

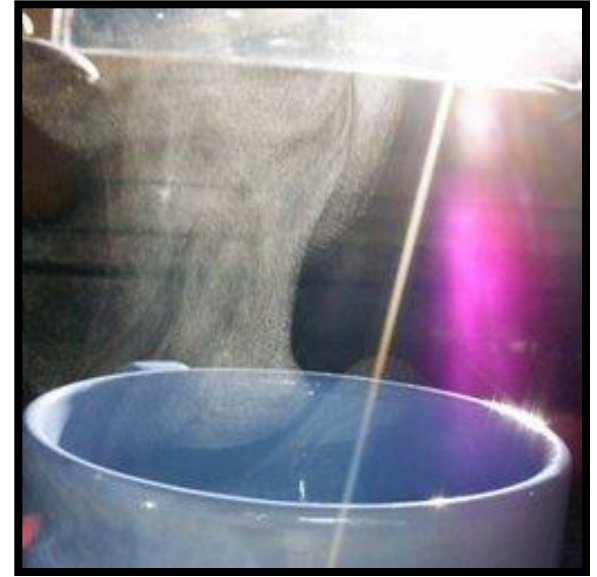
TEMA 2. ESTADOS DE AGREGACIÓN DE LA MATERIA

2.1. Fuerzas Intermoleculares Líquidos y Sólidos

Comparación molecular de líquidos y sólidos

Las propiedades físicas de una sustancia dependen de su estado físico

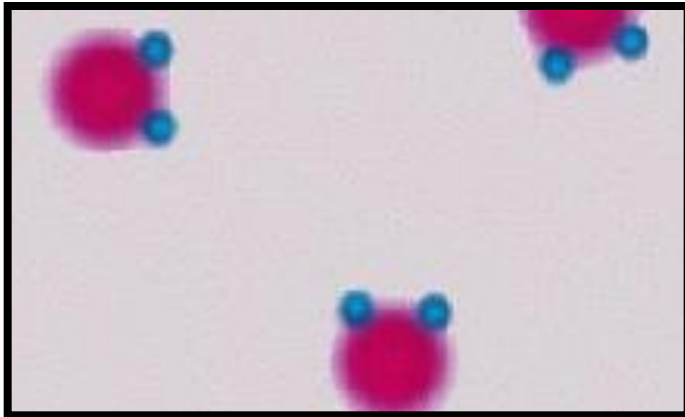
El vapor de agua, el agua líquida y el hielo tienen las mismas propiedades químicas pero sus propiedades físicas son notablemente diferentes.



Los gases consisten en una colección de moléculas separadas por grandes distancias y en constante movimiento.

La energía cinética media de las moléculas es mucho mayor que la energía media de atracciones entre ellas.

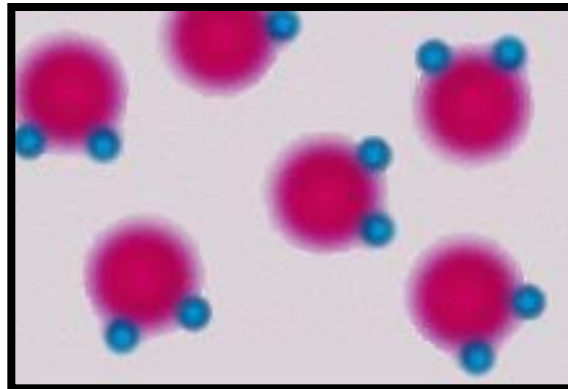
La falta de fuerzas atractivas permite a un gas expandirse hasta llenar el recipiente que lo contiene.



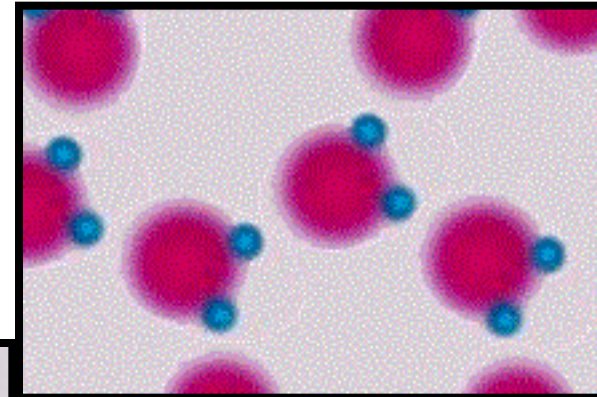
En los líquidos las fuerzas de atracción intermoleculares son lo bastante fuertes como para mantener juntas las moléculas.

Así, los líquidos son mucho más densos y mucho menos compresibles que los gases.

Los líquidos tienen un volumen definido, independiente del tamaño y la forma de su recipiente.



En los sólidos las fuerzas de atracción intermoleculares son lo bastante intensas, no sólo para mantener unidas las moléculas, sino para fijarlas en determinadas posiciones de la red cristalina.



	Fuerzas de atracción	Orden	Distancias	Propiedades
GAS	Despreciables frente a la agitación térmica	Continuo movimiento al azar	Largas y desiguales	Fluidos Se difunden con rapidez Volúmenes variables. Bajas densidades Compresibles
LÍQUIDO	Intermedias	Semiorden	Cortas y desiguales	Fluidos Se difunden a través de otros líquidos. Volúmenes fijos. Altas densidades Prácticamente incompresible.
SÓLIDO	Grandes frente a la agitación térmica	Elevado orden	Cortas e iguales	No Fluidos. Se difunden muy lentamente a través de otros sólidos. Volúmenes fijos. Altas densidades Prácticamente incompresible

Dos variables que afectan al estado de las sustancias son **presión** y **temperatura**

Temperatura

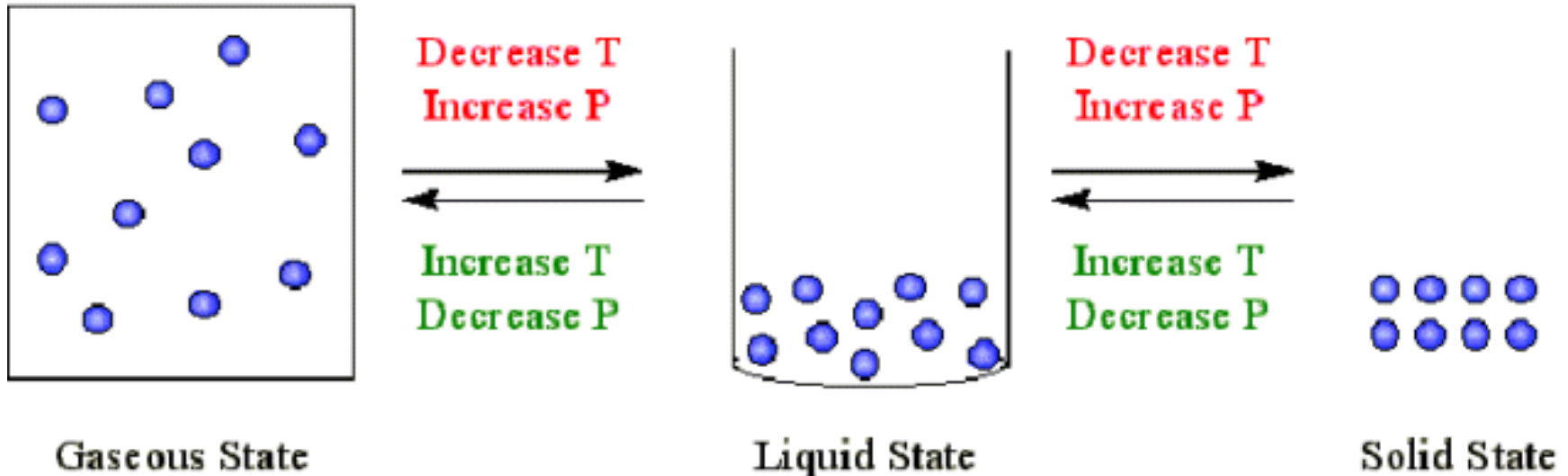
El aumento o disminución de la temperatura provoca cambios en la energía cinética de las moléculas.

Por enfriamiento un gas puede condensarse a estado líquido, lo mismo un líquido puede pasar a estado sólido.

Presión

El aumento de la presión sobre una sustancia aumenta las fuerzas intermoleculares entre las moléculas.

Por aumento de presión un gas puede condensarse.

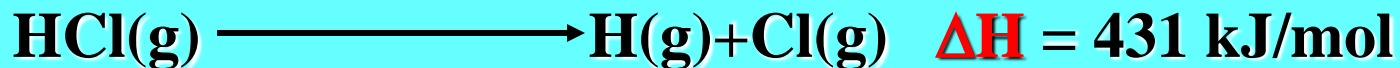


2.1.1. Fuerzas Intermoleculares o de Van der Waals

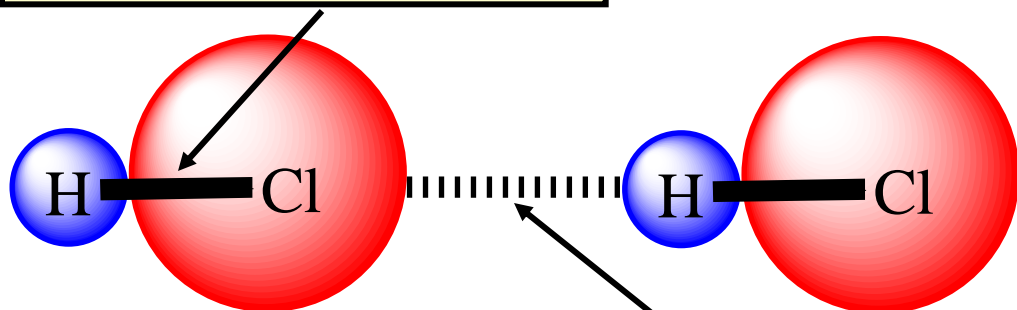
Las intensidades de las **fuerzas intermoleculares** de diferentes sustancias varían dentro de un amplio intervalo, pero son mucho **más débiles** que los enlaces **iónicos o covalentes**.

Solo se requieren 16 kJ/mol para vencer las atracciones intermoleculares entre las moléculas de **HCl** en **HCl** líquido y vaporizarlo.

En cambio la energía necesaria para romper el enlace covalente y dissociar el **HCl** en átomos de **H** y **Cl** es de 431 kJ/mol



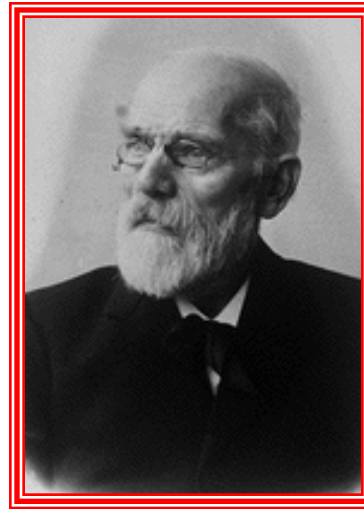
Enlace Covalente (Fuerte)



Atracción Intermolecular (Débil)

Las fuerzas de atracción intermoleculares se clasifican en **fuerzas de Van der Waals** y **puentes de hidrógeno**.

Las fuerzas de Van der Waals



Premio Nobel de
Física 1910

Debido a que el **He** no forma enlaces químicos estables, podría esperarse que este elemento permaneciese como gas hasta 0 K (-273 °C).

Aunque permanece como gas hasta temperaturas muy bajas, condensa a líquido a 4 K y solidifica a 25 atm de presión y 1 K.

Estos datos sugieren que deben existir fuerzas intermoleculares, aunque muy débiles entre los átomos de **He**.

Si la temperatura es lo suficientemente baja, estas fuerzas superan a la agitación térmica y hacen que el **He** condense.

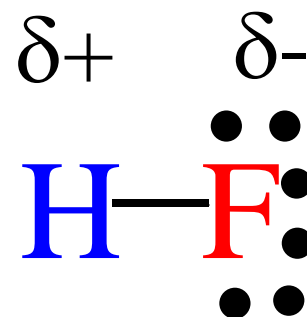
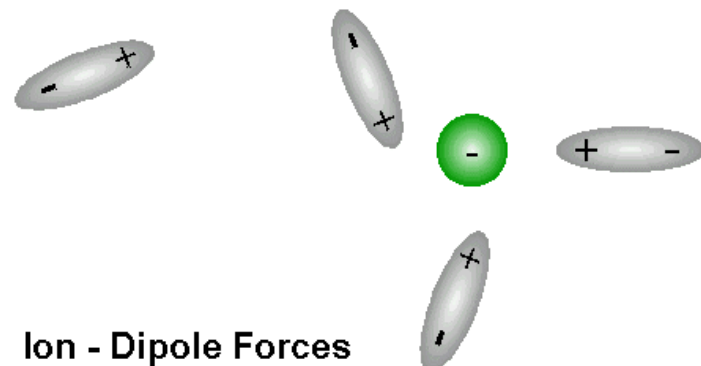
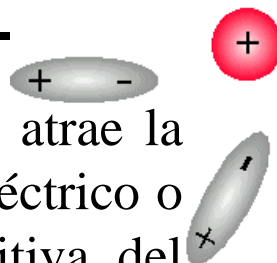
2.1.1.1. Fuerzas Ion-Dipolo

En una fuerza **Ion-Dipolo**, un catión atrae la carga parcial negativa de un dipolo eléctrico o un anión atrae la carga parcial positiva del dipolo.

Las moléculas polares son dipolos, tienen un extremo positivo y otro negativo a causa de la diferencia de electronegatividad de los átomos.

La magnitud de la atracción aumenta al incrementarse la carga del ion o la magnitud del momento dipolar.

Las fuerzas **Ion-Dipolo** tienen especial importancia en las disoluciones de sólidos iónicos en líquidos polares.

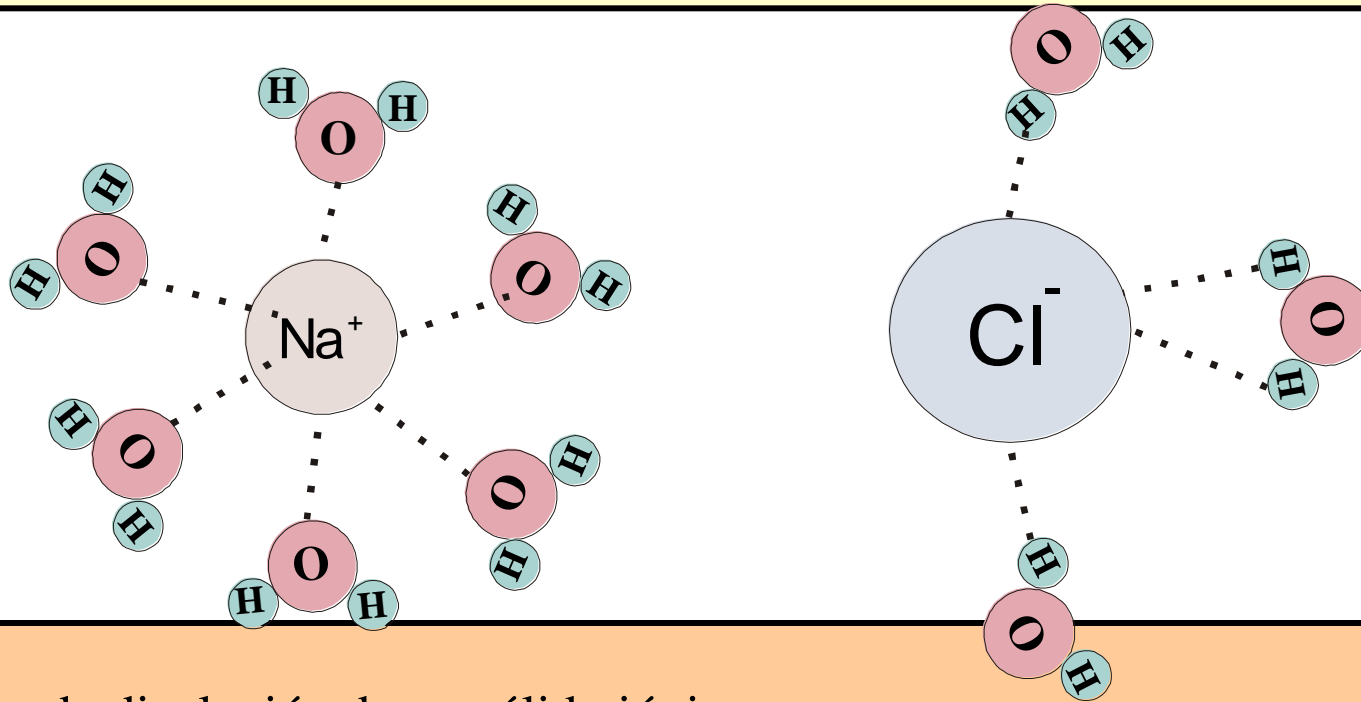


$$\mu = Q \cdot r$$



Una disolución de **NaCl** en agua.

A medida que los iones individuales son retirados de la red se convierten en especies hidratadas totalmente individuales en disolución.



Proceso de disolución de un sólido iónico en agua.

La sustancia iónica es hidratada por las moléculas de agua con los átomos de oxígeno de las moléculas de agua orientados hacia los cationes y los hidrógenos orientados hacia los aniones.

A medida que avanza el proceso de disolución los iones individuales son retirados de la superficie sólida y se convierten en especies hidratadas totalmente individuales en disolución.

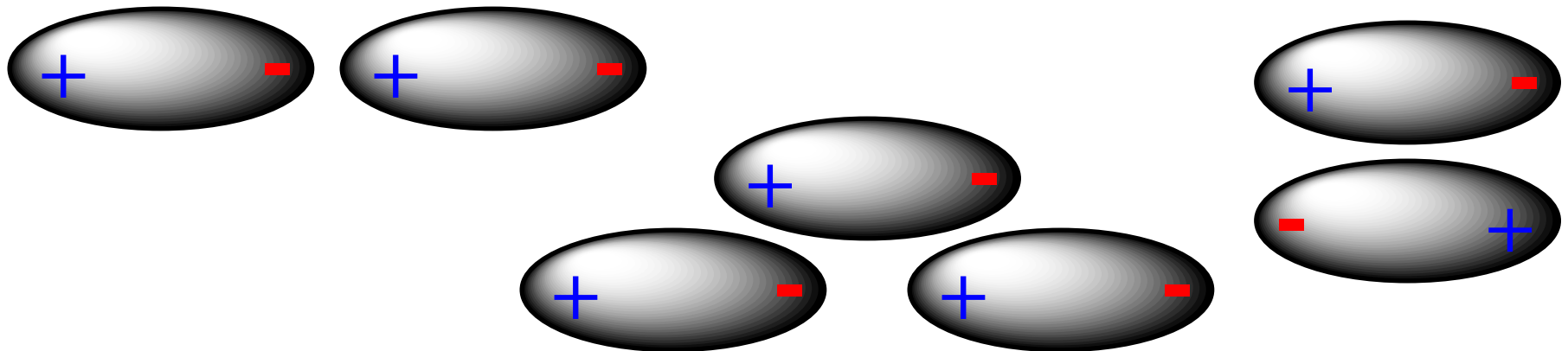
2.1.1.2. Fuerzas Dipolo-Dipolo

Existe una fuerza **dipolo-dipolo** entre moléculas neutras polares.

Las moléculas polares se atraen cuando el extremo positivo de una de ellas está cerca del extremo negativo de otra.

Las fuerzas **dipolo-dipolo** solo son efectivas cuando las moléculas polares están muy juntas.

Las fuerzas **dipolo-dipolo** son más débiles que las fuerzas **ion-dipolo**.



En los líquidos las moléculas polares están en libertad de moverse unas respecto a otras, a veces las orientaciones son atractivas y a veces repulsivas, aunque el efecto global es una atracción neta.

Para moléculas con masas y tamaños aproximadamente iguales, la intensidad de las atracciones intermoleculares aumenta al incrementar la polaridad.

Sustancia	Masa molar(uma)	Momento dipolar μ (D)	Punto de ebullición (K)
Propano $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0,1	231
Éter dimetilico CH_3OCH_3	46	1,3	248
Cloruro de metilo CH_3Cl	50	1,9	249
Acetaldehido CH_3CHO	44	2,7	294
Acetonitrilo CH_3CN	41	3,9	355

En N_2 y O_2 no hay diferencia de electronegatividad ambas sustancias son apolares

N_2	O_2	NO
$\mu = 0$ apolar masa molar 28uma pe 77,34 K	$\mu = 0$ apolar masa molar 32 uma pe 90,19 K	$\mu = 0,153\text{D}$ polar masa molar 30uma pe 121,39 K

La molécula de NO presenta un momento dipolar pequeño, y es el compuesto que presenta mayor punto de ebullición.

2.1.1.3 Fuerzas de dispersión de London

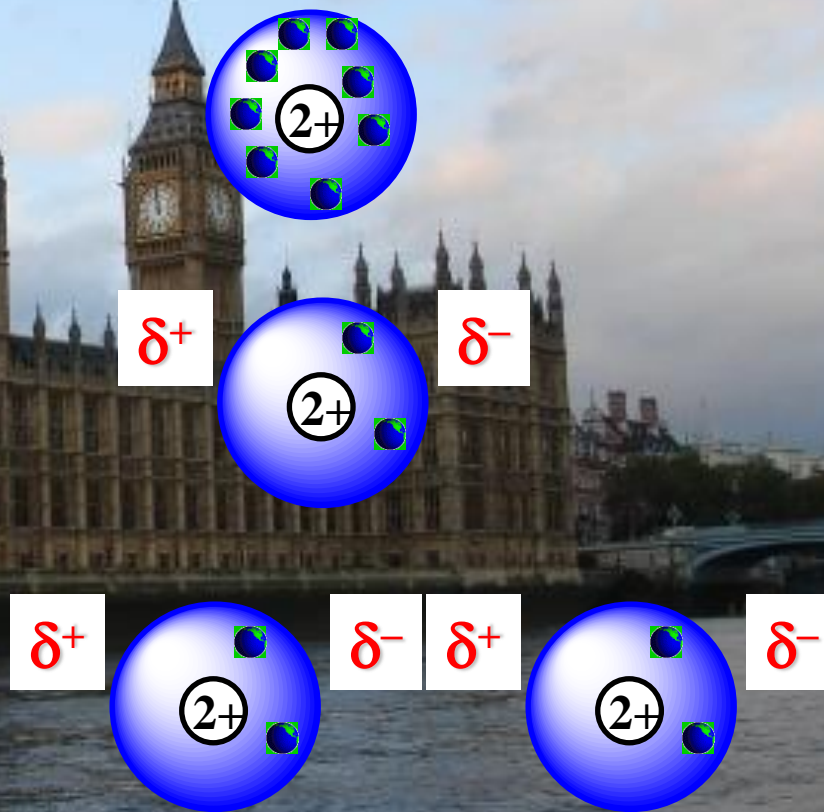
Cuando las moléculas no son polares no pueden existir fuerzas dipolo-dipolo, sin embargo, el hecho de que gases no polares puedan licuarse indica que debe existir algún tipo de interacción entre las partículas.

Al describir las estructuras electrónicas hablamos de densidad de carga electrónica o de la probabilidad de encontrar al electrón en un instante dado en un punto dado.

Es probable que un momento dado los electrones se encuentren concentrados en una región del átomo o molécula.

Este desplazamiento de electrones hace que una especie apolar se convierta momentáneamente en polar.

Se ha formado un dipolo instantáneo, después de esto, los electrones de un átomo o molécula vecina pueden desplazarse también para producir un dipolo



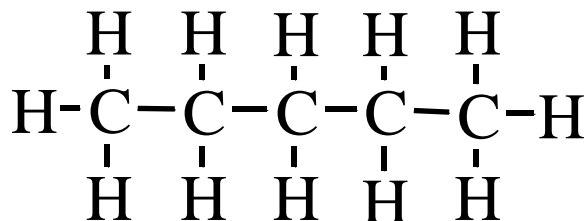
Este proceso se conoce como inducción y el nuevo dipolo formado como dipolo inducido.

Estos dos procesos dan lugar a una fuerza molecular de atracción, se conoce como fuerza dipolo instantáneo-dipolo inducido o más frecuentemente como **fuerzas de dispersión o fuerzas de London**.

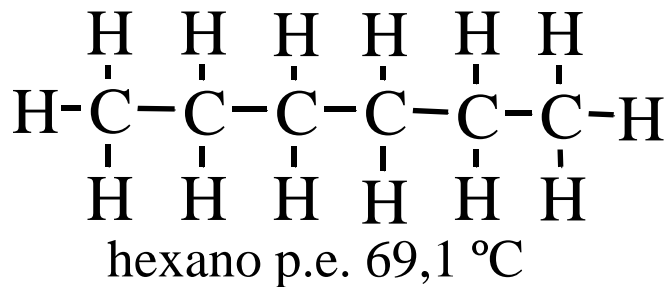
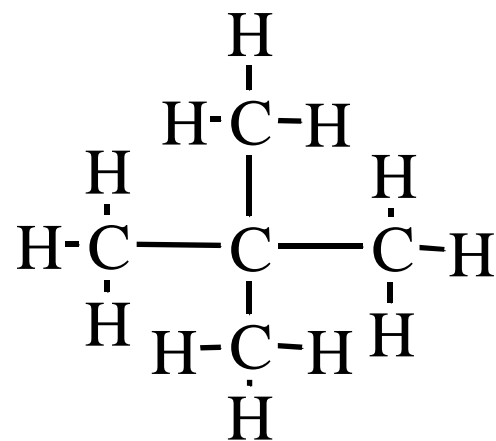
La facilidad con que puede inducirse un dipolo se llama polarizabilidad. Aumenta con el aumento del número de electrones, y estos con el aumento de la masa atómica.

La intensidad de las fuerzas de dispersión va a depender también de la forma de las moléculas, los electrones en moléculas alargadas se desplazan más fácilmente que en moléculas pequeñas, compactas y simétricas.

Pentano p.e. 36,1 °C



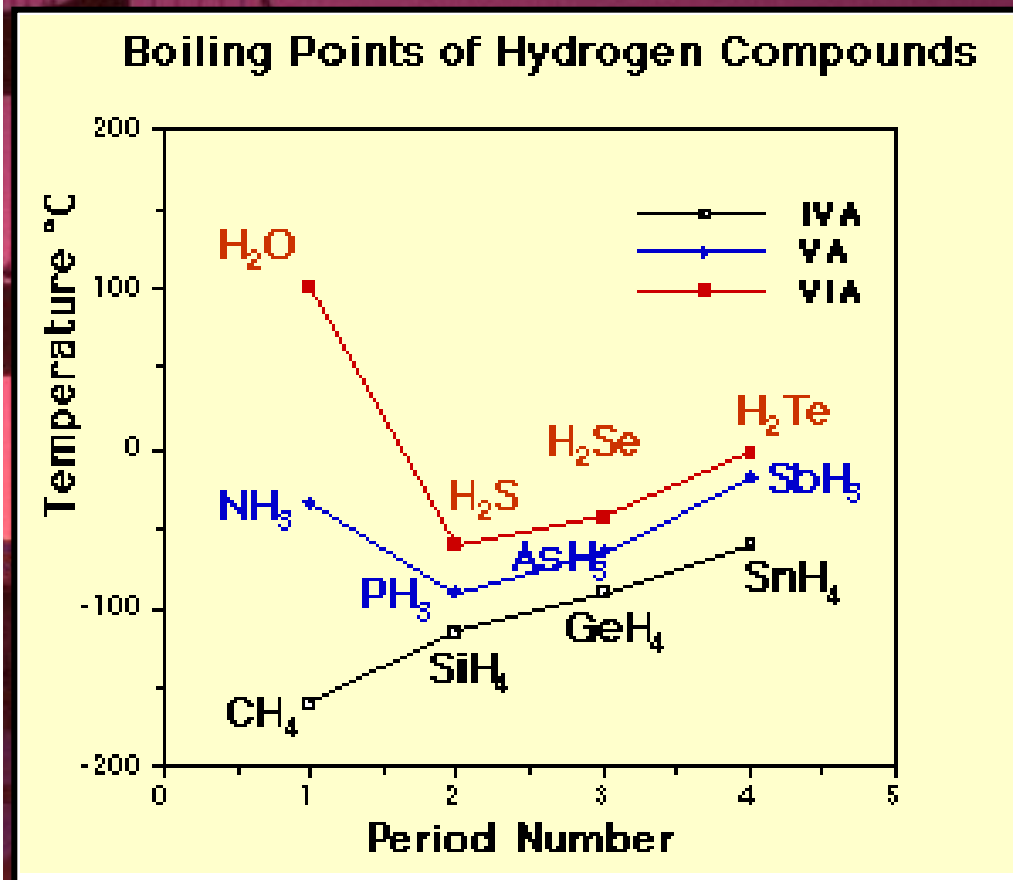
neopentano p.e. 9,5 °C



En la molécula alargada de pentano se polariza más fácilmente que la molécula de neopentano, y presentan puntos de ebullición diferentes.

2.2 Enlaces de hidrógeno

Substance	Boiling Point
CH ₄	-160 °C
SiH ₄	-115 °C
GeH ₄	-90 °C
SnH ₄	-60 °C
NH ₃	-34 °C
PH ₃	-90 °C
AsH ₃	-65 °C
SbH ₃	-18 °C
H ₂ O	100 °C
H ₂ S	-60 °C
H ₂ Se	-43 °C
H ₂ Te	-2 °C



Los puntos de ebullición de los hidruros simples de los elementos de los grupos 14, 15 y 16 aumentan al aumentar el peso molecular, ya que aumentan las fuerzas de dispersión.

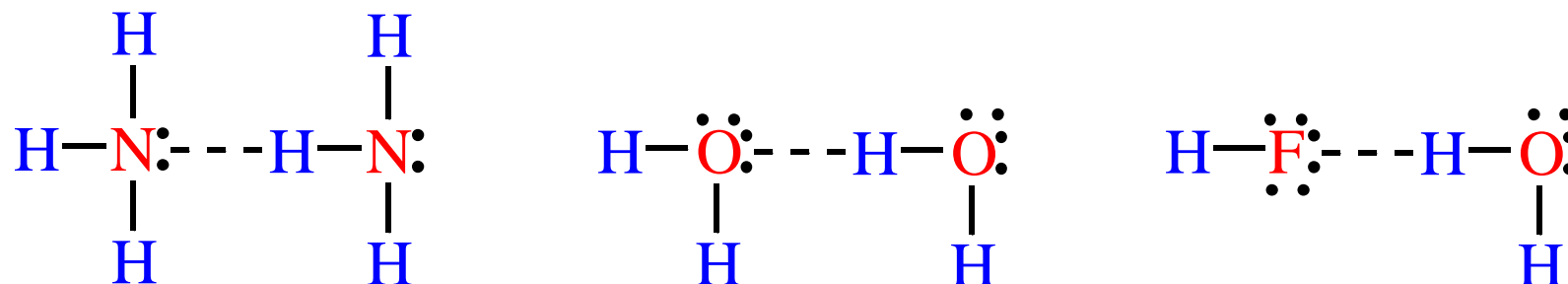
El agua H_2O supone una excepción a esta tendencia, su punto de ebullición es mucho más alto de lo que sería de esperar en función de su peso molecular.

El agua posee además un punto de fusión alto, calor específico alto y calor de vaporización alto, estas propiedades indican la presencia de fuerzas de atracción entre las moléculas anormalmente intensas.

Estas fuertes atracciones intermoleculares del agua son los llamados puentes de hidrógeno, un tipo especial de atracción entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar sobre todo **H-F**, **H-O** y **H-N** y un par de electrones no compartido de un átomo electronegativo de una molécula vecina (**F**, **O**, y **N** de otra molécula).

Substance	Boiling Point
CH_4	-160 °C
SiH_4	-115 °C
GeH_4	-90 °C
SnH_4	-60 °C
NH_3	-34 °C
PH_3	-90 °C
AsH_3	-65 °C
SbH_3	-18 °C
H_2O	100 °C
H_2S	-60 °C
H_2Se	-43 °C
H_2Te	-2 °C

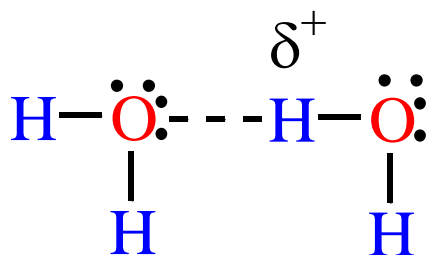
Ejemplos de puentes de hidrógeno



Los puentes de hidrógeno son fuerzas intermoleculares bastante fuertes con energías de enlace del orden de 15 a 40 kJ/mol.

El puente de hidrógeno es el resultado de una interacción electrostática entre el dipolo de enlace $\text{X}-\text{H}$ y un par de electrones no compartido de otro átomo Y .

La fuerza de los puentes debe aumentar al aumentar el dipolo de enlace $\text{X}-\text{H}$, considerando que Y es el mismo.



El par de electrones no debe ser difuso espacialmente, si los electrones ocupan un volumen demasiado grande, el dipolo **X-H** no experimentará una atracción fuerte.

Por esta razón vemos que los puentes se dan cuando **Y** son átomos pequeños y electronegativos.

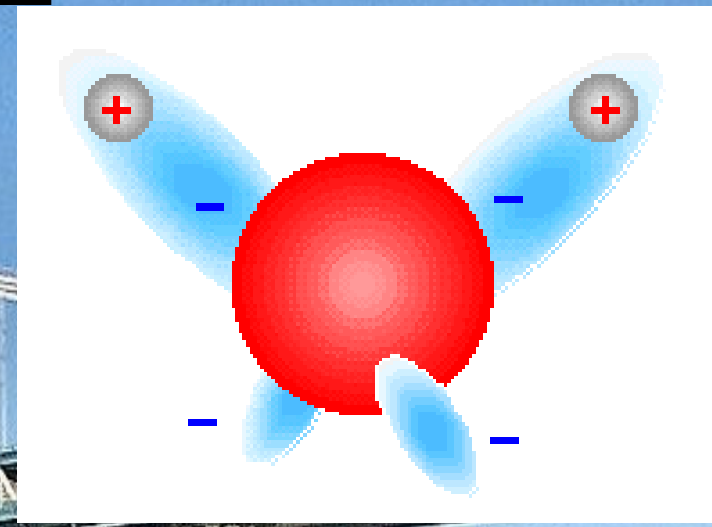
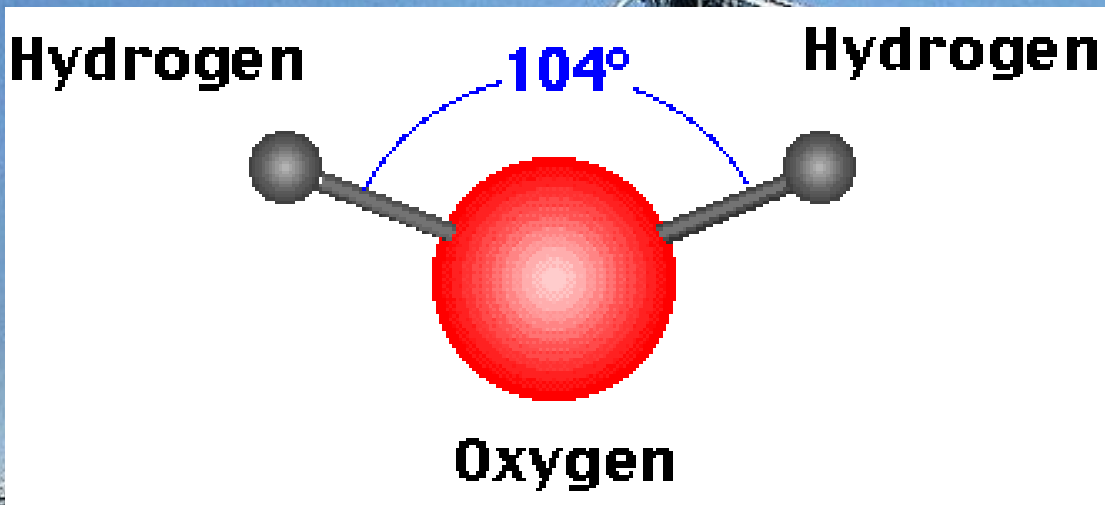
Los puentes de hidrógeno son más fuertes cuando el par de electrones no compartido que interviene en el enlace es atraído con menos fuerza hacia su propio núcleo.

La electronegatividad de Y es pues una buena medida de este aspecto.



Ambas pueden contradecirse en determinados casos,
pero la componente más importante es la variante
debida a la atracción del enlace X-H
O SEA LAS FUERZAS ELECTROSTÁTICAS

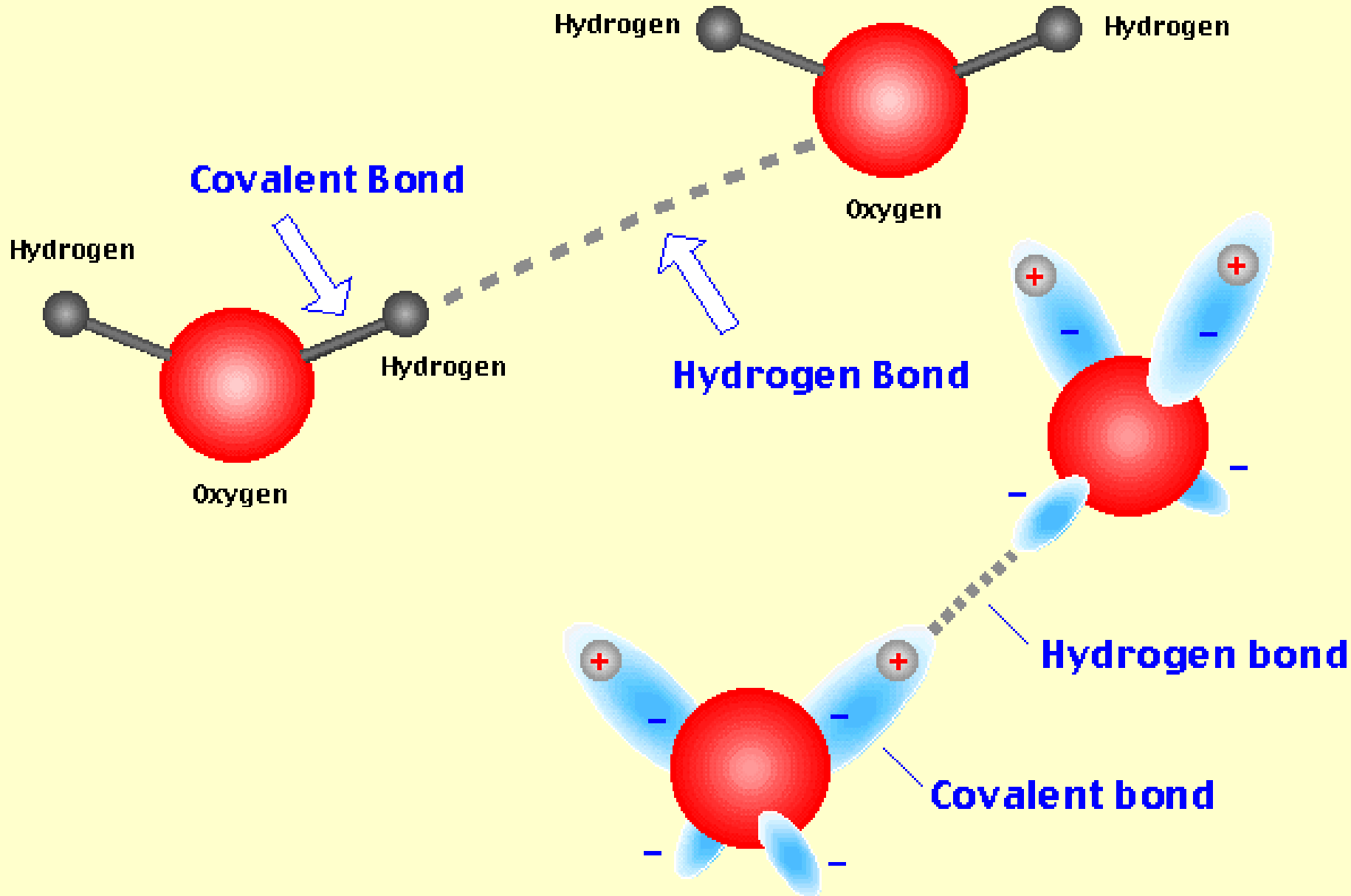
El agua es sin duda la sustancia más común en la que tiene lugar el puente de hidrógeno.



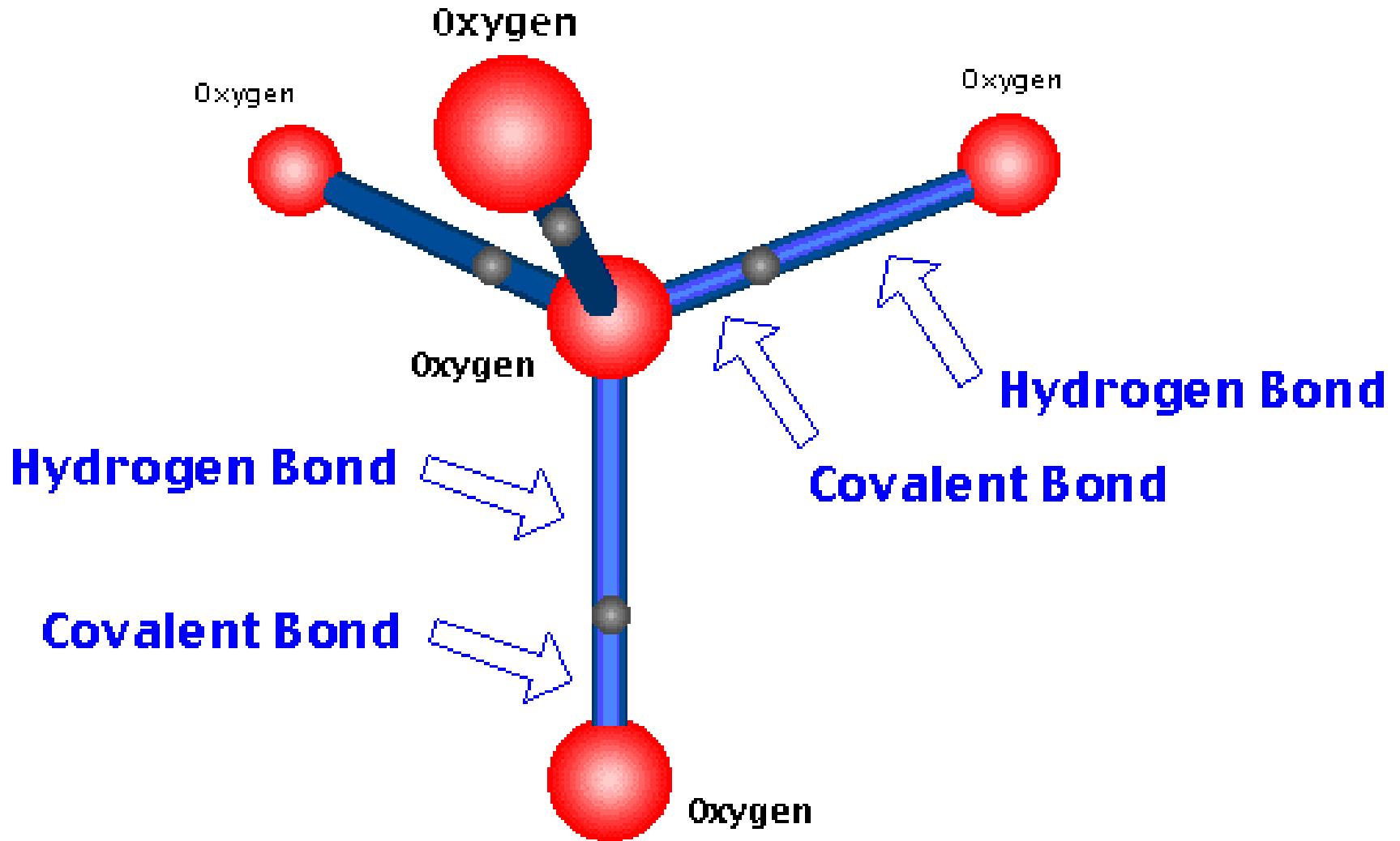
La molécula de agua presenta una geometría angular con dos pares de electrones solitarios en el átomo de oxígeno.

La molécula de agua es polar existe una carga parcial positiva en los átomos de hidrógeno y una carga parcial negativa en el átomo de oxígeno.

Las moléculas de agua están unidas por puentes de hidrógeno

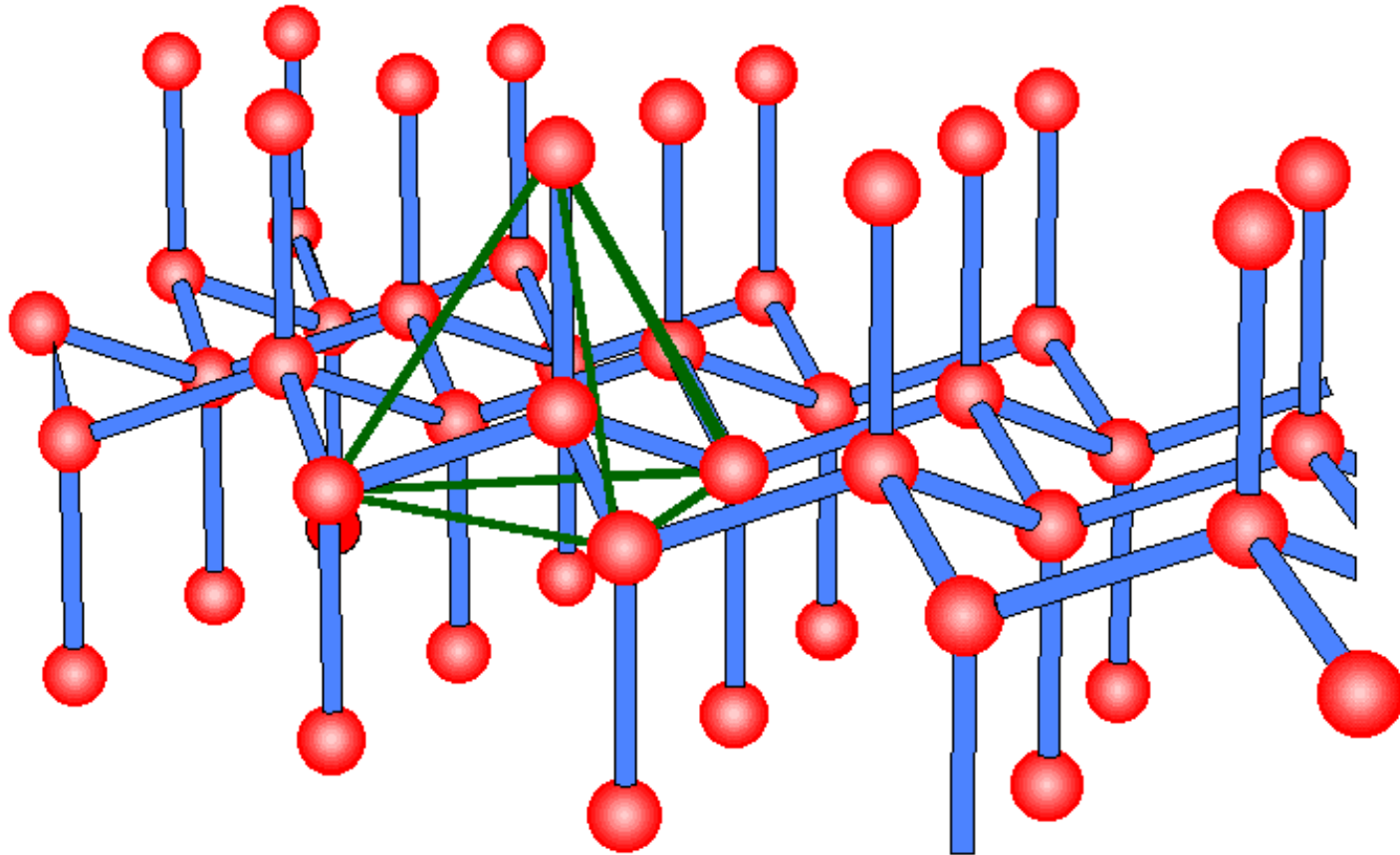


En el hielo cada átomo de oxígeno se encuentra unido a otros 4 átomos de hidrógeno, por combinación de un puente de hidrógeno y un enlace covalente, en una disposición tetraédrica.



Los átomos de oxígeno se ordenan en anillos hexagonales flexionados dispuestos en capas.

Este modelo se refleja en las formas hexagonales de los copos de nieve, cuando el hielo funde se rompen algunos puentes de hidrógeno.

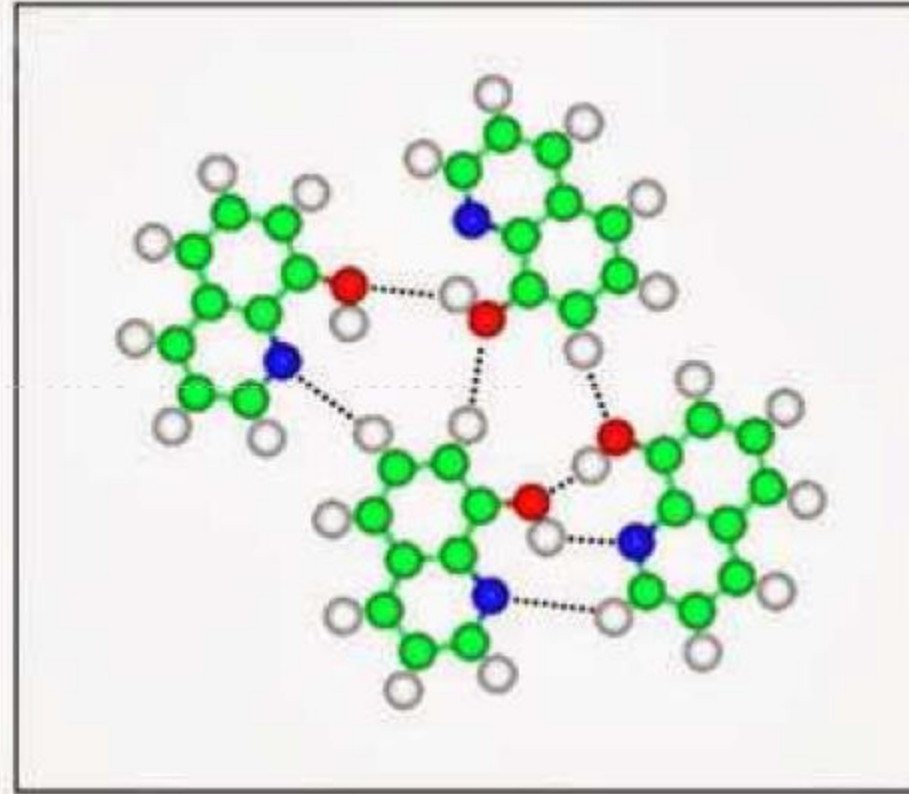
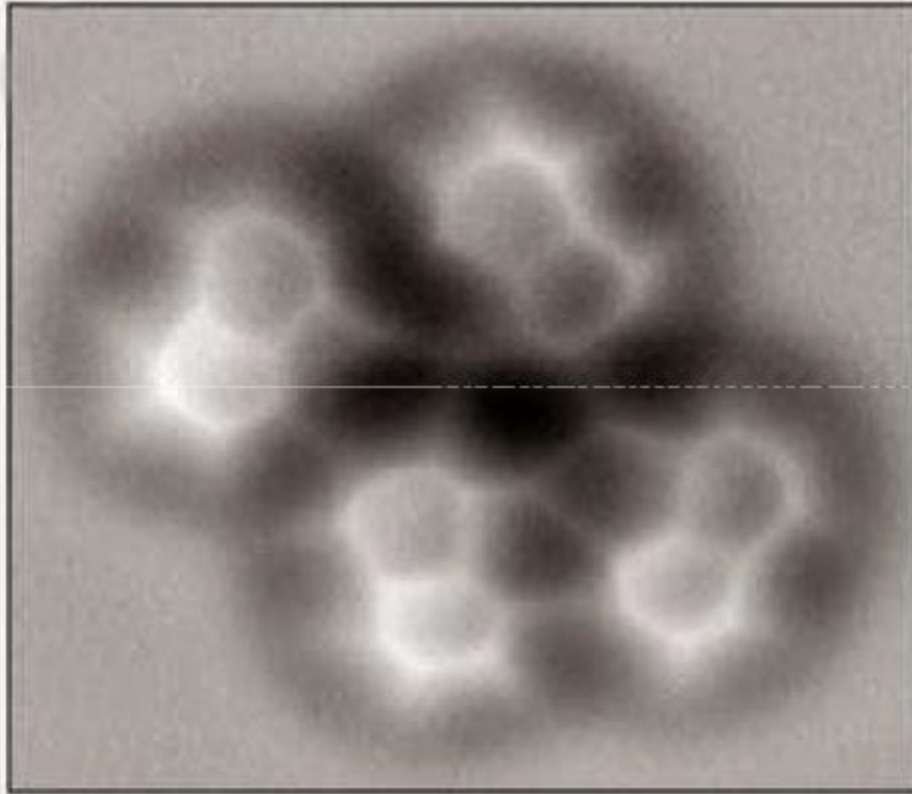


En el líquido las moléculas solo interaccionan con algunas vecinas lo que permite que se empaqueten de modo más compacto, la densidad del líquido es mayor que la del sólido.



EYCN

Zhang y col. Centro para la Nanociencia y la Tecnología de la Academia China de Ciencias, usaron un microscopio de fuerza atómica (AFM) para estudiar la 8-hidroxiquinolina



Zhang J., Chen P., Yuan B., Ji W., Cheng Z. & Qiu X. Real-Space Identification of Intermolecular Bonding with Atomic Force Microscopy, *Science*, DOI: [10.1126/science.1242603](https://doi.org/10.1126/science.1242603)

Resumen fuerzas de Van der Waals

- ✓ **Las fuerzas de dispersión (London)** existen en todo tipo de moléculas. Implican desplazamientos de todos los electrones y aumentan al aumentar la masa molecular. También dependen de la geometría de la molécula.
- ✓ **Las fuerzas dipolo permanente (dipolo-dipolo)** implican desplazamientos de pares de electrones de los enlaces. Sólo se encuentran en sustancias con momento dipolar resultante, en moléculas polares. Su efecto se añade a las fuerzas de dispersión.
- ✓ **Cuando se comparan sustancias de masas moleculares semejantes**, las fuerzas entre dipolos pueden producir diferencias importantes en propiedades: punto fusión, punto Ebullición y entalpía de vaporización.
- ✓ **Cuando se comparan sustancias de masas moleculares muy diferentes**, las fuerzas de dispersión son normalmente más importantes que las fuerzas dipolares.

2.3 Algunas propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares son muy importantes en la determinación de la tensión superficial y viscosidad de los líquidos.

2.3.1 Viscosidad

La resistencia a fluir que presenta un líquido se llama viscosidad.

Cuanto mayor es la viscosidad de un líquido más lentamente fluye.

La viscosidad esta relacionada con la facilidad con que las moléculas individuales del líquido pueden moverse unos respecto a otras. Va a depender de las fuerzas de atracción entre las moléculas y de la existencia de características estructurales que pudieran evitar estos movimientos.

La viscosidad disminuye al aumentar la temperatura porque a mayor temperatura el aumento de la energía cinética vence fácilmente las fuerzas de atracción.



Líquido	$\eta \cdot 10^{-2} \text{ kg/(ms)}$
Aceite de recino	120
Agua	0.105
Alcohol etílico	0.122
Glicerina	139.3
Mercurio	0.159

La viscosidad disminuye al aumentar la temperatura porque a mayor temperatura el aumento de la energía cinética vence fácilmente las fuerzas de atracción.

2.3.2 Tensión Superficial

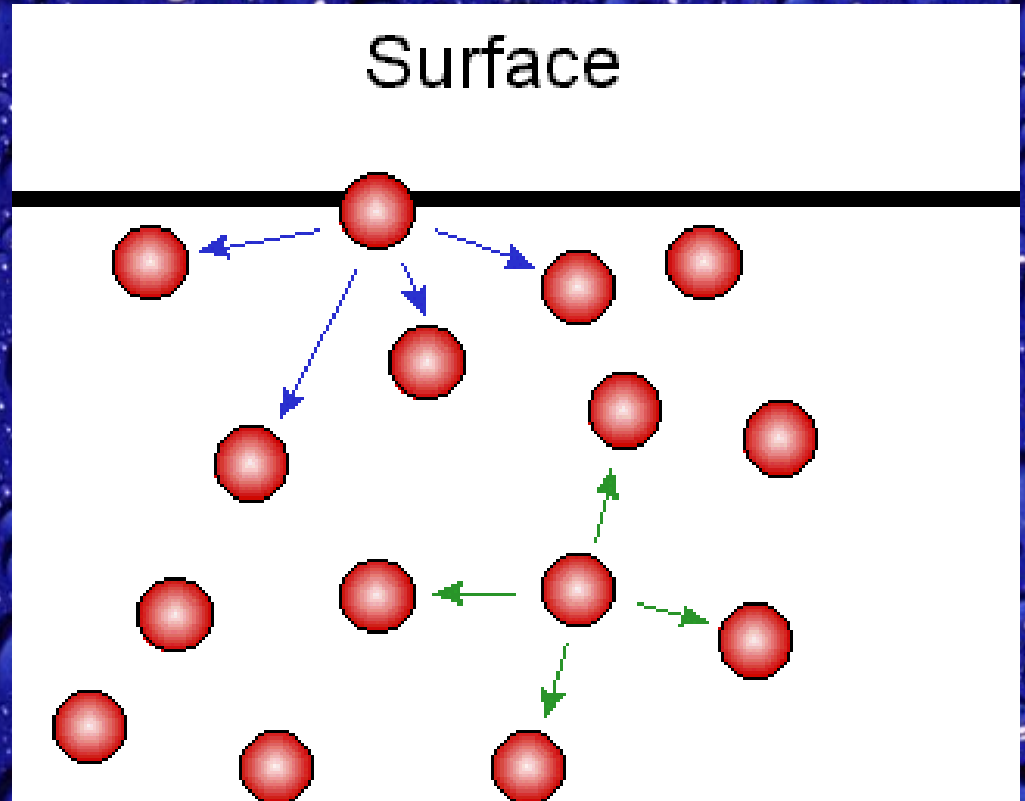
Es la fuerza responsable de que las gotas de agua sean esféricas.

Las moléculas del interior de la gota experimentan atracciones iguales en todas las direcciones.

Pero las moléculas de la superficie experimentan una fuerza neta hacia dentro, para así disminuir el área superficial.

La fuerza hacia dentro también hace que las moléculas de la superficie estén más juntas lo que hace que el líquido se comporte como si tuviese piel.

Esto permite a una aguja colocada cuidadosamente flotar en la superficie del agua, y a algunos insectos caminar en ella aunque la densidad de estos objetos sea mayor que la del agua.



La tensión superficial se define como la energía requerida para aumentar el área superficial de un líquido en una unidad de área.

Por ejemplo, la tensión del agua a 20 °C es de $7,29 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$.

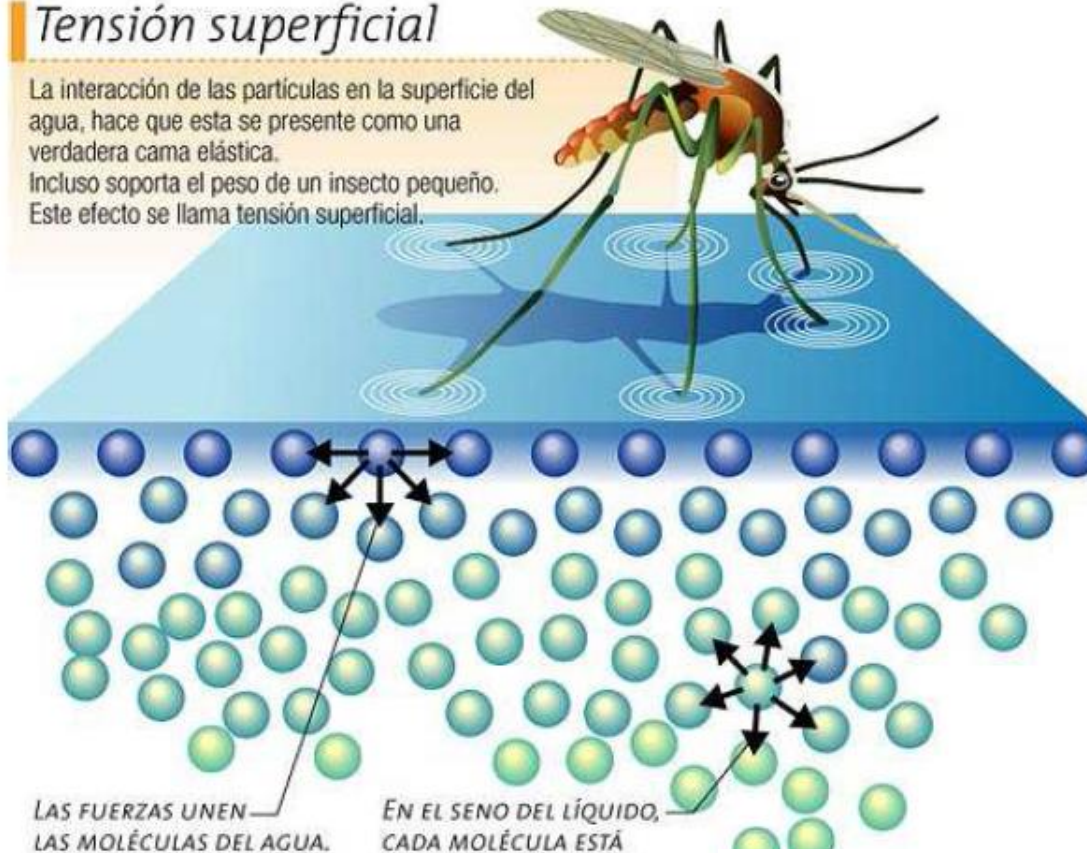
Es necesaria suministrar $7,29 \times 10^{-2} \text{ J}$ de energía para aumentar en un metro cuadrado el área de una cantidad dada de agua.



La existencia de puentes de hidrógeno explica que el agua tenga una tensión superficial alta.

Tensión superficial

La interacción de las partículas en la superficie del agua, hace que esta se presente como una verdadera cama elástica. Incluso soporta el peso de un insecto pequeño. Este efecto se llama tensión superficial.



LAS FUERZAS UNEN LAS MOLÉCULAS DEL AGUA.

EN EL SENO DEL LÍQUIDO, CADA MOLÉCULA ESTÁ RODEADA POR OTRAS Y AS FUERZAS SE COMPENSAN.

Líquido	γ (10^{-3} N/m)
Aceite de oliva	33.06
Agua	72.8
Alcohol etílico	22.8
Benceno	29.0
Glicerina	59.4
Petróleo	26.0

Las fuerzas intermoleculares que unen unas moléculas a otras son fuerzas de **cohesión**.

Las fuerzas intermoleculares que unen una sustancia a una superficie se llaman fuerzas de **adhesión**.

El agua en un tubo de vidrio se adhiere al vidrio porque las fuerzas de **adhesión** entre agua y vidrio son mayores que las fuerzas de **cohesión** entre las moléculas de agua.

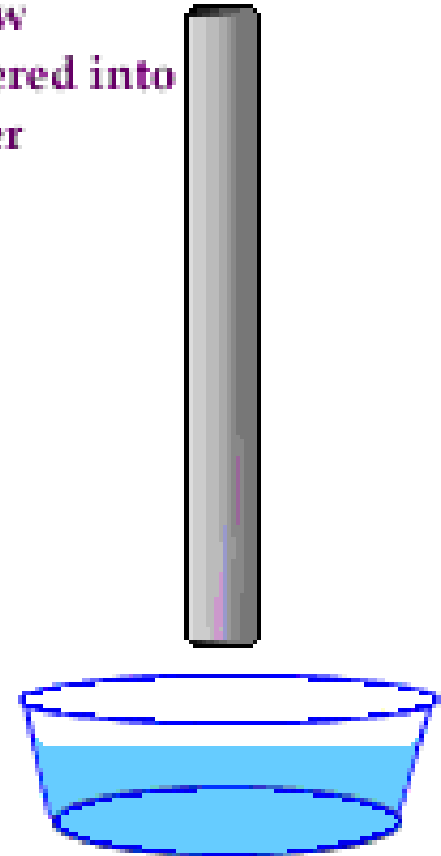
De ahí la superficie curva o menisco cóncavo (en forma de U) de la superficie del agua.

El mercurio presenta un menisco curvado hacia abajo, las fuerzas de cohesión son mayores que las de adhesión.

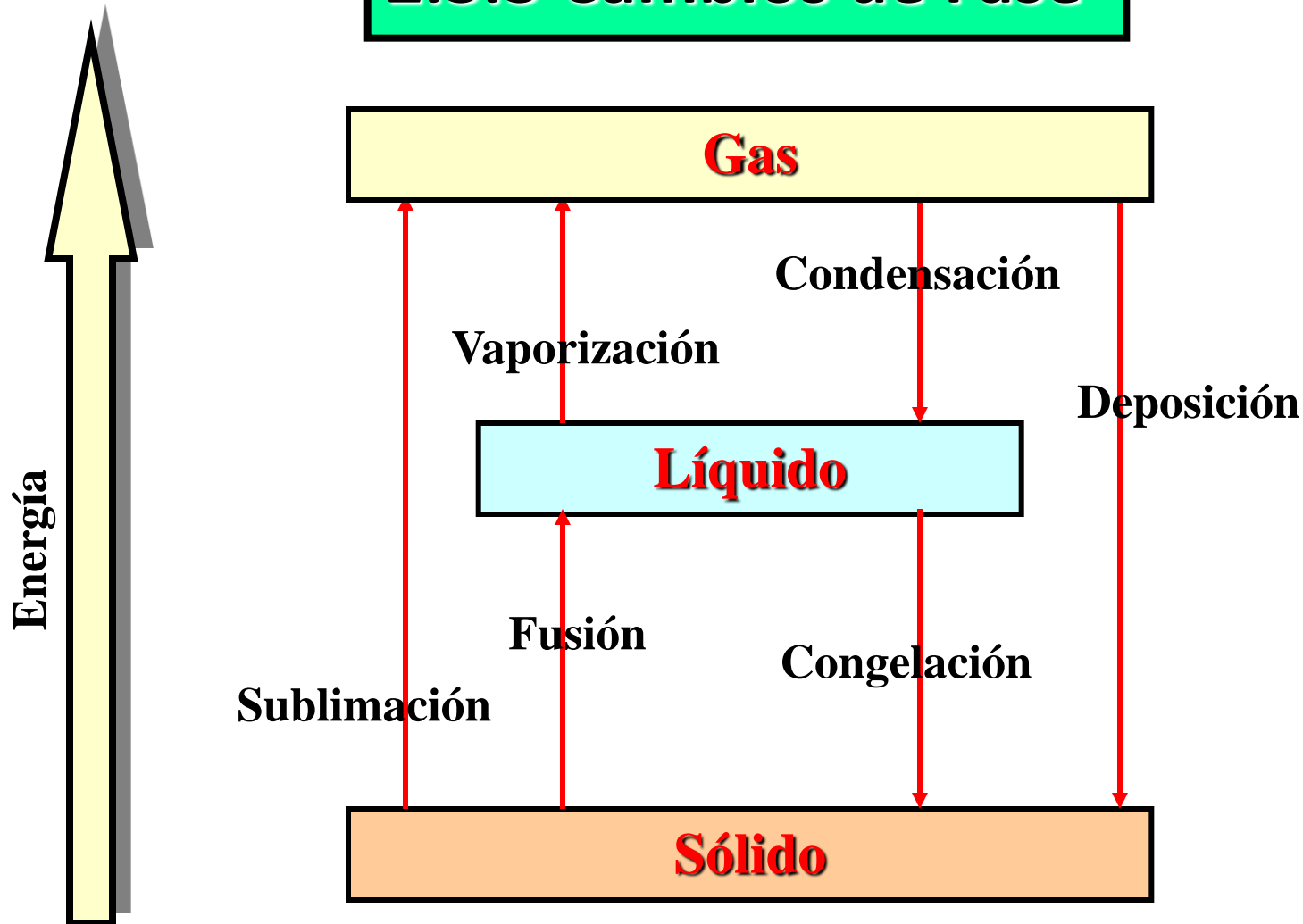
Si colocamos un capilar (un tubo de vidrio con un diámetro pequeño) en agua el líquido sube por el tubo, la elevación de líquidos por tubos muy delgados se denomina acción capilar, este efecto explica porque el agua y los nutrientes suben por los tallos de las plantas.

Capillary Action

Straw
lowered into
water



2.3.3 Cambios de Fase



Cada cambio de fase va acompañado por un cambio en la energía del sistema. Siempre que un cambio de fase implica pasar a un estado menos ordenado, es preciso proporcionar energía para vencer las fuerzas intermoleculares. Así, se necesita energía para fundir un sólido, vaporizar un líquido y sublimar un sólido.

El proceso por el cual un sólido se convierte en líquido se llama **fusión**, y el cambio de entalpía asociado al proceso **entalpía de fusión** o **calor de fusión** ΔH_{fus}

El calor requerido para vaporizar un líquido es el calor de vaporización ΔH_{vap}

$\Delta H_{\text{fus}} \leq \Delta h_{\text{vap}}$ Se requiere menos energía para permitir a las moléculas que se muevan unas respecto a otras que para separarlas totalmente.

Endotérmicos

Fusión

Evaporización

Sublimación

Exotérmicos

Congelación

Condensación

Deposición

Dado que fusión, evaporación y sublimación son procesos endotérmicos, los inversos congelación, condensación y deposición son exotérmicos. Es por ello que el vapor de agua puede causar quemaduras graves, al entrar en contacto con la piel condensa y libera una cantidad muy importante de calor

Los gases se pueden licuar comprimiéndolos a una temperatura apropiada.

Al aumentar la temperatura son más difíciles de licuar, ya que las moléculas tienen mayor energía cinética.

Para cada sustancia existe una temperatura por encima de la cual el gas no pueden licuarse independientemente de lo grande que sea la presión.

La temperatura más alta en la que una sustancia puede existir como líquida es su **temperatura crítica**.

La **presión crítica** es la presión que se debe aplicar para lograr la licuefacción a esa temperatura crítica. Se habla entonces de **fluidos supercríticos**.

Los fluidos supercríticos pueden comportarse como disolventes.

El proceso de extracción usando estos fluidos esta altamente explotado en la industria.

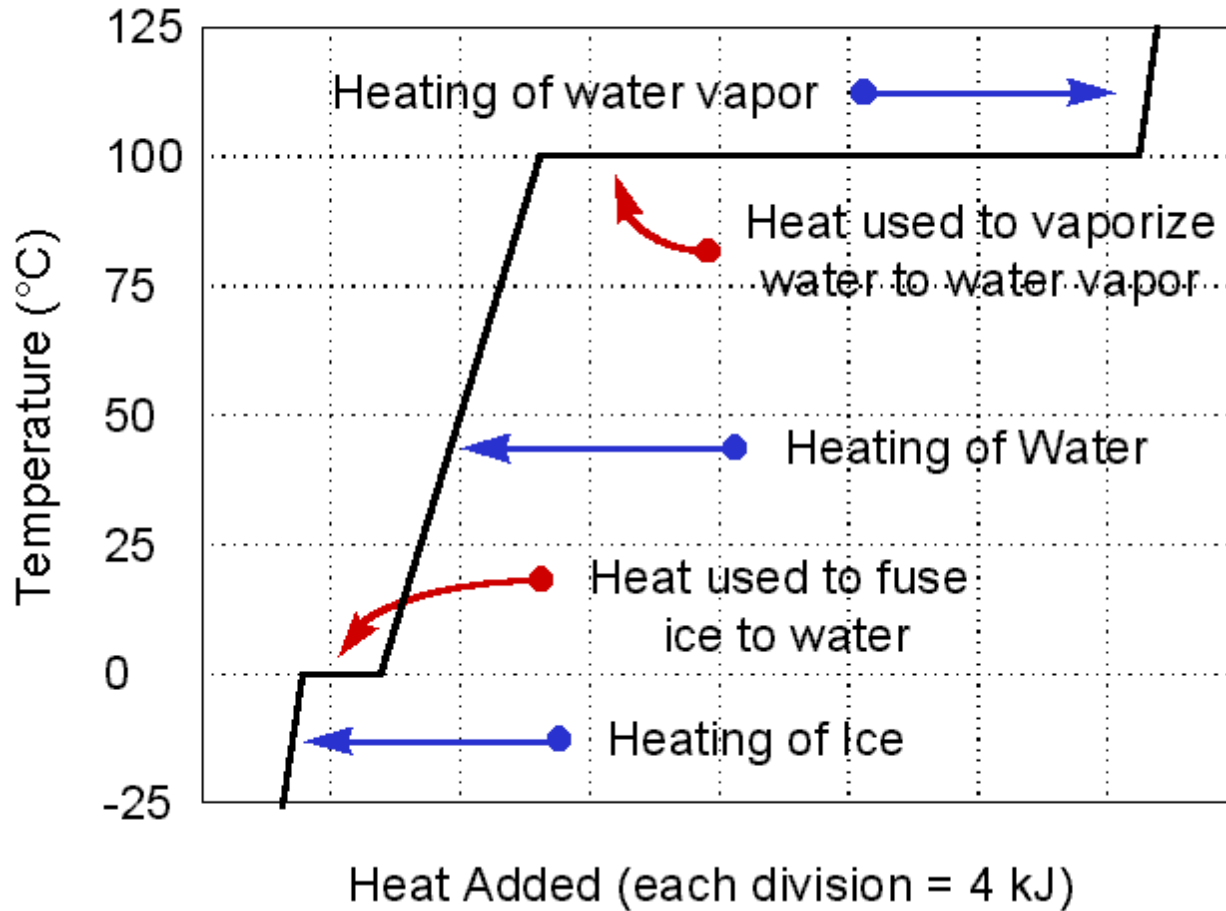
Un proceso para eliminar la cafeína de los granos de café verdes es la extracción con dióxido de carbono supercrítico.

A una temperatura adecuada el CO_2 extrae la cafeína pero deja los componentes del aroma y sabor, con lo que produce café descafeinado.



Otras aplicaciones son la extracción de nicotina del tabaco o a la eliminación de aceite en las patatas fritas para producir productos de bajas calorías con el mismo sabor y textura.

Heating Curve for H₂O from -25°C to 125°C

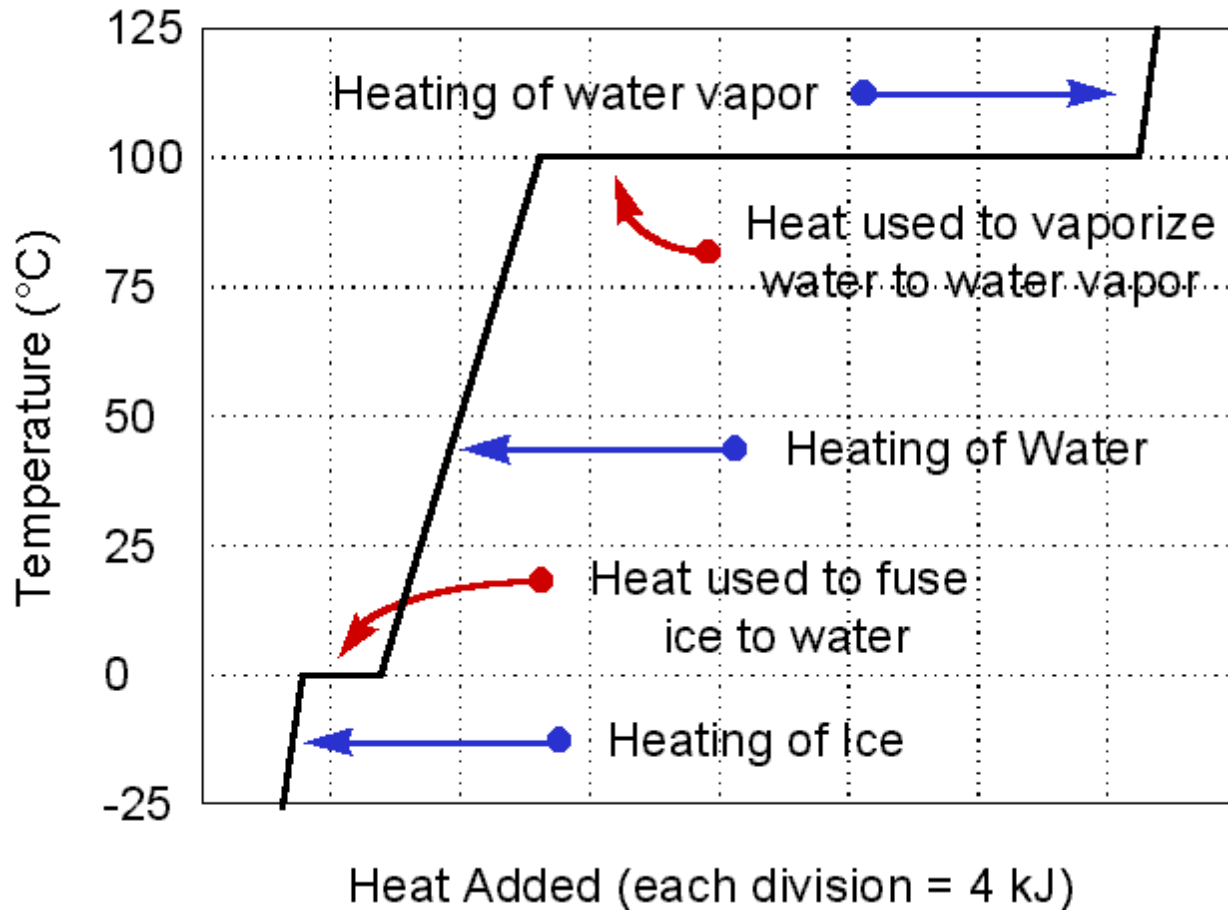


Cuando el hielo se empieza fundir, la introducción de mas energía en forma de calor no sube la temperatura del agua sino actúa para vencer las interacciones intermoleculares

Una vez que el agua está en la fase líquida al aumentar la energía sube la temperatura del agua

Cuando la temperatura acerca otro punto crítico (la temperatura de vaporización o ebullición) la energía cinética de las moléculas es suficiente para permitir la separación de las moléculas.

Heating Curve for H₂O from -25°C to 125°C



Cuando el agua se empieza hervir, la introducción de mas energía en forma de calor no sube la temperatura del agua sino actúa para vencer las interacciones intermoleculares para efectuar el cambio de fase

Una vez que el agua está en la fase gaseosa al aumentar la energía sube la temperatura del vapor.

El calor específico de una sustancia es la cantidad de energía térmica requerida para calentar un gramo de sustancia un grado de temperatura.

calor específico de hielo = 2,09 J/g.K

calor específico de agua = 4.18 J/g .K

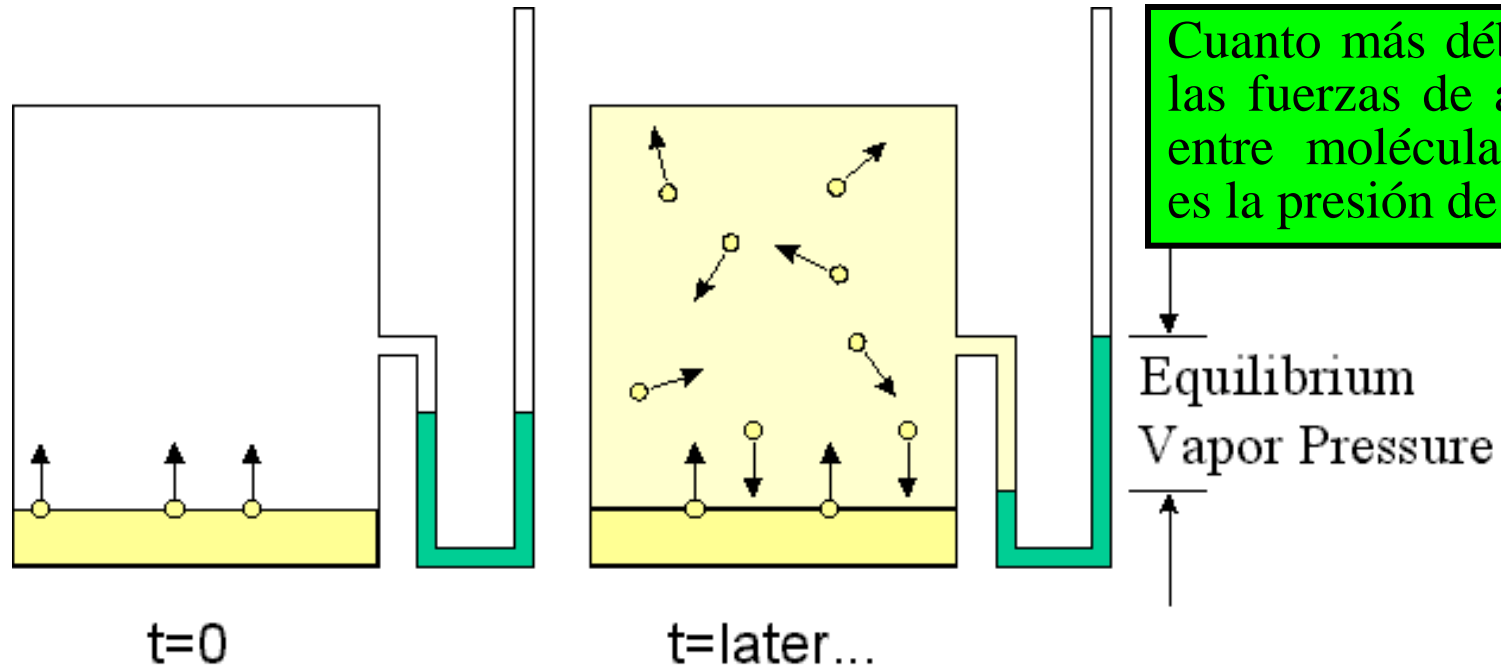
calor específico de vapor de agua = 1.84 J/g.K

Hace falta más energía para vaporizar que fundir.

$$\Delta H_{fus} = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{vap} = 40.67 \text{ kJ/mol}$$

2.3.4. Vaporización de los líquidos y presión de vapor



Las moléculas pueden escapar de la superficie de un líquido hacia la fase gaseosa por vaporización o evaporación.

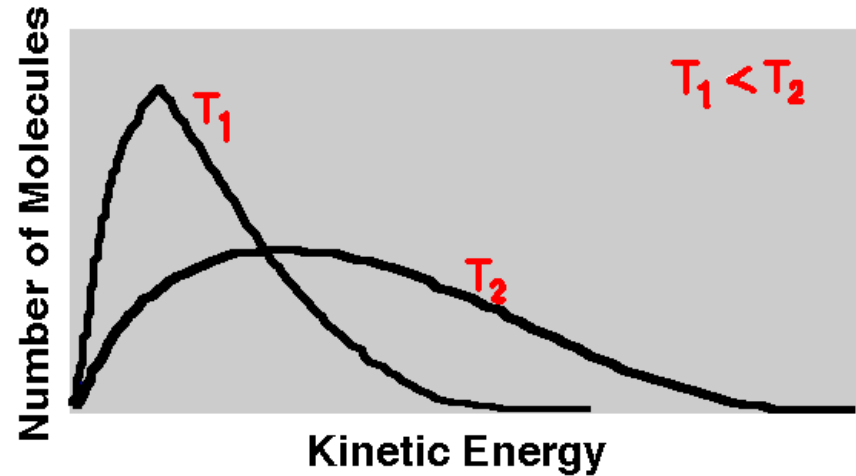
Si colocamos un líquido en un recipiente cerrado y evacuado, el líquido comenzará a evaporarse.

La presión ejercida por el vapor sobre el líquido aumentará.

Después de un tiempo la presión del vapor alcanzará un valor constante que se denomina presión de vapor del líquido.

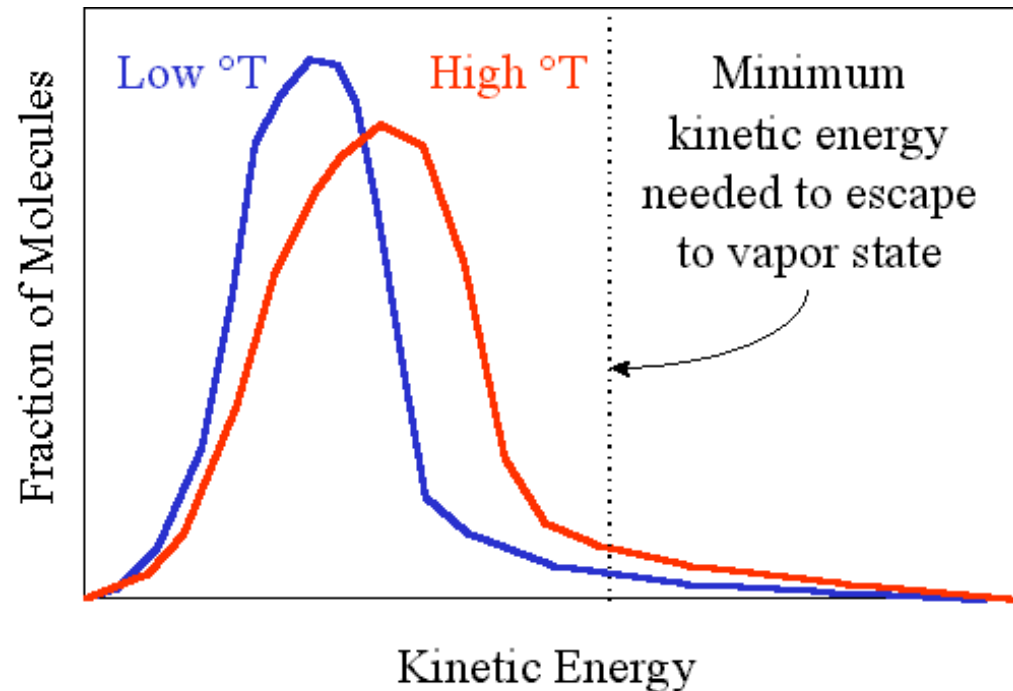
Las moléculas de un líquido se mueven con diferentes velocidades.

En la figura se muestra la distribución de las energías cinéticas de las partículas en la superficie de un líquido a dos temperaturas.



En un instante dado algunas de las moléculas en la superficie poseen suficiente energía para escapar de las fuerzas de atracción de sus vecinas.

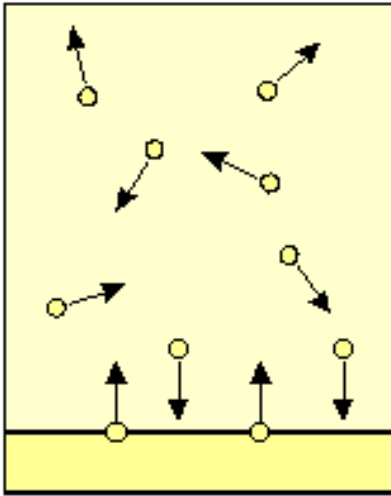
De modo que cuanto menores son las fuerzas de atracción mayor número de moléculas escapan y mayor es la presión de vapor.



A cualquier temperatura existe un movimiento continuo de moléculas que pasan del líquido al vapor y viceversa.

Al aumentar el número de moléculas en fase gaseosa aumenta la probabilidad de choques con la superficie del líquido.

Se trata de un equilibrio dinámico.



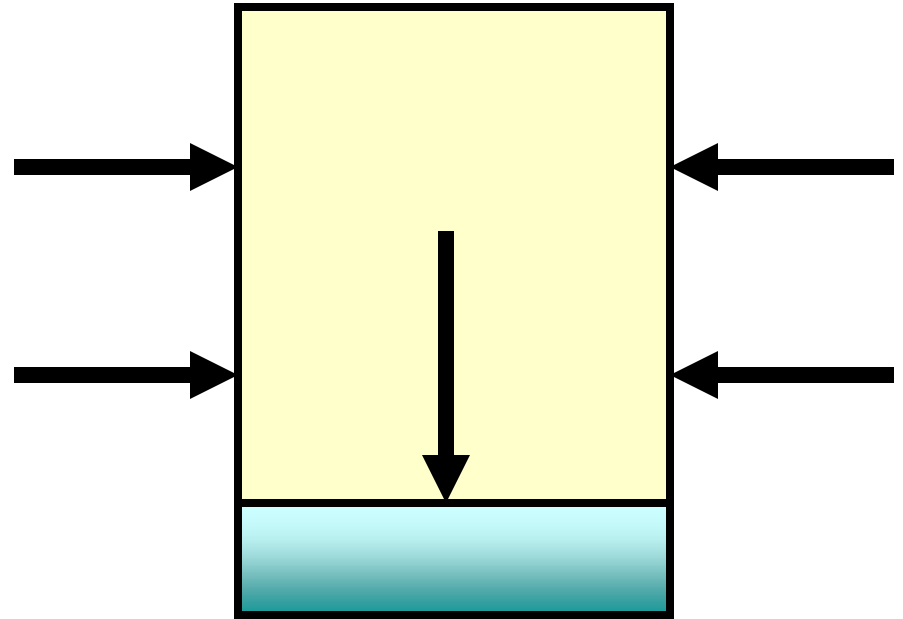
Líquido \rightleftharpoons **Gas**

Por tanto **la presión de vapor** de un líquido es la presión ejercida por su vapor cuando los estados líquido y gaseoso se encuentran en **equilibrio dinámico**.

Un líquido con alta presión de vapor se evapora más rápidamente.
Se dice que es **volátil**.

Un líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión externa que actúa sobre la superficie del líquido.

En este punto es posible la formación de burbujas de vapor en el interior del líquido



La temperatura de ebullición aumenta al elevarse la presión externa.

El punto de ebullición de un líquido a una presión de 1 atm se conoce como punto de ebullición normal.

La relación entre la presión de vapor y la temperatura viene dada por la **ecuación de Clausius-Clayperon**

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

P = Presión en atmósferas

T = temperatura absoluta en K

R = constante de los gases = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

C = una constante

Según esto la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura y disminuye con la entalpía de vaporización.

2.4 Algunas propiedades de los sólidos. Fusión y Sublimación

Cuando un sólido cristalino se calienta sus átomos iones o moléculas vibran con más energía, ese punto se alcanza una temperatura en la que estas vibraciones alteran el orden de la estructura.

El sólido pierde su forma y se convierte en un líquido.

Este proceso se conoce como fusión, y la temperatura a la que sucede punto de fusión.

El proceso inverso se llama solidificación o congelación y la temperatura punto de congelación.

Si se calienta uniformemente una mezcla líquido-sólido en equilibrio, la temperatura permanece constante mientras el sólido funde, sólo cuando el sólido ha fundido la temperatura empieza a subir.

Los sólidos igual que los líquidos, también pueden producir vapores, aunque debido a que las fuerzas intermoleculares son más fuertes, los sólidos no son tan volátiles.

El paso directo de las moléculas del estado sólido a vapor se denomina sublimación, el proceso inverso se denomina solidificación.

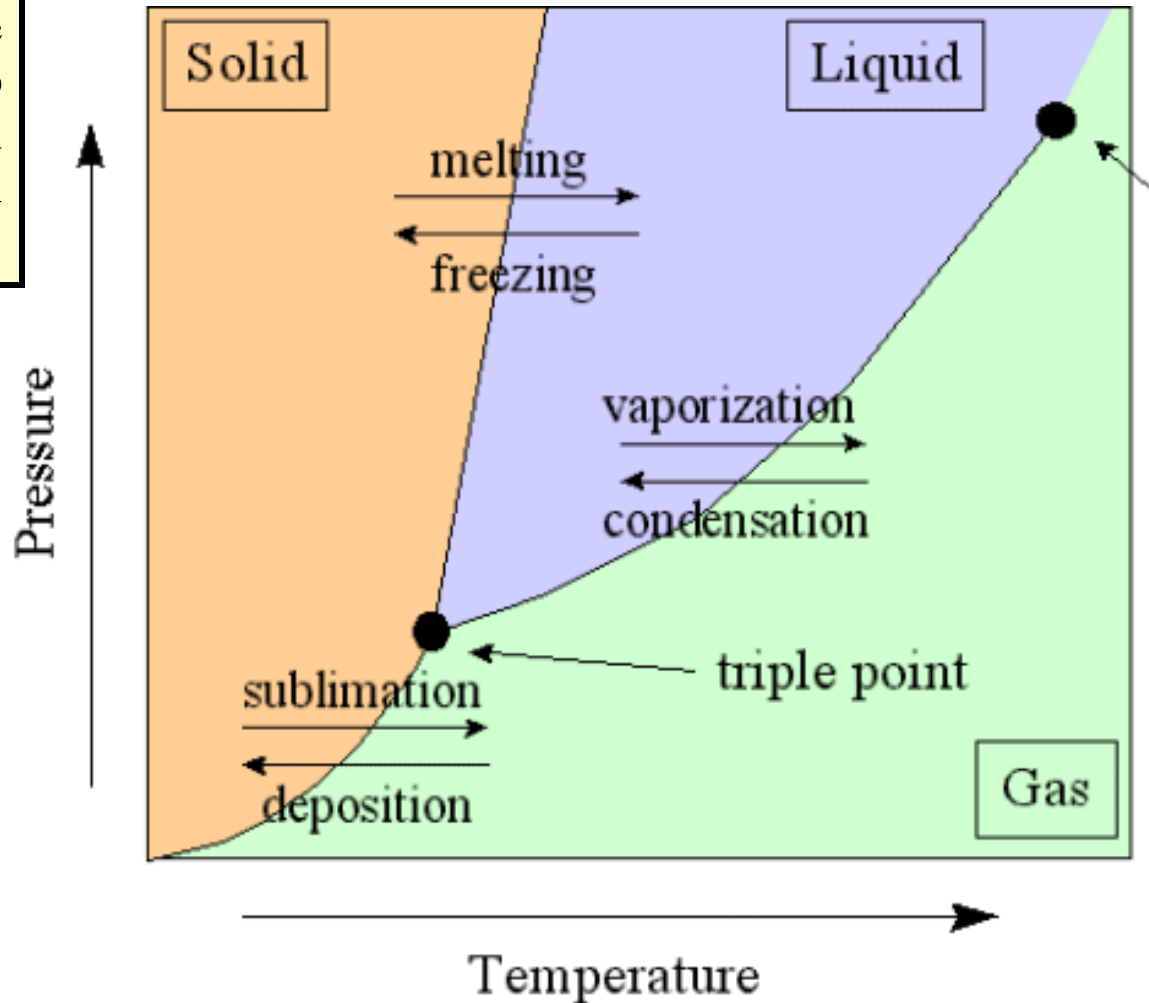
2.5 Diagramas de fases

El equilibrio entre un líquido y su vapor no es el único equilibrio dinámico que puede existir entre estados de la materia.

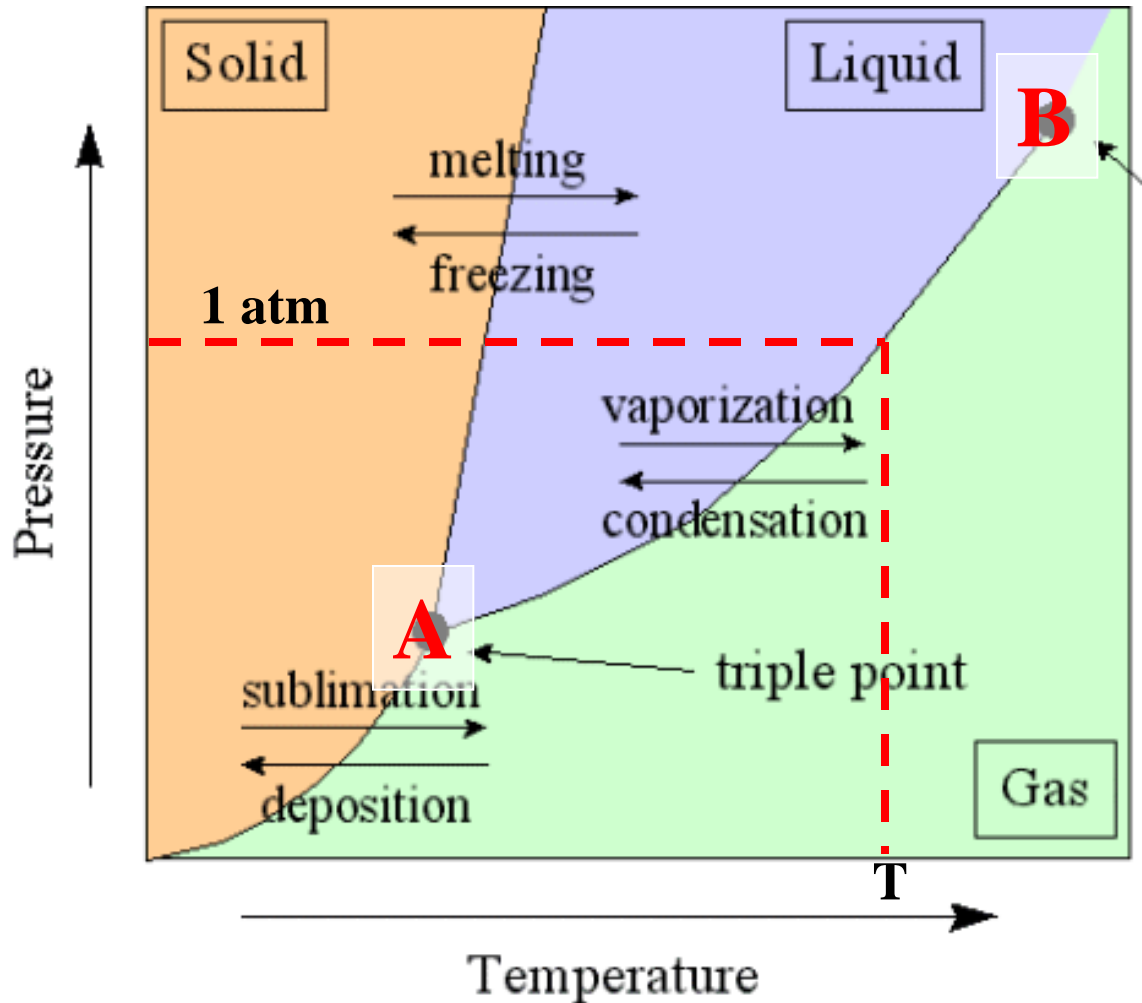
En condiciones apropiadas de temperatura y presión un sólido puede estar en equilibrio con su estado líquido o incluso con su estado vapor.

Un diagrama de fases es la forma gráfica de resumir las condiciones en las que existen equilibrios entre los diferentes estados de la materia.

También nos permite predecir la fase de una sustancia que es estable a una temperatura y presión dadas.



La forma general de un diagrama de fases para una sustancia con tres fases es como el mostrado en la figura, contiene tres curvas importantes, cada una de las cuales representa las condiciones de temperatura y presión en que las distintas fases pueden coexistir en equilibrio.



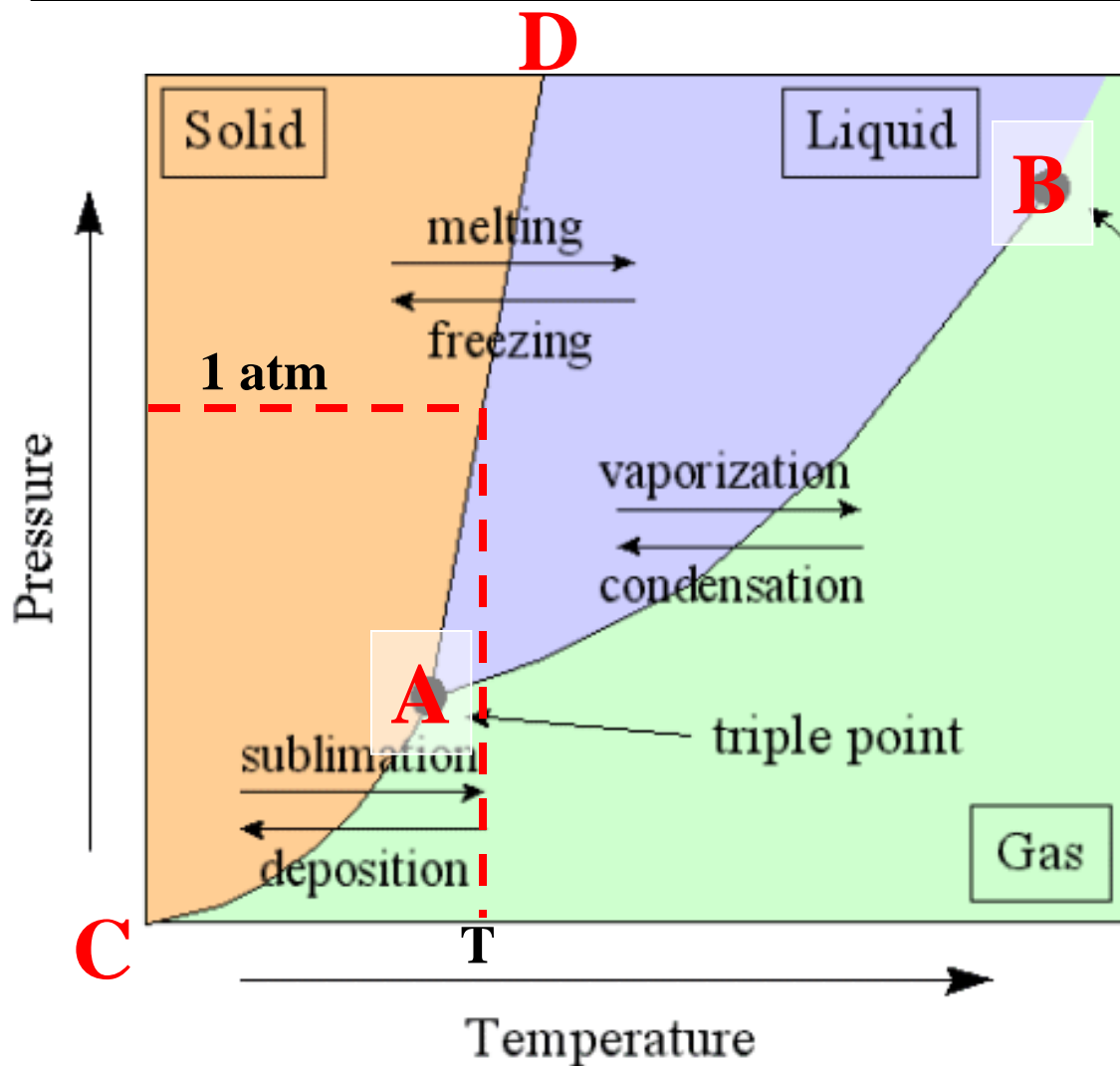
La línea de **A** a **B** es la curva de presión de vapor del líquido, representa el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa.

El punto de esta curva en el que la presión de vapor es de 1 atm es el punto de ebullición normal de la sustancia.

La curva de presión de vapor termina en el punto crítico **B**, que está en la temperatura y presión críticas de la sustancia. Más allá del punto crítico no es posible distinguir las fases líquida y gaseosa.

La línea **AC** representa la variación de presión de vapor del sólido al sublimarse a diferentes temperaturas.

El punto **A** a través de **D** representa el cambio del punto de fusión del sólido al aumentar la presión.



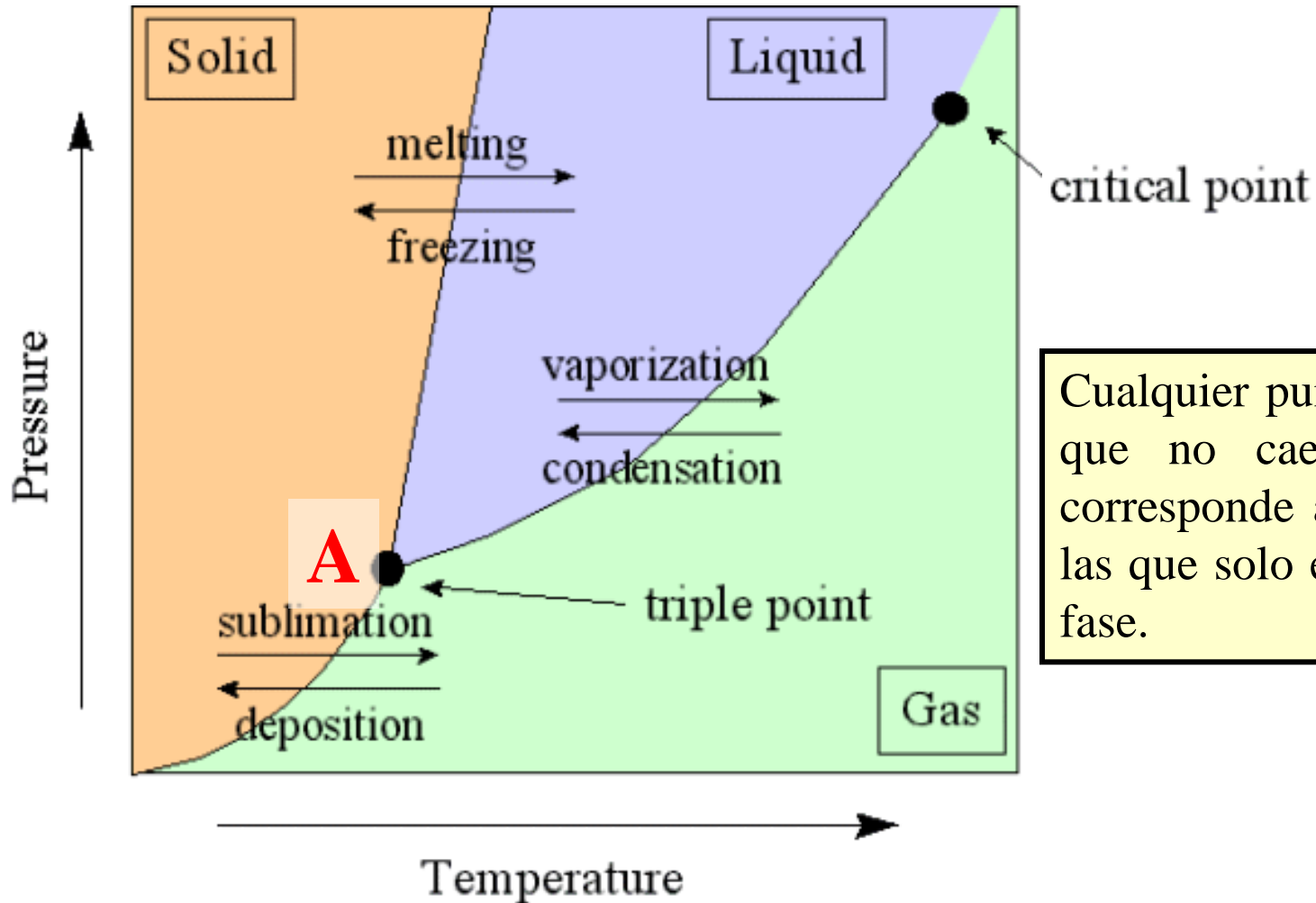
Para la mayor parte de las sustancias el sólido es más denso que el líquido, por tanto un aumento de la presión favorece la fase sólida.

Se requieren temperaturas más altas para fundir el sólido a presión más altas.

El punto de fusión de una sustancia es idéntico a su punto de congelación. La única diferencia entre los dos es la dirección en que debe cambiar la temperatura para que se efectúe.

El punto de fusión a 1 atm es el punto de fusión normal.

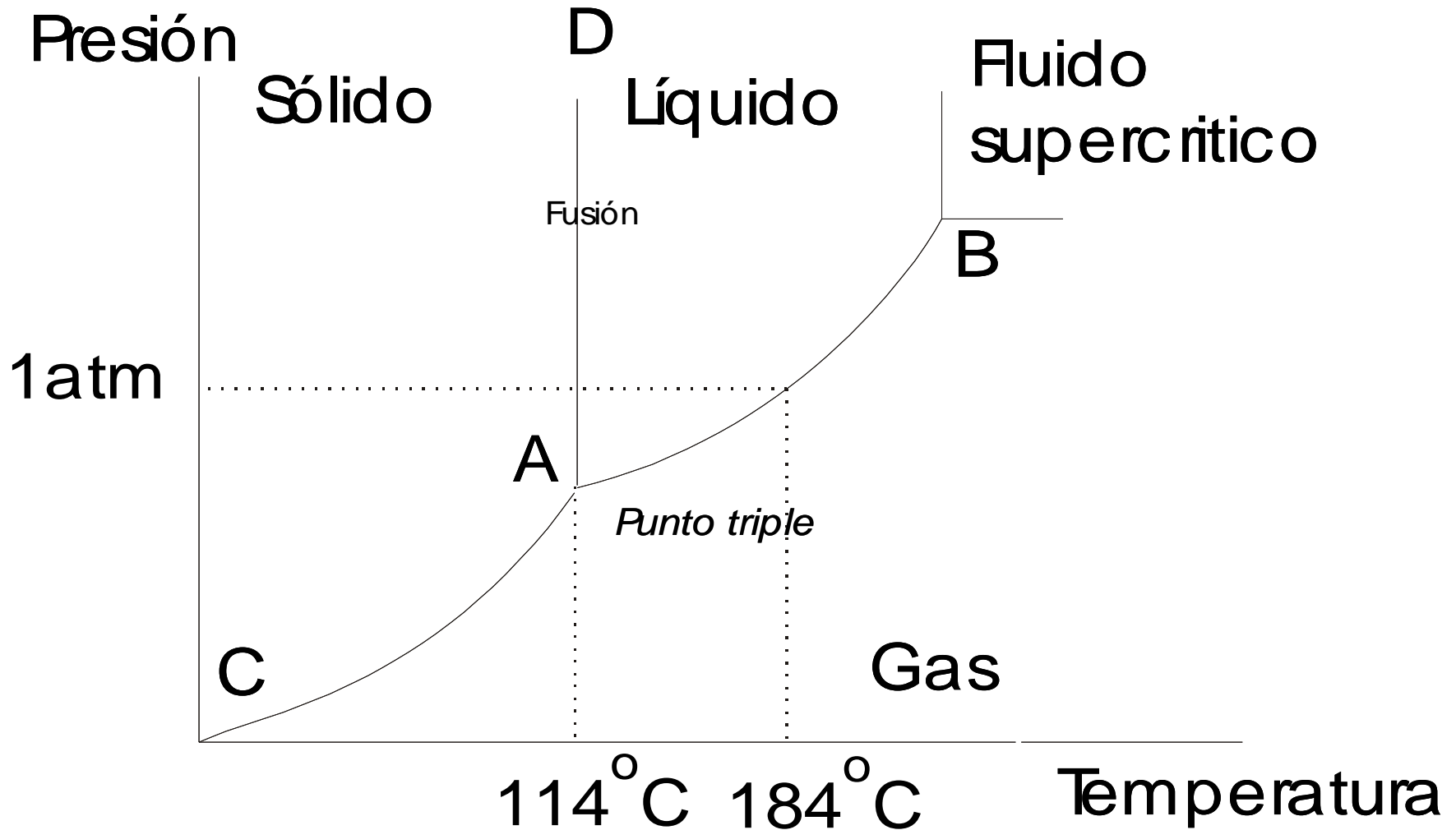
El punto A donde se intersecan las tres curvas se conoce como punto triple, a esta temperatura y presión las tres fases están en equilibrio.



Cualquier punto del diagrama que no cae en una línea corresponde a condiciones en las que solo está presente una fase.

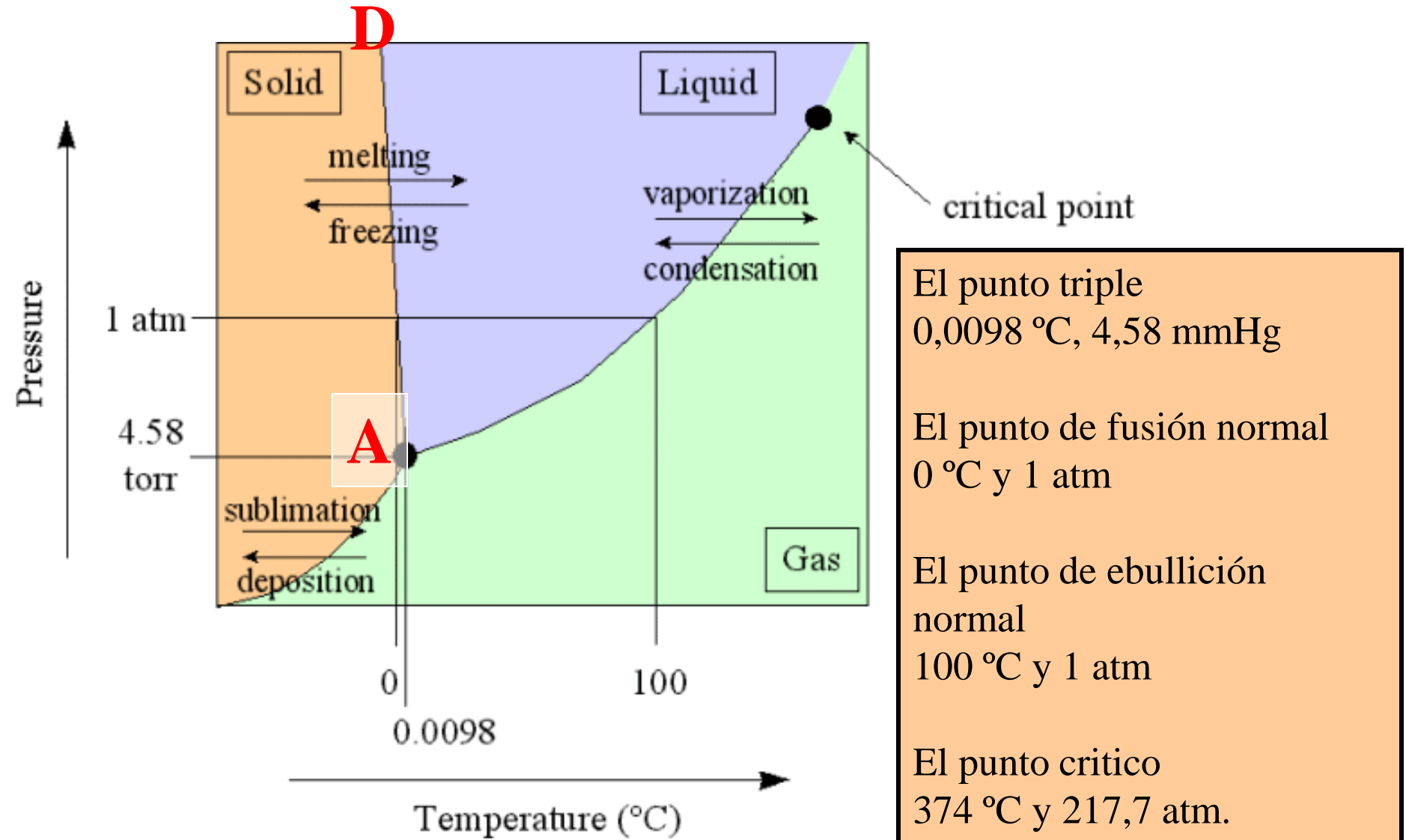
Diagrama de fases del yodo

El punto triple es $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 91 mmHg ,
El punto de fusión normal $114\text{ }^{\circ}\text{C}$
El punto de ebullición normal $184\text{ }^{\circ}\text{C}$.



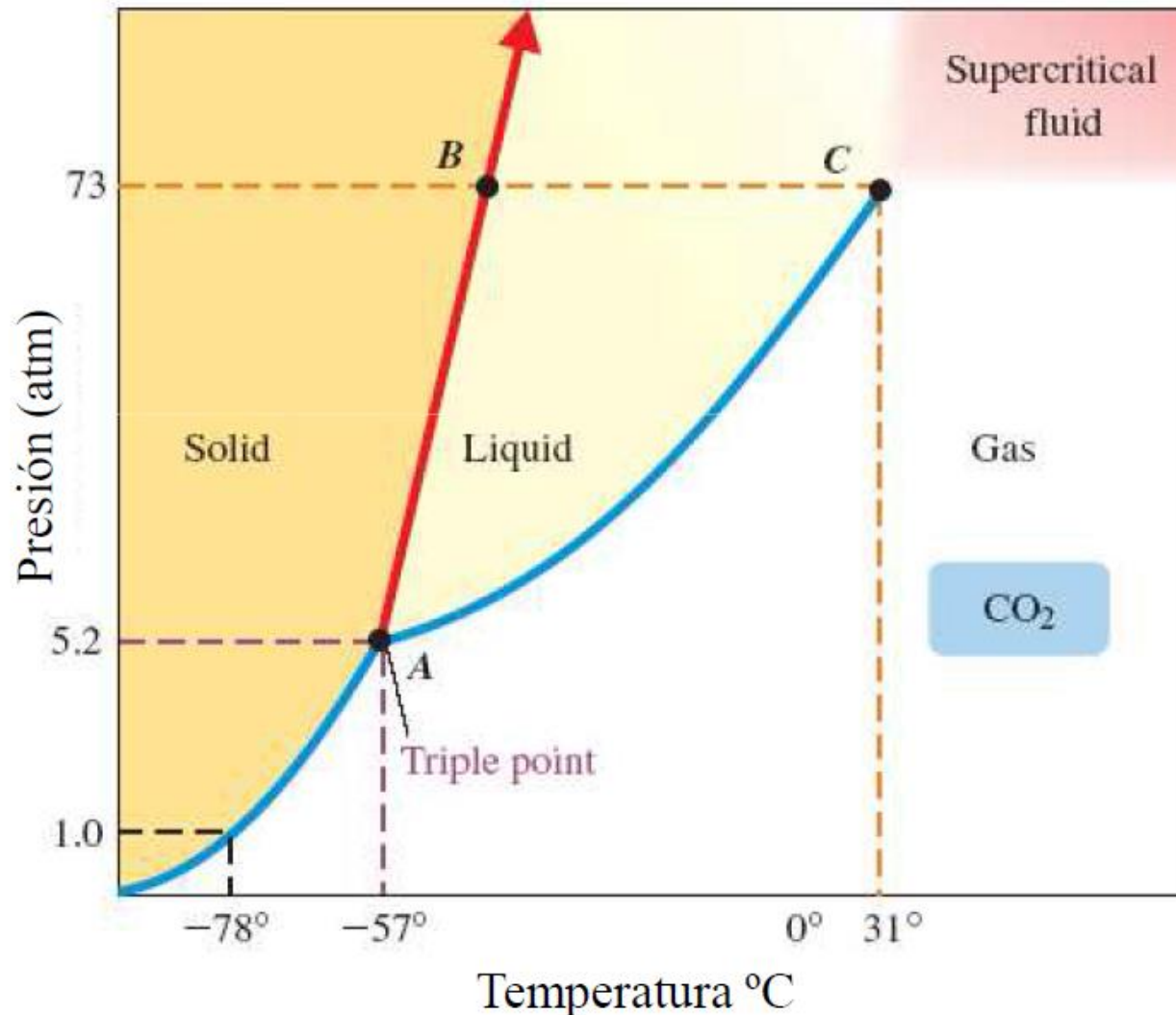
En el diagrama de fases del agua se observa una nueva característica y es que la curva de fusión **AD** tiene pendiente negativa.

El punto de fusión del hielo disminuye al aumentar la presión



En el diagrama de fases del CO_2 se observa que no se funde a presión atmosférica y por eso se llama hielo seco.

El CO_2 sólido sublima a una temperatura de -78°C .

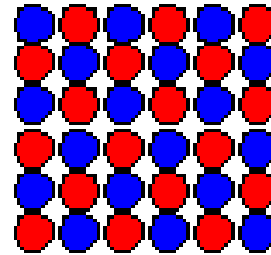


2.6 Estructuras de los sólidos

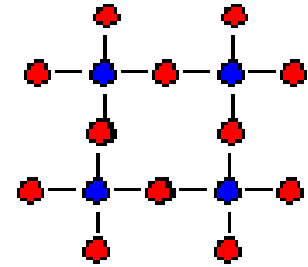
CINCO TIPOS DE SÓLIDOS

1. Sólidos Iónicos
2. Sólidos Covalentes
3. Sólidos Moleculares Polares
4. Sólidos Moleculares No Polares
5. Sólidos Metálicos

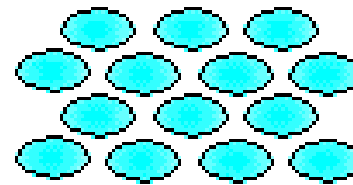
Estructuras Cristalinas en Estado Sólido



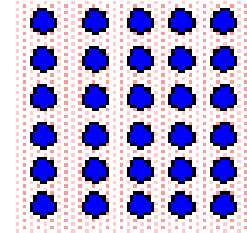
Ionic solid



Covalent solid



Molecular solid



Metallic solid

La diferencia esencial entre los diferentes tipos de sólidos es el mecanismo que une las moléculas. Estos mecanismos serán responsables de muchas de las características físicas, tal como punto de fusión y ebullición, dureza y solubilidad en agua

Hay tres mecanismos básicos que unen las moléculas en sistemas de estado sólido. En los tres casos, habrá fuerzas electrostáticas. Los tres mecanismos deben cumplir con los requisitos establecidos por la ley de Coulomb.

Tipo de Sólido	Tipo de Enlace	Fuerza Intermolecular
Iónico	Iónico	
Covalente	Covalente	
Molecular Polar	Covalente	Enlaces de hidrógeno Dipolo-Dipolo
Molecular No Polar	Covalente	Fuerzas de Dispersión, London
Metálico	Metálico	

Resumen de las Estructuras de los Sólidos

Sólido	Temperaturas Ebu./Fus.	Dureza	Conductividad eléctrica	Solubilidad H ₂ O
Iónico	Muy Altas	Quebradizos	Sólo en disolución acuosa	Sí
Covalente	Muy Altas	Muy duros	No	No
Molecular Polar	Moderadas	Enlaces de hidrógeno Dipolo-Dipolo	No	Sí
Molecular No Polar	Moderada a Baja	Fuerzas de Dispersión, London	No	Baja
Metálico	Variable	Maleable, dúctil	Muy alta	No

Los sólidos pueden ser cristalinos o amorfos.

Un sólido cristalino es un sólido cuyos átomos, iones o moléculas están ordenados en posiciones fijas en una red.

Un sólido amorfo es un sólido cuyas partículas no tienen una estructura definida.

El cuarzo SiO_2 es un sólido cristalino con una estructura tridimensional. Cuando funde cerca de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ se convierte en un líquido viscoso, aunque la red silicio-oxígeno permanece casi intacta, muchos enlaces Si-O se rompen y se pierde el orden rígido del cuarzo.

Si el material se enfría rápidamente, los átomos no recuperan su posición original el resultado es un sólido amorfo llamado vidrio de cuarzo o vidrio de sílice.

Ya que las partículas de un sólido amorfo carecen de orden a largo del mismo, la intensidad de las fuerzas intermoleculares varía de un punto a otro de la muestra, de ahí que no fundan a una temperatura específica, más bien se reblandecen en un intervalo de temperatura.

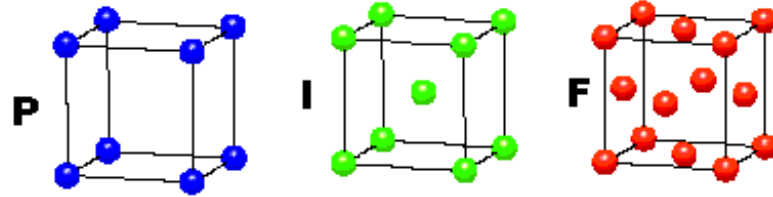
Los sólidos cristalinos funden a una temperatura específica.



Combinando los 7 sistemas cristalinos con los 4 tipos de celdilla unidad se obtienen las **redes de Bravais**:

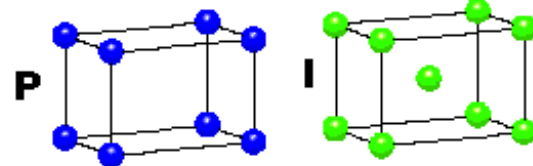
CUBIC

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



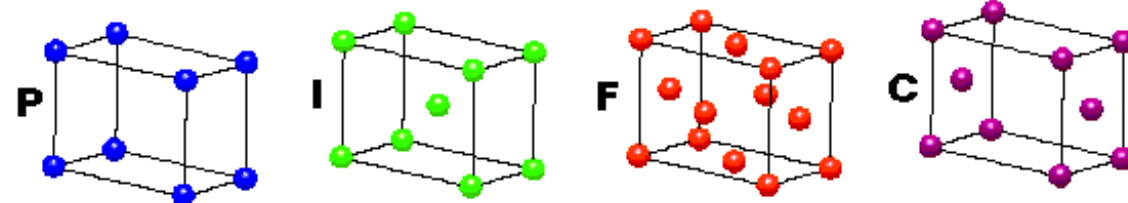
TETRAGONAL

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



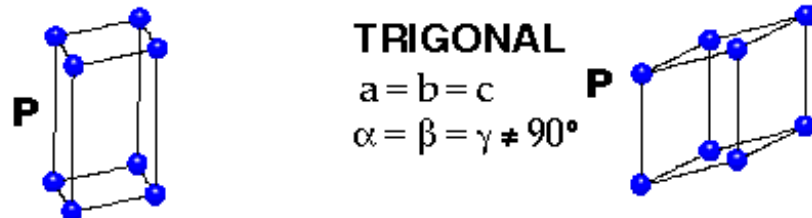
ORTHORHOMBIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



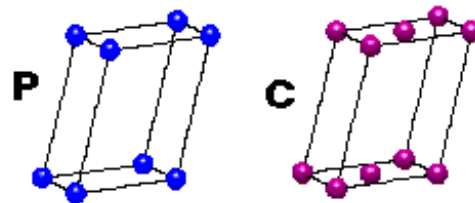
HEXAGONAL

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



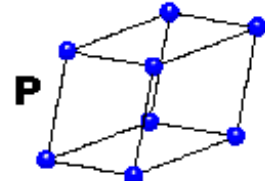
MONOCLINIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



TRICLINIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



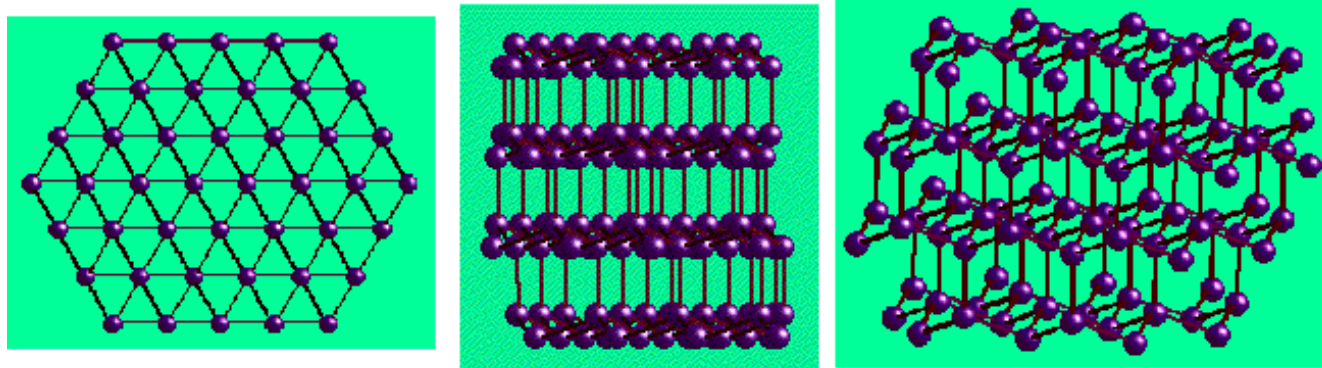
4 Types of Unit Cell
P = Primitive
I = Body-Centred
F = Face-Centred
C = Side-Centred
 +
7 Crystal Classes
 → **14 Bravais Lattices**

Tipos de sólidos cristalinos Clasificación

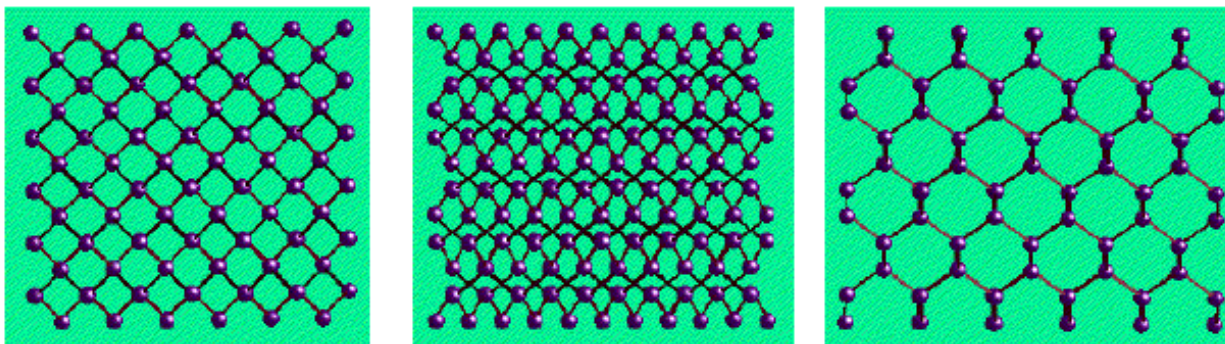
Sólidos de red covalente consisten en átomos unidos en grandes redes o cadenas mediante enlaces covalentes.

Uno de los ejemplos más significativos es el diamante, cada átomo de carbono forma enlaces simples **C–C** con 4 átomos de **C** adyacentes situados en los vértices de un tetraedro dando una red tridimensional con enlaces covalentes fuertes.

Esta red tridimensional es la que justifica la gran dureza del diamante, a nivel industrial se utilizan en las cuchillas de las sierras para trabajos de corte, posee además un punto de fusión de 3350 °C, se trata de un sólido aislante.



Views of the Diamond Network



En el grafito los átomos de carbono están dispuestos en capas de anillos hexagonales.

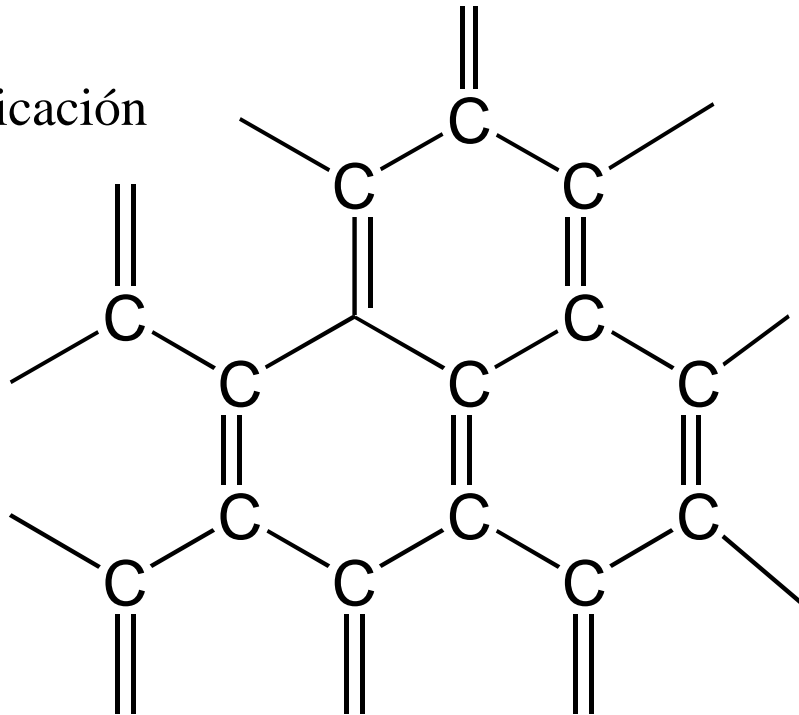
Cada átomo está unido a otros tres de la capa

Cada átomo de **C** presenta una hibridación sp^2 .

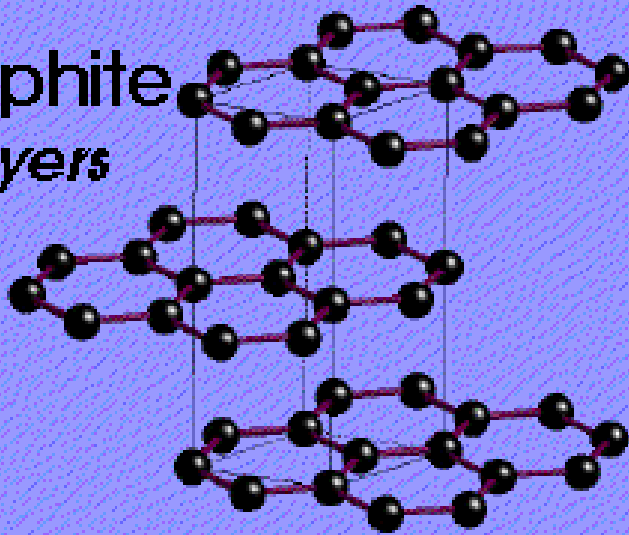
El cuarto orbital *p* sin hibridar queda por encima y debajo de cada capa formando dobles enlaces **C=C**, deslocalizados a lo largo de toda la superficie.

Las capas se encuentran unidas entre sí por fuerzas de dispersión, lo que hace que se deslicen fácilmente unas sobre otras cuando se frota, provocando la sensación de grasa.

Se usa como lubricante y en la fabricación de lápices, tiene lustre metálico.

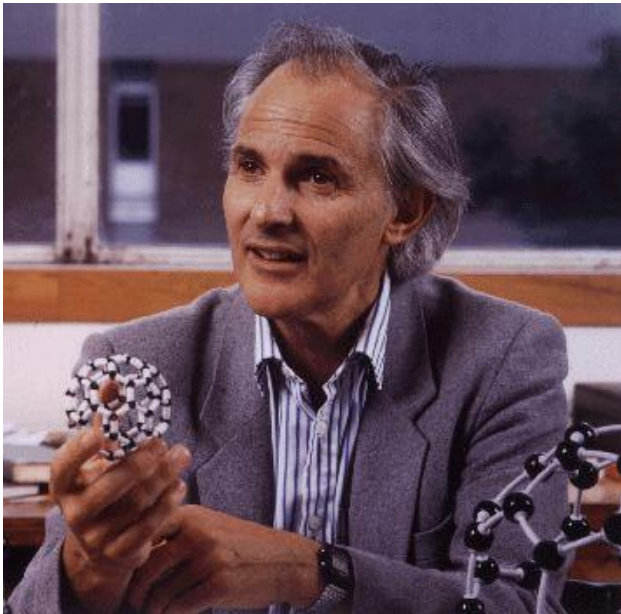


Graphite
Layers



C_{60}

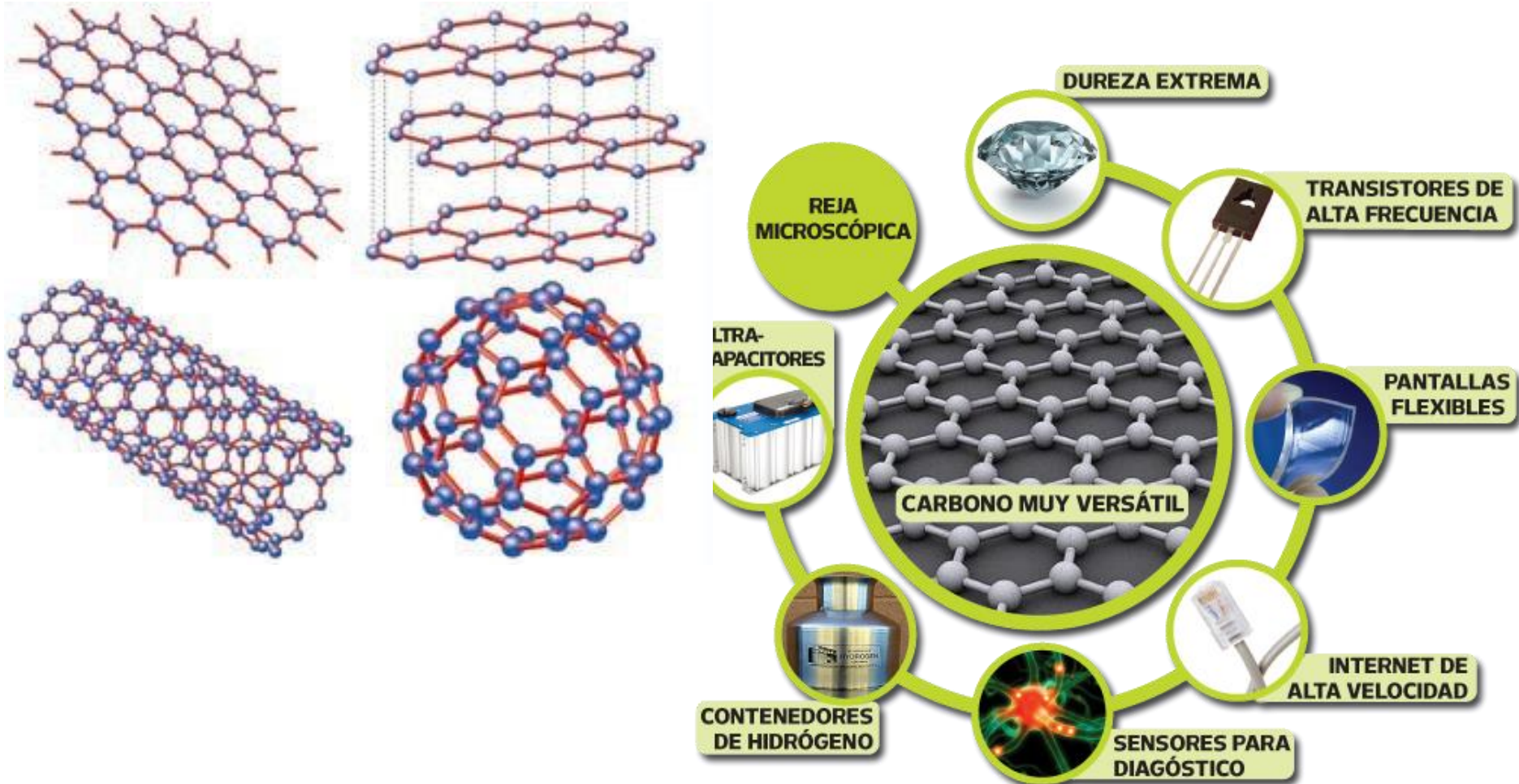
Cages



Sir Harold (Harry) Kroto
Premio Nobel de Química 1996

GRAFENO

El Premio Nobel de Física de 2010 se le otorgó a Andréy Gueim y a Konstantín Novosiólov por sus revolucionarios descubrimientos acerca de este material



2.7. Sólidos Metálicos

Los estudios de difracción de Rayos-X demuestran que muchos metales tienen estructuras de empaquetamiento compacto con altos números de coordinación.

El tipo de empaquetamiento de un metal va a depender:
del elemento,
de la interacción con los átomos vecinos
del carácter direccional de sus orbitales atómicos.

(ehc)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn.
(ecc)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt.
Cubica centrada (cc)	Ba, Cr, Fe, W, metales alcalinos.
Cubica primitiva (cúbica-P)	Po

Sin embargo, no todos los metales tienen empaquetamientos compactos. Algunos modelos de empaquetamiento distintos utilizan el espacio con la misma eficacia. Incluso metales de empaquetamiento compacto sufren con frecuencia transiciones de fase a estructuras menos compactas al calentarlos haciendo que sus átomos vibren.

Una estructura común es la cúbica centrada en el cuerpo (**Cúbica-I o cc**) con número de coordinación **8**.

La estructura metálica menos común es la cúbica primitiva en la que los átomos ocupan puntos reticulares situados en los vértices del cubo.

Los metales pueden presentar **polimorfismo**.

El polimorfo a temperatura ambiente del estaño es el estaño blanco **Sn-β**. sufre una transición a estaño gris **Sn-α** por debajo de 14,2 °C, pero la conversión se produce a una velocidad apreciable solamente tras una exposición prolongada a una temperatura mucho más baja.

El estaño gris tiene estructura de diamante.

El estaño blanco es inusual cada átomo tiene 4 vecinos a una distancia superior a la del gris, aunque es más denso.

En general, se representan **α, β, γ, ...** en el orden de temperatura creciente

α -Fe (900°C) \longrightarrow γ -Fe(1041°C) \longrightarrow α -Fe(1530°C) \longrightarrow Fe(líquido) (aumento P) \longrightarrow β -Fe
cubica centrada cubica centrada hexagonal compacta
en el cuerpo en las caras

Una aleación es una mezcla de metales que se prepara mezclando los componentes fundidos y enfriando la mezcla.

Son disoluciones sólidas homogéneas en las que los átomos de un metal se distribuyen al azar entre los átomos del otro.

El oro puro es demasiado blando para ser usado en joyería, se trata de oro de 24 quilates, sin embargo las aleaciones de oro y cobre son mucho más duras.

En joyería se usa oro de 14 quilates, es decir, $(14 / 24 \times 100)\% = 58\%$ de oro

El acero es una aleación de hierro con hasta un 3% de carbono.

El acero es mucho más duro y resistente que el hierro puro.

Los aceros dulces contienen menos de un 0,2% de carbono son maleables y se usan para la fabricación de cables, cadenas, clavos.

Aceros medianos de 0,2 a 0,6% de carbono se usan para fabricar vigas.

El acero con alto porcentaje de carbono (de 0,6 a 1,5%) está usado para la fabricación de cuchillos.

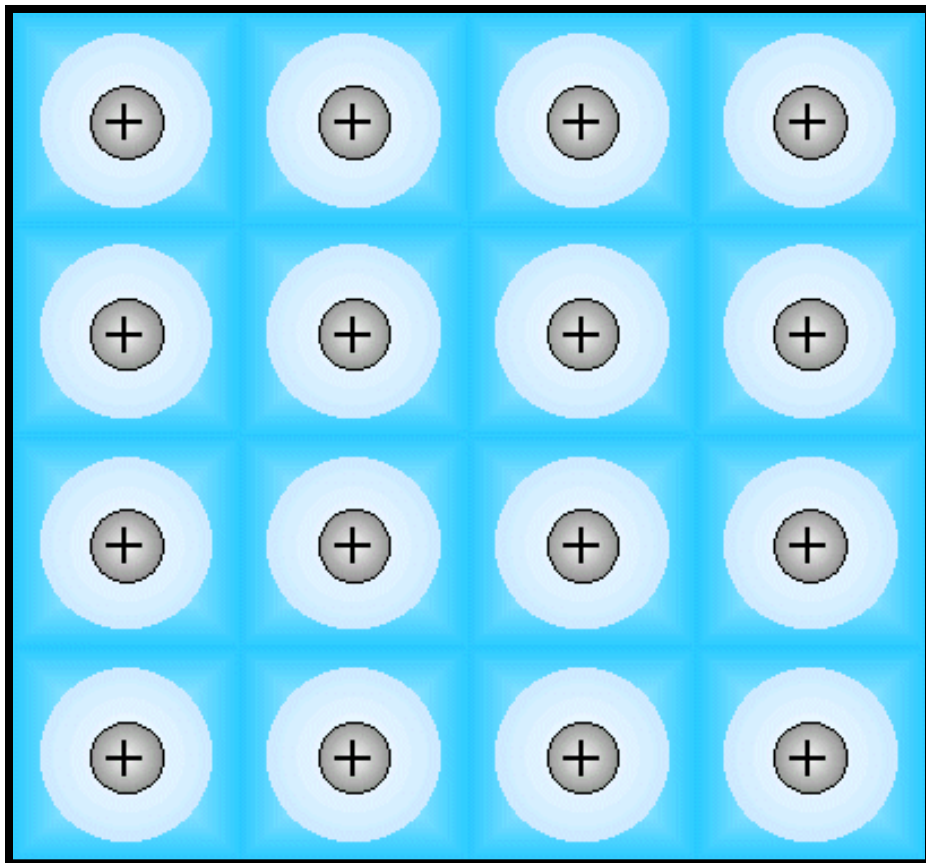
Aceros de aleación, se añade además vanadio lo que aumenta la resistencia a la fatiga y la corrosión.

El acero inoxidable tiene una composición de 0,4% **C**, 1% de **níquel** y 18% de **romo**.

Los modelos utilizados para estudiar el enlace en los metales son:

El modelo del mar de electrones y el modelo de orbitales moleculares.

El modelo del mar de electrones es un modelo muy sencillo, representa al metal como un conjunto de cationes ocupando las posiciones fijas de la red y los electrones móviles, ningún electrón en particular está confinado a un ion metálico específico.



Este modelo explica la alta conductividad eléctrica y térmica. El hecho de que los átomos metálicos se puedan mover sin romper enlaces explica la capacidad de deformación de los metales.

No obstante presenta limitaciones, según este modelo la fuerza de los enlaces debería aumentar al aumentar el número de electrones de valencia, aumentando el punto de fusión.

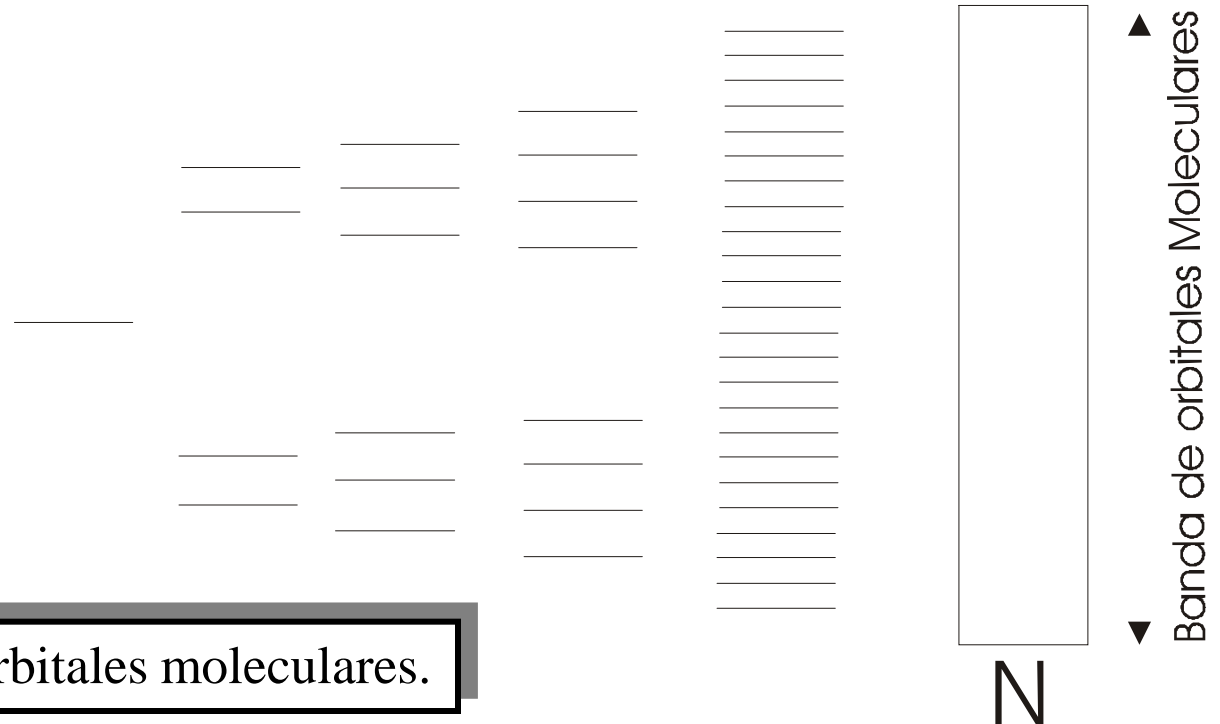
En cambio por ejemplo la serie **Cr**, **Mo**, **W** en el centro del periodo presenta el máximo punto de fusión.

Un modelo más útil es el obtenido al aplicar la teoría de orbitales moleculares.

El solapamiento de orbitales atómicos conduce a la formación de orbitales moleculares.

Los orbitales s de dos átomos iguales solapan dando lugar a dos orbitales moleculares: **uno enlazante y otro antienlazante.**

Puesto que el número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos que solapan, en un metal este número es muy grande.



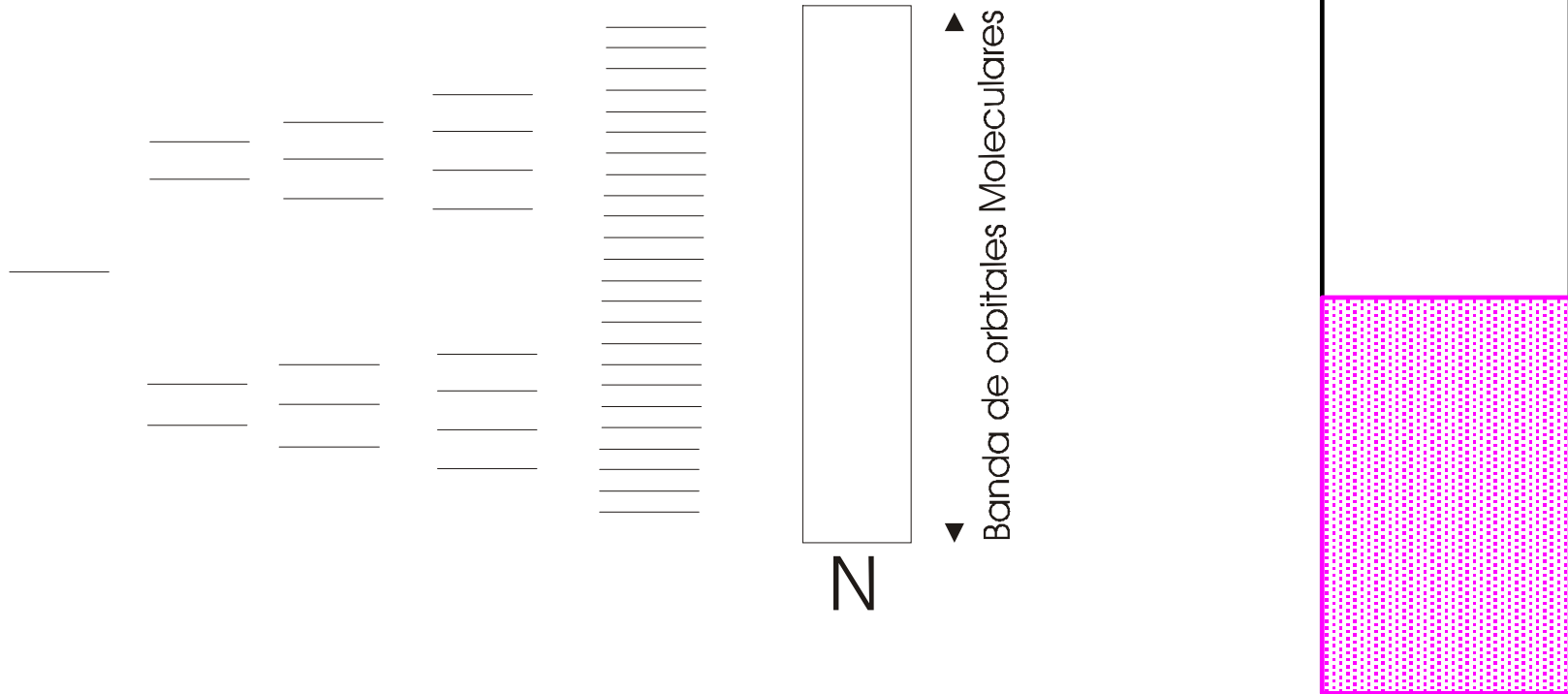
N átomos formaran N orbitales moleculares.

Se forman combinaciones: una totalmente enlazante y otra antienlazante, el resto tendrá energías intermedias.

La diferencia de energía entre orbitales extremos es siempre finita aunque N tienda a infinito.

Esto significa que la diferencia de energía entre los orbitales moleculares tiende a cero a medida que aumenta N .

En la práctica se puede considerar que forman una banda continua de niveles de energía.



LECTURAS RECOMENDADAS (2)

TEORÍA DE BANDAS

Teoría de Bandas aplicada a la explicación del enlace metálico. Para entender esa teoría hay que haber llevado a cabo la lectura recomendada anterior (Teoría de Orbitales Moleculares) ya que la teoría de bandas está basada en la Teoría de Orbitales Moleculares.

La Teoría de Bandas se puede encontrar por ejemplo en:

- Páginas 481 y 482 del Petrucci 10^a Edición
- Páginas 894 y 895 del Chang 10^a Edición

También se puede encontrar en los siguientes enlaces de internet supervisados:

- http://iesdolmendesoto.org/zonatic/el_enlace_quimico/enlace/enlace_metalico.html
- http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/Metallic_Bonding

2.8. Leyes de los gases

Experimentos realizados con un gran número de gases revelan que se necesitan cuatro variables para definir el estado de un gas:

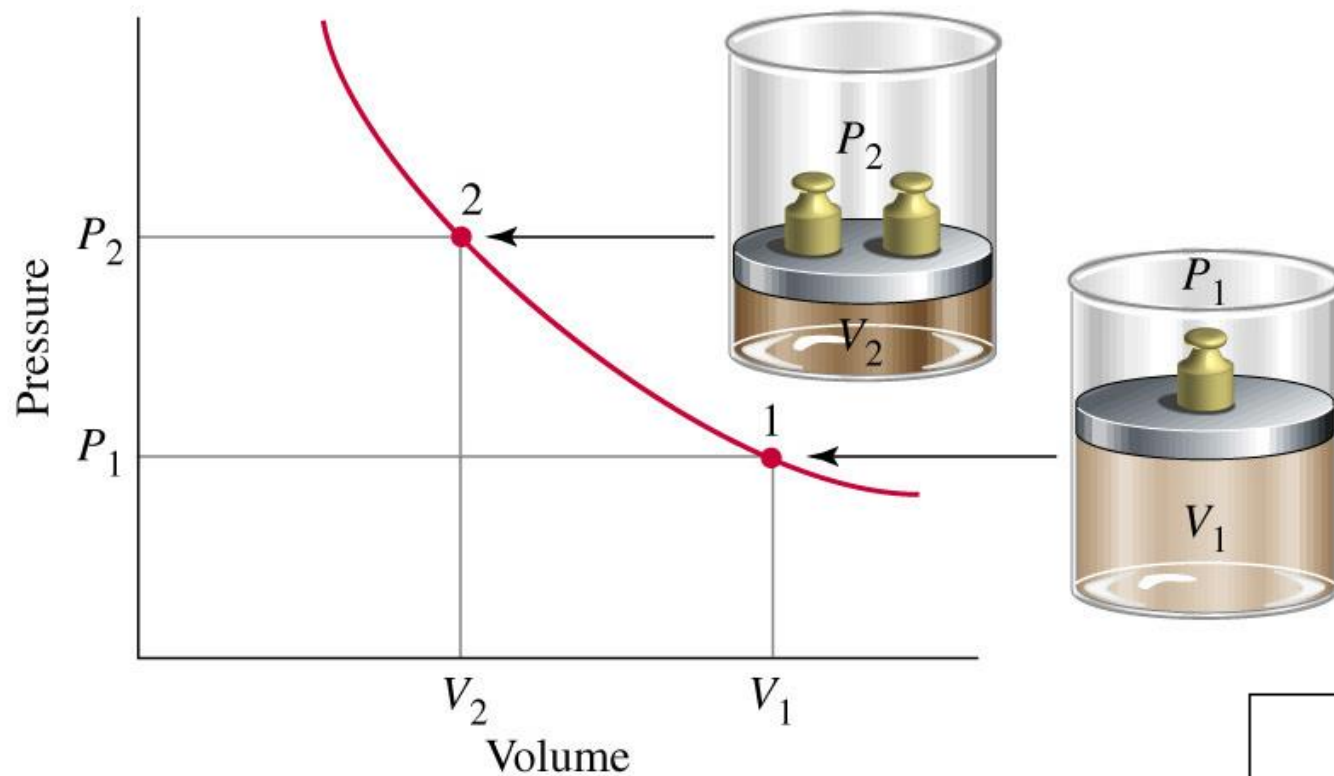
temperatura, presión, volumen y cantidad del gas (número de moles).

2.8.1. Ley de Boyle: Relación presión - volumen

La ley de Boyle establece que el volumen de una cantidad determinada de gas a una temperatura constante es inversamente proporcional a la presión:

$$V = \text{constante} \times \frac{1}{P} \qquad PV = \text{constante}$$

El valor de la constante depende de la temperatura y de la cantidad de gas que hay en la muestra.



Cuando dos medidas son inversamente proporcionales, una disminuye cuando la otra aumenta, es decir, si la presión se duplica el volumen disminuye a la mitad.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

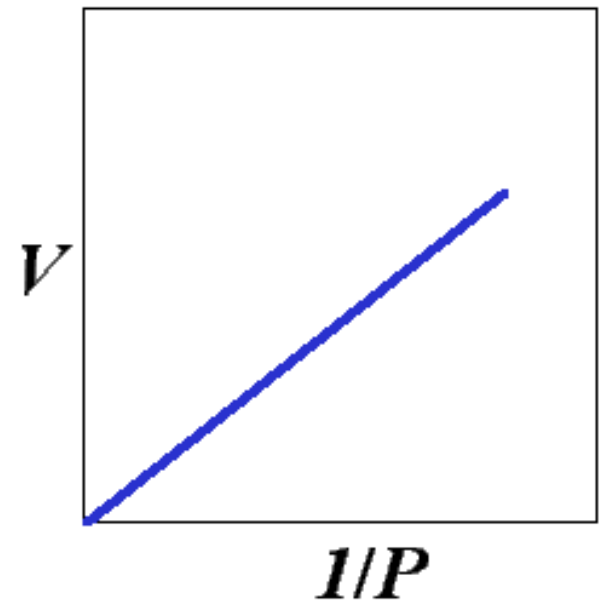


TABLE 6.1 Some Common Pressure Units

Atmosphere (atm)	
Millimeter of mercury (mmHg)	1 atm = 760 mmHg
Torr (Torr)	= 760 Torr
Newton per square meter (N/m ²)	= 101,325 N/m ²
Pascal (Pa)	= 101,325 Pa
Kilopascal (kPa)	= 101.325 kPa
Bar (bar)	= 1.01325 bar
Millibar (mb)	= 1013.25 mb
<hr/>	
Pounds per square inch	= 14.7 psi

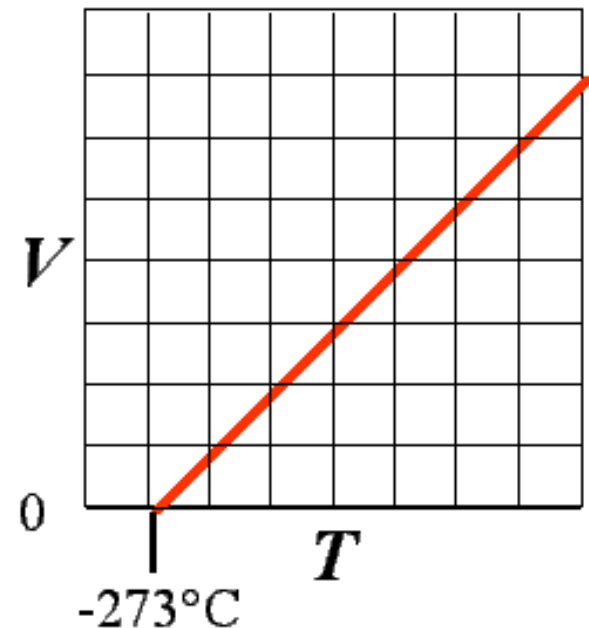
2.8.2. Ley de Charles: Relación temperatura - volumen

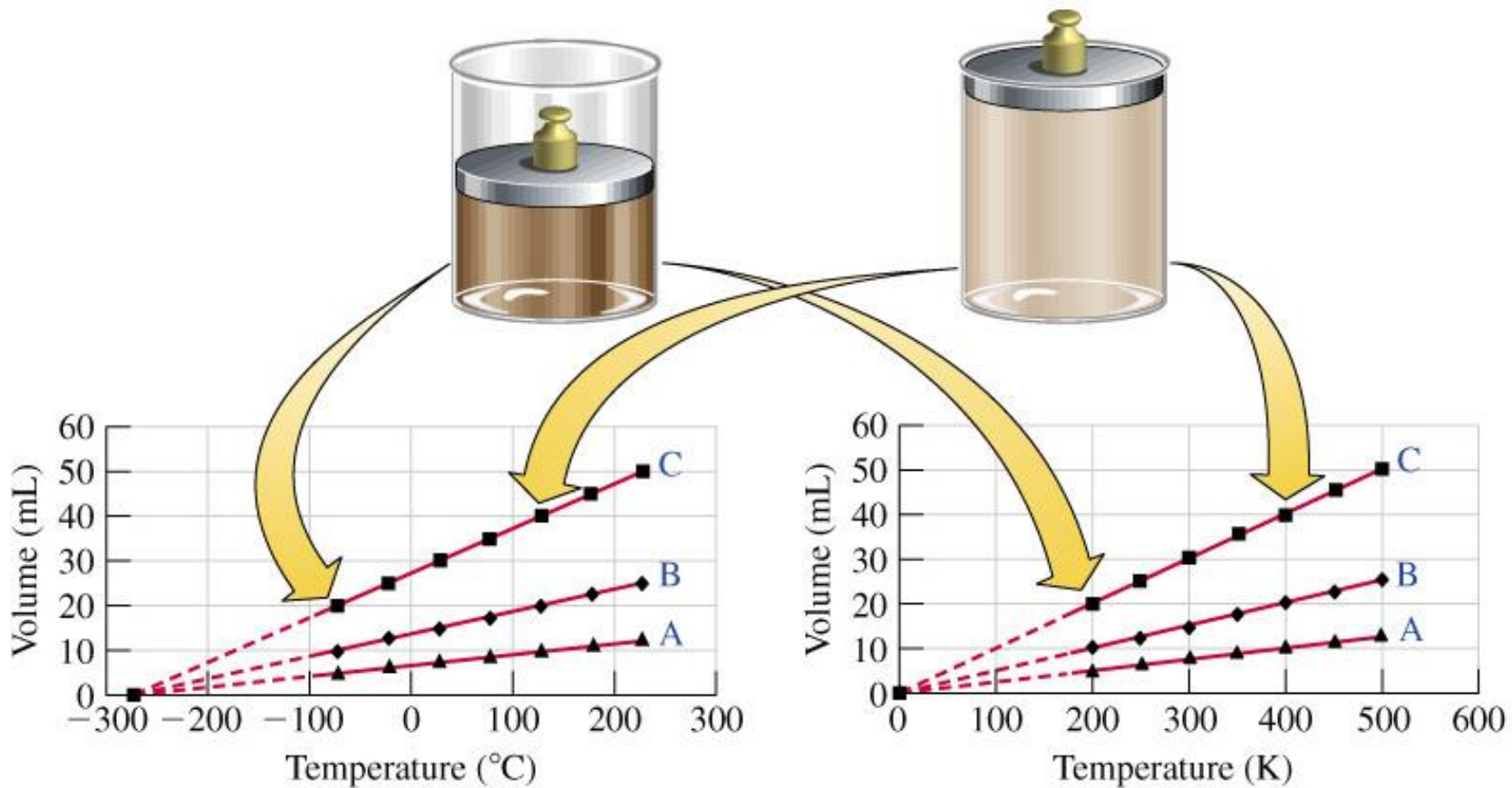
El volumen de una cantidad fija de gas a presión constante es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Al duplicar la temperatura el volumen del gas también se duplica.

$$V = \text{CONSTANTE} \times T$$

$$\frac{V}{T} = \text{CONSTANTE}$$

Para una cierta cantidad de un gas encerrado en un cilindro de modo que la presión se mantiene constante al modificar la temperatura, el volumen del gas aumenta al aumentar la temperatura, la relación es lineal .





La temperatura a la que el volumen de un gas hipotético se hace cero es el cero absoluto de temperaturas $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La escala de Kelvin toma este valor como cero se llama escala absoluta. Cero Absoluto es 0 K , temperatura ambiente es 295 K ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$).

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

2.8.3. Ley de Avogadro: Relación cantidad - volumen

Gay Lussac descubrió en 1808 la ley de la combinación de volúmenes.

A una presión y temperatura dadas, los volúmenes de gases que reaccionan entre sí están en proporciones de números enteros pequeños.

Por ejemplo, dos volúmenes de hidrógeno gaseoso reaccionan con un volumen de oxígeno gaseoso para formar dos volúmenes de vapor de agua.



Avogadro más tarde interpretó esta observación proponiendo lo que ahora se conoce como hipótesis de Avogadro.

Volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas:

1 mol = $6,023 \times 10^{23}$ moléculas de gas

1 mol = 22,4 litros (Volumen molar normal)

$V = \text{constante} \times n$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

n = número de moles

El valor de constante depende de la temperatura y presión

A la temperatura 273,15 K (0 °C) y presión atmosférica esta constante tiene valor de 22,4 mol·L.

2.8.4. La ecuación del gas ideal

Combina las tres leyes hasta ahora propuestas para escribir una general:

$$V \propto \frac{n \times T}{P}$$

Si llamamos R a la constante de proporcionalidad:

$$V = \frac{R \times n \times T}{P} \quad PV = nRT$$

R es la constante de los gases y depende de las unidades de P , V y T

Valores para la constante de los gases R

Unidades	Valor
atm L / mol K	0.08206
cal / mol K	1.987
J/mol K	8.314
Pa m ³ / mol K	8.314
torr L / mol K	62.36

2.8.5. Volumen Molar Normal

Supongamos que tenemos 1 mol de un gas ideal a 1 atm y 0 °C

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1\text{mol} \times 0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 273.15\text{K}}{1\text{atm}} = 22.4\text{L}$$

Las condiciones de 0 °C y 1 atm se denominan temperatura y presión estándar, el volumen en estas condiciones el volumen molar normal.

2.8.6. Relación entre la ecuación del gas ideal y las leyes de los gases

Las leyes de los gases antes estudiadas se pueden considerar casos especiales de la ecuación del gas ideal.

Si mantenemos constante la cantidad de gas y la temperatura (n y $T = \text{constantes}$), el producto nRT es también una constante:

$$PV = nRT$$

$$PV = \text{constante}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

Si volumen y cantidad de gas permanecen constantes

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{CONSTANTE}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Podemos encontrar la situación que P, V y T cambian para un número fijo de moles, la ecuación del gas ideal queda:

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{CONSTANTE} \qquad \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

La ecuación del gas ideal puede servir para determinar la densidad de un gas, su peso molecular y los volúmenes de los gases formados o consumidos en reacciones químicas.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \qquad n/V \text{ tiene como unidades} \\ \text{moles por litro, mol/L}$$

Si multiplicamos ambos miembros por el peso molecular M (molecular weight) (número de gramos que hay en 1 mol de una sustancia):

$$\frac{n \times \text{mmol}}{V} = \frac{P \times \text{mmol}}{RT}$$

el primer miembro es igual a la densidad

$$\rho = \frac{P \times \text{mmol}}{RT}$$

$$\rho = \frac{P \times \text{mmol}}{RT}$$

La densidad de un gas depende por tanto de la presión, peso molecular del gas y temperatura.

Cuanto mayor es el peso molecular y la presión más denso es el gas.

Cuanto más alta es la temperatura menor es la densidad.

Explica porque el aire caliente es menos denso que el aire frío.

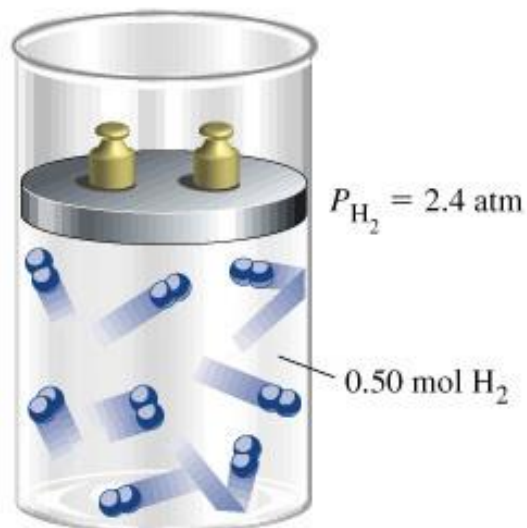
2.8.7. Mezclas de gases y presiones parciales

Dalton observó que la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de la presión que cada gas ejercería si se encontrase solo.

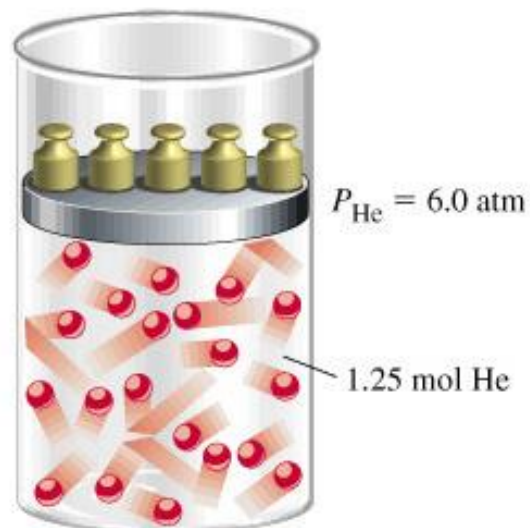
La presión ejercida por un gas en una mezcla se denomina presión parcial de ese gas.

La propuesta de Dalton, se conoce como **ley de Dalton** o **ley de las presiones parciales**.

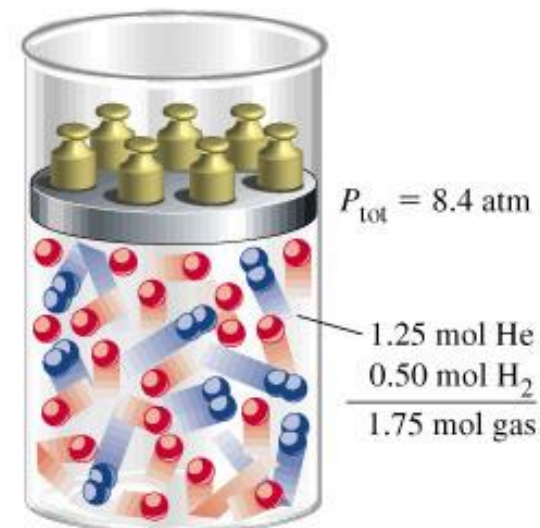
$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$



(a) 5.0 L at 20 °C



(b) 5.0 L at 20 °C



(c) 5.0 L at 20 °C

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

el número de moles $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$

$$P_1 = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right) \quad P_2 = n_2 \left(\frac{RT}{V} \right) \quad P_3 = n_3 \left(\frac{RT}{V} \right)$$

La temperatura y el volumen son los mismos para cada gas de la mezcla

$$P = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_2 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_3 \left(\frac{RT}{V} \right) = (n_1 + n_2 + n_3) \left(\frac{RT}{V} \right) = \frac{nRT}{V}$$

La presión total a unos determinados valores de temperatura y volumen está determinada por el número total de moles de gas presentes.

$$\frac{P_1}{P} = \frac{\left(\frac{n_1 RT}{V} \right)}{\left(\frac{n RT}{V} \right)} = \frac{n_1}{n} \quad n_1/n \text{ es la fracción molar del gas} = X_1$$

Se trata de un número adimensional que expresa la relación entre el número de moles de un componente y el número de moles totales de la mezcla:

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots = 1$$

La presión parcial de un gas en una mezcla es su fracción molar multiplicada por la presión total.

$$P_1 = X_1 \times P$$

Si las moléculas de un gas en una mezcla en continuo movimiento no presentan fuerzas de atracción entre ellas, excepto en los choques, el efecto neto de los choques debe ser nulo, de modo que cada gas actúa como si se encontrase solo en el recipiente.

2.8.8. Teoría Cinético-molecular

2.8.8.1. Cuatro postulados de la teoría cinético-molecular

Los gases consisten en grandes cantidades de moléculas que están en continuo movimiento aleatorio. La palabra molécula se emplea aquí para designar la partícula más pequeña de cualquier gas. Algunos gases, como los gases nobles, consisten en átomos individuales.

El volumen de todas las moléculas del gas es despreciable frente al volumen total en que está contenido el gas. La mayor parte del volumen total está vacío y las moléculas del gas están en continuo movimiento, de modo que las fuerzas de atracción intermoleculares son insignificantes.

Las colisiones entre las moléculas del gas son elásticas, es decir, se puede transferir energía entre las moléculas durante los choques, pero la energía cinética media de las moléculas y la temperatura del gas permanecen constantes.

La energía cinética media de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta.

La teoría cinético molecular se usa para explicar las leyes de los gases

Según esta teoría la presión de un gas se debe a los choques de las moléculas contra las paredes de recipiente que lo contiene.

A partir de la segunda ley de Newton puede deducirse que la fuerza ejercida por una molécula vendrá dada por su masa y por la velocidad con que se choca.

$$PV = \frac{Nmv^2}{3}$$

$$PV = \frac{Nmv^2}{3}$$

Según esta ecuación el producto presión por volumen es directamente proporcional al cuadrado de la velocidad de las moléculas del gas.

La velocidad es únicamente función de la temperatura.

Se obtiene por tanto una explicación cuantitativa a la ley de Boyle.

Es difícil entender de un modo sencillo el concepto del cuadrado de la velocidad, por ello se recurre a utilizar el concepto de energía cinética:

La energía cinética de una molécula viene dada por la ecuación:

$$E_c = \frac{mv^2}{2}$$

Explicación de la temperatura de un gas:

Si comparamos la ecuación del gas ideal con la expresión obtenida a partir de la teoría cinético molecular:

$$PV = nRT = \frac{2E_c}{3}$$

La energía cinética de las moléculas de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta de dicho gas.

$$T = \left(\frac{2}{3R} \right) \left(\frac{E_c}{n} \right) = \frac{mmol \cdot v^2}{3R}$$

La temperatura es únicamente función de la energía cinética, es decir, de la velocidad de las moléculas y de la masa molar.

A medida que la temperatura absoluta disminuye la energía cinética disminuye y por tanto la velocidad molecular.

A $T = 0$, el cero absoluto de temperaturas, el movimiento de las moléculas debe parar, y la presión será entonces cero.

Experimentalmente nunca se han alcanzado estas condiciones.

2.8.8.2. Velocidad de las moléculas o velocidad molecular

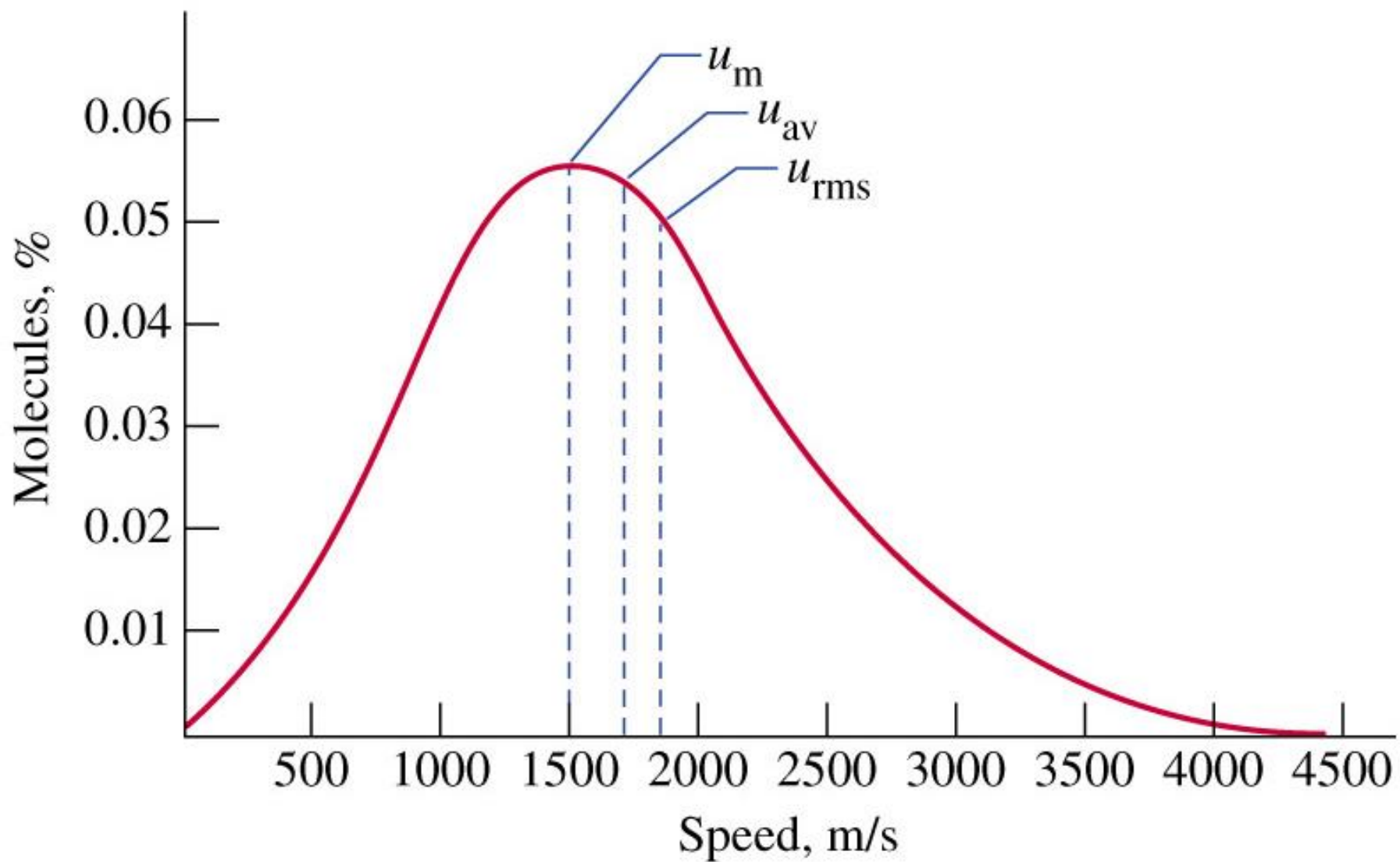
Las moléculas se mueven en todas direcciones y con diferentes velocidades.

Es necesario diferenciar tres velocidades características:

Velocidad más probable **vmp** es la velocidad que poseen mayor número de moléculas.

Velocidad media **v** es el promedio de las velocidades.

Velocidad cuadrática media **v(rms)** o **vcm** es la raíz cuadrada del promedio de los cuadrados de las velocidades de todas las moléculas que hay en la muestra.



El número de moléculas del gas **N** viene dado por la expresión $N = nN_A$

$$PV = \frac{Nmv^2}{3} \qquad PV = \frac{nN_Amv^2}{3}$$

$$PV = nRT \qquad nRT = \frac{nN_Amv^2}{3}$$

En esta ecuación **m** es la masa de una molécula, de modo que la masa molar vendrá dada por la expresión $M = mN_A$

$$RT = \frac{mmol \cdot v^2}{3} \qquad 3RT = mmol \cdot v^2 \qquad v(\text{rms}) = \sqrt{\frac{3RT}{mmol}}$$

$$v(\text{rms}) = \sqrt{\frac{2E_c}{n \cdot mmol}} = \sqrt{\frac{3RT}{mmol}}$$

Calculamos la velocidad cuadrática media para las moléculas de oxígeno a una temperatura de 25 °C.

$$v(\text{rms}) = \sqrt{\frac{3RT}{mmol}}$$

La masa molar (M) del oxígeno es 31.9998 g/mol

La constante de los gases es 8.3143 J/mol K

La temperatura es 298.15 K.

Puesto que $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$, la masa molar debe expresarse como 0.0319998 kg/mol

$$v(\text{rms}) = \sqrt{\frac{3 \times 8.3143 \times 298.15}{0.0319998}} = 482.1 \text{ m/s}$$



Algunas velocidades rms

Gas	Masa molecular (g/mol)	v_{rms} a 20°C (m/s)
H ₂	2,02	1902
He	4,0	1352
H ₂ O	18	637
Ne	20,1	603
N ₂ o CO	28	511
NO	30	494
CO ₂	44	408
SO ₂	64	338

2.8.8.3. Ley de Charles

Si la presión es constante, pero la temperatura aumenta y, por tanto, también la velocidad de las moléculas, aumentará el número de choques contra las paredes del recipiente y el volumen del mismo aumenta.

El gas se expande



2.8.8.4. Efusión y difusión moleculares, ley de Graham

Según la teoría cinético molecular la energía cinética media de cualquier grupo de moléculas es $[\frac{1}{2}mv^2(\text{rms})]$ y tiene un valor específico a una temperatura dada.

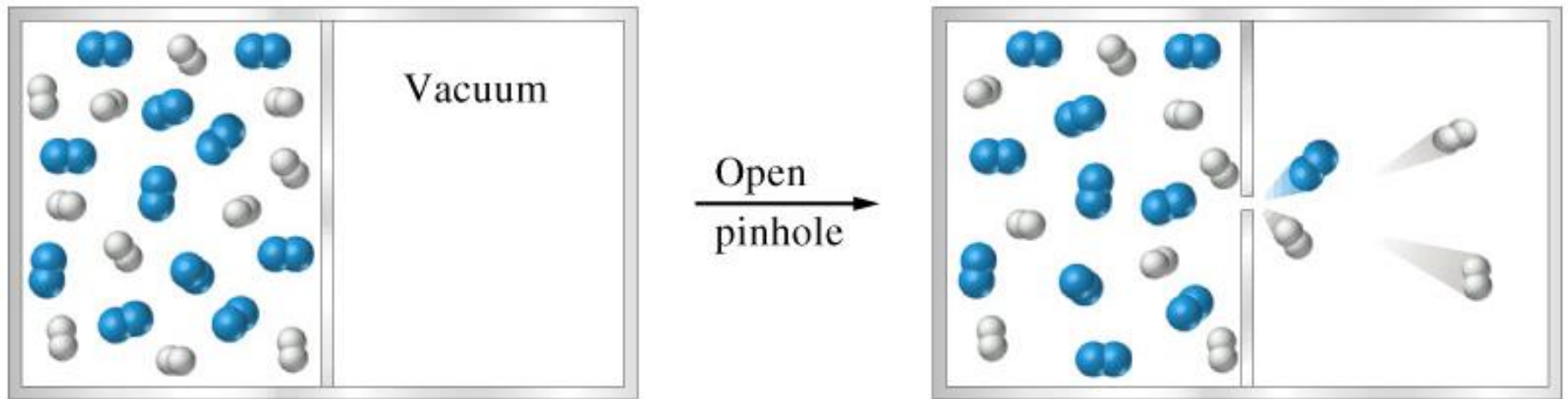
Así, un gas compuesto por partículas ligeras tiene la misma energía cinética media que uno constituido por partículas mucho más pesadas, siempre que los dos gases estén a la misma temperatura.

La masa, m de las partículas del gas más ligero es menor que la de las del gas más pesado. En consecuencia las partículas del gas más ligero deben tener mayor velocidad cuadrática media que las del más pesado.

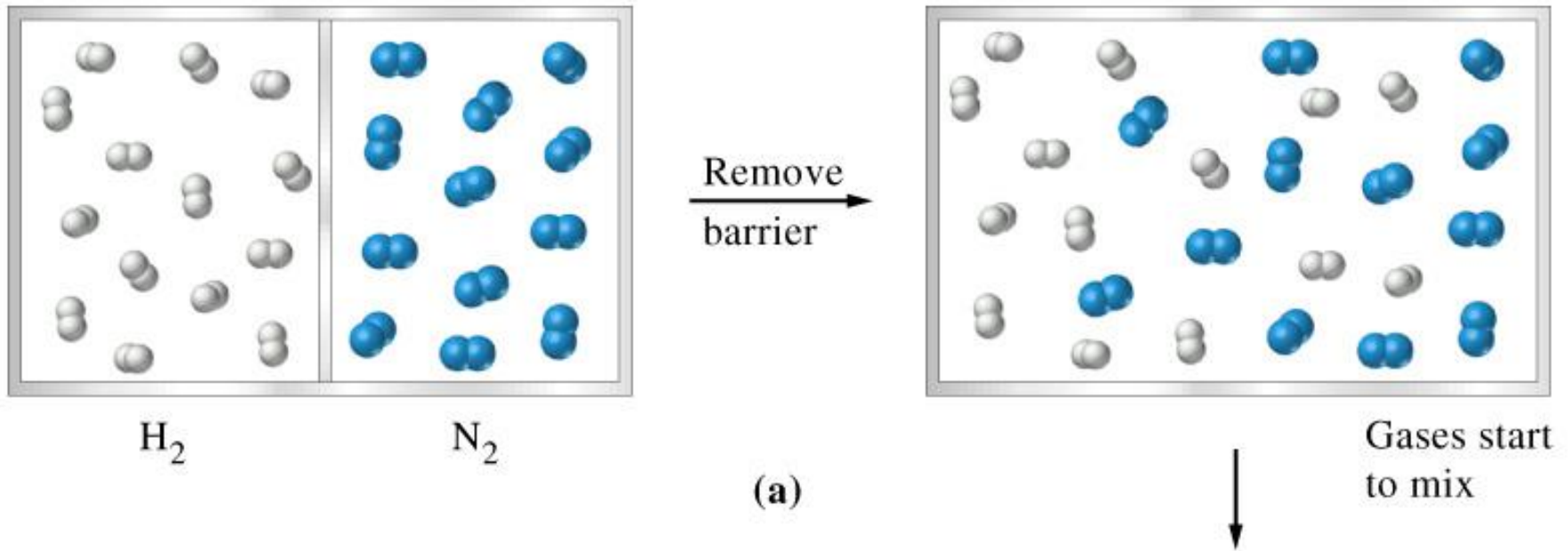
La velocidad cuadrática media de las partículas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molecular.

$$v(\text{rms}) = \sqrt{\frac{2E_c}{n \cdot \text{mmol}}} = \sqrt{\frac{3RT}{\text{mmol}}} \quad v(\text{rms}) \propto \frac{1}{\sqrt{\text{mmol}}}$$

La dependencia de las velocidades moleculares respecto de la masa molar tienen consecuencias en los fenómenos de efusión o escape de las moléculas de un gas a través de un agujero hacia un espacio en que el se ha hecho vacío.



Y en los procesos de difusión o dispersión de una sustancia dentro de un espacio que ocupa una segunda sustancia.



La comparación entre las velocidades de difusión de dos gases puede expresarse

$$\frac{v(\text{rms})_1}{v(\text{rms})_2} = \sqrt{\frac{mmol_2}{mmol_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

Esta ecuación expresa la relación de velocidades de difusión de dos gases a la misma presión y temperatura en razón inversa de la raíz cuadrada de sus masas molares o de sus densidades.

La difusión es mas rápida para moléculas mas ligeras.

- La velocidad de escape (efusión) de un gas a través de un poro muy pequeño de su envase es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular.
- El látex es un material poroso. Los globos de látex rellenos de helio se deshinchán más rápido que los rellenos con aire.
- Un gas ligero efundirá mas rápido que un gas pesado.

2.9. Gases reales. Desviaciones respecto al gas ideal

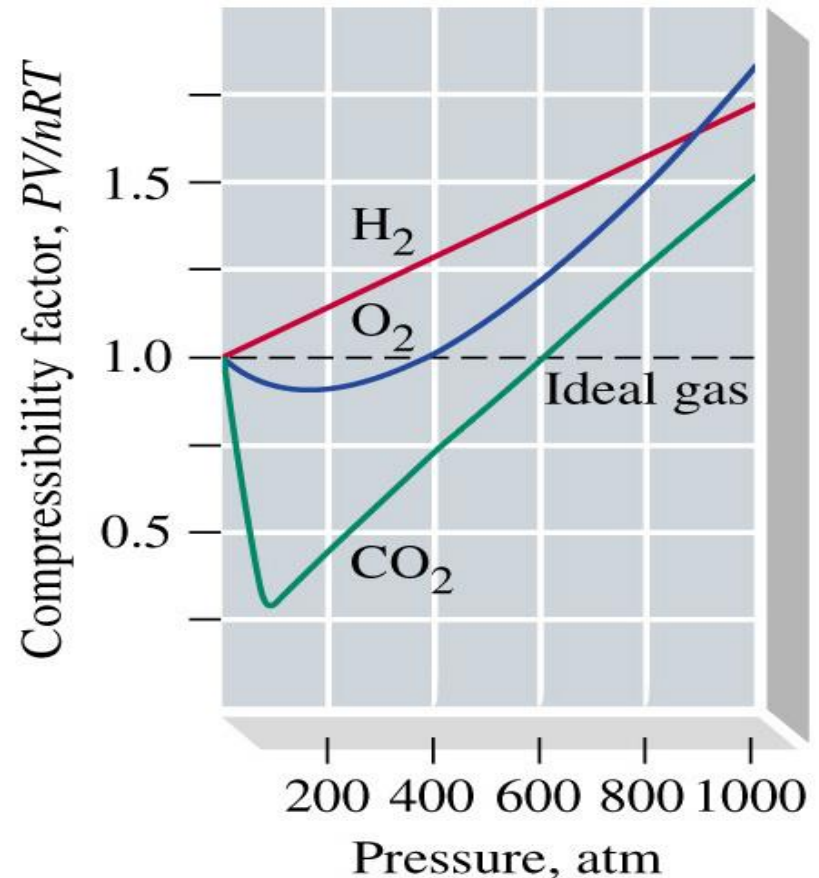
Aunque la ecuación del gas ideal es una descripción muy útil de los gases todos los gases reales desobedecen esta relación en cierta medida, el grado en que un gas real se aparta del comportamiento ideal puede observarse en la ecuación:

$$\frac{PV}{RT} = n$$

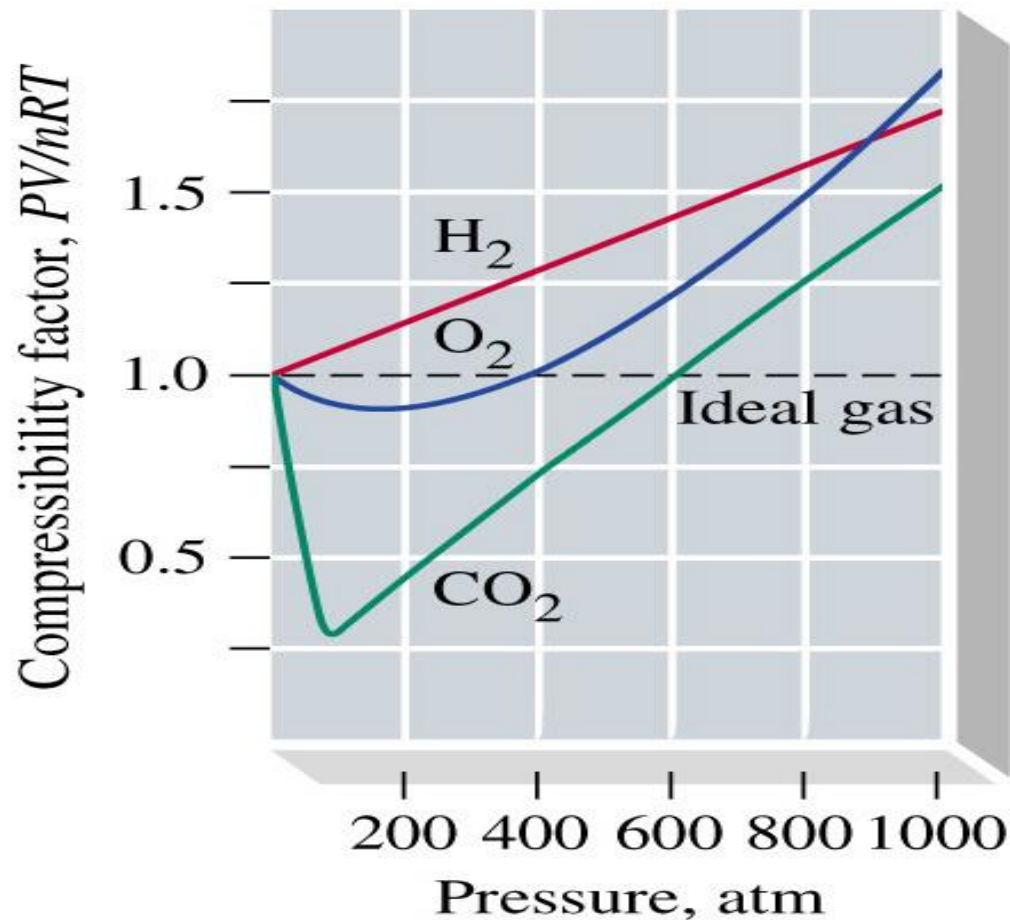
Por una muestra de gas de 1.0 moles.

$$n = 1.0$$

se puede trazar PV/RT para varios gases como función de la presión P .



- ❑ La desviación de comportamiento ideal es grande a altas presiones.
- ❑ La desviación varía para diferentes gases
- ❑ A presiones bajas (menos de 10 atm.) la desviación de comportamiento ideal es normalmente pequeña y se puede usar la ley de los gases ideales para predecir con poco error el comportamiento del gas.



La desviación de comportamiento ideal también es una función de la temperatura.

A aumentar la temperatura la desviación de ideal disminuye.

A bajar la temperatura, la desviación aumenta hasta un valor máximo, cuando la temperatura se acerca al valor en que el gas se convierte en líquido.

Dos de las características de los gases ideales incluyen:

Las moléculas del gas no ocupan un volumen apreciable

Las moléculas del gas no tienen atracción ni repulsión entre ellas

Sin embargo las moléculas reales tienen un volumen finito y hay atracción entre moléculas.

A presiones altas y volúmenes pequeños, las distancias intermoleculares pueden ser muy cortas y las fuerzas de atracción entre moléculas serán muy significativas.

Moléculas vecinales ejercen una fuerza atractiva, que minimizará las interacciones de las moléculas con las paredes del envase. Entonces la presión será inferior a la ideal.

A temperaturas altas, la energía cinética puede vencer las fuerzas de atracción y el gas tiene un comportamiento cercano a lo ideal.

2.9.1. Ecuación de Van der Waals

La ecuación de los gases ideal tiene poca utilidad a presiones altas.

Johannes Van der Waals (1837-1923) desarrolló una ecuación para predecir el comportamiento de gases reales.

Modificó la ley de los gases ideales para tener en cuenta:

El volumen finito de las moléculas de gas

Las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Las constantes **a** y **b** de la ecuación de van der Waals son diferentes para distintas gases

En general aumentan con un incremento de masa de la molécula y con un aumento de la complejidad de la molécula de gas (numero de átomos)

Sustancia	a ($L^2 \text{ atm/mol}^2$)	b (L/mol)
He	0.0341	0.0237
H ₂	0.244	0.0266
O ₂	1.36	0.0318
H ₂ O	5.46	0.0305
CCl ₄	20.4	0.1383