

# Capítulo 11

## Fuerzas intermoleculares, líquidos y sólidos

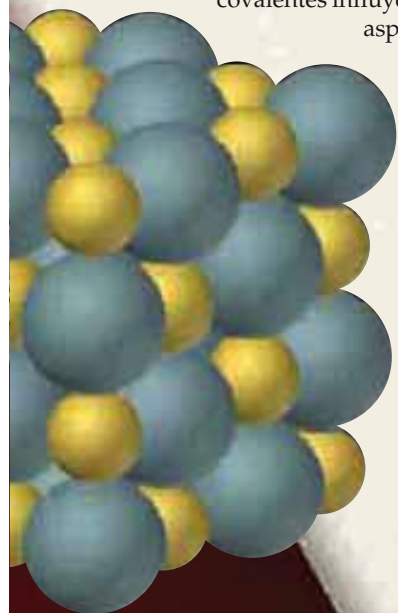
La galena, un mineral formado por PbS, ilustra la regularidad de la forma cristalina característica de las redes iónicas.



- 11.1 Comparación molecular de líquidos y sólidos
- 11.2 Fuerzas intermoleculares
- 11.3 Algunas propiedades de los líquidos
- 11.4 Cambios de fase
- 11.5 Presión de vapor
- 11.6 Diagramas de fases
- 11.7 Estructuras de sólidos
- 11.8 Enlaces en los sólidos

**EL VAPOR DE AGUA** —o humedad— del aire, el agua de un lago y el hielo de un glaciar son formas de la misma sustancia,  $H_2O$ . Todas tienen las mismas propiedades químicas, pero sus propiedades físicas muestran grandes diferencias porque las propiedades físicas de una sustancia dependen de su estado físico. En la tabla 11.1 ► se dan algunas propiedades características de cada uno de los estados de la materia. En el capítulo 10 estudiamos el estado gaseoso con cierto detalle. En este capítulo enfocaremos nuestra atención en las propiedades físicas de los líquidos y los sólidos.

Muchas de las sustancias que consideraremos son moleculares. De hecho, prácticamente todas las sustancias que son líquidos a temperatura ambiente son sustancias moleculares. Las fuerzas *dentro* de las moléculas que dan origen a los enlaces covalentes influyen en la forma molecular, las energías de enlace y muchos aspectos del comportamiento químico. Las propiedades físicas de los líquidos y sólidos moleculares, en cambio, se deben en gran medida a **fuerzas intermoleculares**, las fuerzas que existen *entre* las moléculas. En la Sección 10.9 vimos que las atracciones entre las moléculas de un gas dan pie a desviaciones respecto al comportamiento de gas ideal. Pero, ¿cómo surgen tales atracciones? Si entendemos la naturaleza y la intensidad de las fuerzas intermoleculares podremos comenzar a relacionar la composición y la estructura de las moléculas con sus propiedades físicas.



### ► Lo que veremos ◀

- En este capítulo estudiaremos las *fuerzas intermoleculares* que existen en los gases, líquidos y sólidos.
- Las fuerzas intermoleculares entre moléculas neutras dependen de su polaridad molecular, tamaño y forma.
- Veremos el *punte de hidrógeno*, un tipo especial de fuerza de atracción intermolecular que se da en los compuestos que contienen enlaces  $O-H$ ,  $N-H$ , o  $F-H$ .
- La *viscosidad*, una medida de la resistencia al flujo, y la *tensión superficial*, una medida de la resistencia que un líquido opone a cualquier aumento en su área superficial, son propiedades características de los líquidos.
- Exploraremos los cambios de entalpía que acompañan a los *cambios de fase*, las transiciones de la materia entre los estados gaseoso, líquido y sólido.
- Examinaremos el *equilibrio dinámico* que existe entre un líquido y su estado gaseoso, y presentaremos el concepto de *presión de vapor*.
- En un *diagrama de fases*, se muestran gráficamente los equilibrios entre las fases gaseosa, líquida y sólida.
- Los *sólidos cristalinos* se caracterizan por acomodos ordenados de unidades en tres dimensiones. Examinaremos la naturaleza de esos sólidos y la forma más eficiente de acomodar objetos simples en tres dimensiones.
- Los sólidos se pueden caracterizar según el tipo de unidad que constituye el sólido y las fuerzas de atracción entre las unidades.

TABLA 11.1 Algunas propiedades características de los estados de la materia

Gas	Asume tanto el volumen como la forma del recipiente Es compresible Fluye fácilmente La difusión dentro de un gas ocurre rápidamente
Líquido	Asume la forma de la porción del recipiente que ocupa No se expande para llenar el recipiente Es prácticamente incompresible Fluye fácilmente La difusión dentro de un líquido es lenta
Sólido	Conserva su propia forma y volumen Es prácticamente incompresible No fluye La difusión dentro de un sólido ocurre con extrema lentitud

## 11.1 Comparación molecular de líquidos y sólidos

En el capítulo 10 vimos que las propiedades físicas de los gases pueden entenderse en términos de la teoría cinética-molecular. Los gases consisten en una colección de moléculas separadas por grandes distancias y en constante movimiento caótico. La energía cinética media de las moléculas es mucho mayor que la energía media de las atracciones entre ellas. La falta de fuerzas de atracción intensas entre las moléculas permite a un gas expandirse para llenar su recipiente.

En los líquidos, las fuerzas de atracción intermoleculares son lo bastante fuertes como para mantener juntas las moléculas. Por ello, los líquidos son mucho más densos y mucho menos compresibles que los gases. A diferencia de los gases, los líquidos tienen un volumen definido, independiente del tamaño y la forma de su recipiente. Sin embargo, las fuerzas de atracción en los líquidos no tienen la intensidad suficiente para evitar que las moléculas se muevan unas respecto a otras. Por ello, los líquidos pueden vertirse, y asumen la forma de su recipiente.

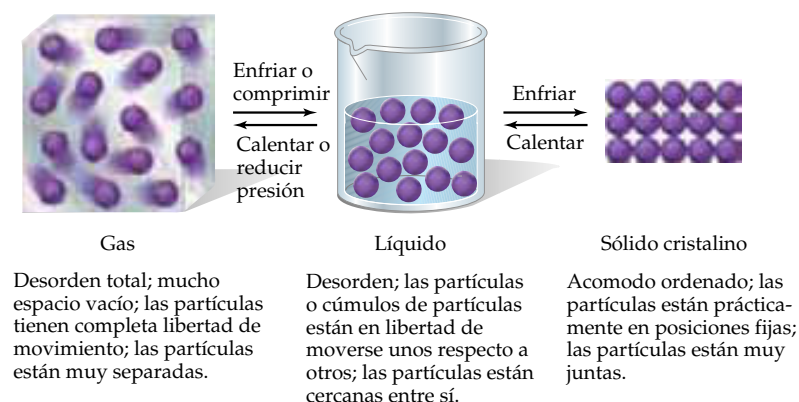
En los sólidos, las fuerzas de atracción intermoleculares son lo bastante intensas no sólo para mantener muy juntas las moléculas, sino para fijarlas prácticamente en su sitio. Los sólidos, al igual que los líquidos, no son muy compresibles, porque las moléculas no tienen mucho espacio libre entre ellas. Es común que las moléculas ocupen posiciones en un patrón altamente regular. Los sólidos que poseen estructuras muy ordenadas se clasifican como *crystalinos*. (La transición de un líquido a un sólido cristalino se parece un poco al cambio que ocurre en un campo de desfiles militares cuando se llama a las tropas para que se formen.) Dado que las partículas de un sólido no están en libertad de tener movimientos de largo alcance, los sólidos son rígidos. No obstante, hay que tener presente que las unidades que forman el sólido, sean iones o moléculas, poseen energía térmica y vibran en su posición. Esta energía de vibración aumenta de amplitud cuando el sólido se calienta. De hecho, la energía podría aumentar hasta el punto en que el sólido se derrite o se sublima.

En la figura 11.1 ► se comparan los tres estados de la materia. Las partículas que componen la sustancia pueden ser átomos individuales, como en el Ar; moléculas, como en el H<sub>2</sub>O; o iones, como en el NaCl. El estado de una sustancia depende en gran medida del balance entre las energías cinéticas de las partículas y las energías de atracción entre partículas. Las energías cinéticas, que dependen de la temperatura, tienden a mantener a las partículas separadas y en movimiento. Las atracciones entre partículas tienden a juntar las partículas. Las sustancias que son gases a temperatura ambiente tienen atracciones entre partículas más débiles que aquellas que son líquidos; las sustancias que son líquidos tienen atracciones más débiles que aquellas que son sólidos. En vista de que las partículas de un sólido o líquido están muy juntas en comparación con las de un gas, a veces llamamos a los sólidos y líquidos *fases condensadas*.

Podemos hacer que una sustancia pase de un estado a otro mediante calentamiento o enfriamiento, lo que altera la energía cinética media de las partículas. Por



Ejercicios con el CD-ROM  
Cambios de estado  
(Changes of State)



◀ **Figura 11.1** Comparación en el nivel molecular de gases, líquidos y sólidos. Las partículas pueden ser átomos, iones o moléculas. La densidad de las partículas en la fase gaseosa está exagerada en comparación con casi todas las situaciones reales.

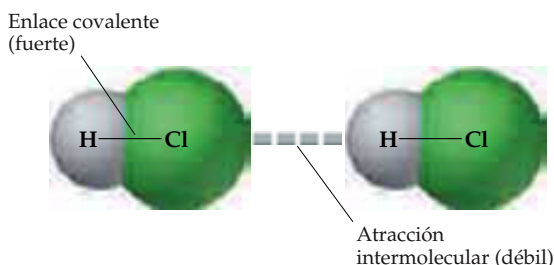
ejemplo, el NaCl, que es sólido a temperatura ambiente, se funde a  $801^{\circ}\text{C}$  y ebulle a  $1413^{\circ}\text{C}$  a una presión de 1 atm. Por otro lado, el  $\text{N}_2\text{O}$ , que es un gas a temperatura ambiente, se licua a  $-88.5^{\circ}\text{C}$  y se solidifica a  $-90.8^{\circ}\text{C}$  a una presión de 1 atm.

Si aumentamos la presión sobre una sustancia, obligamos a las moléculas a juntarse, lo que a su vez da pie a un aumento en la intensidad de las fuerzas intermoleculares. El propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) es un gas a temperatura ambiente y 1 atm de presión, mientras que el propano licuado (LP) es un líquido a temperatura ambiente porque se almacena a una presión mucho mayor.

## 11.2 Fuerzas intermoleculares

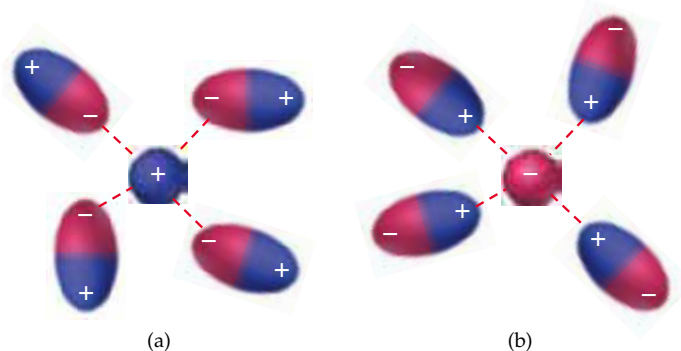
Las intensidades de las fuerzas intermoleculares de diferentes sustancias varían dentro de un intervalo amplio, pero generalmente son mucho más débiles que los enlaces iónicos o covalentes (Figura 11.2 ▼). Por tanto, se requiere menos energía para evaporar un líquido o fundir un sólido que para romper enlaces covalentes en las moléculas. Por ejemplo, sólo se requiere  $16\text{ kJ/mol}$  para vencer las atracciones intermoleculares entre las moléculas de HCl en el HCl líquido y vaporizarlo. En contraste, la energía necesaria para romper el enlace covalente y disociar el HCl en átomos de H y Cl es de  $431\text{ kJ/mol}$ . Así, cuando una sustancia molecular como el HCl cambia de sólido a líquido a gas, las moléculas permanecen intactas.

Muchas propiedades de los líquidos, incluido su *punto de ebullición*, reflejan la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, dado lo débil de las fuerzas entre las moléculas de HCl, el HCl ebulle a una temperatura muy baja,  $-85^{\circ}\text{C}$ , a presión atmosférica. Un líquido ebulle cuando se forman burbujas de su vapor dentro del líquido. Las moléculas de un líquido deben vencer sus fuerzas de atracción para separarse y formar un vapor. Cuanto más intensas son las fuerzas de atracción, más alta es la temperatura a la que el líquido ebulle. Asimismo, el *punto de fusión* de un sólido aumenta al incrementarse la intensidad de las fuerzas intermoleculares.



◀ **Figura 11.2** Comparación de un enlace covalente (una fuerza intramolecular) y una atracción intermolecular.

► **Figura 11.3** Ilustración de la orientación preferida de las moléculas polares hacia los iones. El extremo negativo de la molécula polar está orientado hacia un catión (a), y el extremo positivo, hacia un anión (b).



Se sabe que existen tres tipos de fuerzas de atracción entre moléculas neutras: fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London y fuerzas de puente de hidrógeno. Estas fuerzas también se denominan *fuerzas de van der Waals*, por Johannes van der Waals, quien dedujo la ecuación para predecir la desviación de los gases respecto al comportamiento ideal. ∞ (Sección 10.9) Otro tipo de fuerza de atracción, la fuerza ion-dipolo, es importante en las disoluciones. Los cuatro tipos de fuerzas son de naturaleza electrostática, es decir, implican atracciones entre especies positivas y negativas. Todas suelen tener una intensidad de menos del 15% de la de los enlaces covalentes o iónicos.

### Fuerzas ion-dipolo

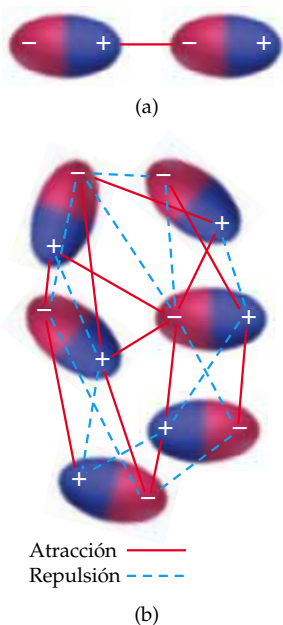
Existe una **fuerza ion-dipolo** entre un ion y la carga parcial de un extremo de una molécula polar. Las moléculas polares son dipolos; tienen un extremo positivo y uno negativo. ∞ (Sección 9.3) Recordemos, por ejemplo, que el HCl es una molécula polar a causa de la diferencia de electronegatividad de los átomos de H y de Cl.

Los iones positivos son atraídos hacia el extremo negativo de un dipolo, mientras que los iones negativos son atraídos hacia el extremo positivo, como se muestra en la figura 11.3 ▲. La magnitud de la atracción aumenta al incrementarse la carga del ion o la magnitud del momento dipolar. Las fuerzas ion-dipolo tienen especial importancia en las disoluciones de sustancias iónicas en líquidos polares, como una disolución de NaCl en agua. Estudiaremos con mayor detalle estas disoluciones en la Sección 13.1.

### Fuerzas dipolo-dipolo

Las moléculas polares neutras se atraen cuando el extremo positivo de una de ellas está cerca del extremo negativo de otra, como en la figura 11.4(a) ◀. Estas **fuerzas dipolo-dipolo** sólo son eficaces cuando las moléculas polares están muy juntas, y generalmente son más débiles que las fuerzas ion-dipolo.

En los líquidos, las moléculas polares están en libertad de moverse unas respecto a otras. Como se aprecia en la figura 11.4(b), a veces están en orientaciones que son atractivas y a veces en orientaciones repulsivas. Dos moléculas que se atraen pasan más tiempo cerca una de otra que dos que se repelen, por lo que el efecto global es una atracción neta. Si examinamos diversos líquidos, observaremos que *para moléculas con masas y tamaños aproximadamente iguales, la intensidad de las atracciones intermoleculares aumenta al incrementarse la polaridad*. Podemos ver esta tendencia en la tabla 11.2 ►, que presenta varias sustancias con masa molecular parecida pero diferente momento dipolar. Obsérvese que el punto de ebullición aumenta al incrementarse el momento dipolar. Para que operen fuerzas dipolo-dipolo, las moléculas deben poder juntarse en la orientación correcta. Por tanto, en el caso de moléculas con polaridad pareci-



▲ **Figura 11.4** (a) Interacción electrostática de dos moléculas polares. (b) Interacción de muchos dipolos en un estado condensado.

**TABLA 11.2 Masas moleculares, momentos dipolares y puntos de ebullición de varias sustancias orgánicas simples**

Sustancia	Masa molecular (uma)	Momento dipolar $\mu$ (D)	Punto de ebullición (K)
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0.1	231
Éter dimetílico, $\text{CH}_3\text{OCH}_3$	46	1.3	248
Cloruro de metilo, $\text{CH}_3\text{Cl}$	50	1.9	249
Acetaldehído, $\text{CH}_3\text{CHO}$	44	2.7	294
Acetonitrilo, $\text{CH}_3\text{CN}$	41	3.9	355

da, las que tienen menor volumen molecular generalmente experimentan fuerzas de atracción dipolo-dipolo más intensas.

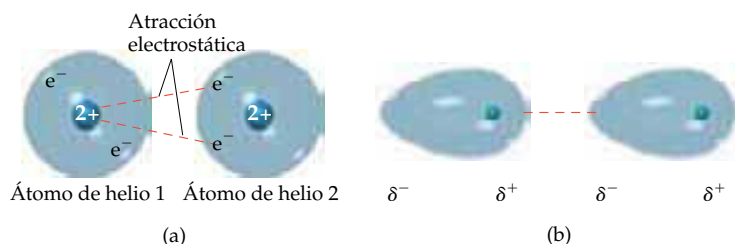
### Fuerzas de dispersión de London

No puede haber fuerzas dipolo-dipolo entre átomos y moléculas no polares. Sin embargo, debe haber algún tipo de interacciones de atracción, porque los gases no polares pueden licuarse. El primero en proponer un origen para esta atracción fue el físico alemán-estadounidense Fritz London en 1930. London reconoció que el movimiento de los electrones en un átomo o molécula puede crear un momento dipolar *instantáneo*.

En un conjunto de átomos de helio, por ejemplo, la distribución *media* de los electrones alrededor de cada núcleo es esféricamente simétrica. Los átomos son no polares y no poseen un momento dipolar permanente. La distribución instantánea de los electrones, empero, puede ser diferente de la distribución media. Si pudiéramos congelar el movimiento de los electrones de un átomo de helio en un instante dado, ambos electrones podrían estar en el mismo lado del núcleo. Justo en ese instante, entonces, el átomo tendría un momento dipolar instantáneo.

Dado que los electrones se repelen, los movimientos de los electrones de un átomo influyen en los movimientos de los electrones de los vecinos cercanos. Así, el dipolo temporal de un átomo puede inducir un dipolo similar en un átomo adyacente y hacer que los átomos se atraigan como se muestra en la figura 11.5 ▼. Esta interacción atractiva se denomina **fuerza de dispersión de London** (o simplemente fuerza de dispersión) y, al igual que las fuerzas dipolo-dipolo, sólo es significativa cuando las moléculas están muy cercanas unas a otras.

La facilidad con que la distribución de carga de una molécula puede distorsionarse por la acción de un campo eléctrico externo es su **polarizabilidad**. Podemos ver la polarizabilidad de una molécula como una medida de la “maleabilidad” de su nube de electrones; cuanto mayor es la polarizabilidad de una molécula, más fácilmente puede distorsionarse su nube de electrones para crear un dipolo momentáneo. Por tanto, las moléculas más polarizables tienen fuerzas de dispersión de London más intensas. En general, las moléculas más grandes tienden a tener una polarizabilidad mayor porque tienen un mayor número de electrones y los electrones están más lejos del núcleo. Por tanto, la intensidad de las fuerzas de dispersión de London tiende a aumentar al incrementarse el tamaño molecular. Dado que el tamaño y la masa moleculares suelen ir en paralelo, *la intensidad de las fuerzas de dispersión tiende a*



◀ **Figura 11.5** Dos representaciones esquemáticas de los dipolos instantáneos en dos átomos de helio adyacentes, que indican la atracción electrostática entre ellos.



*n*-Pentano (p. eb. = 309.4 K)



Neopentano (p. eb. = 282.7 K)

▲ **Figura 11.6** La forma molecular afecta la atracción intermolecular. Las moléculas de *n*-pentano tienen más contacto unas con otras que las moléculas de neopentano. Por ello, el *n*-pentano tiene fuerzas de atracción intermoleculares más intensas y por ende un punto de ebullición (p. eb.) más alto.

**TABLA 11.3** Puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles

Halógeno	Masa molecular (uma)	Punto de ebullición (K)	Gas noble	Masa molecular (uma)	Punto de ebullición (K)
F <sub>2</sub>	38.0	85.1	He	4.0	4.6
Cl <sub>2</sub>	71.0	238.6	Ne	20.2	27.3
Br <sub>2</sub>	159.8	332.0	Ar	39.9	87.5
I <sub>2</sub>	253.8	457.6	Kr	83.8	120.9
			Xe	131.3	166.1

umentar al incrementarse el peso molecular. Así, los puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles aumentan al incrementarse la masa molecular (Tabla 11.3 ▲).

La forma de las moléculas también influye en la magnitud de las fuerzas de dispersión. Por ejemplo, el *n*-pentano\* y el neopentano, que se ilustran en la figura 11.6 ◀, tienen la misma fórmula molecular, (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), pero el punto de ebullición del *n*-pentano es 27 K más alto que el del neopentano. La diferencia puede achacarse a la forma que tiene cada molécula. La atracción global entre moléculas es mayor en el *n*-pentano porque las moléculas pueden entrar en contacto a todo lo largo de la molécula, que es larga y aproximadamente cilíndrica. No puede haber tanto contacto entre las moléculas más compactas, casi esféricas, del neopentano.

Las fuerzas de dispersión operan entre todas las moléculas, sean polares o no polares. Las moléculas polares experimentan atracciones dipolo-dipolo, pero también experimentan fuerzas de dispersión al mismo tiempo. De hecho, las fuerzas de dispersión entre las moléculas polares suelen contribuir más a las atracciones intermoleculares que las fuerzas dipolo-dipolo. En el caso del HCl, por ejemplo, se estima que las fuerzas de dispersión representan más del 80% de la atracción total entre las moléculas; las atracciones dipolo-dipolo dan cuenta del resto.

Al comparar las intensidades relativas de las atracciones intermoleculares, resultan útiles las generalizaciones siguientes:

1. Si las moléculas tienen forma y peso molecular comparables, las fuerzas de dispersión son aproximadamente iguales. En este caso, las diferencias en las magnitudes de las fuerzas de atracción se deben a diferencias en las intensidades de las atracciones dipolo-dipolo, y las moléculas más polares tienen las atracciones más fuertes.
2. Si las moléculas difieren ampliamente en su peso molecular, las fuerzas de dispersión suelen ser las decisivas. En este caso, las diferencias en las magnitudes de las fuerzas de atracción casi siempre pueden asociarse a diferencias en los pesos moleculares, y la molécula con mayor masa tiene las atracciones más fuertes.

El puente de hidrógeno, que veremos después del EJERCICIO TIPO 11.1, es un tipo de atracción intermolecular que suele ser más intensa que las fuerzas de dispersión.

#### EJERCICIO TIPO 11.1

Los momentos dipolares del acetonitrilo, CH<sub>3</sub>CN, y del yoduro de metilo, CH<sub>3</sub>I, son 3.9 D y 1.62 D, respectivamente. (a) ¿Cuál de estas sustancias tendrá mayores atracciones dipolo-dipolo entre sus moléculas? (b) ¿Cuál tendrá las mayores atracciones de dispersión de London? (c) Los puntos de ebullición de CH<sub>3</sub>CN y CH<sub>3</sub>I son 354.8 K y 315.6 K, respectivamente. ¿Cuál sustancia tiene mayores fuerzas de atracción globalmente?

**Solución** (a) La magnitud de las atracciones dipolo-dipolo aumenta al incrementarse el momento dipolar de la molécula. Por tanto, las moléculas de CH<sub>3</sub>CN se atraen con fuerzas dipolo-dipolo más intensas que las de CH<sub>3</sub>I. (b) Cuando las moléculas difieren en su masa molecular, la

\* La *n* de *n*-pentano es una abreviatura de la palabra *normal*. Un hidrocarburo normal es uno en el que los átomos de carbono están dispuestos en una cadena recta. ∞ (Sección 2.9)

molécula más masiva generalmente tiene las mayores atracciones de dispersión. En este caso,  $\text{CH}_3\text{I}$  (142.0 uma) es mucho más masivo que  $\text{CH}_3\text{CN}$  (41.0 uma), así que las fuerzas de dispersión son más fuertes en  $\text{CH}_3\text{I}$ . (c) Puesto que  $\text{CH}_3\text{CN}$  tiene el punto de ebullición más alto, podemos concluir que se requiere más energía para superar las fuerzas de atracción entre las moléculas de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Por tanto las atracciones intermoleculares totales son más fuertes en el  $\text{CH}_3\text{CN}$ , lo que sugiere que las fuerzas dipolo-dipolo son decisivas al comparar estas dos sustancias. No obstante, las fuerzas de dispersión desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

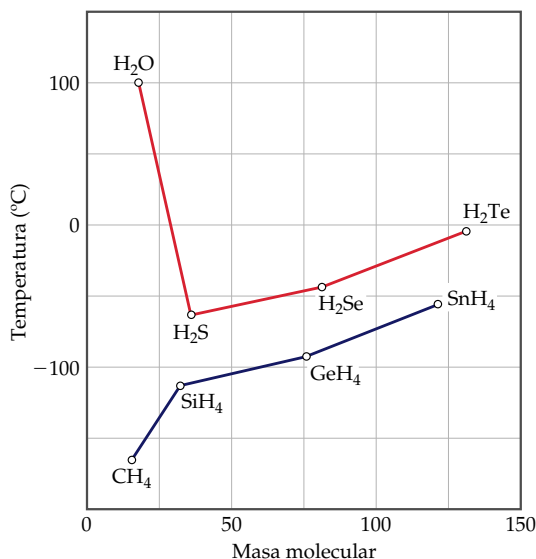
De  $\text{Br}_2$ , Ne, HCl, HBr y  $\text{N}_2$ , ¿cuál es más probable que tenga (a) las fuerzas de dispersión intermoleculares más grandes; (b) las fuerzas de atracción dipolo-dipolo más grandes?

Respuestas: (a)  $\text{Br}_2$ ; (b) HCl

## Puentes de hidrógeno

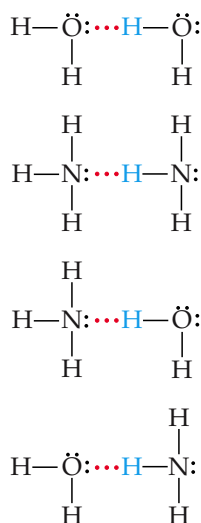
En la figura 11.7 ▼ se muestran los puntos de ebullición de los compuestos simples de hidrógeno con los elementos de los grupos 4A y 6A. En general, el punto de ebullición aumenta al incrementarse el peso molecular, porque las fuerzas de dispersión son más grandes. La excepción notable a esta tendencia es el  $\text{H}_2\text{O}$ , cuyo punto de ebullición es mucho más alto que el que cabría esperar con base en su peso molecular. Los compuestos  $\text{NH}_3$  y  $\text{HF}$  también tienen puntos de ebullición anormalmente altos. En realidad, estos compuestos tienen muchas características que las distinguen de otras sustancias con peso molecular y polaridad similares. Por ejemplo, el agua tiene un punto de fusión alto, calor específico alto y calor de vaporización alto. Todas estas propiedades indican que las fuerzas entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  son anormalmente intensas.

Estas fuertes atracciones intermoleculares del  $\text{H}_2\text{O}$  son resultado de los puentes de hidrógeno. Los **puentes de hidrógeno** son un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar (sobre todo un enlace  $\text{H}-\text{F}$ ,  $\text{H}-\text{O}$  o  $\text{H}-\text{N}$ ) y un par de electrones no compartido en un ion o átomo electronegativo pequeño cercano (usualmente un átomo F, O o N de otra molécula). Por ejemplo, existe un puente de hidrógeno entre el átomo de H de una molécula de HF y el átomo de F de una molécula de HF adyacente,  $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}-\text{H}$  (donde los puntos representan el puen-



◀ **Figura 11.7** Puntos de ebullición de los hidruros del grupo 4A (abajo) y del grupo 6A (arriba) en función del peso molecular.





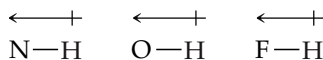
▲ **Figura 11.8** Ejemplos de puentes de hidrógeno. Las líneas continuas representan enlaces covalentes; las líneas punteadas rojas representan puentes de hidrógeno.



▲ **Figura 11.9** En común con la mayor parte de las sustancias, la fase sólida de la parafina es más densa que la fase líquida, y por ello el sólido se hunde en el líquido (izquierda). En contraste, la fase sólida del agua, hielo, es menos densa que su fase líquida (derecha), y esto hace que el hielo flote en el agua. Richard Megna/Fundamental Photographs.

te de hidrógeno entre las moléculas). En la figura 11.8 ◀ se muestran varios ejemplos adicionales.

Los puentes de hidrógeno pueden considerarse atracciones dipolo-dipolo únicas. Dado que F, N y O son tan electronegativos, un enlace entre el hidrógeno y cualquiera de estos tres elementos es muy polar, con el hidrógeno en el extremo positivo:



El átomo de hidrógeno no tiene electrones internos; por tanto, el lado positivo del dipolo de enlace tiene la carga concentrada del protón parcialmente expuesto del núcleo de hidrógeno. Esta carga positiva es atraída hacia la carga negativa de un átomo electronegativo de una molécula cercana. Dado el tamaño tan pequeño del hidrógeno deficiente en electrones, se puede acercar mucho a un átomo electronegativo e interactuar fuertemente con él.

Las energías de los puentes de hidrógeno varían de unos 4 kJ/mol hasta cerca de 25 kJ/mol; por tanto, son mucho más débiles que los enlaces químicos ordinarios (véase la tabla 8.4). No obstante, puesto que los puentes de hidrógeno son generalmente más fuertes que las atracciones dipolo-dipolo o las fuerzas de dispersión, desempeñan papeles importantes en muchos sistemas químicos, incluidos algunos con importancia biológica. Por ejemplo, los puentes de hidrógeno ayudan a estabilizar la estructura de las proteínas, que son componentes clave de la piel, los músculos y otros tejidos estructurales de los animales (véase la Sección 25.9). Los puentes de hidrógeno también hacen posible la transmisión de información genética mediante DNA. ∞ (Sección 25.11).

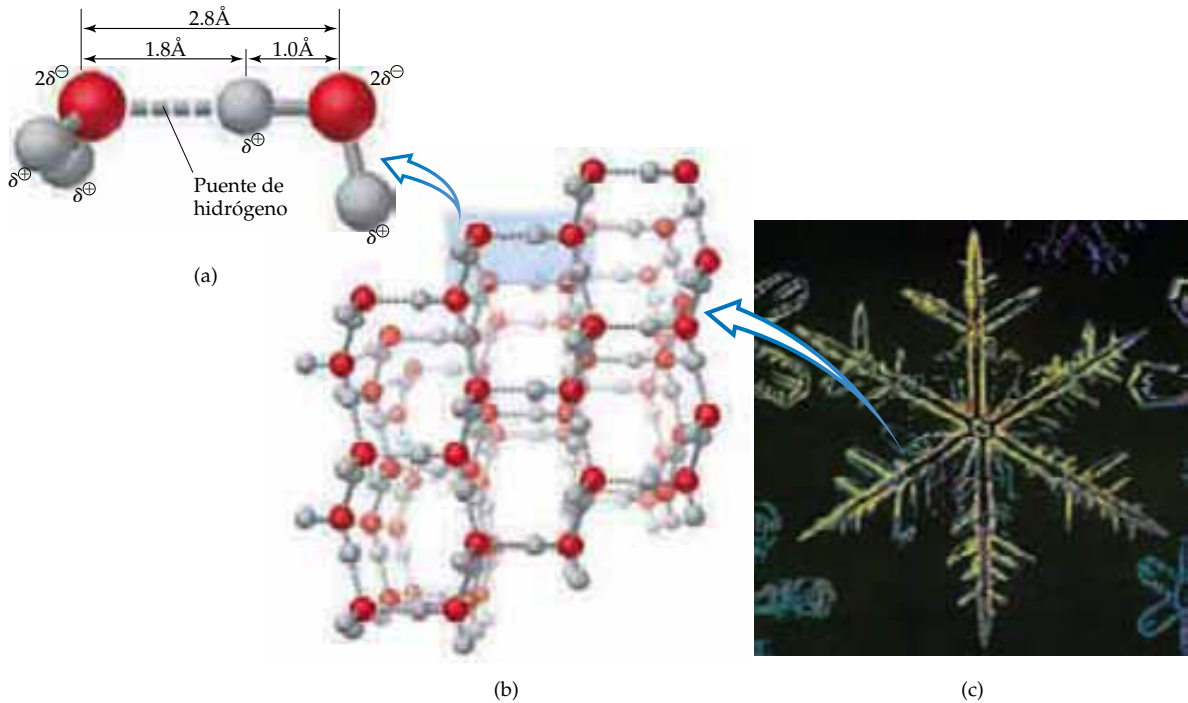
Una de las consecuencias notables de los puentes de hidrógeno se observa al comparar la densidad del hielo con la del agua líquida. En casi todas las sustancias, las moléculas del sólido están empaçadas más densamente que en el líquido; por ello, la fase sólida es más densa que la líquida (Figura 11.9 ◀). En contraste, la densidad del hielo a 0°C (0.917 g/mL) es menor que la del agua líquida a 0°C (1.00 g/mL), así que el hielo flota en el agua líquida (Figura 11.9).

La baja densidad del hielo en comparación con el agua líquida se puede entender en términos de las interacciones de puentes de hidrógeno entre las moléculas del agua. En el estado líquido, cada molécula de agua experimenta interacciones con sus vecinas que cambian continuamente. Los puentes de hidrógeno son un importante componente de tales interacciones. Las moléculas se acercan unas a otras lo más posible, pese a que sus movimientos térmicos las mantienen en constante desplazamiento. Sin embargo, al congelarse el agua, las moléculas adoptan la disposición ordenada abierta que se muestra en la figura 11.10 ▶. Este acomodo hace que las interacciones de puentes de hidrógeno entre las moléculas sean óptimas, pero da lugar a una estructura menos densa para el hielo en comparación con la del agua líquida: una masa dada de hielo ocupa un mayor volumen que la misma masa de agua líquida.



PORQUE ESTÁ FRÍO. EL HIELO QUIERE CALENTARSE, ASÍ QUE SUBE A LA SUPERFICIE DE LOS LÍQUIDOS PARA ESTAR MÁS CERCA DEL SOL.





▲ **Figura 11.10** (a) Puentes de hidrógeno entre dos moléculas de agua. Las distancias que se muestran son las que se observan en el hielo. (b) El acomodo de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el hielo. Cada átomo de hidrógeno de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  está orientado hacia un par no enlazante de electrones de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adyacente. El resultado es que el hielo tiene una disposición hexagonal abierta de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . (c) La forma hexagonal es característica de los copos de nieve.

La densidad más baja del hielo en comparación con la del agua líquida afecta profundamente la vida en la Tierra. Puesto que el hielo flota (Figura 11.9), cubre la parte superior del agua cuando un lago se congela en invierno, y aísla el agua que está abajo. Si el hielo fuera más denso que el agua, el hielo que se forma en la superficie de un lago se hundiría al fondo, y el lago podría congelarse por completo. Casi ningún organismo acuático podría sobrevivir en tales condiciones. La expansión del agua al congelarse (Figura 11.11 ▼) es también lo que hace que las tuberías de agua se revienten cuando el tiempo está muy frío.

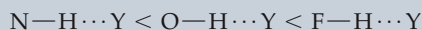


◀ **Figura 11.11** El agua es una de las pocas sustancias que se expande al congelarse. La expansión se debe a que la estructura del hielo es más abierta que la del agua líquida.



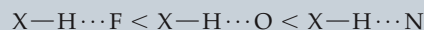
## Una perspectiva más detallada Tendencias en los puentes de hidrógeno

Si el puente de hidrógeno es el resultado de una interacción electrostática entre el dipolo de enlace  $X-H$  y un par de electrones no compartido de otro átomo,  $Y$ , entonces la fuerza de los puentes de hidrógeno deberá aumentar al incrementarse el dipolo de enlace  $X-H$ . Así, para el mismo  $Y$ , cabe esperar que la fuerza de los puentes de hidrógeno aumente en la serie

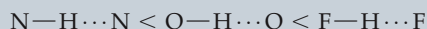


Y así sucede. Pero, ¿qué propiedad de  $Y$  determina la fuerza del puente de hidrógeno? El átomo  $Y$  debe poseer un par no compartido de electrones que atraiga al extremo positivo del dipolo  $X-H$ . Este par de electrones no debe ser demasiado difuso espacialmente; si los electrones ocupan un volumen demasiado grande, el dipolo  $X-H$  no experimentará una atracción dirigida fuerte. Por esta razón, vemos que los puentes de hidrógeno no son muy fuertes si  $Y$  no es un átomo pequeño, altamente electronegativo, específicamente  $N$ ,  $O$  o  $F$ . Entre estos tres elementos, los puentes de hidrógeno son más fuertes cuando el par de electrones no es atraído con *demasiada* fuerza hacia su propio núcleo. La electronegatividad de  $Y$  es una buena

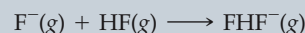
medida de este aspecto. Por ejemplo, la electronegatividad del nitrógeno es menor que la del oxígeno; por tanto, el nitrógeno es mejor donador del par de electrones al enlace  $X-H$ . Para un enlace  $X-H$  dado, la fuerza de los puentes de hidrógeno aumenta en el orden



Si  $X$  y  $Y$  son el mismo, la energía de los puentes de hidrógeno aumenta en el orden



Si el átomo  $Y$  lleva una carga negativa, el par de electrones puede formar puentes de hidrógeno especialmente fuertes. El puente de hidrógeno en el ion  $F-H \cdots F^-$  está entre los más fuertes que se conocen; la reacción



tiene un valor de  $\Delta H$  de cerca de  $-155$  kJ/mol.

### EJERCICIO TIPO 11.2

¿En cuáles de las sustancias siguientes es probable que los puentes de hidrógeno desempeñen un papel importante para determinar las propiedades físicas: metano ( $CH_4$ ), hidracina ( $H_2NNH_2$ ), fluoruro de metilo ( $CH_3F$ ) o sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ )?

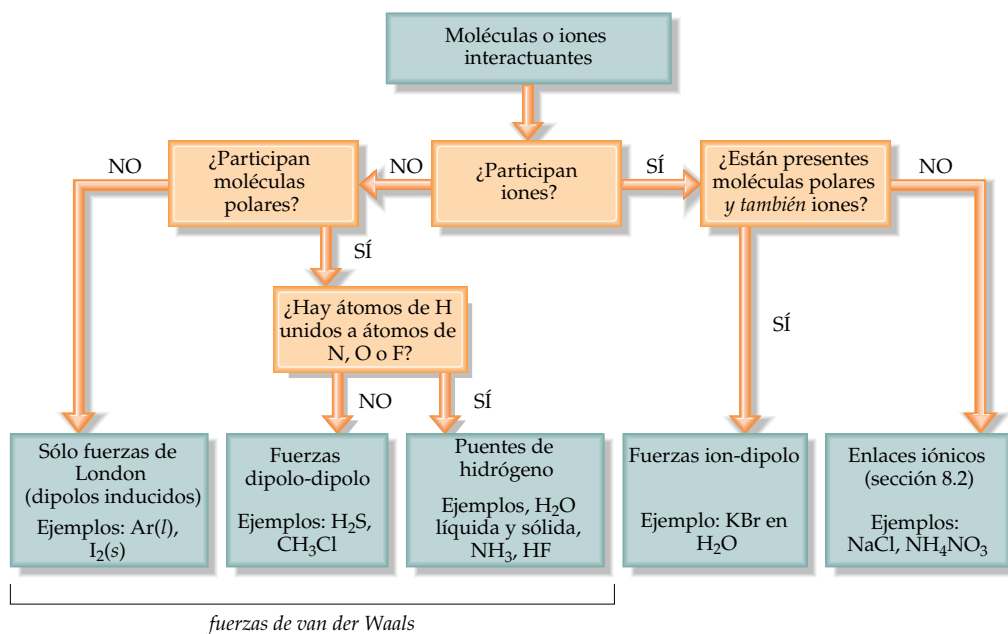
**Solución** Todos estos compuestos contienen hidrógeno, pero suele haber puentes de hidrógeno cuando el hidrógeno está unido directamente a  $N$ ,  $O$  o  $F$ . También debe haber un par no compartido de electrones en un átomo electronegativo (por lo regular  $N$ ,  $O$  o  $F$ ) de una molécula cercana. Estos criterios eliminan a  $CH_4$  y  $H_2S$ , que no contienen  $H$  unido a  $N$ ,  $O$  o  $F$ . También eliminan a  $CH_3F$  cuya estructura de Lewis muestra un átomo central de  $C$  rodeado por tres átomos de  $H$  y uno de  $F$ . (El carbono siempre forma cuatro enlaces, mientras que el hidrógeno y el flúor forman uno cada uno.) Puesto que la molécula contiene un enlace  $C-F$  y no un enlace  $H-F$ , no forma puentes de hidrógeno. En  $H_2NNH_2$ , empero, encontramos enlaces  $N-H$ . Por tanto, se forman puentes de hidrógeno entre las moléculas.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿En cuáles de las sustancias siguientes puede haber puentes de hidrógeno apreciables: cloruro de metileno ( $CH_2Cl_2$ ), fosfina ( $PH_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $HOOH$ ) o acetona ( $CH_3COCH_3$ )?  
**Respuesta:**  $HOOH$

## Comparación de fuerzas intermoleculares

Podemos identificar las fuerzas intermoleculares que operan en una sustancia considerando su composición y estructura. Las fuerzas de dispersión están presentes en todas las sustancias. La intensidad de estas fuerzas aumenta al incrementarse el peso molecular, pero también depende de la forma de las moléculas. Las fuerzas dipolo-dipolo se suman al efecto de las fuerzas de dispersión y se encuentran en las moléculas polares. Los puentes de hidrógeno, que requieren átomos de  $H$  unidos a  $F$ ,  $O$  o  $N$ , también se suman al efecto de las fuerzas de dispersión. Los puentes de hidrógeno suelen ser el tipo más intenso de fuerza intermolecular. Ninguna de estas fuerzas intermoleculares, empero, es tan fuerte como los enlaces iónicos o covalentes ordinarios. En la figura 11.12 se presenta una forma sistemática de identificar los tipos de fuerzas intermoleculares en un sistema dado, incluidas las fuerzas ion-dipolo e ion-ion.



▲ **Figura 11.12** Diagrama de flujo para reconocer los tipos principales de fuerzas intermoleculares. En todos los casos están presentes fuerzas de dispersión de London. La intensidad de las demás fuerzas generalmente aumenta de izquierda a derecha.



Ejercicios con el CD-ROM  
Fuerzas intermoleculares  
(Intermolecular Forces)

### EJERCICIO TIPO 11.3

Nombre las sustancias BaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, HF y Ne en orden de punto de ebullición creciente.

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos relacionar las propiedades de las sustancias dadas con el punto de ebullición.

**Estrategia:** El punto de ebullición depende en parte de las fuerzas de atracción dentro del líquido. Necesitamos ordenar las sustancias según la intensidad relativa de los distintos tipos de fuerzas.

**Resolución:** Las fuerzas de atracción son más intensas en las sustancias iónicas que en las moleculares, así que el BaCl<sub>2</sub> deberá tener el punto de ebullición más alto. Las fuerzas intermoleculares de las demás sustancias dependen del peso molecular, la polaridad y los puentes de hidrógeno. Los pesos moleculares son H<sub>2</sub> (2), CO (28), HF (20) y Ne (20). El punto de ebullición del H<sub>2</sub> deberá ser el más bajo porque es no polar y tiene el peso molecular más bajo. Los pesos moleculares de CO, HF y Ne son aproximadamente iguales. Dado que el HF puede formar puentes de hidrógeno, deberá tener el punto de ebullición más alto de los tres. El que sigue es el CO, que es ligeramente polar y tiene el peso molecular más alto. Por último, el Ne, que es no polar, deberá tener el punto de ebullición más bajo de estos tres. El orden predicho para los puntos de ebullición es entonces



**Comprobación:** Los puntos de ebullición normales reales son H<sub>2</sub> (20 K), Ne (27 K), CO (83 K), HF (293 K) y BaCl<sub>2</sub> (1813 K), lo que concuerda con nuestras predicciones.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) Identifique las fuerzas intermoleculares presentes en las sustancias siguientes y (b) seleccione la sustancia que tenga el punto de ebullición más alto: CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH y CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH.

**Respuestas:** (a) CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> sólo tiene fuerzas de dispersión, mientras que las otras dos sustancias tienen fuerzas de dispersión y puentes de hidrógeno; (b) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

## 11.3 Algunas propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares que acabamos de ver nos pueden ayudar a entender muchas propiedades conocidas de los líquidos y los sólidos. En esta sección examinaremos dos propiedades importantes de los líquidos: viscosidad y tensión superficial.

### Viscosidad



▲ **Figura 11.13** La Sociedad de Ingenieros Automovilísticos (SAE) ha establecido números para indicar la viscosidad de los aceites para motores. Cuanto más alto es el número, mayor es la viscosidad a cualquier temperatura dada. El aceite para motor SAE 40 de la izquierda es más viscoso y fluye más lentamente que el aceite SAE 10, menos viscoso, de la derecha.

Algunos líquidos, como la melaza y el aceite para motor, fluyen muy lentamente; otros, como el agua y la gasolina, fluyen fácilmente. La resistencia a fluir que presenta un líquido es su **viscosidad**. Cuanto mayor es la viscosidad de un líquido, más lentamente fluye. La viscosidad puede medirse determinando el tiempo que cierta cantidad del líquido tarda en fluir a través de un tubo delgado bajo la influencia de la gravedad. Los líquidos más viscosos tardan más (Figura 11.13 ◀). La viscosidad también puede determinarse midiendo la velocidad con la que esferas de acero caen a través del líquido. Las esferas caen más lentamente al aumentar la viscosidad. La unidad común de viscosidad es el *poise*, que equivale a 1 g/cm·s. Es común dar las viscosidades en centipoises (cP), que equivalen a 0.01 poise (P).

La viscosidad tiene que ver con la facilidad con que moléculas individuales del líquido pueden moverse unas respecto a otras; por tanto, depende de las fuerzas de atracción entre las moléculas y de la existencia de características estructurales que pudieran hacer que las moléculas se enreden. Es por ello que, en una serie de compuestos emparentados, la viscosidad aumenta al incrementarse el peso molecular, como se ilustra en la tabla 11.4 ▼. Para cualquier sustancia dada, la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. El octano, por ejemplo, tiene una viscosidad de 0.706 cP a 0°C, y de 0.433 cP a 40°C. A temperaturas más altas, la mayor energía cinética de las moléculas vence más fácilmente las fuerzas de atracción entre ellas.

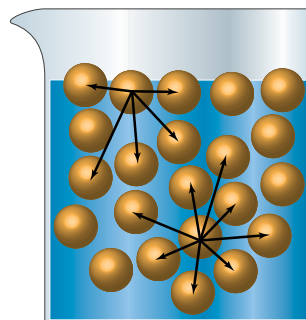
**TABLA 11.4** Viscosidades de una serie de hidrocarburos a 20°C

Sustancia	Fórmula	Viscosidad (cP)
Hexano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.326
Heptano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.409
Octano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.542
Nonano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.711
Decano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.42

### Tensión superficial

Cuando colocamos agua en una superficie cerosa, forma gotas casi esféricas. Este comportamiento se debe a un desequilibrio entre las fuerzas intermoleculares en la superficie del líquido, como se muestra en la figura 11.14 ▼. Observe que las mo-

► **Figura 11.14** Vista a nivel molecular de las fuerzas intermoleculares que actúan sobre una molécula en la superficie de un líquido, en comparación con las que actúan sobre ella en el interior.





◀ **Figura 11.15** La tensión superficial permite a un insecto como el zapatero “caminar” sobre agua.

lécúlas del interior experimentan atracciones iguales en todas direcciones, mientras que las de la superficie experimentan una fuerza neta hacia adentro. Esta fuerza tira de las moléculas de la superficie para llevarlas al interior y así reducir el área superficial. (La esfera es la forma que tiene el área superficial más pequeña para un volumen dado.) La fuerza hacia adentro también hace que las moléculas de la superficie se junten más, lo que hace que el líquido se comporte como si tuviera una piel. Este efecto permite a una aguja cuidadosamente colocada flotar en la superficie del agua, y a algunos insectos “caminar” en agua (Figura 11.15 ▲) aunque la densidad de todos estos objetos sea mayor que la del agua.

Una medida de las fuerzas hacia adentro que deben vencerse para expandir el área superficial de un líquido está dada por su tensión superficial. La **tensión superficial** es la energía requerida para aumentar el área superficial de un líquido en una unidad de área. Por ejemplo, la tensión superficial del agua a 20°C es de  $7.29 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ , lo que significa que es necesario suministrar  $7.29 \times 10^{-2} \text{ J}$  de energía para aumentar en  $1 \text{ m}^2$  el área superficial de una cantidad dada de agua. El agua tiene una tensión superficial elevada a causa de sus fuertes puentes de hidrógeno. La tensión superficial del mercurio es aún mayor ( $4.6 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2$ ) a causa de los enlaces metálicos, más fuertes aún, entre los átomos de mercurio.

Las fuerzas intermoleculares que unen moléculas similares unas a otras, como los puentes de hidrógeno del agua, se llaman *fuerzas de cohesión*. Las fuerzas intermoleculares que unen una sustancia a una superficie se llaman *fuerzas de adhesión*. El agua colocada en un tubo de vidrio se adhiere al vidrio porque las fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio son más intensas aún que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del agua. Por ello, la superficie curva, o *menisco*, de la parte superior del agua tiene forma de U (Figura 11.16 ►). En el mercurio, en cambio, el menisco tiene una curva hacia abajo en los puntos en que el metal hace contacto con el vidrio. En este caso las fuerzas de cohesión entre los átomos de mercurio son mucho más intensas que las fuerzas de adhesión entre los átomos de mercurio y el vidrio.

Si colocamos un tubo de vidrio de diámetro pequeño (un capilar) en agua, el líquido sube por el tubo. El ascenso de líquidos por tubos muy angostos se denomina **acción capilar**. Las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo tienden a aumentar el área superficial del líquido. La tensión superficial del líquido tiende a reducir el área, y tira del líquido subiéndolo por el tubo. El líquido sube hasta que las fuerzas de adhesión y cohesión se equilibran con la fuerza de la gravedad sobre el líquido. La acción capilar ayuda a que el agua y los nutrimentos disueltos suban por los tallos de las plantas.

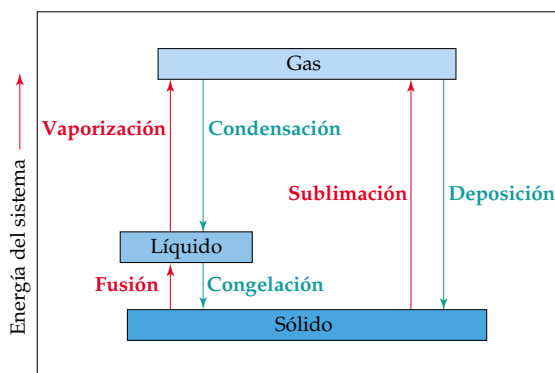


▲ **Figura 11.16** Comparación entre el menisco del agua y el del mercurio en un tubo similar.

## 11.4 Cambios de fase

Si dejamos agua en un vaso destapado durante varios días, se evapora. Un cubo de hielo que se deja en una habitación tibia pronto se derrite. El  $\text{CO}_2$  sólido (hielo seco) se *sublima* a temperatura ambiente; es decir, pasa directamente del estado sólido al de vapor. En general, todo estado de la materia puede cambiar a cualquiera de los otros dos estados. En la figura 11.17 ► se muestra el nombre asociado a cada una de estas transformaciones, las cuales se denominan **cambios de fase** o cambios de estado.

► **Figura 11.17** Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase entre los tres estados de la materia, y los nombres asociados a ellos.



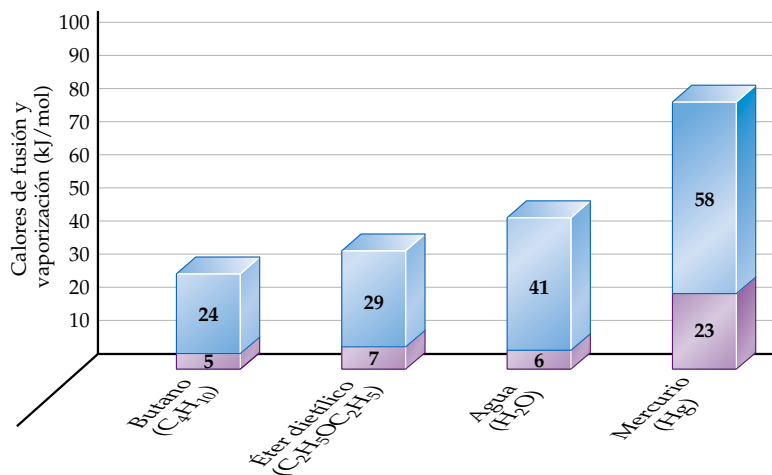
### Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase

Todo cambio de fase va acompañado por un cambio en la energía del sistema. En una red sólida, por ejemplo, las moléculas o iones están en posiciones relativamente fijas unas respecto a otras, y se acomodan muy juntas a fin de reducir al mínimo la energía del sistema. Al aumentar la temperatura del sólido, sus unidades componentes vibran en torno a sus posiciones de equilibrio con un movimiento cada vez más vigoroso. Cuando el sólido se derrite, sus unidades componentes quedan en libertad de moverse unas respecto a otras, lo cual normalmente implica que aumentan sus separaciones medias. Este proceso se llama *fusión*. El aumento en la libertad de movimiento de las moléculas o iones tiene un precio, que se mide por el **calor de fusión** o entalpía de fusión, que denotamos con  $\Delta H_{\text{fus}}$ . El calor de fusión del hielo, por ejemplo, es de 6.01 kJ/mol.

Al aumentar la temperatura de la fase líquida, las moléculas del líquido se mueven con energía cada vez mayor. Una medida de este aumento en su energía es que la concentración de moléculas en fase gaseosa arriba del líquido aumenta con la temperatura. Estas moléculas ejercen una presión llamada presión de vapor. Exploraremos la presión de vapor en la Sección 11.5. Por ahora, sólo necesitamos entender que la presión de vapor aumenta al incrementar la temperatura, hasta igualar la presión externa sobre el líquido, que normalmente es la presión atmosférica. En este punto, el líquido ebulle; las moléculas del líquido pasan al estado gaseoso, donde están muy separadas unas de otras. La energía requerida para producir esta transición se denomina **calor de vaporización** (o entalpía de vaporización), denotado por  $\Delta H_{\text{vap}}$ . El calor de vaporización del agua es de 40.7 kJ/mol.

La figura 11.18 ▼ muestra los valores comparativos de  $\Delta H_{\text{fus}}$  y  $\Delta H_{\text{vap}}$  para cuatro sustancias distintas. Los valores de  $\Delta H_{\text{vap}}$  tienden a ser mayores que  $\Delta H_{\text{fus}}$  por-

► **Figura 11.18** Valores comparativos de los calores de fusión (barras violeta) y de vaporización (azul) para varias sustancias.



que en la transición del estado líquido al gaseoso, las moléculas prácticamente deben eliminar todas sus interacciones de atracción intermolecular, mientras que, al fundirse, muchas de esas interacciones de atracción subsisten.

Las moléculas de un sólido pueden pasar directamente al estado gaseoso. El cambio de entalpía requerido para esta transición se denomina **calor de sublimación** y se denota por  $\Delta H_{\text{sub}}$ . Para las sustancias que se muestran en la figura 11.18,  $\Delta H_{\text{sub}}$  es la suma de  $\Delta H_{\text{fus}}$  y  $\Delta H_{\text{vap}}$ . Por tanto,  $\Delta H_{\text{sub}}$  para el agua es aproximadamente 47 kJ/mol.

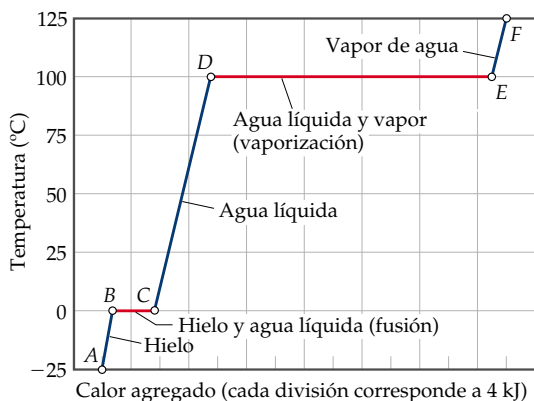
Los cambios de fase de la materia forman parte importante de nuestra experiencia cotidiana. Usamos cubitos de hielo para enfriar nuestras bebidas líquidas; el calor de fusión que el hielo absorbe enfría el líquido en el que el hielo está sumergido. Sentimos frío al salir de una alberca o de una ducha tibia porque el agua, al evaporarse de nuestra piel, extrae de nuestro cuerpo el calor de vaporización que necesita. Nuestro cuerpo usa la evaporación del agua de la piel para regular su temperatura, sobre todo cuando hacemos ejercicio intenso en un día caluroso. Los refrigeradores también aprovechan el efecto de enfriamiento que acompaña a la vaporización. Su mecanismo contiene un gas encerrado que se puede licuar bajo presión. El gas absorbe calor al expandirse en una cámara en la que se evapora, y enfría el interior del refrigerador. Luego el vapor se recicla mediante un compresor.

¿Qué sucede con el calor que se absorbe cuando el refrigerante líquido se vaporiza? Según la primera ley de la termodinámica (Sección 5.2), el calor que el líquido absorbe al vaporizarse se debe desprender durante el proceso inverso, la condensación del vapor para formar el líquido. Cuando el refrigerador comprime el vapor y se forma líquido, el calor desprendido se disipa a través de tubos de enfriamiento en la parte de atrás del refrigerador. Así como el calor de condensación tiene la misma magnitud que el calor de vaporización, pero signo opuesto, el *calor de deposición* es exotérmico en el mismo grado en que el calor de sublimación es endotérmico; y el *calor de congelación* es exotérmico en el mismo grado en que el calor de fusión es endotérmico. Estas relaciones, que se muestran en la figura 11.7, son consecuencias de la primera ley de la termodinámica.

## Curvas de calentamiento

¿Qué sucede cuando calentamos una muestra de hielo que inicialmente está a  $-25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión? La adición de calor hace que la temperatura del hielo aumente. En tanto la temperatura esté por debajo de  $0^{\circ}\text{C}$ , la muestra permanecerá congelada. Cuando la temperatura llegue a  $0^{\circ}\text{C}$ , el hielo comenzará a derretirse. Puesto que la fusión es un proceso endotérmico, el calor que agreguemos a  $0^{\circ}\text{C}$  se utilizará para convertir hielo en agua, y la temperatura permanecerá constante hasta que todo el hielo se haya fundido. Una vez que hayamos llegado a ese punto, cualquier calor que se añada hará que la temperatura del agua líquida aumente.

Una gráfica de la temperatura del sistema contra la cantidad de calor agregada se denomina *curva de calentamiento*. En la figura 11.19 ▼ se muestra una curva de calentamiento para convertir hielo a  $-25^{\circ}\text{C}$  en vapor de agua a  $125^{\circ}\text{C}$  a una presión



◀ **Figura 11.19** Curva de calentamiento para la transformación de 1.00 mol de agua de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $125^{\circ}\text{C}$  a una presión constante de 1 atm. Las líneas azules muestran el calentamiento de una fase desde una temperatura más baja a una más alta. Las líneas rojas muestran la conversión de una fase en otra a temperatura constante.



Ejercicios con el CD-ROM  
Curvas de calentamiento  
(Heating Curves)



constante de 1 atm. El calentamiento del hielo de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  se representa con el segmento de línea  $AB$  en la figura 11.19, mientras que la conversión de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  en agua a  $0^{\circ}\text{C}$  da pie al segmento horizontal  $BC$ . La adición de más calor aumenta la temperatura del agua hasta llegar a  $100^{\circ}\text{C}$  (segmento  $CD$ ). En ese momento, el calor se utiliza para convertir agua en vapor a una temperatura constante de  $100^{\circ}\text{C}$  (segmento  $DE$ ). Una vez que toda el agua se ha convertido en vapor, éste se calienta hasta su temperatura final de  $125^{\circ}\text{C}$  (segmento  $EF$ ).

Podemos calcular el cambio de entalpía del sistema en cada uno de los segmentos de la curva de calentamiento. En los segmentos  $AB$ ,  $CD$  y  $EF$  estamos calentando una sola fase de una temperatura a otra. Como vimos en la Sección 5.5, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una sustancia está dada por el producto del calor específico, la masa y el cambio de temperatura (Ecuación 5.22). Cuanto mayor es el calor específico de una sustancia, más calor tendremos que agregar para lograr un aumento de temperatura dado. Puesto que el calor específico del agua es mayor que el del hielo, la pendiente del segmento  $CD$  es menor que la del segmento  $AB$ ; hay que agregar más calor al agua para lograr un cambio de temperatura de  $1^{\circ}\text{C}$ , que el necesario para calentar  $1^{\circ}\text{C}$  la misma cantidad de hielo.

En los segmentos  $BC$  y  $DE$  estamos convirtiendo una fase en otra a temperatura constante. La temperatura permanece constante durante estos cambios de fase porque la energía agregada se utiliza para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas, no para aumentar su energía cinética media. En el caso del segmento  $BC$ , en el que hielo se convierte en agua, el cambio de entalpía puede calcularse a partir de  $\Delta H_{\text{fus}}$ , mientras que para el segmento  $DE$  utilizamos  $\Delta H_{\text{vap}}$ . En el EJERCICIO TIPO 11.4 calcularemos el cambio de entalpía total para la curva de calentamiento de la figura 11.19.

#### EJERCICIO TIPO 11.4

Calcule el cambio de entalpía para la conversión de 1.00 mol de hielo a  $-25^{\circ}\text{C}$  en vapor de agua a  $125^{\circ}\text{C}$ , a una presión constante de 1 atm. Los calores específicos del hielo, agua y vapor de agua son  $2.09\text{ J/g}\cdot\text{K}$ ,  $4.18\text{ J/g}\cdot\text{K}$  y  $1.84\text{ J/g}\cdot\text{K}$ , respectivamente. Para el  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_{\text{fus}} = 6.01\text{ kJ/mol}$ , y  $\Delta H_{\text{vap}} = 40.67\text{ kJ/mol}$ .

#### Solución

**Análisis:** Queremos calcular el calor total que se requiere para convertir 1 mol de hielo a  $-25^{\circ}\text{C}$  en vapor de agua a  $125^{\circ}\text{C}$ .

**Estrategia:** Podemos calcular el cambio de entalpía para cada segmento y luego sumarlos para obtener el cambio de entalpía total (ley de Hess, Sección 5.6).

**Resolución:** Para el segmento  $AB$  de la figura 11.19, estamos agregando suficiente calor al hielo para aumentar su temperatura  $25^{\circ}\text{C}$ . Recuerde que un cambio de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  es lo mismo que un cambio de temperatura de 25 K, así que podemos utilizar el calor específico del hielo para calcular el cambio de entalpía durante este proceso:

$$AB: \Delta H = (1.00\text{ mol})(18.0\text{ g/mol})(2.09\text{ J/g}\cdot\text{K})(25\text{ K}) = 940\text{ J} = 0.94\text{ kJ}$$

Para el segmento  $BC$  de la figura 11.19, en el que convertimos hielo en agua a  $0^{\circ}\text{C}$ , podemos utilizar directamente la entalpía molar de fusión:

$$BC: \Delta H = (1.00\text{ mol})(6.01\text{ kJ/mol}) = 6.01\text{ kJ}$$

Los cambios de entalpía para los segmentos  $CD$ ,  $DE$  y  $EF$  se pueden calcular de forma similar:

$$CD: \Delta H = (1.00\text{ mol})(18.0\text{ g/mol})(4.18\text{ J/g}\cdot\text{K})(100\text{ K}) = 7520\text{ J} = 7.52\text{ kJ}$$

$$DE: \Delta H = (1.00\text{ mol})(40.67\text{ kJ/mol}) = 40.7\text{ kJ}$$

$$EF: \Delta H = (1.00\text{ mol})(18.0\text{ g/mol})(1.84\text{ J/g}\cdot\text{K})(25\text{ K}) = 830\text{ J} = 0.83\text{ kJ}$$

El cambio de entalpía total es la suma de los cambios en los pasos individuales:

$$\Delta H = 0.94\text{ kJ} + 6.01\text{ kJ} + 7.52\text{ kJ} + 40.7\text{ kJ} + 0.83\text{ kJ} = 56.0\text{ kJ}$$

**Comprobación:** Los componentes del cambio total de energía son razonables si se les compara con la longitud de los segmentos horizontales de las líneas de la figura 11.19. Obsérvese que el componente más grande es el calor de vaporización.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el cambio de entalpía durante el proceso en el que 100.0 g de agua a  $50.0^{\circ}\text{C}$  se enfría a hielo a  $-30.0^{\circ}\text{C}$ . (Utilice los calores específicos y entalpías de cambios de fase dados en el EJERCICIO TIPO 11.4.)

**Respuesta:**  $-20.9\text{ kJ} - 33.4\text{ kJ} - 6.27\text{ kJ} = -60.6\text{ kJ}$

Enfriar una sustancia tiene el efecto opuesto que calentarla. Así pues, si partimos de vapor de agua y comenzamos a enfriarlo, nos moveremos de derecha a izquierda en la figura 11.19. Primero bajaremos la temperatura del vapor ( $F \longrightarrow E$ ), luego lo condensaremos ( $E \longrightarrow D$ ), etc. Hay ocasiones en las que, al extraer calor a un líquido, logramos enfriarlo temporalmente por debajo de su punto de congelación sin formar un sólido. Este fenómeno se denomina *sobreenfriamiento*. Hay sobreenfriamiento cuando se extrae calor de un líquido con tal rapidez que las moléculas literalmente no tienen tiempo de asumir la estructura ordenada del sólido. Los líquidos sobreenfriados son inestables; la caída de partículas de polvo en la disolución o una agitación suave suelen bastar para que la sustancia se solidifique rápidamente.

### Temperatura y presión críticas

Si se aplica presión a un gas, llegará un momento en el que se licue. Por ejemplo, si aumentamos la presión sobre vapor de agua a  $55^\circ\text{C}$ , se licuará cuando la presión llegue a 118 torr, y habrá un equilibrio entre las fases gaseosa y líquida. Si la temperatura es de  $110^\circ\text{C}$ , la fase líquida no se formará hasta que la presión llegue a 1075 torr. A  $374^\circ\text{C}$ , la fase líquida se forma sólo a una presión de  $1.655 \times 10^5$  torr (217.7 atm). Por arriba de esta temperatura, ningún aumento en la presión hará que se forme una fase líquida definida. En vez de ello, al aumentar la presión, el gas simplemente se comprimirá más. La temperatura máxima a la que se puede formar una fase líquida definida es la **temperatura crítica** del gas. La **presión crítica** es la presión necesaria para licuar el gas a la temperatura crítica.

En la tabla 11.5 ▼ se dan las temperaturas y presiones críticas de varias sustancias. Obsérvese que las sustancias no polares de bajo peso molecular tienen temperaturas y presiones críticas más bajas que las sustancias polares o de alto peso molecular. Como ya vimos, la transición del estado gaseoso al líquido está determinada por las fuerzas intermoleculares. Para cada sustancia gaseosa, se puede alcanzar una temperatura en la que las energías de movimiento de las moléculas sean suficientes para superar las fuerzas de atracción que llevan al estado líquido, sin importar qué tanto se obligue a las moléculas a acercarse unas a otras aumentando la presión. Obsérvese que el agua y el amoníaco tienen temperaturas y presiones críticas excepcionalmente altas. Esto es una consecuencia más de la fuerza de los puentes de hidrógeno intermoleculares.

Las temperaturas y presiones críticas de las sustancias a menudo tienen una importancia considerable para los ingenieros y otras personas que trabajan con gases porque proporcionan información acerca de las condiciones en que los gases se licuan. A veces nos interesa licuar un gas; otras veces queremos evitar licuarlo. Es inútil tratar de licuar un gas aplicando presión si el gas está por encima de su temperatura crítica. Por ejemplo, el  $\text{O}_2$  tiene una temperatura crítica de 154.4 K, así que se le debe enfriar por debajo de esta temperatura antes de poder licuarlo a presión. En contraste, el amoníaco tiene una temperatura crítica de 405.6 K, así que puede licuarse a temperatura ambiente (aproximadamente 295 K) comprimiendo el gas a una presión suficiente.

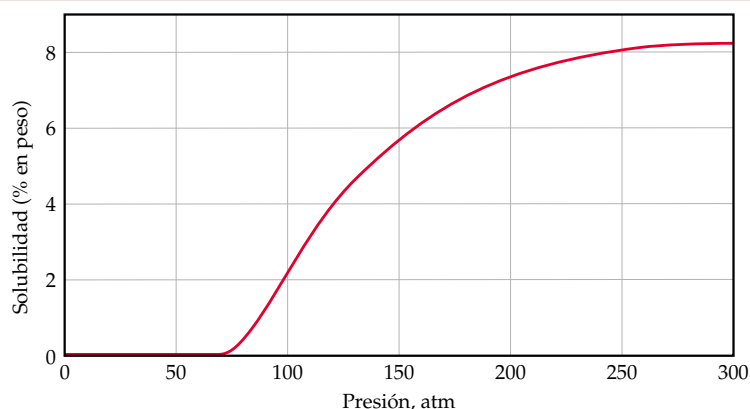
**TABLA 11.5** Temperaturas y presiones críticas de algunas sustancias seleccionadas

Sustancia	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (atm)
Amoníaco, $\text{NH}_3$	405.6	111.5
Fosfina, $\text{PH}_3$	324.4	64.5
Argón, Ar	150.9	48
Dióxido de carbono, $\text{CO}_2$	304.3	73.0
Nitrógeno, $\text{N}_2$	126.1	33.5
Oxígeno, $\text{O}_2$	154.4	49.7
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	370.0	42.0
Agua, $\text{H}_2\text{O}$	647.6	217.7
Sulfuro de hidrógeno, $\text{H}_2\text{S}$	373.5	88.9



## La química en acción Extracción con fluidos supercríticos

► **Figura 11.20** Solubilidad del naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) en dióxido de carbono supercrítico a  $45^\circ C$ .

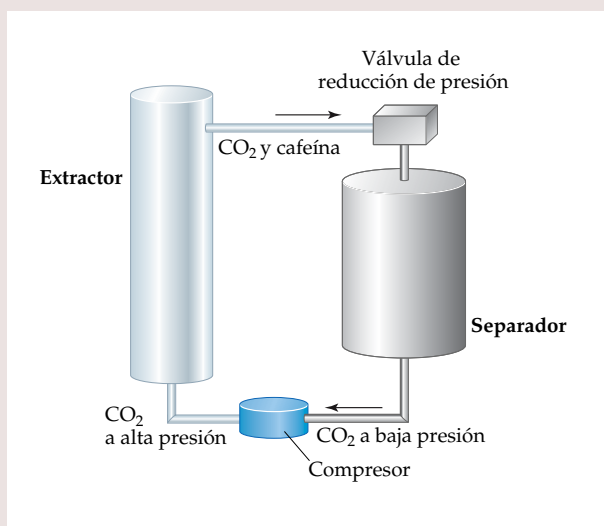


A presiones ordinarias, una sustancia que está por encima de su temperatura crítica se comporta como un gas ordinario. Sin embargo, al aumentar la presión a varios cientos de atmósferas, su carácter cambia. Al igual que un gas, la sustancia se expande hasta llenar los confines de su recipiente, pero su densidad se acerca a la de un líquido. (Por ejemplo, la temperatura crítica del agua es de  $647.6\text{ K}$ , y su presión crítica es de  $217.7\text{ atm}$ . A esta temperatura y presión, la densidad del agua es de  $0.4\text{ g/mL}$ .) Resulta más apropiado considerar a una sustancia que está a su temperatura y presión críticas como un *fluido supercrítico* en lugar de un gas.

Al igual que los líquidos, los fluidos supercríticos pueden comportarse como disolventes, y disolver una amplia gama de sustancias. Mediante *extracción con fluidos supercríticos*, es posible separar los componentes de una mezcla. La capacidad para disolver de un fluido supercrítico aumenta conforme aumenta su densidad. Por otro lado, si se reduce la densidad del fluido supercrítico (ya sea reduciendo la presión o aumentando la temperatura), éste se separa del material disuelto. La figura 11.20 ▲ muestra la solubilidad de un sólido orgánico no polar representativo, naftaleno ( $C_{10}H_8$ ), en dióxido de carbono supercrítico a  $45^\circ C$ . La solubilidad del naftaleno es prácticamente cero por debajo de la presión crítica de  $73\text{ atm}$ , pero aumenta rápidamente al aumentar la presión (y, por ende, la densidad del fluido supercrítico).

Mediante una manipulación cuidadosa de la temperatura y la presión, se ha usado con éxito la extracción con fluido supercrítico para separar los componentes de mezclas complejas en las industrias química, de alimentos, farmacéutica y de energía. Por ejemplo, el dióxido de carbono supercrítico no es muy dañino para el entorno porque su disposición no presenta problemas y porque el proceso no deja residuos tóxicos. Además, el  $CO_2$  supercrítico es barato en comparación con los disolventes orgánicos. Un proceso para eliminar la cafeína de granos de café verdes mediante extracción con  $CO_2$  supercrítico, que se diagrama en la figura 11.21 ►, se ha estado empleando comercialmente desde hace varios años. A la temperatura y presión correctas, el  $CO_2$  supercrítico extrae la cafeína de los granos

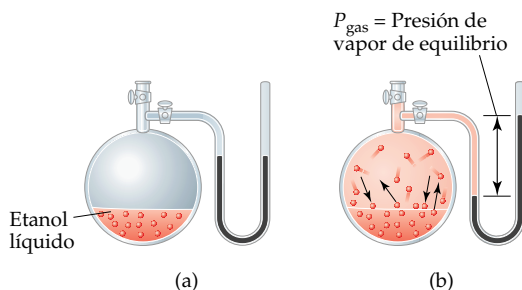
por disolución, pero deja los componentes del aroma y el sabor, con lo que se produce café descafeinado. Otras aplicaciones de la extracción con  $CO_2$  supercrítico incluyen la extracción de los elementos esenciales del sabor del lúpulo para elaborar cerveza, y el aislamiento de los componentes del sabor de hierbas y especias. (Ver también la Sección 18.7.)



▲ **Figura 11.21** Diagrama de un proceso de extracción con fluido supercrítico. El material a procesar se coloca en el extractor. El material deseado se disuelve en  $CO_2$  supercrítico a alta presión, y luego se precipita en el separador cuando se reduce la presión de  $CO_2$ . Después, el dióxido de carbono se recicla a través del compresor con un nuevo lote de material en el extractor.

## 11.5 Presión de vapor

Hemos visto que las moléculas pueden escapar de la superficie de un líquido hacia la fase gaseosa por vaporización o evaporación. Supongamos que realizamos un experimento en el que colocamos cierta cantidad de etanol,  $C_2H_5OH$ , en un recipiente cerrado y evacuado como el de la figura 11.22 ▼. El etanol comenzará a evaporarse rápidamente. En consecuencia, la presión ejercida por el vapor en el espacio arriba del líquido comenzará a aumentar. Después de un tiempo corto, la presión del vapor alcanzará un valor constante, que denominamos **presión de vapor** de la sustancia.



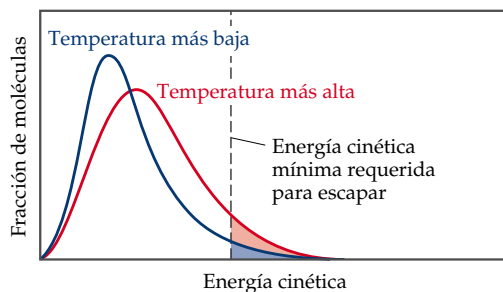
◀ **Figura 11.22** Ilustración de la presión de vapor de equilibrio sobre etanol líquido. En (a) imaginamos que no existen moléculas en la fase gaseosa; hay una presión de cero en la celda. En (b), la frecuencia con que las moléculas abandonan la superficie es igual a la frecuencia con que moléculas del gas pasan hacia la fase líquida. Estas tasas iguales producen una presión de vapor estable que no cambia en tanto la temperatura permanezca constante.

### Explicación de la presión de vapor en el nivel molecular

Las moléculas de un líquido se mueven con diferentes velocidades. En la figura 11.23 ▼ se muestra la distribución de las energías cinéticas de las partículas en la superficie de un líquido a dos temperaturas. Las curvas de distribución son similares a las que presentamos antes para los gases (Figuras 10.18 y 10.19). En un instante dado, algunas de las moléculas que están en la superficie del líquido poseen suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción de sus vecinas y escapar a la fase gaseosa. Cuanto más débiles son las fuerzas de atracción, mayor es el número de moléculas que pueden escapar y mayor es la presión de vapor.

A cualquier temperatura dada, tiene lugar un movimiento continuo de moléculas de la fase líquida a la fase gaseosa. Sin embargo, al aumentar el número de moléculas en la fase gaseosa, aumenta la probabilidad de que una molécula de la fase gaseosa choque con la superficie del líquido y vuelva a ser capturada por éste, como se muestra en la figura 11.22(b). En algún momento, la frecuencia con que las moléculas regresan al líquido es igual a la frecuencia con que escapan. El número de moléculas de la fase gaseosa llega entonces a un valor estable, y la presión de vapor se hace constante.

La condición en la que dos procesos opuestos están ocurriendo simultáneamente con la misma tasa se denomina **equilibrio dinámico**. Un líquido y su vapor están en equilibrio cuando la evaporación y la condensación ocurren con la misma rapidez. Podría parecer que nada está ocurriendo en un equilibrio porque no hay un cambio neto en el sistema. En realidad, es mucho lo que está sucediendo; las moléculas pasan continuamente del estado líquido al gaseoso y del gaseoso al líquido. Todos los



◀ **Figura 11.23** Distribución de energías cinéticas de las moléculas superficiales de un líquido hipotético a dos temperaturas. Sólo las moléculas más rápidas tienen suficiente energía cinética para escapar del líquido y pasar al vapor, como muestra el área sombreada. Cuanto más alta es la temperatura, mayor es la fracción de las moléculas con suficiente energía para escapar.

equilibrios entre estados diferentes de la materia poseen este carácter dinámico. *La presión de vapor de un líquido es la presión ejercida por su vapor cuando los estados líquido y de vapor están en equilibrio dinámico.*

### Volatilidad, presión de vapor y temperatura


Cuando hay vaporización en un recipiente abierto, como cuando el agua se evapora de un tazón, el vapor se dispersa alejándose del líquido. Poco de él, o nada, regresa a la superficie del líquido para ser capturado de nuevo. Nunca se establece un equilibrio, y la formación de vapor continúa hasta que el líquido se evapora a sequedad. Las sustancias con presión de vapor elevada (como la gasolina) se evaporan más rápidamente que aquellas con presión de vapor baja (como el aceite para motor). Cuando un líquido se evapora fácilmente, decimos que es **volátil**.


El agua caliente se evapora más rápidamente que la fría porque la presión de vapor aumenta con la temperatura. Vemos este efecto en la figura 11.23: Al aumentar la temperatura de un líquido, las moléculas se mueven con mayor energía y son más las que pueden escapar fácilmente de sus vecinas. En la figura 11.24 ▼ se muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura para cuatro sustancias comunes que difieren considerablemente en su volatilidad. Observe que en todos los casos la presión de vapor aumenta de forma no lineal al aumentar la temperatura.

### Presión de vapor y punto de ebullición

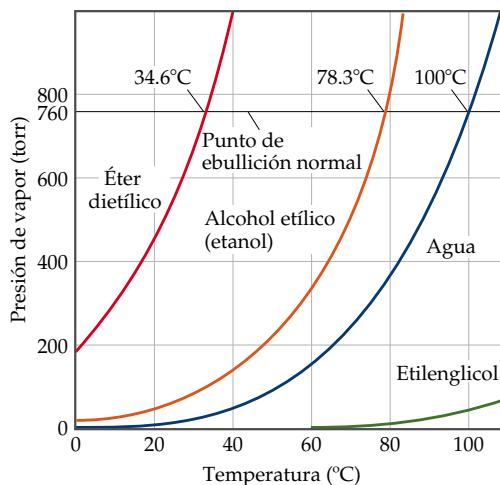
Un líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión externa que actúa sobre la superficie del líquido. En este punto se hace posible la formación de burbujas de vapor en el interior del líquido. La temperatura de ebullición aumenta al incrementarse la presión externa. El punto de ebullición de un líquido a una presión de 1 atm es su **punto normal de ebullición**. En la figura 11.24 vemos que el punto de ebullición normal del agua es de 100°C.

El punto de ebullición es importante en muchos procesos que implican calentamiento de líquidos, incluida la cocción. El tiempo requerido para cocer los alimentos depende de la temperatura. En tanto haya agua presente, la temperatura máxima de los alimentos que se cocinan será el punto de ebullición del agua. Las ollas de presión sólo permiten el escape del vapor una vez que su presión ha excedido cierto valor predeterminado; así, la presión sobre el agua puede rebasar la presión atmosférica. El aumento en la presión hace que el agua hierva a una temperatura más alta, lo que permite a los alimentos estar más calientes y cocerse con mayor rapidez. El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica por qué los alimentos tardan más en cocerse en sitios elevados que en el nivel del mar. La presión atmosférica es más baja a mayor altitud, y el agua ebulle a una temperatura más baja.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Presión de vapor contra temperatura  
(Vapor Pressure versus Temperature)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Presión de vapor de equilibrio  
(Equilibrium Vapor Pressure)

► **Figura 11.24** Presión de vapor de cuatro líquidos comunes en función de la temperatura. La temperatura en la que la presión de vapor es de 760 torr es el punto de ebullición normal de cada líquido.



**EJERCICIO TIPO 11.5**

Utilice la figura 11.24 para estimar el punto de ebullición del éter dietílico a una presión externa de 0.80 atm.

**Solución** El punto de ebullición es la temperatura en la que la presión de vapor es igual a la presión externa. En la figura 11.24 vemos que el punto de ebullición del éter a 0.80 atm es de unos 27°C, lo que es cercano a la temperatura ambiente. Podemos hacer que un frasco de éter dietílico hierva a temperatura ambiente utilizando una bomba de vacío para bajar la presión encima del líquido a cerca de 0.80 atm (80 kPa).

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿A qué presión externa el etanol tiene un punto de ebullición de 60°C?

**Respuesta:** alrededor de 0.45 atm



### Una perspectiva más detallada La ecuación de Clausius-Clapeyron

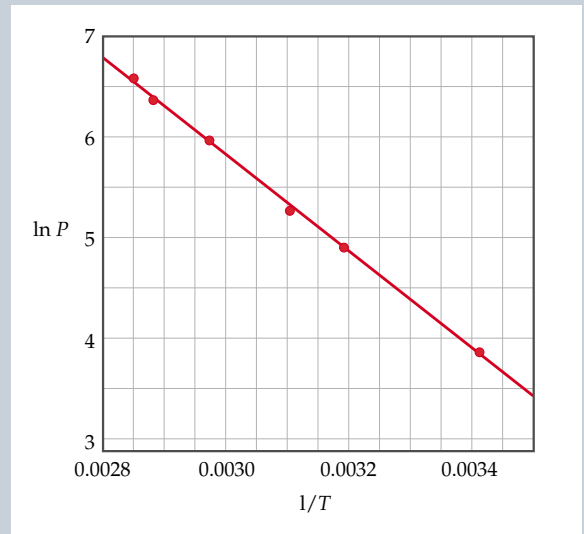
El lector tal vez haya notado que las curvas de variación de la presión de vapor con la temperatura que se muestran en la figura 11.24 tienen una forma distintiva: todas suben rápidamente hacia una presión de vapor mayor al aumentar la temperatura. La relación entre la presión de vapor y la temperatura está dada por una ecuación llamada *ecuación de Clausius-Clapeyron*:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad [11.1]$$

En esta ecuación,  $T$  es la temperatura absoluta,  $R$  es la constante de los gases (8.314 J/mol·K),  $\Delta H_{\text{vap}}$  es la entalpía molar de vaporización y  $C$  es una constante. La ecuación de Clausius-Clapeyron predice que una gráfica de  $\ln P$  vs.  $1/T$  debe dar una línea recta con una pendiente igual a  $-\Delta H_{\text{vap}}/R$ . Así, podemos utilizar una gráfica de presión de vapor contra temperatura para determinar la entalpía de vaporización de una sustancia, así:

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\text{pendiente} \times R$$

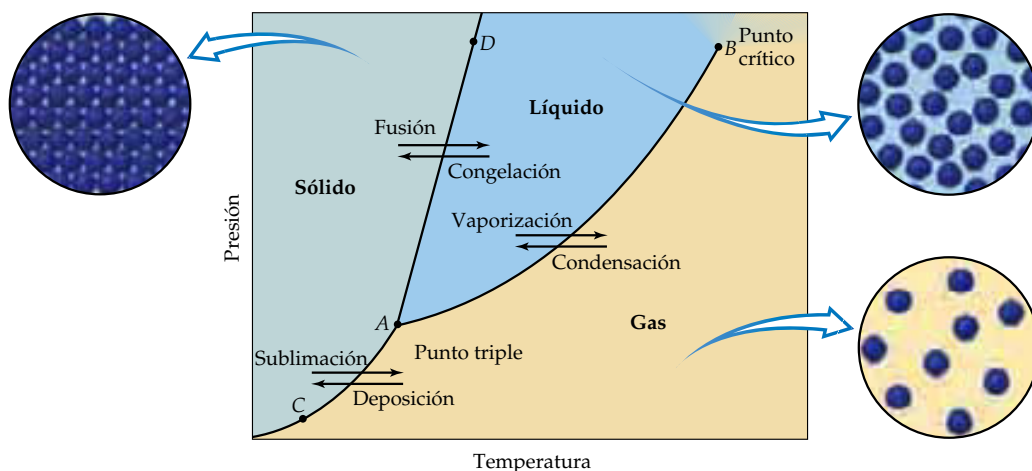
Como ejemplo de aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, los datos de presión de vapor del etanol que se muestran en la figura 11.24 se grafican en la figura 11.25 ► como  $\ln P$  vs.  $1/T$ . Los datos están en una línea recta con pendiente negativa. Podemos utilizar la pendiente de la línea para determinar  $\Delta H_{\text{vap}}$  del etanol. También podemos extrapolar la línea y obtener valores de la presión de vapor del etanol a temperaturas fuera del intervalo para el cual tenemos datos.



▲ **Figura 11.25** Aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 11.1, a los datos de presión de vapor vs. temperatura del etanol. La pendiente de la línea es igual a  $-\Delta H_{\text{vap}}/R$ , lo que da  $\Delta H_{\text{vap}} = 38.56$  kJ/mol.

## 11.6 Diagramas de fases

El equilibrio entre un líquido y su vapor no es el único equilibrio dinámico que puede existir entre estados de la materia. En condiciones apropiadas de temperatura y presión, un sólido puede estar en equilibrio con su estado líquido o incluso con su estado de vapor. Un **diagrama de fases** es una forma gráfica de resumir las condiciones en las que existen equilibrios entre los diferentes estados de la materia, y también nos permite predecir la fase de una sustancia que es estable a cualesquier temperatura y presión dadas.



▲ **Figura 11.26** Forma general de un diagrama de fases de un sistema que exhibe tres fases: gas, líquido y sólido.

Ejercicios con el CD-ROM  
Diagrama de fases  
(Phase Diagram)

La forma general de un diagrama de fases para una sustancia que exhibe tres fases se muestra en la figura 11.26 ▲. El diagrama es una gráfica bidimensional, con presión y temperatura en los ejes, y 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 única sustancia presente en el sistema es aquella cuyo diagrama de fases se está considerando. La presión que se indica en el diagrama es la que se aplica al sistema o la que la sustancia misma genera. Las curvas pueden describirse como sigue:

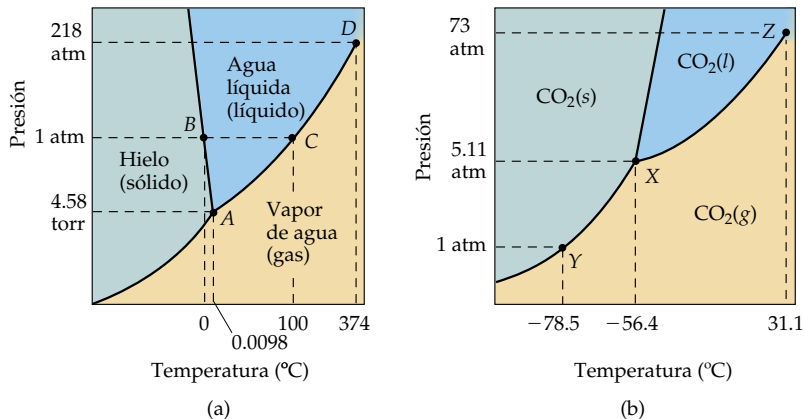
1. La línea de *A* a *B* es la curva de presión de vapor del líquido; representa el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. El punto de esta curva en el que la presión de vapor es de 1 atm es el punto normal de ebullición de la sustancia. La curva de presión de vapor termina en el *punto crítico*, (*B*), que está en la temperatura crítica y la presión crítica de la sustancia. Más allá del punto crítico, no es posible distinguir las fases líquida y gaseosa.
2. La línea *AC* representa la variación de la presión de vapor del sólido al sublimarse a diferentes temperaturas.
3. La línea desde *A* hasta más allá de *D* representa el cambio del punto de fusión del sólido al aumentar la presión. Esta línea suele tener una pequeña pendiente hacia la derecha al aumentar la presión porque, para la mayoría de las sustancias, el sólido es más denso que el líquido. Un aumento en la presión por lo regular favorece la fase sólida, más compacta; por ello, se requieren temperaturas más altas para fundir el sólido a presiones más altas. El *punto de fusión* de una sustancia es idéntico a su *punto de congelación*. La única diferencia entre los dos es la dirección desde la que nos aproximamos al cambio de fase. El punto de fusión a 1 atm es el **punto normal de fusión**.

El punto *A*, donde se intersecan las tres curvas, se conoce como **punto triple**. A esta temperatura y presión, las tres fases están en equilibrio. Cualquier otro punto de las tres curvas representa un equilibrio entre dos fases. Cualquier punto del diagrama que no cae en una línea corresponde a condiciones en las que sólo está presente una fase. La fase gaseosa, por ejemplo, es estable a baja presión y alta temperatura, mientras que la fase sólida es estable a temperaturas bajas y presiones altas. Los líquidos son estables en la región entre las otras dos.

## Los diagramas de fases de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>

En la figura 11.27 ▼ se muestran los diagramas de fases del H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub>. La línea de equilibrio sólido líquido (punto de fusión) del CO<sub>2</sub> sigue el comportamiento típico; su punto de fusión aumenta al incrementarse la presión. En contraste, el punto de fusión del H<sub>2</sub>O *disminuye* al aumentar la presión. Como vimos en la figura 11.11, el agua se cuenta entre las escasas sustancias cuya forma líquida es más compacta que su forma sólida. ∞ (Sección 11.2)

El punto triple del H<sub>2</sub>O (0.0098°C y 4.58 torr) está a una presión mucho más baja que la del CO<sub>2</sub> (-56.4°C y 5.11 atm). Para que el CO<sub>2</sub> pueda existir como líquido, la presión debe exceder 5.11 atm. En consecuencia, el CO<sub>2</sub> sólido no se funde, sino que se sublima cuando se le calienta a 1 atm. El CO<sub>2</sub> no tiene un punto normal de fusión; en vez de ello, tiene un punto normal de sublimación, -78.5°C. Puesto que el CO<sub>2</sub> se sublima en lugar de fundirse al absorber energía a presiones ordinarias, el CO<sub>2</sub> sólido (hielo seco) es un enfriador muy útil. En cambio, para que el agua (hielo) se sublime, su presión de vapor debe estar por debajo de 4.58 torr. La liofilización (secado por congelación) de los alimentos se efectúa colocando los alimentos congelados en una cámara de baja presión (menos de 4.58 torr), de modo que el hielo que contiene se sublime.



◀ **Figura 11.27** Diagrama de fases de (a) H<sub>2</sub>O y (b) CO<sub>2</sub>. Los ejes no están a escala en ningún caso. En (a), para el agua, observe el punto triple A (0.0098°C, 4.58 torr), el punto de fusión (o de congelación) normal B (0°C, 1 atm), el punto normal de ebullición C (100°C, 1 atm) y el punto crítico D (374.4°C, 217.7 atm). En (b), para el dióxido de carbono, observe el punto triple X (-56.4°C, 5.11 atm), el punto normal de sublimación Y (-78.5°C, 1 atm) y el punto crítico Z (31.1°C, 73.0 atm).

### EJERCICIO TIPO 11.6

Con referencia a la figura 11.28 ►, describa cualesquier cambios que ocurran en las fases presentes cuando H<sub>2</sub>O (a) se mantiene a 0°C mientras la presión se aumenta de la del punto 1 a la del punto 5 (línea vertical); (b) se mantiene a 1.00 atm mientras la temperatura se aumenta de la del punto 6 a la del punto 9 (línea horizontal).

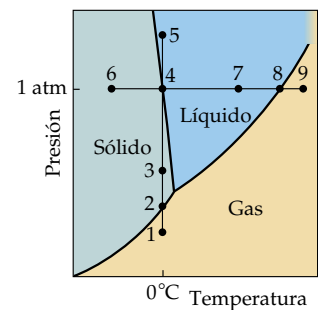
#### Solución

**Análisis:** Nos piden usar el diagrama de fases dado para deducir qué cambios de fase podrían tener lugar al efectuarse cambios específicos de presión y temperatura.

**Estrategia:** Seguiremos el camino indicado en el diagrama de fases y tomaremos nota de qué fases están presentes y qué cambios de fase se dan.

**Resolución:** (a) En el punto 1, el H<sub>2</sub>O existe totalmente como vapor. En el punto 2, existe un equilibrio vapor-sólido. Por encima de esa presión, en el punto 3, todo el H<sub>2</sub>O se convierte en sólido. En el punto 4 parte del sólido se funde y se alcanza un equilibrio entre el sólido y el líquido. A presiones aún más altas, todo el H<sub>2</sub>O se funde, así que en el punto 5 sólo está presente la fase líquida. (b) En el punto 6, el H<sub>2</sub>O existe únicamente como sólido. Cuando la temperatura llega al punto 4, el sólido comienza a fundirse y hay un equilibrio entre las fases sólida y líquida. A una temperatura aún mayor, en el punto 7, todo el sólido se ha convertido en líquido. En el punto 8, existe un equilibrio líquido-vapor. Al continuar el calentamiento hasta el punto 9, el H<sub>2</sub>O se convierte totalmente en vapor.

**Comprobación:** Las fases y cambios de fase indicados son congruentes con lo que sabemos de las propiedades del agua.



▲ **Figura 11.28** Diagrama de fases del H<sub>2</sub>O.



**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Utilizando la figura 11.27(b), describa lo que sucede cuando una muestra de  $\text{CO}_2$  que inicialmente estaba a 1 atm y  $-60^\circ\text{C}$  sufre los siguientes cambios: (a) la presión aumenta a temperatura constante hasta 60 atm; (b) la temperatura aumenta de  $-60^\circ\text{C}$  a  $-20^\circ\text{C}$  a una presión constante de 60 atm.

*Respuestas:* (a)  $\text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{s})$ ; (b)  $\text{CO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{l})$

## 11.7 Estructuras de sólidos

En el resto del presente capítulo nos concentraremos en la relación entre las propiedades de los sólidos y sus estructuras y enlaces. Los sólidos pueden ser cristalinos o amorfos (no cristalinos). En un **sólido cristalino**, los átomos, iones o moléculas están ordenados en disposiciones bien definidas. Estos sólidos suelen tener superficies planas o caras que forman ángulos definidos entre sí. Las pilas ordenadas de partículas que producen estas caras también hacen que los sólidos tengan formas muy regulares (Figura 11.29 ▼). El cuarzo y el diamante son sólidos cristalinos.

Un **sólido amorfo** (de las palabras griegas que significan “sin forma”) es un sólido cuyas partículas no tienen una estructura ordenada. Estos sólidos carecen de formas y caras bien definidas. Muchos sólidos amorfos son mezclas de moléculas que no se pueden apilar bien. Casi todos los demás se componen de moléculas grandes y complejas. Entre los sólidos amorfos más conocidos están el hule y el vidrio.

El cuarzo,  $\text{SiO}_2$ , es un sólido cristalino con una estructura tridimensional como la que se muestra en la figura 11.30(a) ►. Cuando el cuarzo se funde (a cerca de  $1600^\circ\text{C}$ ), se convierte en un líquido viscoso y pegajoso. Aunque la red de silicio-oxígeno permanece casi intacta, se rompen muchos enlaces Si—O, y se pierde el orden rígido del cuarzo. Si el material fundido se enfría rápidamente, los átomos no alcanzan a recuperar su acomodo ordenado. El resultado es un sólido amorfo llamado vidrio de cuarzo o vidrio de sílice [Figura 11.30(b)].

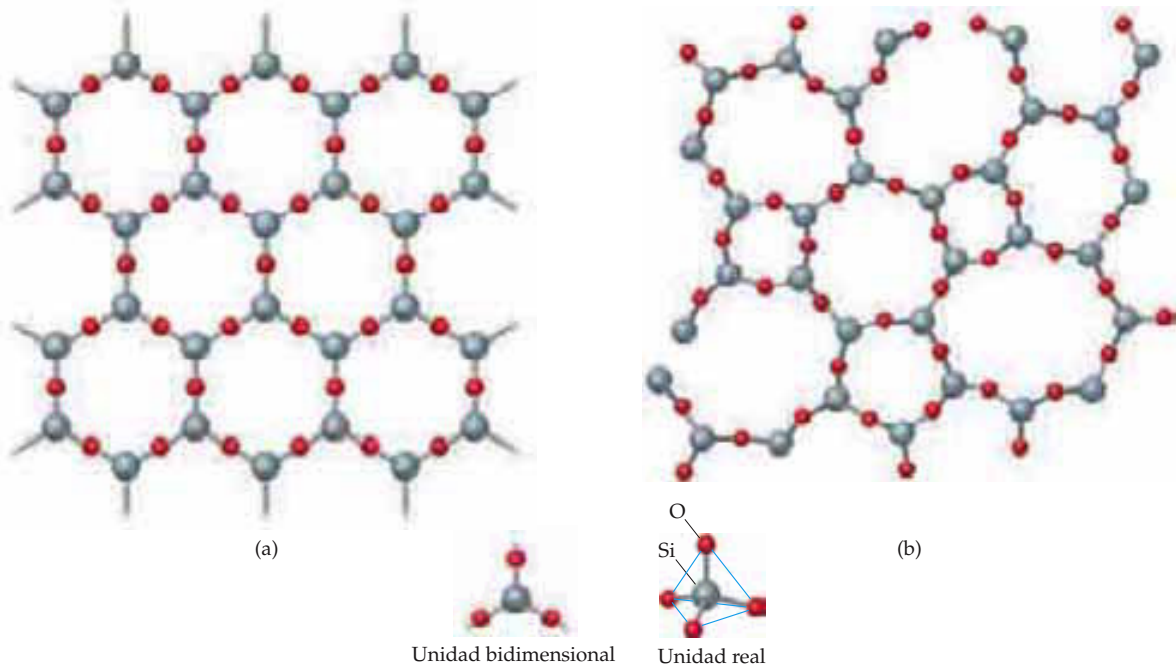
Dado que las partículas de un sólido amorfo carecen de un orden de largo alcance, la intensidad de las fuerzas moleculares varía de un punto a otro de una muestra. Por ello, los sólidos amorfos no se funden a una temperatura específica; más bien, se reblandecen dentro de cierto intervalo de temperatura a medida que se vencen las fuerzas intermoleculares de diferentes intensidades. Un sólido cristalino, en cambio, funde a una temperatura específica.

### Celdas unitarias

El orden característico de los sólidos cristalinos nos permite tener una imagen de todo un cristal examinando sólo una pequeña parte de él. Podemos imaginar que el sólido se forma apilando bloques de construcción idénticos, así como una pared de tabiques se forma apilando tabiques individuales “idénticos”. La unidad de repetición de un sólido, el “tabique” cristalino, se denomina **celda unitaria**. Un ejemplo bi-



▲ **Figura 11.29** Los sólidos cristalinos adoptan diversas formas y colores: (a) pirita (oro de los tontos), (b) fluorita, (c) amatista.

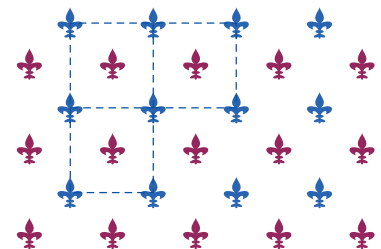


▲ **Figura 11.30** Comparaciones esquemáticas de (a)  $\text{SiO}_2$  cristalino (cuarzo) y (b)  $\text{SiO}_2$  amorfo (vidrio de cuarzo). Las esferas grises representan átomos de silicio; las rojas, átomos de oxígeno. La estructura real es tridimensional y no plana como se dibujó aquí. La unidad que se muestra como bloque de construcción básico (silicio y tres oxígenos) en realidad tiene cuatro oxígenos; el cuarto sale del plano del papel y puede unirse a otros átomos de silicio.

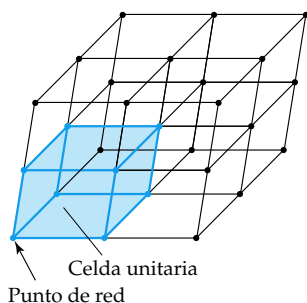
dimensional sencillo aparece en la hoja de papel tapiz que se muestra en la figura 11.31 ►. Hay varias formas de escoger el patrón de repetición o celda unitaria del diseño, pero la mejor opción suele ser la más pequeña que muestre claramente la simetría característica de todo el patrón.

Un sólido cristalino puede representarse mediante una matriz tridimensional de puntos, cada uno de los cuales representa un entorno idéntico dentro del cristal. Tal matriz de puntos se denomina **red cristalina**. Podemos visualizar la formación de toda la estructura cristalina acomodando el contenido de la celda unitaria repetidamente en la red cristalina.

En la figura 11.32 ▼ se muestra una red cristalina y la celda unitaria correspondiente. En general, las celdas unitarias son paralelepípedos (figuras con seis caras que son paralelogramos). Cada celda unitaria puede describirse en términos de las longitudes de las aristas de la celda y los ángulos entre dichas aristas. Las redes de

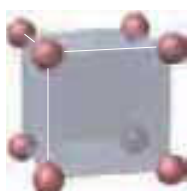


▲ **Figura 11.31** Diseño de papel tapiz que muestra un patrón repetitivo característico. Cada cuadrado azul punteado denota una celda unitaria del patrón de repetición. Igualmente podría haberse escogido la celda unitaria con figuras rojas en las esquinas.

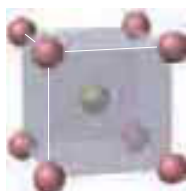


◀ **Figura 11.32** Red cristalina sencilla y la celda unitaria correspondiente.

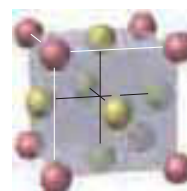
► **Figura 11.33** Los tres tipos de celdas unitarias que se observan en redes cúbicas. Por claridad, las esferas de las esquinas se muestran en rojo y las centradas en el cuerpo y centradas en una cara se muestran en amarillo. Cada esfera representa un punto de red (un entorno idéntico en el sólido).



Cúbica primitiva



Cúbica centrada en el cuerpo



Cúbica centrada en las caras



#### Ejercicios con el CD-ROM

Cúbica primitiva, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras

(Primitive Cubic, Body-Centered Cubic, Face-Centered Cubic)

**TABLA 11.6** Fracción de un átomo que ocupa una celda unitaria para diversas posiciones en la celda unitaria

Posición en la celda unitaria	Fracción en la celda unitaria
Centro	1
Cara	$\frac{1}{2}$
Arista	$\frac{1}{4}$
Esquina	$\frac{1}{8}$

todos los compuestos cristalinos se pueden describir en términos de siete tipos básicos de celdas unitarias. La más sencilla de éstas es la celda unitaria cúbica, en la que todas las aristas tienen la misma longitud y todos los ángulos son de  $90^\circ$ .

Hay tres tipos de celdas unitarias cúbicas, como se ilustra en la figura 11.33 ▲. Si los puntos de red están sólo en las esquinas, describimos la celda unitaria como **cúbica primitiva**. Si también hay un punto de red en el centro de la celda unitaria, la celda es **cúbica centrada en el cuerpo**. Cuando la celda tiene puntos de red en el centro de cada cara además de en las esquinas, es **cúbica centrada en las caras**.

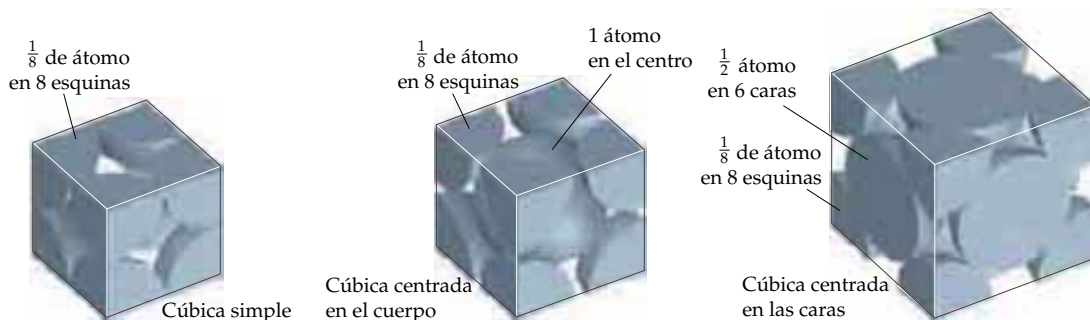
Las estructuras cristalinas más sencillas son las celdas unitarias cúbicas que tienen un solo átomo centrado en cada punto de red. La mayor parte de los metales tiene este tipo de estructura. Por ejemplo, el níquel tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras, mientras que el sodio tiene una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. En la figura 11.34 ▼ se muestra la forma en que los átomos llenan las celdas unitarias cúbicas. Observe que los átomos que están en las esquinas y en las caras no quedan totalmente dentro de la celda unitaria; más bien, se comparten entre celdas unitarias. En la tabla 11.6 ◀ se resume la fracción de un átomo que ocupa una celda unitaria cuando los átomos se comparten entre celdas.

### La estructura cristalina del cloruro de sodio

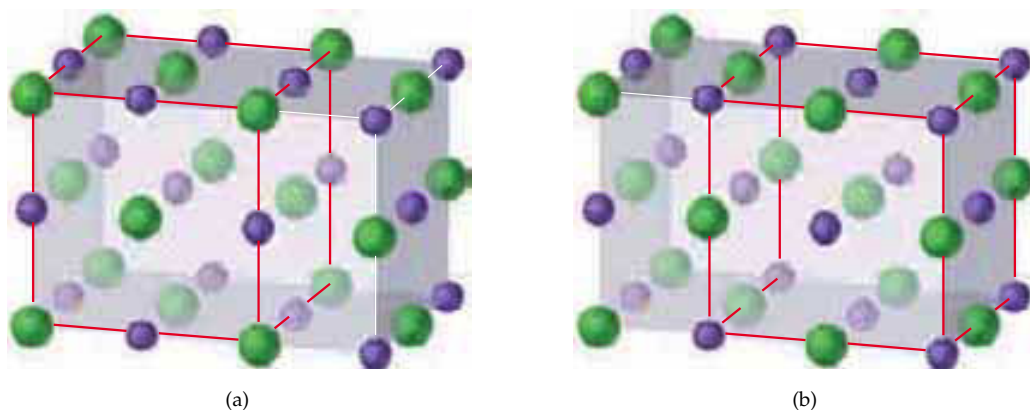
En la estructura cristalina del cloruro de sodio (Figura 11.35 ►), podemos centrar ya sea los iones  $\text{Na}^+$  o los iones  $\text{Cl}^-$  en los puntos de red de una celda unitaria cúbica centrada en las caras. Así, describimos la estructura como cúbica centrada en las caras.

En la figura 11.35 se han separado los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  para poder ver más claramente la simetría de la estructura. En esta representación no se han considerado los tamaños relativos de los iones. En contraste, la representación de la figura 11.36 ► muestra los tamaños relativos de los iones y la forma en que llenan la celda unitaria. Observe que las partículas en las esquinas, aristas y caras son compartidas por otras celdas unitarias.

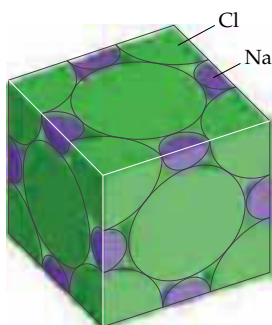
La relación catión-anión total de una celda unitaria debe ser igual a la de todo el cristal; por tanto, dentro de la celda unitaria de  $\text{NaCl}$  debe haber números iguales de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Asimismo, la celda unitaria del  $\text{CaCl}_2$  tendría un  $\text{Ca}^{2+}$  por cada dos  $\text{Cl}^-$ , etcétera.



▲ **Figura 11.34** Vista de espacio ocupado de las celdas unitarias cúbicas. Sólo se muestra la porción de cada átomo que pertenece a la celda unitaria.



▲ **Figura 11.35** Porción de la red cristalina del NaCl, que ilustra dos formas de definir su celda unitaria. Las esferas moradas representan iones  $\text{Na}^+$ , y las verdes, iones  $\text{Cl}^-$ . Las líneas rojas definen la celda unitaria. En (a) hay iones  $\text{Cl}^-$  en las esquinas de la celda unitaria. En (b) hay iones  $\text{Na}^+$  en las esquinas de la celda unitaria. Ambas opciones para la celda unitaria son aceptables; las dos tienen el mismo volumen, y en ambos casos los puntos idénticos están dispuestos en un acomodo cúbico centrado en las caras.



◀ **Figura 11.36** Celda unitaria de NaCl en la que se muestran los tamaños relativos de los iones  $\text{Na}^+$  (morado) y  $\text{Cl}^-$  (verde). Sólo porciones de la mayor parte de los iones quedan dentro de las fronteras de la celda unitaria sencilla.

### EJERCICIO TIPO 11.7

Determine el número neto de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en la celda unitaria de NaCl (Figura 11.36).

#### Solución

**Análisis:** Debemos sumar los diversos elementos que contribuyen para determinar el número de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en la celda unitaria.

**Estrategia:** Para hallar el número total de iones de cada tipo, debemos identificar las diversas posiciones dentro de la celda unitaria y determinar la fracción del ion que queda dentro de los límites de la celda unitaria.

**Resolución:** Hay un cuarto de ion  $\text{Na}^+$  en cada arista, un  $\text{Na}^+$  entero en el centro del cubo (remítase también a la figura 11.35), un octavo de ion  $\text{Cl}^-$  en cada esquina y medio ion  $\text{Cl}^-$  en cada cara. Así, tenemos lo siguiente:

Por tanto, la celda unitaria contiene

**Comprobación:** El resultado concuerda con la estequiometría del compuesto:

$$\begin{aligned} \text{Na}^+: & \left(\frac{1}{4} \text{Na}^+ \text{ por arista}\right)(12 \text{ aristas}) = 3 \text{Na}^+ \\ & (1 \text{Na}^+ \text{ por centro})(1 \text{ centro}) = 1 \text{Na}^+ \\ \text{Cl}^-: & \left(\frac{1}{8} \text{Cl}^- \text{ por esquina}\right)(8 \text{ esquinas}) = 1 \text{Cl}^- \\ & \left(\frac{1}{2} \text{Cl}^- \text{ por cara}\right)(6 \text{ caras}) = 3 \text{Cl}^- \\ & 4 \text{Na}^+ \text{ y } 4 \text{Cl}^- \\ & 1 \text{Na}^+ \text{ por cada } \text{Cl}^- \end{aligned}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El elemento hierro cristaliza en una forma llamada  $\alpha$ -hierro, que tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras. ¿Cuántos átomos de hierro hay en la celda unitaria?

**Respuesta:** dos

**EJERCICIO TIPO 11.8**

El acomodo geométrico de los iones en cristales de LiF es el mismo que en el NaCl. Una arista de una celda unitaria de LiF mide 4.02 Å. Calcule la densidad del LiF.

**Solución**

**Análisis:** Nos piden calcular la densidad de LiF a partir del tamaño de la celda unitaria.

**Estrategia:** Necesitamos determinar el número de unidades formulares de LiF que hay dentro de la celda unitaria. A partir de eso, podremos calcular la masa total dentro de la celda unitaria. Podemos calcular el volumen de la celda unitaria, así que, una vez que conozcamos su masa, podremos calcular la densidad.

**Resolución:** El acomodo de los iones en el LiF es el mismo que en el NaCl, así que una celda unitaria de LiF contendrá cuatro iones  $\text{Li}^+$  y cuatro iones  $\text{F}^-$  (EJERCICIO TIPO 11.7). La densidad es una medida de la masa por unidad de volumen. Por tanto, podemos calcular la densidad del LiF a partir de la masa contenida en una celda unitaria y el volumen de la celda unitaria. La masa contenida en una celda unitaria es

$$4(6.94 \text{ uma}) + 4(19.0 \text{ uma}) = 103.8 \text{ uma}$$

El volumen de un cubo con aristas de longitud  $a$  es  $a^3$ , así que el volumen de la celda unitaria es de  $(4.02 \text{ Å})^3$ . Ahora podemos calcular la densidad, realizando la conversión a las unidades comunes de  $\text{g}/\text{cm}^3$ :

$$\text{Densidad} = \frac{(103.8 \text{ uma})}{(4.02 \text{ Å})^3} \left( \frac{1 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23} \text{ uma}} \right) \left( \frac{1 \text{ Å}}{10^{-8} \text{ cm}} \right)^3 = 2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$$

**Comprobación:** El valor coincide con el que se obtiene mediante mediciones de densidad sencillas,  $2.640 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ . Por tanto, el tamaño y el contenido de la celda unitaria son congruentes con la densidad macroscópica de la sustancia.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

La celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo de cierta forma cristalina del hierro mide  $2.8664 \text{ Å}$  por lado. Calcule la densidad de esta forma de hierro.

**Respuesta:**  $7.8753 \text{ g}/\text{cm}^3$



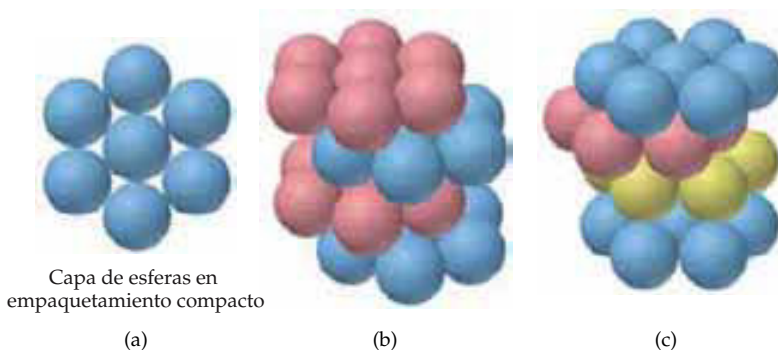
**Ejercicios con el CD-ROM**  
Acomodos de empaquetamiento más compacto  
(Closest-Packed Arrangements)

**Empaquetamiento compacto de esferas**

Las estructuras que los sólidos cristalinos adoptan son aquellas que permiten el contacto más íntimo entre las partículas, a fin de aumentar al máximo las fuerzas de atracción entre ellas. En muchos casos, las partículas que constituyen los sólidos son esféricas o casi esféricas. Tal es el caso de los átomos en los sólidos metálicos. Por tanto, resulta interesante considerar la forma en que esferas de igual tamaño se pueden empaquetar de la forma más eficiente (esto es, con el mínimo de espacio vacío).

El acomodo más eficiente de una capa de esferas de igual tamaño se muestra en la figura 11.37(a) ▼. Cada esfera está rodeada por otras 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

► **Figura 11.37** (a) Empaquetamiento compacto de una sola capa de esferas de igual tamaño. (b) En la estructura de empaquetamiento compacto hexagonal, los átomos de la tercera capa quedan directamente arriba de los de la primera capa. El orden de las capas es ABAB. (c) En la estructura de empaquetamiento compacto cúbica, los átomos de la tercera capa no están directamente arriba de los de la primera capa. En vez de ello, están un poco desfasados, y es la cuarta capa la que queda directamente arriba de la primera. Así, el orden de las capas es ABCA.



las depresiones de la segunda capa. Sin embargo, hay dos tipos de depresiones para esta tercera capa, y dan pie a diferentes estructuras, como se muestra en la figura 11.37(b) y (c).

Si las esferas de la tercera capa se colocan alineadas con las de la primera, como en la figura 11.37(b), la estructura se denomina **empaquetamiento compacto hexagonal**. La tercera capa repite la primera, la cuarta repite la segunda, y así sucesivamente para dar una secuencia de capas que denotamos con ABAB.

Por otro lado, las esferas de la tercera capa se pueden colocar de modo que no queden exactamente arriba de las esferas de la primera capa. La estructura resultante, que se muestra en la figura 11.37(c), se denomina de **empaquetamiento compacto cúbico**. En este caso es la cuarta capa la que repite la primera, y la secuencia de capas es ABCA. Aunque no puede verse en la figura 11.37(c), la celda unitaria de la estructura de empaquetamiento compacto cúbica es cúbica centrada en las caras.

En las dos estructuras de empaquetamiento compacto, cada esfera tiene 12 vecinas más cercanas equidistantes: seis en un plano, tres arriba de ese plano y tres abajo. Decimos que cada esfera tiene un **número de coordinación** de 12. El número de coordinación es el número de partículas que rodean inmediatamente a una partícula en la estructura cristalina. En ambos tipos de empaquetamiento compacto, el 74% del volumen total de la estructura está ocupado por esferas; el 26% es espacio vacío entre las esferas. En comparación, cada esfera de la estructura cúbica centrada en el cuerpo tiene un número de coordinación de 8, y sólo el 68% del espacio está ocupado. En la estructura cúbica simple, el número de coordinación es 6, y sólo el 52% del espacio está ocupado.

Si esferas de tamaño desigual están empaquetadas en una red, las partículas grandes a veces asumen uno de los acomodos de empaquetamiento compacto, y las partículas pequeñas ocupan los huecos entre las esferas grandes. Por ejemplo, en el  $\text{Li}_2\text{O}$  los iones óxido, más grandes, adoptan una estructura de empaquetamiento compacto cúbico, y los iones  $\text{Li}^+$ , más pequeños, ocupan las cavidades pequeñas que existen entre los iones óxido.

## 11.8 Enlaces en los sólidos

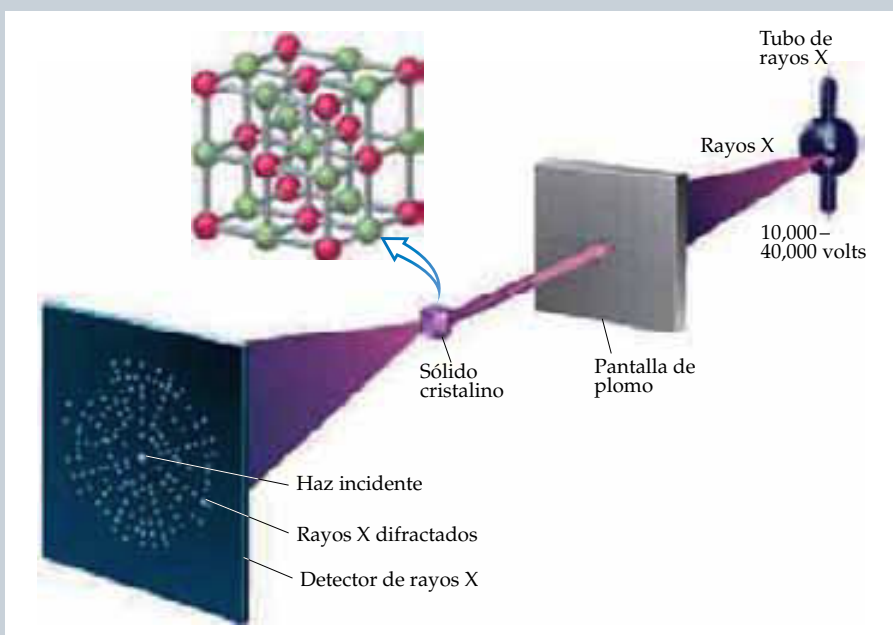
Las propiedades físicas de los sólidos cristalinos, como su punto de fusión y su dureza, dependen tanto del acomodo de las partículas como de las fuerzas de atracción entre ellas. En la tabla 11.7 ▼ se clasifican los sólidos según los tipos de fuerzas que hay entre sus partículas.

**TABLA 11.7** Tipos de sólidos cristalinos

Tipo de sólido	Forma de las partículas unitarias	Fuerzas entre las partículas	Propiedades	Ejemplos
Molecular	Átomos o moléculas	Dispersión de London, fuerzas dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno	Blandos, punto de fusión de bajo a moderadamente alto, baja conductividad térmica y eléctrica	Argón, Ar; metano, $\text{CH}_4$ ; sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ; hielo seco, $\text{CO}_2$
Red covalente	Átomos conectados en una red de enlaces covalentes	Enlaces covalentes	Muy duros, punto de fusión muy alto, comúnmente baja conductividad térmica y eléctrica	Diamante, C; cuarzo, $\text{SiO}_2$
Iónico	Iones positivos y negativos	Atracciones electrostáticas	Duros y quebradizos, alto punto de fusión, baja conductividad térmica y eléctrica	Sales típicas; por ejemplo, NaCl, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Metálico	Átomos	Enlaces metálicos	Desde blandos hasta muy duros, punto de fusión desde bajo hasta alto, excelente conductividad térmica y eléctrica, maleable y dúctiles.	Todos los elementos metálicos; por ejemplo, Cu, Fe, Al, Pt

## Una perspectiva más detallada Difracción de rayos X por cristales

► **Figura 11.38** En la cristalografía de rayos X, un haz de rayos X es difractado por un cristal. El patrón de difracción puede registrarse como puntos en los que los rayos X difractados inciden en un detector, que registra la posición e intensidad de cada mancha.

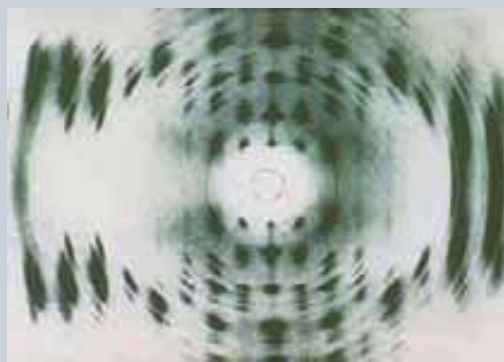


Cuando ondas de luz pasan a través de una ranura angosta, se dispersan de tal manera que la onda parece “abrirse”. Este fenómeno físico se llama *difracción*. Cuando la luz pasa a través de muchas ranuras angostas espaciadas uniformemente (una *rejilla de difracción*), las ondas dispersadas interactúan para formar una serie de bandas claras y oscuras que se conocen como patrón de difracción. La luz se difracta más eficazmente cuando su longitud de onda y la anchura de las ranuras tienen una magnitud similar.


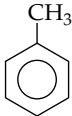
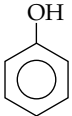
El espaciado de las capas de átomos de los cristales sólidos suele ser de 2 a 20 Å. Las longitudes de onda de los rayos X también son de ese orden. Así, un cristal puede servir como rejilla de difracción eficaz para rayos X. La difracción de rayos X es el resultado de la dispersión de los rayos X por un acomodo regular de átomos, moléculas o iones. Gran parte de lo que sabemos acerca de las estructuras cristalinas se ha obtenido gracias a estudios de difracción de rayos X por cristales, técnica que se conoce como *cristalografía de rayos X*. En la figura 11.38 ▲ se muestra la difracción de un haz de rayos X al atravesar un cristal. Antes, los rayos X difractados se detectaban con una película fotográfica. Hoy día, los cristalógrafos utilizan un *detector de matriz*, un dispositivo análogo al que usan las cámaras digitales, para capturar y medir las intensidades de los rayos difractados. El patrón de difracción de manchas en el detector de la Figura 11.38 depende del acomodo específico de los átomos en el cristal. Así, diferentes tipos de cristales producen diferentes patrones de difracción. En 1913, los científicos ingleses William y Lawrence Bragg (padre e hijo) descubrieron cómo el espaciado de las capas en los cristales da pie a distintos patrones de difracción de rayos X. Si se miden las intensidades de los rayos difractados y los ángulos con que se difractan, es posible deducir la estructura que debe haber originado el patrón. Uno de los patrones de difracción de rayos X más famosos es el de los cristales del material genético ADN (Figura 11.39 ►), que se obtuvo a principios de los años cincuenta. Trabajando con

fotografías similares a ésta, Francis Crick, Rosalind Franklin, James Watson y Maurice Wilkins dedujeron la estructura de doble hélice del ADN, uno de los descubrimientos más importantes de la biología molecular.

Hoy día la cristalografía de rayos X se utiliza ampliamente para determinar las estructuras de las moléculas en cristales. Los instrumentos empleados para medir la difracción de rayos X, llamados *difractómetros de rayos X*, ahora son controlados por computadora, lo que automatiza en alto grado la obtención de datos de difracción. El patrón de difracción de un cristal puede determinarse con gran exactitud y rapidez (a veces en cuestión de horas), aunque se miden miles de puntos de difracción. Luego se utilizan programas de computadora para analizar los datos de difracción y determinar el acomodo y la estructura de las moléculas en el cristal.



▲ **Figura 11.39** Fotografía de difracción de rayos X de una forma de DNA cristalino, tomada a principios de los años cincuenta. La forma de doble hélice de la molécula de DNA se dedujo a partir del patrón de manchas oscuras.

			
	Benceno	Tolueno	Fenol
Punto de fusión (°C)	5	-95	43
Punto de ebullición (°C)	80	111	182

◀ **Figura 11.40** Comparación de los puntos de fusión y de ebullición del benceno, el tolueno y el fenol.

### Sólidos moleculares

Los **sólidos moleculares** consisten en átomos o moléculas unidos por fuerzas intermoleculares (fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London y puentes de hidrógeno). Dado que estas fuerzas son débiles, los sólidos moleculares son blandos. Además, estos sólidos suelen tener puntos de fusión relativamente bajos (por lo regular de menos de 200°C). Casi todas las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente forman sólidos moleculares a temperaturas bajas. Como ejemplos podemos citar a Ar, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

Las propiedades de los sólidos moleculares no sólo dependen de la intensidad de las fuerzas que actúan entre las moléculas, sino también de la capacidad de las moléculas para empaquetarse de forma eficiente en tres dimensiones. Por ejemplo, el benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) es una molécula plana altamente simétrica. ∞ (Sección 8.6) El benceno tiene un punto de fusión más alto que el tolueno, un compuesto en el que uno de los átomos de hidrógeno del benceno ha sido sustituido por un grupo CH<sub>3</sub> (Figura 11.40 ▲). La menor simetría de las moléculas de tolueno evita que se empaquen de forma tan eficiente como las de benceno. En consecuencia, las fuerzas intermoleculares que dependen de un contacto íntimo no son tan eficaces, y el punto de fusión es más bajo. En contraste, el punto de ebullición del tolueno es más alto que el del benceno, lo que indica que las fuerzas de atracción intermoleculares son mayores en el tolueno líquido que en el benceno líquido. Los puntos de fusión y de ebullición del fenol, otro benceno sustituido que se muestra en la figura 11.40, son ambos más altos que los del benceno a causa de la capacidad para formar puentes de hidrógeno del grupo OH del fenol.

### Sólidos de red covalente

Los **sólidos de red covalente** consisten en átomos unidos en grandes redes o cadenas mediante enlaces covalentes. Puesto que los enlaces covalentes son mucho más fuertes que las fuerzas intermoleculares, estos sólidos son mucho más duros y tienen un punto de fusión más alto que los sólidos moleculares. El diamante y el grafito, dos alótropos del carbono son sólidos de red covalente. Otros ejemplos incluyen el cuarzo, SiO<sub>2</sub>, el carburo de silicio, SiC, y el nitruro de boro, BN.

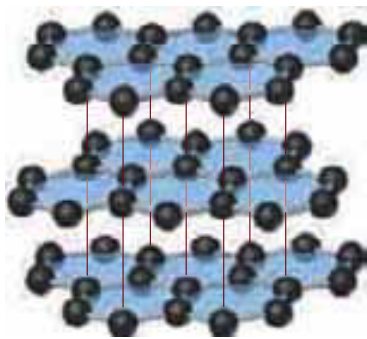
En el diamante, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos de carbono como se muestra en la figura 11.41(a) ▼. Esta matriz tridimensional interconectada de fuertes enlaces sencillos carbono-carbono contribuye a la inusitada dureza del



Ejercicios con el CD-ROM  
Diamante, grafito  
(Diamond, Graphite)



(a) Diamante



(b) Grafito

◀ **Figura 11.41** Estructuras de (a) diamante y (b) grafito. El color azul en (b) se añadió para destacar la planaridad de las capas de carbono



diamante. Los diamantes de grado industrial se emplean en las hojas de sierras para los trabajos de corte más exigentes. El diamante también tiene un elevado punto de fusión, 3550°C.

En el grafito, los átomos de carbono están dispuestos en capas de anillos hexagonales interconectados como se muestra en la Figura 11.41(b). Cada átomo de carbono está unido a otros tres de la capa. La distancia entre carbonos adyacentes en el plano, 1.42 Å, es muy cercana a la distancia C—C en el benceno, 1.395 Å. De hecho, los enlaces se parecen a los del benceno, con enlaces  $\pi$  deslocalizados que se extienden sobre las capas.  $\infty$  (Sección 9.6) Los electrones se mueven libremente por los orbitales deslocalizados, y esto hace que el grafito sea un buen conductor de la electricidad a lo largo de las capas. (Si el lector alguna vez ha desarmado una batería de linterna, sabrá que el electrodo central de la batería está hecho de grafito.) Las capas, separadas 3.41 Å, se mantienen unidas por débiles fuerzas de dispersión. Las capas se deslizan fácilmente unas sobre otras cuando se frota, lo que hace que la sustancia se sienta grasosa. El grafito se utiliza como lubricante y para fabricar la “punta” de los lápices.

### Sólidos iónicos

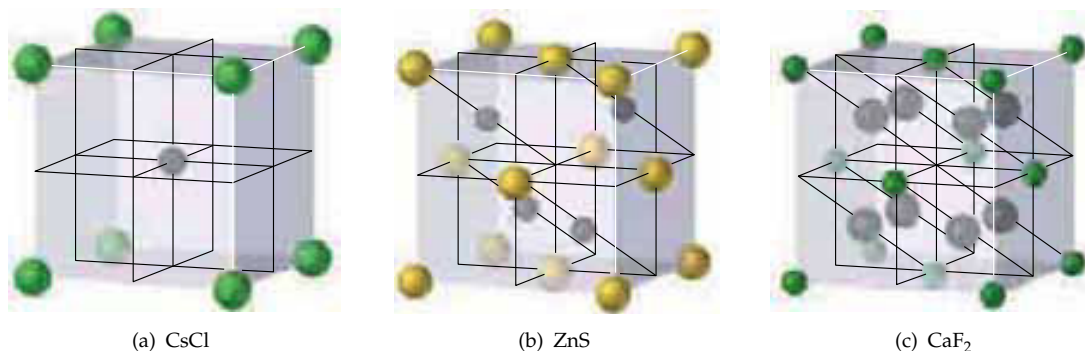
Los **sólidos iónicos** consisten en iones que se mantienen unidos por enlaces iónicos.  $\infty$  (Sección 8.2) La fuerza de un enlace iónico depende en gran medida de las cargas de los iones. Así, el NaCl, en el que los iones tienen cargas de 1+ y 1-, tiene un punto de fusión de 801°C, mientras que el MgO, en el que las cargas son 2+ y 2-, funde a 2852°C.

Las estructuras de los sólidos iónicos simples se pueden clasificar en unos cuantos tipos básicos. La estructura del NaCl es un ejemplo representativo de un tipo. Otros compuestos que poseen esta misma estructura son LiF, KCl, AgCl y CaO. En la figura 11.42  $\blacktriangledown$  se muestran otros tres tipos comunes de estructuras cristalinas.

La estructura que un sólido iónico adopta depende en gran parte de las cargas y los tamaños relativos de los iones. En la estructura del NaCl, por ejemplo, los iones  $\text{Na}^+$  tienen un número de coordinación de 6 porque cada ion  $\text{Na}^+$  está rodeado por seis iones  $\text{Cl}^-$  como vecinos inmediatos. En la estructura del CsCl [Figura 11.42(a)], en cambio, los iones  $\text{Cl}^-$  adoptan un acomodo cúbico simple en el que cada ion  $\text{Cs}^+$  está rodeado por ocho iones  $\text{Cl}^-$ . El aumento en el número de coordinación cuando el ion de metal alcalino cambia de  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cs}^+$  es una consecuencia del mayor tamaño del  $\text{Cs}^+$  en comparación con el  $\text{Na}^+$ .

En la estructura de la zincblenda, ZnS [Figura 11.42(b)], los iones  $\text{S}^{2-}$  adoptan un acomodo cúbico centrado en las caras, con los iones  $\text{Zn}^{2+}$ , más pequeños, dispuestos de modo que cada uno está rodeado tetraédricamente por cuatro iones  $\text{S}^{2-}$  (comprárese con la figura 11.33). El CuCl también adopta esta estructura.

En la estructura de la fluorita,  $\text{CaF}_2$  [Figura 11.42(c)], los iones  $\text{Ca}^{2+}$  aparecen en un acomodo cúbico centrado en las caras. Tal como lo exige la fórmula química de la sustancia, hay dos veces más iones  $\text{F}^-$  (grises) en la celda unitaria que iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Otros compuestos que tienen la estructura de la fluorita incluyen el  $\text{BaCl}_2$  y el  $\text{PbF}_2$ .



$\blacktriangle$  **Figura 11.42** Celdas unitarias de algunos tipos comunes de estructuras cristalinas que presentan los sólidos iónicos: (a) CsCl; (b) ZnS (zincblenda); (c)  $\text{CaF}_2$  (fluorita).



## Una perspectiva más detallada Buckybola

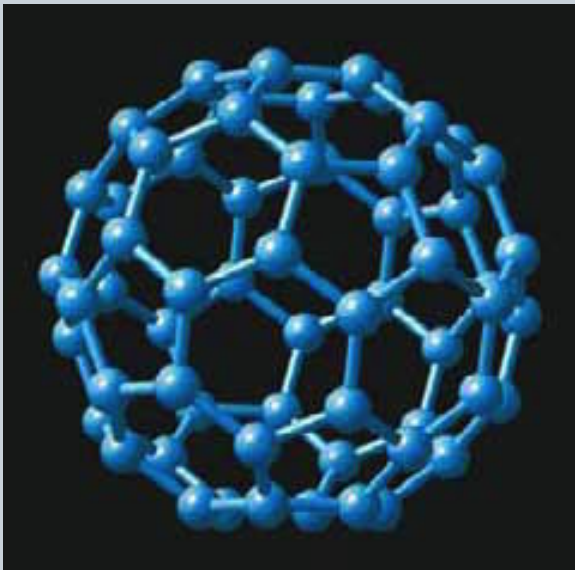
Hasta mediados de los años ochenta, se pensaba que el carbono sólido puro sólo existía en dos formas: diamante y grafito, que son sólidos de red covalente. En 1985, un grupo de investigadores dirigidos por Richard Smalley y Robert Curl de la Rice University en Houston y Harry Kroto de la University of Sussex en Inglaterra realizaron un descubrimiento sorprendente. Vaporizaron una muestra de grafito con un pulso intenso de luz láser y utilizaron una corriente de gas helio para llevar el carbono vaporizado a un espectrómetro de masas (véase el recuadro “Una perspectiva más detallada” de la Sección 2.4). El espectro de masas mostró picos que correspondían a cúmulos de átomos de carbono, con un pico muy marcado correspondiente a moléculas formadas por 60 átomos de carbono,  $C_{60}$ .

El hecho de que se formaran preferentemente cúmulos de  $C_{60}$  llevó al grupo a proponer una forma radicalmente distinta del carbono: moléculas  $C_{60}$  casi esféricas. Ellos propusieron que los átomos de carbono del  $C_{60}$  forman una “pelota” con 32 caras, de las cuales 12 son pentágonos y 20 son hexágonos (Figura 11.43 ▼), exactamente como un balón de soccer. La forma de esta molécula recuerda el domo geodésico inventado por el ingeniero y filósofo estadounidense R. Buckminster Fuller, así que el  $C_{60}$  se bautizó con el caprichoso nombre de “buckminsterfullereno”, que se abrevió a “buckybola”. Desde el descubrimiento del  $C_{60}$ , se han descubierto otras moléculas emparentadas formadas por átomos de carbono, que ahora se conocen como fullerenos.

Es posible preparar cantidades apreciables de buckybola evaporando eléctricamente grafito en una atmósfera de helio. Cerca del

14% del hollín producido consiste en  $C_{60}$  y una molécula emparentada,  $C_{70}$ , que tiene una estructura más alargada. Los gases ricos en carbono a partir de los cuales se condensan  $C_{60}$  y  $C_{70}$  también contienen otros fullerenos, en su mayor parte con más átomos de carbono, como  $C_{76}$  y  $C_{84}$ . El fullereno más pequeño posible,  $C_{20}$ , se detectó por primera vez en 2000. Esta pequeña molécula esférica es mucho más reactiva que los fullerenos mayores.

Dado que los fullerenos se componen de moléculas individuales, se disuelven en diversos disolventes orgánicos, a diferencia del diamante o el grafito (Figura 11.44 ▼). Esta solubilidad permite separar los fullerenos de los demás componentes del hollín e incluso unos de otros. También permite estudiar sus reacciones en disolución. El estudio de estas sustancias ha dado pie al descubrimiento de una química muy interesante. Por ejemplo, es posible introducir un átomo metálico en una buckybola para generar una molécula en la que un átomo de metal está rodeado totalmente por una esfera de carbono. Las moléculas de  $C_{60}$  también reaccionan con potasio para dar  $K_3C_{60}$ , que contiene un acomodo cúbico centrado en las caras de buckybolitas con iones  $K^+$  en los huecos intermedios. Este compuesto es superconductor a 18 K (Sección 12.5), lo que sugiere la posibilidad de que otros fullerenos tengan propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas interesantes. Por su descubrimiento y sus trabajos pioneros con fullerenos, los profesores Smalley, Curl y Kroto fueron galardonados con el Premio Nobel de química en 1996.



▲ **Figura 11.43** La molécula de buckminsterfullereno,  $C_{60}$ , tiene una estructura muy simétrica en la que los 60 átomos de carbono están en los vértices de un icosaedro truncado —la misma geometría que tiene un balón de fútbol soccer.



▲ **Figura 11.44** A diferencia del diamante y el grafito, las nuevas formas moleculares del carbono se pueden disolver en disolventes orgánicos. La disolución anaranjada de la izquierda es una disolución de  $C_{70}$  en *n*-hexano, que es un líquido incoloro. La disolución magenta de la derecha es una disolución de buckybola,  $C_{60}$ , en *n*-hexano.

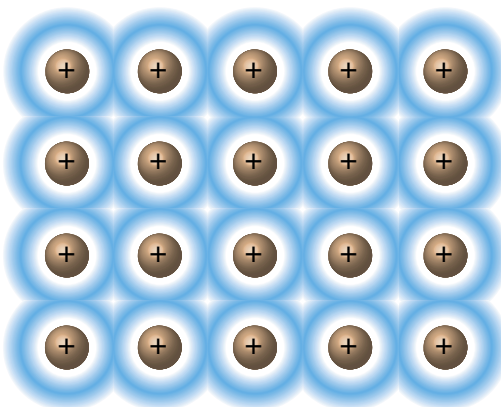
## Sólidos metálicos

Los **sólidos metálicos** consisten exclusivamente en átomos de metal. Los sólidos metálicos suelen tener estructuras de empaquetamiento compacto hexagonal, de empaquetamiento compacto cúbico (cúbica centrada en las caras) o cúbica centrada en el cuerpo. Así, cada átomo normalmente tiene 8 o 12 átomos adyacentes.

Los enlaces metálicos son demasiado fuertes para deberse a fuerzas de dispersión de London, y sin embargo no hay suficientes electrones de valencia para formar enlaces covalentes ordinarios entre los átomos. La unión se debe a electrones de valencia que están deslocalizados a lo largo de todo el sólido. De hecho, podemos visualizar el metal como una matriz de iones positivos sumergida en un mar de electrones de valencia deslocalizados, como se muestra en la figura 11.45 ▼.

Los metales varían considerablemente en cuanto a la fuerza de sus enlaces, como pone de manifiesto su amplia gama de propiedades físicas, como dureza y punto de fusión. No obstante, la fuerza de los enlaces generalmente aumenta al aumentar el número de electrones disponibles para los enlaces. Así, el sodio, que sólo tiene un electrón de valencia por átomo, funde a 97.5°C, mientras que el cromo, con seis electrones más allá del centro de gas noble, funde a 1890°C. La movilidad de los electrones explica por qué los metales son buenos conductores del calor y la electricidad. Los enlaces y las propiedades de los metales se examinarán con más detenimiento en el capítulo 23.

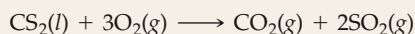
► **Figura 11.45** Corte seccional de un metal. Cada esfera representa el núcleo y los electrones internos de un átomo metálico. La "nube" colorida que los rodea representa el mar móvil de electrones que une a los átomos.



### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 11: Síntesis de conceptos

La sustancia  $\text{CS}_2$  tiene un punto de fusión de  $-110.8^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $46.3^\circ\text{C}$ . Su densidad a  $20^\circ\text{C}$  es de  $1.26\text{ g/cm}^3$ , y es altamente inflamable. (a) ¿Cómo se llama este compuesto? (b) Si quisiera consultar las propiedades de esta sustancia en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, se dirigiría a la sección de compuestos inorgánicos u orgánicos? Explique. (c) ¿Cómo clasificaría  $\text{CS}_2(\text{s})$  en cuanto a tipo de sólido cristalino? (d) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de este compuesto en aire. (Tendrá que decidir cuáles son los productos de oxidación más probables.) (e) La temperatura y presión críticas de  $\text{CS}_2$  son 552 K y 78 atm, respectivamente. Compare estos valores con los del  $\text{CO}_2$  (Tabla 11.5) y comente los posibles orígenes de las diferencias. (f) ¿Cabría esperar que la densidad de  $\text{CS}_2$  a  $40^\circ\text{C}$  sea mayor o menor que a  $20^\circ\text{C}$ ? ¿Qué explica la diferencia?

**Solución** (a) El compuesto se llama disulfuro de carbono, por analogía con los nombres de otros compuestos moleculares binarios. ∞ (Sección 2.8) (b) La sustancia aparecerá como compuesto inorgánico; no contiene enlaces carbono-carbono ni enlaces C—H, que son las características estructurales comunes de los compuestos orgánicos. (c) Dado que  $\text{CS}_2(\text{s})$  consiste en moléculas individuales de  $\text{CS}_2$ , sería un sólido molecular en el esquema de clasificación de la tabla 11.7. (d) Los productos más probables de la combustión son  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ . ∞ (Secciones 3.2 y 7.6) En ciertas condiciones, podría formarse  $\text{SO}_3$ , pero esto sería menos probable. Por tanto, tenemos la ecuación siguiente para la combustión:



(e) La temperatura y presión críticas de  $\text{CS}_2$  (552 K y 78 atm) son más altas que las dadas para  $\text{CO}_2$  en la tabla 11.5 (304 K y 73 atm). La diferencia entre las temperaturas críticas es la más notoria. El valor más alto para  $\text{CS}_2$  se debe a las mayores atracciones de dispersión de London entre las moléculas de  $\text{CS}_2$ , en comparación con las de  $\text{CO}_2$ . Esto, a su vez, se debe al mayor tamaño del átomo de azufre en comparación con el de oxígeno, lo que aumenta su polarizabilidad. (f) La densidad sería más baja a la temperatura más alta. La densidad disminuye al aumentar la temperatura porque las moléculas poseen mayor energía cinética. Sus movimientos más vigorosos hacen que las moléculas estén más espaciadas, lo que se traduce en una menor densidad.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 11.1** Las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente suelen estar formados por moléculas. En los gases, las fuerzas de atracción intermoleculares son insignificantes en comparación con las energías cinéticas de las moléculas; por ello, las moléculas están muy separadas y en movimiento caótico constante. En los líquidos, las **fuerzas intermoleculares** tienen la suficiente intensidad para mantener las moléculas muy juntas; no obstante, las moléculas pueden moverse unas respecto a otras. En los sólidos, las fuerzas de atracción entre las partículas tienen la intensidad suficiente para frenar el movimiento molecular y obligar a las partículas a ocupar sitios específicos en un acomodo tridimensional.

**Sección 11.2** Existen tres tipos de fuerzas intermoleculares entre moléculas neutras: **fuerzas dipolo-dipolo**, **fuerzas de dispersión de London** y **puentes de hidrógeno**. Las **fuerzas ion-dipolo** son importantes en las disoluciones. Las fuerzas de dispersión de London operan entre todas las moléculas. Las intensidades relativas de las fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión dependen de la polaridad, la **polarizabilidad**, el tamaño y la forma de la molécula. Las fuerzas dipolo-dipolo se vuelven más intensas al aumentar la polaridad. Las fuerzas de dispersión se hacen más intensas al aumentar el peso molecular, aunque la forma de las moléculas también es un factor importante. Se dan puentes de hidrógeno en compuestos que contienen enlaces O—H, N—H y F—H. Los puentes de hidrógeno suelen ser más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo o de dispersión.

**Sección 11.3** Cuanto más intensas son las fuerzas intermoleculares, mayor es la **viscosidad**, o resistencia al flujo, de un líquido. La tensión superficial de un líquido también aumenta al incrementarse la intensidad de las fuerzas intermoleculares. La **tensión superficial** es una medida de la tendencia de un líquido a mantener un área superficial mínima. La adhesión de un líquido a las paredes de un tubo angosto y la cohesión del líquido explican la **acción capilar** y la formación de un menisco en la superficie de un líquido.

**Sección 11.4** Una sustancia puede existir en más de un estado de la materia, o fase. Los **cambios de fase** son transformaciones de una fase a otra. Los cambios de sólido a líquido (fusión), sólido a gas (sublimación) y líquido a gas (vaporización) son procesos endotérmicos. Por ello, el **calor de fusión**,

el calor de sublimación y el **calor de vaporización** son cantidades positivas. Los procesos inversos son exotérmicos. Un gas no puede licuarse aplicando presión si la temperatura está por encima de su **temperatura crítica**. La presión requerida para licuar un gas a su temperatura crítica se denomina **presión crítica**.

**Sección 11.5** La **presión de vapor** de un líquido mide la tendencia del líquido a evaporarse. La presión de vapor es la presión parcial del vapor cuando está en **equilibrio dinámico** con el líquido. En el equilibrio, la tasa de transferencia de moléculas del líquido al vapor es igual a la tasa de transferencia del vapor al líquido. Cuando mayor es la presión de vapor de un líquido, más fácilmente se evapora y más **volátil** es. La presión de vapor aumenta de forma no lineal con la temperatura. Hay ebullición cuando la presión de vapor es igual a la presión externa. El **punto normal de ebullición** es la temperatura en la que la presión de vapor es igual a 1 atm.

**Sección 11.6** Los equilibrios entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia en función de la temperatura y la presión se visualizan en un **diagrama de fases**. Los equilibrios entre dos fases se indican con una línea. La línea que pasa por el punto de fusión por lo regular se inclina un poco hacia la derecha al aumentar la presión porque el sólido suele ser más denso que el líquido. El punto de fusión a 1 atm es el **punto normal de fusión**. El punto del diagrama en el que las tres fases coexisten en equilibrio se denomina **punto triple**.

**Sección 11.7** En un **sólido cristalino**, las partículas están dispuestas en un patrón regular repetitivo. En un **sólido amorfo** las partículas no muestran tal orden. Las características estructurales básicas de un sólido cristalino se pueden representar con su **celda unitaria**, la parte más pequeña del cristal que puede, por desplazamiento simple, reproducir la estructura tridimensional. Las estructuras tridimensionales de los cristales también pueden representarse con su **red cristalina**. Los puntos de una red cristalina representan posiciones de la estructura en la que hay entornos idénticos. Las celdas unitarias más sencillas son cúbicas. Hay tres clases de celdas unitarias cúbicas: **cúbica primitiva**, **cúbica centrada en el cuerpo** y **cúbica centrada en las caras**.

Muchos sólidos tienen una estructura de empaquetamiento compacto en la que partículas esféricas se acomodan tratando de dejar la mínima cantidad de espacio vacío. Hay dos formas estrechamente emparentadas de empaquetamiento

to compacto, el **empaquetamiento compacto cúbico** y el **empaquetamiento compacto hexagonal**. En ambas, cada esfera tiene un **número de coordinación** de 12.

**Sección 11.8** Las propiedades de los sólidos dependen tanto del acomodo de las partículas como de las fuerzas de atracción entre ellas. Los **sólidos moleculares**, que consisten en átomos o moléculas que se mantienen unidas por fuerzas in-

termoleculares, son blandos y tienen bajo punto de fusión. Los **sólidos de red covalente**, que consisten en átomos unidos por enlaces covalentes que se extienden por todo el sólido, son duros y tienen un punto de fusión alto. Los **sólidos iónicos** son duros y quebradizos y tienen un punto de fusión elevado. Los **sólidos metálicos**, que consisten en cationes metálicos unidos por un “mar” de electrones, exhiben una amplia gama de propiedades.

## Ejercicios

### Teoría cinética-molecular

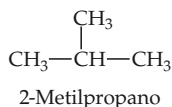
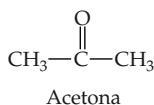
- 11.1** Enumere los tres estados de la materia en orden de (a) desorden molecular creciente y (b) atracciones intermoleculares crecientes.
- 11.2** Mencione algunas propiedades de los líquidos y los sólidos que reflejen la diferencia en el grado de orden de los dos estados.
- 11.3** Para una sustancia dada, las densidades de las fases líquida y sólida suelen ser muy similares y muy diferentes de la densidad del gas. Explique.
- 11.4** El ácido benzoico,  $C_6H_5COOH$ , funde a  $122^\circ C$ . La densidad en el estado líquido a  $130^\circ C$  es de  $1.08 \text{ g/cm}^3$ . La

densidad del ácido benzoico sólido a  $15^\circ C$  es de  $1.266 \text{ g/cm}^3$ . (a) ¿En qué estado es mayor la distancia media entre las moléculas? (b) Explique la diferencia entre las densidades a las dos temperaturas en términos de la teoría cinética-molecular.

- 11.5** ¿Por qué un aumento de temperatura puede hacer que una sustancia cambie sucesivamente de sólido a líquido a gas?
- 11.6** (a) Explique por qué la compresión de un gas a temperatura constante puede licuarlo. (b) ¿Por qué llamamos *fases condensadas* a las formas líquida y sólida de una sustancia?

### Fuerzas intermoleculares

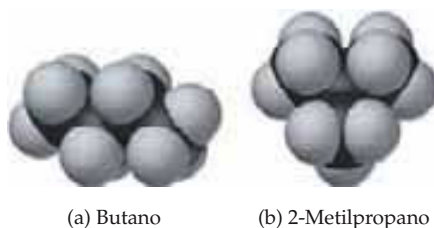
- 11.7** ¿Qué tipo de fuerza de atracción intermolecular opera entre: (a) todas las moléculas; (b) las moléculas polares; (c) el átomo de hidrógeno de un enlace polar y un átomo electronegativo cercano?
- 11.8** ¿Qué tipo(s) de fuerzas intermoleculares tienen en común (a) Xe y metanol ( $CH_3OH$ ); (b)  $CH_3OH$  y acetonitrilo ( $CH_3CN$ ); (c)  $NH_3$  y HF.
- 11.9** Describa las fuerzas intermoleculares que es preciso vencer para pasar las sustancias siguientes del estado líquido al gaseoso: (a)  $Br_2$ ; (b)  $CH_3OH$ ; (c)  $H_2S$ .
- 11.10** ¿Qué tipo de fuerza intermolecular explica las diferencias siguientes en cada caso? (a)  $CH_3OH$  ebulle a  $65^\circ C$ ,  $CH_3SH$  ebulle a  $6^\circ C$ . (b) Xe es líquido a presión atmosférica y  $120 \text{ K}$ , mientras que Ar es gaseoso. (c) Kr, con peso atómico 84, ebulle a  $120.9 \text{ K}$ , mientras que  $Cl_2$ , con peso molecular de 71, ebulle a  $238 \text{ K}$ . (d) La acetona ebulle a  $56^\circ C$ , mientras que el 2-metilpropano ebulle a  $-12^\circ C$ .



- 11.11** (a) ¿Qué significa el término *polarizabilidad*? (b) ¿Cuál de los átomos siguientes cabe esperar que sea más polarizable: O, S, Se o Te? Explique. (c) Ordene las moléculas siguientes de menor a mayor polarizabilidad:  $GeCl_4$ ,  $CH_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiH_4$ ,  $GeBr_4$ . (d) Prediga el orden de los puntos de ebullición de las sustancias de la parte (c).
- 11.12** (a) ¿Por qué aumenta la intensidad de las fuerzas de dispersión al aumentar la polarizabilidad? (b) Explique el

aumento constante en el punto de ebullición de los gases nobles al aumentar el peso atómico (Tabla 11.3). (c) ¿Qué regla práctica obedece la relación entre fuerzas de dispersión y peso molecular? (d) Comente lo correcto o incorrecto de esta afirmación: “Si todos los demás factores son iguales, las fuerzas de dispersión entre las moléculas aumentan al incrementarse el número de electrones en las moléculas.”

- 11.13** ¿Cuál miembro de cada uno de estos pares tiene mayores fuerzas de dispersión de London (a)  $H_2O$  o  $H_2S$ ; (b)  $CO_2$  o  $CO$ ; (c)  $CH_4$  o  $CCl_4$ ?
- 11.14** ¿Cuál miembro de cada uno de estos pares tiene mayores fuerzas de dispersión intermoleculares? (a)  $Br_2$  u  $O_2$ ; (b)  $CH_3CH_2SH$  o  $CH_3CH_2CH_2SH$ ; (c)  $CH_3CH_2CH_2Cl$  o  $(CH_3)_2CHCl$
- 11.15** El butano y el 2-metilpropano, cuyos modelos de espacio ocupado se muestran en seguida, son no polares y tienen la misma fórmula molecular; sin embargo, el butano tiene un punto de ebullición más alto ( $-0.5^\circ C$ , en comparación con  $-11.7^\circ C$ ). Explique.



- 11.16** El alcohol propílico ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ) y el alcohol isopropílico [ $(CH_3)_2CHOH$ ], cuyos modelos de espacio ocu-

pado se muestran en seguida, tienen puntos de ebullición de 97.2°C y 82.5°C, respectivamente. ¿Por qué el punto de ebullición del alcohol propílico es más alto, a pesar de que ambos tienen la fórmula molecular  $C_3H_8O$ ?



(a) Alcohol propílico



(b) Alcohol isopropílico

- 11.17** ¿Cuáles de las moléculas siguientes pueden formar puentes de hidrógeno con otras moléculas de la misma especie:  $CH_3F$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3Br$ ?
- 11.18** El etilenglicol ( $HOCH_2CH_2OH$ ), el principal ingrediente de los anticongelantes, tiene un punto normal de ebullición de 199°C. En cambio, el alcohol etílico ( $CH_3CH_2OH$ ) ebulle a 78°C a presión atmosférica. El éter dimetílico de etilenglicol ( $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ ) tiene un punto normal de ebullición de 83°C, mientras que el etil metil éter ( $CH_3CH_2OCH_3$ ) tiene un punto normal de ebullición de 11°C. (a) Explique por qué la sustitución de un hidrógeno

del oxígeno por  $CH_3$  generalmente abate el punto de ebullición. (b) Cite los principales factores que explican la diferencia entre los puntos de ebullición de los dos éteres.

- 11.19** Explique la diferencia entre los puntos de ebullición de los miembros de los pares de sustancias siguientes: (a)  $HF$  (20°C) y  $HCl$  (-85°C); (b)  $CHCl_3$  (61°C) y  $CHBr_3$  (150°C); (c)  $Br_2$  (59°C) e  $ICl$  (97°C).
- 11.20** Identifique los tipos de fuerzas intermoleculares que están presentes en cada una de las sustancias siguientes y escoja la sustancia de cada par que tiene el punto de ebullición más alto. (a)  $C_6H_{14}$  o  $C_8H_{18}$ ; (b)  $C_3H_8$  o  $CH_3OCH_3$ ; (c)  $HOOH$  o  $HSSH$ ; (d)  $NH_2NH_2$  o  $CH_3CH_3$ .
- 11.21** Cite tres propiedades del agua que se puedan atribuir a la existencia de puentes de hidrógeno.
- 11.22** La cita siguiente relativa al amoníaco ( $NH_3$ ) se tomó de un libro de texto de química inorgánica: "Se calcula que el 26% de los puentes de hidrógeno del  $NH_3$  se rompe durante la fusión, el 7% durante el calentamiento del punto de fusión al de ebullición, y el 67% restante durante el paso a la fase gaseosa en el punto de ebullición." Desde la perspectiva de la teoría cinética-molecular, explique (a) por qué hay una disminución en la energía de puentes de hidrógeno durante la fusión y (b) por qué la mayor parte de la pérdida de puentes de hidrógeno se da en la transición del estado líquido al estado de vapor.

### Viscosidad y tensión superficial

- 11.23** (a) ¿Cómo cambian la viscosidad y la tensión superficial de los líquidos al hacerse más intensas las fuerzas intermoleculares? (b) ¿Cómo cambian la viscosidad y la tensión superficial de los líquidos al aumentar la temperatura? Explique estas tendencias.
- 11.24** (a) ¿Qué diferencia hay entre fuerzas de adhesión y de cohesión? (b) ¿La viscosidad y la tensión superficial reflejan fuerzas de atracción adhesivas o cohesivas? (c) Explique la formación de un menisco con forma de U cuando se coloca agua en un tubo de vidrio. (d) ¿Qué relación hay entre la capacidad de las toallas de papel para absorber agua y la acción capilar?
- 11.25** Explique las observaciones siguientes: (a) La tensión superficial del  $CHBr_3$  es mayor que la del  $CHCl_3$ . (b) Al aumentar la temperatura, el aceite fluye con mayor rapidez a través de un tubo delgado. (c) Las gotas de lluvia que se acumulan en la tapa del motor de un automóvil encendido son casi esféricas.
- 11.26** La hidracina ( $NH_2NH_2$ ), el peróxido de hidrógeno ( $HOOH$ ) y el agua ( $H_2O$ ) tienen tensiones superficiales excepcionalmente altas en comparación con otras sustancias de peso molecular parecido. (a) Dibuje las estructuras de Lewis de los tres compuestos. (b) ¿Qué propiedad estructural tienen en común estas sustancias, y cómo podría explicar lo elevado de sus tensiones superficiales?

### Cambios de estado

- 11.27** Mencione todos los posibles cambios de fase que pueden darse entre diferentes estados de la materia. ¿Cuáles de ellos son exotérmicos y cuáles son endotérmicos?
- 11.28** Identifique la transición de fase en cada una de las situaciones siguientes e indique si es exotérmica o endotérmica. (a) Vapor de bromo se convierte en bromo líquido al enfriarse. (b) Cristales de yodo desaparecen de un plato de evaporación colocado en una campana de laboratorio. (c) Alcohol para fricciones desaparece gradualmente de un recipiente abierto. (d) Lava fundida de un volcán se convierte en roca sólida.
- 11.29** Explique por qué el calor de fusión de cualquier sustancia generalmente es menor que su calor de vaporización.
- 11.30** El cloruro de etilo ( $C_2H_5Cl$ ) hierve a 12°C. Si rociamos  $C_2H_5Cl$  líquido a presión sobre una superficie que está a temperatura ambiente en aire, la superficie se enfría considerablemente. (a) ¿Qué nos dice esta observación acerca del contenido de entalpía de  $C_2H_5Cl(g)$ , en comparación con el de  $C_2H_5Cl(l)$ ? (b) En términos de la teoría cinética-molecular, ¿a qué se debe esta diferencia?
- 11.31** Durante muchos años, el agua potable se ha enfriado en climas cálidos evaporándola de las superficies de bolsas de lona u ollas de barro porosa. ¿Cuántos gramos de agua se pueden enfriar de 35°C a 22°C por la evaporación de 50 g de agua? (El calor de vaporización del agua en este intervalo de temperatura es de 2.4 kJ/g. El calor específico del agua es de 4.18 J/g-K.)
- 11.32** Los compuestos como  $CCl_2F_2$  se conocen como clorofluorocarbonos CFC. Estos compuestos solían usarse ampliamente como refrigerantes pero ahora están siendo sustituidos por compuestos que supuestamente son menos dañinos para el entorno. El calor de vaporización de  $CCl_2F_2$  es de 289 J/g. ¿Qué masa de esta sustancia debe evaporarse para congelar 100 g de agua que inicialmente está a 18°C? (El calor de fusión del agua es de 334 J/g; el calor específico del agua es de 4.18 J/g-K.)

- 11.33** El etanol ( $C_2H_5OH$ ) funde a  $-114^\circ C$  y ebulle a  $78^\circ C$ . La entalpía de fusión del etanol es de  $5.02 \text{ kJ/mol}$ , y su entalpía de vaporización es de  $38.56 \text{ kJ/mol}$ . Los calores específicos del etanol sólido y líquido son  $0.97 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  y  $2.3 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ , respectivamente. ¿Cuánto calor se requiere para convertir  $75.0 \text{ g}$  de etanol a  $-120^\circ C$  a la fase de vapor a  $78^\circ C$ ?
- 11.34** El compuesto fluorocarbonado  $C_2Cl_3F_3$  tiene un punto normal de ebullición de  $47.6^\circ C$ . Los calores específicos de  $C_2Cl_3F_3(l)$  y  $C_2Cl_3F_3(g)$  son  $0.91 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  y  $0.67 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ , respectivamente. El calor de vaporización para este compuesto es de  $27.49 \text{ kJ/mol}$ . Calcule el calor requerido para convertir  $25.0 \text{ g}$  de  $C_2Cl_3F_3$ , de líquido a  $5.00^\circ C$  a gas a  $82.00^\circ C$ .
- 11.35** (a) ¿Qué importancia tiene la presión crítica de una sustancia? (b) ¿Qué sucede con la temperatura crítica de una

serie de compuestos al aumentar la fuerza de atracción entre las moléculas? (c) ¿Cuáles de las sustancias presentadas en la tabla 11.5 se pueden licuar a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^\circ C$ )?

- 11.36** Las temperaturas (K) y presiones (atm) críticas de una serie de metanos halogenados son:

Compuesto	$CCl_3F$	$CCl_2F_2$	$CClF_3$	$CF_4$
Temperatura crítica	471	385	302	227
Presión crítica	43.5	40.6	38.2	37.0

(a) ¿Qué puede decirse en general acerca de la variación de las fuerzas intermoleculares en esta serie? (b) ¿Qué tipos específicos de fuerzas intermoleculares es más probable que expliquen la mayor parte de la variación en los parámetros críticos de esta serie?

### Presión de vapor y punto de ebullición

- 11.37** Explique cómo se ve afectada la presión de vapor de un líquido por cada una de estas cosas: (a) volumen del líquido; (b) área superficial; (c) fuerzas de atracción intermoleculares; (d) temperatura.
- 11.38** Un líquido que tiene una presión de vapor de equilibrio de  $130 \text{ mm Hg}$  a  $25^\circ C$  se coloca en un recipiente de  $1 \text{ L}$  como el de la figura 11.20. ¿Qué diferencia de presión indica el manómetro y qué composición tiene el gas en el recipiente en cada una de las condiciones siguientes? (a) Se introducen  $200 \text{ mL}$  del líquido en el recipiente y se congelan en el fondo. Luego se extrae el aire del recipiente, se sella éste y se permite que el líquido se caliente hasta  $25^\circ C$ . (b) Se añaden  $200 \text{ mL}$  del líquido al recipiente a  $25^\circ C$  y presión atmosférica. Después de unos minutos, el recipiente se sella. (c) El recipiente contiene aire a  $1 \text{ atm}$  y  $25^\circ C$  y se introducen en él unos cuantos mL del líquido sin dejar que escape aire. Después de unos minutos, quedan unas cuantas gotas de líquido en el recipiente.
- 11.39** Acomode las sustancias siguientes en orden creciente de volatilidad:  $CH_4$ ,  $CBr_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_2Br_2$ . Explique su respuesta.
- 11.40**  $PCl_3$  y  $AsCl_3$  son sustancias parecidas, con geometrías y modos de enlace similares. (a) ¿Cuál de estas dos sustancias cabe esperar que sea más volátil a temperatura ambiente. (b) ¿Cuál sustancia cabe esperar que tenga el punto de ebullición más alto? (c) ¿En cuál sustancia serían mayores las energías cinéticas de las moléculas a  $40^\circ C$ , una temperatura muy por debajo del punto de ebullición de ambas sustancias? (d) ¿En cuál sustancia cabe esperar que las fuerzas intermoleculares sean más intensas?
- 11.41** (a) Dos cazuelas con agua están en diferentes quemadores de una estufa. Una cazuela está hirviendo vigorosamente, mientras que la otra lo hace suavemente. ¿Qué puede decirse acerca de la temperatura del agua en las dos cazuelas? (b) Dos recipientes con agua, uno grande y uno pequeño,

están a la misma temperatura. ¿Qué puede decirse acerca de las presiones de vapor relativas del agua en los dos recipientes?

- 11.42** Explique las observaciones siguientes: (a) El agua se evapora con mayor rapidez en un día caliente y seco que en un día caliente y húmedo. (b) Se requiere más tiempo para cocer huevos a altitudes elevadas que a altitudes más bajas.
- 11.43** (a) Utilice la curva de presión de vapor de la figura 11.22 para estimar el punto de ebullición del éter dietílico a  $400 \text{ torr}$ . (b) Utilice la tabla de presiones de vapor del apéndice B para determinar el punto de ebullición del agua cuando la presión externa es de  $25 \text{ torr}$ .
- 11.44** (a) Suponga que la presión dentro de una olla de presión alcanza  $1.2 \text{ atm}$ . Utilizando la tabla de presiones de vapor del apéndice B, estime la temperatura a la que el agua hervirá en esta olla. (b) Utilice la curva de presión de vapor de la figura 11.22 para estimar la presión externa a la que el alcohol dietílico ebulle a  $70^\circ C$ .
- 11.45** El Monte Denali en Alaska es la cumbre más alta de Estados Unidos ( $20,320 \text{ ft}$ ). (a) Si la presión barométrica en la cima de la montaña es de  $340 \text{ torr}$ , ¿a qué temperatura hervirá el agua ahí? Consulte el apéndice B. (b) Si la temperatura en la cima es de  $12^\circ C$ , ¿un recipiente de éter dietílico experimentará una presión mayor que la presión atmosférica local? (Véase la figura 11.22.)
- 11.46** Reno, Nevada, está a unos  $4500 \text{ ft}$  sobre el nivel del mar. (a) Si la presión barométrica es de  $680 \text{ mm Hg}$  en Reno, ¿a qué temperatura hervirá el agua? Consulte el apéndice B. (b) ¿Qué puede decir acerca de la energía cinética media de las moléculas de agua en el punto de ebullición en Reno, en comparación con el punto de ebullición en Chicago, donde la presión barométrica es de  $752 \text{ mm Hg}$ ? Si considera que las energías cinéticas medias son diferentes, explique cómo es que el agua puede ebullicir cuando sus moléculas tienen diferentes energías cinéticas medias.

### Diagramas de fases

- 11.47** En un diagrama de fases, ¿por qué la línea que separa las fases gaseosa y líquida termina en lugar de seguir hasta presión y temperatura infinitas?
- 11.48** (a) ¿Qué importancia tiene el punto triple de un diagrama de fases? (b) ¿Podría medirse el punto triple del agua

mediendo la temperatura en un recipiente en el que vapor de agua, agua líquida y hielo están en equilibrio bajo una atmósfera de aire? Explique.

- 11.49** Remítase a la figura 11.27(a) y describa todos los cambios de fase que ocurrirían en cada uno de los casos siguientes. (a) Vapor de agua que originalmente está a  $1.0 \times 10^{-3}$

atm y  $-0.10^{\circ}\text{C}$  se comprime lentamente a temperatura constante hasta que la presión final es de 10 atm. **(b)** Agua que originalmente está a  $100^{\circ}\text{C}$  y 0.50 atm se enfría a presión constante hasta que la temperatura es de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

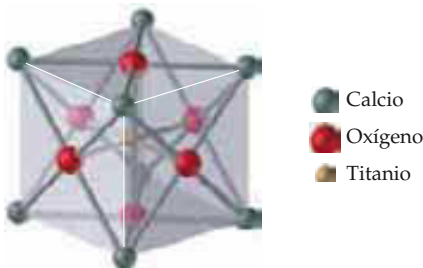
- 11.50** Remítase a la figura 11.27(b) y describa los cambios de fase (y la temperatura a la que ocurren) cuando  $\text{CO}_2$  se calienta de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$  a **(a)** una presión constante de 3 atm; **(b)** una presión constante de 6 atm.
- 11.51** Los puntos normales de fusión y de ebullición del xenón son  $-112^{\circ}\text{C}$  y  $-107^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Su punto triple está a  $-121^{\circ}\text{C}$  y 282 torr, y su punto crítico está a  $16.6^{\circ}\text{C}$  y 57.6 atm. **(a)** Dibuje el diagrama de fases del Xe, mostrando los cuatro puntos dados aquí e indicando el área

en que cada fase es estable. **(b)** ¿Qué es más denso, Xe(s) o Xe(l)? Explique. **(c)** Si Xe gaseoso se enfría bajo una presión externa de 100 torr, se condensará o se depositará? Explique.

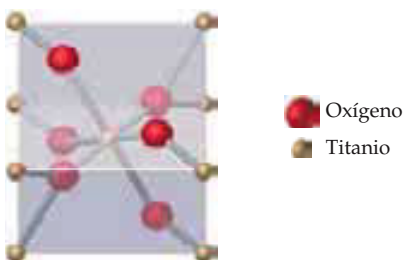
- 11.52** Los puntos normales de fusión y de ebullición del  $\text{O}_2$  son  $-218^{\circ}\text{C}$  y  $-183^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Su punto triple está a  $-219^{\circ}\text{C}$  y 1.14 torr, y su punto crítico está a  $-119^{\circ}\text{C}$  y 49.8 atm. **(a)** Dibuje el diagrama de fases del  $\text{O}_2$ , mostrando los cuatro puntos dados aquí e indicando el área en que cada fase es estable. **(b)** ¿El  $\text{O}_2(\text{s})$  flotará en  $\text{O}_2(\text{l})$ ? Explique. **(c)** Al calentarse el  $\text{O}_2$  sólido, ¿sublima o funde a una presión de 1 atm?

### Estructuras de sólidos

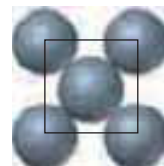
- 11.53** ¿Qué diferencia hay entre un sólido amorfo y uno cristalino? Dé un ejemplo de sólido amorfo.
- 11.54** La sílice amorfa tiene una densidad de cerca de  $2.2\text{ g/cm}^3$ , en tanto que la densidad del cuarzo cristalino es de  $2.65\text{ g/cm}^3$ . Explique esta diferencia en la densidad.
- 11.55** ¿Qué es una celda unitaria? ¿Qué propiedades tiene?
- 11.56** La perovskita, un mineral compuesto por Ca, O y Ti, tiene la celda unitaria cúbica que se muestra en la ilustración. ¿Qué fórmula química tiene este mineral?



- 11.57** Los elementos xenón y oro en estado sólido tienen ambos una estructura que consiste en matrices de empaquetamiento compacto cúbico de átomos. Sin embargo, el Xe funde a  $-112^{\circ}\text{C}$ , mientras que el oro lo hace a  $1064^{\circ}\text{C}$ . Explique la gran diferencia en los puntos de fusión.
- 11.58** El rutilo es un mineral compuesto por Ti y O. Su celda unitaria, que se muestra en el dibujo, contiene átomos de Ti en cada esquina y un átomo de Ti en el centro de la celda. Hay cuatro átomos de O en las caras opuestas de la celda, y dos están totalmente dentro de la celda. **(a)** Determine la fórmula química de este mineral. **(b)** ¿Qué tipo de enlaces mantienen unido el sólido?



- 11.59** El iridio cristaliza con una celda unitaria cúbica centrada en las caras con aristas de  $3.833\text{ \AA}$  de longitud. El átomo en el centro de la cara está en contacto con los átomos de las esquinas, como se muestra en la ilustración. **(a)** Calcule el radio atómico del iridio. **(d)** Calcule la densidad del iridio metálico.



- 11.60** El aluminio metálico cristaliza con una estructura de empaquetamiento compacto cúbico (celda cúbica centrada en las caras, figura 11.34). **(a)** ¿Cuántos átomos de aluminio hay en una celda unitaria? **(b)** Determine el número de coordinación de cada átomo de aluminio. **(c)** Suponga que los átomos de aluminio se pueden representar como esferas, como se muestra en la ilustración del Ejercicio 11.59. Si cada átomo de Al tiene un radio de  $1.43\text{ \AA}$ , calcule la longitud de un lado de la celda unitaria. **(d)** Calcule la densidad del aluminio metálico.
- 11.61** Un elemento cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La arista de la celda unitaria mide  $2.86\text{ \AA}$ , y la densidad del cristal es de  $7.92\text{ g/cm}^3$ . Calcule el peso atómico del elemento.
- 11.62** El KCl tiene la misma estructura que el NaCl. La longitud de la celda unitaria es de  $628\text{ pm}$ . La densidad del KCl es de  $1.984\text{ g/cm}^3$ , y su masa formular es de 74.55 uma. Utilizando esta información, calcule el número de Avogadro.
- 11.63** ¿Qué número de coordinación tiene cada esfera en **(a)** una matriz tridimensional de empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño; **(b)** una estructura cúbica primitiva; **(c)** una red cúbica centrada en las caras?
- 11.64** Determine el número de coordinación de **(a)**  $\text{Na}^+$  en la estructura del NaCl, figura 11.35; **(b)**  $\text{Zn}^{2+}$  en la celda unitaria del ZnS, figura 11.42(b); **(c)**  $\text{Ca}^{2+}$  en la celda unitaria de  $\text{CaF}_2$ , figura 11.42(c).
- 11.65** La claustalita es un mineral compuesto de seleniuro de plomo,  $\text{PbSe}$ . El mineral adopta una estructura tipo NaCl. La densidad del  $\text{PbSe}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  es de  $8.27\text{ g/cm}^3$ . Calcule la longitud de una arista de la celda unitaria de  $\text{PbSe}$ .



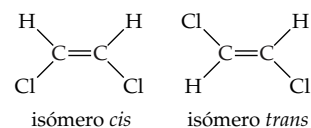
- 11.66** El mineral oldhamita (CaS) cristaliza con una estructura cristalina tipo NaCl (Figura 11.35). La longitud de una arista de la celda unitaria de CaS es de 5.689 Å. Calcule la densidad de CaS.
- 11.67** El mineral uraninita (UO<sub>2</sub>) adopta una estructura de fluorita [Figura 11.42(c)] en la que la longitud de una arista de celda unitaria es de 5.468 Å. (a) ¿Los átomos de uranio estarán representados por las esferas más grandes de la figura 11.42(c) o por los más pequeños? Explique. (b) Calcule la densidad de la uraninita.
- 11.68** Cierta forma del cinabrio (HgS) adopta la estructura de la zincblenda [Figura 11.42(b)]. La longitud de arista de la celda unitaria es de 5.852 Å. (a) Calcule la densidad de HgS en esta forma. (b) El mineral tiemmanita (HgSe) también forma una fase sólida con la estructura de la zincblenda. La longitud de arista de la celda unitaria en este mineral es de 6.085 Å. ¿Qué explica el mayor tamaño de la celda unitaria en la tiemmanita? (c) ¿Cuál de las dos sustancias tiene mayor densidad? ¿Cómo explica la diferencia de densidad?

### Enlaces en sólidos

- 11.69** ¿Qué tipos de fuerzas de atracción existen entre las partículas de (a) cristales moleculares; (b) cristales de red covalente; (c) cristales iónicos; (d) cristales metálicos?
- 11.70** Indique el tipo de cristal (molecular, metálico, de red covalente o iónico) que cada uno de los siguientes forma al solidificarse: (a) CaCO<sub>3</sub>; (b) Pt; (c) ZrO<sub>2</sub> (punto de fusión: 2677°C); (d) Kr; (e) benceno; (f) I<sub>2</sub>.
- 11.71** Hay enlaces covalentes en sólidos tanto moleculares como de red covalente. ¿Por qué difieren tanto en su dureza y punto de fusión estos dos tipos de sólidos?
- 11.72** Indique qué tipo (o tipos) de sólido cristalino se caracteriza por cada una de estos rasgos: (a) gran movilidad de electrones por todo el sólido; (b) blando, punto de fusión relativamente bajo; (c) punto de fusión alto y mal conductor de la electricidad; (d) enlaces covalentes o de red; (e) partículas cargadas en todo el sólido.
- 11.73** Una sustancia blanca funde con un poco de descomposición a 730°C. En estado sólido, la sustancia no conduce la electricidad, pero se disuelve en agua para formar una disolución conductora. ¿Qué tipo de sólido (Tabla 11.6) podría ser esta sustancia?
- 11.74** Se tiene una sustancia blanca que sublima a 3000°C; el sólido no conduce la electricidad y es insoluble en agua. ¿Qué tipo de sólido (Tabla 11.6) podría ser esta sustancia?
- 11.75** Para cada uno de los pares de sustancias siguientes, prediga cuál tiene el punto de fusión más alto e indique por qué: (a) B, BF<sub>3</sub>; (b) Na, NaCl; (c) TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>; (d) LiF, MgF<sub>2</sub>.
- 11.76** Para cada uno de los pares de sustancias siguientes, prediga cuál tiene el punto de fusión más alto e indique por qué: (a) Ar, Xe; (b) SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>; (c) KBr, Br<sub>2</sub>; (d) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

### Ejercicios adicionales

- 11.77** ¿Qué diferencias importantes hay entre las fuerzas intermoleculares y las que operan dentro de las moléculas o entre iones?
- 11.78** (a) ¿Cuáles de las sustancias siguientes pueden exhibir atracciones dipolo-dipolo entre sus moléculas: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, IF, HBr, CCl<sub>4</sub>? (b) ¿Cuáles de las sustancias siguientes exhiben puentes de hidrógeno en sus estados líquido y sólido: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, PH<sub>3</sub>, HCOOH?
- 11.79** Suponga que tiene dos líquidos moleculares incoloros, uno con punto de ebullición de -84°C y otro con punto de ebullición de 34°C, ambos a presión atmosférica. ¿Cuáles de las afirmaciones siguientes son correctas? En el caso de las incorrectas, modifique la afirmación de modo que sea correcta. (a) El líquido con mayor punto de ebullición tiene fuerzas intermoleculares totales más intensas que el otro. (b) El líquido con más bajo punto de ebullición debe consistir en moléculas no polares. (c) El líquido con menor punto de ebullición tiene más bajo peso molecular que el de mayor punto de ebullición. (d) Los dos líquidos tienen presiones de vapor idénticas en sus puntos normales de ebullición. (e) A 34°C, ambos líquidos tienen una presión de vapor de 760 mm Hg.
- 11.80** A continuación se muestran dos isómeros del compuesto plano 1,2-dicloroetileno junto con sus puntos de fusión y de ebullición:



Punto de fusión (°C)	-80.5	-49.8
Punto de ebullición (°C)	60.3	47.5

- (a) ¿Cuál de los dos isómeros tiene las fuerzas dipolo-dipolo más intensas? ¿Los datos aquí presentados apoyan esa predicción? (b) Con base en los datos aquí presentados, cuál isómero se empaqueta de forma más eficiente en la fase sólida?
- 11.81** En el diclorometano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\mu = 1.60$  D), la contribución de las fuerzas de dispersión a las atracciones intermoleculares es unas cinco veces mayor que la contribución dipolo-dipolo. ¿Cabría esperar que la importancia relativa de las dos clases de fuerzas de atracción intermoleculares sea diferente (a) en el dibromometano ( $\mu = 1.43$  D); (b) en el difluorometano ( $\mu = 1.93$  D)? Explique.
- 11.82** ¿Qué propiedades en el nivel molecular de un líquido son más importantes para determinar (a) su capacidad para fluir; (b) su tendencia a formar gotas casi esféricas en una superficie hacia la cual no exhibe fuerzas de ad-

hesión apreciables; (c) su punto de ebullición; (d) su calor de vaporización.

- 11.83** Al aumentar las fuerzas de atracción entre las moléculas, ¿cabe esperar que la magnitud de cada una de las propiedades siguientes aumente o disminuya? (a) presión de vapor; (b) calor de vaporización; (c) punto de ebullición; (d) punto de congelación; (e) viscosidad; (f) tensión superficial; (g) temperatura crítica.
- 11.84** Cuando un átomo o un grupo de átomos sustituye a uno de los átomos de H del benceno ( $C_6H_6$ ), el punto de ebullición cambia. Explique el orden de los puntos de ebullición siguientes:  $C_6H_6$  (80°C),  $C_6H_5Cl$  (132°C),  $C_6H_5Br$  (156°C),  $C_6H_5OH$  (182°C).
- 11.85** La trimetilamina [( $CH_3$ )<sub>3</sub>N] ebulle a 3°C; la propilamina ( $CH_3CH_2CH_2NH_2$ ) lo hace a 49°C. (a) ¿Qué explica la diferencia en sus puntos de fusión? (b) La propilamina se mezcla perfectamente con el agua; la trimetilamina tiene una solubilidad relativamente alta en agua. ¿Qué explica estos datos, considerando que el isobutano [( $CH_3$ )<sub>3</sub>CH] es mucho menos soluble que la trimetilamina?
- 11.86** El etilenglicol [ $CH_2(OH)CH_2(OH)$ ] es el principal componente del fluido anticongelante. Es un líquido un tanto viscoso, no muy volátil a temperatura ambiente, con un punto de ebullición de 198°C. El pentano ( $C_5H_{12}$ ), que tiene casi el mismo peso molecular, es un líquido no viscoso muy volátil a temperatura ambiente con un punto de ebullición de 36.1°C. Explique las diferencias en las propiedades físicas de las dos sustancias.
- [11.87]** Utilizando la lista siguiente de puntos normales de ebullición para una serie de hidrocarburos, estime el punto normal de ebullición del octano,  $C_8H_{18}$ . Propano ( $C_3H_8$ , -42.1°C), butano ( $C_4H_{10}$ , -0.5°C), pentano ( $C_5H_{12}$ , 36.1°C), hexano ( $C_6H_{14}$ , 68.7°C), heptano ( $C_7H_{16}$ , 98.4°C). Explique la tendencia en los puntos de ebullición.
- 11.88** Un matraz con agua está conectado a una bomba de vacío. Poco después de encenderse la bomba, el agua comienza a ebullición. Después de unos minutos, el agua comienza a congelarse. Explique a qué se deben estos procesos.
- [11.89]** Observe en la figura 11.24, que hay una válvula reductora de la presión en la línea justo antes de que el  $CO_2$  supercrítico y la cafeína entren en el separador. Utilice la figura 11.23 para explicar la función de esta válvula en el proceso global.
- [11.90]** La tabla siguiente da la presión de vapor del hexafluorobenceno ( $C_6F_6$ ) en función de la temperatura:

Temperatura (K)	Presión de vapor (torr)
280.0	32.42
300.0	92.47
320.0	225.1
330.0	334.4
340.0	482.9

(a) Graficando estos datos de forma apropiada, determine si se obedece o no la ecuación de Clausius-Clapeyron. Si es así, utilice la gráfica para determinar  $\Delta H_{vap}$  del  $C_6F_6$ . (b) Utilice estos datos para determinar el punto de ebullición del compuesto.

- [11.91]** Suponga que se mide la presión de vapor de una sustancia a dos temperaturas distintas. (a) Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 11.1, deduzca la

siguiente relación entre las presiones de vapor  $P_1$  y  $P_2$  y las temperaturas absolutas a las que se midieron,  $T_1$  y  $T_2$ :

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

(b) El punto de fusión del potasio es de 62.3°C. El potasio fundido tiene una presión de vapor de 10.00 torr a 443°C y una presión de vapor de 400.0 torr a 708°C. Utilice estos datos y la ecuación de la parte (a) para calcular el calor de vaporización del potasio líquido. (c) Utilizando la ecuación de la parte (a) y los datos de la parte (b), calcule el punto de ebullición del potasio. (d) Calcule la presión de vapor del potasio líquido a 100°C.

- 11.92** El oro cristaliza con una celda unitaria cúbica centrada en las caras cuya arista mide 4.078 Å. El átomo en el centro de la cara está en contacto con los átomos de la esquina, como se muestra en la ilustración para el ejercicio 11.59. (a) Calcule el radio aparente de un átomo de oro en esta estructura. (b) Calcule la densidad del oro metálico.
- 11.93** Considere las celdas unitarias cúbicas (Figura 11.33) que tienen un átomo ubicado en cada punto de red. Calcule el número neto de átomos en (a) una celda unitaria cúbica primitiva; (b) una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo; (c) una celda unitaria cúbica centrada en las caras.
- [11.94]** Los datos siguientes presentan las temperaturas a las que el diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) y el yoduro de metilo ( $CH_3I$ ) alcanzan ciertas presiones de vapor:

Presión de vapor (torr):	10.0	40.0	100.0	400.0
T para $CH_2Cl_2$ (°C):	-43.3	-22.3	-6.3	24.1
T para $CH_3I$ (°C):	-45.8	-24.2	-7.0	25.3

(a) ¿Cuál de las dos sustancias cabe esperar que tenga fuerzas dipolo-dipolo más intensas? ¿Cuál cabe esperar que tenga las fuerzas de dispersión de London más intensas? Con base en sus respuestas, explique por qué es difícil predecir cuál compuesto sería más volátil. (b) ¿Cuál compuesto cabe esperar que tenga el punto de ebullición más alto? Verifique su respuesta en un libro de referencia como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (c) El orden de volatilidad de estas dos sustancias cambia al aumentar la temperatura. ¿Qué cantidad debe ser diferente para las dos sustancias para que se presente tal fenómeno? (d) Justifique su respuesta a la parte (c) dibujando una gráfica apropiada.

- 11.95** En un experimento típico de cristalografía de rayos X, se generan rayos X con longitud de onda  $\lambda = 0.71$  Å bombardeando molibdeno metálico con un haz de electrones muy energético. ¿Por qué los cristales difractan estos rayos X de forma más eficaz que la luz visible?
- [11.96]** (a) La densidad del diamante [Figura 11.41(a)] es de 3.5 g/cm<sup>3</sup>, y la del grafito [Figura 11.41(b)], de 2.3 g/cm<sup>3</sup>. Con base en la estructura del buckminsterfullereno (Figura 11.43), ¿qué cabría esperar de su densidad en relación con estas otras formas del carbono? (b) Estudios de la difracción de rayos X por el buckminsterfullereno revelan que tiene una red cúbica centrada en las caras de moléculas de  $C_{60}$ . La longitud de una arista de la celda unitaria es de 14.2 Å. Calcule la densidad del buckminsterfullereno.

## Ejercicios integradores

- 11.97 (a) En el nivel molecular, ¿a qué factor se debe el aumento continuo en la viscosidad al aumentar el peso molecular en la serie de hidrocarburos de la tabla 11.4? (b) Aunque la viscosidad varía en un factor mayor que 2 en la serie del hexano al nonano, la tensión superficial a 25°C sólo aumenta alrededor del 20% en la misma serie. ¿Cómo explica esto? (c) El alcohol *n*-octílico,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene una viscosidad de 10.1 cP, mucho más alta que la del nonano, que tiene aproximadamente el mismo peso molecular. ¿A qué se debe esta diferencia? ¿Qué relación hay entre su respuesta y la diferencia en los puntos normales de ebullición de estas dos sustancias?
- 11.98 La acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , se utiliza ampliamente como disolvente industrial. (a) Dibuje la estructura de Lewis de la molécula de acetona y prediga la geometría en torno a cada átomo de carbono. (b) ¿La molécula de acetona es polar o no polar? (c) ¿Qué tipos de fuerzas de atracción intermoleculares hay entre las moléculas de acetona? (d) El 1-propanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene un peso molecular muy similar al de la acetona, pero esta última ebulle a 56.5°C, mientras que el 1-propanol lo hace a 97.2°C. Explique la diferencia.
- 11.99 La tabla que se muestra en seguida da los calores molares de vaporización de varios compuestos orgánicos. Utilice ejemplos específicos de esta lista para ilustrar la variación del calor de vaporización con (a) la masa molar; (b) la forma molecular; (c) la polaridad molecular; (d) las interacciones de puentes de hidrógeno. Explique estas comparaciones en términos de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que operan. (Podría ser útil dibujar la fórmula estructural de cada compuesto.)

Compuesto	Calor de vaporización (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	19.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	27.6
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$	31.8
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	32.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	33.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	47.3

- 11.100 El butano líquido,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , se almacena en cilindros para utilizarse como combustible. El punto normal de ebullición del butano es de  $-0.5^\circ\text{C}$ . (a) Suponga que un tanque de butano se deja al sol y alcanza una temperatura de  $46^\circ\text{C}$ . ¿Cabe esperar que la presión en el tanque sea mayor o menor que la presión atmosférica? ¿Qué tanto depende la presión dentro del tanque de la cantidad de butano líquido que contiene? (b) Suponga que se abre la válvula del tanque y se deja escapar unos cuantos litros

de butano a gran velocidad. ¿Qué esperaría que suceda con la temperatura del butano líquido que queda en el tanque? (c) ¿Cuánto calor debe agregarse para vaporizar 155 g de butano si su calor de vaporización es de 21.3 kJ/mol? ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de butano a 755 torr y  $35^\circ\text{C}$ ?

- [11.101] Utilizando información de los apéndices B y C, calcule el número mínimo de gramos de  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  que es preciso quemar para proporcionar la energía necesaria para convertir 2.50 kg de  $\text{H}_2\text{O}$  de su forma sólida a  $-14.0^\circ\text{C}$  a su forma líquida a  $60.0^\circ\text{C}$ .
- 11.102 En cierto tipo de reactor nuclear, se usa sodio metálico líquido como refrigerante circulante en un sistema cerrado, que no permite el contacto entre el sodio y aire o agua. De forma análoga al refrigerante que circula por un motor de automóvil, el sodio líquido transporta calor del centro caliente del reactor a intercambiadores de calor. (a) ¿Qué propiedades del sodio líquido tienen especial importancia en esta aplicación? (b) La viscosidad del sodio líquido varía con la temperatura así:

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Viscosidad (cP)
100	0.705
200	0.450
300	0.345
600	0.210

¿Qué fuerzas dentro del sodio líquido es más probable que contribuyan de forma importante a la viscosidad? ¿Por qué disminuye la viscosidad al aumentar la temperatura?

- 11.103 La presión de vapor de un líquido volátil se puede determinar burbujeando lentamente un volumen conocido de gas a través de él a una temperatura y presión conocidas. En un experimento, 5.00 L de  $\text{N}_2$  gaseoso se hace pasar a través de 7.2146 g de benceno líquido ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) a  $26.0^\circ\text{C}$ . El líquido que queda después del experimento pesa 5.1493 g. Suponiendo que el gas se satura con vapor de benceno y que el volumen y la temperatura totales del gas no cambian, calcule la presión de vapor del benceno en torr.
- 11.104 La humedad relativa del aire es igual al cociente de la presión parcial del agua en el aire entre la presión de vapor de equilibrio del agua a la misma temperatura. Si la humedad relativa del aire es de 45% y su temperatura es de  $23^\circ\text{C}$ , ¿cuántas moléculas de agua están presentes en una habitación que mide 14 m por 9.0 m por 8.6 m?
- [11.105] Utilice una obra de consulta como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para comparar los puntos de fusión y de ebullición de los pares de sustancias inorgánicas siguientes: (a) W y  $\text{WF}_6$ ; (b)  $\text{SO}_2$  y  $\text{SF}_4$ ; (c)  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiCl}_4$ . Explique las diferencias importantes observadas en términos de probables estructuras y enlaces.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 11.106** El vídeo **Cambios de estado (Changes of State, eCapítulo 11.4)** muestra la curva de calentamiento de una sustancia que se funde y luego se vaporiza. **(a)** Utilizando la información de la figura 11.27(b), dibuje la curva de calentamiento del dióxido de carbono a presión atmosférica, comenzando en  $-100^{\circ}\text{C}$  y terminando en  $30^{\circ}\text{C}$ . **(b)** Dibuje la misma curva de calentamiento pero a 10 atm de presión. **(c)** ¿En qué condiciones la curva de calentamiento del agua se parecería a la que dibujó en la parte (a)?
- 11.107** Utilizando la simulación **Presión de vapor en equilibrio (Equilibrium Vapor Pressure, eCapítulo 11.5)**, compare las presiones de vapor del metanol, etanol, ácido acético, agua y benceno. **(a)** ¿Qué compuesto parece tener las fuerzas intermoleculares más intensas a  $100^{\circ}\text{C}$ ? **(b)** Si un compuesto tiene una presión de vapor de equilibrio más alta que la de otro a cierta temperatura, ¿necesariamente tendrá una presión de vapor de equilibrio más alta a todas las temperaturas? Si no, dé un ejemplo de dos compuestos cuyas curvas de presión de vapor se crucen, indicando la temperatura a la que tienen aproximadamente la misma presión de vapor.
- 11.108** El etanol y el ácido acético tienen una masa molar parecida y ambos forman puentes de hidrógeno. ¿En cuál de estos dos compuestos los puentes de hidrógeno son un componente más importante de las fuerzas intermoleculares totales? Justifique su respuesta con datos de la simulación **Presión de vapor en equilibrio (Equilibrium Vapor Pressure, eCapítulo 11.5)**.
- 11.109** El agua es una sustancia con propiedades inusitadas. Con base en una comparación de la molécula de **agua (water)** y la estructura del **hielo (ice, eCapítulo 11.8)**, explique **(a)** ¿por qué el hielo es menos denso que el agua? y **(b)** ¿por qué un aumento de presión dentro de cierto intervalo de temperatura hace que el hielo se funda? **(d)** ¿Por qué no es posible convertir hielo en agua líquida aplicando presión a muy bajas temperaturas?
- 11.110** Compare la estructura del **hielo (ice, eCapítulo 11.8)** con la del **diamante (diamond, eCapítulo 11.8)**. Si gira las estructuras de cierta manera, descubrirá notables similitudes, a saber, hibridación  $sp^3$  (del oxígeno y el carbono, respectivamente) y disposición hexagonal de los átomos. Dada esta similitud, explique por qué el hielo puede fundirse aplicando presión, pero el diamante no.