

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

Universidad Nacional del Nordeste

Avenida Libertad 5450- 3400. Corrientes

TE: (03783)457996- Int. 105

QUÍMICA

GENERAL

Unidad VI : Estado Sólido

Estado Líquido

Contenidos temáticos desarrollados por:

Lic. Maria Irene Vera

Profesor Adjunto

CARRERAS: Ingeniería Electrónica- Ingeniería Eléctrica

Profesorado en Física y Licenciatura en Física

2007

AL ALUMNO: *El apunte aquí desarrollado tiene como finalidad orientar la búsqueda bibliográfica que necesariamente se debe hacer en el estudio de un determinado contenido. De ninguna manera intenta reemplazar a un libro. Se sugiere tomarlo como guía y buscar los temas aquí tratados en la bibliografía sugerida, para elaborar un material personal de estudio para consulta y para el examen final de la asignatura.*

*Lic. María Irene Vera.
Profesor Adjunto
Química General*

UNIDAD VI ESTADO SÓLIDO. ESTADO LÍQUIDO

CONTENIDOS CONCEPTUALES. ESTADO SÓLIDO: Propiedades macroscópicas. Isotropía y anisotropía. Sistemas cristalinos. Redes de Bravais. Celdas unitarias. Empaquetamiento de esferas. Cristales iónicos, moleculares, metálicos y de redes covalentes. **ESTADO LIQUIDO:** Viscosidad y tensión superficial. Presión de vapor. Diagrama de fases del agua. Punto de ebullición.

BIBLIOGRAFÍA SUGERIDA

Atkins, P. y Jones, L. *"Química. Moléculas. Materia. Cambio"*. Ediciones Omega S.A. Barcelona. España. 1998

Atkins, P. y Jones, L. *"Principios de Química". Los Caminos del Descubrimiento.* Editorial Médica Panamericana. Buenos Aires. 2006

Brown, T., LeMay, H., Bursten, B. *"Química la Ciencia Central"*. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. México. 1998.

Chang, R. *"Química"*. McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C. V. México. 1999

Whitten, K., Davis, R., Peck, M. *Química General.* McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 1998.

PROPIEDADES MACROSCÓPICAS. CLASIFICACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Las propiedades macroscópicas de un sólido están determinadas por su estructura a nivel molecular. Los sólidos se clasifican en **crystalinos** y **amorfo**. Un **sólido cristalino** es un sólido en el que sus átomos, iones o moléculas se acomodan en una estructura ordenada, es decir ocupan posiciones específicas. Ejemplo: el hielo, NaCl, C (diamante). Un **sólido amorfo** (del griego sin forma) es un sólido en el que sus átomos, iones o moléculas están desordenados y al azar. Ejemplo: manteca, goma, vidrio.

Los **sólidos cristalinos** funden a temperaturas definidas, tienen superficies planas y lisas bien definidas, denominadas **caras**, que tienen ángulos definidos en sus **aristas**. Las caras están formadas por agrupaciones ordenadas de átomos. Los **sólidos amorfo**s no poseen caras bien definidas, a no ser que hayan sido moldeados o cortados. No poseen un punto de fusión definido. Se reblandecen dentro de cierto intervalo de temperatura.

Cuando algunos sólidos se funden, se obtienen **crystalales líquidos**, un estado de la materia que presenta simultáneamente propiedades de líquidos y de sólido cristalino. Los crystalales líquidos son sustancias que fluyen como líquidos viscosos, pero sus moléculas se ubican en un arreglo moderadamente ordenado, como un cristal. Son ejemplos de una **mesofase**, un estado intermedio de la materia con la fluidez de un líquido y algo del orden molecular de un sólido. Tienen mucha aplicación en la industria de la electrónica porque responden a los cambios de temperatura y de campo eléctrico.

Los **sólidos cristalinos** se clasifican según el tipo de enlace que mantiene unidos a los átomos, iones o moléculas en: **sólidos metálicos**, **sólidos iónicos**, **sólidos reticulares o covalentes**, y **sólidos moleculares**. Los **metales o sólidos metálicos** consisten en cationes que se mantienen unidos por un mar de electrones.

Los **sólidos iónicos** se forman a partir de las atracciones mutuas entre cationes y aniones.

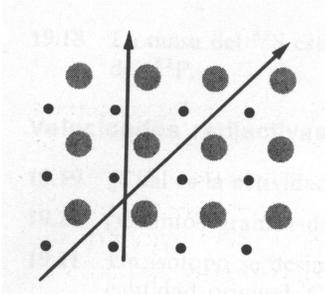
Los **sólidos reticulares o covalentes**, consisten en átomos unidos covalentemente con sus átomos vecinos en toda la extensión del sólido.

Los **sólidos moleculares** son agrupaciones de diferentes moléculas que se mantienen unidas debido únicamente a las fuerzas intermoleculares.

Tipos De Sólidos Cristalinos

| Tipo De Sólido | Forma De Las Partículas Unitarias | Fuerzas Entre Las Partículas | Propiedades | Ejemplos |
|------------------|--|------------------------------|--|--|
| MOLECULAR | Átomos o moléculas | Fuerzas intermoleculares | Blandos, Punto de fusión Bajo a moderadamente alto, baja conductividad térmica y eléctrica | Ar, argón, CH ₄ (metano) Hielo seco(CO ₂) |
| DE RED COVALENTE | Átomos conectados en una red de enlaces covalentes | Enlaces covalentes | Muy duros, P.Fusión muy alto, baja conductividad térmica y eléctrica | Diamante, C Cuarzo, SiO ₂ |
| IONICO | Iones positivos y negativos | Atracciones electrostáticas | Duros y quebradizos, alto punto de fusión, baja conductividad térmica y eléctrica | Sales típicas: NaCl, Ca(NO ₃) ₂ Elementos metálicos: Cu, Fe, Al, W |
| METÁLICO | Cationes unidos por un mar de electrones | Enlaces metálicos | Blandos a muy duros, maleables, dúctiles, alta conducción térmica y eléctrica. | |

Los sólidos amorfo)s son **isotrópicos**, es decir tienen propiedades que no dependen de la dirección en que se miden. Por ejemplo la resistencia mecánica, el índice de refracción y la conductividad eléctrica son **iguales en todas direcciones**, como en los líquidos y gases.



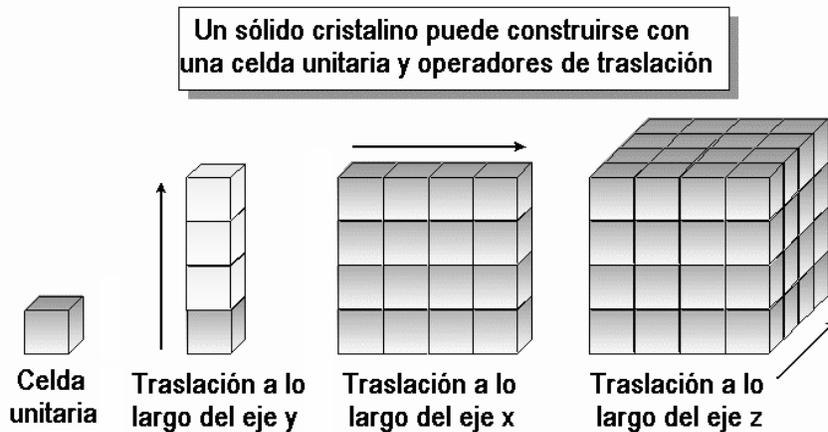
Los sólidos cristalinos son **anisotrópicos**, es decir, sus propiedades mecánicas y eléctricas dependen en general de la dirección en que se miden. La anisotropía de los cristales es una propiedad macroscópica muy importante porque proporciona una eficaz indicación de la existencia de una red atómica ordenada.

En los líquidos y los gases, en donde las disposiciones de las partículas son al azar y desordenadas, debido al caos molecular todas las direcciones son equivalentes y todas las propiedades de los líquidos y de los gases son iguales en todas las direcciones.

La palabra sólido se emplea en el sentido científico más riguroso para citar a los sólidos cristalinos.

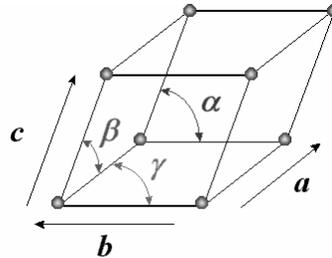
Celdas Unitarias

Celda unitaria (también llamada celda unidad o celdilla unidad) es la unidad estructural hipotética más pequeña que, cuando se repite varias veces sin dejar espacio, puede reproducir el cristal entero



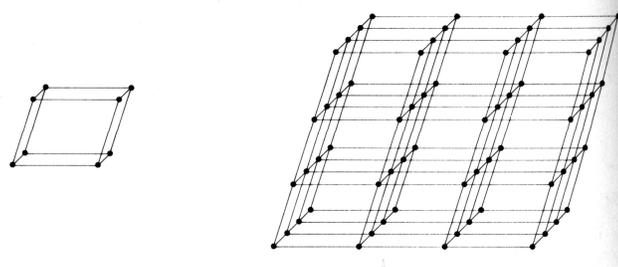
La celda unidad es para un cristal en tres dimensiones lo mismo que un azulejo para una pared de azulejos en dos dimensiones.

La celda unitaria viene definida por las longitudes de sus aristas: a , b , c , y los ángulos entre las aristas: α , β , γ .



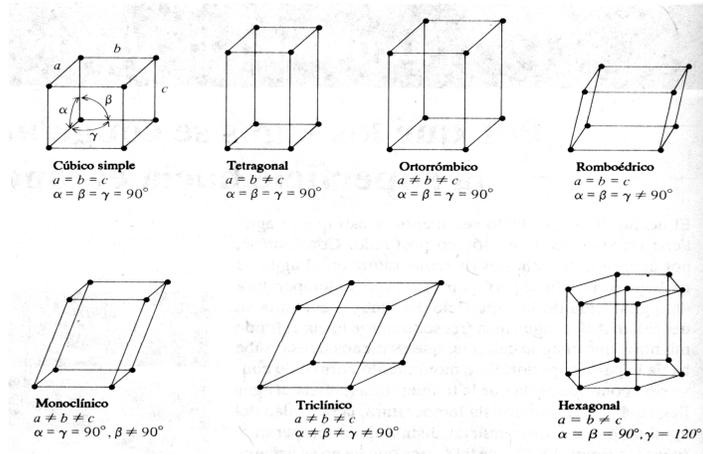
En general, las celdas unidad son paralelepípedos (figura de seis caras que son paralelogramos). Para simplificar se supone que cada punto reticular está ocupado por un solo átomo (lo que ocurre en la mayoría de los metales), pero en muchos cristales, alrededor de un punto reticular pueden haber varios átomos, iones moléculas distribuidas en formas idénticas.

Un sólido cristalino puede representarse mediante una matriz tridimensional de puntos, denominada red cristalina. Cada punto representa un entorno idéntico dentro del cristal.



Un cristal se compone de una combinación de celdas unitarias, donde las celdas vecinas comparten caras, aristas o vértices.

Cada sólido cristalino puede ser descrito en términos de siete tipos básicos de celdas unitarias (7 sistemas cristalinos).

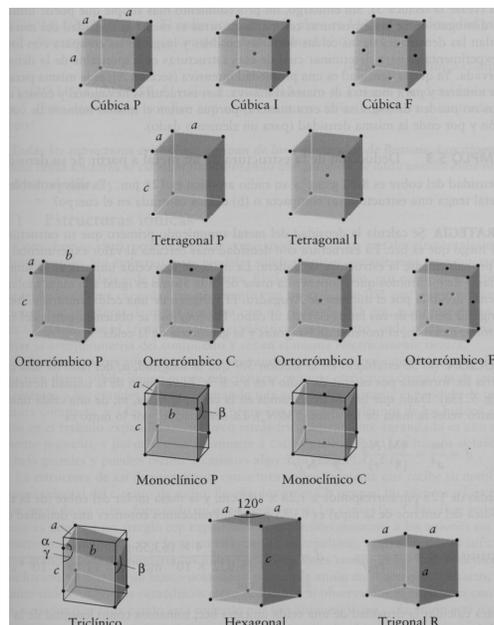


La estructura del cristal entero está construida a partir de un único tipo de celda unitaria, repitiéndose estas celdas, una después de otra sin dejar espacios.

La más sencilla de todas es la celda unitaria cúbica en la que todas sus aristas tienen la misma longitud y todos los ángulos son de 90° .

Cualquiera de estas celdas unitarias, al verse en el espacio tridimensional, forma una estructura reticular característica de un sólido cristalino.

REDES DE BRAVAIS



Bravais mostró en 1848 que asociadas con estos siete sistemas cristalinos, hay únicamente 14 redes cristalinas conocidas como **Redes de Bravais**. Todas las estructuras de los cristales pueden expresarse en términos de estos 14 patrones básicos.

P significa primitivo, **I**: centrado en el cuerpo, **F**: centrado en las caras, **C**: con un punto del retículo en caras opuestas y **R**: romboidal.

EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS

El número de coordinación se define como el número de átomos o iones que rodean a un átomo o ion en una red cristalina, es decir, el número de vecinos inmediatos de cada átomo o ion. Cuanto mayor sea el número de coordinación más juntas están las esferas. Los requerimientos geométricos generales para la formación de un cristal se puede entender al considerar las distintas formas en que se pueden empaquetar varias esferas idénticas para formar una estructura tridimensional ordenada.

La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria.

En el caso más simple, la estructura tridimensional se puede lograr colocando por encima y por debajo de una capa de esferas, otras capas de esferas, de tal manera que las esferas de una capa estén encima directamente de la esfera de la capa inferior. En este caso, cada esfera está en contacto con otras 4 esferas de su capa, y además con una esfera en la capa superior y una esfera en la capa inferior. Es decir 6 esferas. Se dice que tiene un número de coordinación **NC=6** porque tiene seis vecinos próximos.

La unidad básica que se repite en este caso es la **celda cúbica simple o primitiva**. Esta estructura solamente se conoce para el polonio, un metaloide, en el que las fuerzas covalentes son tan elevadas que superan a la tendencia hacia el empaquetamiento estrecho característico de los enlaces metálicos.

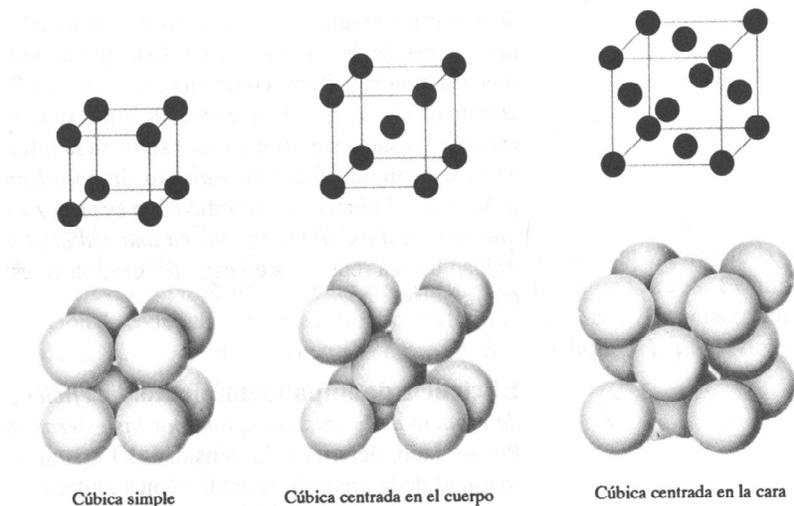
Otras celdas cúbicas son:

- **La celda cúbica centrada en el cuerpo:**

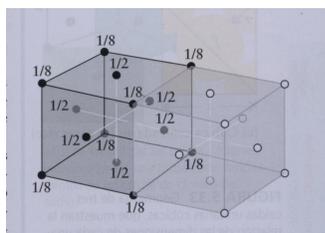
En que la segunda capa de esferas se acomoda en los huecos de la primera capa y la tercera lo hace en los huecos de la segunda capa. El número de coordinación de cada esfera es 8 (cada esfera esta en contacto con 4 esferas de la capa superior y 4 de la capa inferior). Ejemplos: Fe, Na, K son metales que cristalizan de esta forma. Esta estructura no es compacta y los metales que tienen esta estructura pueden ser forzados bajo presión a adoptar una forma compacta.

- **Celda cúbica centrada en las caras:**

Hay esferas en el centro de cada una de las 6 caras del cubo, además de las 8 esferas de los vértices.



El número de átomos de una celda unidad se determina teniendo en cuenta cuántos átomos se comparten con celdas vecinas. Por ejemplo un átomo en el centro de una celda pertenece totalmente a esta celda, pero uno en el centro de una cara, esta compartido por dos celdas y se cuenta como medio átomo. Para una estructura *cúbica centrada en las caras*, cada uno de los 8 átomos de los vértices es compartido por 8 celdas, por tanto en conjunto contribuyen con



$$8\text{vértices} \times \frac{1}{8} \frac{\text{átomo}}{\text{vértice}} = 1 \text{ átomo a la celda.}$$

Los seis átomos en los centros de las caras, aportan medio átomo, y en conjunto aportan:

$$6 \text{ caras} \times \frac{1}{2} \frac{\text{átomo}}{\text{cara}} = 3 \text{ átomos a la celda.}$$

El número total de átomos en una celda unidad, cúbica centrada en las caras es por lo tanto $1+3=4$ y la masa de la celda unidad es 4 veces la masa de un átomo.

Para una *celda unitaria centrada en el cuerpo*, se cuenta:

1 centro aporta 1 átomo a la celda

$$8\text{vértices} \times \frac{1}{8} \frac{\text{átomo}}{\text{vértice}} = 1 \text{ átomo a la celda.}$$

Dando un total de $(1 + 1) = 2$

En el caso de átomos compartidos en las aristas

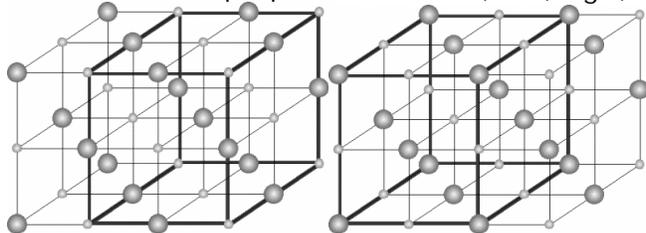
$$12 \text{ aristas} \times \frac{1}{4} \frac{\text{átomo}}{\text{arista}} = 3 \text{ átomos a la celda}$$

CRISTALES IÓNICOS

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CLORURO DE SODIO

Los cristales iónicos están formados por iones de cargas opuestas con diferentes radios, y ambos tipos de iones deben empaquetarse entre sí. Dado que el cristal completo es eléctricamente neutro, cada celda unitaria debe reflejar la estequiometría del compuesto y ser en sí misma eléctricamente neutra. Tienen puntos de fusión elevados. Conducen la electricidad al estado fundido o disueltos en agua, pero no al estado sólido (los iones no se mueven, están en posiciones fijas). Ejemplos: NaCl, CaBr₂, K₂SO₄.

En el caso del cloruro de sodio, podemos centrar ya sea los iones sodio (Na⁺) o los iones cloruro (Cl⁻) en los puntos de la red de una celda unitaria cúbica centrada en las caras. Así describimos la estructura como **cúbica centrada en las caras**. Los cristales de cloruro de sodio bien formados tienen forma cúbica. Las partículas en los vértices, aristas y caras son compartidas con otras celdas unitarias. Dentro de una celda unitaria de cloruro de sodio debe haber números iguales de iones Na⁺ y Cl⁻. Los iones Cl⁻ ocupan los vértices y los centros de las caras de un cubo (igualmente pueden considerarse estas posiciones para los iones Na⁺). Cada catión está rodeado por 6 aniones y cada anión está rodeado por 6 cationes. El **NC** de los cationes y de los aniones es **6**. Un cristal de cloruro de sodio es un arreglo en tres dimensiones de un gran número de estos pequeños cubos. Esta estructura es la que presentan el KBr, RbI, MgO, CaO y AgCl.



Ejercicio

Determine el número de iones sodio y de iones cloruro en una celda unitaria de cloruro de sodio. Teniendo en cuenta la siguiente tabla.

| Posición en la celda unitaria | Fracción de un átomo en la celda unitaria |
|-------------------------------|---|
| Centro | 1 |
| Cara | 1/2 |
| Arista | 1/4 |
| Vértice | 1/8 |

Respuesta: hay $\frac{1}{4}$ de Na^+ en cada arista, un Na^+ entero en el centro del cubo, $\frac{1}{8}$ de ion Cl^- en cada vértice y $\frac{1}{2}$ ión Cl^- en cada cara.

Ion Na^+ : $\frac{1}{4}$ de Na^+ por arista \times (12 aristas) = 3 Na^+

1 Na^+ por centro \times (1 centro) = 1 Na^+

Ion Cl^- : $\frac{1}{8}$ de Cl^- por vértice \times (8 vértices) = 1 Cl^-

$\frac{1}{2}$ de Cl^- por cara \times (6 caras) = 3 Cl^-

Cada celda unitaria contiene 4 Na^+ y 4 Cl^- , lo que concuerda con la estequiometría del compuesto: 1 Na^+ por cada Cl^- .

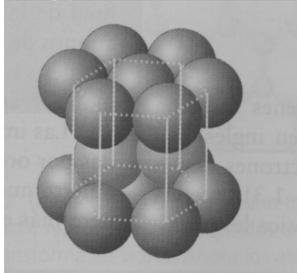
EMPAQUETAMIENTO COMPACTO

Las estructuras que los sólidos cristalinos adoptan son aquellas que permiten el mejor contacto entre las partículas, a fin de maximizar las fuerzas de atracción entre ellas. En muchos casos, las partículas que constituyen los sólidos son esféricas o casi esféricas (caso de los átomos en los sólidos metálicos).

En una estructura de empaquetamiento compacto los átomos se amontonan de tal forma que dejan el menor espacio vacío posible.

El acomodo más eficiente de una capa de esferas de igual tamaño es aquel en que cada esfera está rodeada por otra seis en la capa. Se puede colocar una segunda capa de esferas en las depresiones de la primera, encima de ella. Luego se puede agregar una tercera capa sobre la segunda, con las esferas asentadas en las depresiones de la segunda capa.

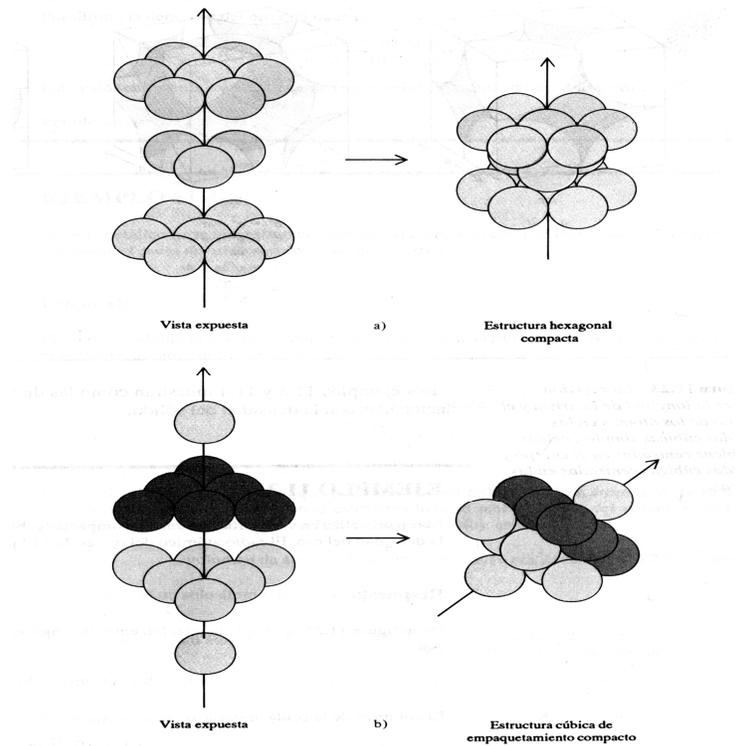
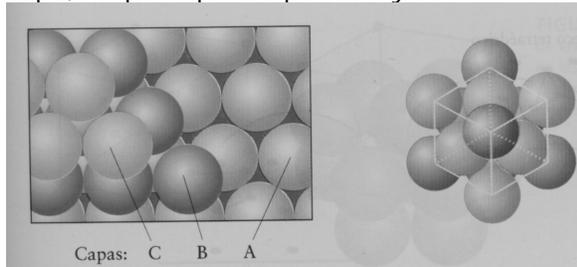
Sin embargo, hay dos maneras de añadirse esta tercera capa, lo que da lugar a diferentes estructuras. Si las esferas de la tercera capa se colocan alineadas con las de la primera, resulta una estructura llamada **estructura de empaquetamiento hexagonal compacto (hcp)**.



La tercera capa, repite la primera, la cuarta repite la segunda y así sucesivamente para dar lugar a una secuencia de capas **ABABAB...** El Mg, Ti, y el Zn cristalizan de esta manera.

Cada esfera tiene 3 vecinos próximos en la capa inferior, 6 en su propia capa y 3 en la capa superior entonces **NC = 12**.

Una segunda disposición alternativa consiste en colocar las esferas de la tercera capa en los huecos de la segunda que no están directamente sobre los átomos de la primera capa. La estructura resultante se denomina de **empaquetamiento cúbico compacto (ccp)**, en este caso, es la cuarta capa, la que repite la primera y la secuencia de capas es: **ABCABC...**



En este caso en **NC** es **12** también. Cada esfera tiene 3 vecinas inmediatas en la capa inferior, 6 en su misma capa y 3 en la superior. El Al, Ag, Cu y Au son ejemplos de metales que cristalizan de esta forma.

Aún en una estructura compacta, las esferas rígidas no llenan todos los espacios en un cristal; los intersticios entre los átomos se llaman "huecos".

Si una red está formada por esferas de tamaño desigual las partículas grandes asumen uno de los acomodos de empaquetamiento compacto y las partículas pequeñas ocupan los huecos entre las esferas grandes. Ejemplo Li_2O , los iones O^{2-} más grandes, adoptan una estructura de empaquetamiento compacto cúbico y los Li^+ , mas pequeños ocupan las cavidades pequeñas que permanecen entre los iones O^{2-} .

Sólidos moleculares

Consisten en moléculas o elementos monoatómicos como los gases nobles unidos por fuerzas intermoleculares relativamente débiles. Sus propiedades físicas dependen de las intensidades de sus fuerzas intermoleculares. Los sólidos moleculares son típicamente menos duros que los sólidos iónicos y se funden a temperaturas menores. Los sólidos moleculares amorfos pueden ser blandos como la cera de parafina, cuyas moléculas se acomodan de manera desordenada y las fuerzas entre ellas son tan débiles, que pueden separarse unas de otras con facilidad. Muchos otros sólidos moleculares tienen estructuras cristalinas y grandes fuerzas intermoleculares que los hacen rígidos y duros. Algunos de estos sólidos son muy duros como el "polietileno de ultra- alta densidad" que se usa para fabricar chalecos a prueba de balas.

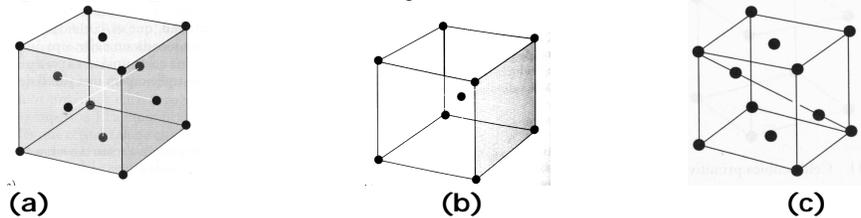
En estos sólidos, como las moléculas se agrupan de muchas maneras diferentes, cada estructura debe tratarse se manera individual. Casi todas las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente forman sólidos moleculares a temperaturas bajas. Ejemplos: Ar, H_2O , CO_2 , CH_4 .

Sólidos reticulares o covalentes

Consisten en átomos unidos en grandes redes o cadenas mediante fuertes enlaces covalentes, formando un entrelazado que se extiende por todo el cristal. Estos sólidos muestran la intensidad de los enlaces covalentes que los unen al ser materiales muy duros y rígidos, con elevados puntos de fusión y ebullición. Ejemplos: C(diamante) y C(grafito), cuarzo (SiO_2). El diamante y el grafito son alótropos, es decir diferentes formas físicas de un mismo elemento, se distinguen por la manera en que sus átomos están unidos. El diamante es tan duro que se utiliza para proteger brocas y taladros. Es uno de los mejores conductores del calor y se utiliza como base en algunos circuitos integrados para que no se recalienten.

El grafito es el componente de la mina de los lápices, es un sólido negro, brillante buen conductor de la electricidad y resbaladizo. Es blando.

Ejercicio: ¿Cuántos átomos hay en las celdas unidad que se muestran a continuación?



La estructura © tiene un átomo en cada vértice, dos en caras opuestas y dos en una diagonal del interior de la celda.

Calcule el número de átomos en una celda cúbica simple que tiene un átomo en cada vértice.

ESTADO LÍQUIDO

Propiedades Macroscópicas

Los líquidos existen gracias a las fuerzas intermoleculares; estas fuerzas determinan las propiedades físicas de los líquidos: tienen volúmenes definidos pero adquieren la forma del recipiente que los contienen. Son muy poco compresibles y pueden ser vertidos, unos con más rapidez que otros. Las moléculas de un líquido están en contacto con las moléculas vecinas pero pueden moverse y deslizarse unas sobre otras. No pueden alejarse de ellas y se chocan unas con otras cambiando de lugar constantemente con sus vecinas.

Viscosidad

La viscosidad de un líquido es su resistencia a fluir; a mayor viscosidad más lento será su flujo. La viscosidad de un líquido depende de las fuerzas de atracción entre sus moléculas y de la existencia de características estructurales que pudieran hacer que las moléculas se enreden. Cuando las fuerzas intermoleculares son intensas, mantienen unidas las moléculas e impiden que se muevan fácilmente unas respecto a otras. Que el agua tenga más viscosidad que el benceno se explica por el enlace de hidrógeno que se da entre las moléculas de agua. Este enlace es la unión intermolecular más fuerte que existe.

Las fuerzas de London pueden ser lo suficientemente intensas como para provocar una elevada viscosidad, y son las responsables de la viscosidad de los hidrocarburos de alta masa molar.

Normalmente, la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura ya que a temperaturas elevadas las moléculas poseen una mayor energía cinética y pueden moverse con más facilidad respecto a sus moléculas vecinas, venciendo a la fuerza de atracción entre ellas. En algunos casos, al calentar se produce un cambio en la estructura molecular y la viscosidad aumenta, es el caso del azufre que cuando se calienta funde y forma un líquido móvil color amarillento de anillos de S_8 ; si el líquido se sigue calentando los anillos de S_8 se rompen en cadenas que se entrecruzan y la viscosidad aumenta.

Tensión superficial

La tensión superficial de un líquido es la fuerza, en la superficie de un líquido, que hace que el área de esa superficie sea la mínima posible. La tensión superficial es la que hace que las gotas pequeñas de los líquidos sean esféricas, ya que, para determinado volumen, una esfera tiene la superficie mínima. La tensión superficial del agua es mayor que la de la mayoría de los otros líquidos a causa de sus fuertes enlaces de hidrógeno.

Las moléculas en el interior de un líquido son atraídas por sus vecinas desde todos los lados. Las que están en la superficie no tienen moléculas vecinas por todos lados y son atraídas hacia el interior del líquido. La tensión superficial es la atracción neta hacia adentro, es la que permite a algunos insectos caminar sobre el agua. La **tensión superficial** es la energía requerida para aumentar el área superficial de un líquido en una unidad de área. La tensión superficial del agua a 20°C es $7,29 \times 10^{-2} \text{ J / m}^2$ (para una cantidad dada de agua, hay que suministrar una energía de $7,29 \times 10^{-2} \text{ J}$ para aumentar en 1 m^2 el área superficial).

La tensión superficial es también responsable de la capilaridad, que es el ascenso de los líquidos por tubos estrechos. El agua y los nutrientes suben por los tallos de las plantas por capilaridad. El líquido asciende por el tubo debido a las fuerzas de atracción entre sus moléculas y la superficie interior del tubo, llamadas **fuerzas de adhesión**. Las **fuerzas de cohesión** son las que unen entre sí las moléculas de una sustancia. Las intensidades relativas de las fuerzas de adhesión determinan si el menisco de un líquido se curva hacia arriba, como el del agua dentro del vidrio o hacia abajo como el del mercurio dentro del vidrio. El menisco de un líquido es la superficie curvada que forma en un tubo estrecho.

CAMBIOS DE FASE

Una fase es un estado físico de una sustancia. Puede ser un sólido, un líquido o un gas o algunas de las diversas formas sólidas como se presenta en el carbono por ejemplo (grafito y diamante). El hielo, el agua líquida y el vapor de agua son tres fases del agua. La conversión de una fase a otra, como la fusión del hielo, la vaporización del agua o la conversión de grafito en diamante se denominan **cambios de fase**.

Presión de vapor y Punto de ebullición

La conversión de un líquido en vapor requiere calentamiento, es decir, transferencia de energía térmica al líquido.

Líquido + energía térmica \rightleftharpoons vapor

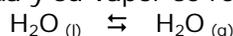
Cuando un vapor se condensa y forma un líquido, se desprende energía térmica.

Vapor \rightleftharpoons líquido + energía térmica

Los cambios que pueden efectuarse en dos direcciones opuestas se llaman *reversibles*.

Cuando dos cambios opuestos se llevan a cabo simultáneamente a la misma velocidad, se dice que el sistema está en equilibrio dinámico. La palabra dinámico implica actividad continua.

El equilibrio dinámico entre el agua y su vapor se representa



La **presión de vapor de un líquido** es la presión ejercida por su vapor cuando el vapor y el líquido se encuentran en equilibrio dinámico.

La presión de vapor aumenta con la temperatura porque las moléculas del líquido caliente se mueven con más energía y pueden escapar fácilmente de sus vecinas. La presión de vapor de un líquido también depende de la intensidad de las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas las moléculas entre sí. Los líquidos formados por moléculas capaces de formar enlaces de hidrógeno serán menos volátiles que otros. La presión de vapor no depende del volumen del vapor, ni tampoco del volumen o de la superficie del líquido. No obstante, para que exista un equilibrio debe haber algo de líquido presente y **el recipiente debe estar cerrado**.

Los líquidos con altas presiones de vapor a temperaturas ordinarias son **volátiles**.

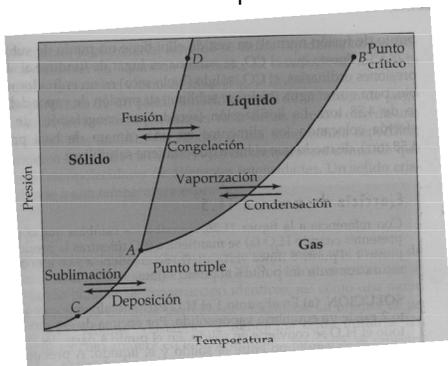
Punto de ebullición

Cuando se calienta un líquido **en un recipiente abierto a la atmósfera**, la temperatura se eleva hasta el punto en el que la presión de vapor es igual a la atmosférica. La evaporación tiene lugar en todo el líquido, no solo en la superficie. Esta evaporación rápida que tiene lugar en todo el volumen se denomina **ebullición**. El **punto de ebullición** de un líquido, es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a la presión atmosférica. Fuerzas intermoleculares fuertes implican normalmente puntos de ebullición elevados. Como el punto de ebullición depende de la presión, al citarlo debe mencionarse la presión y la temperatura.

El **punto de ebullición normal** de un líquido es la temperatura a la que el líquido hierve cuando la presión atmosférica es 1 atm.

DIAGRAMAS DE FASES

Un diagrama de fase es una forma gráfica de resumir las condiciones de temperatura y presión a las que existen equilibrios entre los diferentes estados (sólido, líquido y gaseoso) de una sustancia pura. Nos permite predecir la fase de una sustancia que es estable a una temperatura y presión dadas. Un diagrama de fases para una sustancia que muestra tres fases contiene tres curvas importantes, cada una de las cuales representa las condiciones de temperatura y presión en las que las distintas fases pueden coexistir en equilibrio.



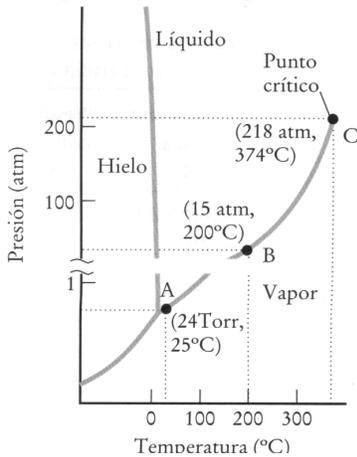
La línea AB es la curva de presión de vapor del líquido, representa el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. El punto de esta curva en el que la presión de vapor es de 1 atm, es el punto de ebullición normal de la sustancia. Esta curva termina en el **punto crítico** (B) que marca la temperatura crítica y la presión crítica de la sustancia.

La línea AC representa la variación de la presión de vapor del sólido al sublimarse a diferentes temperaturas. La línea AD representa el cambio del punto de fusión del sólido al aumentar la presión. El **punto de fusión** de una sustancia es idéntico a su **punto de congelación** solo hay que modificar la dirección del cambio de temperatura para que se produzca el cambio de fase. El punto de fusión a 1 atm es el **punto de fusión normal**. La curva del punto de fusión suele ser una recta casi vertical porque los puntos de fusión no se afectan mucho con la presión.

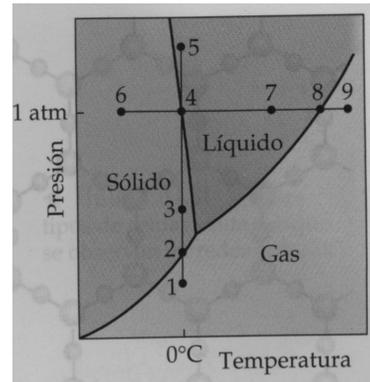
El punto de intersección de las tres curvas (A) se conoce como **punto triple**. A esta temperatura y presión están en equilibrio las tres fases. Cualquier otro punto sobre las curvas, representa un equilibrio entre dos fases. Cualquier punto del diagrama fuera de las líneas, corresponde a condiciones en las que solo está presente una fase.

En el diagrama de fases para el H₂O, la línea de equilibrio sólido- líquido (punto de fusión) esta inclinada hacia la izquierda. La curva de punto de fusión del hielo es excepcional porque su pendiente es negativa, **el punto de fusión del agua disminuye al aumentar la presión** (el hielo es menos denso que el agua). Esta pendiente significa que un incremento de la presión favorece la

formación del líquido, que es más denso, por lo tanto, si se aumenta la presión de una muestra de hielo, justo por debajo de los 0°C, esta fundirá.



(a)



(b)

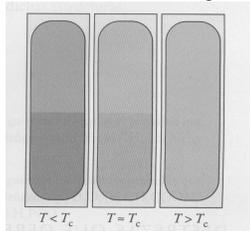
El **punto triple** para el agua está en 4,58 torr y 0,0098°C. En estas condiciones, y solo éstas, las tres fases (hielo, líquido, vapor) coexisten en equilibrio dinámico: las moléculas de H₂O abandonan la fase hielo para convertirse en líquido y vuelve a la fase hielo a la misma velocidad; el líquido vaporiza y el vapor condensa a la misma velocidad y el hielo sublima y el vapor condensa directamente a hielo, siempre a la misma velocidad.

El punto triple del agua es una propiedad fija característica que se usa para definir la magnitud del **Kelvin**: por definición hay exactamente 273,16 Kelvin entre el cero absoluto y el punto triple del agua. El punto de congelación del agua se encuentra a 0,01 K por debajo del punto triple; por lo que a 0°C le corresponde 273,15 K. *En el punto triple la temperatura y la presión son fijas.*

Ejercicio: Describa los cambios que ocurren en las fases presentes en el gráfico (b) cuando i) el agua se mantiene a 0°C y la presión aumenta del punto 1 al 5; ii) la presión se mantiene a 1 atm y la temperatura se eleva desde el punto 6 al punto 9.

Propiedades Críticas

El límite líquido – vapor termina en un cierto punto (el punto C de la figura). A partir de esos valores de presión y temperatura, es imposible seguir identificando la fase líquida, porque no existe una superficie de separación. En este momento, una única sustancia uniforme llena el recipiente, lo que por definición es un gas, por lo que se concluye que se ha alcanzado una temperatura por encima de la cual la fase líquida no existe. Se ha alcanzado la **temperatura crítica, T_c**, del agua (374 °C); **temperatura por encima de la cual no puede condensarse en forma líquida**. La presión correspondiente recibe el nombre de **presión crítica, P_c**. La presión crítica del agua es 218 atm.



Una sustancia se puede licuar aplicando presión, sólo cuando se encuentra por debajo de su temperatura crítica. Los valores de T_c son importantes en la práctica ya que es inútil intentar licuar un gas por compresión si su temperatura está por encima de su T_c. El fluido denso que existe por encima de la temperatura y presión críticas de una sustancia recibe el nombre de **fluido supercrítico**. Puede ser tan denso que, incluso, tratándose de un gas, puede actuar como un disolvente para líquidos y sólidos. El CO₂ supercrítico se usa para eliminar la cafeína de los granos de café y para extraer perfumes de las flores sin contaminar los extractos con disolventes peligrosos.