

Fuerzas intermoleculares y líquidos y sólidos



Una persona arroja agua a ebullición al aire a -51°C .

Sumario

- 11.1 Teoría cinética molecular de líquidos y sólidos
- 11.2 Fuerzas intermoleculares
- 11.3 Propiedades de los líquidos
- 11.4 Estructura cristalina
- 11.5 Difracción de rayos X de estructuras cristalinas
- 11.6 Tipos de cristales
- 11.7 Sólidos amorfos
- 11.8 Cambios de fase
- 11.9 Diagramas de fases

Avance del capítulo

- Comenzaremos este capítulo con la aplicación de la teoría cinética molecular a los líquidos y los sólidos, y se compararán sus propiedades con las de los gases. (11.1)
- Luego examinaremos los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares, a saber, entre moléculas y entre iones y moléculas. También estudiaremos un tipo especial de interacción intermolecular denominada “enlace de hidrógeno” que involucra al hidrógeno y elementos electronegativos como nitrógeno, oxígeno y flúor. (11.2)
- Observaremos que dos propiedades importantes de los líquidos, tensión superficial y viscosidad, se pueden entender en términos del concepto de las “fuerzas intermoleculares”. (11.3)
- Después estudiaremos el mundo de los sólidos y aprenderemos acerca de la naturaleza de los cristales y los tipos de empaquetamiento de esferas para formar las diferentes celdas unitarias. (11.4)
- Entenderemos que la mejor forma de determinar las dimensiones de una estructura cristalina es mediante la difracción de rayos X, la cual está basada en la dispersión de los rayos X mediante los átomos o moléculas de un cristal. (11.5)
- Los principales tipos de cristales son los iónicos, covalentes, moleculares y metálicos. El concepto de “fuerzas intermoleculares” ayudará a entender su estructura y propiedades físicas como la densidad, punto de fusión y conductividad eléctrica. (11.6)
- Aprenderemos que los sólidos también se presentan de manera amorfa, es decir, que carecen de una distribución ordenada tridimensional. Un ejemplo bien conocido de un sólido amorfo es el vidrio. (11.7)
- Después, estudiaremos los cambios de fase o transiciones entre gases, líquidos y sólidos. Veremos que el equilibrio dinámico entre el líquido y el vapor da origen a la presión de vapor al equilibrio. La energía requerida para la vaporización depende de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. También aprenderemos que toda sustancia tiene una temperatura crítica por encima de la cual su vapor no se licua. Después examinaremos las transiciones de líquido a sólido y de sólido a vapor. (11.8)
- Los diferentes tipos de transiciones de fase se resumen en un diagrama de fases, el cual nos ayudará a entender las condiciones en las cuales una fase es estable y los cambios en la presión o la temperatura necesarios para provocar una transición de fase. (11.9)

Aunque vivimos inmersos en la mezcla de gases que conforman la atmósfera de la Tierra estamos más familiarizados con el comportamiento de los líquidos y sólidos porque son más tangibles. A diario utilizamos agua y otros líquidos para beber, bañarnos, lavar y cocinar; también manipulamos materiales sólidos y los empleamos para sentarnos y vestirnos, entre otros usos.

El movimiento molecular está más restringido en los líquidos que en los gases; en los sólidos, los átomos y las moléculas están aún más empaquetados. De hecho en un sólido guardan posiciones bien definidas aunque pueden moverse un poco entre ellos. En este capítulo examinaremos la estructura de los líquidos y los sólidos, y algunas de las propiedades fundamentales de estos dos estados de la materia. También estudiaremos la naturaleza de las transiciones entre gases, líquidos y sólidos.

11.1 Teoría cinética molecular de líquidos y sólidos

En el capítulo 5 utilizamos la teoría cinética molecular para explicar el comportamiento de los gases en función del movimiento constante y aleatorio de sus moléculas. Las distancias entre las moléculas gaseosas son tan grandes (comparadas con su tamaño) que, a las temperaturas y presiones ordinarias (es decir, 25°C y 1 atm), no hay una interacción apreciable entre ellas. Debido a que en los gases hay mucho espacio vacío, es decir, espacio no ocupado por moléculas, los gases se comprimen con facilidad. Las fuerzas débiles que operan entre las moléculas de los gases también les permiten expandirse y llenar el volumen del recipiente que los contiene. Asimismo, el enorme espacio vacío entre los gases explica su baja densidad en condiciones normales.

Los líquidos y los sólidos son un caso distinto. La diferencia principal entre los estados condensados (líquidos y sólidos) y el estado gaseoso estriba en la distancia entre las moléculas. En los líquidos, las moléculas están tan juntas que hay muy poco espacio vacío, por ello son más difíciles de comprimir y, en condiciones normales, son mucho más densos que los gases. Las moléculas de los líquidos se mantienen juntas por uno o más tipos de fuerzas de atracción, las cuales estudiaremos en la siguiente sección. En este caso, las moléculas no escapan a las fuerzas de atracción y por ello los líquidos también tienen un volumen definido. Sin embargo, como las moléculas se mueven con libertad, un líquido puede fluir, derramarse y adoptar la forma del recipiente que lo contiene.

En un sólido, las moléculas ocupan una posición rígida y prácticamente no tienen libertad para moverse. Muchos sólidos tienen como característica un ordenamiento de largo alcance, es decir, sus moléculas están distribuidas en una configuración regular tridimensional. En un sólido hay aún menos espacio vacío que en un líquido. Por ello, los sólidos son casi incompresibles, y su forma y volumen están bien definidos. Con algunas excepciones (como la del agua, que es la más importante), la densidad de la forma sólida es mayor que la de la forma líquida para una sustancia dada. En una sustancia suelen coexistir los dos estados. El ejemplo más común es el de un cubo de hielo (sólido) flotando en un vaso de agua (líquido). Los químicos se refieren a las fases como los distintos estados de una sustancia presentes en un sistema. Una *fase* es una parte homogénea de un sistema, y aunque está en contacto con otras partes del mismo, está separada de esas partes por un límite bien definido. Así, el vaso de agua con hielo contiene tanto la

Tabla 11.1 Propiedades características de los gases, líquidos y sólidos

Estado de la materia	Volumen/Forma	Densidad	Compresibilidad	Movimiento de moléculas
Gas	Adopta el volumen y la forma de su contenedor	Baja	Muy compresible	Movimiento muy libre
Líquido	Tiene un volumen definido pero adopta la forma de su contenedor	Alta	Sólo ligeramente compresible	Se deslizan entre sí libremente
Sólido	Tiene un volumen y forma definidos	Alta	Virtualmente incompresible	Vibran en torno a posiciones fijas

fase sólida como la fase líquida del agua. En este capítulo aplicaremos el término “fase” a los cambios de estado de una sustancia, así como a los sistemas que contengan más de una fase de una sustancia. En la tabla 11.1 se registran algunas propiedades características de las tres fases de la materia.

11.2 Fuerzas intermoleculares

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

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

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

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

Fuerzas dipolo-dipolo

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

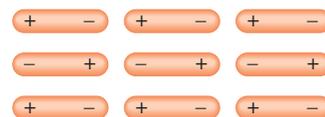


Figura 11.1 Las moléculas que tienen un momento dipolar permanente tienden a alinearse con las polaridades opuestas en la fase sólida para lograr la atracción máxima interactiva.

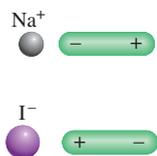


Figura 11.2 Dos tipos de interacción ion-dipolo.

Fuerzas ion-dipolo

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

La hidratación, analizada en la sección 4.1, es un ejemplo de interacción ion-dipolo. El calor de hidratación (vea la página 262) es el resultado de la interacción favorable entre los cationes y los aniones de un compuesto iónico con el agua. La figura 11.3 muestra la interacción ion-dipolo entre los iones Na^+ y Mg^{2+} con una molécula de agua, la cual tiene un gran momento dipolar (1.87 D). Como el ion Mg^{2+} tiene una carga más alta y un radio iónico más pequeño (78 pm) en relación con el ion Na^+ (98 pm), su interacción con las moléculas de agua es más fuerte. (En realidad cada ion en disolución está rodeado por varias moléculas de agua.) En consecuencia, los calores de hidratación para los iones Na^+ y Mg^{2+} son -405 kJ/mol y $-1\,926 \text{ kJ/mol}$, respectivamente.¹ Existen diferencias semejantes para los aniones con cargas y tamaños distintos.

Fuerzas de dispersión

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

¹ No es posible medir de manera directa el calor de hidratación de los iones individuales, pero se pueden realizar estimaciones confiables.

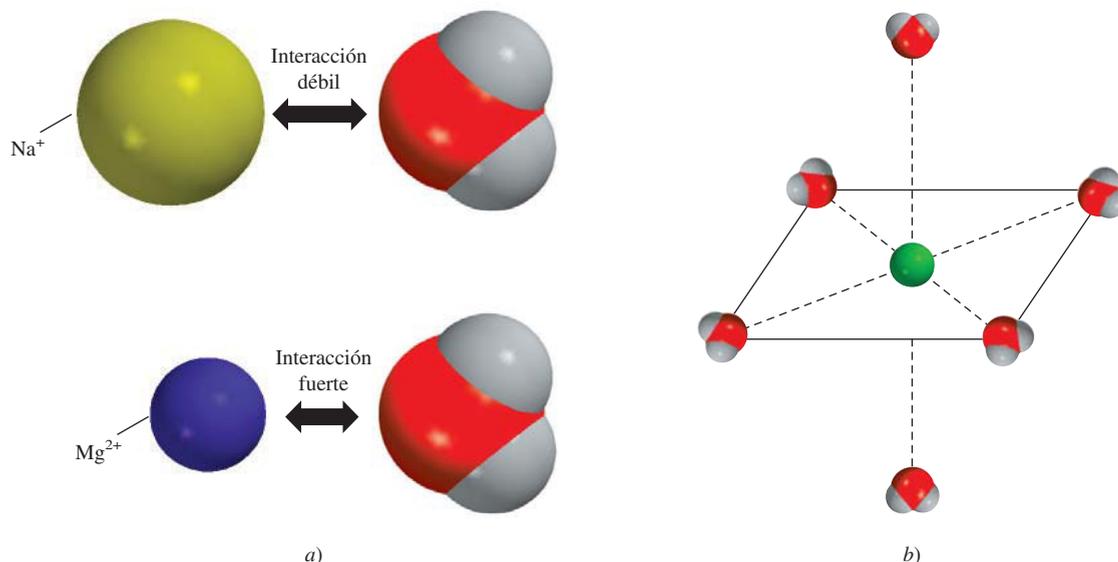


Figura 11.3 a) Interacción de una molécula de agua con un ion Na^+ y con un ion Mg^{2+} . b) En disolución acuosa, los iones metálicos por lo general están rodeados por seis moléculas de agua en una distribución octaédrica.

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

El carácter polarizable de los gases que contienen átomos o moléculas no polares (por ejemplo, He y N₂) les permite condensarse. En un átomo de helio los electrones se mueven a cierta distancia del núcleo. En un instante cualquiera los átomos pueden tener un momento dipolar generado por las posiciones específicas de los electrones. Este momento dipolar se denomina *dipolo instantáneo* porque dura sólo una pequeña fracción de segundo. En otro instante, los electrones cambian de posición y el átomo tiene un nuevo dipolo instantáneo, y así sucesivamente. Sin embargo, en un tiempo promedio (el tiempo que toma medir un momento dipolar) el átomo no tiene momento dipolar porque los dipolos instantáneos se cancelan entre sí. En un conjunto de átomos de He, es posible que el dipolo instantáneo de un solo átomo induzca un dipolo en cada uno de sus átomos vecinos (figura 11.5). En el siguiente instante, un dipolo instantáneo distinto puede crear dipolos temporales en los átomos de He que lo rodean. El punto importante es que este tipo de interacción produce **fuerzas de dispersión**, es decir, *fuerzas de atracción que se generan a partir de los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas*. A temperaturas muy bajas (y a velocidades atómicas reducidas), las fuerzas de dispersión son lo bastante fuertes para mantener unidos los átomos de He y hacer que el gas se condense. Esto también explica la atracción entre moléculas no polares.

En 1930, Fritz London² ofreció una interpretación de los dipolos temporales desde el punto de vista de la mecánica cuántica. London demostró que la magnitud de esta fuerza de atracción es directamente proporcional al grado de polarización del átomo o molécula. Como se esperaba, las fuerzas de dispersión pueden ser muy débiles. Esto es válido para el helio, que tiene un punto de ebullición de sólo 4.2 K o -269°C . (Observe que el helio tiene sólo dos electrones fuertemente unidos en el orbital 1s. En consecuencia, el átomo de helio es poco polarizable.)

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

² Fritz London (1900-1954). Físico alemán. London fue un físico teórico cuyo principal trabajo se basó en la superconductividad en helio líquido.

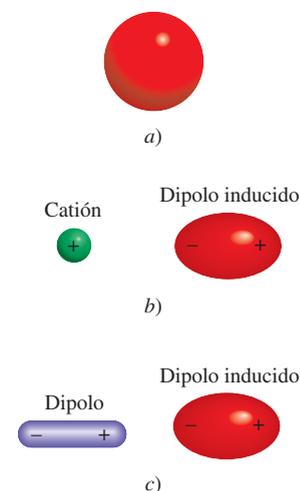


Figura 11.4 a) Distribución esférica de la carga en un átomo de helio. b) Distorsión ocasionada por el acercamiento de un catión. c) Distorsión ocasionada por el acercamiento de un dipolo.

Por simplicidad utilizamos el término "fuerzas intermoleculares", tanto para átomos como para moléculas.

Tabla 11.2

Puntos de fusión de compuestos no polares semejantes

Compuesto	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
CH ₄	-182.5
CF ₄	-150.0
CCl ₄	-23.0
CBr ₄	90.0
CI ₄	171.0

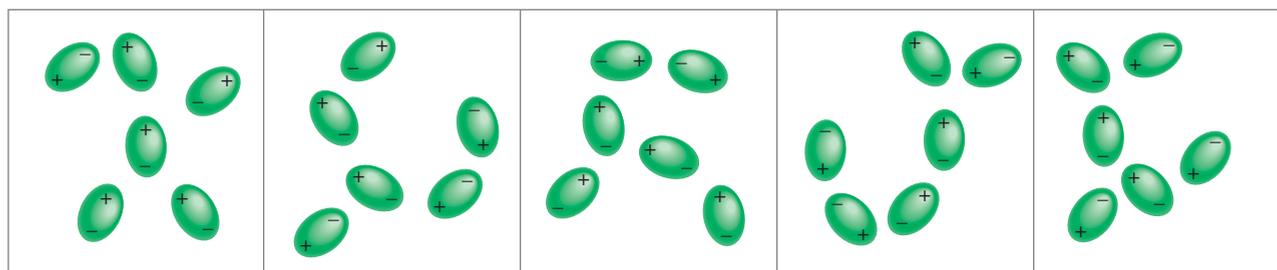


Figura 11.5 Interacción entre dipolos inducidos. Estos patrones existen tan sólo momentáneamente; al instante siguiente se distribuyen de otra forma. Este tipo de interacción es responsable de la condensación de los gases no polares.

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

El ejemplo 11.1 muestra que si se conocen los tipos de especies presentes, es fácil determinar qué tipo de fuerzas intermoleculares existen entre ellas.

Ejemplo 11.1

¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares existen entre los siguientes pares: a) HBr y H_2S , b) Cl_2 y CBr_4 , c) I_2 y NO_3^- , casos señalados y d) NH_3 y C_6H_6 ?

Estrategia Clasifique las especies en tres categorías: iónica, polar (que posee un momento dipolar) y no polar. Recuerde que existen fuerzas de dispersión entre *todas* las especies.

Solución a) Tanto el HBr como el H_2S son moléculas polares

Por lo tanto, las fuerzas intermoleculares presentes son fuerzas dipolo-dipolo, así como fuerzas de dispersión.

b) Tanto el Cl_2 como el CBr_4 son moléculas no polares, de manera que entre ellas sólo existen fuerzas de dispersión.

c) El I_2 es una molécula diatómica homonuclear y, por lo tanto, es no polar, así que las fuerzas entre ella y el ion NO_3^- son fuerzas del tipo ion-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

d) El NH_3 es polar y el C_6H_6 es no polar. Entre estas especies se establecen fuerzas del tipo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

Ejercicio de práctica Señale el (los) tipo(s) de fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: a) LiF , b) CH_4 y c) SO_2 .

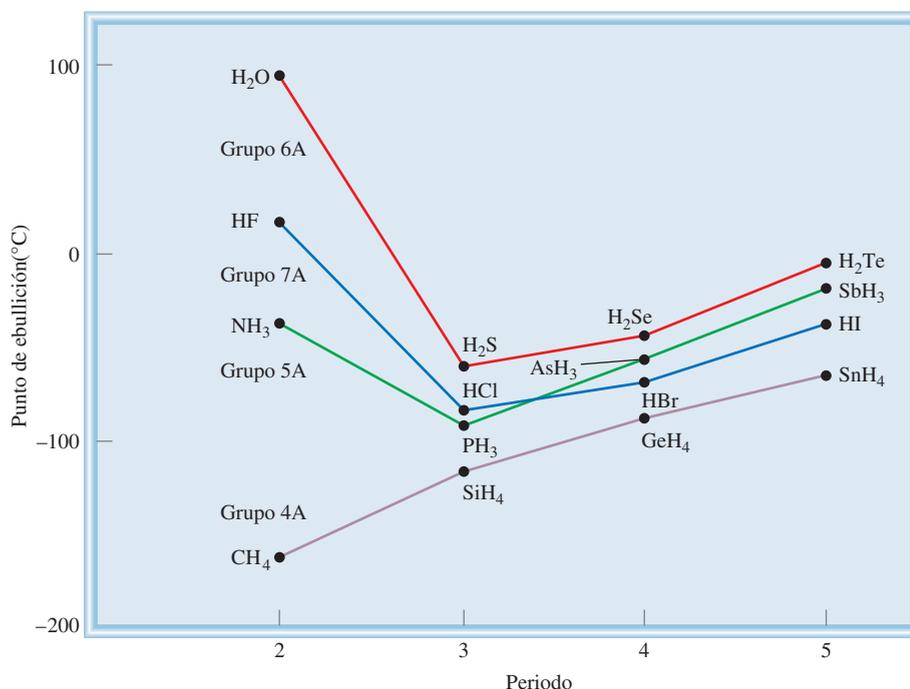
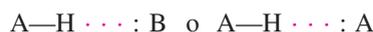


Figura 11.6 Puntos de ebullición de los compuestos con hidrógeno de los elementos de los grupos 4A, 5A, 6A y 7A. A pesar de que normalmente esperamos que el punto de ebullición se incremente a medida que se desciende en un grupo, podemos observar que tres compuestos (NH₃, H₂O y HF) se comportan de manera diferente. Esta anomalía se puede explicar en términos del enlace de hidrógeno intermolecular.

El enlace de hidrógeno

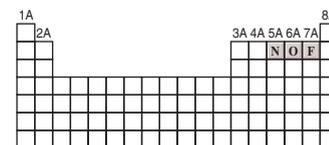
Normalmente, los puntos de ebullición de una serie de compuestos similares que contienen elementos del mismo grupo periódico se incrementan con la masa molar. Este incremento en el punto de ebullición se debe al aumento en las fuerzas de dispersión de moléculas con más electrones. Los compuestos con hidrógeno de los elementos del grupo 4A siguen esta tendencia, como se puede apreciar en la figura 11.6. El compuesto más ligero, CH₄, tiene el punto de ebullición más bajo, y el compuesto más pesado, SnH₄, tiene el punto de ebullición más alto. No obstante, los compuestos con hidrógeno de los elementos de los grupos 5A, 6A y 7A no siguen esta tendencia. En cada una de estas series, el compuesto más ligero (NH₃, H₂O y HF) tiene el punto de ebullición más alto, lo contrario a lo esperado considerando la masa molar. Esta observación debe implicar que existen atracciones intermoleculares más fuertes en el NH₃, H₂O y HF, en comparación con otras moléculas de los mismos grupos. De hecho, este tipo particularmente fuerte de atracción intermolecular se denomina **enlace de hidrógeno**, el cual es *un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N—H, O—H o F—H, y un átomo electronegativo de O, N o F*. Esta interacción se escribe como



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

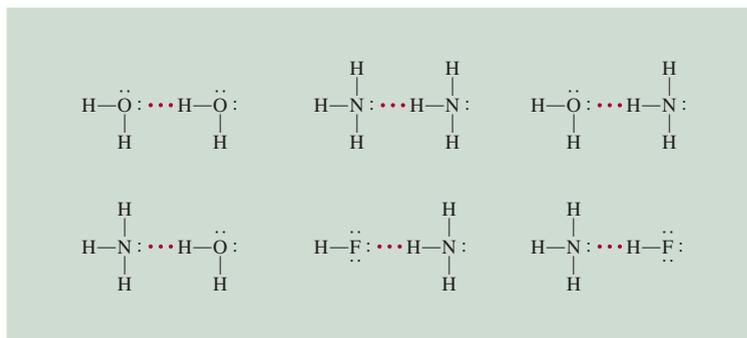
La energía promedio de un enlace de hidrógeno es demasiado grande para una interacción dipolo-dipolo (más de 40 kJ/mol). Por esta razón, los enlaces de hidrógeno tienen un fuerte efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos. La figura 11.7 muestra varios ejemplos de enlaces de hidrógeno.

La fuerza de un enlace de hidrógeno es determinada por la interacción coulombica entre el par libre de electrones del átomo electronegativo y el núcleo de hidrógeno. Por

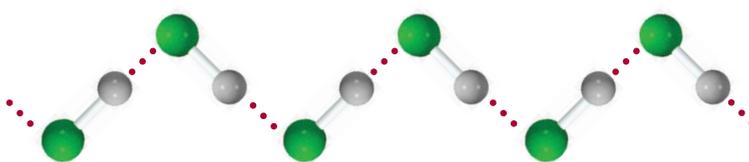


Los tres elementos más electronegativos que participan en enlaces de hidrógeno.

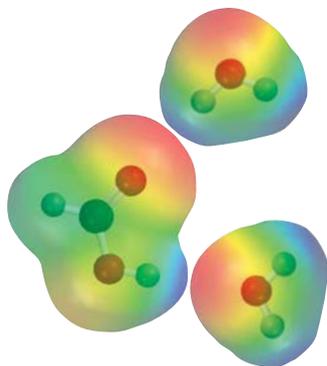
Figura 11.7 Enlaces de hidrógeno en el agua, amoníaco y fluoruro de hidrógeno. Las líneas sólidas representan los enlaces covalentes, las líneas punteadas representan los enlaces de hidrógeno.



ejemplo, el flúor es más electronegativo que el oxígeno, por lo que esperaríamos que los enlaces de hidrógeno en el HF líquido fueran más fuertes que en el H_2O . En la fase líquida las moléculas de HF forman cadenas en zigzag:



El HF tiene un punto de ebullición menor que el del agua porque cada molécula de H_2O toma parte en *cuatro* enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por lo tanto, las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas de H_2O son más fuertes que en el HF. En la sección 11.3 volveremos a analizar esta importante propiedad del agua. El ejemplo 11.2 muestra el tipo de especies capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua.



El HCOOH forma enlaces de hidrógeno con dos moléculas de H_2O .

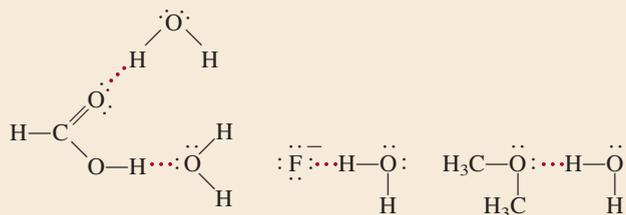
Problema similar: 11.12.

Ejemplo 11.2

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

Estrategia Una especie puede formar enlaces de hidrógeno con el agua si contiene uno de tres elementos electronegativos (F, O o N) o tiene un átomo de H enlazado a uno de esos tres elementos.

Solución No hay elementos electronegativos (F, O o N) en CH_4 o en Na^+ , por lo tanto, sólo las especies CH_3OCH_3 , F^- y HCOOH pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.



Verificación Observe que el HCOOH (ácido fórmico) puede formar enlaces de hidrógeno con el agua de dos maneras diferentes.

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

Revisión de conceptos

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

11.3 Propiedades de los líquidos

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

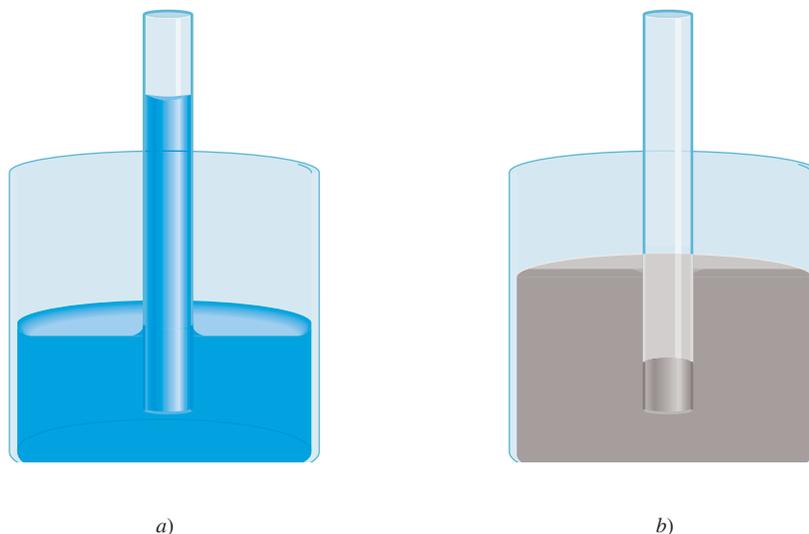
Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son atraídas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. Sin embargo, las moléculas de la superficie son atraídas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie (figura 11.8). En consecuencia, estas atracciones intermoleculares tienden a atraer esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las moléculas polares del agua y, digamos, las moléculas no polares de una cera para autos, la atracción es mínima o nula, por lo que las gotas de agua adoptan la forma de una pequeña cuenta esférica porque de esta manera se minimiza el área superficial de un líquido. La superficie cerosa de una manzana húmeda también produce el mismo efecto (figura 11.9).

La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido. La **tensión superficial** es la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área (por ejemplo, por 1 cm^2). Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes también poseen tensiones superficiales altas. Como consecuencia de los enlaces de hidrógeno, el agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la de la mayoría de los líquidos.

La *acción capilar* es otro ejemplo de tensión superficial. La figura 11.10a) muestra el agua que sube espontáneamente en un tubo capilar cuando una delgada película de agua se adhiere a las paredes del tubo de vidrio. La tensión superficial del agua hace que esta película se contraiga y obligue al agua a elevarse hacia la parte superior del tubo. La capilaridad es el resultado de dos tipos de fuerzas. Una de ellas es la **cohesión**, o *atracción intermolecular entre moléculas semejantes* (en este caso, las moléculas de agua); la otra fuerza, conocida como **adhesión**, es *una atracción entre moléculas distintas*, como las del agua y las del tubo de vidrio. Si la adhesión es más fuerte que la cohesión, como sucede en la figura 11.10a), el contenido del tubo será impulsado hacia arriba. Este proceso continúa hasta que la fuerza adhesiva se contrarresta por el peso del agua en el tubo. Sin embargo, esta acción no es universal entre los líquidos, como se muestra en la figura 11.10b) para el mercurio. En éste, la cohesión es mayor que la adhesión entre el mercurio y el vidrio, de manera que cuando un tubo capilar se sumerge en este líquido, lo que sucede es una depresión o disminución del nivel del mercurio, es decir, la altura del líquido en el tubo capilar está por debajo de la superficie del mercurio.

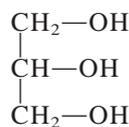
Figura 11.10 a) Cuando la adhesión es más fuerte que la cohesión, el líquido (por ejemplo, el agua) sube por el tubo capilar. b) Cuando la cohesión es mayor que la adhesión, como en el caso del mercurio, se observa una depresión del líquido en el tubo capilar. Observe que el menisco del tubo del agua es cóncavo, o redondeado hacia abajo, en tanto que el del tubo del mercurio es convexo, o redondeado hacia arriba.



Viscosidad

La expresión “lento como melaza en enero” proviene de otra propiedad física de los líquidos conocida como viscosidad. La **viscosidad** es una *medida de la resistencia de los líquidos a fluir*. Cuanto más viscoso es un líquido, más lento es su flujo. La viscosidad de un líquido suele disminuir con el aumento de la temperatura; por esta razón la melaza caliente fluye más rápido que cuando está fría.

Los líquidos con fuerzas intermoleculares fuertes son más viscosos que los que tienen fuerzas intermoleculares débiles (tabla 11.3). El agua tiene mayor viscosidad que muchos otros líquidos por su capacidad para formar enlaces de hidrógeno. Cabe hacer notar que la viscosidad del glicerol es mucho mayor que la de otros líquidos que se muestran en la tabla 11.3. El glicerol tiene la siguiente estructura



Como el agua, el glicerol también es capaz de formar enlaces de hidrógeno. Cada molécula de glicerol tiene tres grupos —OH que pueden participar en enlaces de hidrógeno

El glicerol es un líquido claro, inodoro y con la consistencia de un jarabe que se utiliza para fabricar explosivos, tintas y lubricantes.

Tabla 11.3 Viscosidad de algunos líquidos comunes a 20°C

Líquido	Viscosidad (N s/m ²)*
Acetona (C ₃ H ₆ O)	3.16 × 10 ⁻⁴
Benceno (C ₆ H ₆)	6.25 × 10 ⁻⁴
Sangre	4 × 10 ⁻³
Tetracloruro de carbono (CCl ₄)	9.69 × 10 ⁻⁴
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	2.33 × 10 ⁻⁴
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	1.20 × 10 ⁻³
Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	1.49
Mercurio (Hg)	1.55 × 10 ⁻³
Agua (H ₂ O)	1.01 × 10 ⁻³

* Las unidades del SI de la viscosidad son newton-segundo por metro cuadrado.

con otras moléculas de glicerol. Además, debido a su forma, las moléculas tienden más a entrelazarse que a deslizarse, como lo hacen las moléculas de líquidos menos viscosos. Estas interacciones contribuyen a su elevada viscosidad.

Revisión de conceptos

¿Por qué se aconseja a los automovilistas a que usen aceites más viscosos para sus máquinas en el verano y menos viscosos en el invierno?

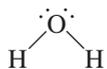
Estructura y propiedades del agua

El agua es una sustancia tan común en la Tierra que casi siempre se menosprecia su naturaleza única. El agua participa en todos los procesos vitales. Es un magnífico disolvente para muchos compuestos iónicos, así como para otras sustancias que son capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua.

Como se aprecia en la tabla 6.2, el agua tiene un calor específico elevado. La razón de ello es que para elevar la temperatura del agua (es decir, para aumentar la energía cinética promedio de sus moléculas), primero se deben romper muchos enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por ello, absorbe una gran cantidad de calor mientras que su temperatura sólo aumenta ligeramente. Lo opuesto también es cierto: el agua puede proporcionar mucho calor con sólo una ligera disminución de su temperatura. Por esta razón, las enormes cantidades de agua que se encuentran en nuestros lagos y océanos moderan de manera eficaz el clima de las zonas circundantes al absorber calor en el verano y proporcionar calor en invierno, únicamente mediante pequeños cambios en su temperatura.

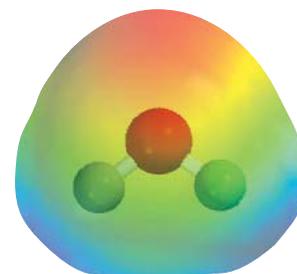
La propiedad más sobresaliente del agua es que su forma sólida es menos densa que su forma líquida: el hielo flota en la superficie del agua líquida. Casi todas las demás sustancias tienen mayor densidad en el estado sólido que en el estado líquido (figura 11.11).

Para comprender por qué el agua es distinta, debemos examinar la estructura electrónica de la molécula de H_2O . Como vimos en el capítulo 9, en el átomo de oxígeno hay dos pares de electrones no enlazantes, o dos pares sin compartir:



Aunque muchos compuestos pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, lo que hace diferente al H_2O de otras moléculas polares, como NH_3 y HF , es que cada átomo de oxígeno forma *dos* enlaces de hidrógeno, el mismo número de pares libres de electrones que posee este átomo. Así, las moléculas de agua se enlazan en una extensa red tridimensional donde cada átomo de oxígeno forma casi un tetraedro con cuatro átomos de hidró-

Si el agua no tuviera la capacidad de formar enlaces de hidrógeno, sería un gas a temperatura ambiente.



Mapa del potencial electrostático del agua.



Figura 11.11 Izquierda: los cubos de hielo flotan sobre el agua. Derecha: el benceno sólido se hunde en el fondo del benceno líquido.

Figura 11.12 Estructura tridimensional del hielo. Cada átomo de O está enlazado a cuatro átomos de H. Los enlaces covalentes se muestran mediante las líneas sólidas pequeñas y los enlaces de hidrógeno más débiles por medio de las líneas largas punteadas, entre el O y el H. El espacio vacío en la estructura explica la baja densidad del hielo.

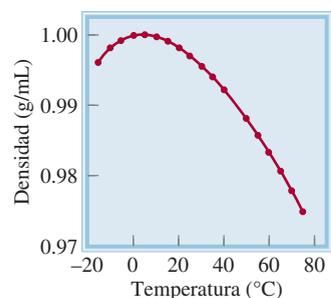
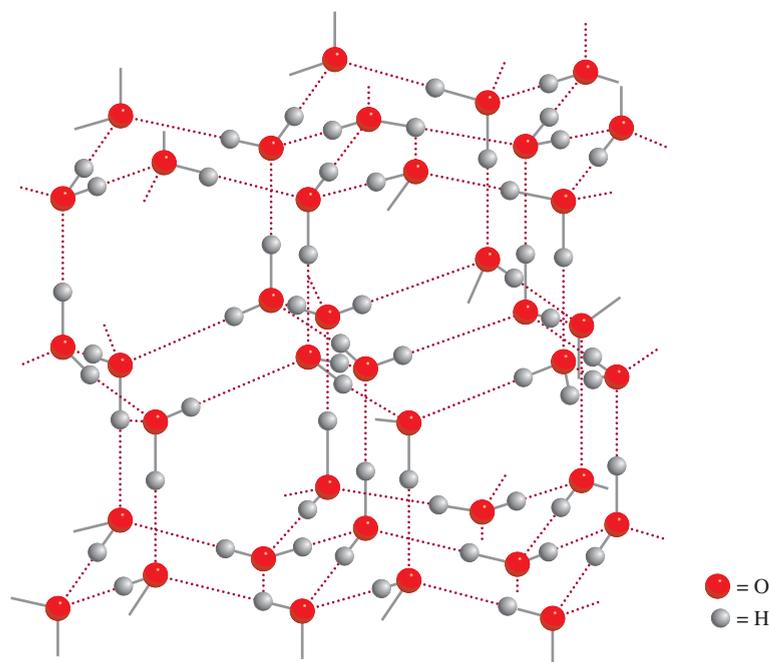


Figura 11.13 Diagrama de densidad contra temperatura para el agua líquida. La densidad máxima del agua se alcanza a 4°C. La densidad del hielo a 0°C es aproximadamente de 0.92 g/cm³.

geno, dos unidos por enlaces covalentes y dos por enlaces de hidrógeno. Esta igualdad en el número de átomos de hidrógeno y de pares libres no es típica del NH₃ ni del HF o, para ser más precisos, de ninguna otra molécula que sea capaz de formar enlaces de hidrógeno. Por consiguiente, estas moléculas forman anillos o cadenas, pero no estructuras tridimensionales.

La estructura tridimensional tan ordenada del hielo (figura 11.12) evita que las moléculas se acerquen demasiado entre ellas. Sin embargo, veamos lo que sucede cuando el hielo se funde. En el punto de fusión, varias moléculas de agua tienen suficiente energía cinética para liberarse de los enlaces de hidrógeno intermoleculares. Estas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional, las cuales se rompen en pequeños conglomerados o *clusters*. Como resultado, hay más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en el hielo. Puesto que densidad = masa/volumen, la densidad del agua resulta ser mayor que la del hielo. Con un mayor calentamiento, más moléculas de agua se liberan de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, de modo que la densidad del agua tiende a aumentar con el incremento de la temperatura justo por arriba del punto de fusión. Por supuesto que, al mismo tiempo, el agua se expande al ser calentada y, por consiguiente, su densidad disminuye. Estos dos procesos, el atrapamiento de moléculas de agua libres en cavidades y la expansión térmica, actúan en sentido opuesto. De 0°C a 4°C predomina el atrapamiento y el agua se vuelve progresivamente más densa. Sin embargo, por arriba de 4°C predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye con el aumento de la temperatura (figura 11.13).

11.4 Estructura cristalina

Los sólidos se dividen en dos categorías: cristalinos y amorfos. El hielo es un **sólido cristalino** que posee un ordenamiento estricto y regular, es decir, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas. Gracias a la distribución de estas partículas en el sólido cristalino, las fuerzas netas de atracción intermolecular son máximas. Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de van der Waals, de enlaces de hidrógeno o una combinación de todas ellas. Un **sólido amorfo**, como el vidrio, carece de un ordenamiento bien definido y de un orden molecular repetido. Estos sólidos los estudiaremos en la sección 11.7. En esta sección estudiaremos la estructura de los sólidos cristalinos.

¿Por qué los lagos se congelan desde la superficie hacia el fondo?

El hecho de que el hielo sea menos denso que el agua tiene una profunda implicación ecológica. Considere como ejemplo los cambios de temperatura en el agua dulce de un lago en un clima frío. A medida que la temperatura del agua cercana a la superficie desciende, su densidad aumenta. El agua más fría entonces se hunde hacia el fondo mientras que el agua más tibia, que es menos densa, sube a la superficie. Este movimiento normal de convección continúa hasta que la temperatura en toda el agua alcanza 4°C . Por debajo de esta temperatura, la densidad del agua comienza a descender con la disminución de la temperatura (vea la figura 11.13), de manera que ya no se va hacia el fondo. Con mayor enfriamiento, el agua de la superficie comienza a congelarse. La capa de hielo formada no se hunde debido a que es menos densa que el agua líquida; incluso actúa como aislante térmico para el agua que se encuentra por debajo de ella. Si el hielo fuera más pesado, se hundiría hasta el fondo del lago y finalmente el agua se congelaría en forma ascendente. La mayoría de los organismos que habitan en el agua no sobrevivirían y se congelarían. Por fortuna, el agua de los lagos no se congela desde el fondo hacia la superficie. Esta propiedad peculiar del agua hace posible la pesca deportiva en hielo.



Pesca en hielo. La capa de hielo que se forma en la superficie del lago aísla el agua que está por debajo y mantiene la temperatura lo suficientemente alta para preservar la vida acuática.

Una **celda unitaria** es la *unidad estructural básica que se repite en un sólido cristalino*. La figura 11.14 muestra una celda unitaria y su extensión en tres dimensiones. Cada esfera representa un átomo, ion o molécula y se denomina *punto reticular*. En muchos cristales este punto en realidad no contiene tal partícula; en su lugar, puede haber varios átomos, iones o moléculas distribuidos en forma idéntica alrededor de cada punto reticular. Sin embargo, para simplificar se supone que cada punto reticular está ocupado por un solo átomo. Éste es el caso para la mayoría de los metales. Cada sólido cristalino se representa con uno de los siete tipos de celdas unitarias que se muestran en la figura 11.15. La geometría de la celda unitaria cúbica es particularmente simple porque todos los lados y ángulos son iguales. Cualquiera de las celdas unitarias, al reproducirlas en el espacio tridimensional, forman una estructura reticular característica de un sólido cristalino.

▶▶▶ Animación
Celdas unitarias cúbicas y sus
origenes

Empaquetamiento de esferas

Los requerimientos geométricos generales para que se forme un cristal se entienden si se analizan las distintas formas en que se pueden empaquetar varias esferas idénticas (por ejemplo, las pelotas de *ping-pong*) para formar una estructura tridimensional ordenada. La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria final.

▶▶▶ Animación
Empaquetamiento de esferas

Figura 11.14 a) Una celda unitaria y b) su extensión en tres dimensiones. Las esferas negras representan átomos o moléculas.

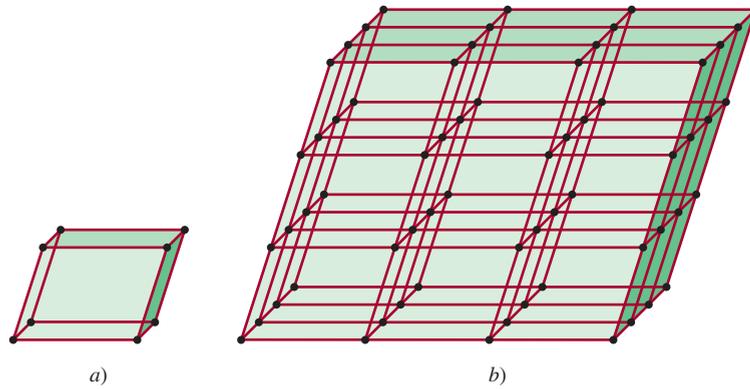
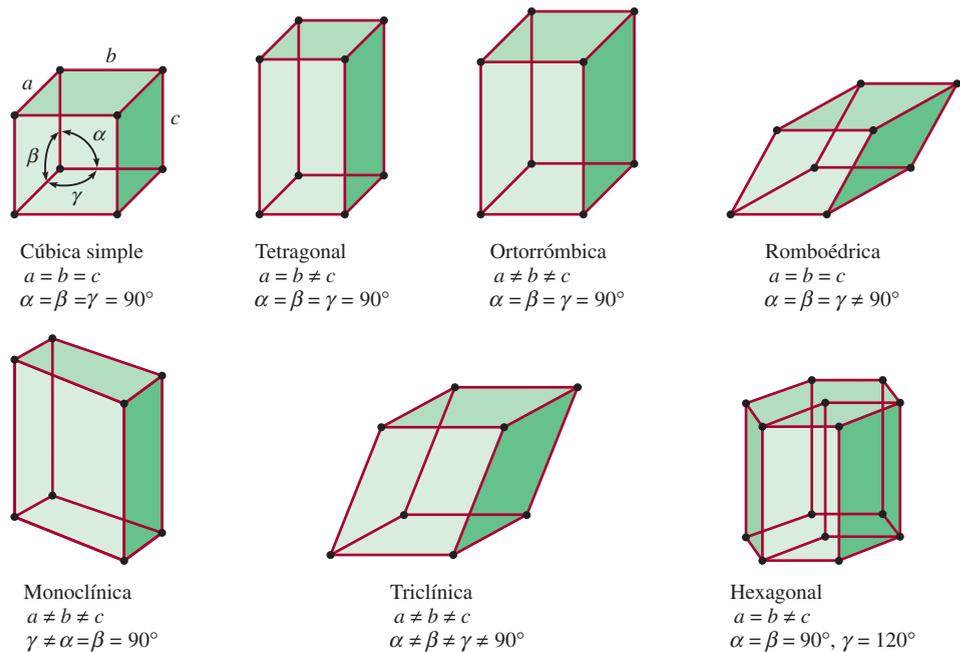
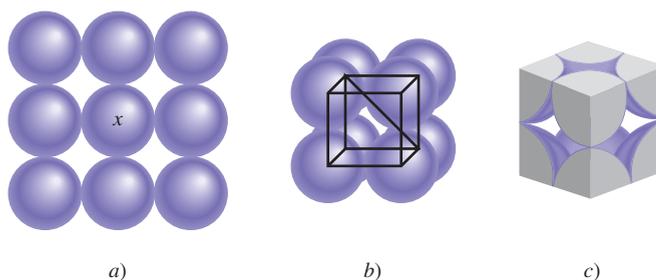


Figura 11.15 Los siete tipos de celdas unitarias. El ángulo α está definido por las aristas b y c , el ángulo β mediante las aristas a y c , y el ángulo γ mediante las aristas a y b .



En el caso más simple, una capa de esferas se puede distribuir como lo muestra la figura 11.16a). La estructura tridimensional se genera al colocar una capa encima y otra debajo de esta capa, de tal manera que las esferas de una capa cubren totalmente las esferas de la capa inferior. Este procedimiento se repite para generar muchas capas como las de un cristal. Examine la esfera marcada con una "x", y verá que ésta se encuentra en contacto con otras cuatro esferas en su misma capa, con una esfera de la capa superior y con una esfera de la capa inferior. Se dice que cada esfera con este arreglo tiene un *número*

Figura 11.16 Distribución de esferas idénticas en una celda cúbica simple. a) Vista superior de una capa de esferas. b) Definición de una celda cúbica simple. c) Debido a que cada esfera está compartida por ocho celdas unitarias y cada cubo tiene ocho vértices, existe el equivalente de una esfera completa en el interior de una celda unitaria cúbica simple.



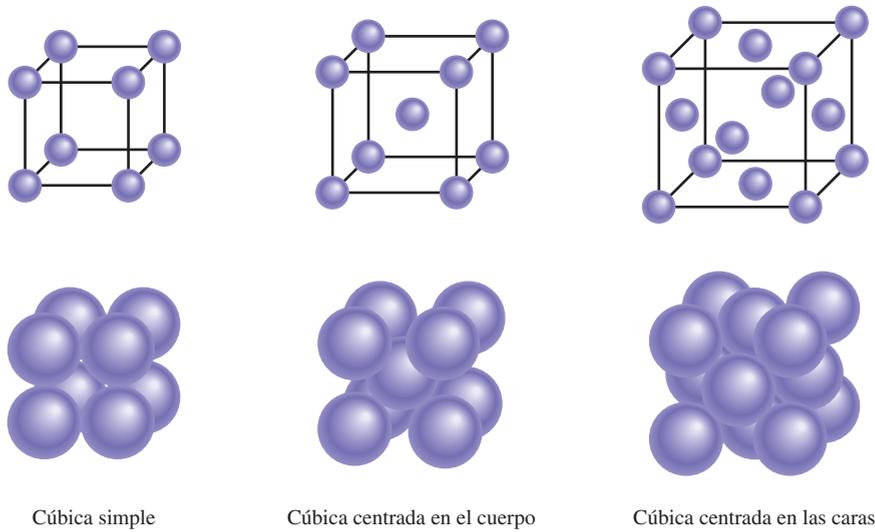


Figura 11.17 Tres tipos de celdas cúbicas. En realidad, las esferas representan átomos, moléculas o iones que están en contacto entre sí en estas celdas cúbicas.

mero de coordinación de 6 porque tiene seis vecinos inmediatos. El **número de coordinación** se define como el *número de átomos (o iones) que rodean un átomo (o ion) en una red cristalina*. Su magnitud refleja qué tan compactas están empacadas las esferas: cuanto mayor es el número de coordinación, más juntas están las esferas. La unidad básica que se repite en la distribución de las esferas recién descrita se denomina *celda cúbica simple* (scc, por sus siglas en inglés, *simple cubic cell*) [figura 11.16b)].

Los otros tipos de celdas cúbicas son la *celda cúbica centrada en el cuerpo* (bcc, por sus siglas en inglés, *body-centered cubic cell*) y la *celda cúbica centrada en las caras* (fcc, por sus siglas en inglés, *face-centered cubic cell*) (figura 11.17). Una distribución cúbica centrada en el cuerpo se distingue de una cúbica simple en que la segunda capa de esferas se acomoda en los huecos de la primera capa, en tanto que la tercera lo hace en los huecos de la segunda capa (figura 11.18). Cada esfera de esta estructura tiene un número de coordinación de 8 (cada una está en contacto con cuatro esferas de la capa superior y cuatro de la capa inferior). En la celda cúbica centrada en las caras hay esferas en el centro de cada una de las seis caras del cubo, además de las ocho esferas de los vértices.

Dado que cada celda unitaria de un sólido cristalino es adyacente a otras celdas unitarias, la mayoría de los átomos de la celda se comparten con las celdas vecinas. Por ejemplo, en todos los tipos de celdas cúbicas cada átomo del vértice pertenece a ocho celdas unitarias [figura 11.19a)]; un átomo en una arista está compartido por cuatro celdas unitarias [figura 11.19b)]; un átomo centrado en las caras es compartido por dos celdas unitarias [figura 11.19c)]. Puesto que cada esfera del vértice es compartida por ocho celdas unitarias y hay ocho vértices en un cubo, dentro de una celda cúbica simple habrá el equivalente a una sola esfera completa (vea la figura 11.17). Una celda cúbica centrada en el cuerpo contiene el equivalente a dos esferas completas, una en el centro y otra producto de la contribución de las ocho esferas compartidas en los vértices. Una celda cúbica centrada en las caras contiene cuatro esferas completas, tres que se constituyen a partir de los seis átomos centrados en las caras y otra más de las ocho esferas compartidas en los vértices.

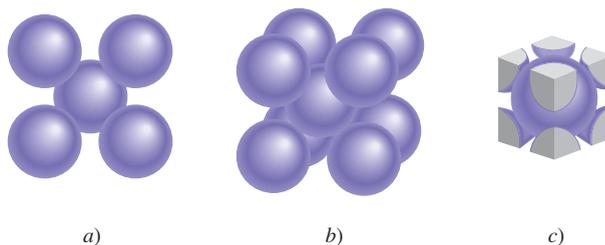
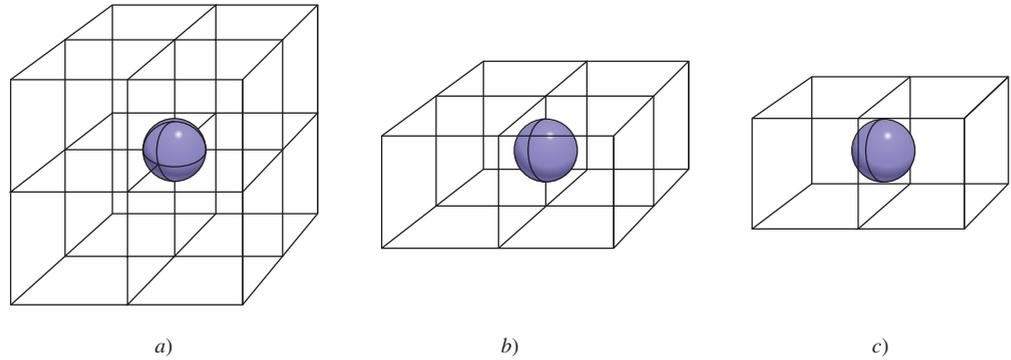


Figura 11.18 Disposición de esferas idénticas en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo. a) Vista superior. b) Definición de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. c) Hay un equivalente de dos esferas completas dentro de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo.

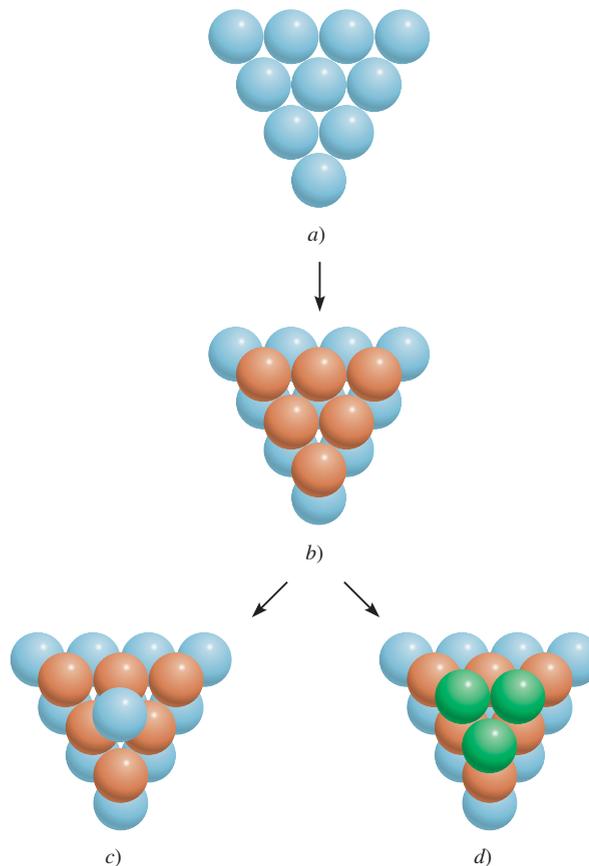
Figura 11.19 a) Un átomo del vértice en cualquier celda es compartido por ocho celdas unitarias. b) Un átomo situado en una arista es compartido por cuatro celdas unitarias. c) Un átomo centrado en las caras en una celda cúbica es compartido por dos celdas unitarias.



Empaquetamiento compacto

En las celdas cúbicas simple y centrada en el cuerpo hay más espacio vacío que en la celda cúbica centrada en las caras. El *arreglo más eficiente de las esferas*, denominado **empaquetamiento compacto**, se inicia con la estructura que se observa en la figura 11.20a), que se llamará capa A. Examinando la única esfera encerrada, se ve claramente que la rodean seis vecinas próximas en la capa. En la segunda capa (que se llamará B) las esferas se empaquetan en los huecos que quedan entre las esferas de la primera capa, de manera que todas las esferas están lo más juntas posible [figura 11.20b)].

Figura 11.20 a) En una capa de empaquetamiento compacto cada esfera está en contacto con otras seis. b) Las esferas en una segunda capa se acomodan en los huecos que hay entre las esferas de la primera capa. c) En la estructura de empaquetamiento hexagonal compacto, cada esfera de la tercera capa se ubica justo encima de una esfera de la primera capa. d) En la estructura de empaquetamiento cúbico compacto, cada esfera de la tercera capa se acomoda en un hueco que está justo encima del hueco de la primera capa.



Hay dos formas en que la tercera capa de esferas puede cubrir la segunda capa para hacer más compacto el empaquetamiento. Las esferas se pueden acomodar en los huecos de tal modo que cada esfera de la tercera capa quede directamente sobre una esfera de la primera capa [figura 11.20c)]. Dado que no hay diferencia entre la distribución de la primera y la tercera capas, a la tercera capa también se le llama capa A. De manera alternativa, es posible que las esferas de la tercera capa se acomoden en los huecos que están directamente sobre la primera capa de esferas [figura 11.20d)]. En este caso, a esta tercera capa se le denomina capa C. La figura 11.21 muestra las “vistas separadas” y las estructuras que resultan de estos dos arreglos. El arreglo ABA se conoce como *estructura hexagonal compacta* (hcp, por sus siglas en inglés, *hexagonal close-packed structure*), y el arreglo ABC es el de una estructura cúbica compacta (ccp, por sus siglas en inglés, *cubic close-packed structure*), que corresponde al cubo centrado en las caras ya descrito. Observe que en la estructura hcp las esferas de cada una de las otras capas ocupan la misma posición vertical (ABABAB...), en tanto que en la estructura ccp las esferas de cada cuarta capa ocupan la misma posición vertical (ABCABCA...). Cada esfera de ambas estructuras tiene un número de coordinación de 12 (cada esfera está en contacto con seis esferas de su propia capa, tres de la capa de arriba y tres de la capa de abajo). Las estructuras hcp y ccp representan la forma más eficiente de empacar esferas idénticas en una celda unitaria, por lo que no es posible aumentar el número de coordinación más allá de 12.



Estas naranjas están ordenadas en un empaquetamiento compacto, como lo muestra la figura 11.20a).

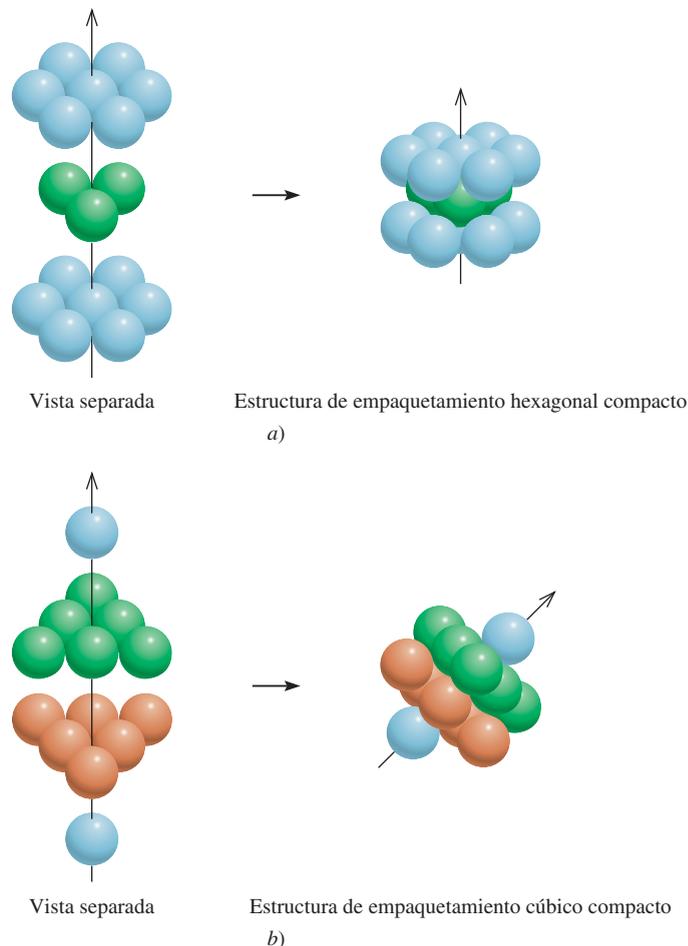


Figura 11.21 Vistas separadas de: a) una estructura de empaquetamiento hexagonal compacto y b) una estructura de empaquetamiento cúbico compacto. La flecha inclinada muestra con más claridad la celda unitaria cúbica centrada en las caras. Observe que esta distribución es la misma que la celda unitaria centrada en las caras.

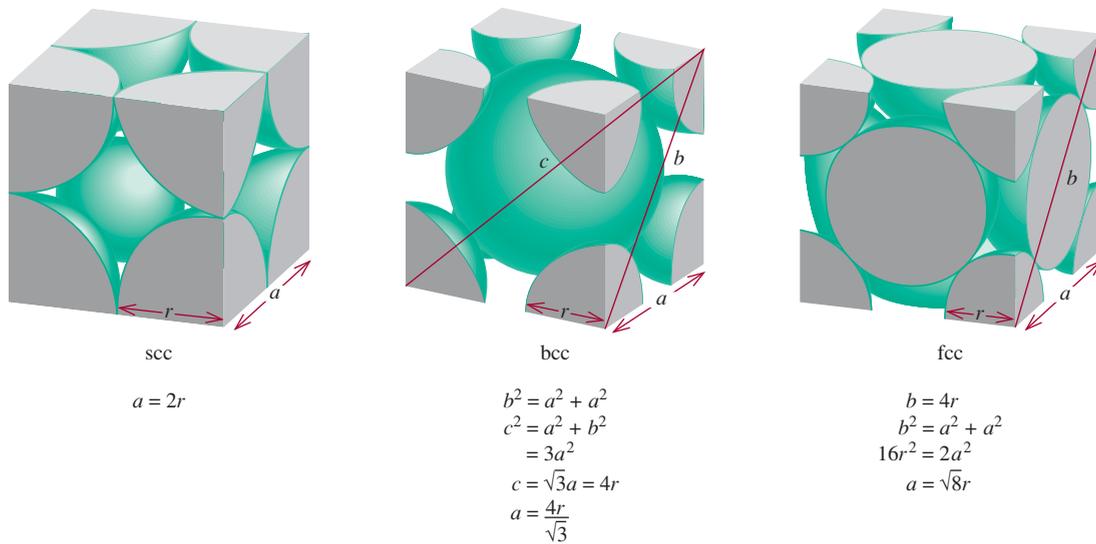


Figura 11.22 Relación entre la longitud de la arista (a) y el radio (r) de los átomos en una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras.

Muchos metales y gases nobles, que son monoatómicos, forman cristales con estructuras hcp o ccp. Por ejemplo, los átomos de magnesio, titanio y zinc cristalizan como una estructura hcp, en tanto que el aluminio, el níquel y la plata cristalizan en la distribución ccp. Todos los gases nobles sólidos tienen la estructura ccp, a excepción del helio, que cristaliza en la estructura hcp. Es natural preguntarse por qué un conjunto de sustancias relacionadas, como los metales de transición o los gases nobles, forman estructuras cristalinas distintas. La respuesta se encuentra en la estabilidad relativa de una estructura cristalina particular, la cual está determinada por las fuerzas intermoleculares. Así, el magnesio metálico tiene la estructura hcp porque esta distribución de átomos de Mg le da mayor estabilidad al sólido.

La figura 11.22 sintetiza la relación existente entre el radio atómico r y la longitud de la arista a de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Esta relación sirve para determinar el radio atómico de una esfera si se conoce la densidad del cristal, como se verá en el siguiente ejemplo.

Solución

Paso 1: Conocemos la densidad, así que para determinar el volumen, debemos encontrar la masa de la celda unitaria. Cada celda unitaria tiene ocho vértices y seis caras. De acuerdo con la figura 11.19, el número total de átomos en cada una de estas celdas es de

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

La masa de una celda unitaria en gramos es

$$m = \frac{4 \text{ átomos}}{1 \text{ celda unitaria}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}} \times \frac{197.0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} \\ = 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/celda unitaria}$$

A partir de la definición de densidad ($d = m/V$), calculamos el volumen de la celda unitaria como sigue

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g}}{19.3 \text{ g/cm}^3} = 6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Paso 2: Como el volumen es la longitud elevada al cubo, tomamos la raíz cúbica del volumen de la celda unitaria para obtener la longitud de la arista (a) de la celda

$$a = \sqrt[3]{V} \\ = \sqrt[3]{6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \\ = 4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Paso 3: En la figura 11.22 podemos ver que el radio (r) de una esfera de Au está relacionada con la longitud de la arista mediante la expresión

$$a = \sqrt{8} r$$

Por lo tanto,

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{8}} \\ = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-12} \text{ m}} \\ = 144 \text{ pm}$$

Ejercicio de práctica Cuando la plata cristaliza, forma celdas cúbicas centradas en las caras. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 408.7 pm. Calcule la densidad de la plata.

Recuerde que la densidad es una propiedad intensiva, de manera que es la misma para una celda unitaria y para 1 cm³ de sustancia.

Problema similar: 11.39.

Revisión de conceptos

11.5 Difracción de rayos X de estructuras cristalinas

Prácticamente todo lo que conocemos sobre la estructura cristalina se ha aprendido a partir de estudios de difracción de rayos X. La **difracción de rayos X** se refiere a la *dispersión de los rayos X debida a las unidades de un sólido cristalino*. Gracias a los patrones de dispersión (o difracción) es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red sólida.

En la sección 10.6 analizamos el fenómeno de interferencia asociado con las ondas (vea la figura 10.22). Dado que los rayos X son una forma de radiación electromagnética, y por lo tanto de ondas, cabe esperar que manifiesten un comportamiento ondulatorio en condiciones adecuadas. En 1912, el físico alemán Max von Laue³ sugirió correctamente que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de *difractar* los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

La figura 11.23 ilustra el arreglo típico de los componentes de un equipo de difracción de rayos X. El haz de rayos X se enfoca a un cristal montado. Los átomos del cristal absorben parte de la radiación recibida y luego la emiten; este proceso se denomina *dispersión de rayos X*.

Para entender cómo se genera un patrón de difracción, se analizará la dispersión de rayos X debida a los átomos de dos planos paralelos (figura 11.24). Al principio, los dos rayos incidentes están *en fase*, uno respecto del otro (sus máximos y mínimos coinciden en las mismas posiciones). La onda superior es dispersada, o reflejada, por un átomo del primer plano, en tanto que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estas dos ondas dispersadas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos X; es decir

$$BC + CD = 2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

o

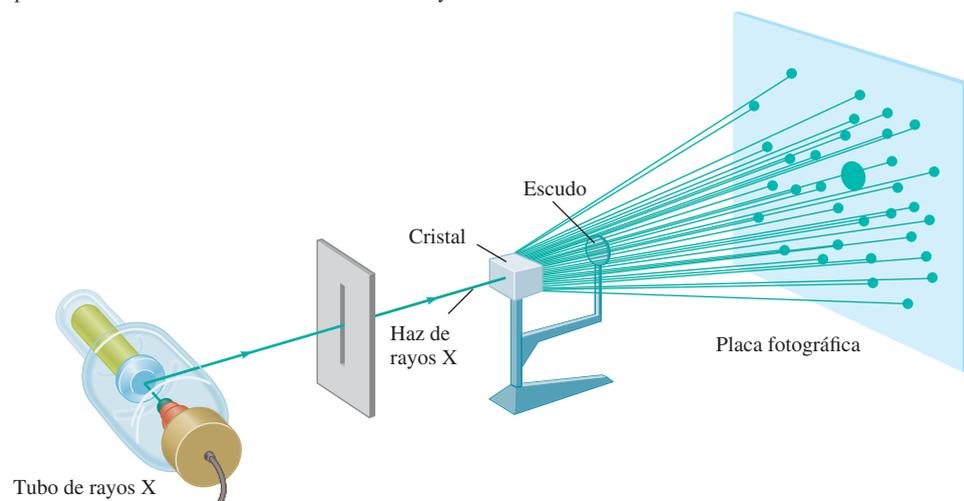
$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$$

(11.1)

donde θ es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal, y d es la distancia entre planos adyacentes. La ecuación (11.1) se conoce como ecuación de Bragg en honor de

³Max Theodor Felix von Laue (1879-1960). Físico alemán. Von Laue recibió el Premio Nobel de Física en 1914, por su descubrimiento de la difracción de los rayos X.

Figura 11.23 Distribución para obtener el patrón de difracción de rayos X de un cristal. El escudo evita que los rayos X no difractados dañen la placa fotográfica.



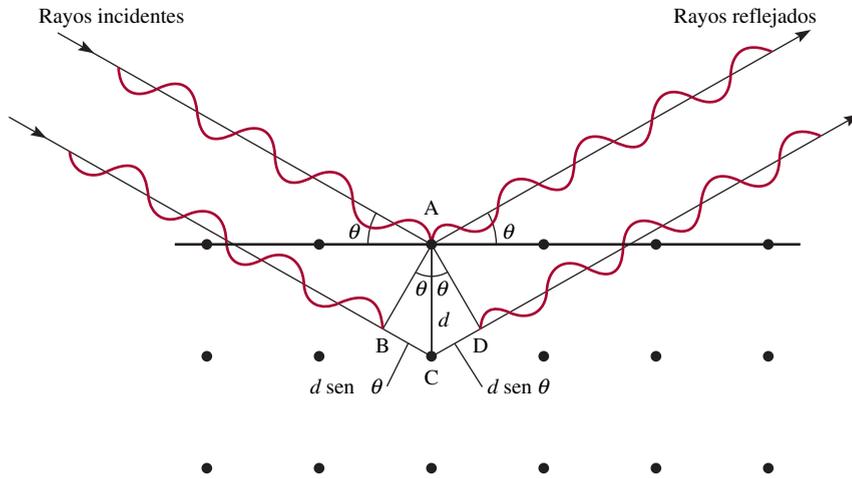
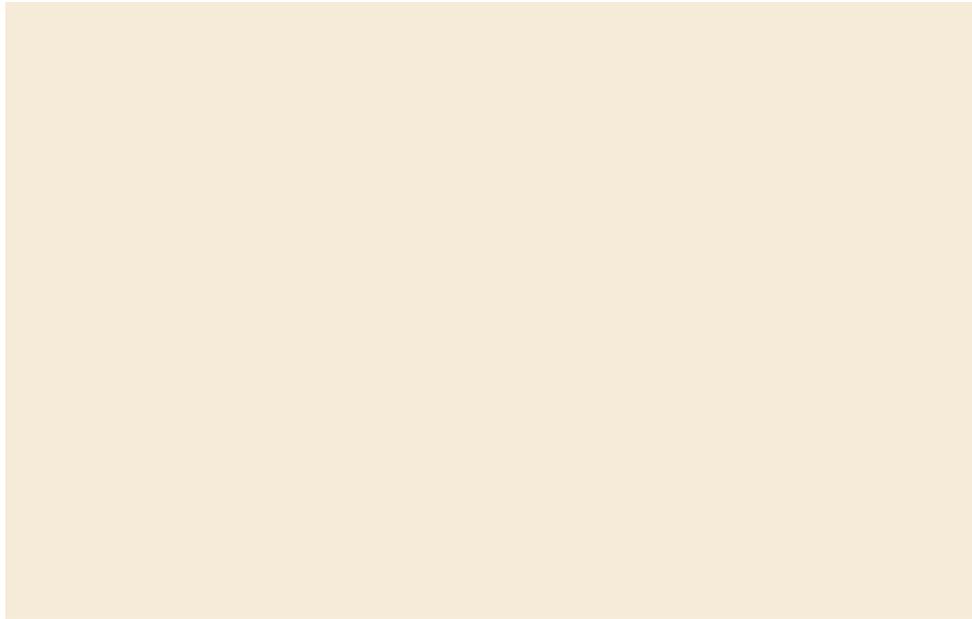


Figura 11.24 Reflexión de rayos X a partir de dos capas de átomos. La onda inferior viaja una distancia de $2d \sin \theta$ más larga que la onda superior. Para que las dos ondas estén en fase nuevamente después de la reflexión es necesario que $2d \sin \theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3 \dots$. Las manchas intensas bien definidas que se muestran en la figura 11.23 se pueden observar sólo si el cristal es lo suficientemente grande para estar compuesto de cientos de capas paralelas.

William H. Bragg⁴ y sir William L. Bragg.⁵ Las ondas reforzadas producen una mancha oscura en una película fotográfica para cada valor de θ que satisfaga la ecuación de Bragg. El ejemplo 11.4 se basa en el uso de la ecuación (11.1).

Las ondas reforzadas son ondas que interactúan en forma constructiva (vea la figura 10.22).



Problemas similares: 11.47, 11.48.

La técnica de difracción de rayos X es el método más exacto para determinar las distancias y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Dado que los rayos X son dispersados por los electrones, los químicos pueden construir un mapa de contorno de densidad electrónica a partir de los patrones de difracción empleando un procedimiento matemático complejo. Fundamentalmente, un *mapa de contorno de densidad electró-*

⁴ William Henry Bragg (1862-1942). Físico inglés. El trabajo de Bragg se basó principalmente en la cristalografía de rayos X. Compartió el Premio Nobel de Física con su hijo sir William Bragg en 1915.

⁵ Sir William Lawrence Bragg (1890-1972). Físico inglés. Formuló la ecuación fundamental de la difracción de los rayos X y compartió el Premio Nobel de Física con su padre en 1915.

nica indica las densidades electrónicas relativas en distintas posiciones de una molécula. Las densidades son máximas cerca del centro del átomo. De esta forma, es posible determinar las posiciones de los núcleos y, por consiguiente, los parámetros geométricos de la molécula.

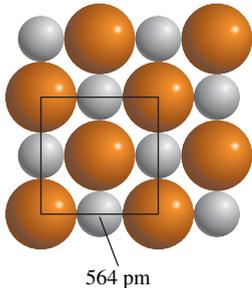


Figura 11.25 Relación entre los radios de los iones Na^+ y Cl^- y las dimensiones de la celda unitaria. En este caso la longitud de la arista de la celda es igual al doble de la suma de los dos radios iónicos.



Estos cristales gigantes de dihidrogenofosfato de potasio se obtuvieron en el laboratorio. ¡El más grande pesa 318 kg!

Revisión de conceptos

¿Por qué la técnica de difracción de los rayos X no se usa para estudiar la estructura molecular en un líquido?

11.6 Tipos de cristales

Las estructuras y propiedades de los cristales, como punto de fusión, densidad y dureza, están determinadas por el tipo de fuerzas que mantienen unidas las partículas. Cualquier cristal se puede clasificar en uno de cuatro tipos: iónico, covalente, molecular o metálico.

Cristales iónicos

Los cristales iónicos tienen dos características importantes: 1) están formados de especies cargadas, y 2) los aniones y los cationes suelen ser de distinto tamaño. El conocimiento del radio de los iones ayuda a comprender la estructura y estabilidad de estos compuestos. No es posible medir el radio de un ion individual, pero en ocasiones es posible obtener un estimado razonable de esta propiedad. Por ejemplo, si sabemos que el radio del ion I^- en el KI es de unos 216 pm, podemos calcular el radio del ion K^+ en el KI, y a partir de éste el radio del Cl^- en el KCl, y así sucesivamente. Los radios iónicos que se muestran en la figura 8.9 son valores promedio de muchos compuestos distintos. Considere el cristal de NaCl, el cual tiene una red cúbica centrada en las caras (vea la figura 2.13). La figura 11.25 muestra que la longitud de la arista de la celda unitaria del NaCl es el doble de la suma de los radios iónicos de Na^+ y Cl^- . Con los valores dados en la figura 8.9 encontramos que la longitud de la arista es de $2(95 + 181)$ pm o 552 pm. Sin embargo, la longitud de la arista dada en la figura 11.25 y determinada por difracción de rayos X es de 564 pm. La discrepancia entre estos dos valores indica que el radio de un ion en realidad varía ligeramente de un compuesto a otro.

La figura 11.26 muestra las estructuras cristalinas de tres compuestos iónicos: CsCl, ZnS y CaF_2 . Dado que el Cs^+ es considerablemente mayor que el Na^+ , el CsCl tiene la estructura de una red cúbica simple. El ZnS tiene la estructura tipo *blenda de zinc*, que se basa en una red cúbica centrada en las caras. Si los iones S^{2-} ocupan los puntos reti-

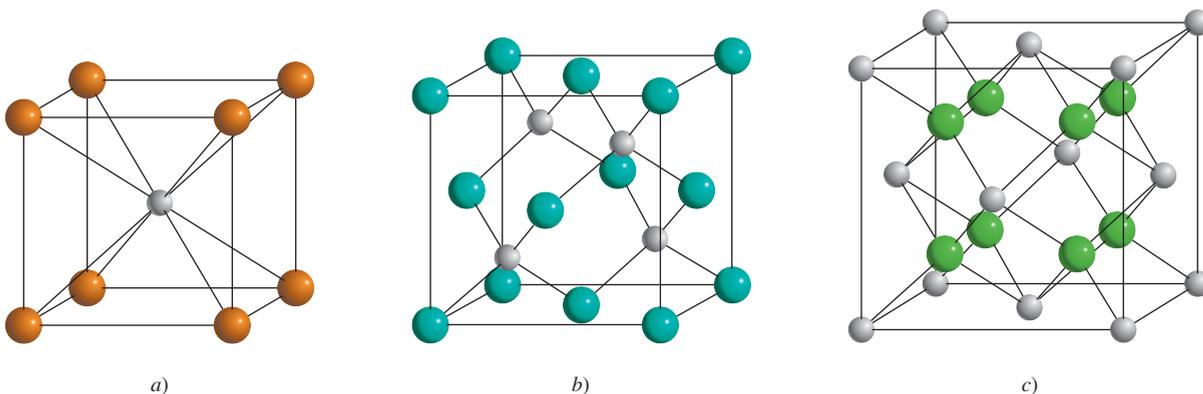


Figura 11.26 Estructuras cristalinas de: a) CsCl, b) ZnS y c) CaF_2 . En cada caso, el catión es la esfera más pequeña.

culares, los iones de Zn^{2+} se localizan a una cuarta parte de la distancia de cada diagonal del cuerpo. Otros compuestos iónicos que también tienen la estructura de la blenda de zinc son CuCl , BeS , CdS y HgS . El CaF_2 tiene la estructura de la fluorita. Los iones Ca^{2+} ocupan los puntos reticulares y cada ion F^- se rodea de cuatro iones Ca^{2+} formando un tetraedro. Los compuestos de SrF_2 , BaF_2 , BaCl_2 y PbF_2 también tienen la estructura de la fluorita.

Los ejemplos 11.5 y 11.6 permiten apreciar cómo se calcula el número de iones y la densidad de una celda unitaria.

Ejemplo 11.5

¿Cuántos iones Na^+ y Cl^- están presentes en cada celda unitaria de NaCl ?

Solución El NaCl tiene la estructura de una red cúbica centrada en las caras. Como se muestra en la figura 2.13, un ion Na^+ completo ocupa el centro de la celda unitaria, y doce de estos iones están en las aristas. Dado que cada ion Na^+ de una arista es compartido por cuatro celdas unitarias [vea la figura 11.19b)], el número total de iones Na^+ es $1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$. Del mismo modo, existen seis iones Cl^- en el centro de las caras y ocho en los vértices. Cada ion centrado en las caras se comparte por dos celdas unitarias, y cada ion de un vértice lo comparten ocho celdas unitarias [vea las figuras 11.19a) y c)]; por lo tanto, el número total de iones Cl^- es $(6 \times \frac{1}{2}) + (8 \times \frac{1}{8}) = 4$. Así, en cada celda unitaria de NaCl existen cuatro iones Na^+ y cuatro iones Cl^- . En la figura 11.27 se representa parte de los iones Na^+ y Cl^- dentro de una celda unitaria.

Verificación Este resultado concuerda con la fórmula empírica del cloruro de sodio.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos átomos existen en una estructura cúbica centrada en el cuerpo si todos los átomos ocupan los puntos reticulares?

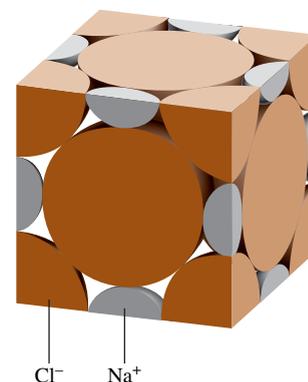


Figura 11.27 Porciones de iones Na^+ y Cl^- en una celda unitaria cúbica centrada en las caras.

Problema similar: 11.41.

Ejemplo 11.6

La longitud de la arista de la celda unitaria de NaCl es de 564 pm. ¿Cuál es la densidad del NaCl en g/cm^3 ?

Estrategia Para calcular la densidad necesitamos saber la masa de la celda unitaria. El volumen se puede calcular a partir de la longitud conocida de la arista debido a que $V = a^3$. ¿Cuántos iones Na^+ y Cl^- hay en una celda unitaria? ¿Cuál es la masa total en uma? ¿Cuáles son los factores de conversión entre uma y g, y entre pm y cm?

Solución A partir del ejemplo 11.5 sabemos que cada celda unitaria tiene cuatro iones Na^+ y cuatro iones Cl^- . La masa total (en uma) de una celda unitaria es, por lo tanto

$$\text{masa} = 4(22.99 \text{ uma} + 35.45 \text{ uma}) = 233.8 \text{ uma}$$

Al convertir uma en gramos, tenemos la siguiente ecuación

$$233.8 \text{ uma} \times \frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}} = 3.882 \times 10^{-22} \text{ g}$$

El volumen de la celda unitaria es $V = a^3 = (564 \text{ pm})^3$. Si pm^3 se convierte a cm^3 , el volumen estará dado por

$$V = (564 \text{ pm})^3 \times \left(\frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \right)^3 \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} \right)^3 = 1.794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

(continúa)

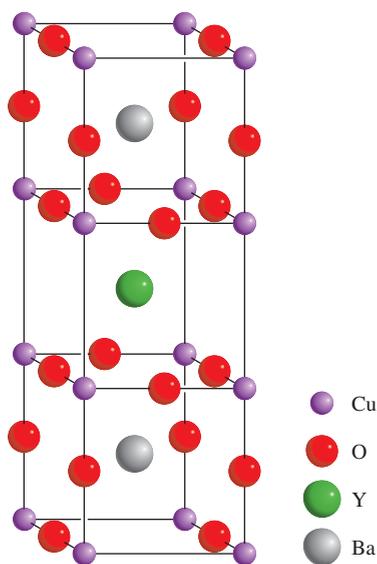
Superconductores a altas temperaturas

Los metales como el cobre y el aluminio son buenos conductores de electricidad, pero poseen cierto grado de resistencia eléctrica. De hecho, casi 20% de la energía eléctrica se puede perder en forma de calor cuando se utilizan cables fabricados con estos metales para transmitir electricidad. ¿No sería maravilloso que fuera posible producir cables que no presentaran resistencia eléctrica?

En realidad durante más de 100 años se ha sabido que ciertos metales y aleaciones, cuando se enfrían a temperaturas muy bajas (alrededor del punto de ebullición del helio líquido, o 4 K), pierden su resistencia por completo. Sin embargo, no resulta práctico utilizar estas sustancias, denominadas “superconductores”, para la transmisión de energía eléctrica debido a que el

costo de mantenimiento de los cables eléctricos a tan bajas temperaturas es prohibitivo y excedería por mucho los ahorros que representaría la transmisión eficiente de electricidad.

En 1986, en Suiza, dos físicos descubrieron una nueva clase de materiales de superconducción a alrededor de 30 K. A pesar de que 30 K sigue siendo una temperatura muy baja, la mejora sobre el intervalo de 4 K fue tan notable que generó un enorme interés y sirvió como detonante para la actividad de investigación. En meses, los científicos sintetizaron compuestos que son superconductores alrededor de 95 K, lo cual está muy por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). La figura muestra la estructura cristalina de uno de estos compuestos, un óxido mixto de itrio, bario y cobre con la fórmula



Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6$ o 7). Debido a que algunos sitios para los átomos de O están vacíos, la fórmula no es constante.



Levitación de un imán por encima de un superconductor a altas temperaturas inmerso en nitrógeno líquido.

Problema similar: 11.42.

Por último, a partir de la definición de densidad

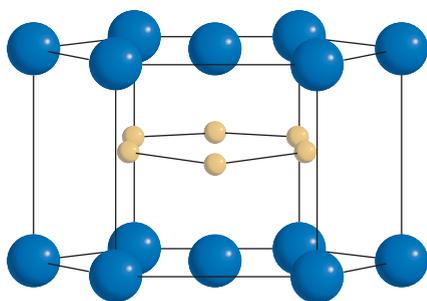
$$\begin{aligned} \text{densidad} &= \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{3.882 \times 10^{-22} \text{ g}}{1.794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} \\ &= 2.16 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Ejercicio de práctica El cobre cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (los átomos de Cu ocupan sólo los puntos reticulares). Si la densidad del metal es de 8.96 g/cm^3 , ¿cuál es la longitud de la arista de la celda unitaria en pm?

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (donde $x = 6$ o 7). Junto a esta figura se muestra un imán que levita por encima de tal superconductor, el cual está inmerso en nitrógeno líquido.

A pesar del entusiasmo inicial, esta clase de superconductores a altas temperaturas no ha cumplido por completo lo que prometía. Después de más de 30 años de intensa investigación y desarrollo, los científicos se siguen preguntando cómo y por qué estos compuestos son superconductores. También ha resultado difícil hacer cables con estos compuestos y, hasta ahora, otros problemas técnicos han limitado sus aplicaciones comerciales a gran escala.

En otro desarrollo alentador, en 2001 los científicos japoneses descubrieron que el diboruro de magnesio (MgB_2) se vuelve superconductor a aproximadamente 40 K. A pesar de que el neón líquido (p. de eb. de 27 K) debe utilizarse como refrigerante en lugar del nitrógeno líquido, sigue siendo mucho más barato que utilizar el helio líquido. El diboruro de magnesio tiene varias ventajas como superconductor a altas temperaturas. En primer lugar, es un compuesto barato (alrededor de 2 dólares por gramo) de manera que se puede disponer de grandes cantidades para pruebas. En segundo, el mecanismo de superconductividad del MgB_2 es similar a los bien conocidos superconductores de aleaciones metálicas a 4 K. En tercero, es mucho más fácil trabajar



Estructura cristalina del MgB_2 . Los átomos de Mg (azul) forman una capa hexagonal, en tanto los átomos de B (dorado) forman una capa en forma de panel parecida al grafito.

con este compuesto, es decir, convertirlo en cables o pantallas delgadas. Con esfuerzos adicionales de investigación, se espera que muy pronto diferentes tipos de superconductores a altas temperaturas se utilicen para fabricar supercomputadoras, cuya velocidad está limitada por la rapidez del flujo de la corriente eléctrica, aceleradores de partículas con mayor potencia, dispositivos eficientes para la fusión nuclear, y mejores aparatos de imagen por resonancia magnética (IRM) para uso médico. ¡El progreso en superconductores a altas temperaturas tan sólo está entrando en calor!



Tren experimental de levitación que opera sobre un material superconductor a la temperatura del helio líquido.

La mayor parte de los cristales iónicos tienen puntos de ebullición elevados, lo cual refleja la gran fuerza de cohesión que mantiene juntos a los iones. La estabilidad de los cristales iónicos depende en parte de la energía reticular (vea la sección 9.3); cuanto mayor sea esta energía, más estable es el compuesto. Estos sólidos no conducen electricidad debido a que los iones están en una posición fija. Sin embargo, en estado fundido o disueltos en agua, los iones se mueven libremente y el líquido conduce electricidad.

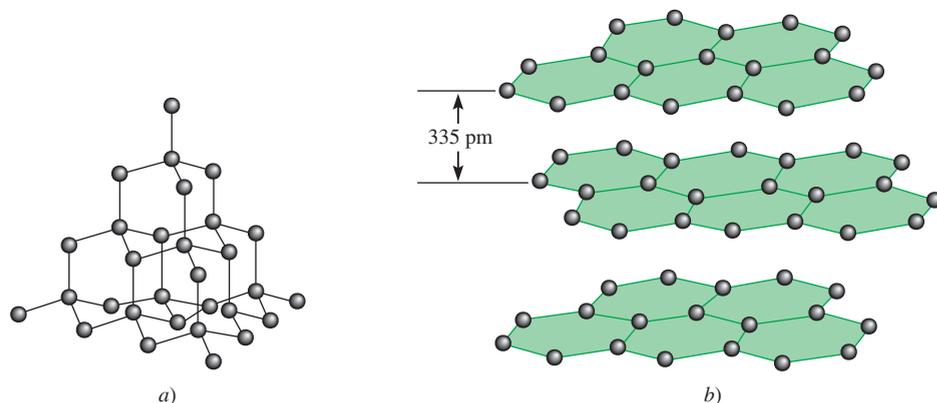


Figura 11.28 a) Estructura del diamante. Cada carbono está enlazado de manera tetraédrica a otros cuatro átomos de carbono. b) Estructura del grafito. La distancia entre las capas sucesivas es de 335 pm.

Cristales covalentes

Los átomos de los cristales covalentes se mantienen unidos en una red tridimensional únicamente por enlaces covalentes. Los dos alótropos del carbono, el diamante y el grafito, son ejemplos bien conocidos (vea la figura 8.17). En el diamante, cada átomo de carbono presenta hibridación sp^3 ; está enlazado a otros cuatro átomos (figura 11.28). Los enlaces covalentes fuertes en tres dimensiones contribuyen a la dureza particular del diamante [es el material más duro que se conoce] y a su elevado punto de fusión ($3\,550^\circ\text{C}$)]. Los átomos de carbono se distribuyen en el grafito en forma de anillos de seis miembros. Todos los átomos tienen hibridación sp^2 ; cada átomo está enlazado a otros tres átomos mediante enlaces covalentes. El orbital $2p$ remanente sin hibridar se utiliza para formar un enlace pi. De hecho, cada capa de grafito tiene la clase de orbital molecular deslocalizado que se encuentra en el benceno (vea la sección 10.8). Como los electrones se pueden mover libremente en este orbital, el grafito es un buen conductor de electricidad en dirección de los planos de los átomos de carbono. La dureza del grafito se debe a los enlaces covalentes; sin embargo, como las capas se mantienen unidas por fuerzas débiles de van der Waals se pueden deslizar entre sí. Por esta razón, el grafito es untuoso al tacto, y esta propiedad lo hace útil como lubricante. También se utiliza en los lápices, en las cintas de impresoras para computadoras y en máquinas de escribir.

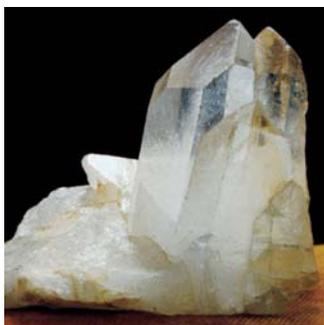
El cuarzo (SiO_2) es otro tipo de cristal covalente. La distribución de los átomos de silicio en el cuarzo es semejante a la del carbono en el diamante, pero en el cuarzo hay un átomo de oxígeno entre cada par de átomos de Si. Como el Si y el O tienen diferentes electronegatividades, el enlace Si—O es polar. No obstante, el SiO_2 comparte algunas de las propiedades del diamante, como la dureza y el punto de fusión alto ($1\,610^\circ\text{C}$).

Cristales moleculares

En un cristal molecular, los puntos reticulares están ocupados por moléculas que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno. El dióxido de azufre (SO_2) sólido es un ejemplo de un cristal molecular, en el que la fuerza de atracción predominante es una interacción dipolo-dipolo. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares son los que mantienen la red tridimensional del hielo (vea la figura 11.12). Los cristales de I_2 , P_4 y S_8 son otros ejemplos de cristales moleculares.

Con excepción del hielo, las moléculas de los cristales moleculares suelen empacarse tan juntas como su tamaño y forma lo permitan. Debido a que las fuerzas de van der Waals y los enlaces de hidrógeno son más débiles que los enlaces iónicos y covalentes, los cristales moleculares son más quebradizos que los cristales covalentes o iónicos. De hecho, la mayoría de los cristales moleculares se funden a temperaturas menores de 100°C .

El electrodo central en las baterías de las lámparas de mano está hecho de grafito.



Cuarzo.



Azufre.

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li	Be	Empaquetamiento hexagonal compacto					Cúbico centrado en las caras										
Na	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	Al					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb				

Figura 11.29 Estructuras cristalinas de los metales. Los metales se muestran según sus posiciones en la tabla periódica. El Mn tiene una estructura cúbica, el Ga una estructura ortorrómbica, el In y el Sn una estructura tetragonal, y el Hg una estructura romboédrica (vea la figura 11.15).

Cristales metálicos

En cierto sentido, la estructura de los cristales metálicos es la más simple porque cada punto reticular del cristal está ocupado por un átomo del mismo metal. Los cristales metálicos por lo regular tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo o en las caras; también pueden ser hexagonales de empaquetamiento compacto (figura 11.29). Por consiguiente, los elementos metálicos suelen ser muy densos.

Los enlaces en los cristales de metales son diferentes de los de otros tipos de cristales. En un metal, los electrones de enlace están deslocalizados en todo el cristal. De hecho, los átomos metálicos en un cristal se pueden imaginar como una distribución de iones positivos inmersos en un mar de electrones de valencia deslocalizados (figura 11.30). La gran fuerza de cohesión debida a la deslocalización electrónica es la que le confiere la resistencia al metal. La movilidad de los electrones deslocalizados hace que los metales sean buenos conductores de calor y electricidad.

La tabla 11.4 resume las propiedades de los cuatro tipos distintos de cristales estudiados aquí.

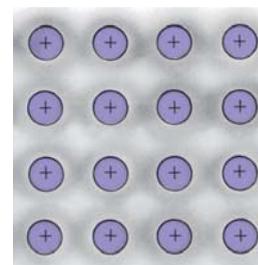


Figura 11.30 Corte transversal de un cristal metálico. Cada carga positiva representa el núcleo y los electrones internos de un átomo metálico. El área gris que rodea los iones metálicos positivos indica el mar móvil de electrones.

Tabla 11.4 Tipos de cristales y propiedades generales

Tipo de cristal	Fuerza(s) que mantiene unidas a las unidades	Propiedades generales	Ejemplos
Iónico	Atracción electrostática	Duro, quebradizo, punto de fusión alto, mal conductor del calor y la electricidad	NaCl, LiF, MgO, CaCO ₃
Covalente	Enlace covalente	Duro, punto de fusión alto, mal conductor del calor y la electricidad	C (diamante), [†] SiO ₂ (cuarzo)
Molecular*	Fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno	Suave, punto de fusión bajo, mal conductor de la electricidad	Ar, CO ₂ , I ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sacarosa)
Metálico	Enlace metálico	Suave a duro, punto de fusión bajo a alto, buen conductor del calor y la electricidad	Todos los elementos metálicos, por ejemplo: Na, Mg, Fe, Cu

* En esta categoría se incluyen los cristales compuestos por átomos individuales.

[†] El diamante es un buen conductor térmico.

Y todo por un botón

En junio de 1812, el poderoso ejército de Napoleón, compuesto por alrededor de 600 000 hombres, marchó hacia el interior de Rusia. Sin embargo, para principios de diciembre, sus fuerzas habían sido reducidas a menos de 10 000 hombres. Una curiosa teoría acerca de la derrota de Napoleón se relaciona con los botones de estaño que tenían las casacas de sus soldados. El estaño tiene dos formas alotrópicas denominadas α (estaño gris) y β (estaño blanco). El estaño blanco, que tiene una estructura cúbica y una apariencia metálica brillante, es estable a temperatura ambiente y a temperaturas superiores. Por debajo de 13°C , cambia lentamente a estaño gris. El crecimiento aleatorio de los microcristales de estaño gris, que tiene una estructura tetragonal, debilita el metal y lo hace quebradizo. Así, durante el crudo invierno ruso, los soldados probablemente tendrían más ocupadas las manos en tratar de mantener sus sacos cerrados que cargando sus armas.

En realidad, la denominada “enfermedad del estaño” se conocía desde hacía siglos. En las frías catedrales de la Europa medieval, era común que los tubos de estaño de los órganos se fragmentaran como resultado de la transición alotrópica del estaño blanco al gris. Por lo tanto, desconcierta que Napoleón, quien ponía especial cuidado en mantener a sus tropas listas

para la batalla, permitiera el uso de botones de estaño. Si resultara ser cierta la historia del estaño, se podría parafrasear la antigua canción de cuna inglesa: “Y todo por la necesidad de un botón”.



¿Estará tratando Napoleón de dar instrucciones a sus soldados para mantener cerradas sus casacas?

11.7 Sólidos amorfos

Los sólidos son más estables cuando están en forma cristalina. Sin embargo, si un sólido se forma con rapidez (por ejemplo, cuando un líquido se enfría muy rápido), sus átomos o moléculas no tienen tiempo de alinearse por sí mismos y pueden quedar fijos en posiciones distintas a las de un cristal ordenado. El sólido así formado se llama *amorfo*. Los **sólidos amorfos**, como el vidrio, *carecen de una distribución tridimensional regular de átomos*. En esta sección expondremos a grandes rasgos las propiedades del vidrio.

El vidrio es uno de los materiales más valiosos y versátiles de la civilización. Es también uno de los más antiguos: hay artículos de vidrio que datan del año 1000 a.C. El **vidrio** es un *producto de fusión de materiales inorgánicos ópticamente transparente que se ha enfriado a un estado rígido sin cristalizar*. Por producto de fusión queremos decir que el vidrio es una mezcla fundida de dióxido de silicio (SiO_2), su principal componente, y otros compuestos como óxido de sodio (Na_2O), óxido de boro (B_2O_3) y ciertos óxidos de metales de transición que le confieren color y otras propiedades. En algunos aspectos, el vidrio se comporta más como un líquido que como un sólido. Los estudios de difracción de rayos X demuestran que el vidrio carece de un ordenamiento periódico regular.

Actualmente existen alrededor de 800 tipos de vidrio de uso común. La figura 11.31 es una representación bidimensional del cuarzo cristalino y el vidrio de cuarzo amorfo. En la tabla 11.5 se indica la composición y propiedades de los vidrios de cuarzo, Pyrex y de cal sodada.

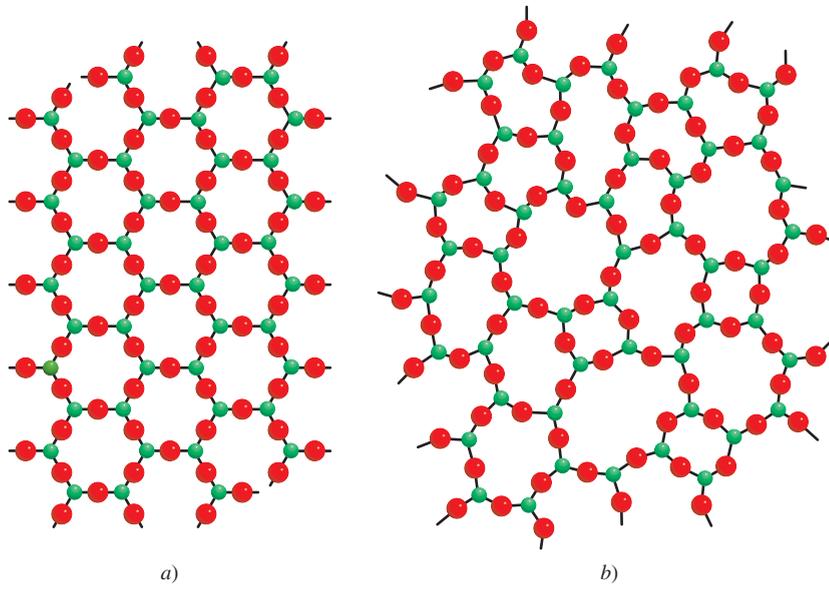


Figura 11.31 Representación bidimensional de a) cuarzo cristalino y b) vidrio de cuarzo no cristalino. Las pequeñas esferas representan el silicio. En realidad, la estructura del cuarzo es tridimensional. Cada átomo de Si está enlazado de manera tetraédrica a cuatro átomos de O.

Tabla 11.5 Composición y propiedades de tres tipos de vidrio

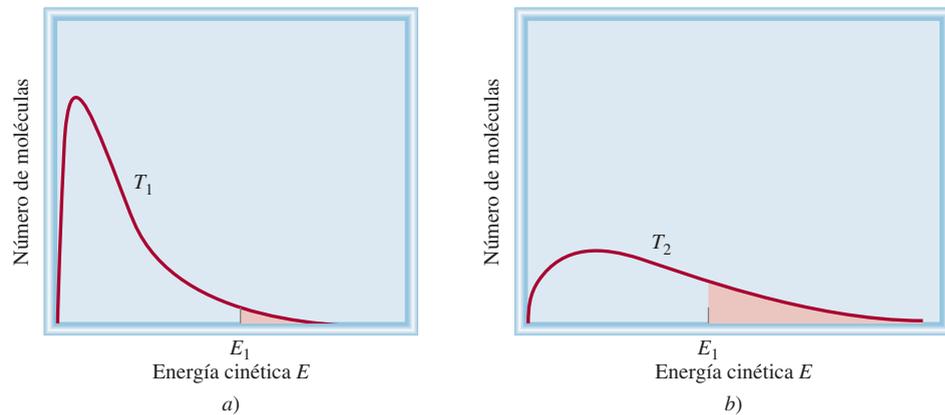
Nombre	Composición	Propiedades y usos
Vidrio de cuarzo puro	100% SiO ₂	Expansión térmica baja, transparente a un amplio margen de longitudes de onda. Utilizado en la investigación óptica.
Vidrio Pyrex	SiO ₂ , 60-80% B ₂ O ₃ , 10-25% Al ₂ O ₃ , pequeña cantidad	Expansión térmica baja; transparente a la radiación visible e infrarroja, pero no a la radiación ultravioleta. Se usa principalmente en laboratorios y en la fabricación de utensilios para cocinas domésticas.
Vidrio de cal sodada	SiO ₂ , 15% Na ₂ O, 15% CaO, 10%	Atacado fácilmente por sustancias químicas y sensible a los impactos térmicos. Transmite la luz visible, pero absorbe radiación ultravioleta. Se utiliza principalmente para ventanas y botellas.

El color del vidrio se debe en gran medida a la presencia de iones metálicos (como óxidos). Por ejemplo, el vidrio verde contiene óxido de hierro(III), Fe₂O₃, u óxido de cobre(II), CuO; el vidrio amarillo contiene óxido de uranio(IV), UO₂; el vidrio azul contiene óxidos de cobalto(II) y de cobre(II), CoO y CuO, y el vidrio rojo contiene pequeñas partículas de oro y cobre. Advierta que la mayoría de los iones mencionados aquí se derivan de los metales de transición.

11.8 Cambios de fase

Las discusiones en el capítulo 5 y en éste han dado un panorama de las propiedades de las tres fases de la materia: gas, líquido y sólido. Los **cambios de fase**, o las *transformaciones de una fase a otra*, se presentan cuando se agrega o se quita energía (casi siempre en forma de calor). Los cambios de fase son cambios físicos que se distinguen porque cambia el orden molecular; en la fase sólida las moléculas alcanzan el máximo ordenamiento, y en la fase gaseosa tienen el mayor desorden. Conviene tener presente que la relación entre el cambio de energía y el aumento o disminución del orden molecular ayudará a entender la naturaleza de estos cambios físicos.

Figura 11.32 Curvas de distribución de energía cinética para las moléculas en un líquido a) a temperatura T_1 y b) a una temperatura más alta T_2 . Observe que a la temperatura más alta, la curva se aplanan. Las áreas sombreadas representan el número de moléculas que poseen energía cinética igual o mayor que cierta energía cinética E_1 . Cuanto más alta sea la temperatura, mayor será el número de moléculas con energía cinética alta.



Equilibrio líquido-vapor

Las moléculas de un líquido no están fijas en una red rígida. Aunque carecen de la libertad total de movimiento de las moléculas gaseosas, están en continuo movimiento. Como los líquidos son más densos que los gases, la rapidez con la que se dan las colisiones entre las moléculas es mucho mayor en la fase líquida que en la fase gaseosa. Cuando las moléculas de un líquido tienen suficiente energía para escapar de la superficie, sucede un cambio de fase. La **evaporación** o **vaporización** es el proceso en el cual un líquido se transforma en gas.

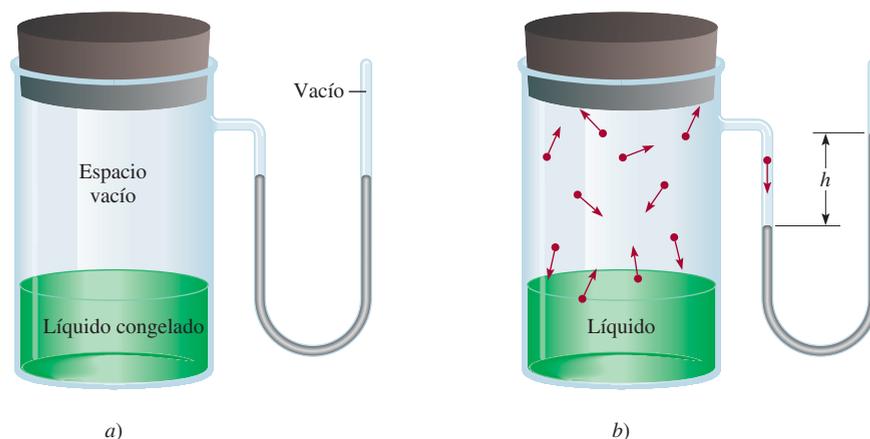
¿En qué forma la evaporación depende de la temperatura? La figura 11.32 muestra la distribución de energía cinética de las moléculas de un líquido a dos temperaturas distintas. Como observamos, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la energía cinética y, por lo tanto, más moléculas dejan la fase líquida.

Presión de vapor

Cuando un líquido se evapora, sus moléculas gaseosas ejercen una presión de vapor. Examine el aparato que se muestra en la figura 11.33. Antes de que inicie el proceso de evaporación, los niveles de mercurio del manómetro en forma de U son iguales. En cuanto algunas moléculas dejan el líquido, se establece la fase de vapor. La presión de vapor es medible sólo cuando hay una cantidad suficiente de vapor. Sin embargo, el proceso de evaporación no continúa indefinidamente; en cierto momento los niveles de mercurio se estabilizan y ya no se observan cambios.

La diferencia entre un gas y un vapor se explica en la página 174.

Figura 11.33 Aparato para medir la presión de vapor de un líquido: a) Al inicio el líquido se congela, así que no hay moléculas en la fase de vapor. b) Al calentarse, se forma una fase líquida y empieza la evaporación. En el equilibrio, el número de moléculas que dejan el líquido es igual al número de moléculas que regresan a él. La diferencia en los niveles de mercurio (h) proporciona la presión de vapor de equilibrio del líquido a la temperatura especificada.



¿Qué sucede a nivel molecular durante la evaporación? Al principio, el tráfico es en un solo sentido: las moléculas se desplazan desde el líquido hacia el espacio vacío. En cuanto las moléculas dejan el líquido, establecen una fase de vapor. Cuando aumenta la concentración de las moléculas en la fase de vapor, algunas se *condensan*, es decir, regresan a la fase líquida. El proceso de **condensación**, o *el cambio de la fase gaseosa a la fase líquida*, ocurre cuando una molécula choca en la superficie del líquido y queda atrapada por las fuerzas intermoleculares del líquido.

La velocidad de evaporación es constante a una temperatura dada y la velocidad de condensación aumenta con el incremento de la concentración de las moléculas en la fase de vapor. En cierto momento se llega a un estado de **equilibrio dinámico**, cuando la *velocidad del proceso en un sentido está exactamente balanceada por la velocidad del proceso inverso*, es decir, cuando las velocidades de condensación y evaporación se igualan (figura 11.34). La **presión de vapor de equilibrio** es la *presión de vapor medida cuando hay un equilibrio dinámico entre la condensación y la evaporación*. Con frecuencia, sólo se emplea el término “presión de vapor” para describir la presión de vapor de equilibrio de un líquido. Este término es aceptable en tanto se conozca el significado del término abreviado.

Es importante observar que la presión de vapor de equilibrio es la máxima presión de vapor de un líquido a una temperatura dada y que permanece constante a temperatura constante. (Es independiente de la cantidad de líquido siempre y cuando haya un poco de líquido presente.) De aquí se desprende que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura. Las gráficas de presión de vapor en función de la temperatura para tres líquidos distintos que aparecen en la figura 11.35 lo confirman.

Calor molar de vaporización y punto de ebullición

El **calor molar de vaporización** (ΔH_{vap}) es una medida de la intensidad de las fuerzas intermoleculares que se ejercen en un líquido. Esta propiedad se define como *la energía* (por lo general en kilojoules) *necesaria para evaporar un mol de un líquido*. El calor molar de vaporización está relacionado directamente con la magnitud de las fuerzas intermoleculares que hay en el líquido. Si la atracción intermolecular es fuerte, se necesita mucha energía para liberar las moléculas de la fase líquida. En consecuencia, el líquido tiene una presión de vapor relativamente baja y un elevado calor molar de vaporización.

El análisis previo predice que la presión de vapor de equilibrio (P) de un líquido debería incrementarse con el aumento de temperatura, como se muestra en la figura 11.35.

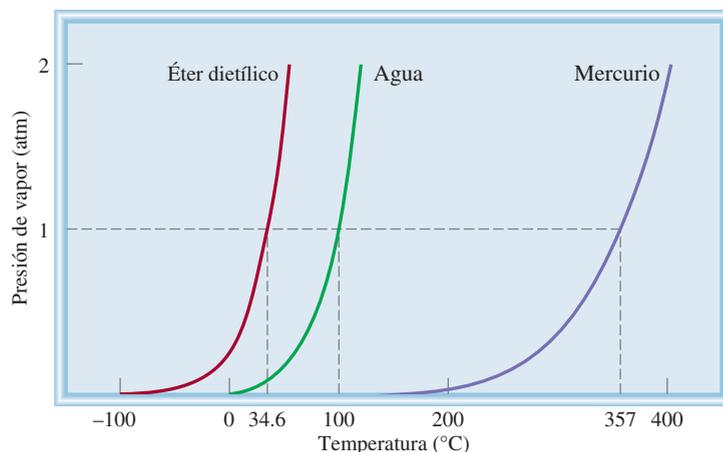


Figura 11.35 Incremento en la presión de vapor con temperatura para tres líquidos. Los puntos de ebullición normales de los líquidos (a 1 atm) se muestran en el eje horizontal. El fuerte enlace metálico en el mercurio produce una presión de vapor mucho más baja para el líquido a temperatura ambiente.

La presión de vapor de equilibrio es independiente de la cantidad de líquido siempre que haya algo de líquido presente.

Animación
Presión de vapor de equilibrio

Animación
Equilibrio dinámico

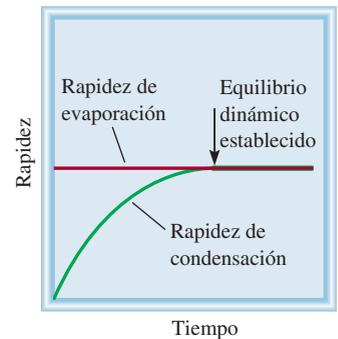


Figura 11.34 Comparación de las rapidez de evaporación y condensación conforme el sistema tiende al equilibrio a temperatura constante.

Tabla 11.6 Calores molares de vaporización de una selección de líquidos

Sustancia	Punto de ebullición* (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Agua (H ₂ O)	100	40.79
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C ₆ H ₆)	80.1	31.0
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	78.3	39.3
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	34.6	26.0
Mercurio (Hg)	357	59.0
Metano (CH ₄)	-164	9.2

* Medido a 1 atm.

La relación cuantitativa entre la presión de vapor P de un líquido y la temperatura absoluta T está dada por la ecuación de Clausius⁶-Clapeyron⁷

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad (11.2)$$

donde \ln es logaritmo natural, R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), y C es una constante. La ecuación de Clausius-Clapeyron tiene la forma de la ecuación de la recta $y = mx + b$:

$$\ln P = \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + C$$

$$\begin{array}{ccccccc} \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ y = & & m & & x & & + b \end{array}$$

Al medir la presión de vapor de un líquido a diferentes temperaturas (vea la figura 11.35) y elaborar una gráfica de $\ln P$ contra $1/T$ se determina la pendiente de la recta, que es igual a $-\Delta H_{\text{vap}}/R$. (Se supone que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura.) Éste es el método que se utiliza para determinar los calores de vaporización (tabla 11.6). En la figura 11.36 se muestran los gráficos de $\ln P$ contra $1/T$ para agua y éter dietílico. Advierta que la pendiente de la recta para el agua es mayor porque su ΔH_{vap} es mucho mayor.

Si conocemos los valores de ΔH_{vap} y P de un líquido a una temperatura dada, es posible utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron para calcular la presión de vapor del líquido a otra temperatura. A temperaturas T_1 y T_2 , las presiones de vapor son P_1 y P_2 . A partir de la ecuación (11.2) escribimos

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C \quad (11.3)$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C \quad (11.4)$$

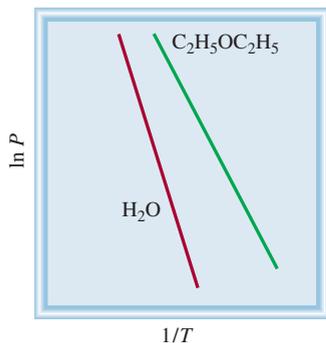


Figura 11.36 Diagramas de $\ln P$ contra $1/T$ para el agua y el éter dietílico. La pendiente en cada caso es igual a $-\Delta H_{\text{vap}}/R$.

⁶ Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888). Físico alemán que trabajó principalmente en electricidad, la teoría cinética de los gases y en termodinámica.

⁷ Benoit Paul Emile Clapeyron (1799-1864). Ingeniero francés que contribuyó a los aspectos termodinámicos de las máquinas de vapor.

Al restar la ecuación (11.4) de la ecuación (11.3) obtenemos

$$\begin{aligned}\ln P_1 - \ln P_2 &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2}\right) \\ &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\end{aligned}$$

Por lo tanto

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

o

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \quad (11.5)$$

El ejemplo 11.7 es una aplicación de la ecuación (11.5).

Ejemplo 11.7

El éter dietílico es un líquido orgánico volátil y muy inflamable que se utiliza como disolvente. La presión de vapor del éter dietílico es de 401 mmHg a 18°C. Calcule su presión de vapor a 32°C.

Estrategia Aquí tenemos la presión de vapor del éter dietílico a una temperatura y se pide la presión a otra temperatura. Por lo tanto, utilizamos la ecuación (11.5).

Solución En la tabla 11.6 se encuentra que $\Delta H_{\text{vap}} = 26.0$ kJ/mol. Los datos son

$$\begin{array}{ll} P_1 = 401 \text{ mmHg} & P_2 = ? \\ T_1 = 18^\circ\text{C} = 291 \text{ K} & T_2 = 32^\circ\text{C} = 305 \text{ K} \end{array}$$

De la ecuación (11.5) tenemos que

$$\begin{aligned}\ln \frac{401}{P_2} &= \frac{26\,000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left[\frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})} \right] \\ &= -0.493\end{aligned}$$

Tomando el antilogaritmo en ambos lados (vea el apéndice 4), obtenemos

$$\frac{401}{P_2} = e^{-0.493} = 0.611$$

Por lo tanto

$$P_2 = 656 \text{ mmHg}$$

Verificación Esperamos que la presión de vapor aumente con la temperatura, por lo que la respuesta es razonable.

Ejercicio de práctica La presión de vapor del etanol es de 100 mmHg a 34.9°C. ¿Cuál es su presión de vapor a 63.5°C? (El ΔH_{vap} del etanol es de 39.3 kJ/mol.)



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

Problema similar: 11.84.

Una forma práctica de demostrar la existencia del calor molar de vaporización consiste en frotar un alcohol en las manos, como etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) o alcohol para frotar. Estos alcoholes tienen un ΔH_{vap} menor que el del agua, de manera que

el calor de las manos es suficiente para aumentar la energía cinética de las moléculas de alcohol y evaporarlas. Las manos se sienten frías debido a la pérdida de calor. Este proceso es semejante a la transpiración, una de las formas por las que el cuerpo humano mantiene una temperatura constante. Debido a la fuerza de los enlaces de hidrógeno intermoleculares del agua, se necesita una cantidad considerable de energía para evaporar el agua del sudor de la superficie del cuerpo. Esta energía la aporta el calor generado en varios procesos metabólicos.

Usted ha visto que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura. Cada líquido tiene una temperatura en la que comienza a hervir. El **punto de ebullición** es la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa. El punto de ebullición *normal* de un líquido es la temperatura a la cual hierve cuando la presión externa es de 1 atm.

En el punto de ebullición se forman burbujas dentro del líquido. Cuando se forma una burbuja, el líquido que originalmente ocupaba ese espacio es empujado hacia los lados, obligando a que aumente el nivel del líquido en el recipiente. La presión ejercida *sobre* la burbuja es la presión atmosférica más un poco de *presión hidrostática* (es decir, la presión debida a la presencia de líquido). La presión *dentro* de la burbuja se debe sólo a la presión de vapor del líquido. Cuando la presión de vapor se iguala a la presión externa, la burbuja sube a la superficie del líquido y revienta. Si la presión de la burbuja fuera menor que la presión externa, se colapsaría antes de poder subir. Se concluye entonces que el punto de ebullición de un líquido depende de la presión externa. (Casi siempre ignoramos la pequeña contribución de la presión hidrostática.) Por ejemplo, a 1 atm, el agua hierve a 100°C, pero si la presión se reduce a 0.5 atm, el agua hierve a sólo 82°C.

Como el punto de ebullición se define en términos de la presión de vapor del líquido, esperamos que el punto de ebullición se relacione con el calor molar de vaporización: a mayor ΔH_{vap} , mayor será el punto de ebullición. Los datos de la tabla 11.6 confirman más o menos esta predicción. En última instancia, el punto de ebullición y el ΔH_{vap} están determinados por la magnitud de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, el argón (Ar) y el metano (CH₄), que tienen fuerzas de dispersión débiles, tienen puntos de ebullición bajos y calores molares de vaporización pequeños. El éter dietílico (C₂H₅OC₂H₅) tiene un momento dipolar, y las fuerzas dipolo-dipolo explican su punto de ebullición y ΔH_{vap} moderadamente altos. Tanto el etanol (C₂H₅OH) como el agua tienen enlaces de hidrógeno fuertes, y son los responsables de sus puntos de ebullición altos y valores de ΔH_{vap} grandes. Los enlaces metálicos fuertes de los átomos de mercurio son la causa de que tenga los mayores puntos de ebullición y ΔH_{vap} de este grupo de líquidos. Es interesante advertir que el punto de ebullición del benceno, que es no polar, es comparable con el del etanol. El benceno tiene un alto grado de polarización debido a la distribución de sus electrones en los orbitales moleculares pi deslocalizados, y las fuerzas de dispersión entre las moléculas de benceno pueden llegar a ser tan fuertes o aún más que las fuerzas dipolo-dipolo o los enlaces de hidrógeno.

Revisión de conceptos

Un estudiante estudia las gráficas de $\ln P$ contra $1/T$ de dos líquidos orgánicos: el metanol (CH₃OH) y el éter dimetílico (CH₃OCH₃), como los que se muestran en la figura 11.36. Las pendientes son de $-2.32 \times 10^3 \text{ K}$ y $-4.50 \times 10^3 \text{ K}$, respectivamente. ¿Cómo asignaría el estudiante los valores ΔH_{vap} a estos dos compuestos?

Temperatura y presión críticas

La condensación es lo contrario de la evaporación. En principio, un gas se puede licuar por cualquiera de las dos técnicas siguientes. Al enfriar una muestra de gas disminuye la energía cinética de sus moléculas, por lo que éstas se agregan y forman pequeñas gotas

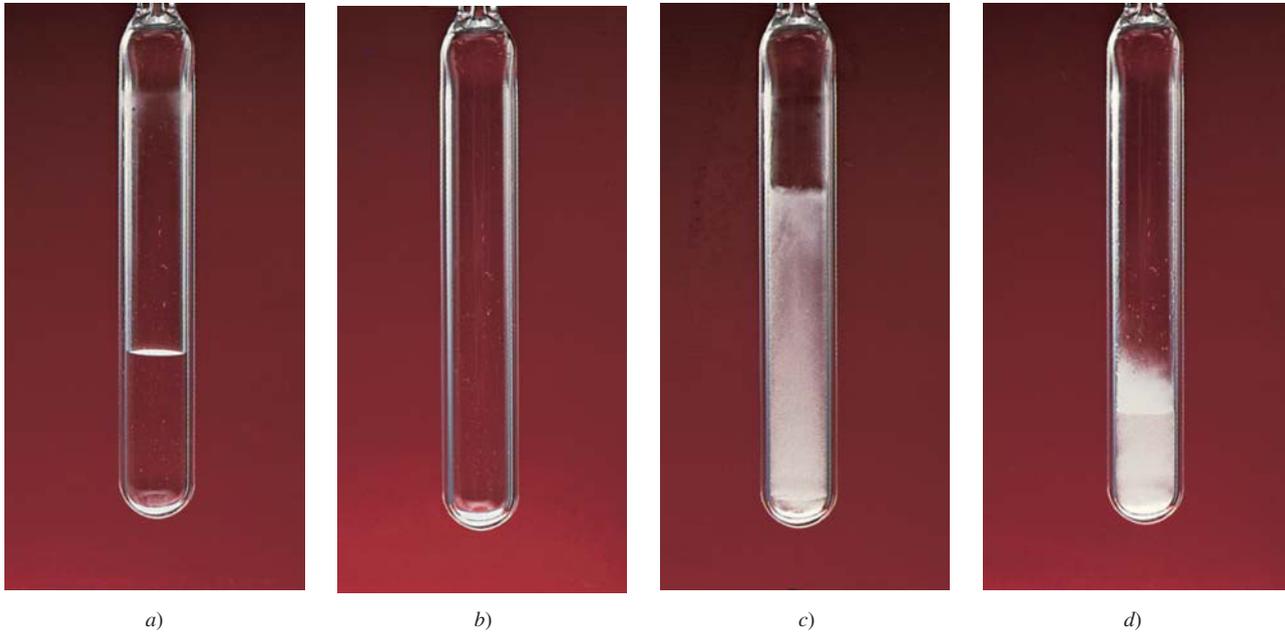


Figura 11.37 Fenómeno crítico del hexafluoruro de azufre. a) Por debajo de la temperatura crítica es visible la fase líquida transparente. b) Por encima de la temperatura crítica la fase líquida desaparece. c) La sustancia se enfría apenas por debajo de su temperatura crítica. La neblina representa la condensación del vapor. d) Por último, la fase líquida reaparece.

de líquido. De manera alternativa se puede aplicar presión al gas. La compresión reduce la distancia promedio entre las moléculas de tal forma que se mantienen unidas por atracción mutua. Los procesos de licuefacción industrial utilizan una combinación de estos dos métodos.

Toda sustancia tiene una **temperatura crítica** (T_c), por arriba de la cual la fase gaseosa no se puede licuar, independientemente de la magnitud de la presión que se aplique. Ésta es también la temperatura más alta a la cual una sustancia puede existir en forma líquida. Dicho de otro modo, por arriba de la temperatura crítica no hay una distinción fundamental entre un líquido y un gas: simplemente se tiene un fluido. La **presión crítica** (P_c) es la mínima presión que se debe aplicar para llevar a cabo la licuefacción a la temperatura crítica. La existencia de la temperatura crítica se explica de manera cualitativa de la siguiente forma. La atracción intermolecular es una cantidad finita para cualquier sustancia dada y es independiente de la temperatura. A temperaturas menores que T_c , esta fuerza es suficiente para mantener unidas las moléculas (con una presión apropiada) en un líquido. Por arriba de la T_c el movimiento molecular se vuelve tan enérgico que las moléculas son capaces de liberarse de esta atracción. La figura 11.37 muestra lo que sucede cuando el hexafluoruro de azufre se calienta por arriba de su temperatura crítica (45.5°C) y luego se enfría por debajo de 45.5°C .

La tabla 11.7 incluye una lista de las temperaturas críticas y las presiones críticas de sustancias comunes. La temperatura crítica de una sustancia refleja la intensidad de sus fuerzas intermoleculares. El benceno, el etanol, el mercurio y el agua, que tienen interacciones moleculares fuertes, también tienen temperaturas críticas altas, comparadas con las otras sustancias enumeradas en la tabla.

Equilibrio líquido-sólido

La transformación de un líquido en sólido se conoce como *congelación*; el proceso inverso se denomina *fusión*. El **punto de fusión de un sólido** o el **punto de congelación de un líquido** es la temperatura a la cual las fases sólida y líquida coexisten en el equilibrio.

Las fuerzas intermoleculares son independientes de la temperatura; la energía cinética de las moléculas se incrementa con la temperatura.

La "fusión" se refiere al proceso de fundido. Por lo tanto, un "fusible" rompe un circuito eléctrico cuando una lámina metálica se funde debido al calor generado por una corriente eléctrica excesivamente alta.

Tabla 11.7 Temperaturas críticas y presiones críticas de una selección de sustancias

Sustancia	T_c (°C)	P_c (atm)
Agua (H ₂ O)	374.4	219.5
Amoniaco (NH ₃)	132.4	111.5
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C ₆ H ₆)	288.9	47.9
Dióxido de carbono (CO ₂)	31.0	73.0
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	243	63.0
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	192.6	35.6
Hexafluoruro de azufre (SF ₆)	45.5	37.6
Hidrógeno molecular (H ₂)	-239.9	12.8
Mercurio (Hg)	1 462	1036
Metano (CH ₄)	-83.0	45.6
Nitrógeno molecular (N ₂)	-147.1	33.5
Oxígeno molecular (O ₂)	-118.8	49.7

El punto de fusión (o congelación) *normal* de una sustancia es la temperatura a la cual una sustancia se funde (o se congela) a 1 atm de presión. Por lo general, omitimos la palabra “normal” cuando la presión es de 1 atm.

El equilibrio líquido-sólido más común ocurre entre el agua y el hielo. A 0°C y 1 atm, el equilibrio dinámico está representado por



Una demostración práctica de este equilibrio dinámico lo proporciona un vaso de agua con hielo. Cuando los cubos de hielo se derriten para formar agua, parte del agua entre los cubos de hielo se puede congelar para mantenerlos juntos. Éste no es un verdadero equilibrio dinámico; dado que el vaso no se mantiene a 0°C, llegará un momento en que todos los cubos de hielo se derritan.

La figura 11.38 muestra cómo cambia la temperatura de una sustancia conforme absorbe calor de su entorno. Observamos que a medida que un sólido se calienta, su temperatura aumenta hasta alcanzar su punto de fusión. A esta temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas se ha vuelto lo bastante grande como para comenzar a superar las fuerzas intermoleculares que mantenían juntas a estas moléculas en el estado sólido. Inicia una transición de la fase sólida a la líquida, en la cual la absorción de calor se usa para separar más y más moléculas del sólido. Es importante observar que durante esta transición (A \longrightarrow B) la energía cinética promedio de las moléculas no cambia, así que la temperatura se mantiene constante. Una vez que la sustancia se ha fundido por completo, una mayor absorción de calor aumenta su temperatura hasta que se alcanza el punto de ebullición (B \longrightarrow C). Aquí, ocurre la transición de la fase líquida a la gaseosa (C \longrightarrow D) en la cual el calor absorbido se usa para romper las fuerzas intermoleculares que unen las moléculas en la fase líquida, por lo que la temperatura permanece constante. Una vez que esta transición ha llegado a su fin, la temperatura del gas aumenta cuando se le aplica más calor.

El **calor molar de fusión** (ΔH_{fus}) es la *energía necesaria* (comúnmente en kilojoules) *para fundir un mol de un sólido*. La tabla 11.8 muestra los calores molares de fusión para las sustancias enumeradas en la tabla 11.6. Al comparar los datos de las dos tablas se observa que para cada sustancia, ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap} . Esto es congruente con el hecho de que las moléculas de un líquido todavía están estrechamente empaçadas, de tal forma que se requiere cierta energía para lograr el reordenamiento del sólido al líquido.

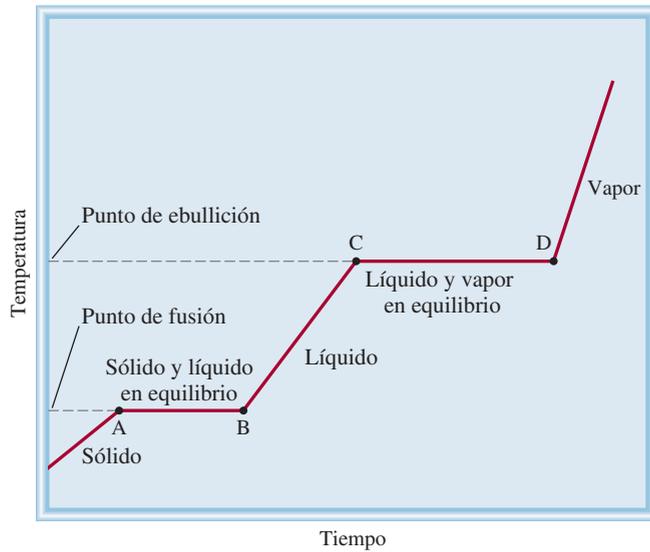


Figura 11.38 Curva de calentamiento típica, desde la fase sólida a la fase gaseosa de una sustancia, pasando por la fase líquida. Debido a que ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap} , una sustancia se funde en menos tiempo que lo que le toma hervir. Esto explica por qué la meseta AB es más corta que la meseta CD. Las pendientes de las líneas de calentamiento del sólido, el líquido y el vapor están determinadas por el calor específico de la sustancia en cada estado.

Tabla 11.8 Calores molares de fusión de una selección de sustancias.

Sustancias	Punto de fusión* (°C)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
Agua (H ₂ O)	0	6.01
Argón (Ar)	-190	1.3
Benceno (C ₆ H ₆)	5.5	10.9
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	-117.3	7.61
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	-116.2	6.90
Mercurio (Hg)	-39	23.4
Metano (CH ₄)	-183	0.84

* Medido a 1 atm.

Por otro lado, cuando un líquido se evapora, sus moléculas se separan por completo y se necesita una cantidad considerablemente mayor de energía para vencer las fuerzas de atracción.

Como esperamos, el *enfriamiento* de una sustancia tiene el efecto opuesto al calentamiento. Si eliminamos calor de una muestra de gas a una velocidad uniforme, su temperatura disminuye. Conforme se forma el líquido, se libera calor del sistema porque su energía potencial está disminuyendo. A esto se debe que la temperatura del sistema permanezca constante durante la condensación (D \rightarrow C). Una vez que todo el vapor se ha condensado, la temperatura del líquido comienza a bajar. Por último, al continuar el enfriamiento del líquido se llega a la congelación (B \rightarrow A).

Un líquido se puede enfriar temporalmente por debajo de su punto de congelación. A este proceso se le denomina *sobreenfriamiento* y se presenta cuando el calor del líquido se elimina tan rápido que las moléculas literalmente no tienen tiempo de acomodarse en la estructura ordenada de un sólido. Un líquido sobreenfriado es inestable; la agitación leve o la adición de una pequeña “semilla” de un cristal de la misma sustancia hará que se solidifique con rapidez.

Equilibrio sólido-vapor

Los sólidos también experimentan evaporación y, por consiguiente, poseen una presión de vapor. Considere el siguiente equilibrio dinámico:



Yodo sólido en equilibrio con su vapor.

El proceso en el cual las moléculas pasan directamente de sólido a vapor se conoce como **sublimación**. El proceso inverso se denomina **deposición**, es decir, las moléculas hacen la transición directa de vapor a sólido. El naftaleno, la sustancia con la que se fabrican bolitas para combatir la polilla, tiene una presión de vapor (de equilibrio) bastante alta para un sólido (1 mmHg a 53°C); por ello, su vapor picante impregna muy rápido un espacio cerrado. El yodo también sublima. Arriba de la temperatura ambiente, el color violeta del vapor del yodo es fácilmente visible en un recipiente cerrado.

Como las moléculas están unidas con más fuerza en un sólido, su presión de vapor suele ser mucho menor que la del líquido correspondiente. La *energía* (por lo general en kilojoules) *necesaria para sublimar un mol de un sólido* recibe el nombre de **calor molar de sublimación** (ΔH_{sub}), y es igual a la suma de los calores molares de fusión y vaporización:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \quad (11.6)$$

La ecuación (11.6) es una demostración de la ley de Hess (vea la sección 6.6). La entalpía, o cambio de calor para todo el proceso, es la misma si la sustancia pasa directamente de sólido a vapor, o si pasa de sólido a líquido y luego a vapor. Observe que la ecuación (11.6) sólo es válida cuando los cambios de fase suceden a la *misma* temperatura. De lo contrario, esta ecuación se considera sólo como una aproximación.

La figura 11.39 resume los tipos de cambios de fase estudiados en esta sección.

Cuando una sustancia se calienta, aumenta su temperatura y, en algún momento, experimentará un cambio de fase. Para calcular el cambio de energía total para este proceso debemos incluir todos los pasos que se indican en el ejemplo 11.8.

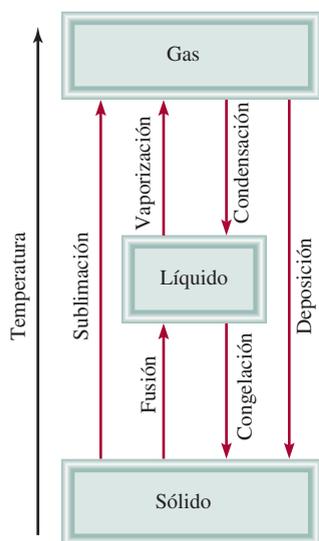


Figura 11.39 Los diferentes cambios de fase por los que una sustancia puede pasar.

Ejemplo 11.8

Calcule la cantidad de energía (en kilojoules) que se necesita para calentar 346 g de agua líquida desde 0°C a 182°C. Suponga que el calor específico del agua es de 4.184 J/g · °C en todo el intervalo líquido y que el calor específico del vapor es de 1.99 J/g · °C.

Estrategia El cambio de calor (q) en cada etapa está dado por $q = ms\Delta t$ (vea página 247), donde m es la masa del agua, s es el calor específico y Δt es el cambio de temperatura. Si hay un cambio de fase, como vaporización, entonces q estará dado por $n\Delta H_{\text{vap}}$, donde n es el número de moles de agua.

Solución El cálculo se puede dividir en tres pasos.

Paso 1: Calentamiento del agua desde 0°C hasta 100°C

Usando la ecuación (6.12) tenemos que

$$\begin{aligned} q_1 &= ms\Delta t \\ &= (346 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C})(100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= 1.45 \times 10^5 \text{ J} \\ &= 145 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Paso 2: Evaporación de 346 g de agua a 100°C (un cambio de fase)

En la tabla 11.6 vemos que $\Delta H_{\text{vap}} = 40.79 \text{ kJ/mol}$ para el agua, así que

$$q_2 = 346 \text{ g-H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol-H}_2\text{O}}{18.02 \text{ g-H}_2\text{O}} \times \frac{40.79 \text{ kJ}}{1 \text{ mol-H}_2\text{O}}$$

$$= 783 \text{ kJ}$$

Paso 3: Calentamiento del vapor de 100°C a 182°C

$$q_3 = ms\Delta t$$

$$= (346 \text{ g})(1.99 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C})(182^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C})$$

$$= 5.65 \times 10^4 \text{ J}$$

$$= 56.5 \text{ kJ}$$

La energía global requerida está dada por

$$q_{\text{global}} = q_1 + q_2 + q_3$$

$$= 145 \text{ kJ} + 783 \text{ kJ} + 56.5 \text{ kJ}$$

$$= 985 \text{ kJ}$$

Verificación Todos los valores de q_s tienen signo positivo, lo que concuerda con el hecho de que se absorbe calor para elevar la temperatura desde 0°C hasta 182°C. También, como se esperaba, se absorbió mucho más calor durante la transición de fase.

Ejercicio de práctica Calcule el calor liberado cuando 68.0 g de vapor a 124°C se convierten en agua a 45°C.

Problema similar: 11.76.

11.9 Diagramas de fases

Las relaciones completas entre las fases sólida, líquida y de vapor se representan mejor en una sola gráfica conocida como diagrama de fases. Un **diagrama de fases** resume las *condiciones en las cuales una sustancia existe como sólido, líquido o gas*. En esta sección analizaremos los diagramas de fases del agua y del dióxido de carbono.

El agua

En la figura 11.40a) se presenta el diagrama de fases del agua. La gráfica se divide en tres regiones y cada una representa una fase pura. La línea que separa dos de las regiones indica las condiciones en las que estas dos fases pueden estar en equilibrio. Por ejemplo, la curva trazada entre las fases líquida y vapor muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura. (Compare esta curva con la figura 11.35.) Del mismo modo, las otras dos curvas indican las condiciones para que se establezca un equilibrio entre el hielo y el agua líquida, y entre el hielo y el vapor de agua. (Observe que la línea que limita las fases sólida-líquida tiene pendiente negativa.) El punto en el que se unen las tres curvas se denomina **punto triple**, y corresponde a la *única condición en la que las tres fases pueden estar en equilibrio entre sí*. Para el agua, este punto está a 0.01°C y 0.006 atm.

Los diagramas de fases permiten predecir los cambios en el punto de fusión y en el punto de ebullición de una sustancia debido a los cambios de la presión externa. También permiten anticipar las direcciones de las transiciones de las fases producidas por los cambios de temperatura y presión. Los puntos normales de fusión y ebullición del agua a 1 atm de presión son 0°C y 100°C, respectivamente. ¿Qué pasaría si el agua se fundiera o

 **Animación**
Diagrama de fases y los estados de la materia

La pendiente negativa de la línea divisoria sólido-líquido se debe al hecho de que el volumen molar del hielo es mayor que el del agua líquida, por lo tanto, el agua es más densa que el hielo. Un aumento en la presión favorece la fase líquida.

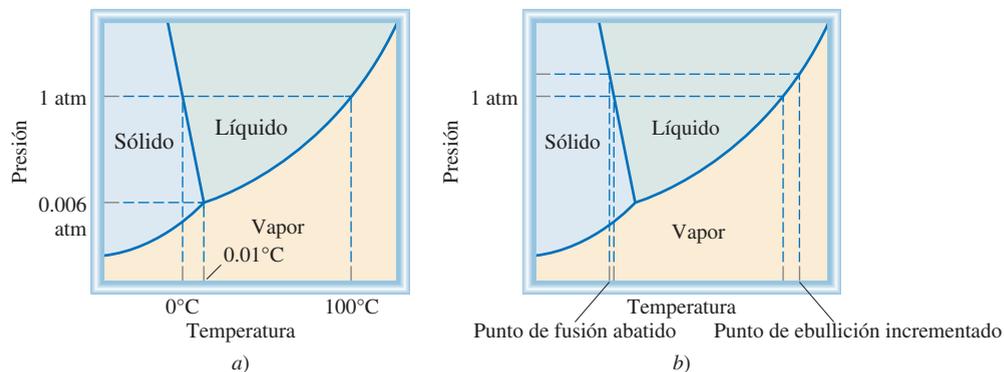


Figura 11.40 a) Diagrama de fases del agua. Cada línea sólida entre dos fases especifica las condiciones de presión y temperatura en las cuales pueden coexistir dos fases en equilibrio. El punto en el que las tres fases pueden existir en equilibrio (0.006 atm y 0.01°C) se denomina punto triple. b) En este diagrama de fases puede apreciarse que a medida que se incrementa la presión descendiendo su punto de fusión y que al incrementar la presión del agua líquida se eleva su punto de ebullición.

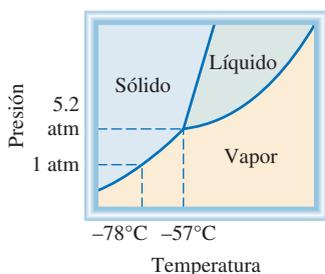


Figura 11.41 Diagrama de fases del dióxido de carbono. Observe que la línea divisoria entre sólido y líquido tiene una pendiente positiva. La fase líquida no es estable por debajo de 5.2 atm, así que sólo las fases sólidas y de vapor pueden existir en condiciones atmosféricas.



Figura 11.42 En condiciones atmosféricas, el dióxido de carbono sólido no se funde; sólo puede sublimarse. El dióxido de carbono gaseoso frío ocasiona que el vapor de agua cercano se condense y forme una neblina.

hirviera a alguna otra presión? La figura 11.40b) muestra que si la presión aumenta por arriba de 1 atm, incrementará el punto de ebullición y disminuirá el punto de fusión. Una disminución de la presión abatirá el punto de ebullición e incrementará el punto de fusión.

Dióxido de carbono

El diagrama de fases del dióxido de carbono (figura 11.41) tiene mucha semejanza con el del agua, con una excepción importante: la pendiente de la curva entre las fases sólida y líquida es positiva. De hecho, esto es válido para casi todas las demás sustancias. El agua se comporta de otra forma porque el hielo es menos denso que el agua líquida. El punto triple del dióxido de carbono está a 5.2 atm y -57°C .

Conviene hacer una observación interesante acerca del diagrama de fases de la figura 11.41. Como se ve, toda la fase líquida está muy por arriba de la presión atmosférica, por consiguiente, es imposible que el dióxido de carbono sólido se funda a la presión de 1 atm. En cambio, cuando el CO_2 sólido se calienta a -78°C se sublima. De hecho, el dióxido de carbono sólido se conoce como hielo seco porque parece hielo y *no se funde* (figura 11.42). Por esta propiedad, el hielo seco se utiliza como refrigerante.

Revisión de conceptos

Hervir un huevo en la cima de una montaña, las ollas de presión y el patinaje sobre hielo

El equilibrio de fases se ve afectado por la presión externa. Según las condiciones atmosféricas, el punto de ebullición y el punto de congelación del agua pueden desviarse de manera apreciable a partir de 100°C y 0°C , respectivamente, como podremos observar a continuación.

Hervir un huevo en la cima de una montaña

Spongga que acaba de escalar el pico de Pike en Colorado. Para recuperar su fortaleza después de un extenuante trabajo, decide hervir un huevo y comerlo. Para su sorpresa, el agua parece hervir con más rapidez que de costumbre, pero después de 10 minutos en el agua hirviendo, el huevo aún no se cuece. Un poco de conocimiento de los equilibrios de fases le hubiera evitado la desilusión de romper el huevo y ver un huevo crudo (en especial si era el único huevo que traía consigo). La cumbre del pico de Pike se encuentra a 14 000 pies (4 275 m) sobre el nivel del mar. A esta altitud, la presión atmosférica es de aproximadamente 0.6 atm. En la figura 11.40b) podemos observar que el punto de ebullición del agua desciende con la presión, por lo que a una presión más baja el agua hervirá de manera aproximada a 86°C . Sin embargo, no es la ebullición sino la cantidad de calor que se suministra al huevo lo que realiza la verdadera cocción, y la cantidad de calor suministrado es proporcional a la temperatura del agua. Por esta razón, tomará considerablemente más tiempo, quizá unos 30 minutos, para que el huevo esté completamente cocido.

Ollas de presión

El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica por qué las ollas de presión ahorran tiempo en la cocina. Una olla de presión es un contenedor sellado que permite que el vapor escape sólo cuando excede cierta presión. La presión que se ejerce sobre el agua en la olla es la suma de la presión atmosférica y la presión del vapor. En consecuencia, el agua en la olla de presión hervirá a una temperatura mayor a 100°C y los alimentos dentro de ella estarán más calientes y se cocinarán con mayor rapidez.

Patinaje sobre hielo

Ahora analizaremos el equilibrio hielo-agua. La pendiente negativa de la curva de sólido-líquido significa que el punto de

fusión del hielo disminuye con el aumento de la presión externa, como se muestra en la figura 11.40b). Este fenómeno hace posible el patinaje sobre hielo. Debido a que los patines tienen cuchillas muy delgadas, una persona de 130 libras (59 kg) ejerce una presión equivalente a 500 atm sobre el hielo. (Recuerde que la presión se define como fuerza por unidad de área.) En consecuencia, a una temperatura menor a 0°C , el hielo bajo los patines se funde y la película de agua formada bajo las cuchillas facilita el movimiento del patinador sobre el hielo. Los cálculos muestran que el punto de fusión del hielo disminuye en $7.4 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ cuando la presión se incrementa 1 atm. Así, cuando la presión ejercida sobre el hielo por el patinador es de 500 atm, el punto de fusión desciende a $-(500 \times 7.4 \times 10^{-3})$, o -3.7°C . En realidad, resulta que la fricción entre las cuchillas y el hielo es la principal causa de la fusión del hielo. Esto explica por qué es posible patinar en espacios al aire libre aun cuando la temperatura descienda por debajo de -20°C .



La presión que el patinador ejerce sobre el hielo hace descender su punto de fusión, y la capa de agua formada bajo los patines actúa como lubricante entre el patinador y el hielo.

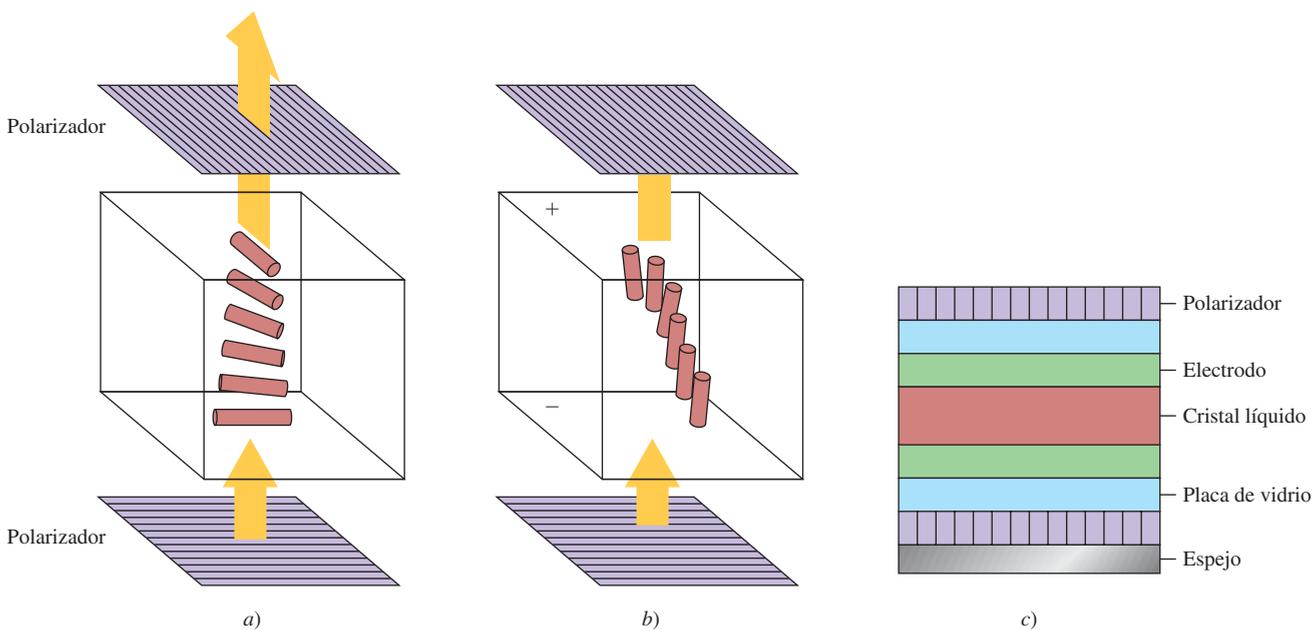
Cristales líquidos

Es muy clara la distinción entre el estado altamente ordenado de un sólido cristalino y la distribución molecular más aleatoria de los líquidos. Por ejemplo, el hielo cristalino y el agua líquida son muy distintos en este aspecto. Sin embargo, existe un tipo de sustancias que tienden a un ordenamiento tal que, antes de fundirse, el cristal forma un líquido lechoso conocido como *estado paracrystalino*, cuyas propiedades son características de un cristal. A temperaturas elevadas, este líquido lechoso se transforma bruscamente en un líquido translúcido que se comporta como cualquier líquido. A este tipo de sustancias se le conoce como *cristales líquidos*.

Las moléculas que exhiben cristalinidad líquida suelen ser largas y en forma de barra. Los cristales líquidos termotrópicos son un tipo de cristales de particular importancia que se forman cuando el sólido se calienta. Las dos estructuras más comunes de estos cristales son las estructuras nemática y esméctica. En los cristales líquidos esmécticos, el largo eje de las moléculas es

perpendicular al plano de las capas. Como éstas pueden deslizarse entre sí, la sustancia posee las propiedades mecánicas de un sólido bidimensional. Los cristales líquidos nemáticos son menos ordenados. Sus moléculas están alineadas con los ejes largos paralelos, pero no se separan en capas.

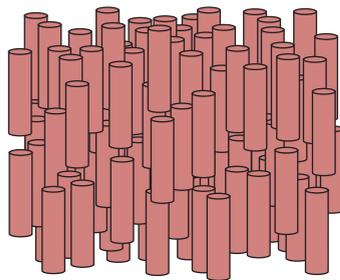
Los cristales líquidos termotrópicos tienen muchas aplicaciones en la ciencia, la tecnología y la medicina. Los visores en blanco y negro de los relojes y las calculadoras se basan en las propiedades de estas sustancias. Sobre las superficies internas superior e inferior de la celda cristalina líquida se aplican agentes transparentes que tienen la capacidad de alinear moléculas. Los agentes formados de óxido de estaño (SnO_2) orientan preferentemente las moléculas de la fase nemática en una disposición de 90° una con respecto de otra. De esta manera, las moléculas quedan "torcidas" en toda la fase cristalina líquida. Con un ajuste adecuado, esta torsión rota el plano de polarización en 90° y deja pasar la luz a través de dos polarizadores (situados entre sí



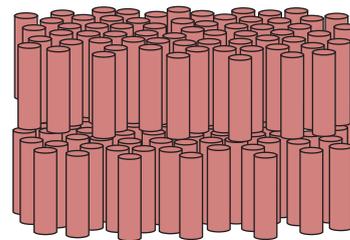
Pantalla de cristal líquido (LCD, siglas del término en inglés, liquid crystal display) que utiliza cristales líquidos nemáticos. Las moléculas que están en contacto con la superficie inferior y superior de la celda están alineadas entre sí en ángulos rectos. a) La torsión en la orientación molecular entre las superficies se ajusta de manera que gire 90° el plano de la luz polarizada, lo que permite que ésta atraviese el polarizador superior. En consecuencia, la celda se ve transparente. b) Cuando se aplica un campo eléctrico, las moléculas se orientan a lo largo de la dirección del campo, el plano de la luz polarizada no puede atravesar el polarizador superior, y la celda se oscurece. c) Corte transversal de una pantalla LCD, que se utiliza en relojes y calculadoras.

a 90°). Al aplicar un campo eléctrico, las moléculas nemáticas experimentan un torque (torsión o rotación) que las obliga a alinearse en dirección del campo. Ahora, la luz polarizada incidente no puede pasar a través del polarizador superior. En los relojes y calculadoras se coloca un espejo abajo del polarizador inferior. Cuando no se aplica un campo eléctrico, la luz reflejada pasa a través de los dos polarizadores y la celda se ve límpida por arriba. Al activar el campo eléctrico, la luz incidente que llega de la parte superior no puede pasar al polarizador inferior para alcanzar el reflector, y la celda se torna oscura. El voltaje que se aplica en una capa nemática de unos $10 \mu\text{m}$ de espesor ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$) suele ser de unos cuantos voltios. El tiempo de respuesta de las moléculas para alinearse y relajarse cuando se activa o desactiva el campo eléctrico es del orden de los ms ($1 \text{ms} = 10^{-3} \text{s}$).

Los cristales líquidos colestéricos son otro tipo de cristales líquidos termotrópicos. Estos cristales cambian de color con la temperatura, por lo cual son muy útiles como termómetros sensibles. Por ejemplo, en metalurgia sirven para detectar la tensión de los metales, las fuentes de calor y las vías de conducción. En medicina, sirven para medir la temperatura del cuerpo en sitios específicos. Esta técnica es una herramienta muy valiosa para el diagnóstico de infecciones y crecimiento de tumores (por ejemplo, los tumores de mama). Las infecciones localizadas y los tumores aumentan la velocidad metabólica y, por lo tanto, la temperatura de los tejidos afectados. Con ayuda de una delgada película de cristal líquido, un médico puede detectar si una infección o un tumor están presentes midiendo el cambio de color como respuesta a la diferencia de temperatura.

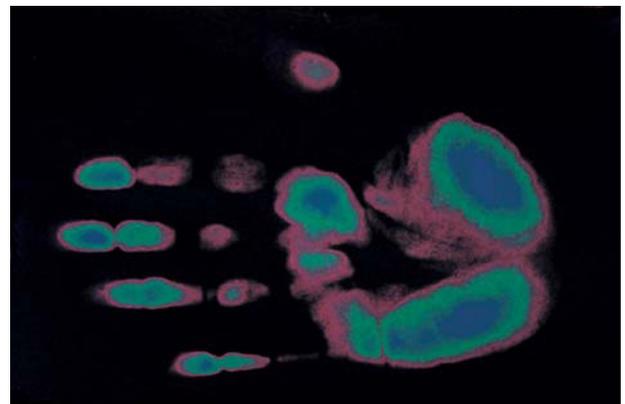


Nemática



Esmética

Alineación de las moléculas en dos tipos de cristales líquidos. Los cristales líquidos nemáticos se comportan como un sólido unidimensional, y los cristales líquidos esmécticos como un sólido bidimensional.



Termograma de cristal líquido. El color rojo representa la temperatura más alta y el color azul la más baja.

Ecuaciones básicas

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (11.1)$$

Ecuación de Bragg para calcular la distancia entre planos de átomos en una red cristalina.

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad (11.2)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron para determinar ΔH_{vap} de un líquido.

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (11.5)$$

Para calcular ΔH_{vap} , la presión de vapor o el punto de ebullición de un líquido.

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \quad (11.6)$$

Aplicación de la ley de Hess.

Resumen de conceptos

1. Todas las sustancias existen en uno de tres estados: gaseoso, líquido o sólido. La principal diferencia entre el estado condensado y el gaseoso es la distancia que separa a las moléculas.
2. Las fuerzas intermoleculares actúan entre las moléculas o entre las moléculas y los iones. Estas fuerzas de atracción casi siempre son mucho más débiles que las fuerzas de enlace.
3. Las fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas ion-dipolo atraen moléculas con momentos dipolares hacia otras moléculas polares o iones.
4. Las fuerzas de dispersión se deben a los momentos dipolares temporales inducidos en moléculas ordinariamente no polares. El grado con el cual un momento dipolar puede ser inducido en una molécula se llama polarizabilidad. Con el término “fuerzas de van der Waals” se hace referencia a las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
5. El enlace de hidrógeno es una interacción dipolo-dipolo relativamente fuerte entre un enlace polar que contiene un átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo de O, N o F. Los enlaces de hidrógeno son muy fuertes, en especial entre las moléculas de agua.
6. Los líquidos tienden a adoptar una geometría con el mínimo del área superficial. La tensión superficial es la energía necesaria para expandir el área superficial de un líquido; las fuerzas intermoleculares grandes conducen a una mayor tensión superficial.
7. La viscosidad es una medida de la resistencia de un líquido a fluir; esta propiedad disminuye con el aumento de temperatura.
8. Las moléculas de agua en el estado sólido forman una red tridimensional en la que cada átomo de oxígeno está unido por enlaces covalentes a dos átomos de hidrógeno, así como a otros por enlaces de hidrógeno. Esta estructura única explica por qué el hielo es menos denso que el agua líquida, propiedad que permite la supervivencia de los seres vivos bajo el hielo en estanques y lagos en los climas fríos.
9. El agua se encuentra también idealmente ubicada por su papel ecológico gracias a su alto calor específico, otra propiedad que le imparten los fuertes enlaces de hidrógeno.
10. Los grandes depósitos de agua tienen la capacidad de moderar el clima del planeta al absorber y generar cantidades sustanciales de calor con sólo pequeños cambios en su temperatura.
11. Todos los sólidos son cristalinos (con una estructura regular de átomos, iones o moléculas) o amorfos (sin una estructura regular). El vidrio es un ejemplo de un sólido amorfo.
12. La unidad estructural básica de un sólido cristalino es la celda unitaria, la cual se repite para formar un retículo cristalino tridimensional. La difracción de rayos X ha permitido obtener información vasta para conocer las estructuras de los cristales.
13. Los cuatro tipos de cristales y las fuerzas que mantienen unidas sus partículas son: cristales iónicos, unidos por enlaces iónicos; cristales covalentes unidos por enlaces covalentes; cristales moleculares, unidos por fuerzas de van der Waals o enlaces de hidrógeno, y cristales metálicos, unidos por enlaces metálicos.
14. Un líquido contenido en un recipiente cerrado establece un equilibrio dinámico entre la evaporación y la condensación. En estas condiciones la presión del vapor sobre el líquido es la presión de vapor de equilibrio, conocida simplemente como “presión de vapor”.
15. En el punto de ebullición, la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa. El calor molar de vaporización de un líquido, es decir, la energía necesaria para evaporar un mol del líquido, se puede determinar al medir la presión de vapor del líquido en función de la temperatura y con la ecuación de Clausius-Clapeyron [ecuación (11.2)]. El calor molar de fusión de un sólido es la energía necesaria para fundir un mol del sólido.
16. Para cada sustancia hay una temperatura, denominada temperatura crítica, por arriba de la cual no es posible licuar su fase gaseosa.
17. Las relaciones entre las fases de una sola sustancia se representan mediante un diagrama de fases, donde cada región representa una fase pura, y los límites entre las regiones muestran las temperaturas y presiones a las cuales dos fases están en equilibrio. En el punto triple, las tres fases están en equilibrio.

Términos básicos

Adhesión, p. 475	Diagrama de fases, p. 505	Fuerzas dipolo-dipolo, p. 469	Punto de fusión, p. 501
Calor molar de fusión (ΔH_{fus}), p. 502	Difracción de rayos X, p. 486	Fuerzas intermoleculares, p. 469	Punto triple, p. 505
Calor molar de sublimación (ΔH_{sub}), p. 504	Dipolo inducido, p. 470	Fuerzas intramoleculares, p. 469	Sobreenfriamiento, p. 503
Calor molar de vaporización (ΔH_{vap}), p. 497	Empaquetamiento compacto, p. 482	Fuerzas ion-dipolo, p. 470	Sólido amorfo, p. 494
Cambios de fase, p. 495	Enlace de hidrógeno, p. 473	Número de coordinación, p. 481	Sólido cristalino, p. 478
Celda unitaria, p. 479	Equilibrio dinámico, p. 497	Presión crítica (P_c), p. 501	Sublimación, p. 504
Cohesión, p. 475	Evaporación, p. 496	Presión de vapor de equilibrio, p. 497	Temperatura crítica (T_c), p. 501
Condensación, p. 497	Fase, p. 468	Punto de congelación, p. 501	Tensión superficial, p. 475
Deposición, p. 504	Fuerzas de dispersión, p. 471	Punto de ebullición, p. 500	Vaporización, p. 496
	Fuerzas de van der Waals, p. 469		Vidrio, p. 494
			Viscosidad, p. 476

Preguntas y problemas

Fuerzas intermoleculares

Preguntas de repaso

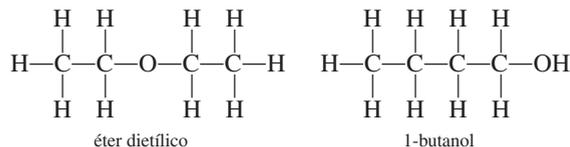
- 11.1 Proponga un ejemplo para cada tipo de fuerzas intermoleculares: *a*) interacción dipolo-dipolo, *b*) interacción dipolo-dipolo inducido, *c*) interacción ion-dipolo, *d*) fuerzas de dispersión, *e*) fuerzas de van der Waals.
- 11.2 Explique el término “polarizabilidad”. ¿Qué clase de moléculas tienden a ser muy polarizables? ¿Qué relación existe entre la polarizabilidad y las fuerzas intermoleculares?
- 11.3 Explique la diferencia entre un momento dipolar temporal y un momento dipolar permanente.
- 11.4 Mencione alguna evidencia de que todos los átomos y moléculas ejercen entre sí fuerzas de atracción.
- 11.5 ¿Qué propiedades físicas se deberían considerar al comparar la intensidad de las fuerzas intermoleculares en los sólidos y los líquidos?
- 11.6 ¿Cuáles elementos pueden participar en los enlaces de hidrógeno? ¿Por qué el hidrógeno es único en este tipo de interacción?

Problemas

- 11.7 Los compuestos Br_2 y ICl tienen el mismo número de electrones, pero el Br_2 se funde a -7.2°C y el ICl se funde a 27.2°C . ¿Por qué?
- 11.8 Si viviera en Alaska, ¿cuál de los siguientes gases naturales almacenaría en un tanque a la intemperie durante el invierno: metano (CH_4), propano (C_3H_8) o butano (C_4H_{10})? Justifique su respuesta.
- 11.9 Los compuestos binarios de hidrógeno de los elementos del grupo 4A y sus puntos de ebullición son: CH_4 , -162°C ; SiH_4 , -112°C ; GeH_4 , -88°C , y SnH_4 ,

-52°C . Explique el incremento de los puntos de ebullición desde CH_4 hasta SnH_4 .

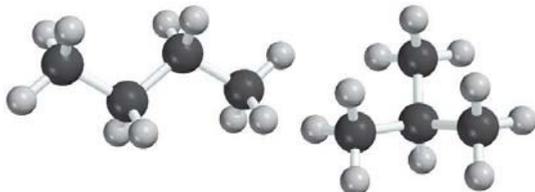
- 11.10 Mencione los tipos de fuerzas intermoleculares que hay entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a*) benceno (C_6H_6), *b*) CH_3Cl , *c*) PF_3 , *d*) NaCl , *e*) CS_2 .
- 11.11 El amoníaco es al mismo tiempo donador y aceptor de hidrógeno en la formación de enlaces de hidrógeno. Dibuje un diagrama que muestre los enlaces de hidrógeno de una molécula de amoníaco con otras dos moléculas de amoníaco.
- 11.12 ¿Cuáles de las especies siguientes son capaces de unirse entre sí mediante enlaces de hidrógeno? *a*) C_2H_6 , *b*) HI , *c*) KF , *d*) BeH_2 , *e*) CH_3COOH .
- 11.13 Organice los siguientes compuestos en orden creciente según su punto de ebullición: RbF , CO_2 , CH_3OH , CH_3Br . Justifique su respuesta.
- 11.14 El éter dietílico tiene un punto de ebullición de 34.5°C , y el 1-butanol tiene un punto de ebullición de 117°C :



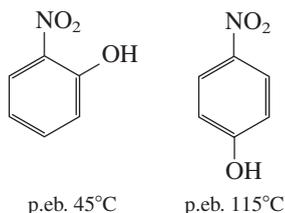
Los dos compuestos tienen el mismo tipo y número de átomos. Explique por qué son distintos sus puntos de ebullición.

- 11.15 ¿De cuál miembro de cada uno de los siguientes pares de sustancias se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) O_2 y Cl_2 , *b*) SO_2 y CO_2 , *c*) HF y HI .
- 11.16 ¿De cuál sustancia de cada uno de los siguientes pares se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) Ne o Xe , *b*) CO_2 o CS_2 , *c*) CH_4 o Cl_2 , *d*) F_2 o LiF , *e*) NH_3 o PH_3 . Explique su respuesta.

- 11.17 Explique, en función de las fuerzas intermoleculares, por qué: *a*) el NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4 y *b*) el KCl tiene un punto de fusión mayor que el del I_2 .
- 11.18 ¿Qué tipo de fuerzas de atracción se deben superar para: *a*) fundir el hielo, *b*) hacer entrar en ebullición el bromo molecular, *c*) fundir el yodo sólido y *d*) disociar el F_2 en átomos de F ?
- 11.19 Los siguientes compuestos tienen las mismas fórmulas moleculares (C_4H_{10}). ¿Cuál compuesto tendría el punto de ebullición más alto?



- 11.20 Explique a qué se debe la diferencia en los puntos de fusión de los compuestos siguientes:



(Sugerencia: Sólo uno de los dos puede formar enlaces de hidrógeno intramoleculares.)

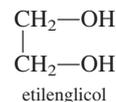
Propiedades de los líquidos

Preguntas de repaso

- 11.21 ¿Por qué los líquidos, a diferencia de los gases, son prácticamente incompresibles?
- 11.22 ¿Qué es la tensión superficial? ¿Qué relación existe entre esta propiedad y las fuerzas intermoleculares? ¿Cómo cambia la tensión superficial con la temperatura?
- 11.23 A pesar de que el acero inoxidable es mucho más denso que el agua, una navaja de afeitar de acero inoxidable puede flotar en el agua. ¿Por qué?
- 11.24 Utilice el agua y el mercurio como ejemplos para explicar la adhesión y la cohesión.
- 11.25 Un vaso se puede llenar con agua justo por encima del borde. ¿Por qué el agua no se derrama?
- 11.26 Dibuje diagramas que muestren la acción capilar de: *a*) el agua y *b*) el mercurio en tres tubos de diferente radio.
- 11.27 ¿Qué es la viscosidad? ¿Cuál es la relación entre las fuerzas intermoleculares y la viscosidad?
- 11.28 ¿Por qué la viscosidad de un líquido disminuye con el aumento en su temperatura?
- 11.29 ¿Por qué el hielo es menos denso que el agua?
- 11.30 Las tuberías de agua que están a la intemperie se tienen que drenar o aislar durante el invierno en los climas fríos. ¿Por qué?

Problemas

- 11.31 ¿Cuál de los siguientes líquidos tiene mayor tensión superficial: etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) o éter dimetílico (CH_3OCH_3)?
- 11.32 ¿Cuál es la viscosidad del etilenglicol respecto del etanol y el glicerol? (Vea la tabla 11.3.)



Estructura cristalina

Preguntas de repaso

- 11.33 Defina los términos siguientes: sólido cristalino, punto reticular, celda unitaria, número de coordinación, empaquetamiento compacto.
- 11.34 Describa la geometría de las siguientes celdas cúbicas: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras. ¿Cuál de estas estructuras daría la densidad más alta para el mismo tipo de átomos? ¿Cuál daría la densidad más baja?
- 11.35 Clasifique los estados sólidos en función de los tipos de cristales de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica. Prediga la tendencia en sus puntos de fusión y ebullición.
- 11.36 Los puntos de fusión de los óxidos de los elementos del tercer periodo están entre paréntesis: Na_2O (1 275°C), MgO (2 800°C), Al_2O_3 (2 045°C), SiO_2 (1 610°C), P_4O_{10} (580°C), SO_3 (16.8°C), Cl_2O_7 (−91.5°C). Clasifique estos sólidos según los tipos de cristales que forman.

Problemas

- 11.37 ¿Cuál es el número de coordinación de cada esfera en: *a*) una celda cúbica simple, *b*) una celda cúbica centrada en el cuerpo y *c*) una celda cúbica centrada en las caras? Suponga que todas las esferas son iguales.
- 11.38 Calcule el número de esferas que se encontrarían en los puntos reticulares de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Suponga que todas las esferas son iguales.
- 11.39 El hierro metálico cristaliza en una red cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 287 pm. La densidad del hierro es de 7.87 g/cm^3 . ¿Cuántos átomos de hierro hay dentro de una celda unitaria?
- 11.40 El bario metálico cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Ba están ubicados únicamente en los puntos reticulares). La longitud de la arista de la celda unitaria es de 502 pm, y la densidad del metal es de 3.50 g/cm^3 . Con esta información, calcule el número de Avogadro. [Sugerencia: Primero calcule el volumen (en cm^3) que ocupa 1 mol de átomos de Ba en las celdas unitarias. Luego calcule el volumen (en cm^3) que ocupa un átomo de Ba en la celda unitaria. Suponga que los átomos de Ba ocupan 68% de la celda unitaria.]

- 11.41 El vanadio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de V ocupan únicamente los puntos reticulares). ¿Cuántos átomos de V hay en una celda unitaria?
- 11.42** El europio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Eu ocupan únicamente los puntos reticulares). La densidad del Eu es de 5.26 g/cm^3 . Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria, en pm.
- 11.43 El silicio cristalino tiene una estructura cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 357 pm. La densidad del sólido es de 2.33 g/cm^3 . Calcule el número de átomos de Si en una celda unitaria.
- 11.44** Una celda cúbica centrada en las caras contiene 8 átomos X en los vértices de la celda y 6 átomos Y en las caras. ¿Cuál es la fórmula empírica del sólido?

Difracción de rayos X de cristales

Preguntas de repaso

- 11.45 Defina la difracción de rayos X. ¿Cuáles son las longitudes de onda características (en nanómetros) de los rayos X? (Vea la figura 7.4.)
- 11.46 Escriba la ecuación de Bragg. Defina cada término y describa cómo se puede emplear esta ecuación para medir las distancias interatómicas.

Problemas

- 11.47 Cuando los rayos X de 0.090 nm de longitud de onda son difractados por un cristal metálico, el ángulo de difracción de primer orden ($n = 1$) que se mide es de 15.2° . ¿Cuál es la distancia (en pm) entre los planos de átomos que difractan?
- 11.48** La distancia entre los planos de un cristal de NaCl es de 282 pm . Los rayos X son difractados de estos planos a un ángulo de 23.0° . Considere que $n = 1$ y calcule, en nm, la longitud de onda de los rayos X.

Tipos de cristales

Preguntas de repaso

- 11.49 Describa y dé ejemplos de los siguientes tipos de cristales: a) iónicos, b) covalentes, c) moleculares y d) metálicos.
- 11.50 ¿Por qué los metales son buenos conductores del calor y la electricidad? ¿Por qué la capacidad de un metal para conducir la electricidad disminuye con el aumento de temperatura?

Problemas

- 11.51 Un sólido es duro, quebradizo y no conduce electricidad. Su forma fundida (la forma líquida de la sustancia) y una disolución acuosa que contenga la sustancia conducen la electricidad. Clasifique el sólido.
- 11.52** Un sólido es suave y tiene un punto de fusión bajo (menos de 100°C). El sólido, su forma fundida y una disolución acuosa que contiene esta sustancia, son

todos no conductores de la electricidad. Clasifique el sólido.

- 11.53 Un sólido es muy duro y tiene un punto de fusión alto. Ni el sólido ni su forma fundida conducen electricidad. Clasifique el sólido.
- 11.54** ¿Cuáles de los siguientes compuestos son sólidos moleculares y cuáles son sólidos covalentes: Se_8 , HBr, Si, CO_2 , C, P_4O_6 , SiH_4 ?
- 11.55 Clasifique el estado sólido de las siguientes sustancias como cristales iónicos, cristales covalentes, cristales moleculares o cristales metálicos: a) CO_2 , b) B_{12} , c) S_8 , d) KBr, e) Mg, f) SiO_2 , g) LiCl, h) Cr.
- 11.56** Explique por qué el diamante es más duro que el grafito. ¿Por qué el grafito es un conductor de electricidad, pero no así el diamante?

Sólidos amorfos

Preguntas de repaso

- 11.57 ¿Qué es un sólido amorfo? ¿En qué se diferencia de un sólido cristalino?
- 11.58 Defina qué es el vidrio. ¿Cuál es su componente principal? Nombre tres tipos de vidrio.

Cambios de fase

Preguntas de repaso

- 11.59 ¿Qué es un cambio de fase? Mencione todos los posibles cambios que se pueden dar entre las fases de vapor, líquida y sólida de una sustancia.
- 11.60 ¿Qué es la presión de vapor de equilibrio de un líquido? ¿Cómo se mide y cómo cambia con la temperatura?
- 11.61 Utilice cualquiera de los cambios de fase para explicar lo que significa equilibrio dinámico.
- 11.62 Defina los siguientes términos: a) calor molar de vaporización, b) calor molar de fusión, c) calor molar de sublimación. ¿Cuáles son sus unidades?
- 11.63 ¿Cuál es la relación entre el calor molar de sublimación y los calores molares de vaporización y fusión? ¿En qué ley se basan estas relaciones?
- 11.64 ¿Qué se infiere de las fuerzas intermoleculares en un líquido a partir de su calor molar de vaporización?
- 11.65 Cuanto mayor sea el calor molar de vaporización de un líquido, mayor será su presión de vapor. ¿Este enunciado es falso o verdadero?
- 11.66 Defina el punto de ebullición. ¿Cómo depende el punto de ebullición de un líquido de la presión externa? Consulte la tabla 5.3 y explique cuál es el punto de ebullición del agua cuando la presión externa es de 187.5 mmHg .
- 11.67 Conforme un líquido se calienta a presión constante, su temperatura aumenta. Esta tendencia continúa hasta que se alcanza el punto de ebullición del líquido y ya no es posible aumentar más su temperatura. Explique este proceso.
- 11.68 ¿Qué es la temperatura crítica? ¿Qué importancia tiene en la licuefacción de los gases?

- 11.69 ¿Qué relación existe entre las fuerzas intermoleculares de un líquido y el punto de ebullición del líquido y su temperatura crítica? ¿Por qué la temperatura crítica del agua es mayor que la de la mayoría de otras sustancias?
- 11.70 ¿Cómo varían los puntos de ebullición y fusión del agua y del tetracloruro de carbono con la presión? Explique cualquier diferencia en el comportamiento de estas dos sustancias.
- 11.71 ¿Por qué al dióxido de carbono sólido se le denomina hielo seco?
- 11.72 La ropa húmeda se seca más rápido en un día caliente y seco que en un día caliente, pero húmedo. ¿Por qué?
- 11.73 ¿En cuál de las siguientes transiciones de fase se genera más calor? a) 1 mol de vapor de agua a 1 mol de agua a 100°C, o b) 1 mol de agua a 1 mol de hielo a 0°C.
- 11.74 Con un mechero de Bunsen se calienta agua hasta la ebullición en un vaso de precipitados. ¿Si se añade otro mechero aumentaría el punto de ebullición del agua? Explique.

Problemas

- 11.75 Calcule la cantidad de calor (en kJ) necesaria para convertir 74.6 g de agua en vapor a 100°C.
- 11.76 ¿Cuánto calor (en kJ) se necesitaría para convertir 866 g de hielo a -10°C en vapor a 126°C ? (Los calores específicos del hielo y del vapor son $2.03 \text{ J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$ y $1.99 \text{ J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$, respectivamente.)
- 11.77 ¿Cómo influye en la rapidez de evaporación de un líquido: a) la temperatura, b) el área superficial de un líquido expuesto al aire, c) las fuerzas intermoleculares?
- 11.78 Los calores molares de fusión y sublimación del yodo molecular son 15.27 kJ/mol y 62.30 kJ/mol , respectivamente. Calcule el calor molar de vaporización del yodo líquido.
- 11.79 Los siguientes compuestos, ordenados de acuerdo con sus puntos de ebullición, son líquidos a -10°C : butano, -0.5°C ; etanol, 78.3°C ; tolueno, 110.6°C . A -10°C , ¿cuál de estos líquidos se esperaría que tuviera la presión de vapor más alta? ¿Cuál la más baja? Explique.
- 11.80 El café secado por congelación se prepara congelando la infusión de café y eliminando el hielo con una bomba de vacío. Describa los cambios de fase que suceden durante estos procesos.
- 11.81 Un estudiante cuelga ropa húmeda a la intemperie en un día de invierno que está a una temperatura de -15°C . Unas horas después, la ropa está casi seca. Describa los cambios de fase que suceden en este proceso de secado.
- 11.82 El vapor de agua a 100°C produce quemaduras más graves que el agua a la misma temperatura. ¿Por qué?
- 11.83 A continuación se muestran varias mediciones de presión de vapor para el mercurio a distintas temperaturas. Determine mediante una gráfica el calor molar de vaporización del mercurio.

$t (^{\circ}\text{C})$	200	250	300	320	340
$P(\text{mmHg})$	17.3	74.4	246.8	376.3	557.9

- 11.84 La presión de vapor del benceno, C_6H_6 , es de 40.1 mmHg a 7.6°C . ¿Cuál es su presión de vapor a 60.6°C ? El calor molar de vaporización del benceno es de 31.0 kJ/mol .
- 11.85 La presión de vapor del líquido X es más baja que la del líquido Y a 20°C , pero mayor a 60°C . ¿Qué se podría deducir acerca de la magnitud relativa de los calores molares de vaporización de los líquidos X y Y?
- 11.86 Explique por qué una salpicadura de un poco de nitrógeno líquido (p.eb. de 77 K) en su piel no es tan dañina como una salpicadura de agua hirviendo.

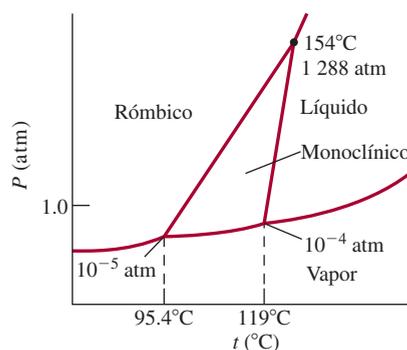
Diagramas de fases

Preguntas de repaso

- 11.87 ¿Qué es un diagrama de fases? ¿Qué información útil se obtiene del análisis de este diagrama?
- 11.88 Explique en qué difiere el diagrama de fases del agua del de la mayor parte de las sustancias. ¿Qué propiedad del agua determina la diferencia?

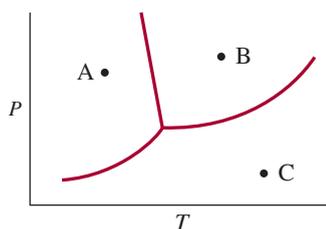
Problemas

- 11.89 A continuación se muestra el diagrama de fases del azufre. a) ¿Cuántos puntos triples hay? b) La monoclinica y la rómbica son dos formas alotrópicas del azufre. ¿Cuál es más estable en condiciones atmosféricas? c) Describa qué sucede cuando el azufre a 1 atm se calienta de 80°C a 200°C .



- 11.90 Un trozo de alambre se extiende sobre un bloque de hielo. Los extremos del alambre se colocan sobre los bordes del hielo y en cada uno se ata un objeto pesado. Poco a poco el hielo que está debajo del alambre se derrite, de tal manera que éste penetra lentamente el bloque de hielo. Al mismo tiempo, el agua que está sobre el alambre se vuelve a congelar. Explique los cambios de fase que acompañan a este fenómeno.
- 11.91 Los puntos de ebullición y congelación del dióxido de azufre son de -10°C y -72.7°C (a 1 atm), respectivamente. El punto triple es de -75.5°C y $1.65 \times 10^{-3} \text{ atm}$, y su punto crítico está a 157°C y 78 atm . Con esta información dibuje un esquema del diagrama de fases del SO_2 .
- 11.92 Al final de este problema se muestra un diagrama de fases del agua. Marque las regiones y prediga qué suce-

dería si: *a*) a partir de A, la temperatura se eleva a presión constante, *b*) a partir de C, la temperatura se reduce a presión constante y *c*) a partir de B, la presión se reduce a temperatura constante.



Problemas adicionales

11.93 Nombre los tipos de fuerzas de atracción que se deben vencer para que: *a*) el amoníaco líquido hierva, *b*) el fósforo sólido (P_4) se funda, *c*) el CsI se disuelva en HF líquido y *d*) el potasio metálico se funda.

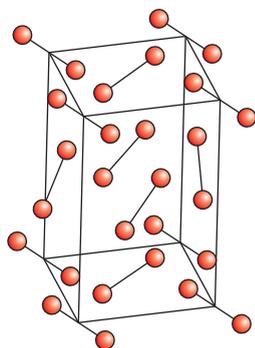
11.94 ¿Cuál de las siguientes propiedades indica que las fuerzas intermoleculares de un líquido son fuertes? *a*) tensión superficial muy baja, *b*) temperatura crítica muy baja, *c*) punto de ebullición muy bajo y *d*) presión de vapor muy baja.

11.95 A -35°C , el HI líquido tiene una presión de vapor mayor que el HF líquido. Explique por qué.

11.96 Analice las siguientes propiedades del elemento boro y clasifíquelo como uno de los sólidos cristalinos descritos en la sección 11.6: punto de fusión alto ($2\ 300^\circ\text{C}$), mal conductor de calor y electricidad, insoluble en agua, una sustancia muy dura.

11.97 Observe la figura 11.41 y determine la fase estable del CO_2 a: *a*) 4 atm y -60°C y *b*) 0.5 atm y -20°C .

11.98 Clasifique la celda unitaria del yodo molecular.



11.99 Un extintor de CO_2 se coloca en el exterior de un edificio en Massachusetts. Durante los meses de invierno se puede escuchar un sonido de chapoteo cuando el extintor se sacude levemente. En el verano no se escucha ese sonido cuando se sacude el extintor. Explique este fenómeno. Suponga que el extintor no tiene fugas y que no se ha utilizado.

11.100 ¿Cuál es la presión de vapor del mercurio en su punto de ebullición normal (357°C)?

11.101 Un matraz con agua se conecta a una bomba de vacío. Cuando la bomba se enciende, el agua comienza a hervir. Minutos después, la misma agua se empieza a congelar. Al poco tiempo, el hielo desaparece. Explique lo que sucede en cada etapa.

11.102 La línea límite de líquido-vapor en el diagrama de fases de cualquier sustancia siempre se detiene bruscamente en cierto punto. ¿Por qué?

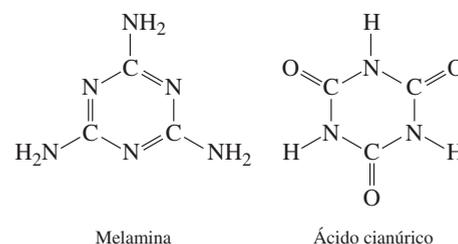
11.103 La distancia interiónica de varios cristales de halogenuros de metales alcalinos son:

NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
282 pm	299 pm	324 pm	315 pm	330 pm	353 pm

Trace una gráfica de la energía reticular en función del inverso de la distancia interiónica. ¿Cómo explicaría la gráfica obtenida en términos de dependencia de la energía reticular en función de la distancia de separación entre los iones? ¿Qué ley gobierna esta interacción? (Vea la tabla 9.1 para las energías reticulares.)

11.104 ¿Cuál de los dos compuestos siguientes tiene mayor densidad: el SiO_2 cristalino o el SiO_2 amorfo? ¿Por qué?

11.105 En 2009, miles de bebés de China se enfermaron por beber leche contaminada. Para aumentar falsamente el contenido de proteína de la leche, se añadía melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) a la leche diluida, debido a su composición alta en nitrógeno. Por desgracia, la melamina forma un precipitado por enlace de hidrógeno con el ácido cianúrico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$), otro contaminante presente. Las partículas pétreas resultantes causaron severos daños renales a muchos bebés. Dibuje el complejo con enlace de hidrógeno formado por estas dos moléculas.

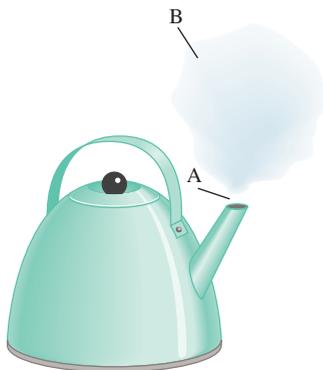


11.106 La presión de vapor de un líquido en un contenedor cerrado depende de cuál de las siguientes opciones: *a*) el volumen sobre el líquido, *b*) la cantidad de líquido presente, *c*) la temperatura, *d*) las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del líquido.

11.107 Una estudiante recibe cuatro muestras de sólidos W, X, Y y Z. Todos, excepto el Z, tienen brillo metálico. Se le informa que los sólidos pueden ser oro, sulfuro de plomo, cuarzo (SiO_2) y yodo. Los resultados de sus investigaciones son: *a*) W es un buen conductor eléctrico; X, Y y Z son malos conductores eléctricos. *b*) Cuando los sólidos se golpean con un martillo, W se aplana, X se parte en fragmentos, Y se convierte en polvo y Z se rompe. *c*) Cuando los sólidos se calientan con un mechero de Bunsen, Y se funde con un poco de subli-

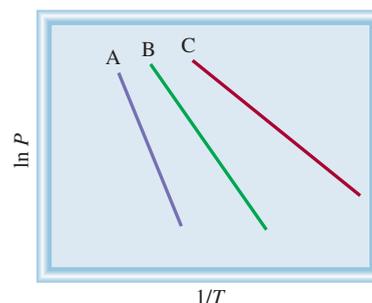
mación, pero X, W y Z no se funden. *d)* Al tratarlos con HNO_3 6 M, X se disuelve; no hay efecto en W, Y o Z. Con estos resultados identifique cada uno de los sólidos.

- 11.108** ¿Cuáles de los siguientes enunciados son falsos?: *a)* Las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas son mayores si éstas sólo poseen momentos dipolares temporales. *b)* Todos los compuestos que contienen átomos de hidrógeno pueden participar en la formación de enlaces de hidrógeno. *c)* Las fuerzas de dispersión existen en todos los átomos, moléculas y iones. *d)* La magnitud de la interacción ion-dipolo inducido sólo depende de la carga del ion.
- 11.109** El siguiente diagrama muestra una tetera con agua que hierve en una estufa. Identifique las fases en las regiones A y B.



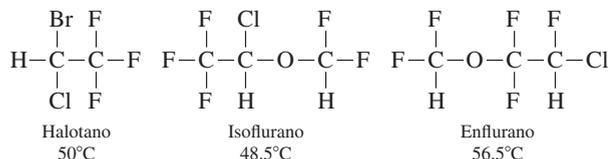
- 11.110** El polo sur de Marte está cubierto con hielo seco que sólo en parte se sublima durante el verano. El vapor de CO_2 se vuelve a condensar en el invierno cuando la temperatura baja a 150 K. Dado que el calor de sublimación del CO_2 es de 25.9 kJ/mol, calcule la presión atmosférica en la superficie de Marte. [Sugerencia: Utilice la figura 11.41 para determinar la temperatura normal de sublimación del hielo seco y la ecuación (11.5), que también se aplica a las sublimaciones.]
- 11.111** Las propiedades de los gases, líquidos y sólidos difieren en varios aspectos. ¿Cómo utilizaría la teoría cinética molecular (vea la sección 5.7) para explicar las siguientes observaciones? *a)* La facilidad de compresibilidad disminuye de gas a líquido a sólido. *b)* Los sólidos mantienen una forma definida, pero los gases y los líquidos no. *c)* Para la mayor parte de las sustancias, el volumen de una cantidad dada de material aumenta cuando cambia de sólido a líquido y a gas.
- 11.112** Seleccione la sustancia de cada uno de los siguientes pares que tiene el punto de ebullición más alto. En cada caso, identifique las principales fuerzas intermoleculares implicadas y explique su elección. *a)* K_2S o $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, *b)* Br_2 o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- 11.113** Explique por qué una pequeña gota de aceite en agua adopta una forma esférica. (Sugerencia: El aceite está formado de moléculas no polares, que tienden a evitar el contacto con el agua.)

- 11.114** En las mismas condiciones de temperatura y densidad, ¿cuál de los siguientes gases se comportará en forma menos ideal: CH_4 , SO_2 ? Explique su elección.
- 11.115** Los fluoruros de los elementos del segundo periodo y sus puntos de fusión son: LiF , 845°C; BeF_2 , 800°C; BF_3 , -126.7°C; CF_4 , -184°C; NF_3 , -206.6°C; OF_2 , -223.8°C; F_2 , -219.6°C. Clasifique las fuerzas intermoleculares presentes en cada compuesto.
- 11.116** La entalpía estándar de formación del yodo molecular gaseoso es de 62.4 kJ/mol. Con esta información calcule el calor molar de sublimación del yodo molecular a 25°C.
- 11.117** La siguiente gráfica muestra curvas aproximadas de P contra $1/T$ para tres compuestos: metanol (CH_3OH), cloruro de metilo (CH_3Cl) y propano (C_3H_8), donde P es la presión de vapor. Haga corresponder las líneas con estos compuestos.

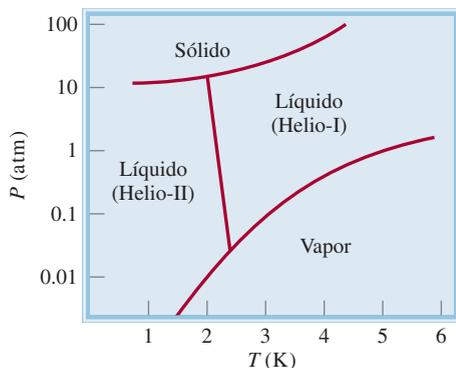


- 11.118** Determine el estado final y su temperatura cuando se agregan 150.0 kJ de calor a 50.0 g de agua a 20°C. El calor específico del vapor es de 1.99 J/g · °C.
- 11.119** La distancia entre el Li^+ y el Cl^- es de 257 pm en el LiCl sólido y de 203 pm en una unidad de LiCl en la fase gaseosa. Explique a qué se deben las diferencias en las distancias de los enlaces.
- 11.120** El calor de hidratación, es decir, el cambio de calor generado cuando los iones se hidratan en disolución, se debe en gran parte a las interacciones ion-dipolo. Los calores de hidratación de los iones de los metales alcalinos son: Li^+ , -520 kJ/mol; Na^+ , -405 kJ/mol; K^+ , -321 kJ/mol. Explique la tendencia de estos valores.
- 11.121** Si el agua fuera una molécula lineal, *a)* ¿seguiría siendo polar? y *b)* ¿las moléculas de agua formarían enlaces de hidrógeno entre ellas?
- 11.122** Calcule el ΔH° para los siguientes procesos a 25°C: *a)* $\text{Br}_2(l) \longrightarrow \text{Br}_2(g)$ y *b)* $\text{Br}_2(g) \longrightarrow 2\text{Br}(g)$. Analice las magnitudes relativas de estos valores de ΔH° en función de las fuerzas implicadas en cada caso. {Sugerencia: Vea la tabla 9.4 y tome en cuenta que $\Delta H_f^\circ[\text{Br}_2(g)] = 30.7$ kJ/mol.}
- 11.123** Para los procedimientos quirúrgicos con frecuencia se prefieren los anestésicos gaseosos o líquidos altamente volátiles, porque una vez que se inhalan, estos vapores pueden entrar rápidamente al torrente sanguíneo a través de los alveolos y luego entrar al cerebro. Aquí se muestran varios anestésicos gaseosos comunes con sus

puntos de ebullición. Con base en consideraciones de fuerzas intermoleculares, explique la ventaja de usar estos anestésicos. (*Sugerencia:* La barrera del cerebro está hecha de membranas que tienen una región interior no polar.)



- 11.124** Un vaso de precipitados con agua se coloca en un recipiente cerrado. Diga cuál es el efecto en la presión de vapor del agua cuando: *a)* su temperatura se reduce, *b)* el volumen del recipiente se duplica, *c)* se agrega más agua al vaso.
- 11.125** Aquí se muestra el diagrama de fases del helio. El helio es la única sustancia conocida que tiene dos fases líquidas diferentes, que se llaman helio-I y helio-II. *a)* ¿Cuál es la temperatura máxima a la que puede existir el helio-II? *b)* ¿Cuál es la presión mínima a la que puede existir el helio sólido? *c)* ¿Cuál es el punto de ebullición normal del helio-I? *d)* ¿El helio sólido se puede sublimar? *e)* ¿Cuántos puntos triples hay?



- 11.126** Con referencia a la figura 11.26, determine el número de cada tipo de ion dentro de las celdas unitarias.
- 11.127** El ozono (O_3) es un agente oxidante fuerte, capaz de oxidar todos los metales comunes con excepción del oro y el platino. Una prueba conveniente para el ozono se basa en su acción sobre el mercurio. Cuando éste se expone al ozono, se torna opaco y se adhiere al tubo de vidrio (en lugar de fluir libremente sobre él). Escriba la ecuación balanceada de la reacción. ¿Qué propiedad del mercurio se altera por su interacción con el ozono?
- 11.128** Una muestra de piedra caliza (CaCO_3) se calienta en un recipiente cerrado hasta su descomposición parcial. Escriba una ecuación para la reacción y establezca cuántas fases están presentes.
- 11.129** El silicio que se utiliza en los componentes de las computadoras debe tener un nivel de impurezas inferior a 10^{-9} (es decir, menos de un átomo de impureza por cada 10^9 átomos de Si). El silicio se prepara por reducción de cuarzo (SiO_2) con coque (una forma de carbono

que se obtiene a partir de la destilación destructiva de carbón) a unos 2 000°C:



A continuación, el silicio sólido se separa de otras impurezas sólidas por tratamiento con cloruro de hidrógeno a 350°C para formar triclorosilano gaseoso (SiCl_3H):



Por último, el Si ultrapuro se puede obtener al invertir la reacción anterior a 1 000°C:



a) El triclorosilano tiene una presión de vapor de 0.258 atm a -2°C . ¿Cuál es su punto normal de ebullición? ¿El punto de ebullición del triclorosilano es congruente con el tipo de fuerzas intermoleculares que existen entre sus moléculas? (El calor molar de vaporización del triclorosilano es de 28.8 kJ/mol.) *b)* ¿Qué tipos de cristales forman el Si y el SiO_2 ? *c)* El silicio tiene la estructura cristalina del diamante (vea la figura 11.28). Cada celda unitaria cúbica (longitud de la arista $a = 543$ pm) contiene ocho átomos de Si. Si en una muestra de silicio puro hay 1.0×10^{13} átomos de boro por centímetro cúbico, ¿cuántos átomos de Si existen por cada átomo de B en la muestra? ¿Esta muestra satisface los requerimientos de pureza de 10^{-9} para el silicio grado electrónico?

- 11.130** El carbono y el silicio pertenecen al grupo 4A de la tabla periódica y tienen la misma configuración electrónica de valencia (ns^2np^2). ¿Por qué el dióxido de silicio (SiO_2) tiene un punto de fusión más alto que el dióxido de carbono (CO_2)?
- 11.131** Una olla de presión es un recipiente sellado que permite que el vapor de agua escape cuando excede una presión predeterminada. ¿Cómo reduce este aparato el tiempo necesario para cocinar?
- 11.132** Una muestra de agua de 1.20 g se inyecta en un matraz al vacío con capacidad de 5.00 L a 65°C . ¿Qué porcentaje de agua se evapora cuando el sistema alcanza el equilibrio? Suponga un comportamiento ideal del vapor de agua y no considere el volumen del agua líquida. La presión de vapor de agua a 65°C es de 187.5 mmHg.
- 11.133** ¿Qué ventajas tiene cocinar el brócoli con vapor en vez de hervirlo en agua?
- 11.134** Una medida cuantitativa de la eficiencia con que se empaquetan las esferas en las celdas unitarias se denomina *factor de empaquetamiento*, que es el porcentaje del espacio de la celda ocupado por las esferas. Calcule los factores de empaquetamiento de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. (*Sugerencia:* Consulte la figura 11.22 y utilice la relación $\frac{4}{3}\pi r^3$ para el volumen de una esfera, donde r es el radio de la esfera.)
- 11.135** Dé una explicación para cada uno de los siguientes fenómenos: *a)* El argón sólido (p.f. -189.2°C ; p.e.

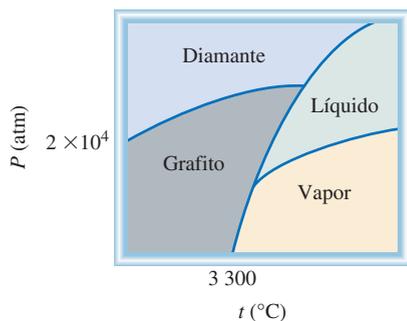
-185.7°C) se puede preparar al sumergir un matraz que contiene gas argón en nitrógeno líquido (p.e. -195.8°C) hasta que se licue y el matraz se conecta luego a una bomba de vacío. *b*) El punto de fusión del ciclohexano (C_6H_{12}) aumenta con el incremento de la presión ejercida sobre el ciclohexano sólido. *c*) Ciertas nubes que están a gran altura contienen gotas de agua a -10°C . *d*) Cuando un trozo de hielo seco se agrega a un vaso de precipitados con agua se forma niebla por encima del agua.



11.136 El argón cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras a 40 K. Dado que el radio atómico del argón es de 191 pm, calcule la densidad del argón sólido.

11.137 Una maestra de química lleva a cabo una misteriosa demostración. Momentos antes de que los estudiantes entren al salón de clases, hierve agua en un matraz Erlenmeyer. Luego retira el matraz de la llama y lo cubre con un tapón de hule. Cuando la clase ya ha comenzado, muestra el matraz a los estudiantes y les anuncia que puede hacer hervir el agua simplemente frotando un cubo de hielo en las paredes externas del matraz. Para sorpresa de todos, el truco funcionó. Dé una explicación para este fenómeno.

11.138 Dado el siguiente diagrama de fases del carbono, conteste las siguientes preguntas: *a*) ¿Cuántos puntos triples hay y qué fases pueden coexistir en cada punto triple? *b*) ¿Quién tiene la densidad más alta: el grafito o el diamante? *c*) El diamante sintético se puede hacer con grafito. A partir del diagrama de fases, ¿cómo se fabricaría un diamante?



11.139 En ocasiones, los entrenadores de natación sugieren poner una gota de alcohol (etanol) en un oído tapado con agua para “sacar el agua del oído”. Explique esta acción desde el punto de vista molecular.

11.140 Utilice el concepto de fuerzas intermoleculares para explicar por qué se alza el extremo de un bastón cuando uno levanta el mango.

11.141 ¿Por qué los agricultores de cítricos rocían sus árboles con agua para protegerlos de la congelación?



11.142 ¿Cuál es el origen de las manchas oscuras en las paredes interiores de vidrio de un foco de tungsteno? ¿Qué fin tiene llenar estos focos con argón gaseoso?

11.143 El compuesto diclorodifluorometano (CCl_2F_2) tiene un punto de ebullición normal de -30°C , una temperatura crítica de 112°C , y una presión crítica correspondiente de 40 atm. Si el gas se comprime a 18 atm a 20°C , ¿se condensará? Su respuesta debe basarse en una interpretación gráfica.

11.144 Un estudiante calienta un vaso de precipitados que contiene agua fría (sobre un tripié) con un mechero Bunsen. Cuando el agua hierve, observa que hay agua condensada en la parte exterior del vaso. Explique qué sucedió.

11.145 Elabore un diagrama de las curvas de enfriamiento del agua desde aproximadamente 110°C hasta alrededor de -10°C . ¿Cómo demostraría también la formación de un líquido sobreenfriado por debajo de 0°C que a continuación se congele hasta formar hielo? La presión durante todo el proceso es de 1 atm. No es necesario dibujar las curvas en forma cuantitativa.

11.146 El hierro cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La longitud de la celda, determinada por la difracción de rayos X, es de 286.7 pm. Dado que la densidad del hierro es de 7.874 g/cm^3 , calcule el número de Avogadro.

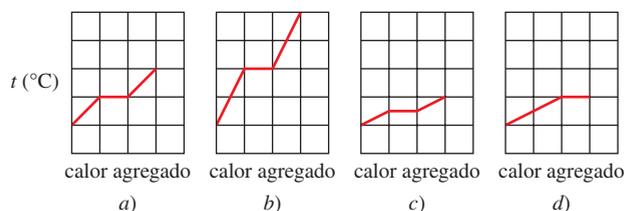
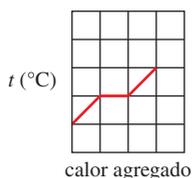
11.147 El punto de ebullición del metanol es de 65.0°C y la entalpía estándar de formación del metanol en fase de vapor es de -201.2 kJ/mol . Calcule la presión de vapor del metanol (en mmHg) a 25°C . (*Sugerencia:* Vea el apéndice 3 para otros datos termodinámicos del metanol.)

11.148 Un metal alcalino en la forma de un cubo con una longitud de arista de 0.171 cm se vaporiza en un contenedor de 0.843 L a 1 235 K. La presión de vapor es de 19.2 mmHg. Identifique el metal calculando el radio atómico en picómetros y la densidad. (*Sugerencia:* Es nece-

sario consultar las figuras 8.5, 11.22, 11.29 y un manual de química.)

11.149 Un recipiente cerrado con un volumen de 9.6 L contiene 2.0 g de agua. Calcule la temperatura (en °C) a la cual sólo la mitad del agua permanece en la fase líquida. (Vea la tabla 5.3 para saber las presiones del vapor de agua a diferentes temperaturas.)

11.150 Una muestra de agua exhibe el siguiente comportamiento al calentarse a una velocidad constante.



(Utilizado con autorización de *Journal of Chemical Education*, vol. 79, núm. 7, 2002, pp. 889-895; © 2002, Division of Chemical Education, Inc.)

11.151 La conductancia eléctrica del metal cobre disminuye con la temperatura, pero la de la solución CuSO_4 aumenta con la temperatura. Explique.

11.152 Suponiendo un comportamiento ideal, calcule la densidad del HF gaseoso a su punto de ebullición normal (19.5°C). La densidad medida experimentalmente en las mismas condiciones es de 3.10 g/L. Explique la discrepancia entre su valor calculado y el resultado experimental.

Interpretación, modelación y estimación

- 11.153 Tanto el calcio como el estroncio cristalizan en celdas unitarias cúbicas centradas en las caras. ¿Cuál metal tiene mayor densidad?
- 11.154 ¿La presión de vapor de un líquido es más sensible a cambios en la temperatura si ΔH_{vap} es pequeña o grande?
- 11.155 Estime el calor molar de vaporización de un líquido cuya presión de vapor se duplica cuando la temperatura se eleva de 85°C a 95°C.

11.156 En un día de verano, la temperatura y la humedad (relativa) eran de 95°F y 65%, respectivamente, en Florida. ¿Cuál sería el volumen del agua en un dormitorio típico de estudiante si todo el vapor de agua se condensara a líquido?

Respuestas a los ejercicios de práctica

11.1 a) Fuerzas iónicas y de dispersión, b) fuerzas de dispersión, c) fuerzas de dispersión y dipolo-dipolo. 11.2 Sólo

c). 11.3 10.50 g/cm³. 11.4 315 pm. 11.5 Dos. 11.6 361 pm. 11.7 369 mmHg. 11.8 173 kJ.