

Capítulo 9. Estados de agregación de la materia

Objetivos:

Establecer las características químico-físicas de gases, líquidos y sólidos.

Establecer la ecuación de estado de los gases ideales y describir las desviaciones del comportamiento real de los gases reales

Presentar algunas propiedades químico-físicas (presión de vapor, punto de fusión, punto de ebullición, como medida de las interacciones entre las moléculas)

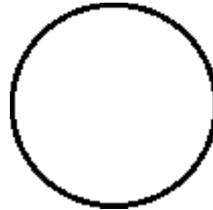
Hacer una breve revisión de los distintos tipos de fuerzas intermoleculares que justifican las propiedades químico-físicas de gases líquidos y sólidos: interacciones electrostáticas, de Van der Waals y enlaces de hidrógeno.

Describir las características estructurales de los diferentes tipos de sólidos que se presentan en la naturaleza: metales, sólidos iónicos, covalentes, moleculares, sólidos amorfos

● Estados de agregación de materia

● Estado gaseoso

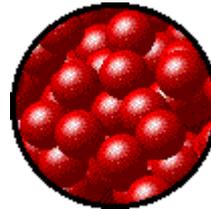
- Tienen densidades bajas
- Son muy compresibles
- Se expanden hasta ocupar todo el volumen del recipiente



Las moléculas están muy separadas entre sí y con una energía cinética grande

● Estado líquido

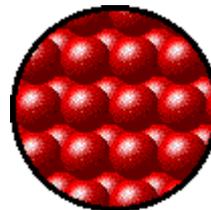
- Tienen densidades mayores que los gases
- Son poco compresibles
- Fluyen y cubren el fondo del recipiente que los contiene



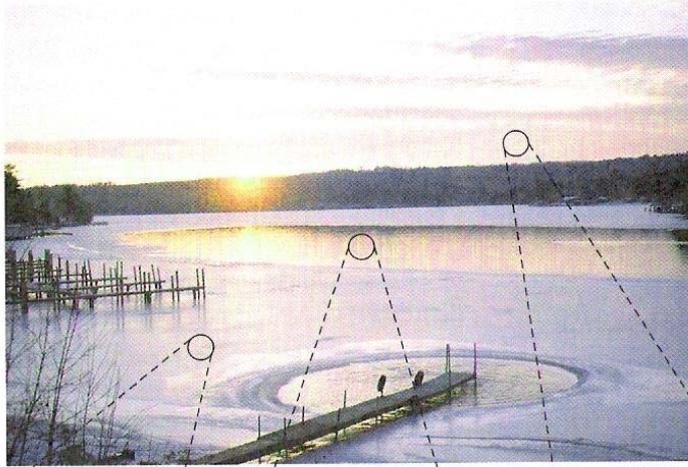
Las moléculas están más cercanas que en el estado gaseoso y con menor energía cinética

● Estado sólido

- Tienen altas densidades
- Son muy poco compresibles
- No son fluidos



Las moléculas están muy próximas entre si y con muy poca energía cinética

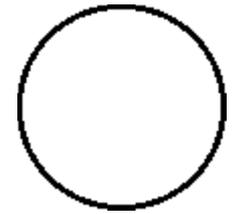


Dependiendo de la presión y la temperatura, la materia puede presentarse en los tres estados: sólido, líquido o gas

La magnitud de las fuerzas entre las moléculas

-Las Fuerzas Intermoleculares-

¿Cuál es la causa de que a una P y T dadas, la materia sea sólida, líquida o gas?



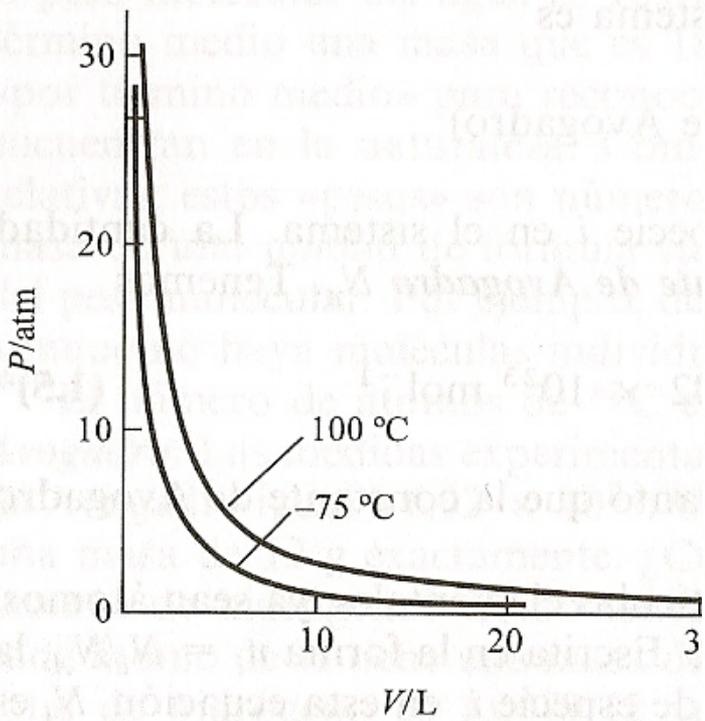
● **Ecuación de Estado de los gases perfectos o gases ideales.** (Teoría Cinético-Molecular de los gases)

- Un gas está formado por un número muy grande de partículas muy pequeñas (moléculas o átomos) en movimiento constante, lineal y al azar
- Las Moléculas de los gases distan mucho unas de las otras. La mayor parte del espacio ocupado por el gas está vacío (Las moléculas son masas puntuales, es decir una masa que no ocupa volumen)
- Las moléculas chocan unas con otras y con las paredes del recipiente en que se aloja el gas. Estas colisiones tienen lugar rápidamente, de modo que la mayor parte del tiempo las moléculas no están chocando
- Entre las moléculas no se ejercen fuerzas, excepto en el pequeño instante de la colisión. Es decir, una molécula dada actúa independientemente de las otras, sin que su presencia le afecte.
- Las moléculas individuales pueden ganar o perder energía por efecto de las colisiones. Sin embargo, para el conjunto de las moléculas que están a temperatura constante la energía total permanece constante.

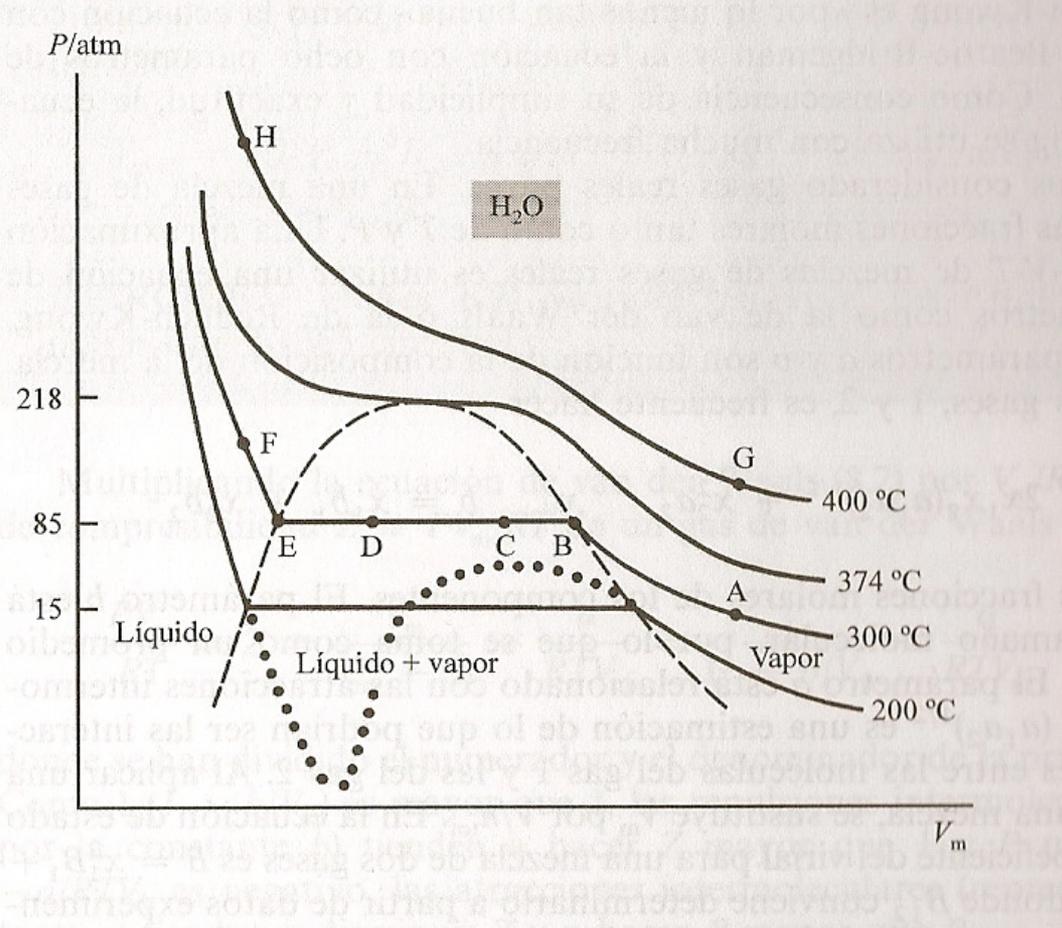
$$\mathbf{PV = nRT}$$

P = presión; V= volumen; n= número de moles; T = temperatura (K)
R= constante de los gases = $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ at.l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Isotermas de gases ideales y reales



Isoterma de un gas ideal: $PV=constante$
(Ley de Boyle)



Isoterma de un gas real: agua

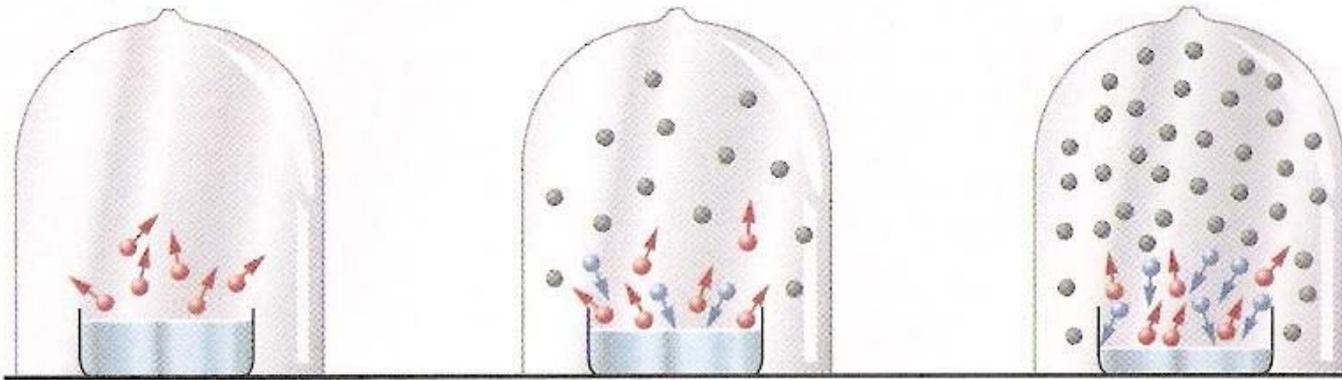
Ecuación de estado de un gas real:
Ecuación de Van der Waals

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

● Fenómenos de cambios de fase

- Moléculas en estado vapor
- Moléculas evaporándose
- Moléculas condensándose

líquido \longleftrightarrow gas



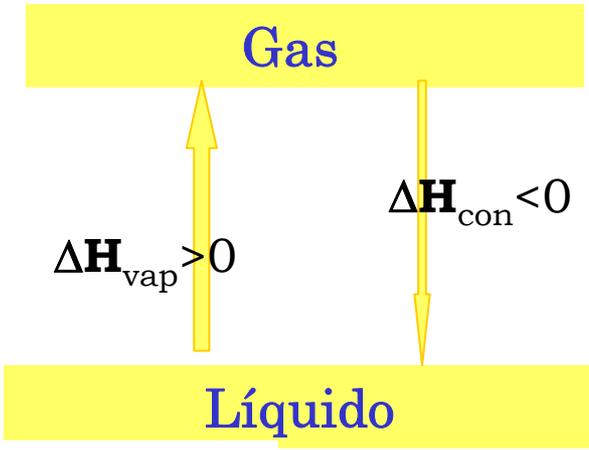
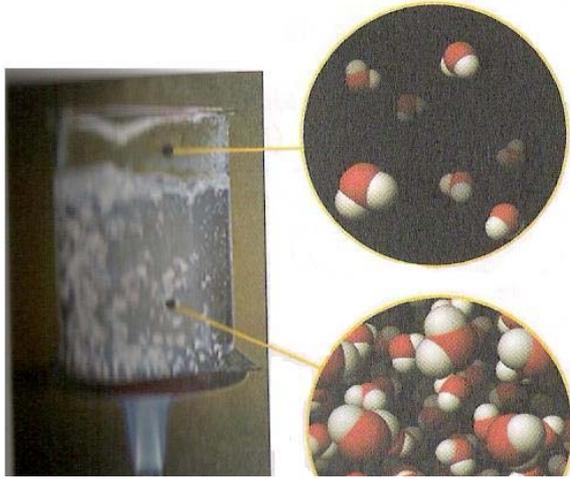
Algunas moléculas con **suficiente energía cinética** pueden romper las atracciones intermoleculares del líquido y **pasar al estado gas**

A T constante la presión de las moléculas de gas sobre las paredes del recipiente en el equilibrio es la **presión de vapor P_v**

El valor de la P_v de un líquido es un índice de la **magnitud de las fuerzas intermoleculares**

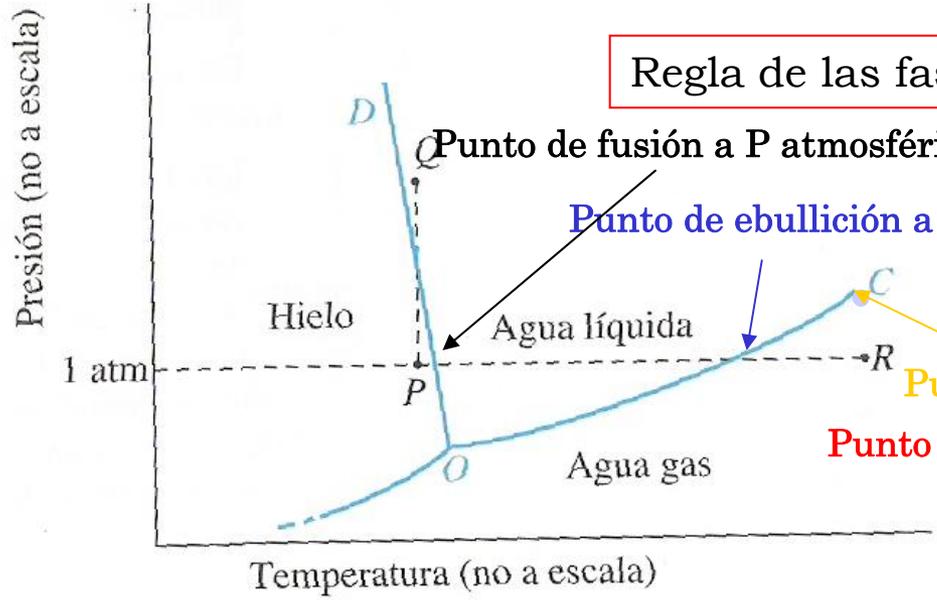
El enlace químico-II- Estados de agregación de la materia

• Diagramas P,T de transiciones de fase



$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

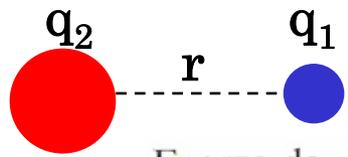
$$\text{Regla de las fases: } F + L = C + 2$$



El valor del **Punto de ebullición** de un líquido y de **fusión** de un sólido son un índice de la magnitud de las fuerzas intermoleculares

Fuerzas intermoleculares

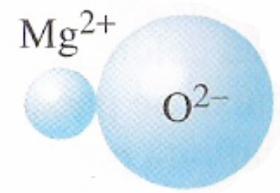
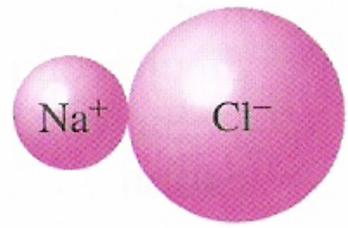
• Ion – ion



Fuerza de atracción relativa:

$$U_{i-i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

Interacciones muy fuertes y de largo alcance. Responsables del enlace iónico (energía de red)¹, interacciones iónicas en disolución



Radio:

Na⁺ = 99 pm
Cl⁻ = 181 pm

Mg²⁺ = 72 pm
O²⁻ = 140 pm

Suma de radios =
Distancia entre centros de iones:

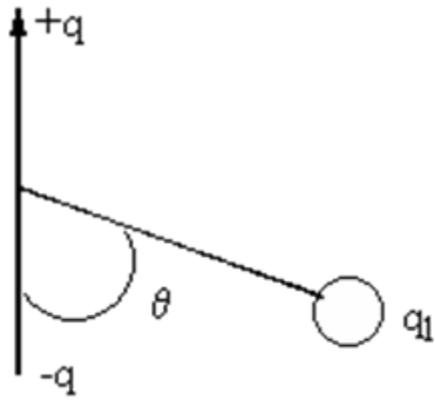
280 pm

212 pm

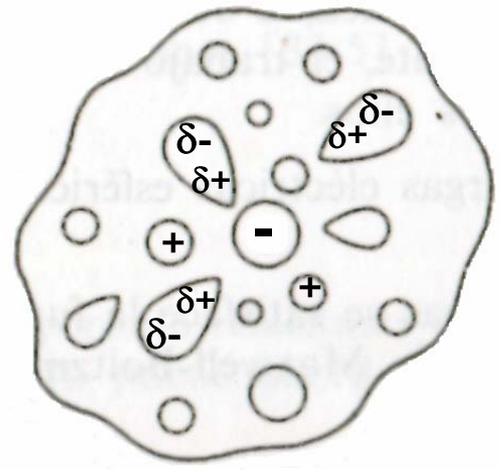
$$U_{i-i} = - \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi(8.854 \cdot 10^{-12})(0.276 \cdot 10^{-9})} = -8.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

**1 Enlace iónico
Cap-6**

• Ion – dipolo permanente



$$U_{i-d} = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{\cos \theta q_1 q}{r^2}$$



$$U_{i-i}(r, \theta = 0) = - \frac{(1.602 \cdot 10^{-19}) (1.853 \cdot 336 \cdot 10^{-30})}{4 \pi (8.854 \cdot 10^{-12}) (0.235 \cdot 10^{-9})^2} = -1.6 \cdot 10^{-19} J$$

Energía de interacción entre 1 molécula de agua (0,14nm) y un ión sodio

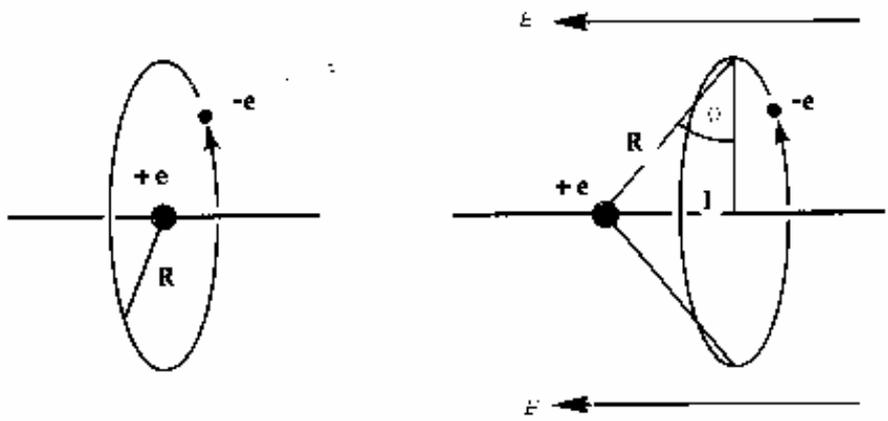
Interacciones **muy fuertes** y de **largo alcance**. Responsables de los procesos de disolución de compuestos iónicos (solvatación de iones)

• Ion – dipolo inducido

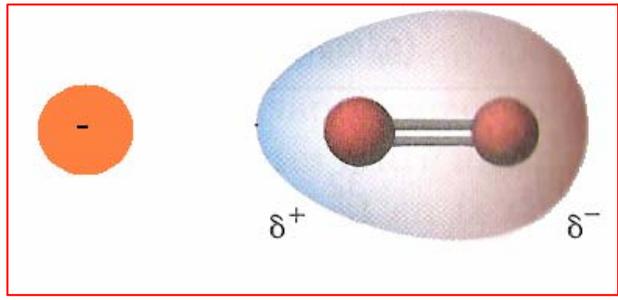
$$\mu_{\text{ind}} = l \cdot e = \alpha_0 E$$

α_0 es la Polarizabilidad

La Energía de interacción es la mitad de lo que sería si el dipolo fuera permanente. Interacciones fuertes

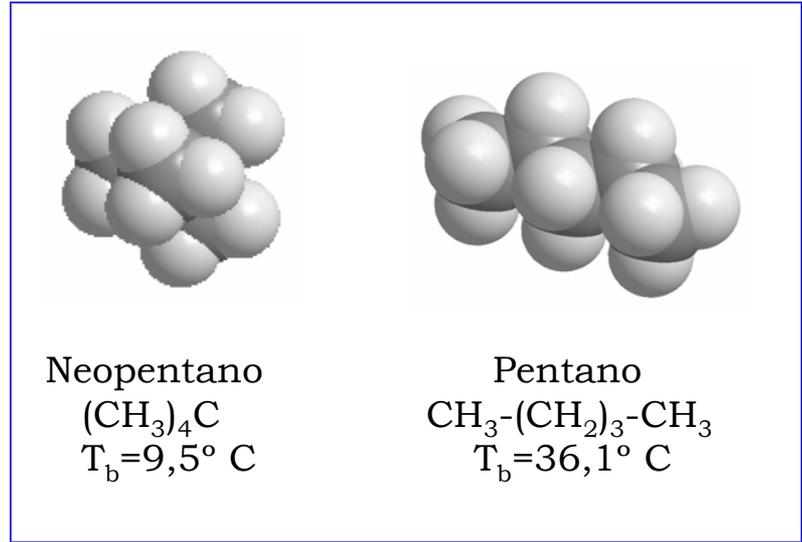


Creación de un dipolo inducido en un átomo de H por un campo eléctrico externo E



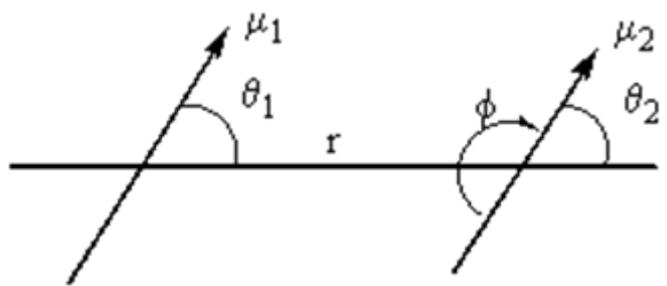
Polarización de una molécula homonuclear apolar por un anión

La polarizabilidad aumenta con el número de electrones, es decir con la masa molecular y depende de la forma de la molécula. Es un tensor, es decir $\alpha_x \neq \alpha_y \neq \alpha_z$

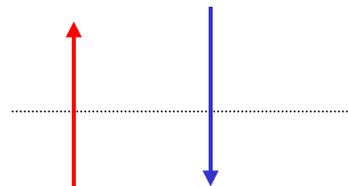


Fuerzas de Van der Waals

• Interacciones dipolo-dipolo



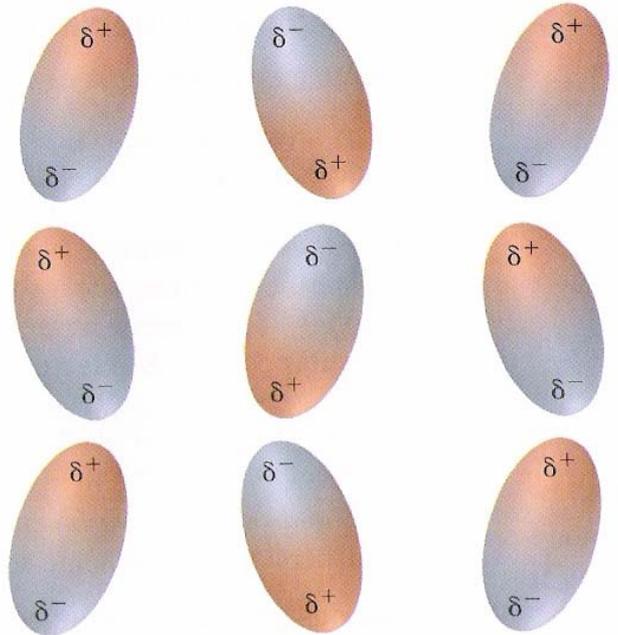
$$U_{d-d} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \left[2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi \right]$$



Interacción atractiva máxima

Interacción atractiva (1/2)máxima

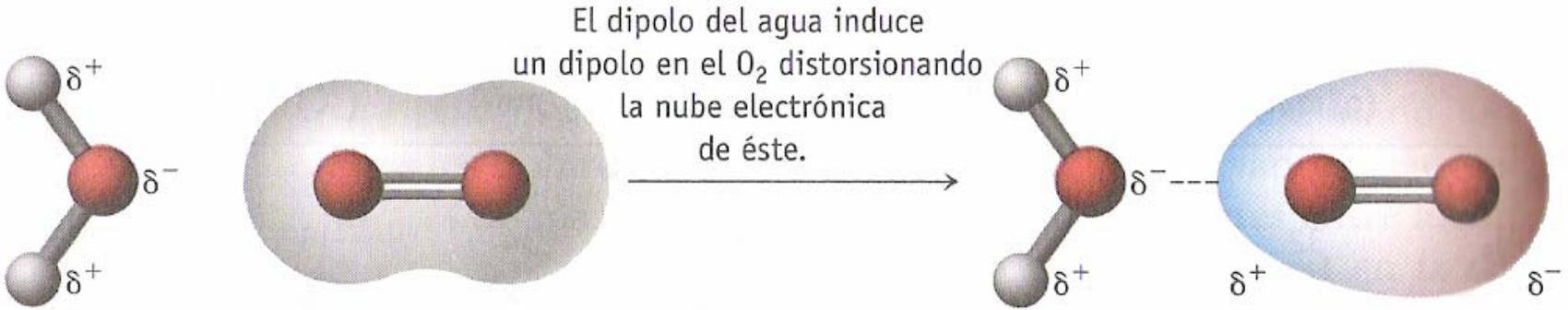
Si los dipolos moleculares no son muy fuertes la energía térmica kT provoca que la orientación de los dipolos oscile sobre la orientación de máxima interacción. La energía de interacción promediada en la orientación depende de $1/r^6$



Orientación de dipolos moleculares en sólidos y líquidos

El enlace químico-II- Estados de agregación de la materia

• Interacciones dipolo-dipolo inducido

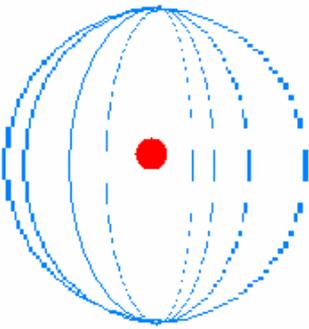


La interacción es suficientemente importante para favorecer una pequeña solubilidad del O₂ en agua

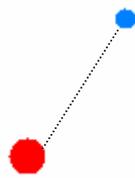
La energía de interacción dipolo-dipolo inducido (Interacción de Debye) depende de la polarizabilidad molecular, α y de $1/r^6$

• Interacciones dipolo inducido-dipolo inducido

Fuerzas de dispersión de London

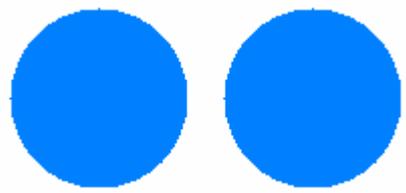


Distribución promedio en el tiempo de carga electrónica rodeando al núcleo en un átomo de hidrógeno

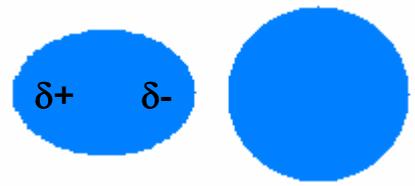


Situación del protón y el electrón del átomo de H en un momento particular → **Dipolo Instantáneo**

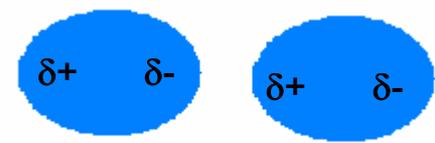
El enlace químico-II- Estados de agregación de la materia



Distribución electrónica en moléculas apolares



Generación de un dipolo instantáneo



Interacción dipolo-dipolo

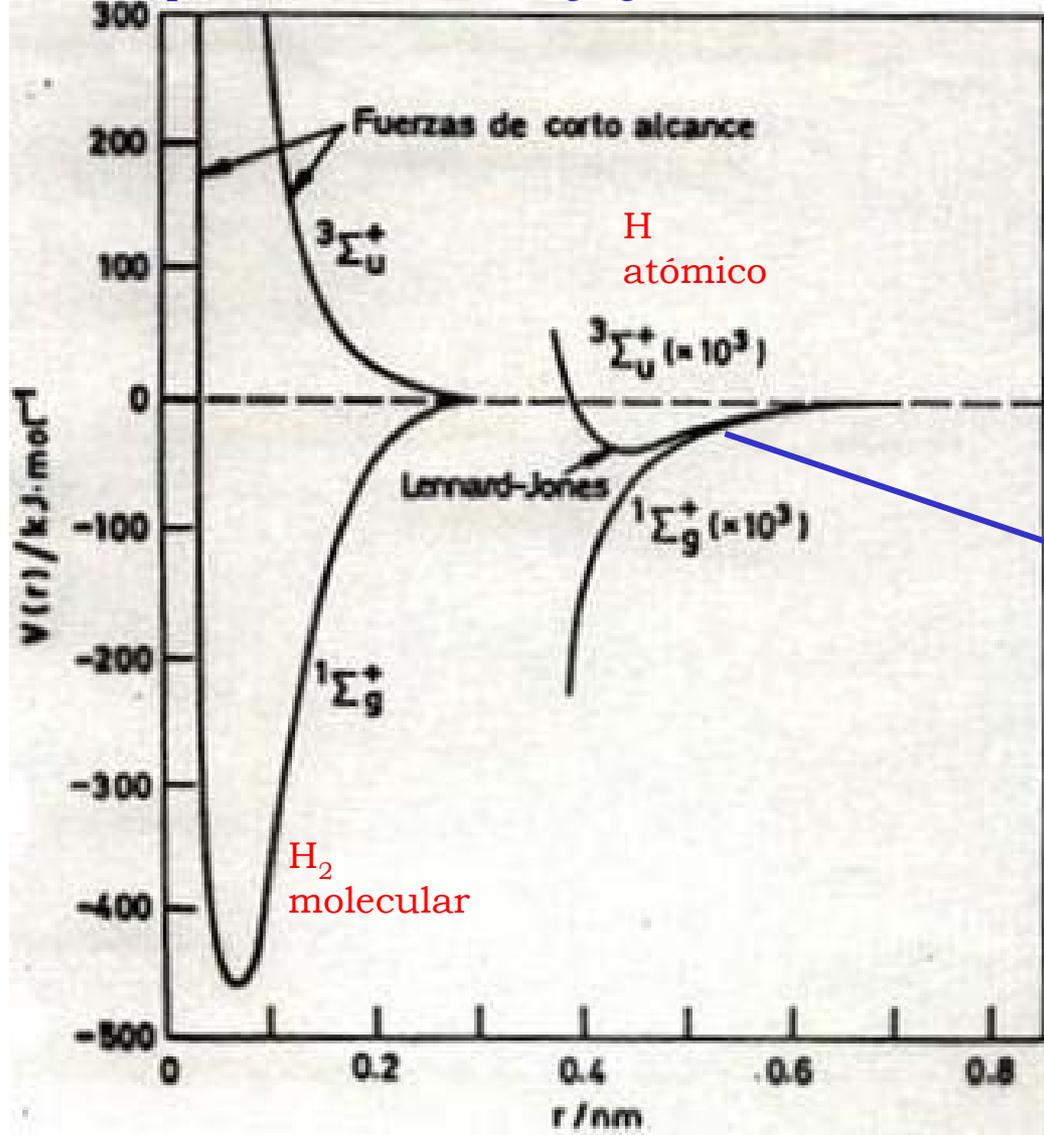
Las interacciones de London **dependen** de las **polarizabilidades moleculares** y de los **potenciales de ionización moleculares**

Importancia relativa de las contribuciones VdW

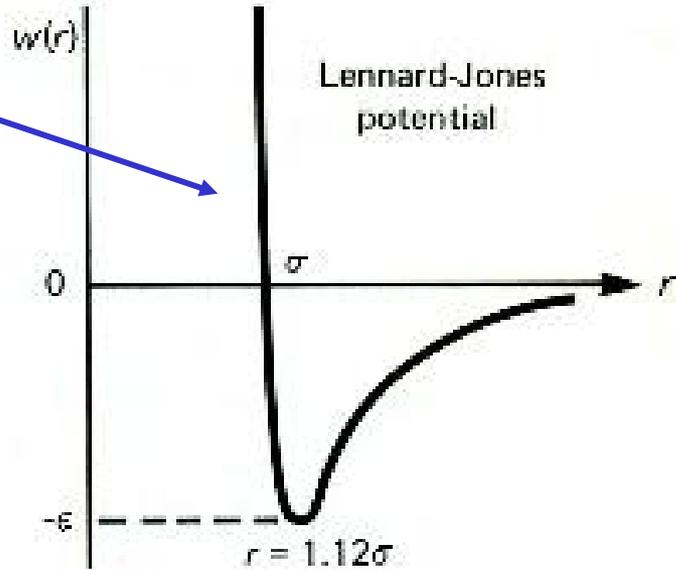
N ₂	NO	O ₂
μ=0 M=28 g/mol T _b =77,34 K	μ=0,153 D M=30 g/mol T _b =121,39 K	μ=0; M=32g/mol T _b =90,19 K

			Fuerzas de Van der Waals		
	M(g/mol)	μ (D)	% dispersion	% dipolo	T _b (°K)
F ₂	38,0	0	100	0	85,01
HCl	36,46	1,08	81,4	18,6	188,11
FBr	80,92	0,82	94,5	5,5	206,43
HI	127,91	0,44	99,5	0,5	237,80

El enlace químico-II- Estados de agregación de la materia



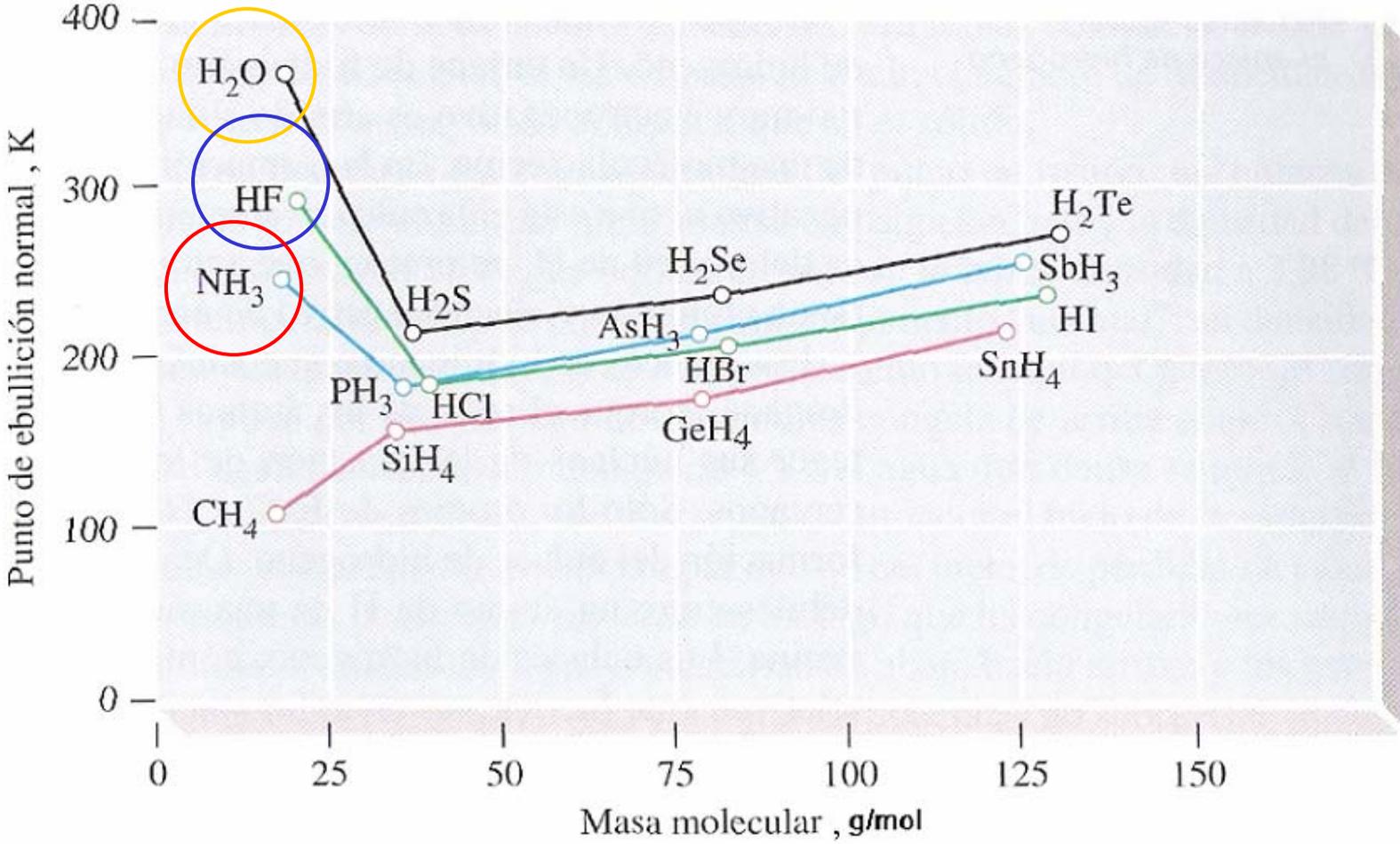
Funciones de estado entre átomos de H. Cuando forman molécula (izquierda) y cuando no la forman (derecha y abajo)



Función de potencial Lennard-Jones:

$$U(r) = A/r^{12} - B/r^6 = 4 \epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

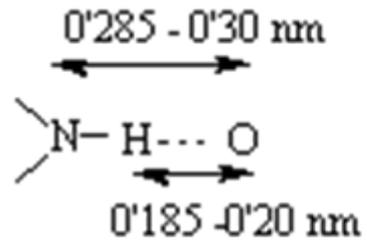
● **Enlaces de hidrógeno**



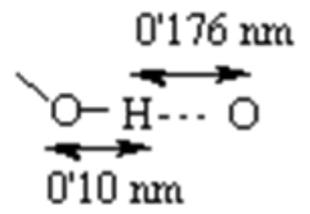
Comparación de los puntos de ebullición de algunos hidruros de no metales

¿Qué es un enlace de hidrógeno?

- Interacción atractiva entre dos especies que proviene de una unión de tipo **A-H...B** donde A y B son elementos muy electronegativos y B tiene un orbital de par solitario.

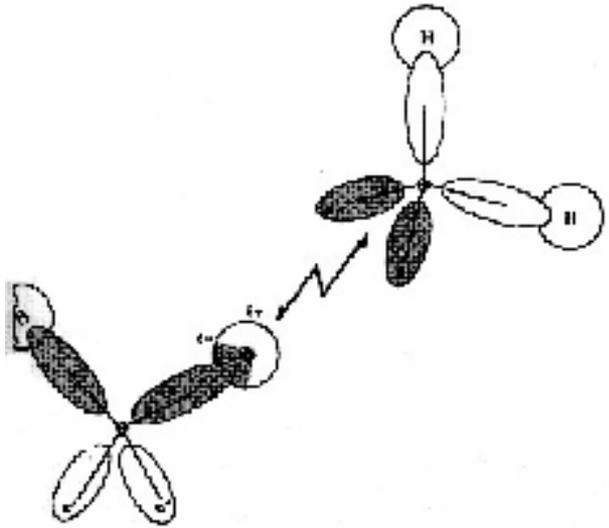


Cristales de amidas



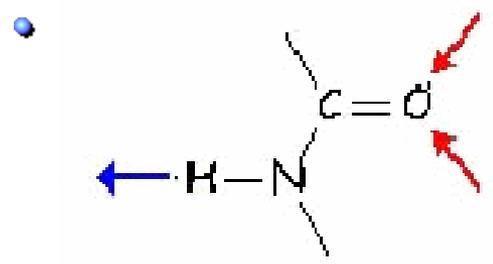
Hielo

Distancias entre los átomos en los enlaces de hidrógeno



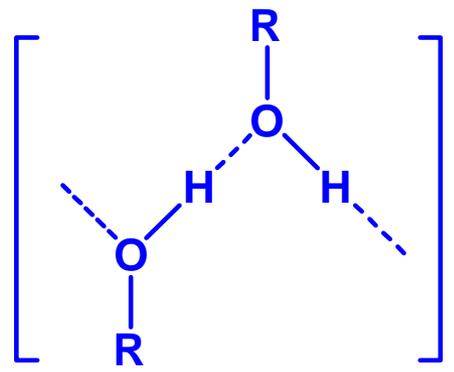
- El enlace de hidrógeno es **de naturaleza fundamentalmente electrostática**; interacciones dipolo-dipolo ([O⁻-H⁺ (1'51 D), N⁻-H⁺ (1'31 D), F⁻-H⁺ (1'94 D)]) aunque se estima que tiene **un 10% de naturaleza cuántica** (enlace sigma)

- Los enlaces de hidrógeno son **fuertemente direccionales**: A-H...B ≈ 180°
- Tienen “altas” **energías de enlace** que oscilan entre los 12 y 37 kJ/mol (**20 kJ/mol**)

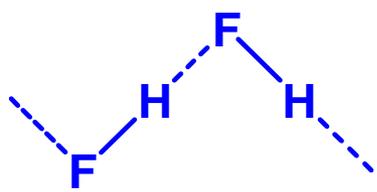


Enlace de hidrógeno dador →
Enlace de hidrógeno aceptor ←

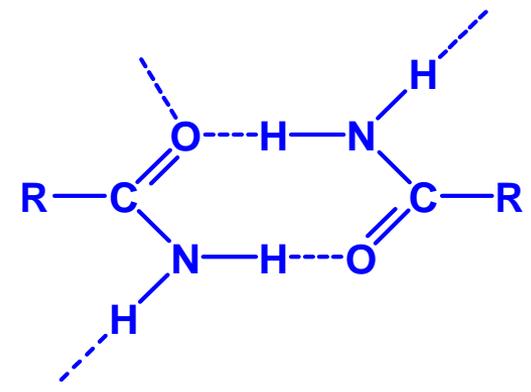
Enlaces intermoleculares: líquidos asociados



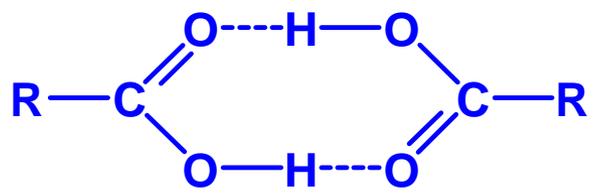
Asociación de alcoholes



Asociación del ácido fluorhídrico



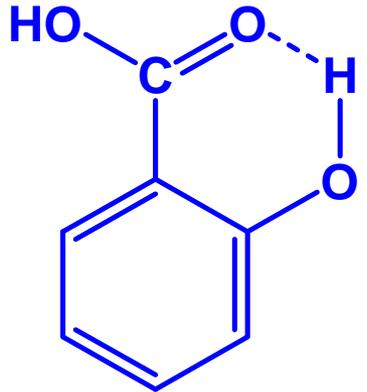
Asociación de amidas



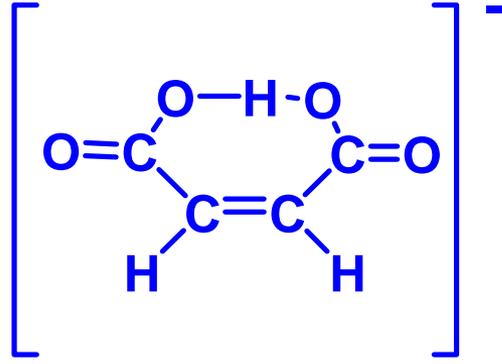
Dimerización de ácidos carboxílicos

Enlaces de hidrógeno intermoleculares

El enlace químico-II- Estados de agregación de la materia



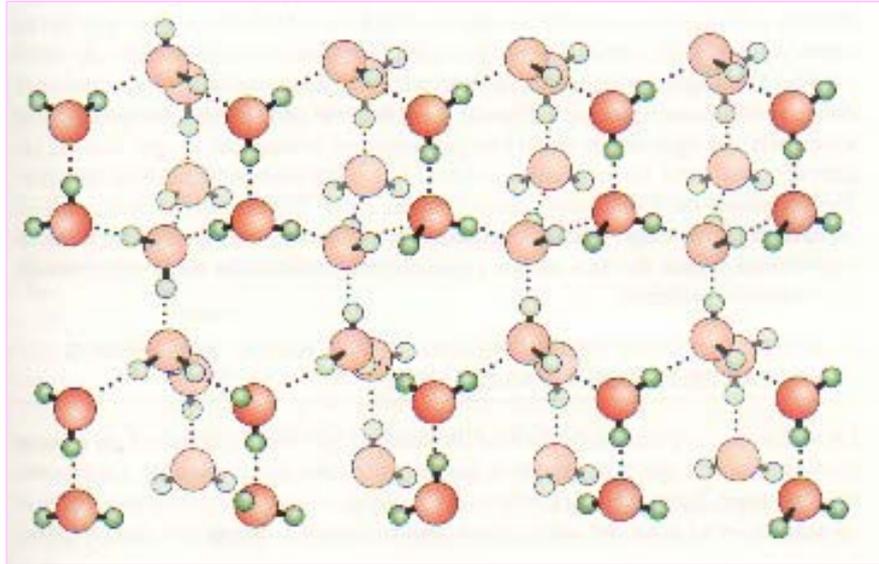
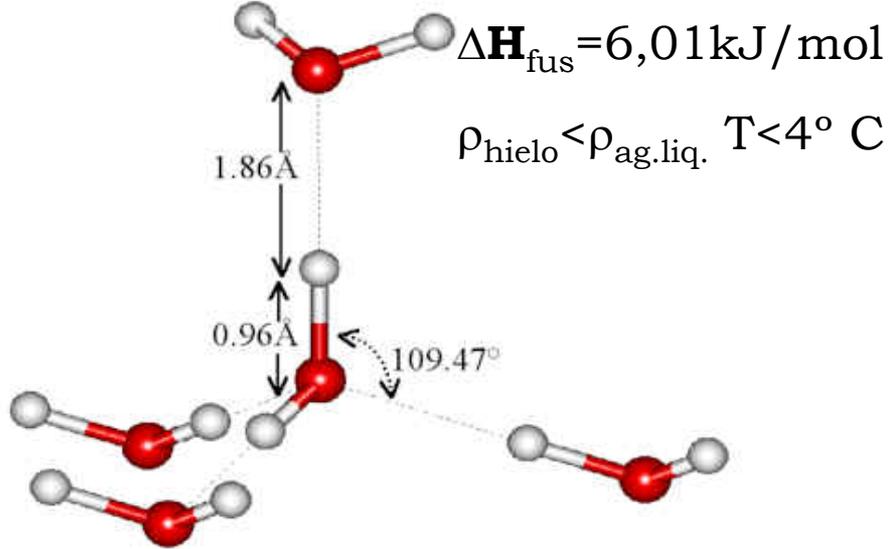
Ácido o-hidroxibenzoico
Ácido salicílico



Ácido 2-Propendioico

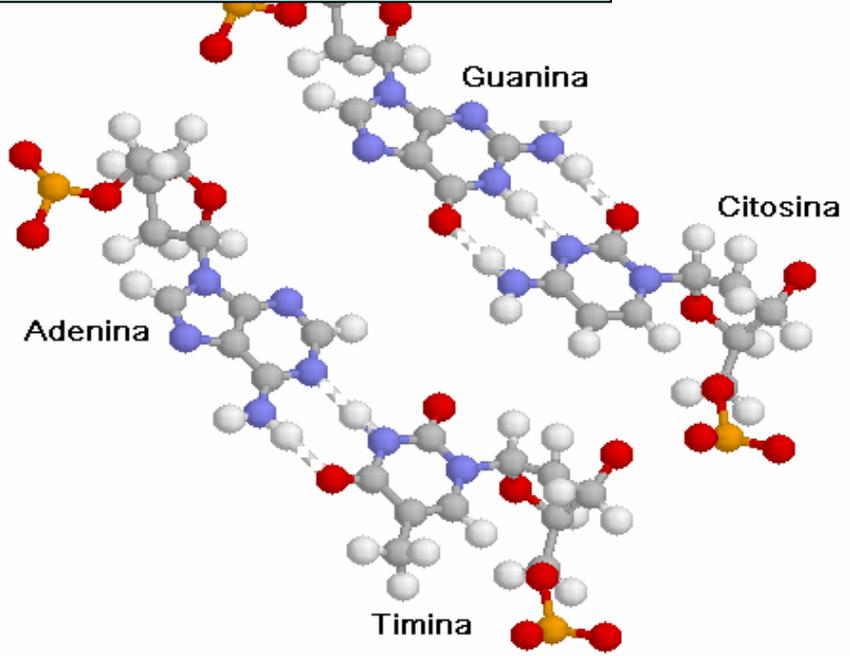
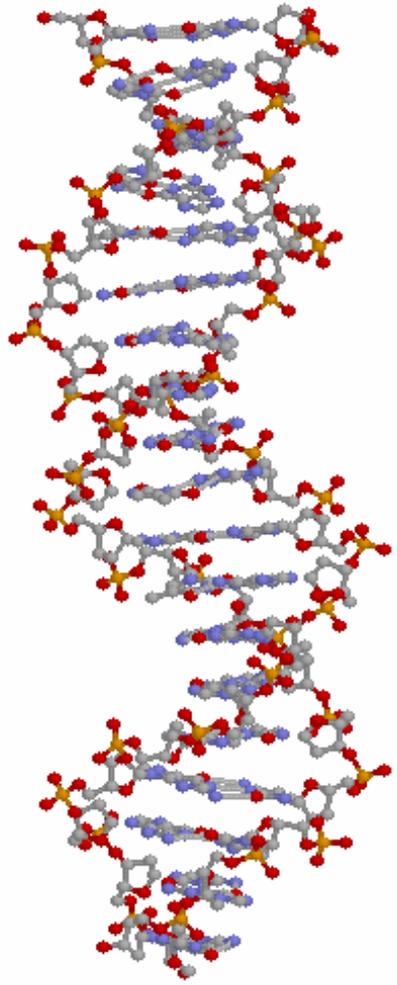
Enlaces de hidrógeno
intramoleculares

■ Enlaces de hidrógeno de una molécula de H₂O (origen de interacciones hidrófobas)



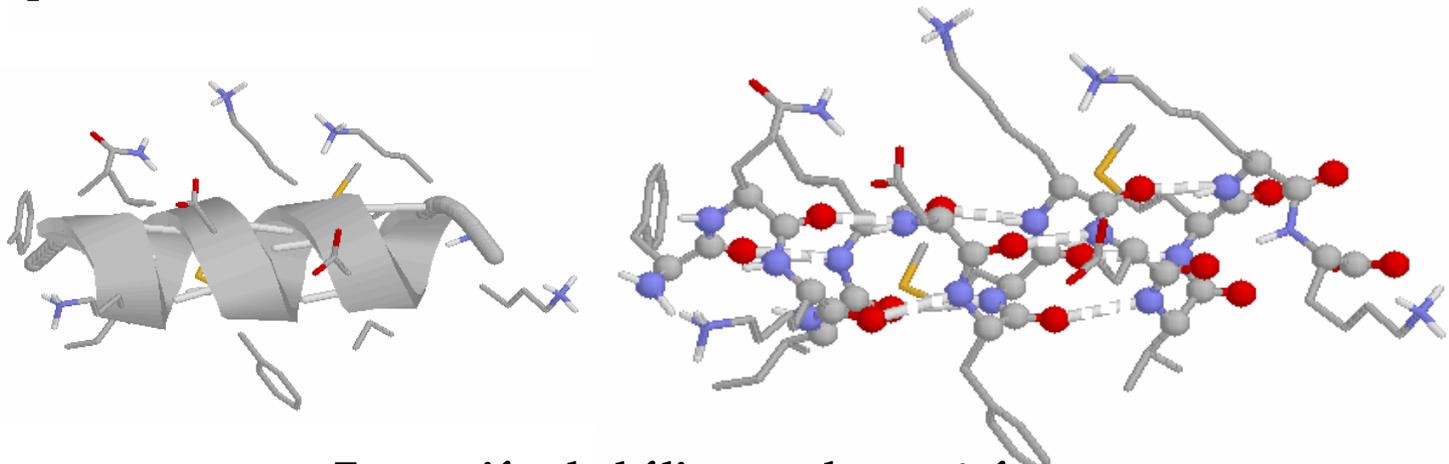
Estructura tridimensional del hielo

Enlaces de hidrógeno en compuestos biológicos



Apareamiento de bases en el ADN

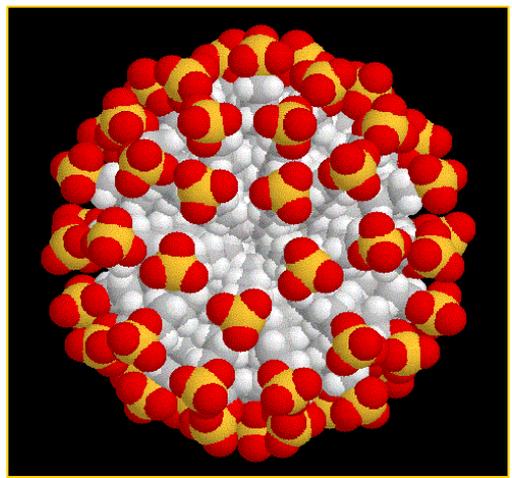
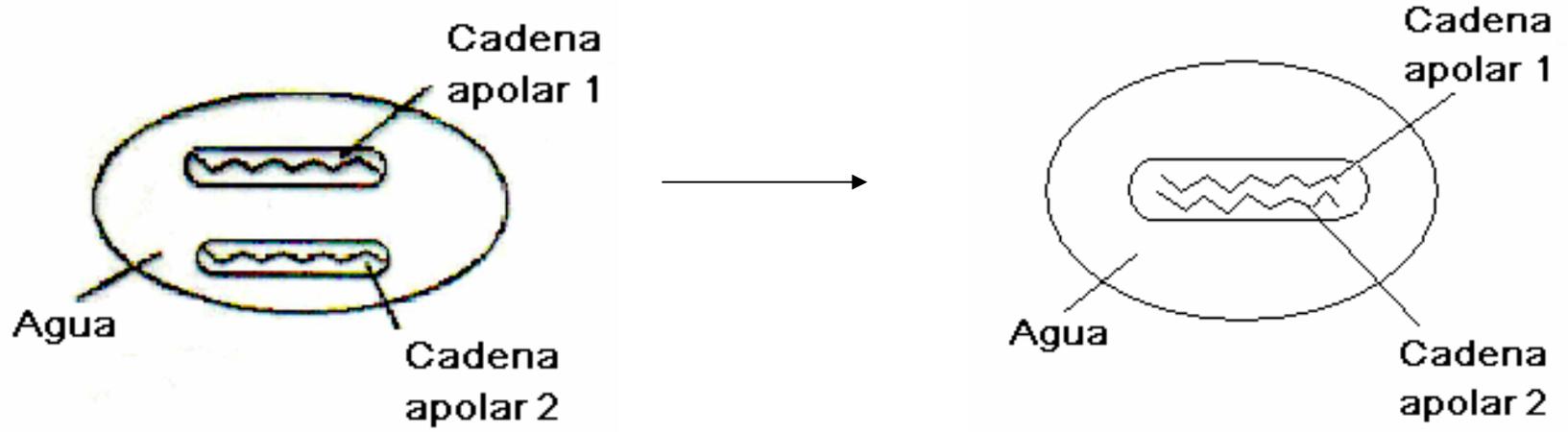
La estructura secundaria de las proteínas y los ácidos nucleicos está totalmente condicionada por la formación de enlaces de hidrógeno



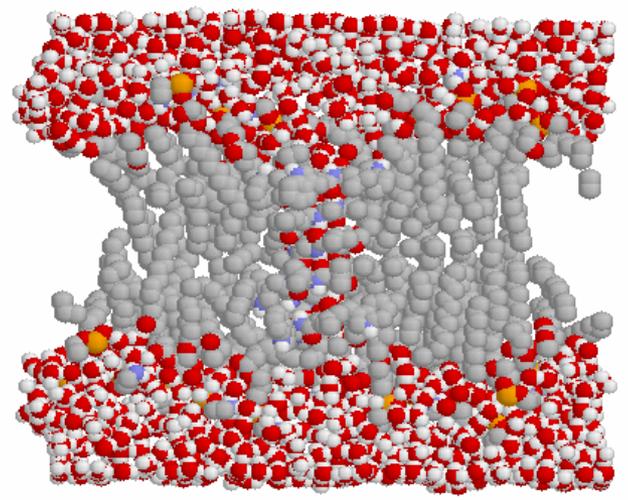
Formación de hélices en las proteínas

El enlace químico-II- Estados de agregación de la materia

interacciones hidrófobas



Micela de un surfactante



Bicapa lipídica

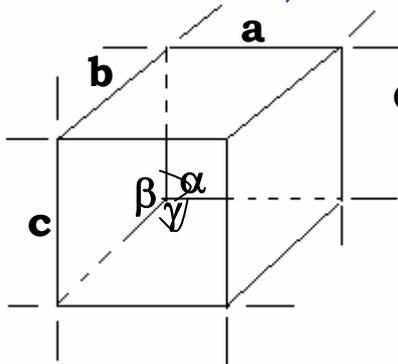
● El estado sólido

● Redes cristalinas

Las estructuras tridimensionales de los sólidos puede describirse como **redes cristalinas** de átomos, iones o moléculas.

La **celda unitaria** es la **unidad repetitiva más pequeña** que posee toda la simetría característica de la agrupación atómica, iónica o molecular

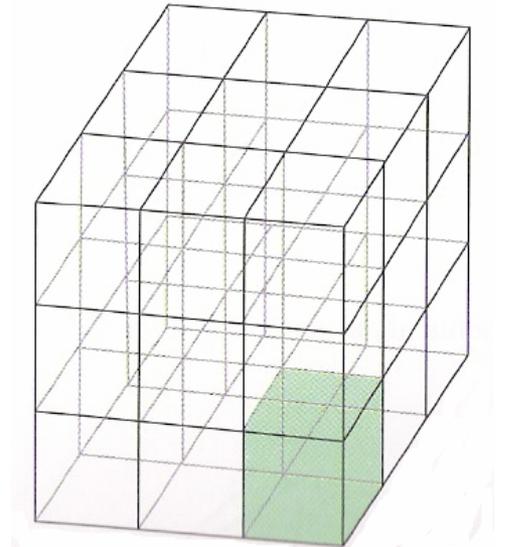
Es convencional elegir como **celda unitaria** aquella que **tiene los átomos, iones o moléculas en los puntos de la red cristalina** (vértices, centro de las caras, etc.)



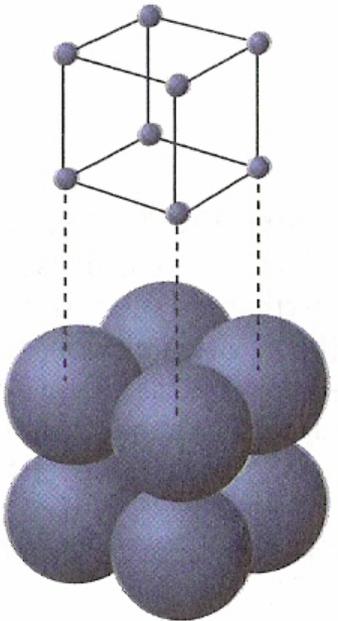
Celda unitaria de una red cristalina cúbica.

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

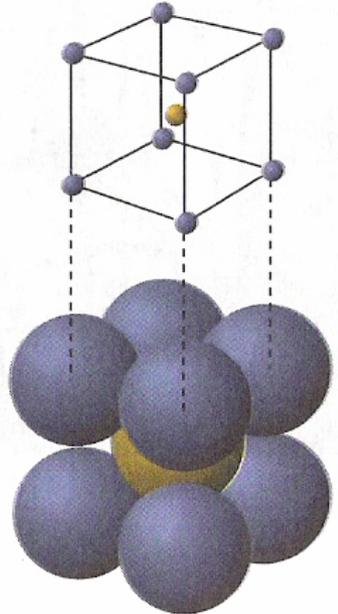
Construcción de la red tridimensional con la celda unitaria cúbica



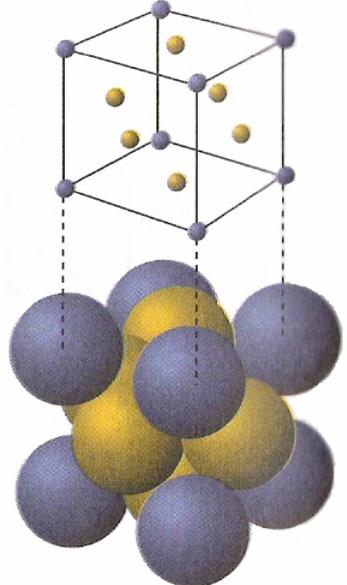
El enlace químico-II- Estados de agregación de la materia



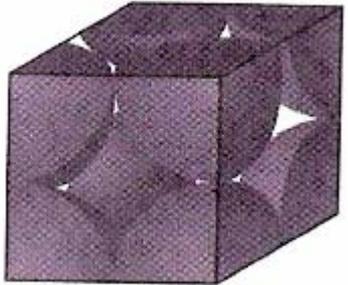
Simetria cúbica simple



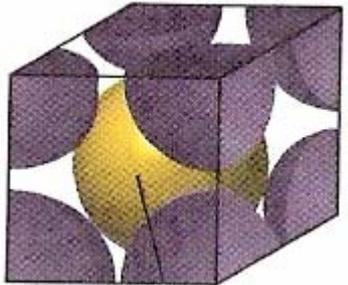
Simetria cúbica centrada en el cuerpo



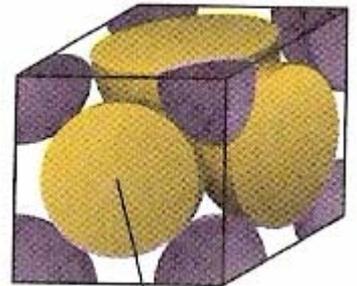
Simetria cúbica centrada en las caras



1 átomo por ceda unitaria

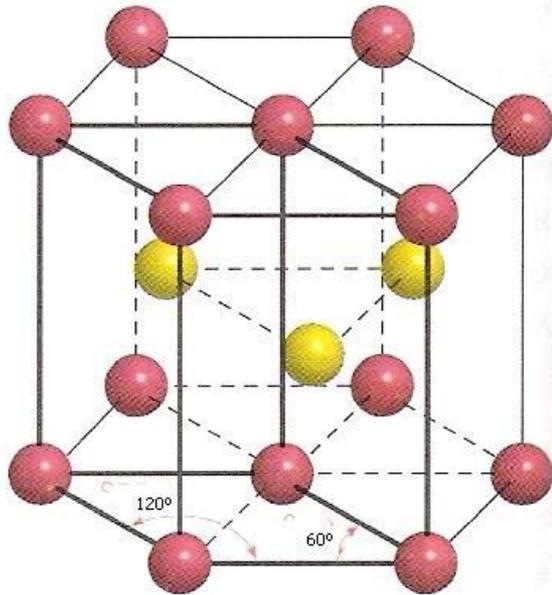


2 átomos por ceda unitaria



4 átomos por ceda unitaria

Diversas formas de empaquetamiento molecular en una celda cúbica

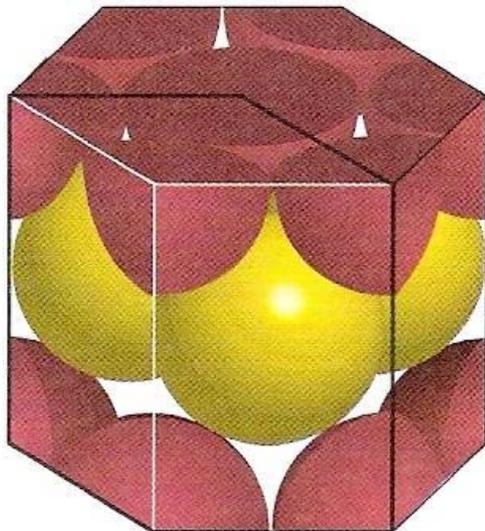


(b)

Ejemplo de empaquetamiento hexagonal compacto.

La celda unidad es un paralelepípedo

¿Cuál es la propiedad característica que determina la clasificación de los sólidos cristalinos?



(d)

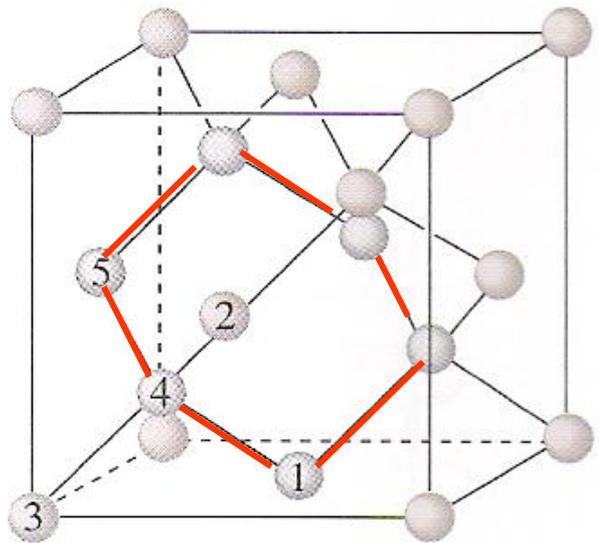
El enlace químico III

Las fuerzas de atracción entre los átomos, iones y moléculas que forman la red

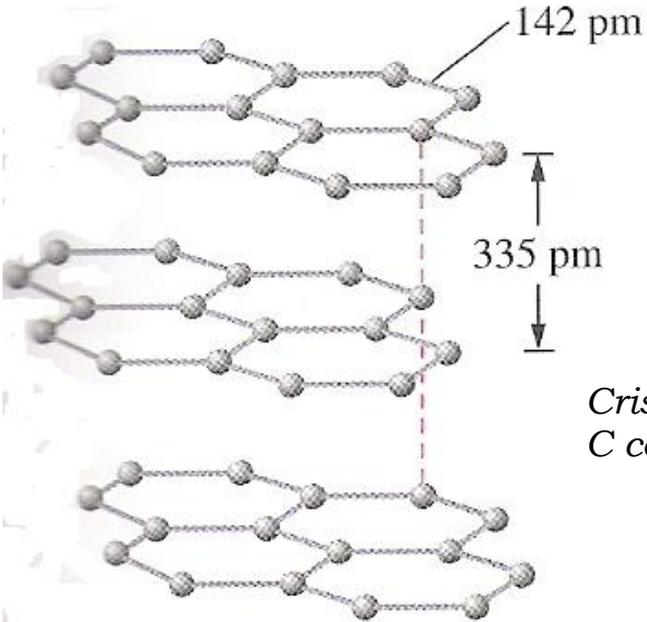
• **Sólidos Covalentes**

La unión entre unos átomos y otros en la red es mediante enlaces covalentes

Cristal de diamante, con enlaces σ entre los átomos de C con hibridación sp^3 . Ordenación hexagonal, no plana (ciclohexano)



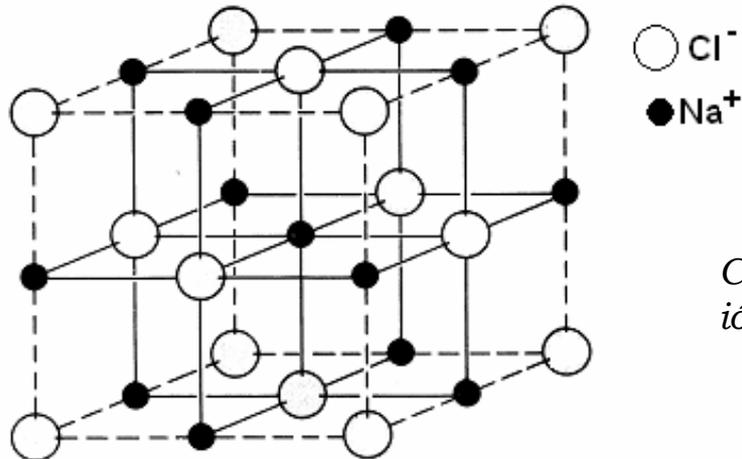
(b)



Cristal de grafito, con enlaces σ entre los átomos de C con hibridación sp^2

• Sólidos Iónicos

La unión entre los iones en la red es mediante fuertes interacciones electrostáticas ión-ión

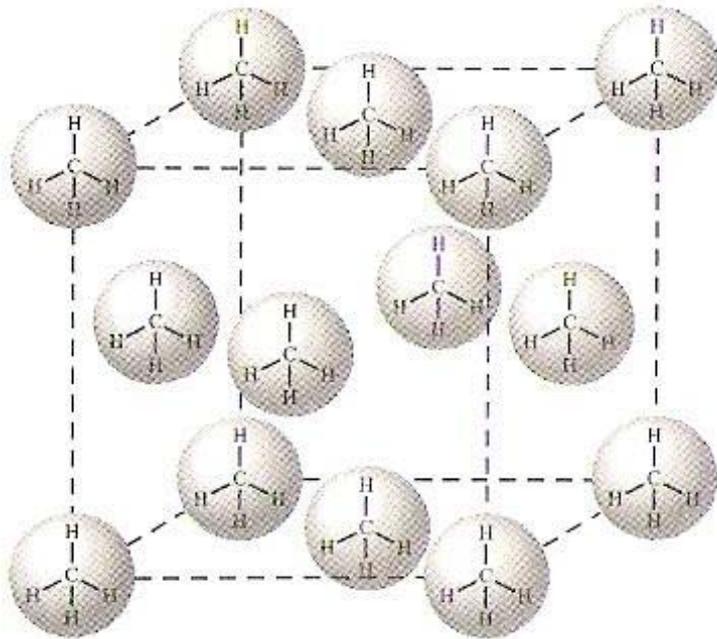


Cristal de Cloruro Sódico, con enlaces iónicos entre sus iones. ENERGÍA DE RED

(Capítulo 6. Enlace iónico. Ciclo de Born)

• **Sólidos Moleculares**

La unión entre los átomos o moléculas en la red es mediante fuerzas de dispersión, electrostáticas dipolo-dipolo o enlace de hidrógeno.



Estructura en la red de metano sólido.

• **Sólidos Metálicos**

Estructura electrónica en moléculas. Teoría de Orbitales Moleculares (OM)

(revisión)

Los OM se forman por combinación lineal de los OA de igual simetría de los átomos que forma la molécula

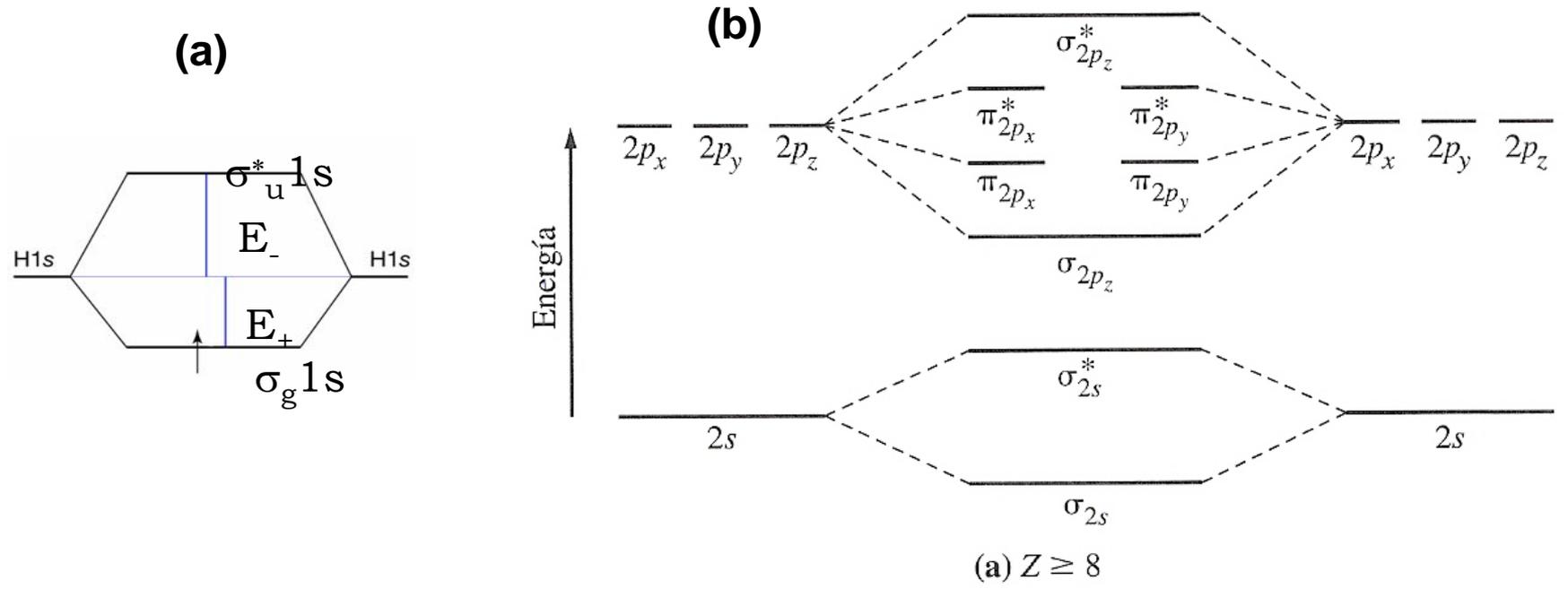


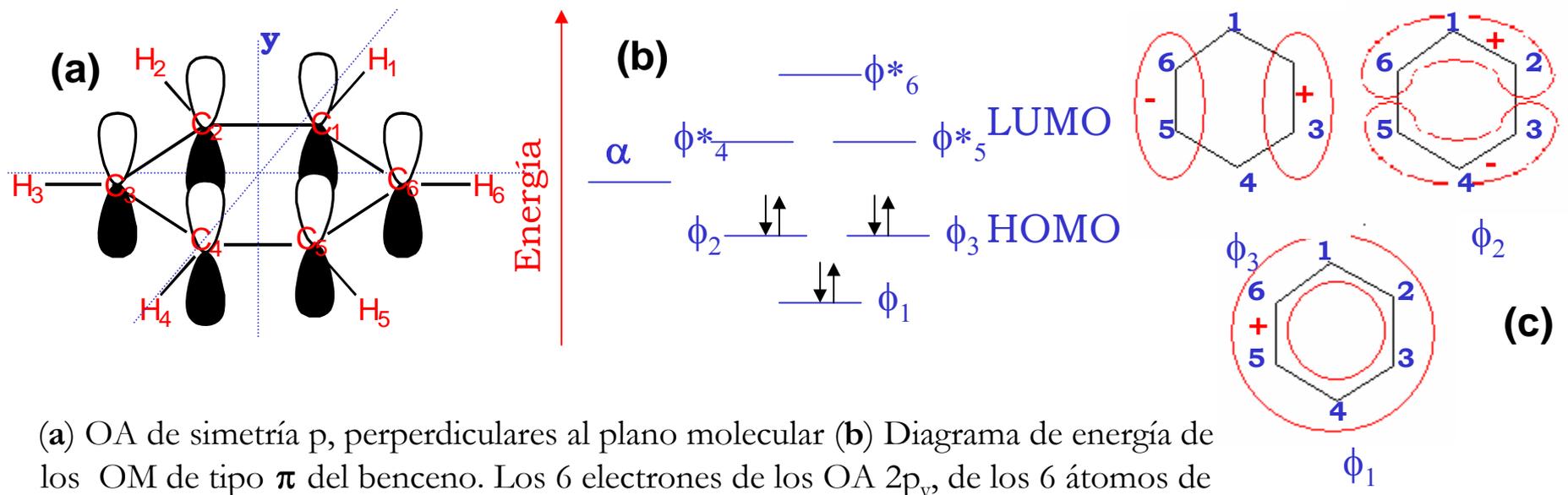
Diagrama de OM en moléculas diatómicas homonucleares (a) del primer periodo, H₂, y (b) del segundo periodo

La combinación lineal de 2 OA da lugar a 2 OM (enlazante y antienlazante, *)

Estructura electrónica en moléculas. Teoría de Orbitales Moleculares (OM)

(revisión)

Los OM se forman por combinación lineal de los OA de igual simetría de los átomos que forma la molécula



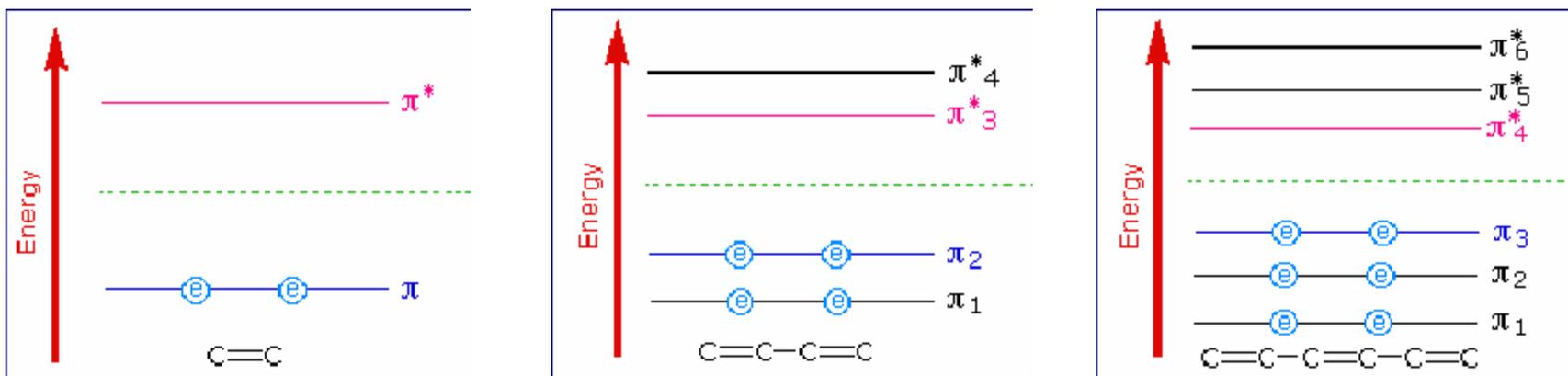
(a) OA de simetría p, perpendiculares al plano molecular (b) Diagrama de energía de los OM de tipo π del benceno. Los 6 electrones de los OA $2p_y$, de los 6 átomos de C que forman la molécula están en los OM enlazantes ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 . α es la energía del electrón en el $C2p_y$ atómico. (c) Forma de los 3 OM π enlazantes de la molécula de benceno.

La combinación lineal de 6 OA da lugar a 6 OM (enlazante y antienlazante, *)

Estructura electrónica en moléculas. Teoría de Orbitales Moleculares (OM)

(revisión)

Los OM se forman por combinación lineal de los OA de igual simetría de los átomos que forma la molécula

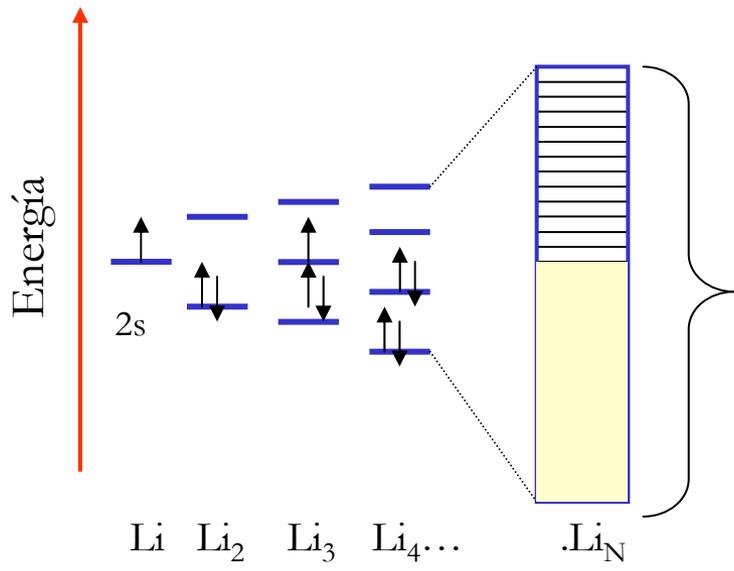


Efecto sobre la energía del aumento del número de OA que se combinan linealmente para obtener los OM. La diferencia de energías entre ellos es cada vez menor

La combinación lineal de n OA da lugar a n OM (enlazante y antienlazante, *)

• **Sólidos Metálicos**

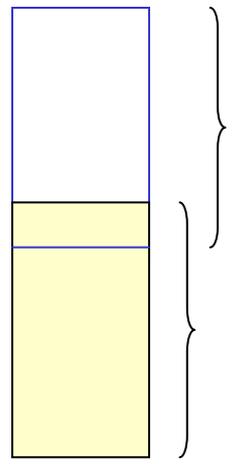
Estructura electrónica en metales. Teoría de bandas (OM)



Los OM obtenidos por la CL de los N OA de los átomos de la red cristalina están tan próximos en energía que casi forman un continuo, es decir forman una **Banda de energía**

Ejemplo de la formación de la **Banda de energía de Valencia** en la red metálica de Litio.

En el Li, la **banda de valencia** es la **Banda de Conducción**

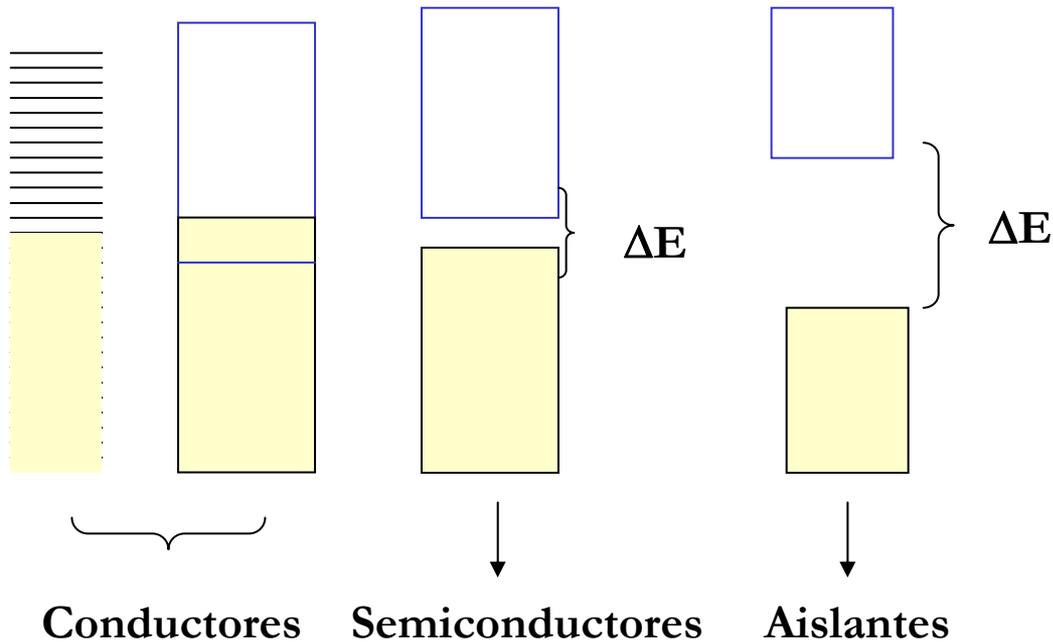


Banda de energía 2p en la red metálica de Berilio.(conducción)

Banda de energía 2s en la red metálica de Berilio

• **Sólidos Metálicos**

Estructura electrónica en metales. Teoría de bandas (OM)



¿Qué son semiconductores intrínsecos?

¿Qué son semiconductores extrínsecos?

¿Qué es el dopaje de semiconductores?

Utilidad de los semiconductores (células fotovoltaicas)

Bibliografía

Química General. Vol 1. Enlace Químico y Estructura de la Materia. 8ª Ed. R.H. PETRUCCI, W.S. HARWOOD, F.G. HERRING. Prentice Hall. Madrid. 2002

Química y Reactividad Química. 5ª ed. J. C. KOTZ, P.M. TREICHEL. Ed. Paraninfo-Thomson Learning. Madrid. 2003

Estructura Atómica y Enlace Químico. J. CASABO Ed. Reverté, 1996