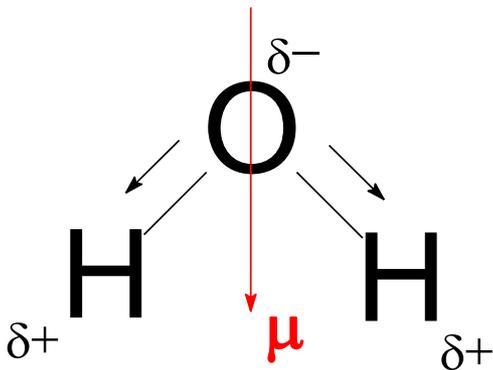
- Ejemplos: NaCl (aq)
- Ejemplos de propiedades observables consecuencia de esta interacción: número de hidratación, acidez de cationes.



Ion-dipolo

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

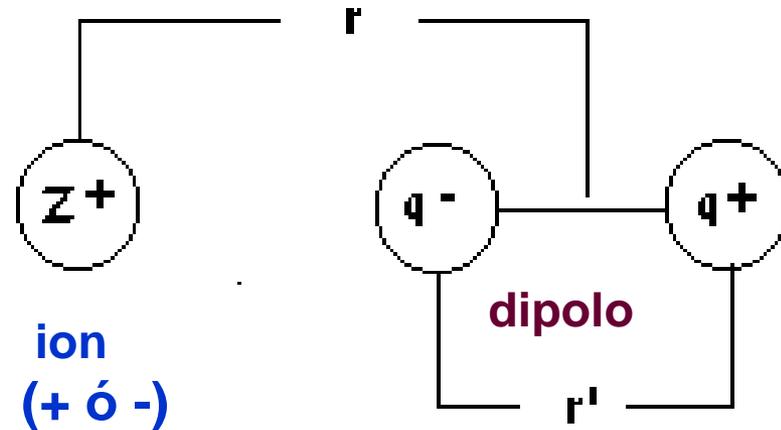
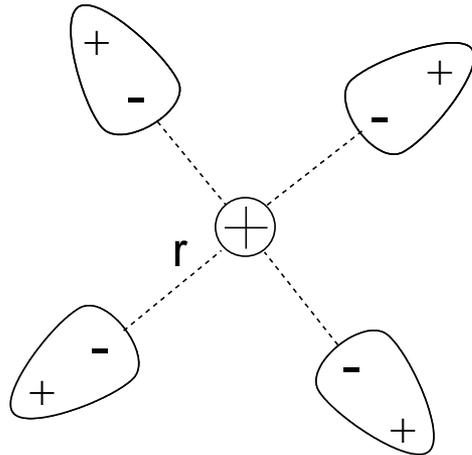
Por ejemplo: el agua





Ion-dipolo cont ...

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



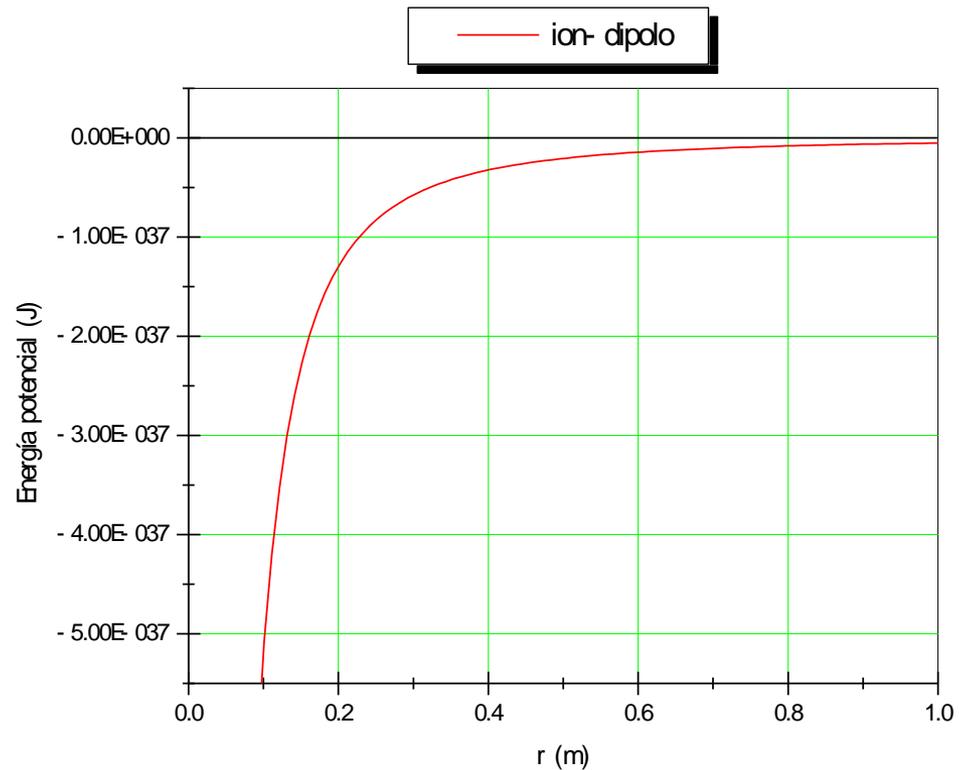
$$\mu = qr' = \text{momento dipolar}$$



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

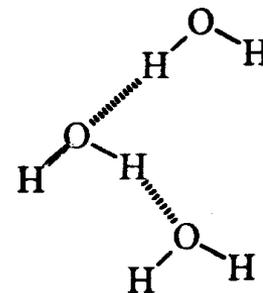
$$E = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi r^3 \epsilon_0}$$

- Ejemplos: H_2O ; $\text{H}_2\text{O-EtOH}$
- 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 NH_3 , H_2O y HF .

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

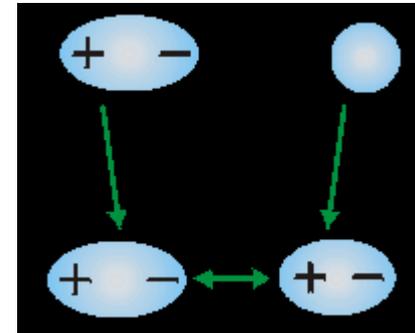




Ion - Dipolo inducido

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 disuelta 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

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

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

Como dependen de la polarizabilidad al cuadrado (α^2), la energía de estas interacciones aumenta sensiblemente al aumentar el volumen molar y el número de electrones polarizables de las especies involucradas.

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)

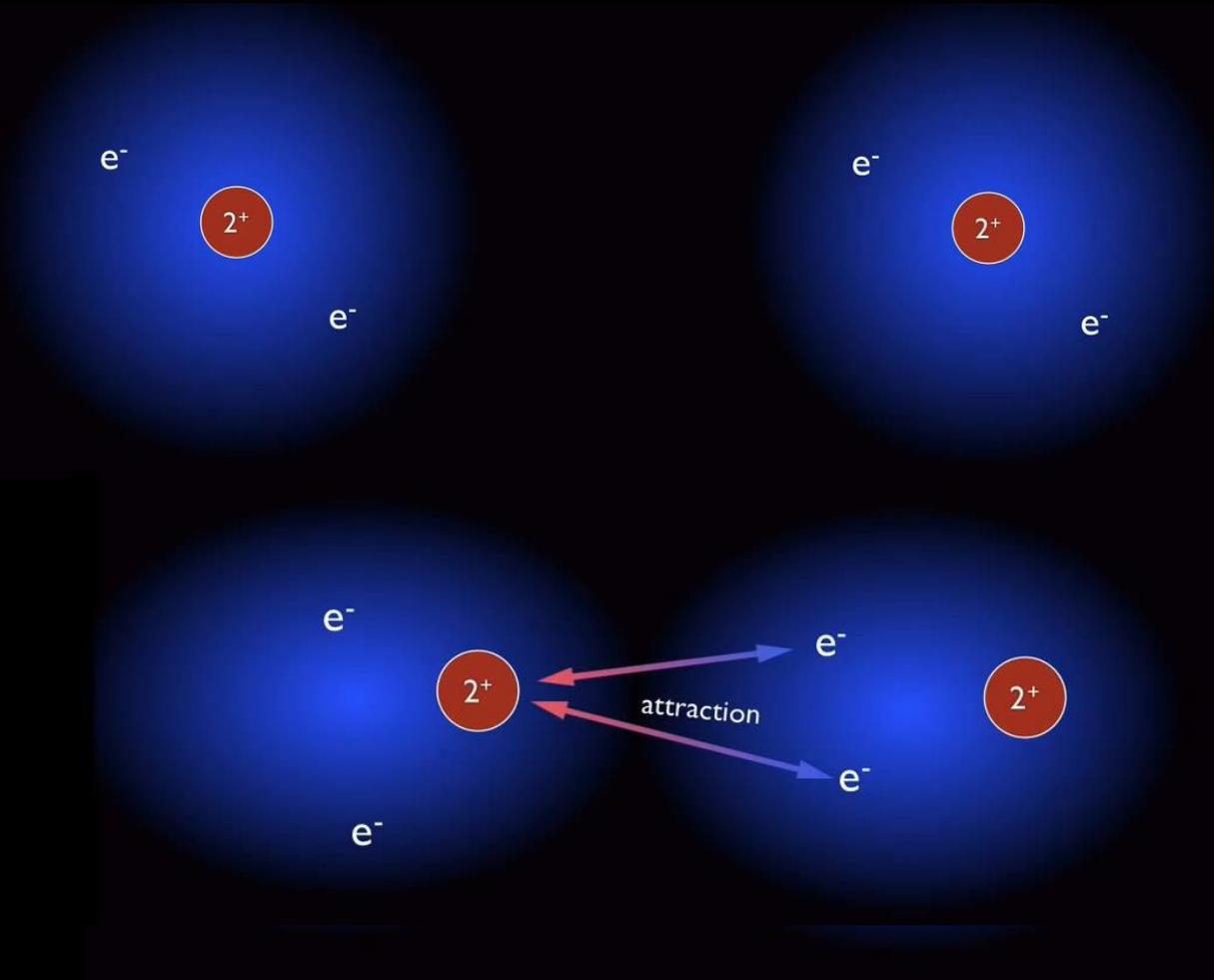
$$E = +\frac{k}{r^n}$$

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.

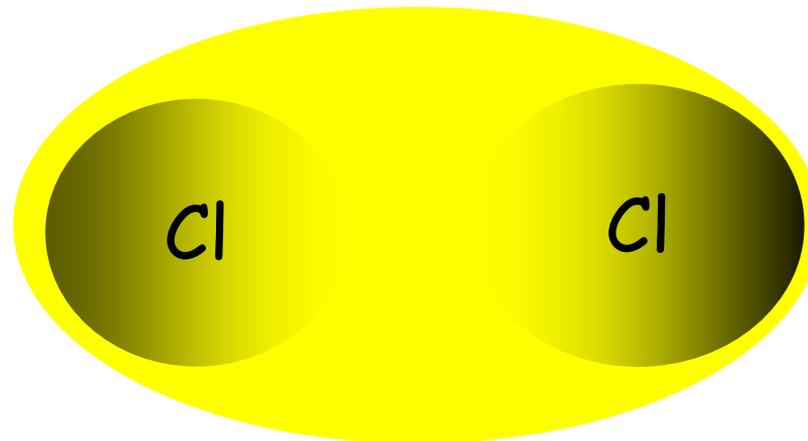


Dipolo Instantáneo-dipolo inducido



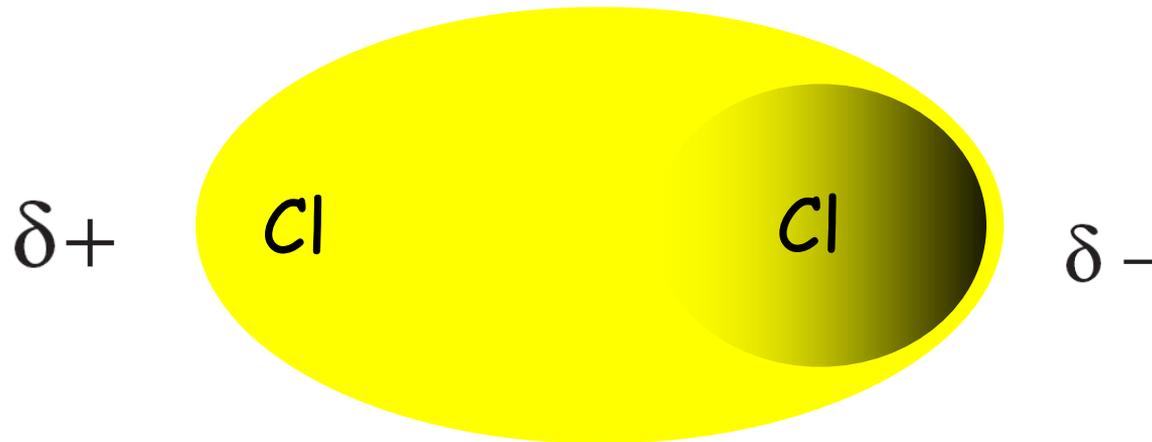


Si los átomos enlazados tienen igual electronegatividad, la densidad electrónica se distribuye uniformemente: no hay dipolo





Pero.... existe la probablilidad de que en un instante haya mayor densidad electrónica en un lado de la molécula que en el otro, originando un **dipolo instantáneo**





- Este dipolo instantáneo en una molécula, puede inducir un dipolo en una molécula vecina
- Y ahora el dipolo de esta segunda molécula puede inducir un dipolo en una tercera.....
- ... Y así sucesivamente.....



Características principales de las diferentes interacciones:

Tipo de interacción	Fuerza	Función energía-distancia
Covalente	muy fuerte	compleja y de largo alcance
Iónica	muy fuerte	$1/r$ largo alcance
Ión – dipolo	fuerte	$1/r^2$ corto alcance
Dipolo – dipolo	moderadamente fuerte	$1/r^3$ corto alcance
Ión – dipolo inducido	débil	$1/r^4$ muy corto alcance
Dipolo – dipolo inducido	muy débil	$1/r^6$ extremadamente corto alcance
Dipolo instantáneo – dipolo inducido	muy débil	$1/r^6$ extremadamente corto alcance

Referencias.

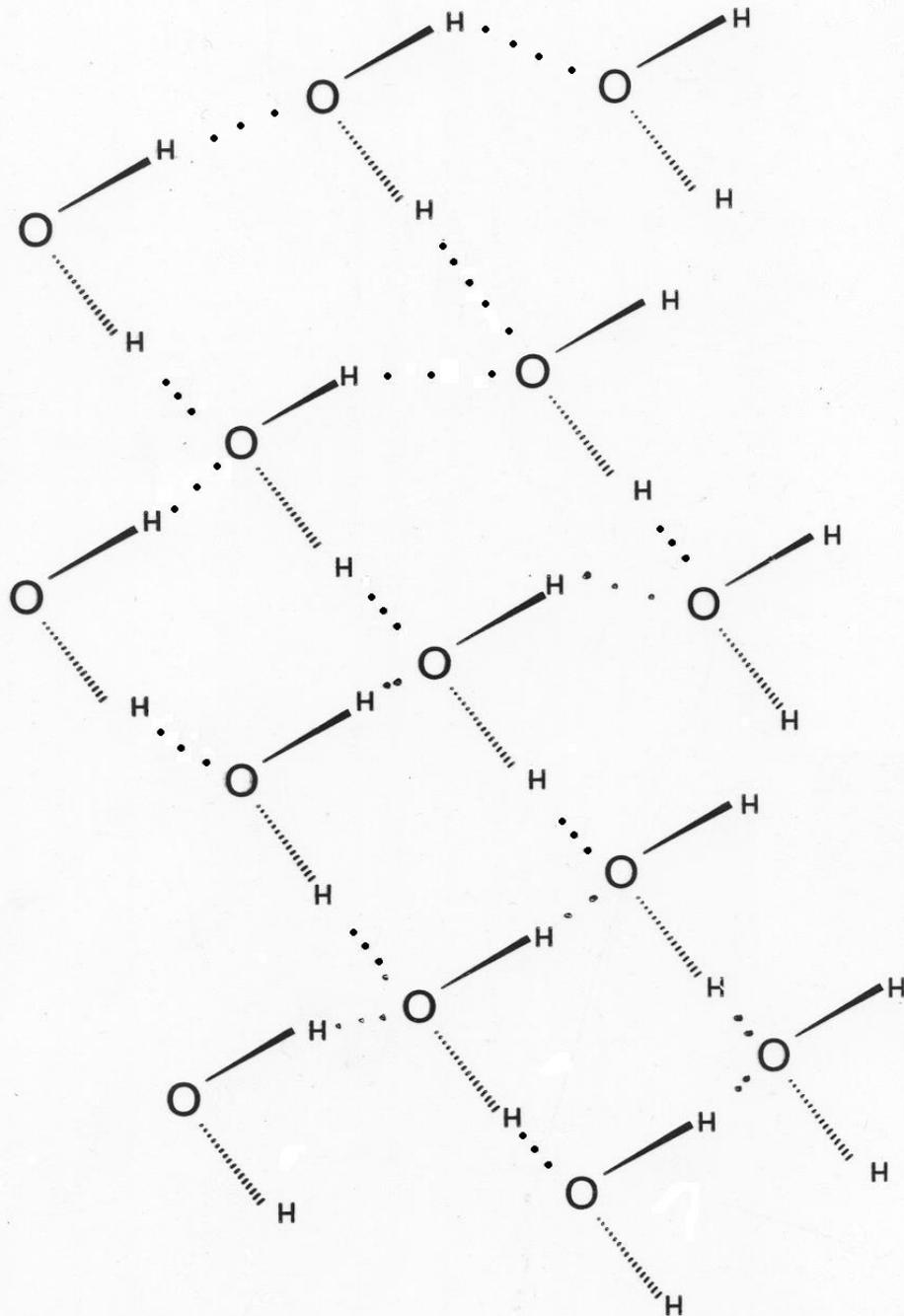
“Physical Chemistry” 6th Ed; P.W. Atkins; Oxford University Press 1998, Capítulo 22.

“Inorganic Chemistry” 4th Ed; J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter; Harper Collins 1993. Capítulo 8.



Tipo de interacción	Dependencia de la energía potencial con la distancia	Energía típica (kJ mol⁻¹)	Comentarios
Ion-ion	$1/r$	250-800	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.

La energía de un enlace o puente de hidrógeno A - - - H es del orden de 20-50 kJ mol⁻¹ o más y se presenta cuando A = N, O ó F. Más recientemente se ha propuesto que habría que incluir al carbón en la lista aunque éste forme interacciones más débiles que los anteriores. Ver *Chem.Rev.* 2011, 111, 2597–2625



Puentes de hidrógeno en el agua

T. eb.= 100°C

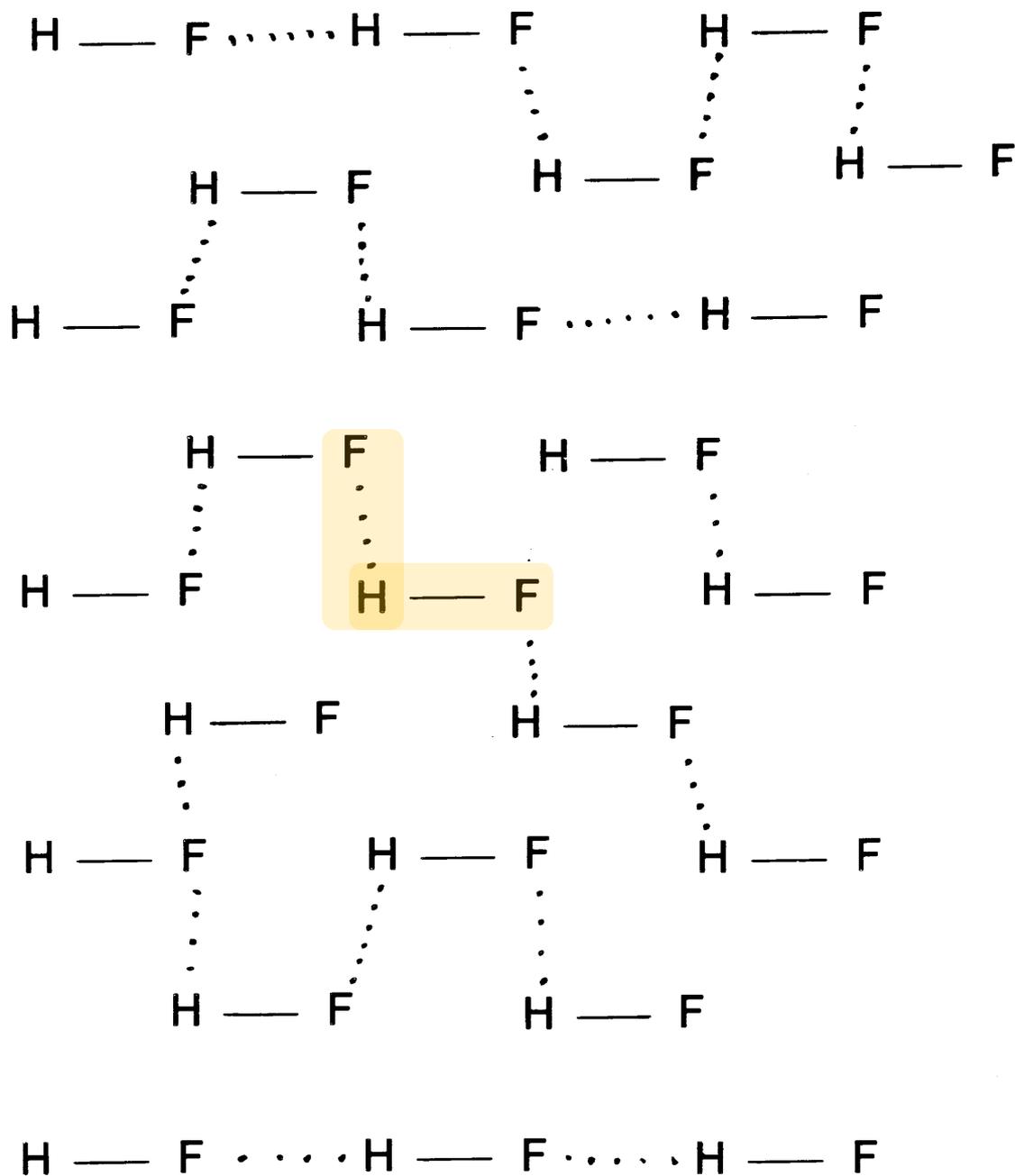
La imagen no es realista.
Es un solo un esquema
en 2 dimensiones.



ENLACE X—H...X'	$d_{XX'}$ (obs.)	$d_{H...X'}$ (obs.)	SUMA DE r_{rdv}
C—H...O	320	230	322
N—H...S	340	240	335
N—H...N	310	220	310
N—H...Cl	330	200	325
N—H...F	280	190	302
N—H...O	290	200	307
O—H...Cl	310	220	327
O—H...N	280	190	307
O—H...O	270	170	304
O—H...F	270	170	299
F—H...F	240	120	296

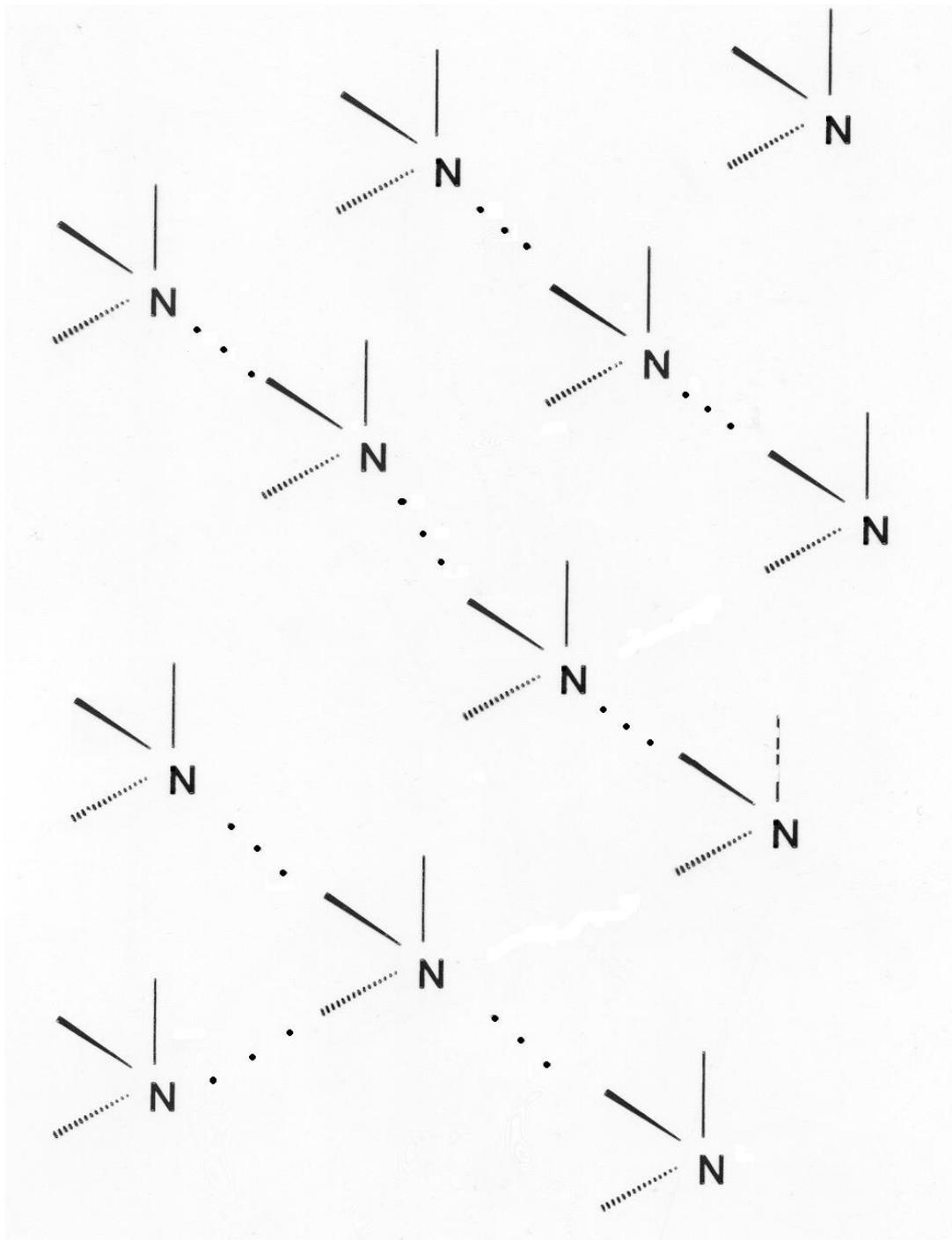
Algunas distancias en posibles puentes de hidrógeno (pm).

Como puede verse, la distancia H...X' es mayor que la distancia X...H.



Puentes de hidrógeno en ácido fluorhídrico

T. eb.= 19.9 °C

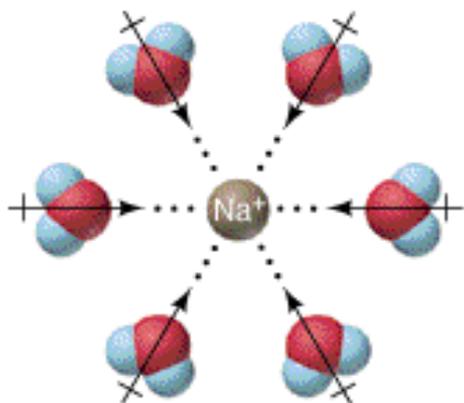


Puentes de hidrógeno en amoniaco

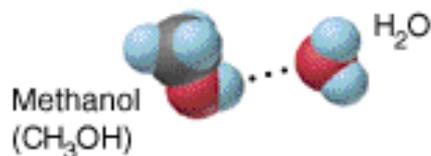
T. eb.= -33 °C



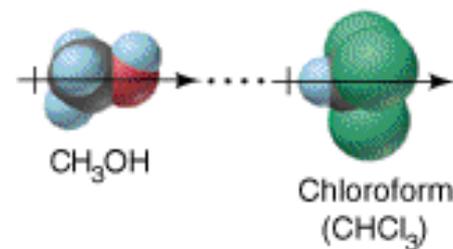
Resumiendo



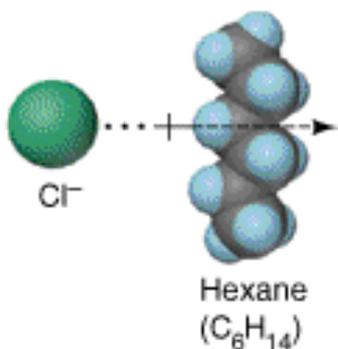
Ion-dipole



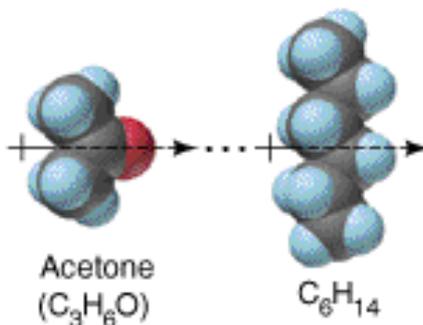
H bond



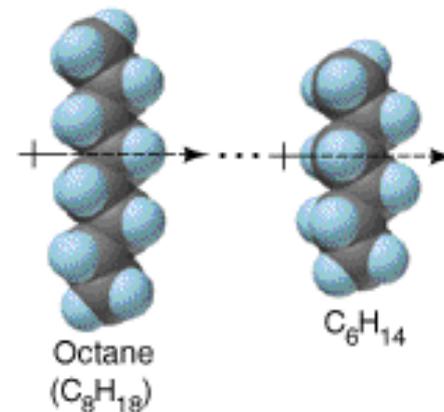
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



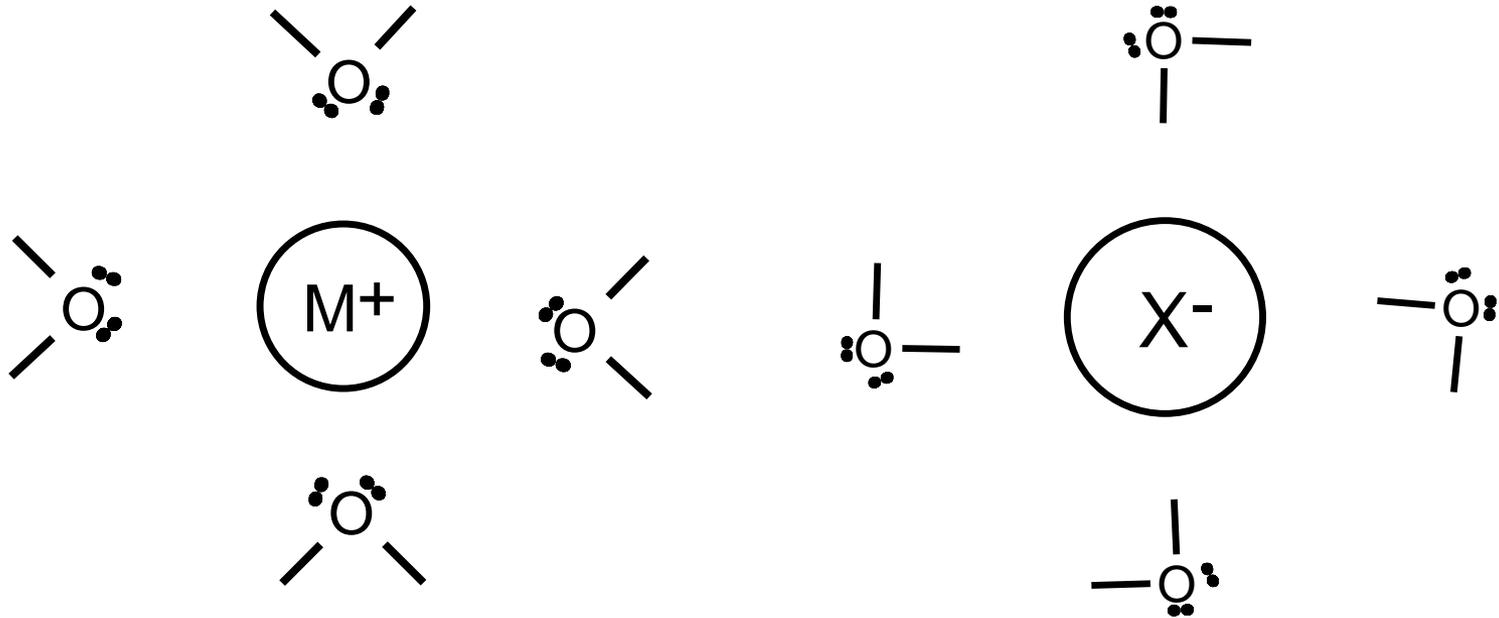
Dipole-induced dipole



Dispersion

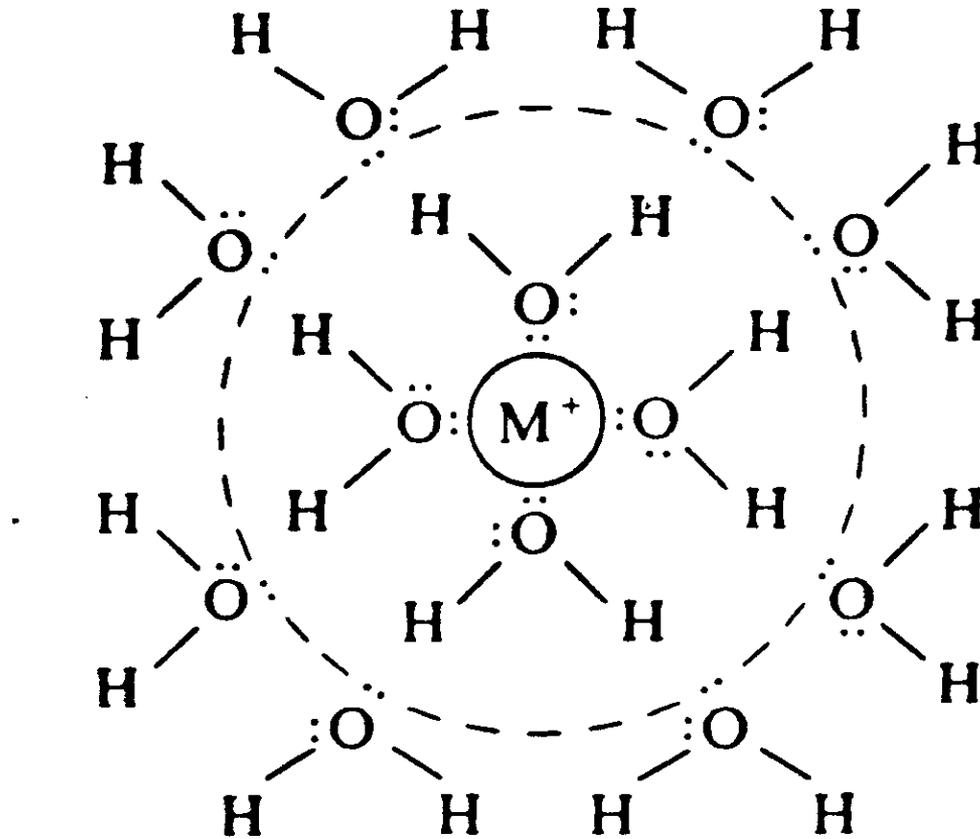


Ejemplo de interacciones ion-dipolo





Las interacciones ion-dipolo no solamente involucran a los primeros vecinos

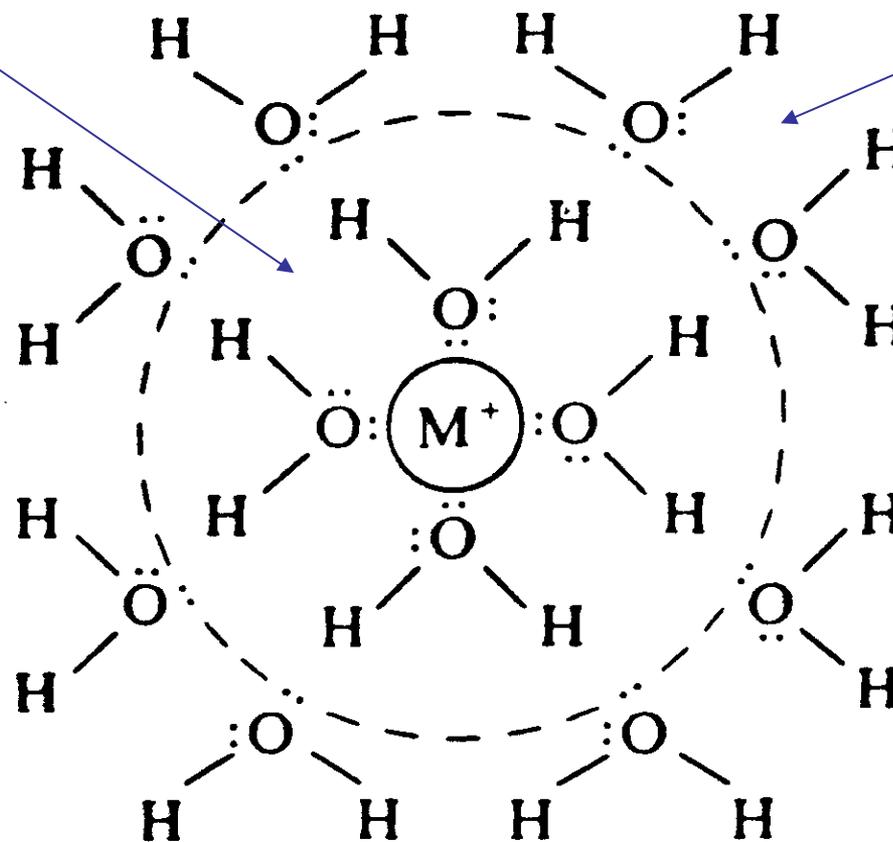




Hidratación de cationes

1a esfera de hidratación

2a esfera de hidratación





Hidratación de iones

Table 3.2 Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

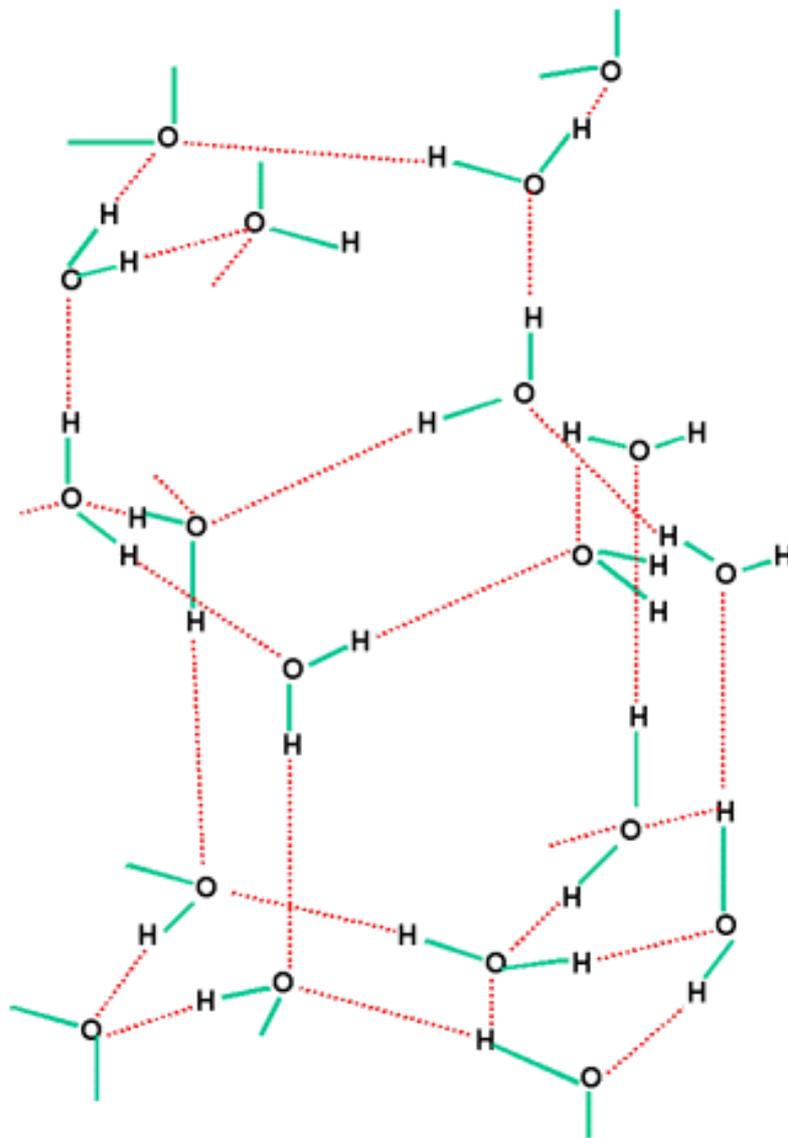
Ion	Z^2/r	Hydration Number	Hydrated Radius (pm)
Cs ⁺	0.0055	6	228
K ⁺	0.0066	7	232
Na ⁺	0.0088	13	276
Li ⁺	0.0111	22	340
Ba ²⁺	0.0268	28	
Sr ²⁺	0.0303	29	
Ca ²⁺	0.0351	29	
Mg ²⁺	0.0465	36	
Cd ²⁺	0.0549	39	
Zn ²⁺	0.0599	44	

SOURCES: Hydration numbers from A. T. Rutgers and Y. Hendrikx, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2184 (1962). Hydrated radii from R. P. Hanzlik, *Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1976, p. 31.

NOTE: Z^2/r ratios corrected for electronegativity using equation (2.11).

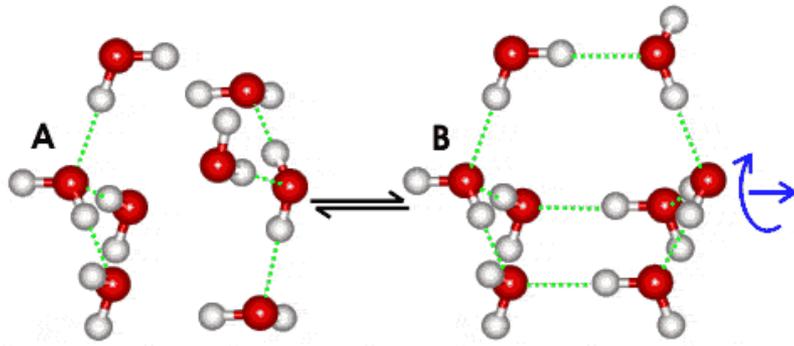


Puentes de hidrógeno en H₂O



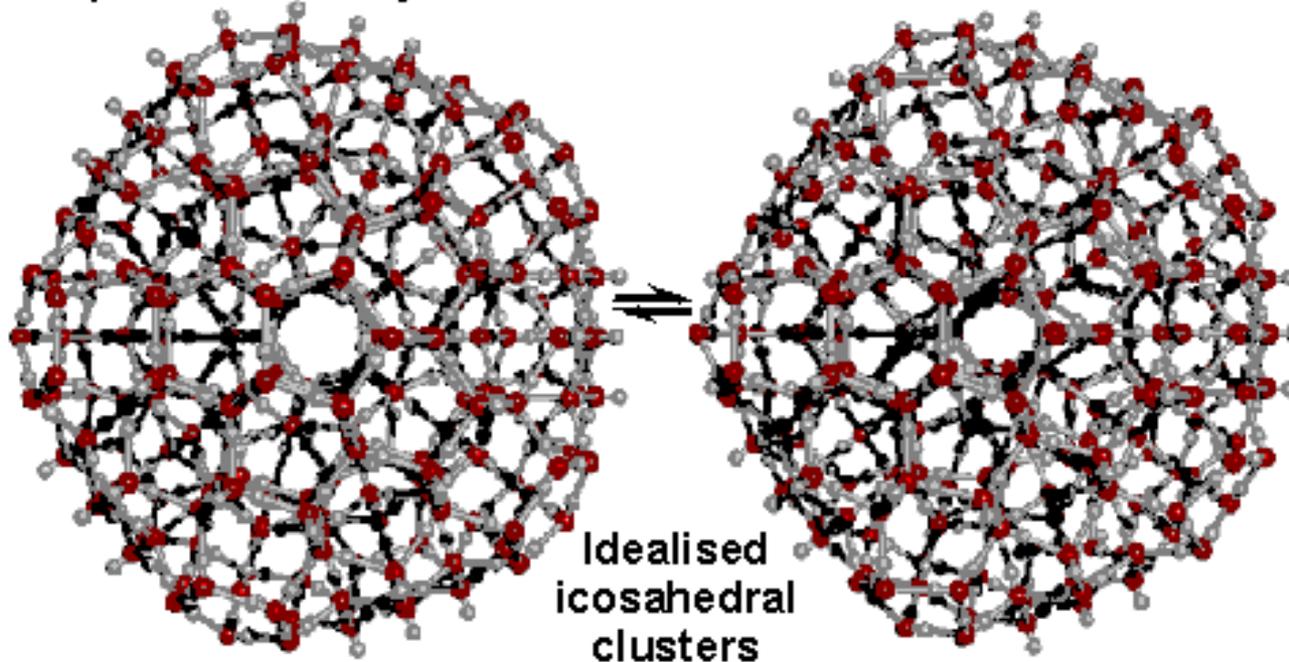


La estructura del agua líquida



Open low density structure

Condensed structure

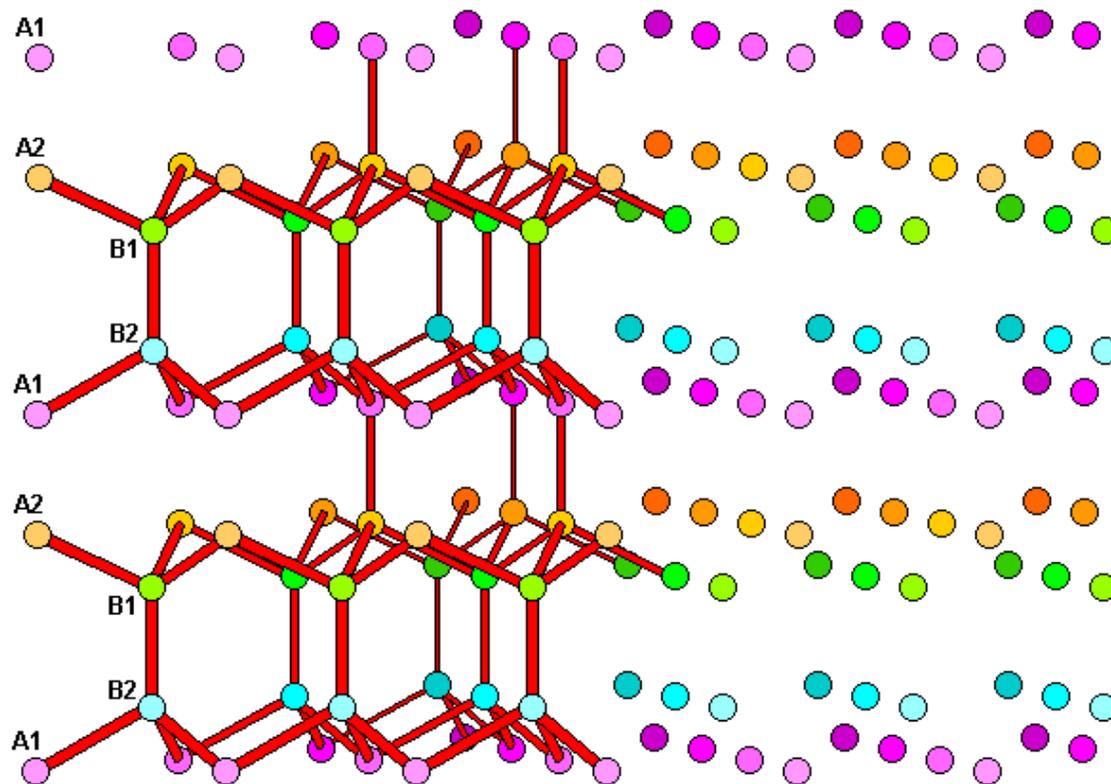
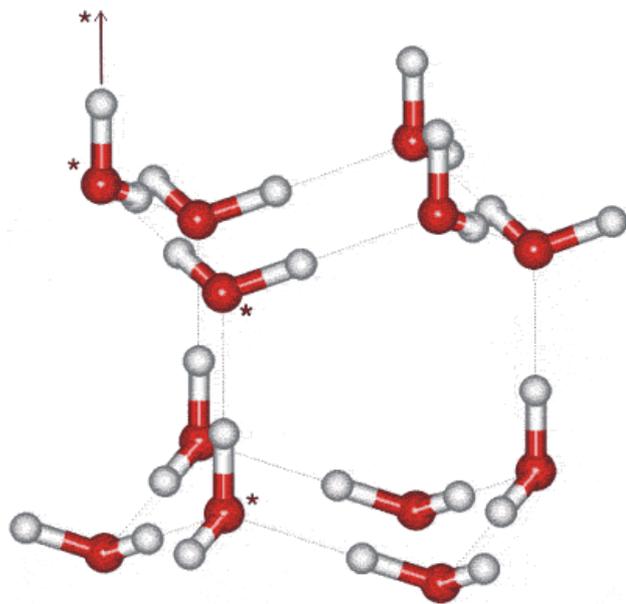
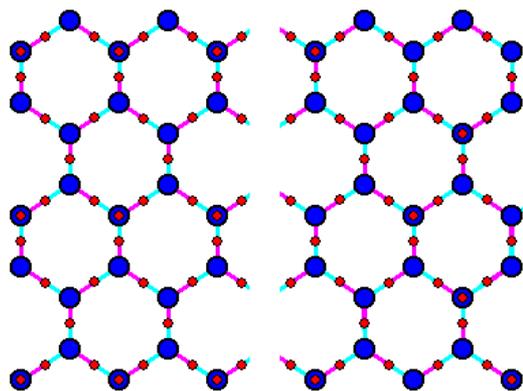


Idealised
icosahedral
clusters



El agua sólida

El hielo hexagonal





Análisis de los diferentes tipos de Interacción Químicas

Empecemos con las más débiles....

Elemento	T. fusión (K)	T. ebullición (K)	Radio atómico (pm)	Número de electrones
Helio		4.18	-	2
Neón	24.4	27.13	160	8
Argón	83.6	87.29	190	18
Kriptón	115.8	120.26	200	36
Xenón	161.2	166.06	220	54
Radón	208	212		86

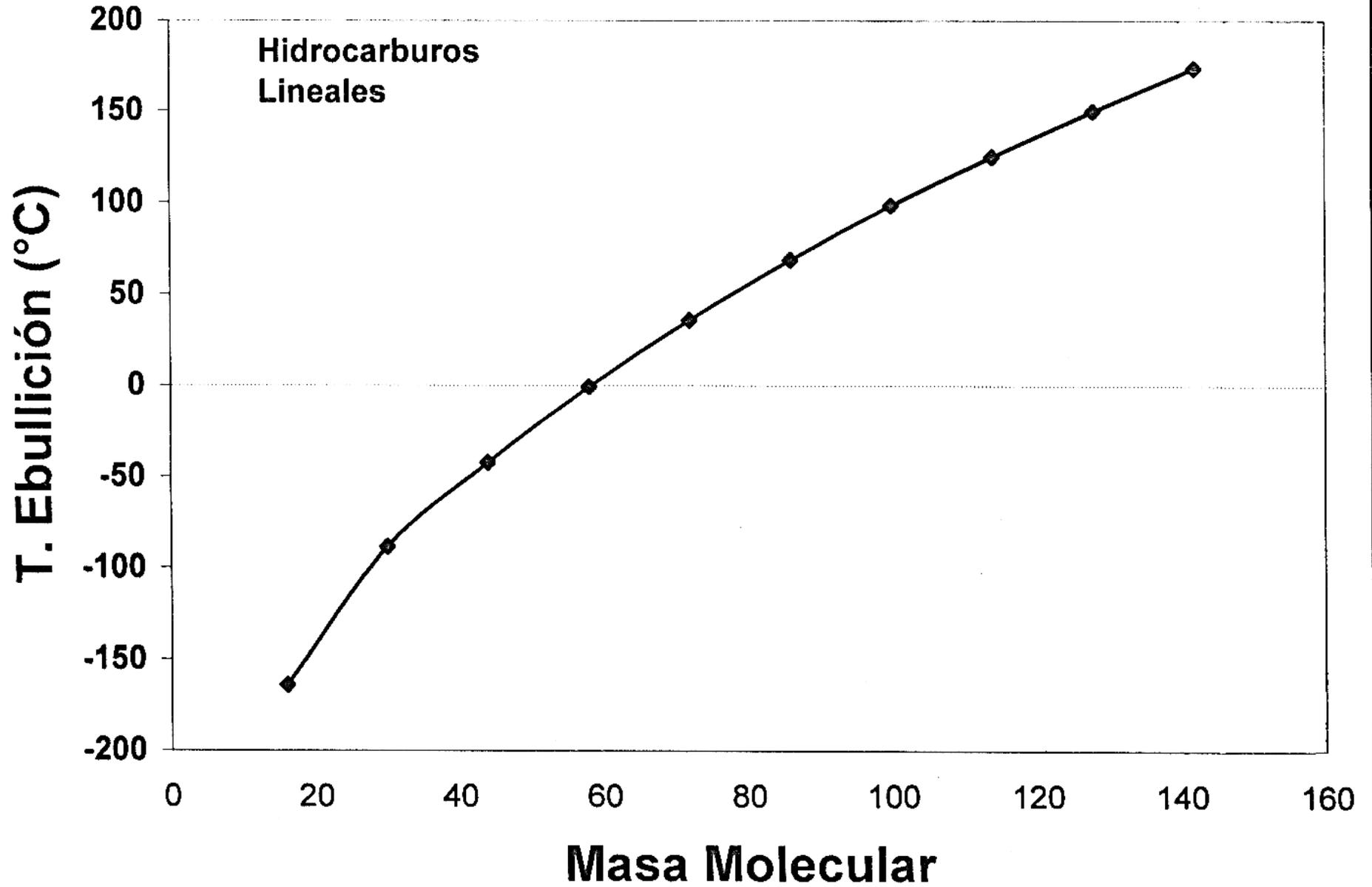
dipolo eléctrico instantáneo
polarizabilidad
dipolo inducido

dipolo instantáneo-dipolo inducido



Otras sustancias no polares

Hidrocarburo	Masa molar	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
Metano	16	-164	-182
Etano	30	-88.6	-183.3
Propano	44	-42.1	-187.9
n-butano	58	-0.5	-138.4
n-pentano	72	36.1	-130.2
n-hexano	86	69	-95
n-heptano	100	98.4	-90.6
n-octano	114	125.7	-56.8
n-nonano	128	150.8	-51.1
n-decano	142	174.1	-29.7





Y unos ejemplos más inorgánicos ...

Halógeno	Punto de ebullición	Punto de fusión
F_2	-188	-219
Cl_2	-34	-100
Br_2	59	-7.2
I_2	184 ^P	113 ^P

SiX_4	Punto de ebullición	Punto de fusión
SiF_4	-86	-91
$SiCl_4$	57	-70
$SiBr_4$	154	5
SiI_4	287	120



Hidruros del bloque "p" y sus puntos de ebullición (°C)

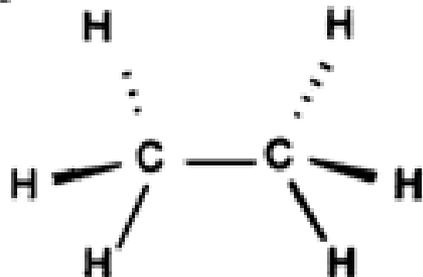
Masa atómica o molecular

$(\text{BH}_3)_2$ ^{15.8} -92.5	CH_4 ¹⁶ -164	NH_3 ¹⁸ -33	H_2O ¹⁸ 100	HF ²⁰ 19	Ne ²⁰ 27.1
Al ²⁷ 2740	SiH_4 ³² -112	PH_3 ³⁴ -87	H_2S ³⁴ -61	HCl ³⁶ -85	Ar ⁴⁰ 87.3
Ga ⁷⁰ 2676	GeH_4 ⁷⁷ -88	AsH_3 ⁷⁸ -55	H_2Se ⁸¹ -41	HBr ⁸¹ -67	Kr ⁸⁴ 120
In ¹¹⁵ 2353	SnH_4 ¹²³ -52	SbH_3 ¹²⁵ -17	H_2Te ¹³⁰ -2	HI ¹²⁸ -35	Xe ¹³¹ 166
Tl ²⁰⁴ 1730	Pb ¹⁹⁵ 2013	Bi ²⁰⁹ 1833	Po ²⁰⁹ 1235	At ²¹⁰ 610	Rn ²²² 211

Las temperaturas de ebullición en cuadro rojo son sorprendentemente grandes para moléculas de tan baja masa molecular. ¿Cómo explicarlas?

Explica

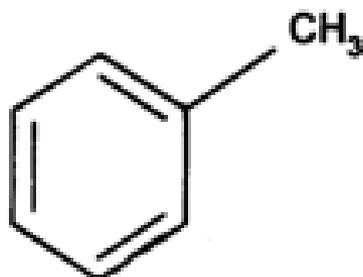
etano



MM= 30, T.eb. = -88°C

$$\mu = 0.0 \text{ D}$$

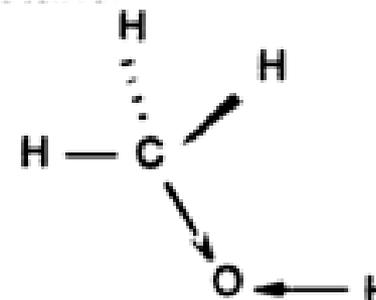
tolueno



MM=92 T.eb = 110°C

$$\mu = 0.36 \text{ D}$$

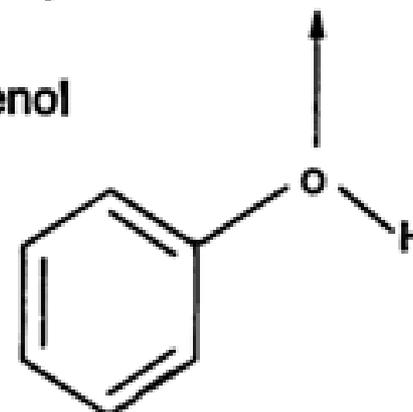
metanol



MM=32, T.eb. = 65°C

$$\mu = 1.7 \text{ D}$$

fenol



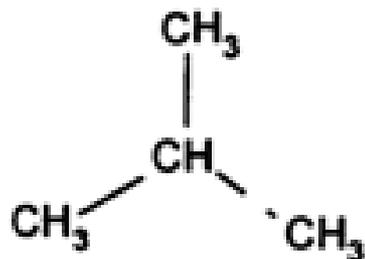
MM= 94, T.eb.= 180 °C

$$\mu = 1.96 \text{ D}$$



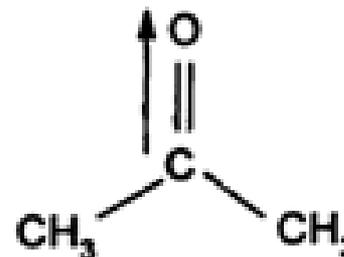
Explica

isobutano



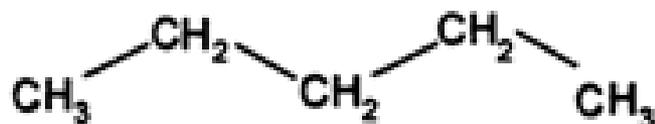
MM = 58, T.eb. = -11°C

acetona



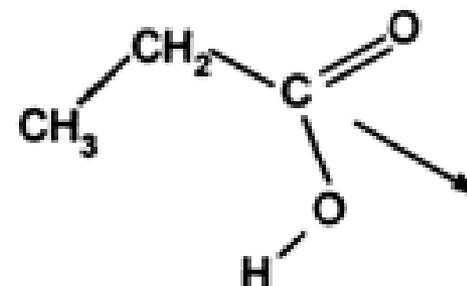
MM = 58, T.eb = 56°C

n-pentano



MM = 72, T.eb. = 98°C

ácido propiónico

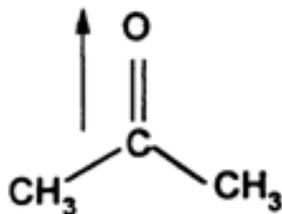


MM = 74, T.eb.=141°C



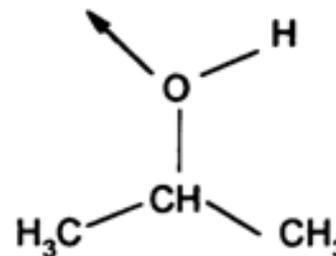
Explica

acetona



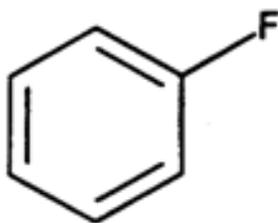
MM = 58, T.eb. = 56°C

alcohol isopropílico



MM = 60, T.eb= 82°C

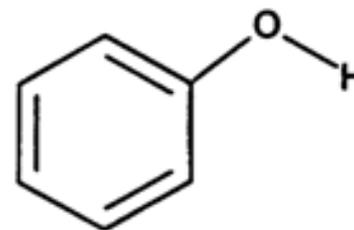
fluorobenceno



MM = 96, T.fus.= - 41°C, T.eb.= 85°C

$\mu = 1.6 \text{ D}$

fenol



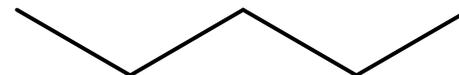
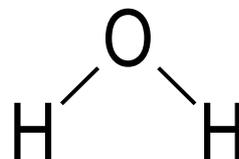
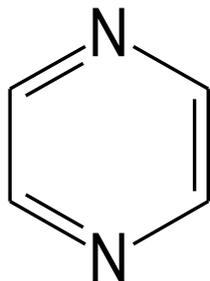
MM = 94, T.fus.= 43°C, T.eb.= 181 °C

$\mu = 1.46 \text{ D}$

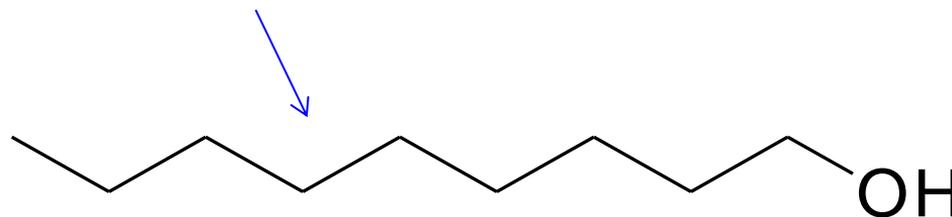
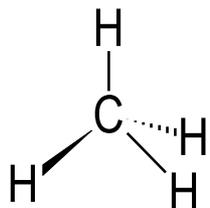


Ejercicio:

señala a las moléculas que sean polares



éstas





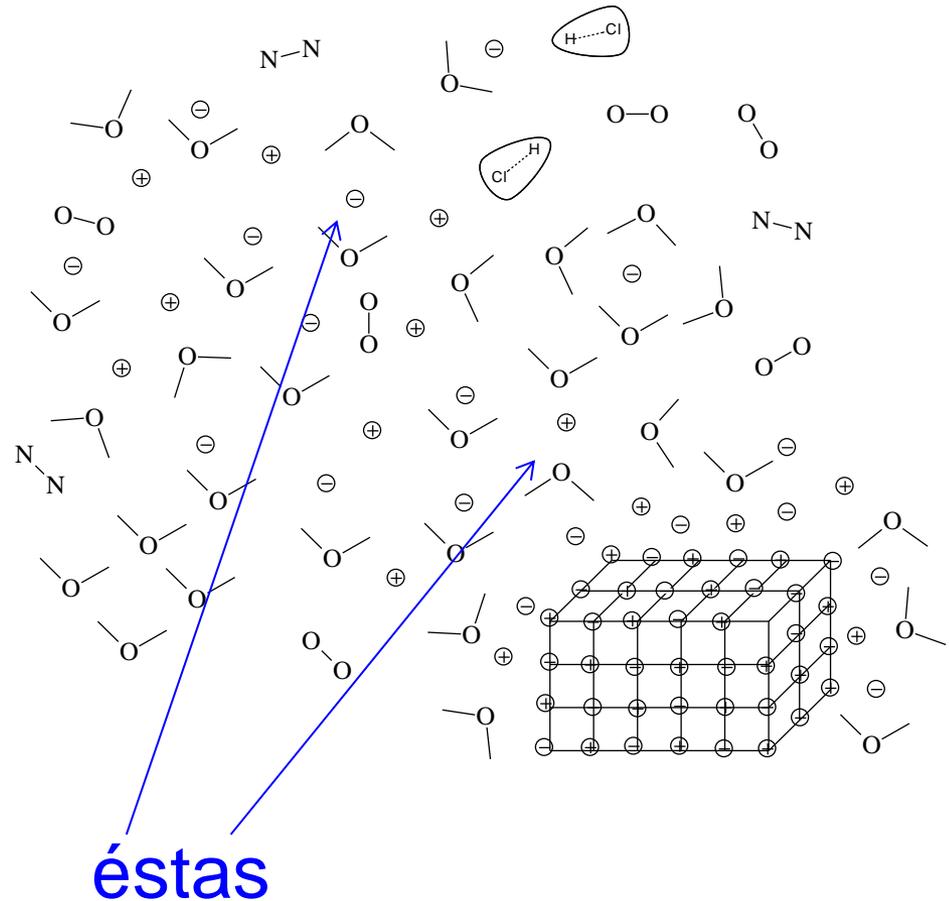
Ion-dipolo (ejercicio)

Señala en la figura a dos especies que participen en una interacción del tipo:

a) ion-dipolo.

Se presentan entre especies cargadas eléctricamente con especies polares.

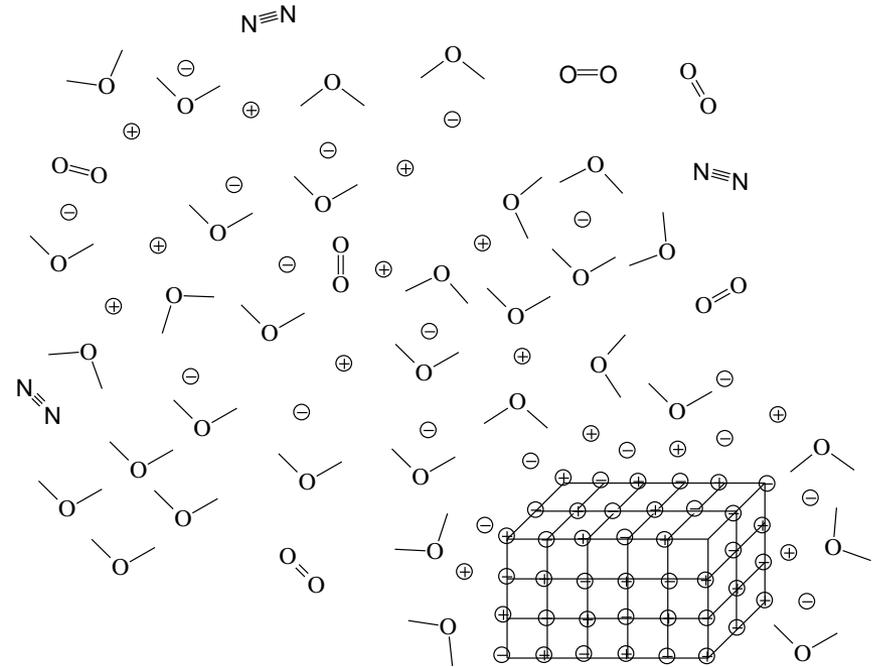
b) dipolo-dipolo





La importancia de las interacciones

- Las interacciones intermoleculares son las responsables de una gran variedad de fenómenos químicos tales como:
 - - el estado de agregación
 - - la solubilidad
 - - el punto de fusión
 - - el punto de ebullición
 - - la tensión superficial
- A veces en un mismo sistema están presentes más de un tipo de estas interacciones las cuales actúan simultáneamente.





La importancia de las interacciones intermoleculares

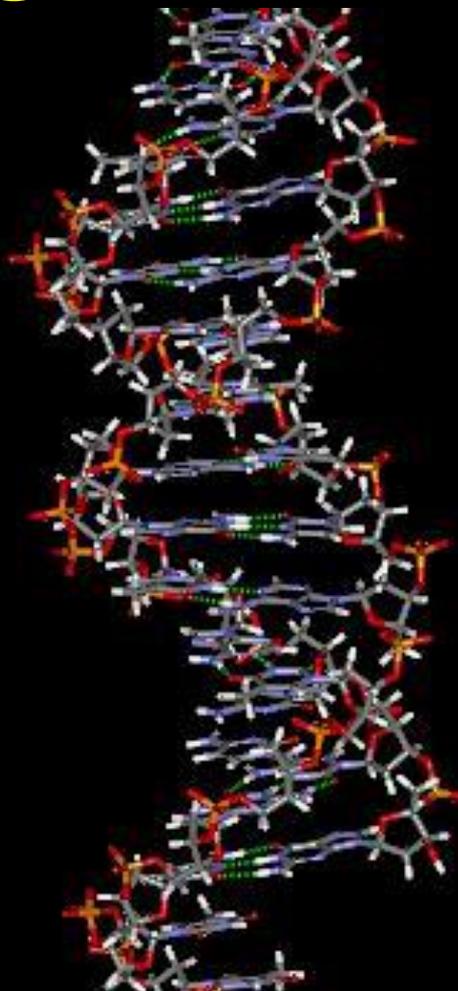
Las interacciones intermoleculares, aunque son más débiles que las covalentes o las iónicas, determinan muchas propiedades como la solubilidad, los puntos de fusión y de ebullición así como las estructuras terciarias de muchas biomoléculas como las proteínas y los ácidos nucleicos.

Por lo anterior son de enorme importancia.



Puentes de hidrógeno importantes

Facultad de Química
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
Dr. Sigfrido Escalante Tovar





El ADN (Ácido DesoxirriboNucleico)

Backbone
alternating
phosphate -
deoxyribose

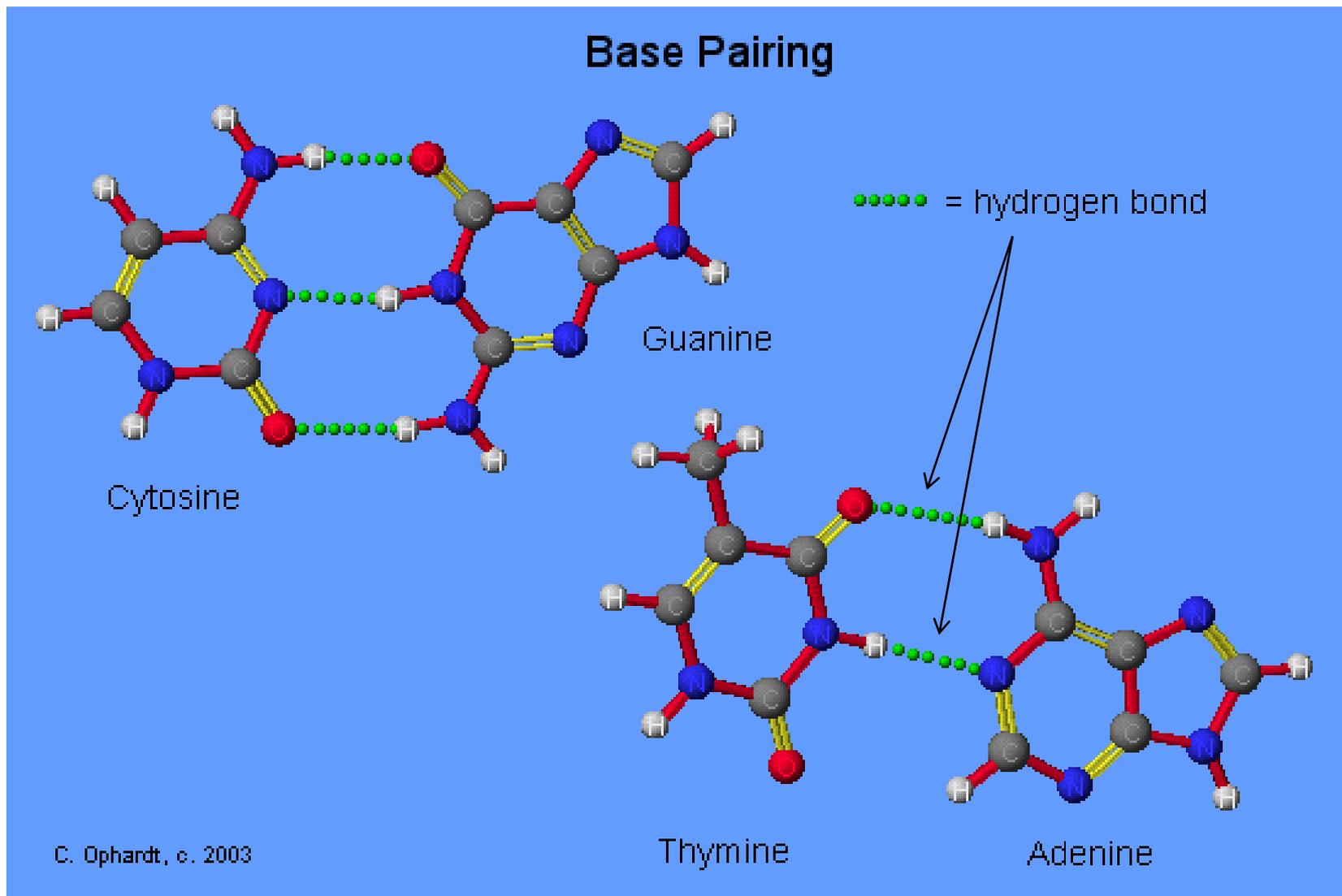
Base Pairing
A - T
G - C

DNA Double Helix

C. Ophardt, c. 2003

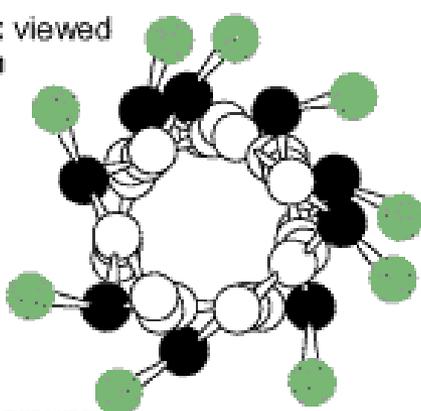


Puentes de hidrógeno en biomoléculas



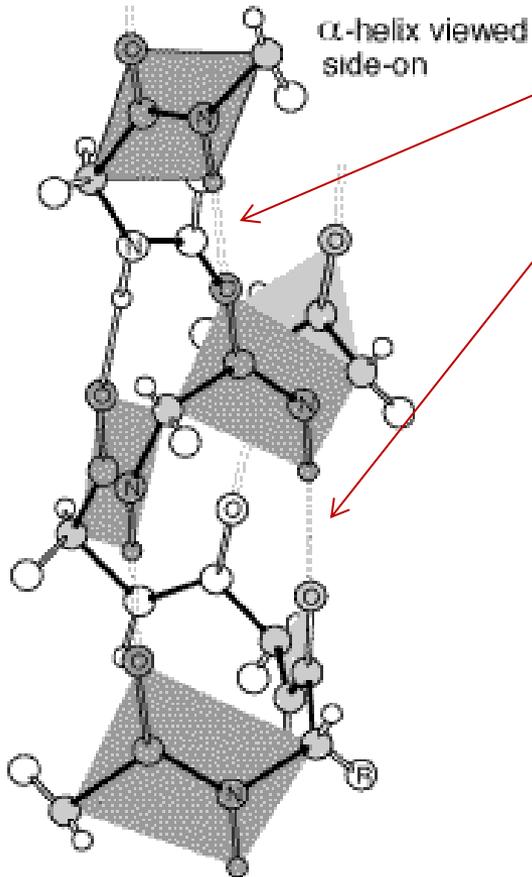


α -helix viewed
end-on



R groups

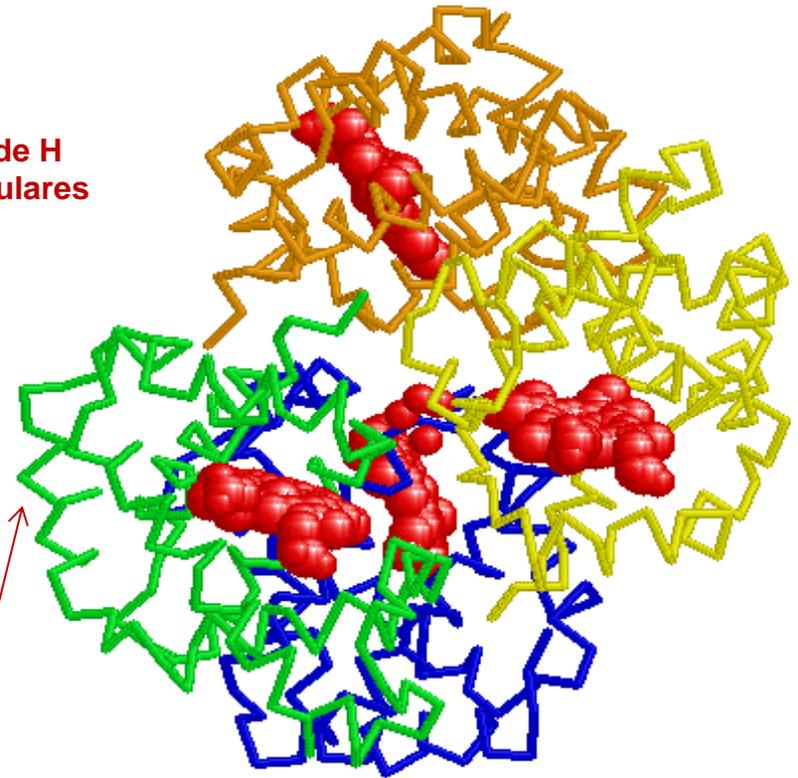
α -carbon atoms



α -helix viewed
side-on

Puentes de H
intramoleculares

Puentes de hidrógeno en biomoléculas

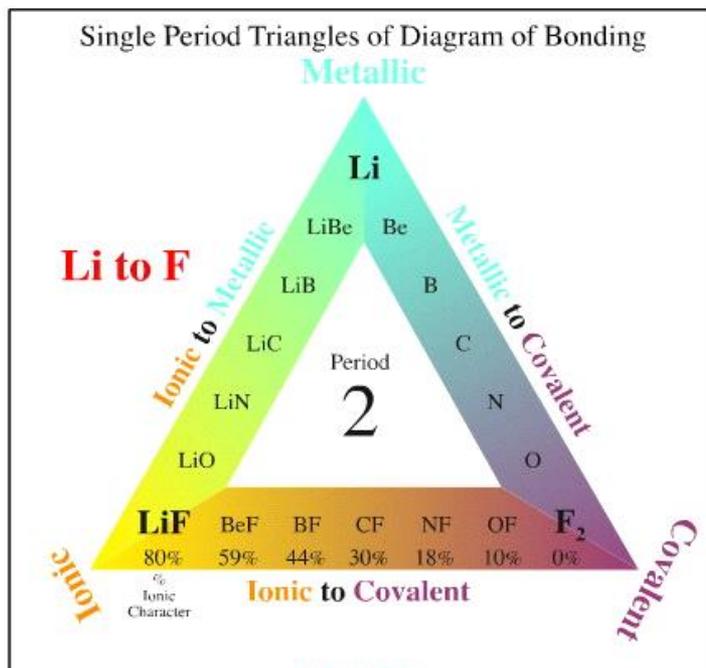


Las hélices alfa
en las proteínas

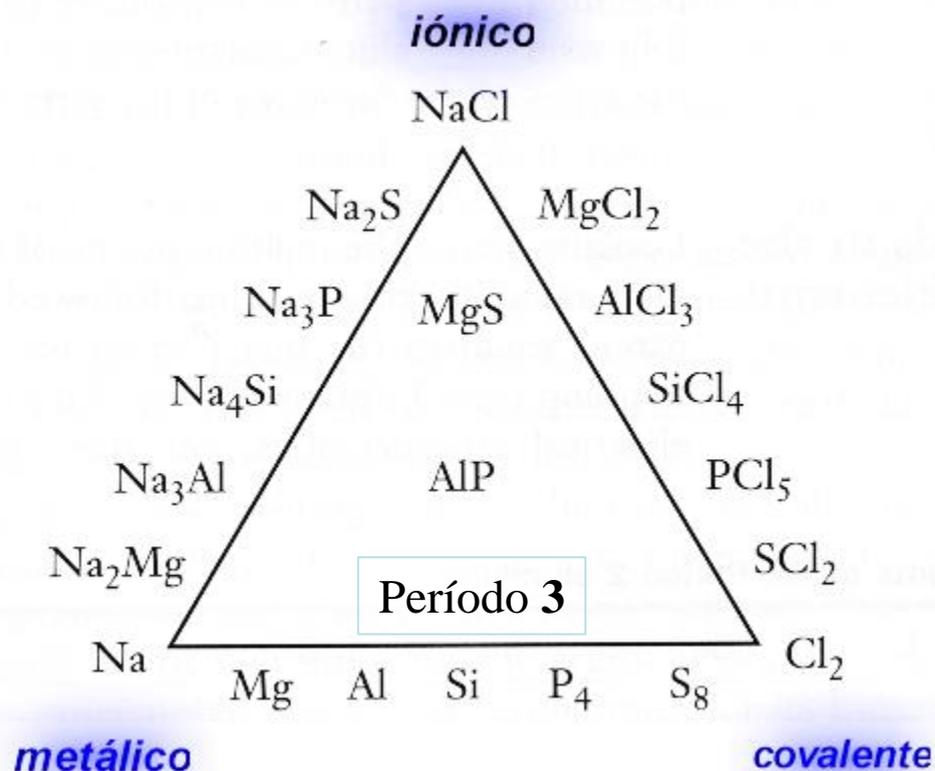


Un mundo de interacciones

Las interacciones químicas, tanto las fuertes como las débiles, están presentes simultáneamente en los matraces de reacción de los laboratorios, en las estructuras geológicas, en el cielo y el mar, así como en los sistemas vivos.

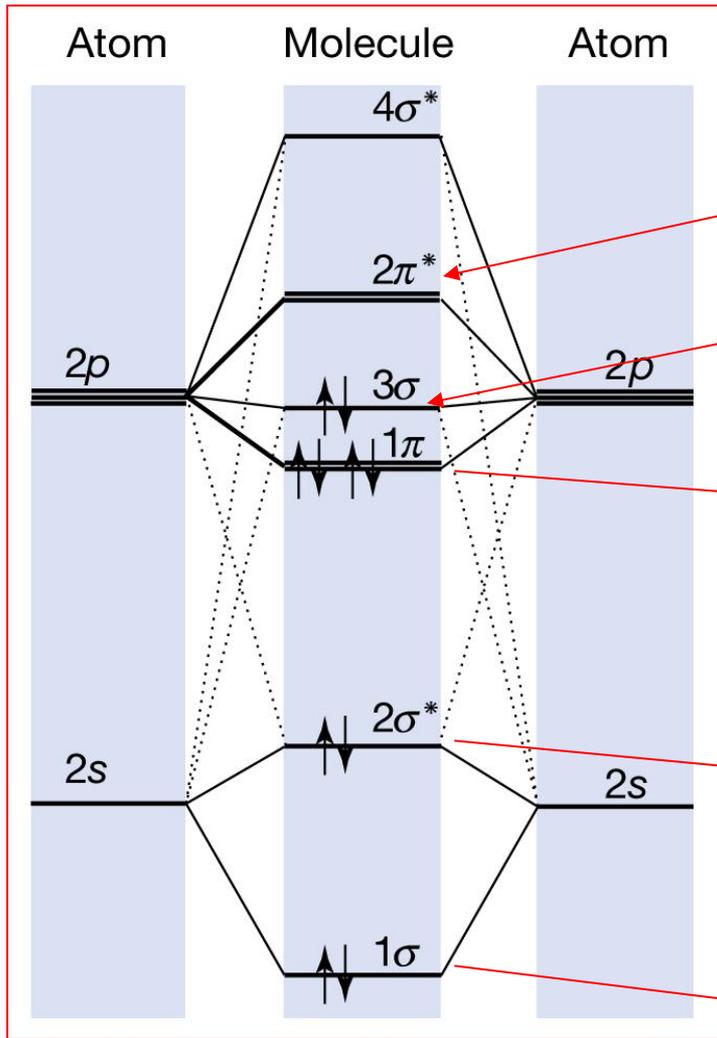


Triángulos de Van Arkel-Ketelaar

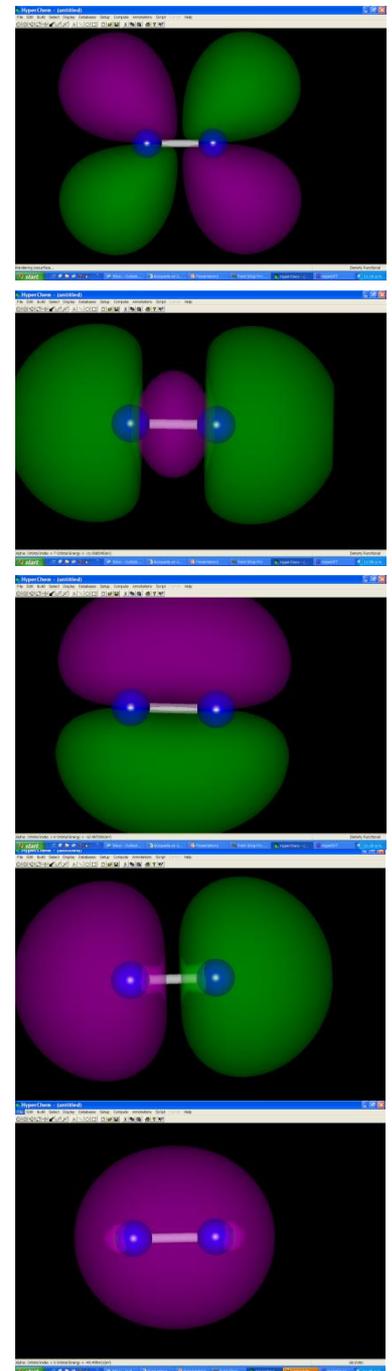




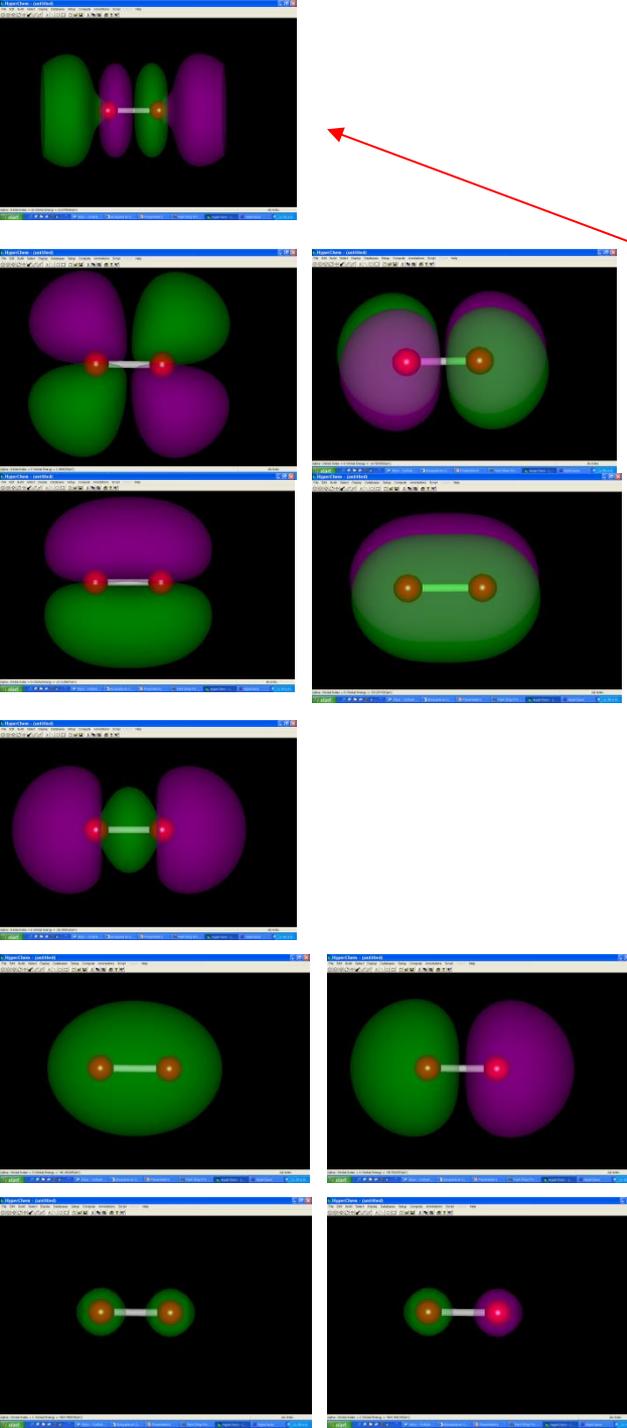
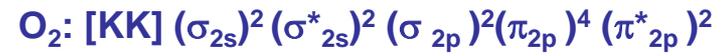
Nomenclatura de OM de los átomos separados.



Nomenclatura



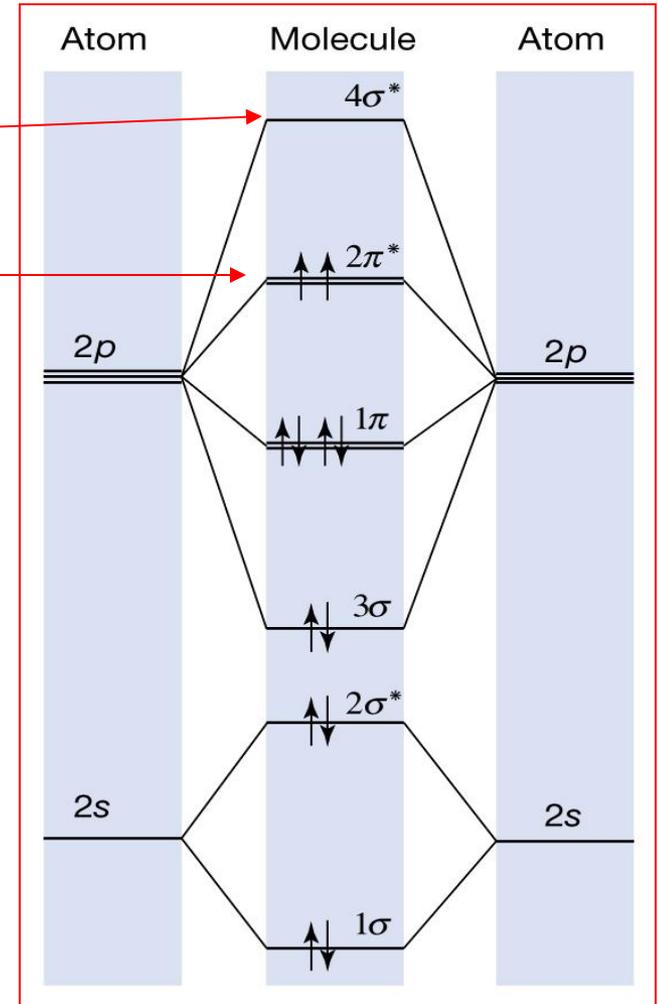
Nomenclatura de OM de los átomos separados.



LUMO

HOMO

Diagrama de energía de los OM

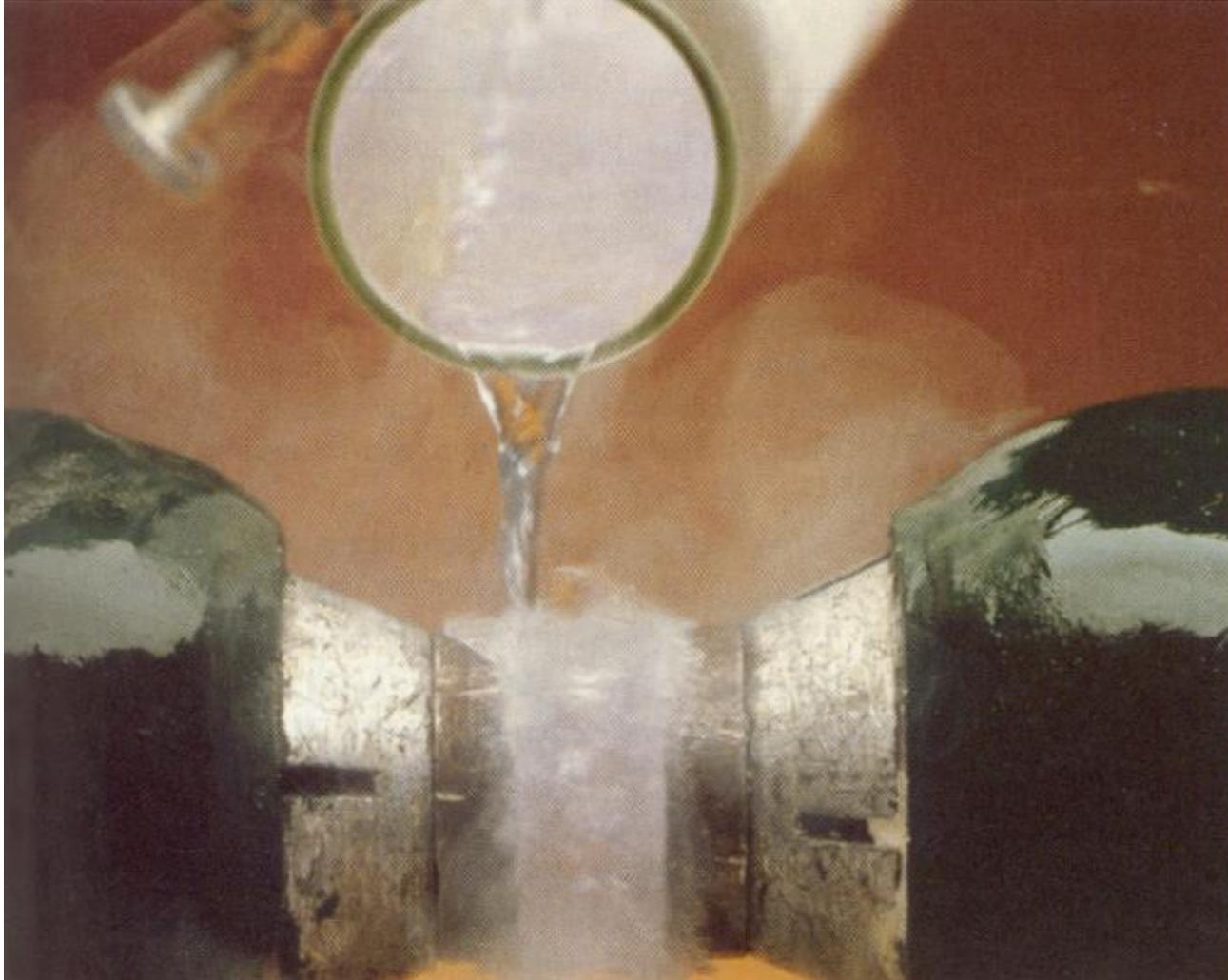


Nomenclatura



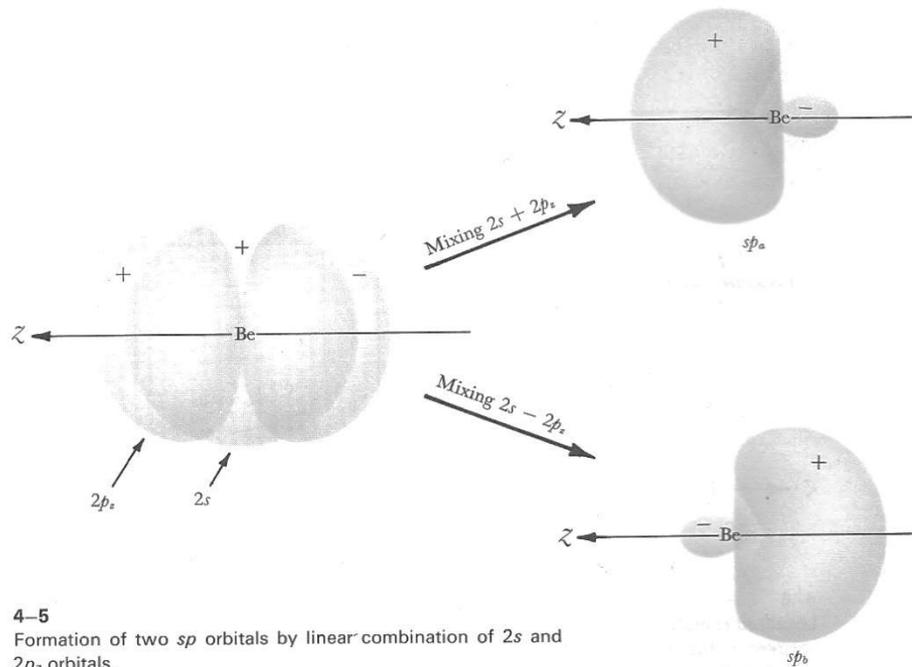


La evidencia experimental y el modelo



Oxígeno líquido atrapado entre los polos de un potente magneto debido a su paramagnetismo

BeH₂, descripción de enlaces localizados (TEV ó HLSP)

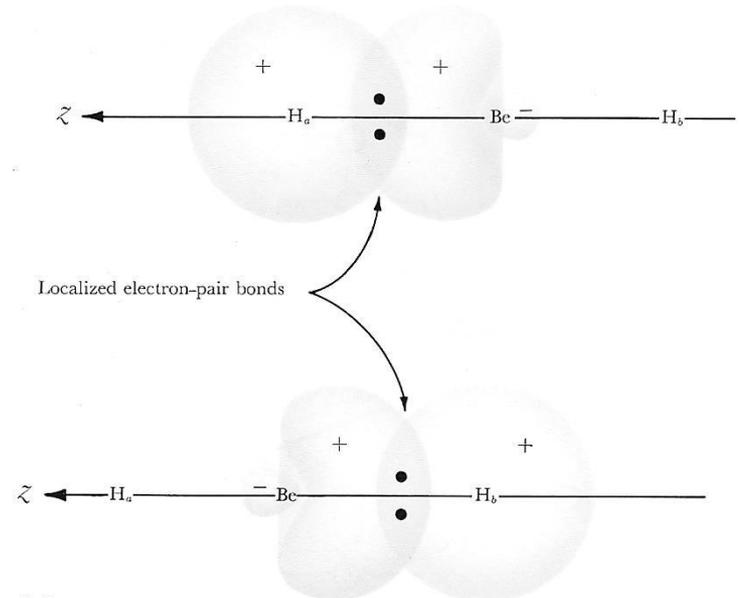


combinations, each of which is localized between two atoms:

$$sp_a + 1s_a$$

$$sp_b + 1s_b$$

The two localized molecular orbitals are shown in Figure 4-6. The four valence

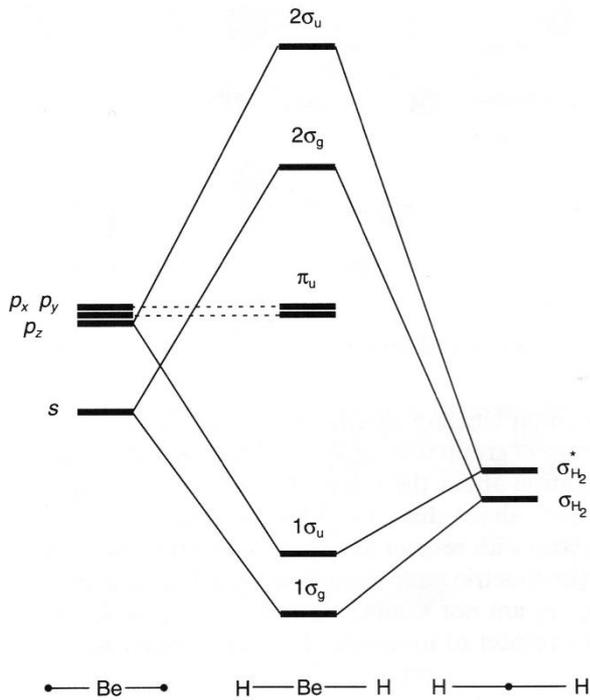


TEV: Teoría de enlace-valencia: Heitler, London, Pauling y Slater (1927)

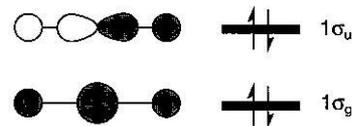
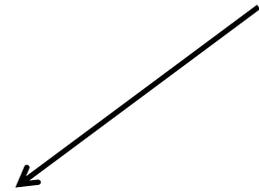
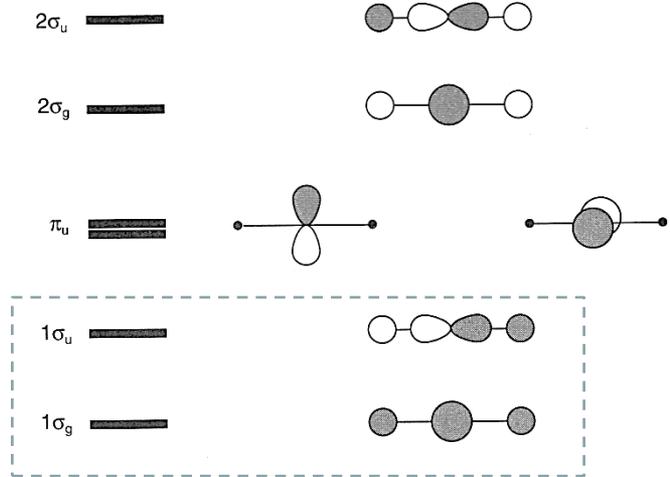
TOM: Teoría del orbital molecular: Hund, Mulliken (1928)



BeH₂, descripción de enlaces deslocalizados (TOM)

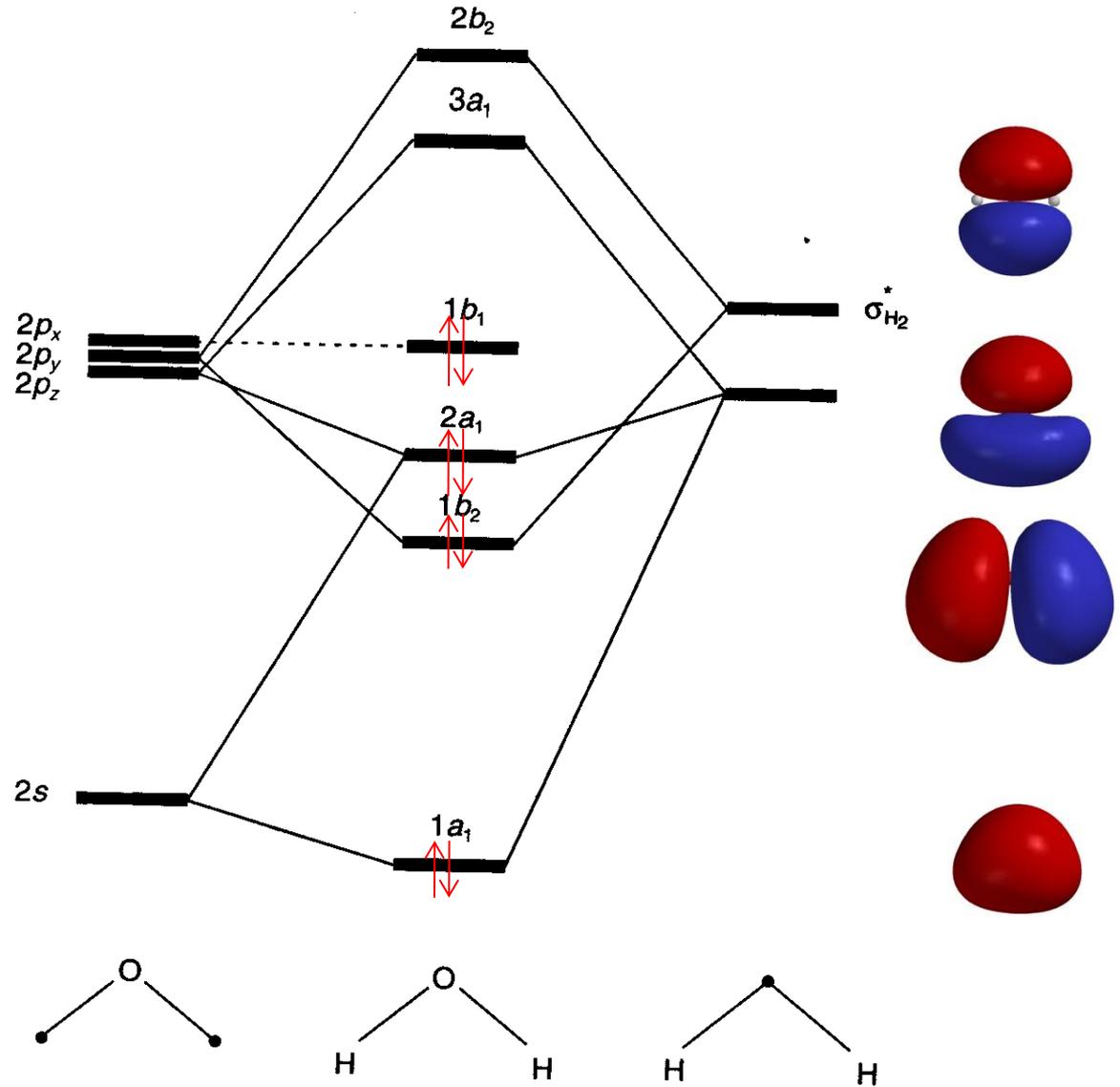
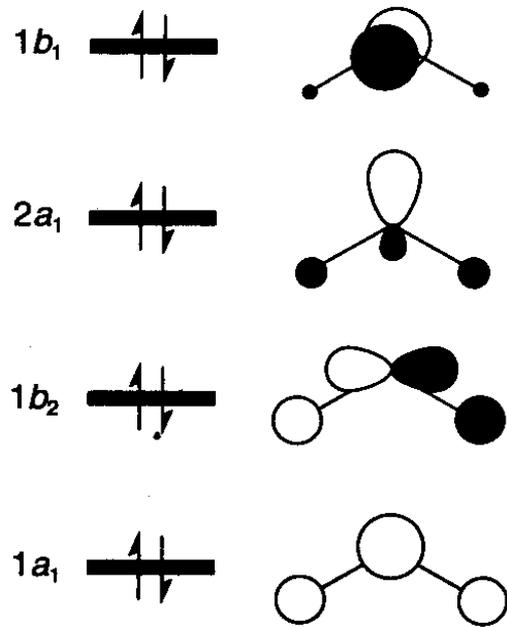


BeH₂



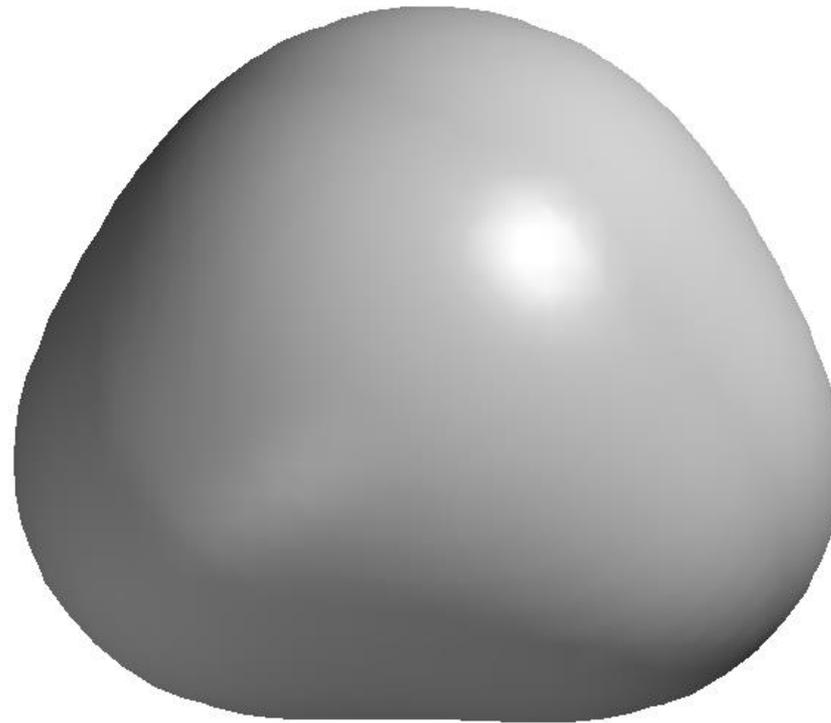


OMs del agua



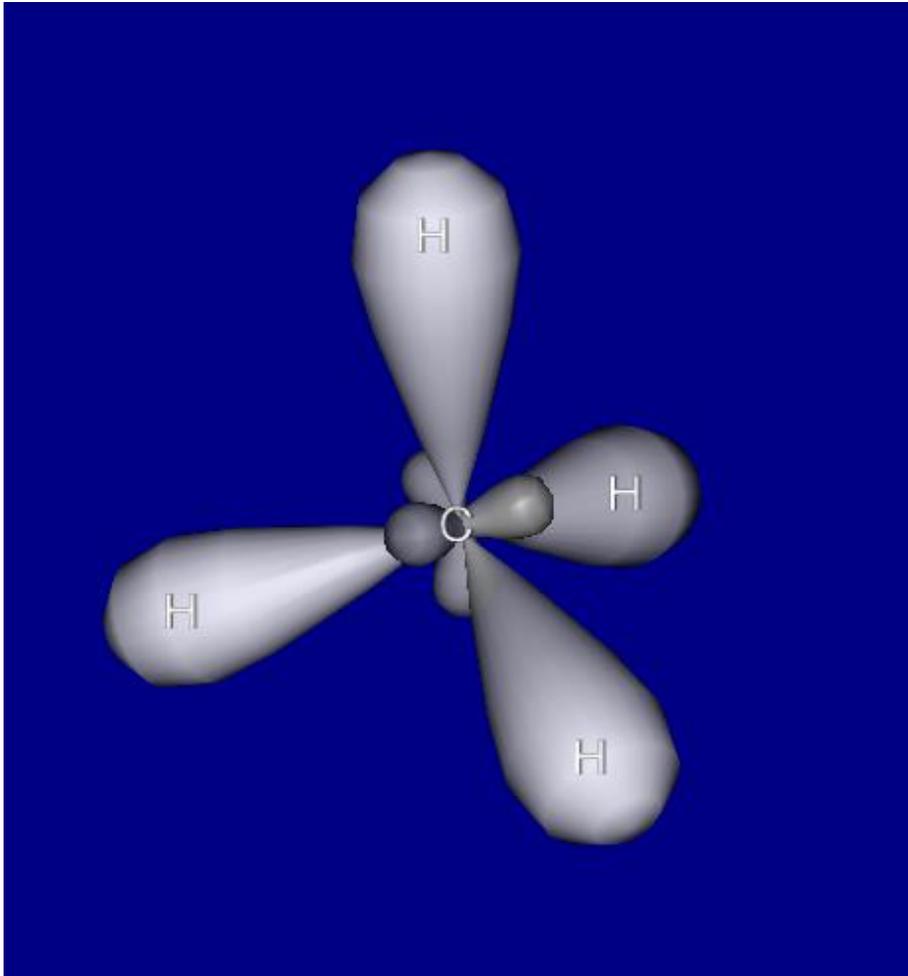


H₂O: densidad electrónica





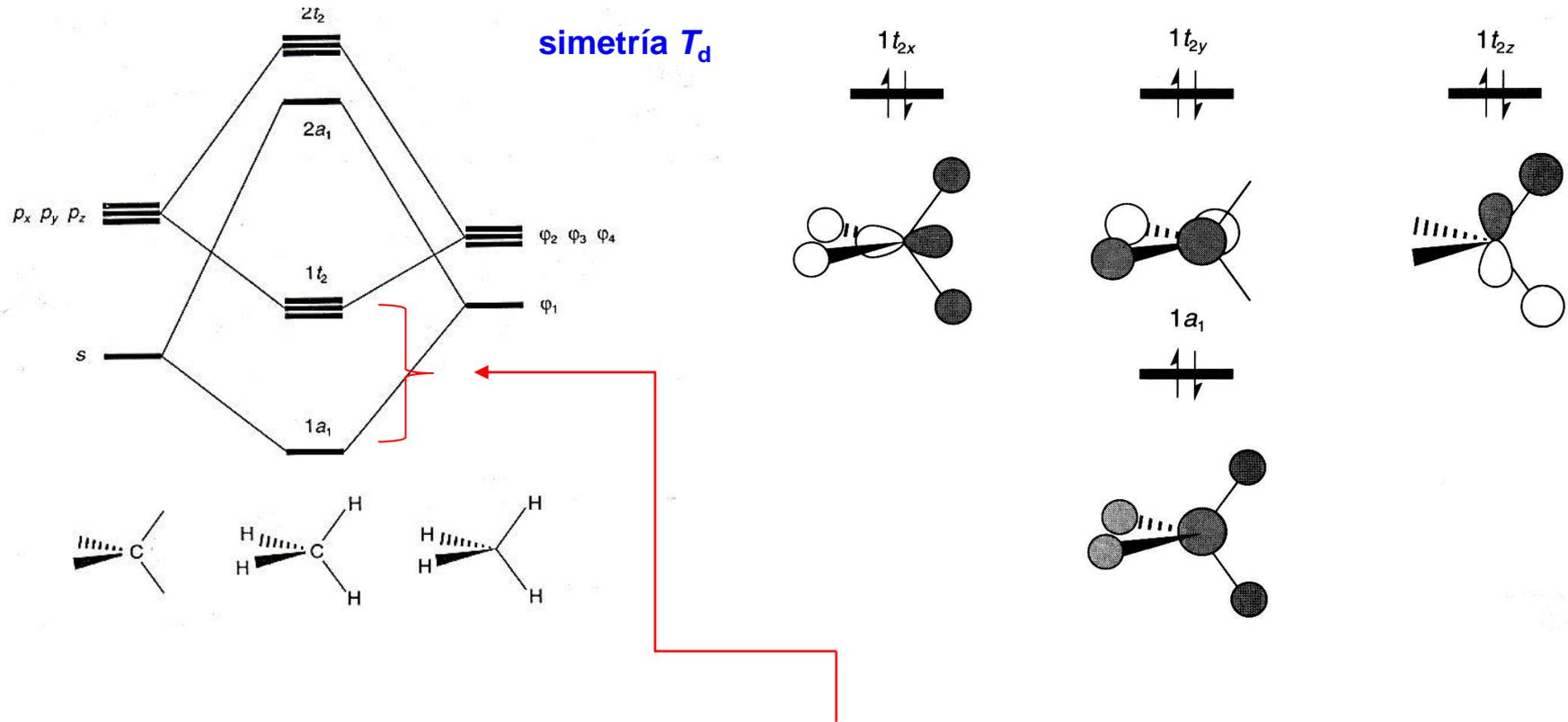
CH₄ con enlaces localizados (TEV)



Orbitales híbridos sp^3



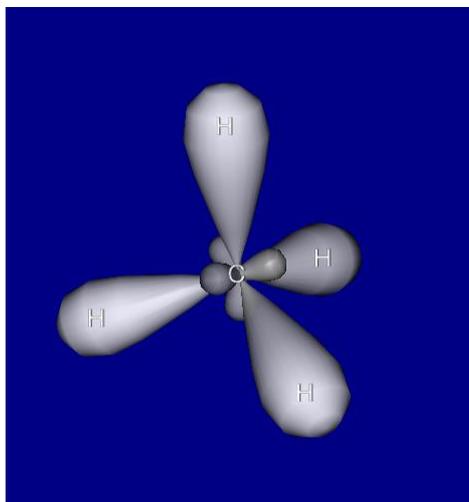
CH₄ con enlaces deslocalizados (TOM)



El espectro fotoelectrónico del metano muestra 2 energías de ionización con una diferencia de 10 eV lo cual está de acuerdo con la descripción de orbitales moleculares.

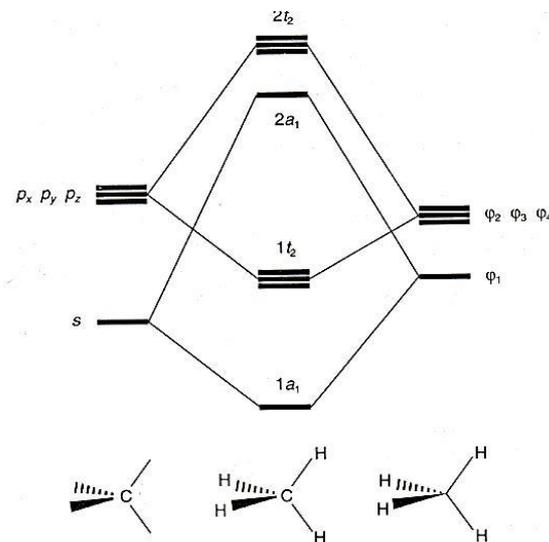


¿Por quién vota?



Orbitales híbridos sp^3

VS



Orbitales moleculares