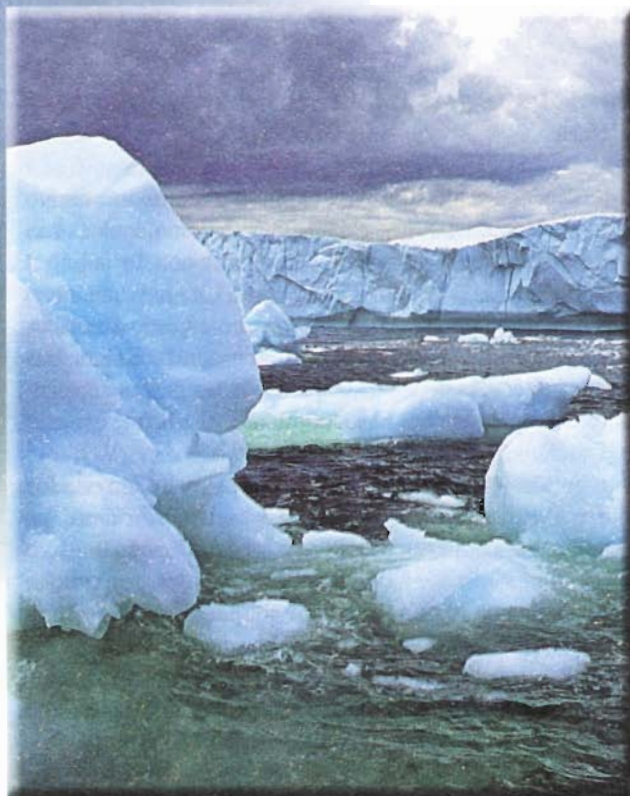


CAPÍTULO 11

Las fuerzas intermoleculares y los líquidos y sólidos



El iceberg flota debido a que el hielo es menos denso que el agua.

Introducción

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

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

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

11.1 La teoría cinética molecular de líquidos y sólidos

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

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

En un sólido, las moléculas ocupan una posición rígida y prácticamente no tienen libertad para moverse. Muchos sólidos tienen como característica un ordenamiento de largo alcance, es decir, sus moléculas están distribuidas en una configuración regular tridimensional. En un sólido hay aún menos espacio vacío que en un líquido. Por ello, los sólidos son casi incompresibles y su forma y volumen están bien definidos. Con algunas excepciones (como la del agua, que es la más importante), la densidad de la forma sólida es mayor que la de la forma líquida para una sustancia dada. En una sustancia dada suelen coexistir los dos estados. El ejemplo más común es el de un cubo de hielo (sólido) flotando en un vaso de agua (líquido). Los químicos se refieren a las fases como los distintos estados de una sustancia presentes en un sistema. Una *fase* es una *parte homogénea de un sistema, y aunque está en contacto con otras partes del mismo, está separada de esas partes por un límite bien definido*. Así, el vaso de agua con hielo contiene tanto la fase sólida como la fase líquida del agua. En este capítulo se aplicará el término “fase” a los cambios de estado de una sustancia así como a los sistemas que contengan más de una fase de una sustancia. En la tabla 11.1 se registran algunas propiedades características de las tres fases de la materia.

Tabla 11.1 Propiedades características de los gases, líquidos y sólidos

Estado de la materia	Volumen/forma	Densidad	Compresibilidad	Movimiento de moléculas
Gas	Adopta el volumen y la forma del recipiente que lo contiene	Baja	Muy compresible	Movimiento muy libre
Líquido	Tiene un volumen definido pero adopta la forma del recipiente que lo contiene	Alta	Sólo ligeramente compresible	Se deslizan entre sí libremente
Sólido	Tiene un volumen y forma definidos	Alta	Virtualmente incompresible	Vibraciones alrededor de posiciones fijas

11.2 Fuerzas intermoleculares

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

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

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

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

Fuerzas dipolo-dipolo

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



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

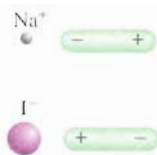


FIGURA 11.2 Dos tipos de interacción dipolo-dipolo.

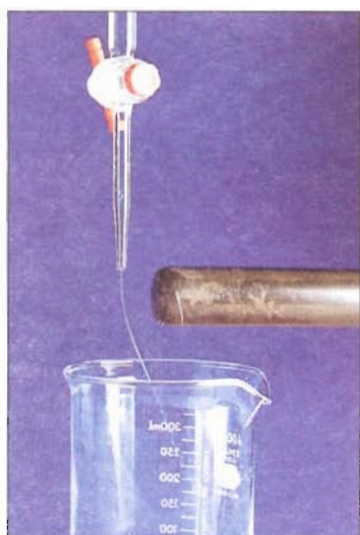


FIGURA 11.3 Deflexión de un chorro de agua por una varilla de ebonita cargada.

Fuerzas ion-dipolo

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

La hidratación (analizada en la sección 4.1) es un ejemplo de interacción ion-dipolo. En una disolución acuosa de NaCl, los iones Na^+ y Cl^- se rodean de moléculas de agua, las cuales tienen un gran momento dipolar (1.87 D). Cuando se disuelve un compuesto iónico como el NaCl, las moléculas de agua actúan como un aislante eléctrico que separa a los iones. En cambio, el tetracloruro de carbono (CCl_4), una molécula no polar, carece de la capacidad de participar en una interacción ion-dipolo. En consecuencia, el tetracloruro de carbono es un mal disolvente de compuestos iónicos, al igual que la mayoría de los líquidos no polares.

En la figura 11.3 se demuestra la atracción ion-dipolo. El agua de la bureta se deja correr y se recoge en un vaso. Si se acerca una varilla cargada negativamente (por ejemplo, una varilla de ebonita frotada en el pelo) al chorro de agua, ésta se desvía *hacia* la varilla. Lo mismo sucede cuando la varilla se reemplaza por un objeto cargado positivamente (por ejemplo, una varilla de vidrio frotada en seda). Con la varilla de ebonita, las moléculas de agua se orientan de tal forma que los extremos positivos de los dipolos quedan más cerca de la varilla, es decir, son atraídos por la carga negativa. Con la varilla de vidrio, los extremos negativos de los dipolos de agua se orientan hacia la carga positiva de la varilla. La misma desviación se observa con otros líquidos polares, pero no cuando se usan líquidos no polares, como el hexano (C_6H_{14}).

Fuerzas de dispersión

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

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

El carácter polarizable de los gases que contienen átomos o moléculas no polares (por ejemplo, He y N_2) les permite condensarse. En un átomo de helio, los electrones se mueven a cierta distancia del núcleo. En un instante cualquiera los átomos pueden tener un momento dipolar generado por las posiciones específicas de los electrones. Este momento dipolar se denomina *dipolo instantáneo* porque dura sólo una pequeña fracción de segundo. En otro instante, los electrones cambian de posición y el átomo

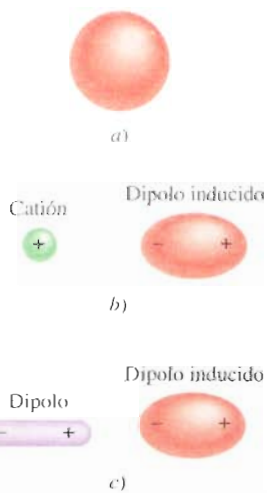


FIGURA 11.4 a) Distribución de carga esférica en un átomo de helio. b) Distorsión causada por la aproximación de un catión y c) de un dipolo.

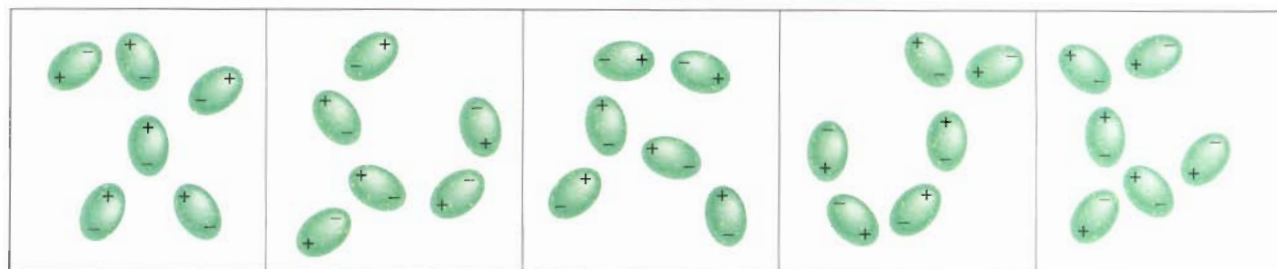


FIGURA 11.5 Interacción de dipolos inducidos. Este tipo de patrones sólo existe durante un momento; en el siguiente instante se distribuyen de otra manera. Este tipo de interacción es responsable de la condensación de los gases no polares.

tiene un nuevo dipolo instantáneo, y así sucesivamente. Sin embargo, en un tiempo promedio (el tiempo que toma medir un momento dipolar), el átomo no tiene momento dipolar porque los dipolos instantáneos se cancelan entre sí. En un conjunto de átomos de He, es posible que el dipolo instantáneo de un solo átomo induzca un dipolo en cada uno de sus átomos vecinos (figura 11.5). En el siguiente instante, un dipolo instantáneo distinto puede crear dipolos temporales en los átomos de He que lo rodean. El punto importante es que este tipo de interacción produce **fuerzas de dispersión**, es decir, **fuerzas de atracción que se generan por los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas**. A temperaturas muy bajas (y a velocidades atómicas reducidas), las fuerzas de dispersión son lo bastante fuertes para mantener unidos a los átomos de He y hacer que el gas se condense. Esto también explica la atracción entre moléculas no polares.

En 1930, Fritz London¹ ofreció una interpretación de los dipolos temporales desde el punto de vista de la mecánica cuántica. London demostró que la magnitud de esta fuerza de atracción es directamente proporcional al grado de polarización del átomo o molécula. Como se esperaría, las fuerzas de dispersión pueden ser muy débiles. Esto es válido para el helio, que tiene un punto de ebullición de sólo 4.2 K o -269°C. (Observe que el helio tiene sólo dos electrones fuertemente unidos en el orbital 1s. En consecuencia, el átomo de helio es poco polarizable.)

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

En muchos casos, las fuerzas de dispersión son comparables o aun mayores que las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas polares. Para tomar como ejemplo un caso extremo, se comparan los puntos de ebullición del CH₃F (-78.4°C) y del CCl₄ (76.5°C). Aunque el momento dipolar del CH₃F es de 1.8 D, hierve a una temperatura mucho más baja que el CCl₄, una molécula no polar. El CCl₄ hierve a mayor temperatura sólo porque contiene más electrones. Por consiguiente, las fuerzas de dispersión entre las moléculas del CCl₄ son más fuertes que la suma de las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas de CH₃F. (Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre especies de todo tipo, ya sean neutras, con carga neta, polares o no polares.)

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

En sentido estricto, las fuerzas entre dos átomos no enlazados deberían denominarse "fuerzas interatómicas". Sin embargo, para simplificar se emplea el término "fuerzas intermoleculares" para los átomos y las moléculas.

Tabla 11.2 Puntos de fusión de compuestos no polares semejantes

Compuesto	Punto de fusión (°C)
CH ₄	-182.5
CF ₄	-150.0
CCl ₄	-23.0
CBr ₄	90.0
Cl ₄	171.0

¹Fritz London (1900-1954). Físico teórico alemán que trabajó principalmente en la superconductividad del helio líquido.

Ejemplo 11.1 ¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares existen entre los siguientes pares? a) HBr y H₂S, b) Cl₂ y CBr₄, c) I₂ y NO₃ y d) NH₃ y C₆H₆.

Razonamiento y solución Para identificar las fuerzas intermoleculares, conviene clasificar a las especies participantes como 1) moléculas no polares, 2) moléculas polares y 3) iones. Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre todas las especies.

- a) Tanto el HBr como el H₂S son moléculas polares, de modo que entre ellas se establecen fuerzas dipolo-dipolo, además de las fuerzas de dispersión.
- b) Tanto el Cl₂ como el CBr₄ son moléculas no polares, de modo que entre ellas sólo existen fuerzas de dispersión.
- c) El I₂ es no polar, de modo que las fuerzas de atracción entre esta molécula y el ion NO₃ son del tipo ion-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
- d) El NH₃ es polar, y el C₆H₆ es no polar. Entre estas especies se establecen fuerzas del tipo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

Problema similar: 11.10.

Ejercicio Señale el(los) tipo(s) de fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: a) LiF, b) CH₄ y c) SO₂.

El enlace de hidrógeno

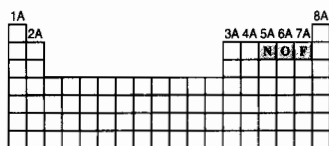
El **enlace de hidrógeno** es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N—H, O—H o F—H, y un átomo electronegativo de O, N o F. Esta interacción se escribe como



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

La energía promedio de un enlace de hidrógeno es demasiado grande para una interacción dipolo-dipolo (más de 40 kJ/mol). Por esta razón, los enlaces de hidrógeno tienen un fuerte efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos. La figura 11.6 muestra varios ejemplos de enlaces de hidrógeno.

La primera evidencia del enlace de hidrógeno se obtuvo al estudiar los puntos de ebullición de los compuestos. Los puntos de ebullición de una serie de compuestos semejantes que contienen elementos del mismo grupo periódico suelen aumentar con la masa molar. Pero, como se observa en la figura 11.7, los compuestos de hidrógeno de los elementos de los grupos 5A, 6A y 7A no siguen esta tendencia. El compuesto más ligero (NH₃, H₂O, HF) de cada una de estas series tiene el punto de ebullición *más alto*, de forma contraria a lo que se esperaría considerando la masa molar. La explicación se debe a los múltiples enlaces de hidrógeno que forman las moléculas de estos compuestos. En el HF sólido, por ejemplo, las moléculas no existen como unidades individuales; más bien forman largas cadenas en zigzag:



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

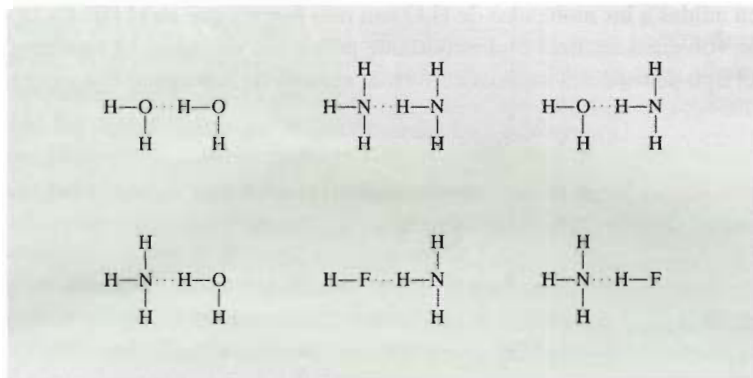
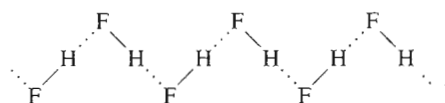


FIGURA 11.6 Enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua, amoníaco y fluoruro de hidrógeno. Las líneas sólidas representan enlaces covalentes, y las líneas punteadas los enlaces de hidrógeno.



En la fase líquida se rompen las cadenas en zigzag, pero las moléculas permanecen unidas por enlaces de hidrógeno. Es difícil separar las moléculas que están unidas por estos enlaces. En consecuencia, el HF líquido tiene un punto de ebullición excepcionalmente alto.

La fuerza de un enlace de hidrógeno está determinada por la interacción coulombica entre el par libre de electrones del átomo electronegativo y el núcleo de hidrógeno. Por ejemplo, el flúor es más electronegativo que el oxígeno, por lo que se esperaría que los enlaces de hidrógeno en el HF líquido fueran más fuertes que en el H₂O. Sin embargo, el HF tiene un punto de ebullición menor que el del agua porque cada molécula de H₂O toma parte en *cuatro* enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por tanto, las fuerzas que

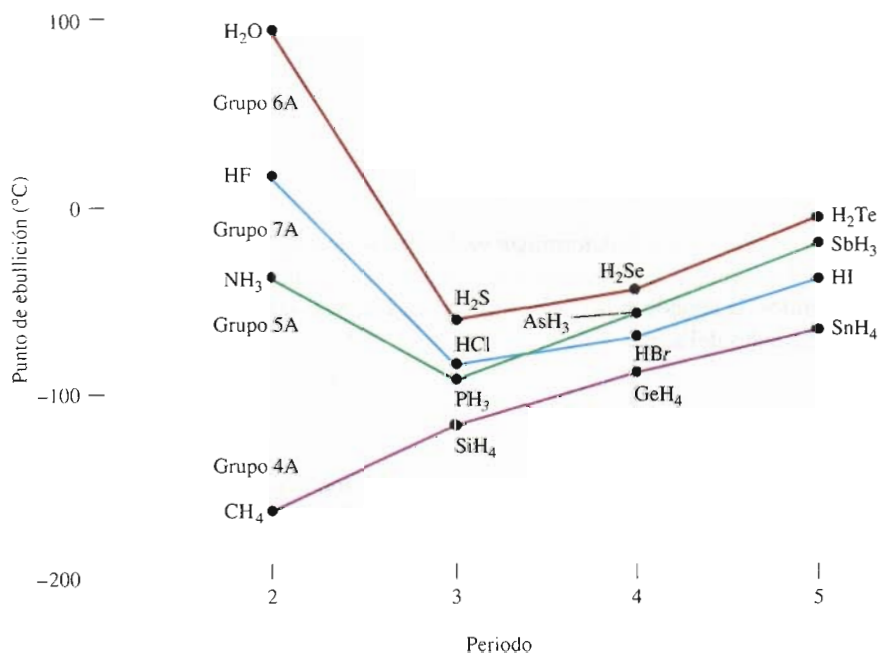
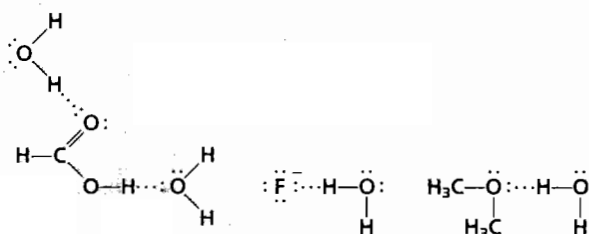


FIGURA 11.7 Puntos de ebullición de los compuestos de hidrógeno de los elementos de los grupos 4A, 5A, 6A y 7A. Aunque se esperaría que el punto de ebullición aumente con el descenso en un grupo, se observa que tres compuestos (NH₃, H₂O y HF) se comportan distinto. La anomalía se explica en función de los enlaces de hidrógeno intermoleculares.

mantienen unidas a las moléculas de H₂O son más fuertes que en el HF. En la siguiente sección se volverá a analizar esta importante propiedad del agua. El siguiente ejemplo muestra el tipo de especies capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua.

Ejemplo 11.2 ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua? CH₃OCH₃, CH₄, F⁻, HCOOH, Na⁺.

Razonamiento y solución Para formar enlaces de hidrógeno, un átomo de H debe estar ligado a un átomo de uno de los elementos electronegativos (N, O y F). Estos átomos no se encuentran en el CH₄ o en el Na⁺, por tanto, sólo las especies CH₃OCH₃, F⁻ y HCOOH pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.



Problema similar: 11.12.

Ejercicio ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar enlaces de hidrógeno entre sí? a) H₂S, b) C₆H₆, c) CH₃OH

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

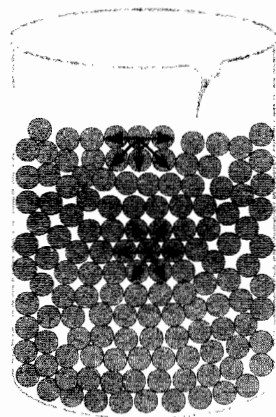


FIGURA 11.8 Acción de fuerzas intermoleculares en una molécula de la capa superficial de un líquido y en otra de la región interna del líquido.

11.3 Propiedades de los líquidos

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

Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son jaladas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. Sin embargo, las moléculas de la superficie son jaladas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie (figura 11.8). En consecuencia, estas atracciones intermoleculares tienden a jalar esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las moléculas

las polares del agua y, digamos, las moléculas no polares de la cera de un auto recién encerado, la atracción es mínima o nula, por lo que las gotas de agua adoptan la forma de una pequeña cuenta esférica porque de esta manera se minimiza el área superficial de un líquido. La superficie cerosa de una manzana húmeda también produce el mismo efecto (figura 11.9).

La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido. La **tensión superficial** es la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área (por ejemplo, por 1 cm²). Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes también poseen tensiones superficiales altas. Como consecuencia de los enlaces de hidrógeno, el agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la de la mayoría de los líquidos.

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

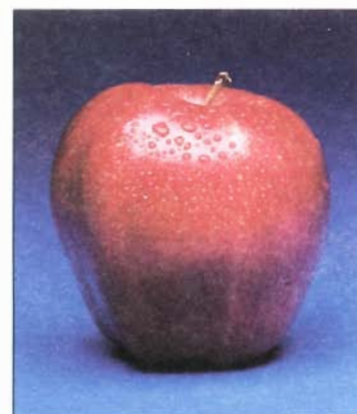
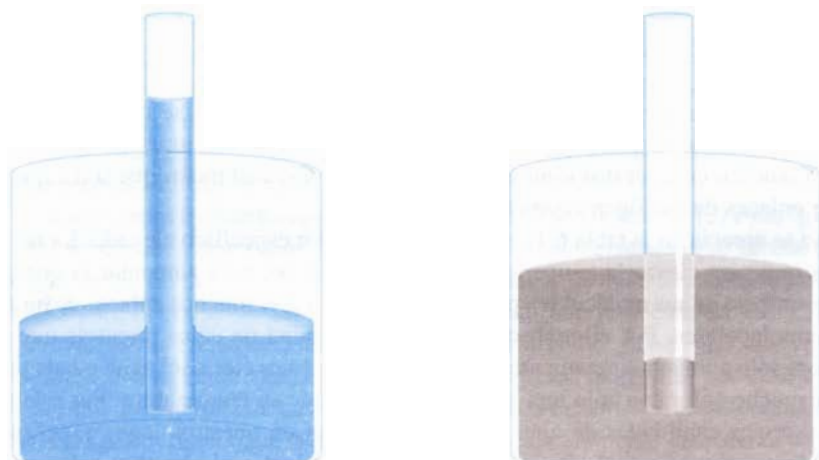


FIGURA 11.9 Aspecto de las gotas de agua sobre la superficie cerosa de una manzana

Viscosidad

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



a)

b)

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

Tabla 11.3 Viscosidad de algunos líquidos comunes a 20°C

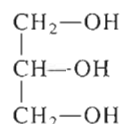
Líquido	Viscosidad (N s/m ²)*
Acetona (C ₃ H ₆ O)	3.16×10^{-4}
Benceno (C ₆ H ₆)	6.25×10^{-4}
Sangre	4×10^{-3}
Tetracloruro de carbono (CCl ₄)	9.69×10^{-4}
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	1.20×10^{-3}
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	2.33×10^{-4}
Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	1.49
Mercurio (Hg)	1.55×10^{-3}
Agua (H ₂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

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



El glicerol es un líquido claro, inodoro y con la consistencia del jarabe. Tiene múltiples usos, como en la fabricación de explosivos, tintas y lubricantes.

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



Como el agua, el glicerol también es capaz de formar enlaces de hidrógeno. Cada molécula de glicerol tiene tres grupos —OH que pueden participar en enlaces de hidrógeno con otras moléculas de glicerol. Además, debido a su forma, las moléculas tienen más tendencia a entrelazarse que a deslizarse, como lo hacen las moléculas de líquidos menos viscosos. Estas interacciones contribuyen a su elevada viscosidad.

Estructura y propiedades del agua

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

Como se aprecia en la tabla 6.1, el agua tiene un calor específico elevado. La razón de ello es que para elevar la temperatura del agua (es decir, para aumentar la energía cinética promedio de sus moléculas), primero se deben romper muchos enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por ello, absorbe una gran cantidad de calor mientras que su temperatura sólo aumenta ligeramente. Lo opuesto también es cierto: el agua puede proporcionar mucho calor con sólo una ligera disminución de su temperatura. Por esta razón, las enormes cantidades de agua que se encuentran en nuestros lagos y océanos moderan de manera eficaz el clima de las zonas circundantes al absorber calor en el verano y proporcionar calor en invierno, únicamente con pequeños cambios en la temperatura del agua.

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



FIGURA 11.11 En el vaso del lado izquierdo los cubos de hielo flotan en el agua. En el vaso del lado derecho el benceno sólido se va al fondo en el benceno líquido.

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

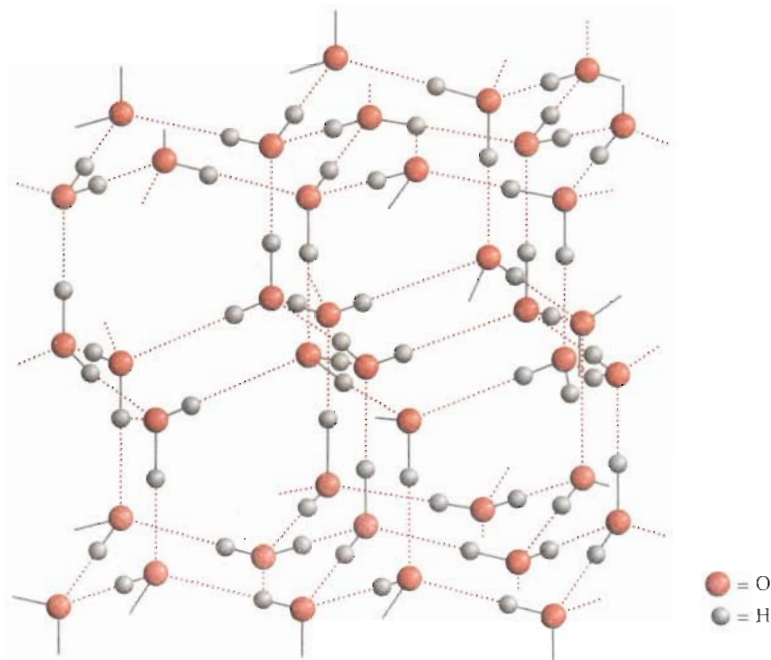
Para comprender por qué el agua es distinta, debemos examinar la estructura electrónica de la molécula de H_2O . Como se vio en el capítulo 9, en el átomo de oxígeno hay dos pares de electrones no enlazantes, o dos pares libres:



Aunque muchos compuestos pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, lo que hace diferente al H_2O de otras moléculas polares, como NH_3 y HF , es que cada átomo de oxígeno forma *dos* enlaces de hidrógeno, el mismo número de pares libres de electrones del átomo de oxígeno. Así, las moléculas de agua se enlazan en una extensa red tridimensional donde cada átomo de oxígeno forma casi un tetraedro con cuatro átomos de hidrógeno, dos unidos por enlaces covalentes y dos por enlaces de hidrógeno. Esta igualdad en el número de átomos de hidrógeno y de pares libres no es típica del NH_3 ni del HF o, para ser más preciso, de ninguna otra molécula que sea capaz de formar enlaces de hidrógeno. Por consiguiente, esas moléculas forman anillos o cadenas, pero no estructuras tridimensionales.

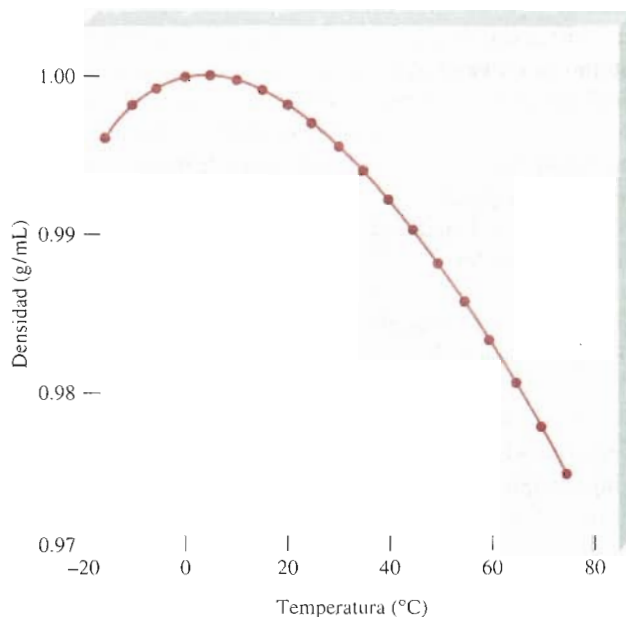
La estructura tridimensional tan ordenada del hielo (figura 11.12) evita que las moléculas se acerquen demasiado entre ellas. Sin embargo, veamos lo que sucede cuando el hielo se funde. En el punto de fusión, varias moléculas de agua tienen suficiente energía cinética para liberarse de los enlaces de hidrógeno intermoleculares. Estas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional, las cuales se rompen en pequeños conglomerados. Como resultado, hay más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en el hielo. Puesto que la densidad = masa/volumen, la densidad del agua es mayor que la del hielo. Con más calentamiento, más moléculas de agua se liberan de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, de modo que la densidad del agua tiende a aumentar con el incremento en la temperatura justo por arriba del punto de fusión. Por supuesto que, al mismo tiempo, el agua se expande al ser calentada y, por

FIGURA 11.12 Estructura tridimensional del hielo. Cada átomo de O está enlazado a cuatro átomos de H. Los enlaces covalentes se muestran con líneas continuas cortas y los enlaces de hidrógeno débiles con líneas largas punteadas entre O y H. El espacio vacío en la estructura explica la baja densidad del hielo.



consiguiente, su densidad disminuye. Estos dos procesos, el atrapamiento de moléculas de agua libres en cavidades y la expansión térmica, actúan en sentido opuesto. De 0°C a 4°C, predomina el atrapamiento y el agua se vuelve progresivamente más densa. Sin embargo, por arriba de 4°C predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye con el aumento en la temperatura (figura 11.13).

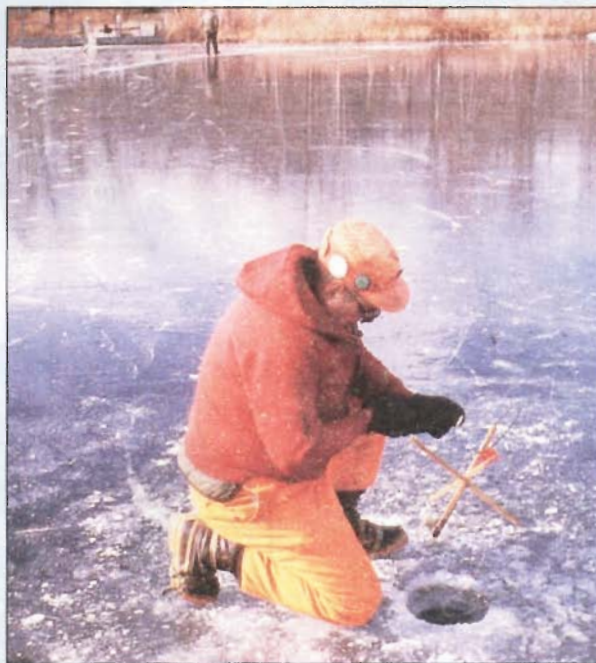
FIGURA 11.13 Gráfico de densidad en función de la temperatura para el agua líquida. La máxima densidad del agua se alcanza a 4°C. La densidad del hielo a 0°C es cercana a 0.92 g/cm³.



La química en acción

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

El hecho de que el hielo sea menos denso que el agua tiene un profundo significado ecológico. Analicemos, por ejemplo, los cambios de temperatura en el agua de un lago en un clima frío. A medida que disminuye la temperatura del agua cercana a la superficie, aumenta su densidad. El agua más fría se va hacia el fondo, mientras que el agua más tibia, y menos densa, sube a la superficie. Este movimiento normal de convección continúa hasta que la temperatura del agua alcanza unos 4°C. Cuando la temperatura baja aún más, la densidad del agua comienza a disminuir (véase la figura 11.13) y ésta ya no se va al fondo. Con mayor enfriamiento, el agua de la superficie comienza a congelarse. La capa de hielo que se forma no se hunde porque es menos densa que el agua líquida; incluso actúa como aislante térmico para el agua que queda abajo. Si el hielo fuera más pesado, se iría hasta el fondo del lago y, pasado un tiempo, el agua comenzaría a congelarse en forma ascendente. Los organismos vivos que habitan en el agua difícilmente podrían sobrevivir en el hielo. Por suerte, el agua de los lagos no se congela desde el fondo hacia la superficie. Esta propiedad tan peculiar del agua es la que permite practicar la pesca en los lagos helados.



Pesca en el hielo. La capa de hielo que cubre la superficie de un lago funciona como aislante del agua que queda abajo. La temperatura del agua se mantiene suficientemente alta para preservar la vida acuática.

11.4 Estructura cristalina

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

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

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

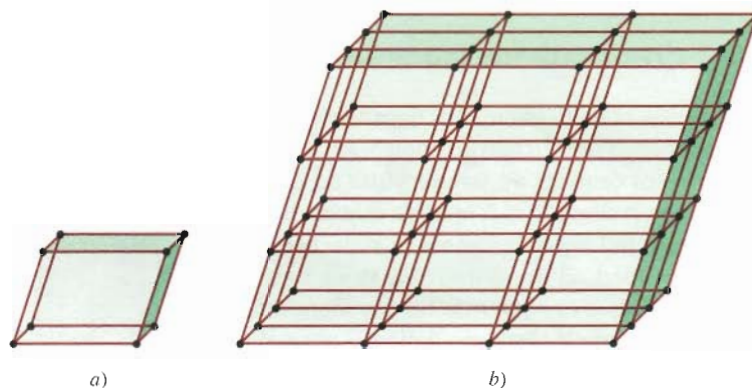
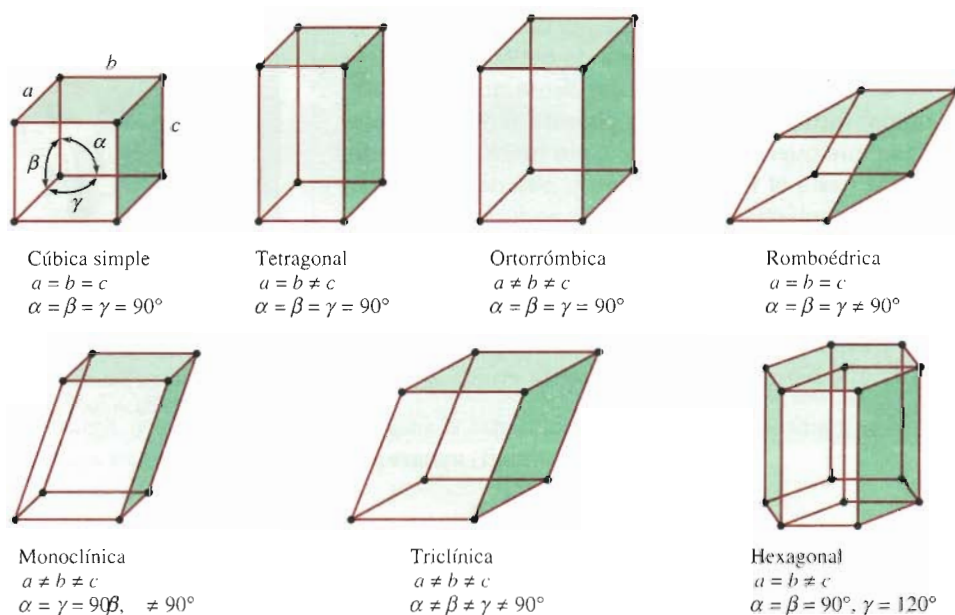


FIGURA 11.15 Los siete tipos de celdas unitarias. El ángulo α está definido por las aristas b y c ; el ángulo β , por las aristas a y c , y el ángulo γ , por las aristas a y b .



los lados y ángulos son iguales. Cualesquiera de las celdas unitarias que se repiten en el espacio tridimensional forman una estructura reticular característica de un sólido cristalino.

Empaquetamiento de esferas



Empaquetamiento de esferas

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

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

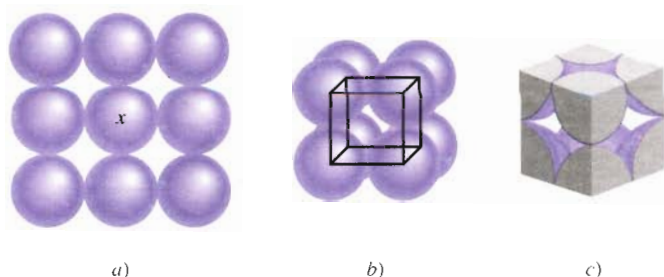


FIGURA 11.16 Distribución de esferas idénticas en una celda cúbica simple. a) Vista superior de una capa de esferas. b) Definición de una celda cúbica simple. c) Cada esfera es compartida por ocho celdas unitarias y, dado que en un cubo hay ocho esquinas, dentro de una celda unitaria cúbica simple hay el equivalente a una esfera completa.

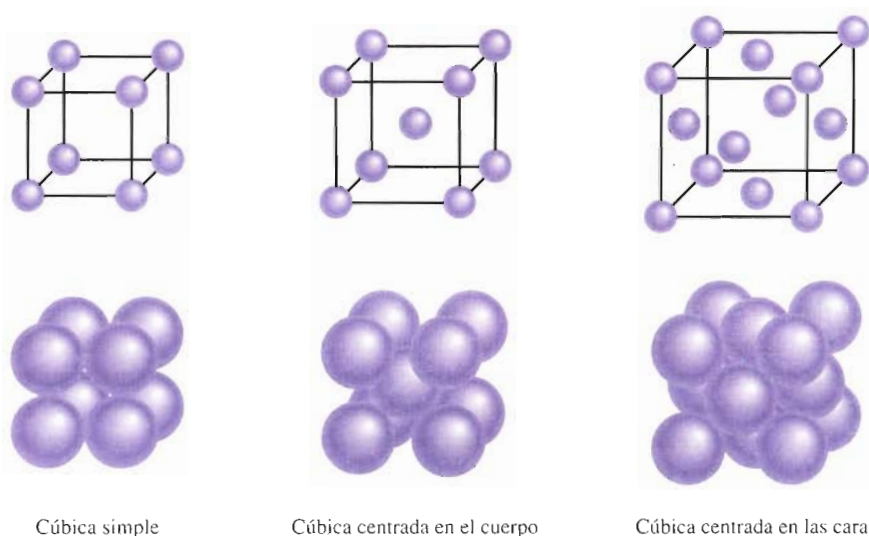


FIGURA 11.17 Tres tipos de celdas cúbicas. En realidad, las esferas representan átomos, moléculas o iones que están en contacto entre sí en estas celdas cúbicas.

capa inferior. Cada esfera acomodada así, se dice que tiene un *número de coordinación* de 6 porque tiene seis vecinos próximos. El **número de coordinación** se define como el *número de átomos (o iones) que rodean a un átomo (o ion) en una red cristalina*. Su magnitud es una medida de qué tan compactas están empacadas las esferas: cuanto mayor es el número de coordinación, más juntas están las esferas. La unidad básica que se repite en la distribución de las esferas recién descrita se denomina *celda cúbica simple (sc)* (figura 11.16b).

También existen otras celdas cúbicas: la *celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc)* y la *celda cúbica centrada en las caras (fcc)* (figura 11.17). Una distribución cúbica centrada en el cuerpo se distingue de un cubo simple en que la segunda capa de esferas se acomoda en los huecos de la primera capa, mientras que la tercera lo hace en los huecos de la segunda capa (figura 11.18). Cada esfera de esta estructura tiene un número de

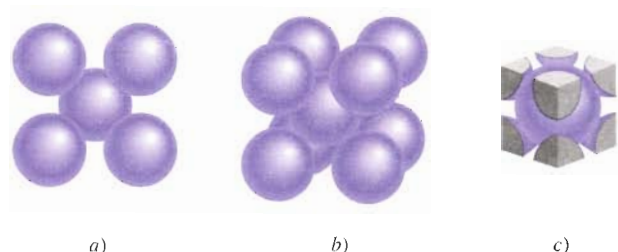
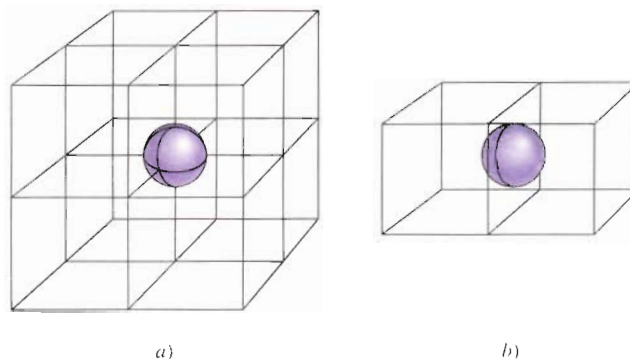


FIGURA 11.18 Distribución de esferas idénticas en un cubo centrado en el cuerpo. a) Vista superior. b) Definición de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. c) Dentro de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo hay el equivalente a dos esferas completas.

FIGURA 11.19 a) Un átomo del vértice de una celda cúbica es compartido por ocho celdas unitarias. b) Un átomo centrado en la cara de una celda cúbica es compartido por dos celdas unitarias.



coordinación de 8 (cada una está en contacto con cuatro esferas de la capa superior y cuatro de la capa inferior). En la celda cúbica centrada en las caras hay esferas en el centro de cada una de las seis caras del cubo, además de las ocho esferas de los vértices.

Dado que cada celda unitaria de un sólido cristalino colinda con otras celdas unitarias, la mayoría de los átomos de la celda se comparten con las celdas vecinas. Por ejemplo, en todos los tipos de celdas cúbicas cada átomo del vértice pertenece a ocho celdas unitarias (véase la figura 11.19a); un átomo centrado en las caras es compartido por dos celdas unitarias (véase la figura 11.19b). Puesto que cada esfera del vértice es compartida por ocho celdas unitarias y hay ocho vértices en un cubo, dentro de una celda cúbica simple habrá el equivalente a una sola esfera completa (véase la figura 11.16c). Una celda cúbica centrada en el cuerpo contiene el equivalente a dos esferas completas, una en el centro y ocho esferas compartidas en las esquinas, como se representa en la figura 11.18c). Una celda cúbica centrada en las caras contiene cuatro esferas completas: tres de los seis átomos centrados en las caras y una de las ocho esferas compartidas en los vértices.

Empaquetamiento compacto

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

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

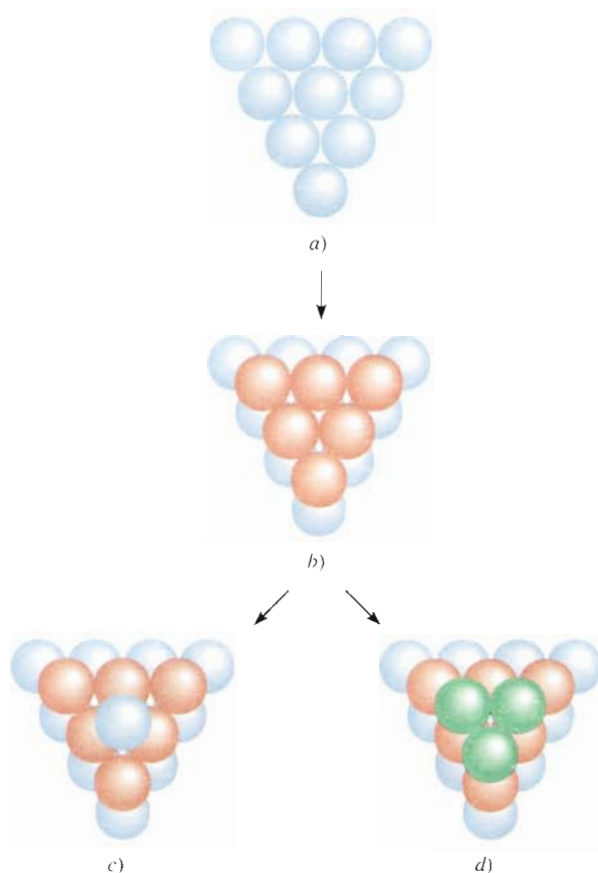


FIGURA 11.20 a) En una capa de empaquetamiento compacto cada esfera está en contacto con otras seis. b) Las esferas de la segunda capa se acomodan en los huecos que quedan entre las esferas de la primera capa. c) En la estructura hexagonal compacta cada esfera de la tercera capa está justo encima de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

ccp representan la forma más eficiente de empaquetar esferas idénticas en una celda unitaria, por lo que no es posible aumentar el número de coordinación más allá de 12.

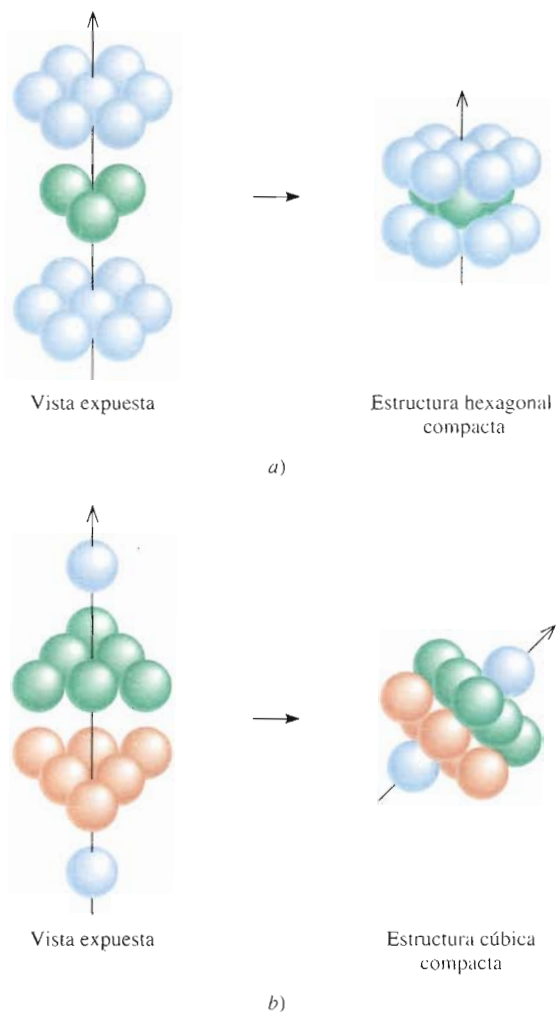
Muchos metales y gases nobles, que son monoatómicos, forman cristales con estructuras *hcp* o *ccp*. Por ejemplo, los átomos de magnesio, titanio y zinc cristalizan como una estructura *hcp*, en tanto que el aluminio, níquel y plata cristalizan en la distribución *ccp*. Todos los gases nobles sólidos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

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

Ejemplo 11.3 El oro (Au) cristaliza en una estructura cúbica compacta (un cubo centrado en las caras) y tiene una densidad de 19.3 g/cm^3 . Calcule el radio atómico del oro.

Razonamiento y solución Para resolver este problema se siguen varios pasos. Primero, se determina el volumen de una celda unitaria de la que se conoce su densidad. Una vez conocido el volumen, se calcula la longitud de la arista de la celda unitaria. Por último, con la longitud de la arista de la celda, se encuentra el radio de un átomo de Au.

FIGURA 11.21 Vistas separadas de a) una estructura hexagonal compacta y b) una estructura cúbica compacta. La flecha inclinada es para mostrar con más claridad la celda unitaria cúbica centrada en las caras.



Paso 1: Cada celda unitaria tiene ocho vértices y seis caras. De acuerdo con la figura 11.20, en cada una de estas celdas existen en total $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ átomos. La masa de una celda unitaria es

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

$$= 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/celda unitaria}$$

A partir de la definición de densidad, se calcula el volumen de la celda unitaria como sigue

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

$$= 6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \times \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \right)^3 \left(\frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-12} \text{ m}} \right)^3$$

$$= 6.79 \times 10^7 \text{ pm}^3$$

Recuerde que la densidad es una propiedad intensiva, de modo que para una misma sustancia, la densidad de 1 cm^3 y de una celda unitaria será la misma.

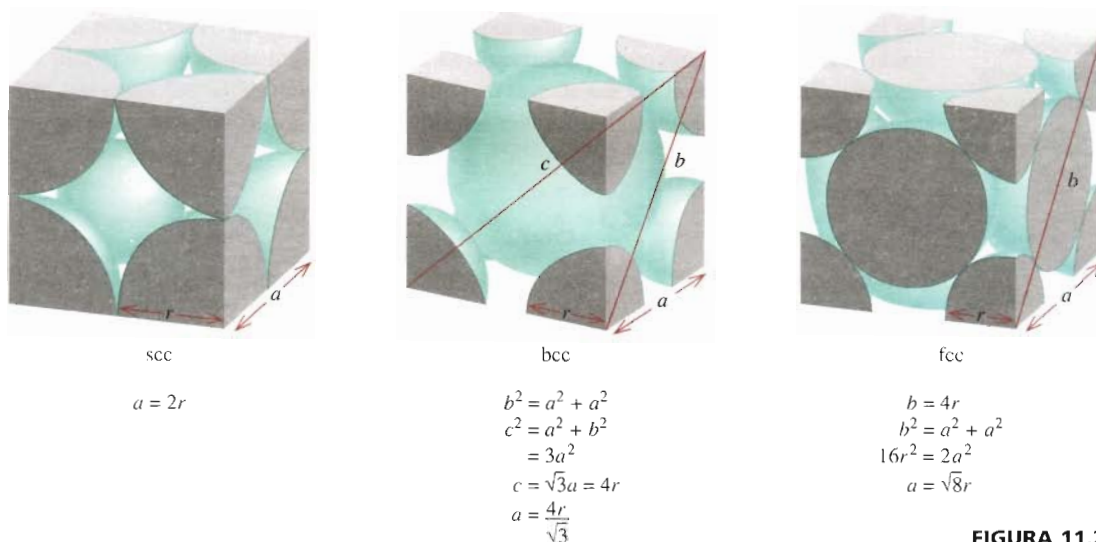


FIGURA 11.22 Relación entre la longitud de la arista (a) y el radio (r) de los átomos de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras.

Paso 2: Para calcular la longitud de la arista (a) de la celda se saca la raíz cúbica del volumen de la celda unitaria

$$a = \sqrt[3]{V}$$

$$= \sqrt[3]{6.79 \times 10^7 \text{ pm}^3}$$

$$= 408 \text{ pm}$$

Paso 3: A partir de la figura 11.22 se ve que el radio (r) de una esfera de Au está relacionado con la longitud de la arista por medio de la expresión

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

Por tanto,

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{408 \text{ pm}}{\sqrt{8}} = 144 \text{ pm}$$

Problema similar: 11.39.

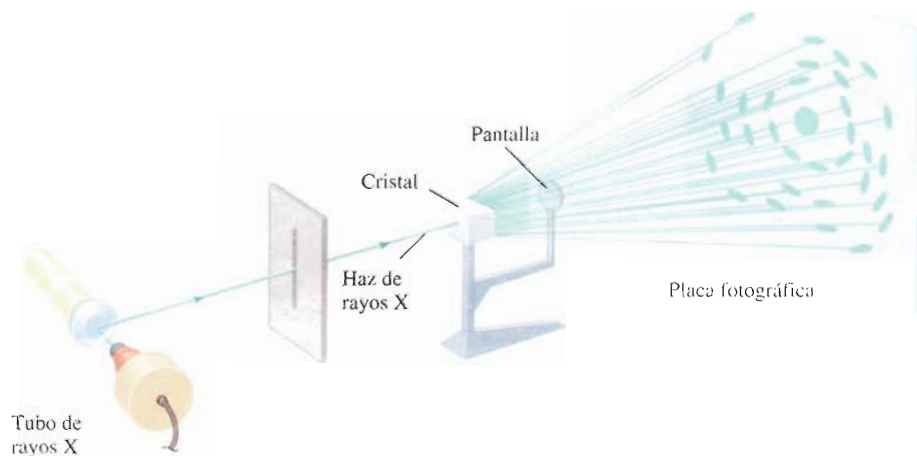
Ejercicio Cuando la plata cristaliza, forma celdas cúbicas centradas en las caras. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 408.7 pm. Calcule la densidad de la plata.

11.5 Difracción de rayos X por los cristales

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

En la sección 10.6 se analizó el fenómeno de interferencia asociado con las ondas (véase la figura 10.21). Dado que los rayos X son una forma de radiación electromagné-

FIGURA 11.23 Dispositivo para obtener un patrón de difracción de rayos X de un cristal. La pantalla evita que los rayos X no difractados dañen la placa fotográfica.

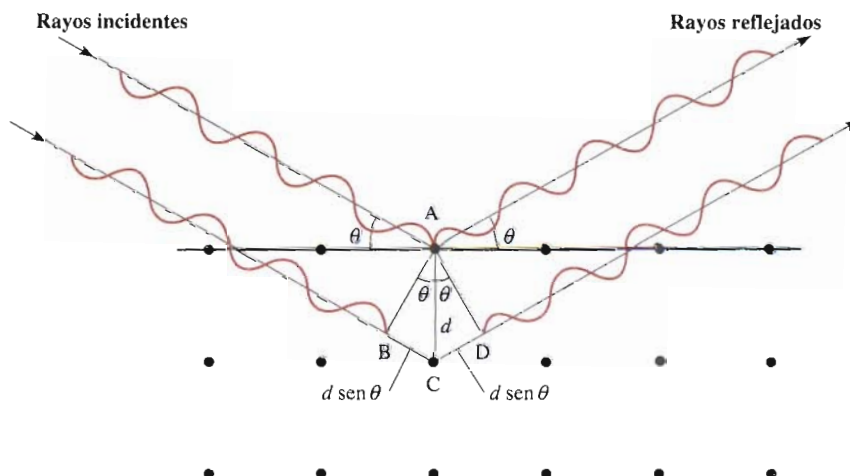


tica, y por tanto de ondas, cabe esperar que manifiesten un comportamiento ondulatorio en condiciones adecuadas. En 1912, el físico alemán Max von Laue² sugirió correctamente que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de *difraciar* los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

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

Para entender cómo se genera un patrón de difracción, analicemos la dispersión de rayos X por los átomos de dos planos paralelos (figura 11.24). Al principio, los dos rayos incidentes están *en fase*, uno respecto del otro (sus máximos y mínimos coinciden en las

FIGURA 11.24 Reflexión de rayos X por dos planos de átomos. La onda inferior viaja una distancia $2d \sin \theta$ mayor que la onda superior. Para que las dos ondas entren otra vez en fase después de la reflexión, se debe cumplir que $2d \sin \theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3, \dots$. Las manchas intensas bien definidas que se muestran en la figura 11.23, aparecen sólo cuando el cristal tiene el tamaño suficiente para contener muchos planos paralelos.



² Max Theodor Félix von Laue (1879-1960). Físico alemán. En 1914 recibió el Premio Nobel de Física por su descubrimiento de la difracción de rayos X.

mismas posiciones). La onda superior es dispersada, o reflejada, por un átomo del primer plano, mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estas dos ondas dispersadas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos X, es decir

$$BC + CD = 2d \text{ sen } \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (11.1)$$

donde θ es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal, y d es la distancia entre planos adyacentes. La ecuación (11.1) se conoce como ecuación de Bragg en honor de William H. Bragg³ y Sir William L. Bragg.⁴ Las ondas reforzadas producen una mancha oscura en una película fotográfica para cada valor de θ que satisfaga la ecuación de Bragg.

Las ondas reforzadas son ondas que interactúan de manera constructiva (véase la figura 10.22).

El ejemplo siguiente se basa en el uso de la ecuación (11.1).

Ejemplo 11.4 Un haz de rayos X de longitud de onda de 0.154 nm incide en un cristal de aluminio; los rayos se reflejan con un ángulo de 19.3°. Suponiendo que $n = 1$, calcule la distancia (en pm) que hay entre los planos de los átomos de aluminio (en pm), que es la responsable de este ángulo de reflexión. El factor de conversión se obtiene de la igualdad: 1 nm = 1 000 pm.

Razonamiento y solución Este problema es una aplicación de la ecuación (11.1). Transformando la longitud de onda en picómetros y sustituyendo el ángulo de reflexión (19.3°), la ecuación se reduce a:

$$\begin{aligned} d &= \frac{n\lambda}{2 \text{ sen } \theta} = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta} \\ &= \frac{0.154 \text{ nm} \times \frac{1\,000 \text{ pm}}{1 \text{ nm}}}{2 \text{ sen } 19.3^\circ} \\ &= 233 \text{ pm} \end{aligned}$$

Problemas similares: 11.47, 11.48.

Ejercicio Un cristal difracta los rayos X de longitud igual a 0.154 nm con un ángulo de 14.17°. Suponiendo que $n = 1$, calcule la distancia (en pm) entre las capas del cristal.

La técnica de difracción de rayos X es el método más exacto para determinar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Dado que los rayos X son dispersados por los electrones, los químicos pueden construir un mapa de contorno de densidad electrónica a partir de los patrones de difracción empleando un procedimiento matemático complejo. Fundamentalmente, un *mapa de contorno de densidad electrónica* indica las densidades electrónicas relativas en distintas posiciones de una molécula. Las densidades son máximas cerca del centro del átomo. De esta forma, es posible determinar las posiciones de los núcleos y, por consiguiente, los parámetros geométricos de la molécula.

³ William Henry Bragg (1862-1942). Físico inglés que trabajó principalmente en la cristalografía de rayos X. Compartió con su hijo Sir William Bragg el premio Nobel de Física en 1915.

⁴ Sir William Lawrence Bragg (1890-1972). Físico inglés que formuló la ecuación fundamental para la difracción de rayos X. Compartió con su padre el premio Nobel de Física en 1915.

11.6 Tipos de cristales

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

Cristales iónicos



Estos cristales gigantes de dihidrógeno fosfato de potasio crecieron en el laboratorio. El más grande ¡pesa 701 libras!

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

La figura 11.26 representa las estructuras cristalinas de tres compuestos iónicos: CsCl, ZnS y CaF_2 . Dado que el Cs^+ es considerablemente mayor que el Na^+ , el CsCl tiene la estructura de una red cúbica simple. El ZnS tiene la estructura de la *blenda de zinc*, que se basa en una red cúbica centrada en las caras. Si los iones S^{2-} ocupan los puntos reticulares, los iones de Zn^{2+} se localizan a una cuarta parte de la distancia de cada diagonal del cuerpo. Otros compuestos iónicos que también tienen la estructura de la blenda de zinc incluyen CuCl, BeS, CdS y HgS. El CaF_2 tiene la estructura de la *fluorita*. Los iones de Ca^{2+} ocupan los puntos reticulares y cada ion F^- se rodea de cuatro iones Ca^{2+} formando un tetraedro. Los compuestos de SrF_2 , BaF_2 , BaCl_2 y PbF_2 también tienen la estructura de la fluorita.

Los siguientes ejemplos permiten ver cómo se calcula el número de iones y la densidad de una celda unitaria.

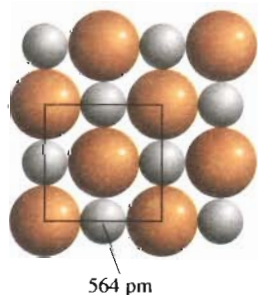


FIGURA 11.25 Relación entre el radio de los iones Na^+ y Cl^- y las dimensiones de la celda unitaria. En este caso, la longitud de la arista de la celda es igual al doble de la suma de los dos radios iónicos.

Ejemplo 11.5 ¿Cuántos iones Na^+ y Cl^- existen en cada celda unitaria de NaCl?

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

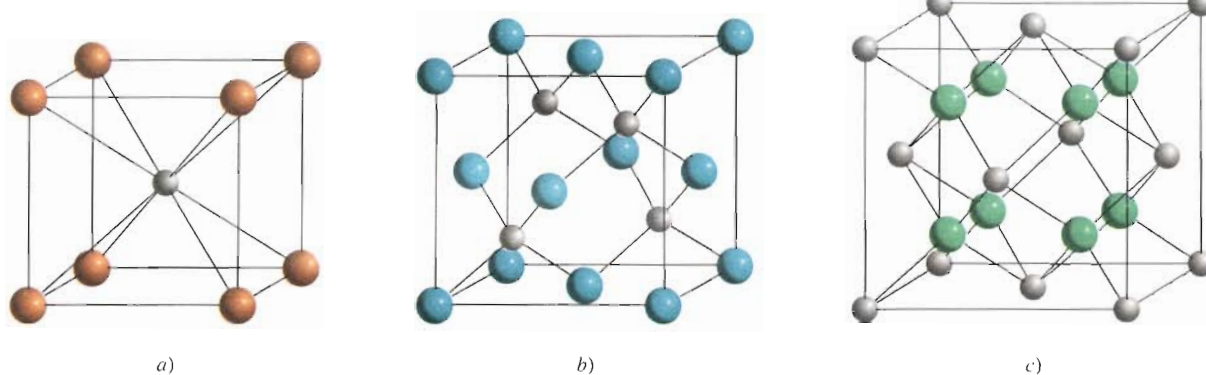


FIGURA 11.26 Estructuras cristalinas de a) CsCl, b) ZnS y c) CaF₂. En cada caso, el catión es la esfera más pequeña.

Ejercicio ¿Cuántos átomos existen en un cubo centrado en el cuerpo si todos los átomos ocupan los puntos reticulares?

Ejemplo 11.6 La longitud de la arista de la celda unitaria de NaCl es de 564 pm. ¿Cuál es la densidad del NaCl en g/cm³?

Razonamiento y solución A partir del ejemplo 11.5 se sabe que cada celda unitaria tiene cuatro iones Na⁺ y cuatro iones Cl⁻. La masa total (en uma) de una celda unitaria es, por tanto

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

El volumen de la celda unitaria es de (564 pm)³, y su densidad es

$$\begin{aligned} \text{densidad} &= \text{masa/volumen} \\ &= \frac{(233.8 \text{ uma}) \left(\frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}} \right)}{(564 \text{ pm})^3 \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{10} \text{ pm}} \right)^3} \\ &= 2.16 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

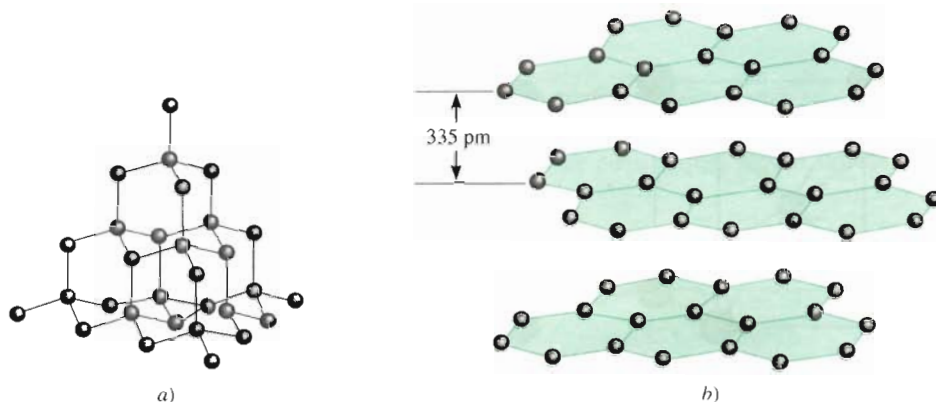
Ejercicio El cobre cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (los átomos de Cu ocupan sólo los puntos reticulares). Si la densidad del metal es de 8.96 g/cm³, ¿cuál es la longitud de la arista de la celda unitaria en pm?

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



FIGURA 11.27 Porciones de iones Na⁺ y Cl⁻ dentro de una celda unitaria cúbica centrada en las caras.

FIGURA 11.28 a) Estructura del diamante. Cada carbono se enlaza con otros cuatro átomos de carbono formando un tetraedro. b) Estructura del grafito. La distancia entre las capas sucesivas es de 335 pm.



Cuarzo.

El electrodo central para las baterías de las lámparas portátiles está hecho de grafito.

Cristales covalentes

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

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

Cristales moleculares

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

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



Azufre.

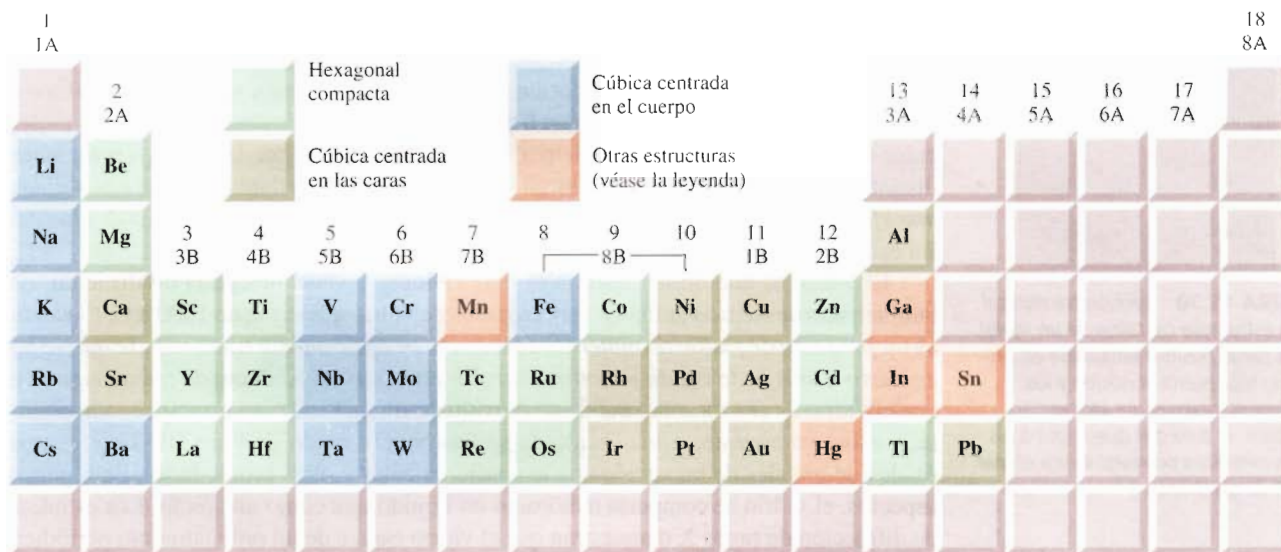


FIGURA 11.29 Estructuras cristalinas de los metales. Los metales se muestran en sus posiciones de la tabla periódica. El Mn tiene una estructura cúbica y el Ga tiene una estructura ortorrómbica, los elementos In y Sn tienen una estructura tetragonal, y el Hg tiene una estructura romboédrica (véase la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

Cristales metálicos

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

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

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

Tabla 11.4 Tipos de cristales

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

* En esta categoría se incluyen los cristales formados por átomos individuales.
[†] El diamante es un buen conductor térmico.

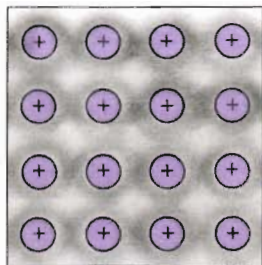


FIGURA 11.30 Sección transversal de la estructura cristalina de un metal. Cada carga positiva encerrada en un círculo representa el núcleo y los electrones internos del átomo metálico. El área gris que rodea a los iones metálicos positivos indica el mar móvil de electrones.

11.7 Sólidos amorfos

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

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

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

El color del vidrio se debe en gran medida a la presencia de iones metálicos (como óxidos). Por ejemplo, el vidrio verde contiene óxido de hierro(III), Fe_2O_3 , u óxido de cobre(II), CuO ; el vidrio amarillo contiene óxido de uranio(IV), UO_2 ; el vidrio azul contiene óxidos de cobalto(II) y de cobre(II), CoO y CuO ; y el vidrio rojo contiene pequeñas partículas de oro y cobre. Advierta que la mayoría de los iones mencionados aquí se derivan de los metales de transición.

11.8 Cambios de fase

El análisis del capítulo 5 y de este capítulo ha dado un panorama de las propiedades de las tres fases de la materia: gas, líquido y sólido. Los **cambios de fase**, o las *transforma-*

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

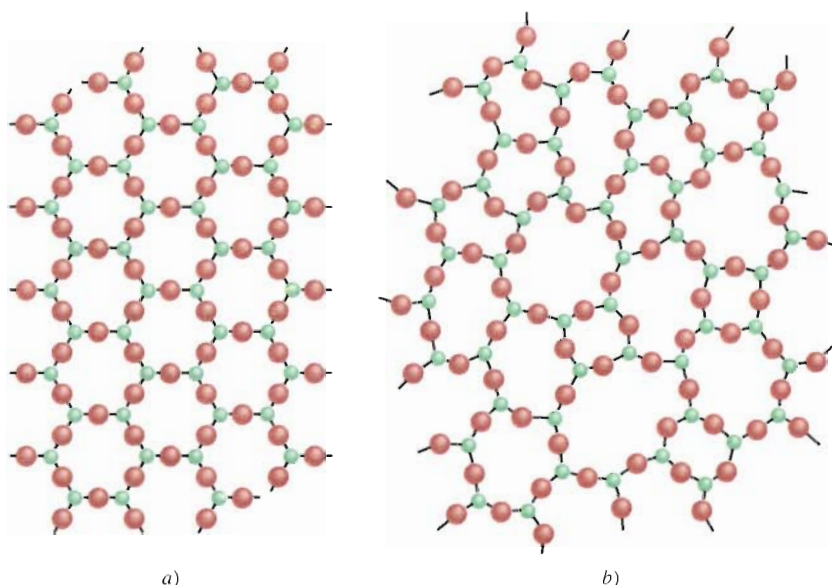


Tabla 11.5 Composición y propiedades de tres tipos de vidrio

Nombre	Composición	Propiedades y usos
Vidrio de cuarzo puro	100% SiO ₂	Expansión térmica baja, transparente en un amplio margen de longitudes de onda. Utilizado en la investigación óptica.
Vidrio Pyrex	SiO ₂ , 60-80% B ₂ O ₃ , 10-25% Al ₂ O ₃ , en pequeña cantidad	Expansión térmica baja; transparente a la radiación visible e infrarroja pero no a la UV. Utilizado principalmente en el laboratorio y en utensilios para cocinar.
Vidrio de cal sodada	SiO ₂ , 75% Na ₂ O, 15% CaO, 10%	Es muy sensible a las sustancias químicas y a los choques térmicos. Transmite la luz visible, pero absorbe la radiación UV. Se emplea principalmente en ventanas y botellas.

ciones de una fase a otra, se presentan cuando se agrega o se quita energía (casi siempre en forma de calor). Los cambios de fase son cambios físicos que se distinguen porque cambia el orden molecular; en la fase sólida las moléculas alcanzan el máximo ordenamiento, y en la fase gaseosa tienen el mayor desorden. Conviene tener en mente que la relación entre el cambio de energía y el aumento o disminución del orden molecular ayudará a entender la naturaleza de estos cambios físicos.

Equilibrio líquido-vapor

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

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

Presión de vapor

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

¿Qué sucede en el nivel molecular durante la evaporación? Al principio, el tráfico es en un solo sentido: las moléculas se desplazan desde el líquido hacia el espacio vacío. En cuanto las moléculas dejan el líquido, establecen una fase de vapor. Cuando aumenta la

La diferencia entre un gas y un vapor se explica en la página 155.



Presión de vapor de equilibrio.

La química en acción

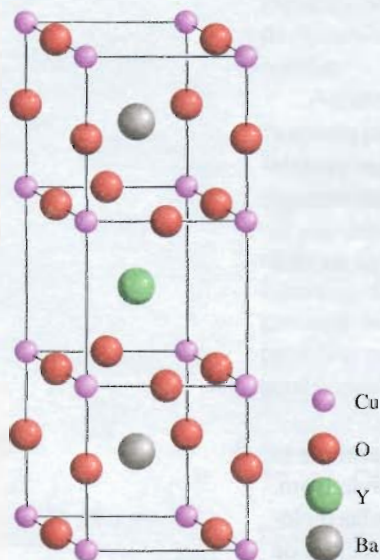
Superconductores de alta temperatura

Los metales como el cobre y el aluminio son buenos conductores de electricidad, pero tienen cierta resistencia eléctrica. De hecho, cuando los cables conductores de electricidad contruidos con estos metales se calientan, se pierde alrededor de 20% de la energía eléctrica en forma de calor. ¿No sería maravilloso poder producir cables que no tuvieran resistencia eléctrica?

Desde hace unos 70 años se sabe que cuando ciertos metales y aleaciones se enfrían a temperaturas muy

bajas (cerca del punto de ebullición del helio líquido, o 4 K), pierden totalmente su resistencia. Sin embargo, es poco práctico emplear estas sustancias, conocidas como superconductores, en los cables conductores de electricidad, ya que el costo para mantenerlos a temperaturas tan bajas es prohibitivo y excedería el ahorro que representa una transmisión más eficiente de electricidad.

En 1986, dos físicos descubrieron en Suiza un nuevo tipo de materiales que son superconductores alrededor de 30 K. Aunque esta temperatura ya es muy baja, el logro fue tan espectacular que su trabajo ge-

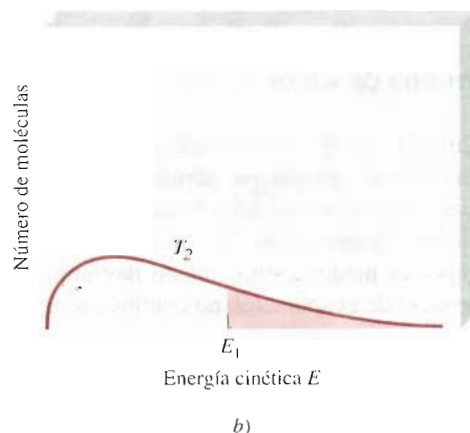
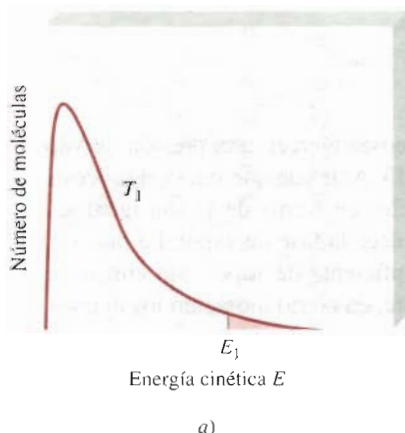


Estructura cristalina idealizada de $YBa_2Cu_3O_7$.



Levitación de un imán sobre un superconductor de alta temperatura sumergido en nitrógeno líquido.

FIGURA 11.32 Curvas de distribución de energía cinética para las moléculas de un líquido a) a temperatura T_1 , y b) a una temperatura mayor, T_2 . Observe que a esta última temperatura la curva se aplana. Las áreas sombreadas representan el número de moléculas que tienen energía cinética igual o mayor que una cierta energía cinética E_1 . A mayor temperatura mayor será el número de moléculas con energía cinética alta.

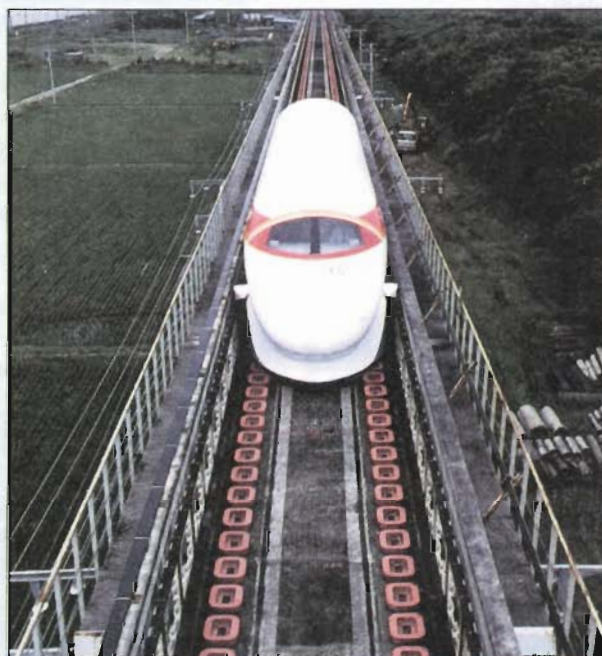


neró mucho interés y desató un alud de investigaciones en este campo. En pocos meses, los científicos sintetizaron compuestos que son superconductores a temperaturas cercanas a 95 K, muy por arriba del punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). La figura de al lado representa la estructura cristalina de uno de estos compuestos, un óxido mixto de ytrio, bario y cobre, que tiene la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$ (donde $x = 6$ o 7). Junto a esta figura se muestra la imagen de un imán que levita sobre este superconductor sumergido en nitrógeno líquido.

El entusiasmo que despiertan estos materiales tiene sobradas razones: el nitrógeno líquido es tan barato (un litro de nitrógeno líquido cuesta *menos* que un litro de leche), que es factible imaginar una transmisión de energía eléctrica en cientos de kilómetros sin pérdida alguna. El efecto de levitación puede emplearse en la construcción de trenes veloces y silenciosos que se deslicen suavemente sobre las vías (pero sin hacer contacto con ellas). Los superconductores también encuentran aplicación en la construcción de computadoras muy rápidas, las llamadas supercomputadoras, cuya velocidad está limitada por la rapidez del flujo de corriente eléctrica. Además, los enormes campos magnéticos que se generan en los superconductores producirán aceleradores de partículas más poderosos, componentes eficientes para la fusión nuclear, así como técnicas más precisas de imágenes de resonancia magnética para uso clínico.

Aunque los superconductores de alta temperatura son prometedores, aún falta mucho para ver su aplicación comercial. Quedan por resolver varios proble-

mas técnicos; además de que los científicos aún no logran fabricar alambres duraderos con estos materiales. No obstante, el beneficio que darían estos superconductores es tan grande que este campo de investigación de la física y la química es uno de los que tiene mayor auge en la actualidad.



Un tren levitante experimental que funciona sobre un material superconductor a la temperatura del helio líquido.

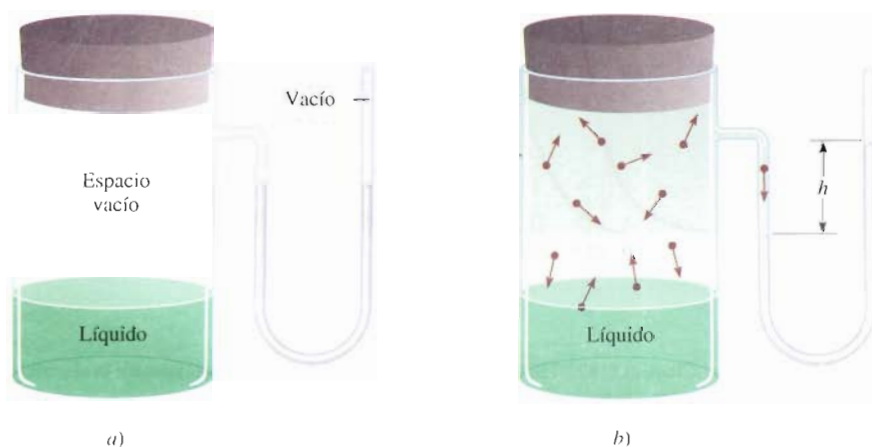


FIGURA 11.33 Aparato para medir la presión de vapor de un líquido a) antes de que comience a evaporarse y b) en el equilibrio, cuando no hay cambios evidentes. En b) el número de moléculas que dejan el líquido es igual al número de moléculas que regresan a él. La diferencia en los niveles de mercurio (h) proporciona la presión de vapor de equilibrio del líquido a la temperatura especificada.

concentración de las moléculas en la fase de vapor, algunas se *condensan*, es decir, regresan a la fase líquida. El proceso de **condensación**, o *el cambio de la fase gaseosa a la fase líquida*, ocurre cuando una molécula choca en la superficie del líquido y queda atrapada por las fuerzas intermoleculares del líquido.

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

Es importante observar que la presión de vapor de equilibrio es la *máxima* presión de vapor de un líquido a una temperatura dada y que permanece constante a temperatura constante. De aquí se desprende que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura. Los gráficos de presión de vapor en función de la temperatura para tres líquidos distintos que aparecen en la figura 11.35, lo confirman.

La presión de vapor de equilibrio es independiente de la cantidad de líquido, siempre y cuando esta cantidad sea distinta de cero.

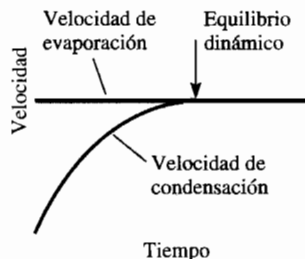


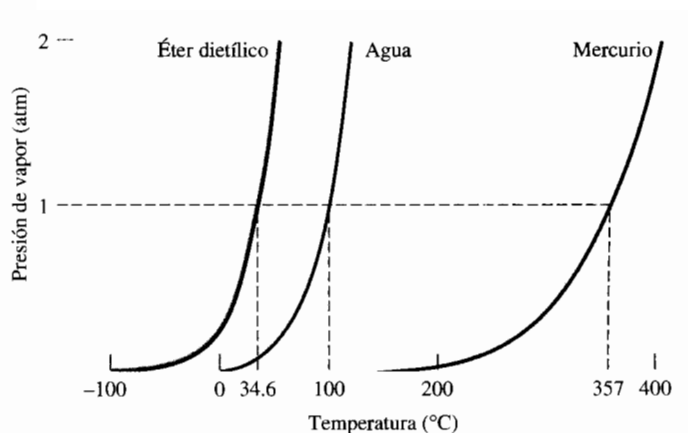
FIGURA 11.34 Comparación de las velocidades de evaporación y condensación a temperatura constante.

Calor de vaporización y punto de ebullición

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

La relación cuantitativa entre la presión de vapor P de un líquido y la temperatura absoluta T está dada por la ecuación de Clausius⁵-Clapeyron⁶

FIGURA 11.35 Aumento de la presión de vapor con la temperatura para tres líquidos. Los puntos de ebullición normales de los líquidos (a 1 atm) se muestran en el eje horizontal.



⁵ Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888). Físico alemán que trabajó principalmente en la electricidad, la teoría cinética de los gases y la termodinámica.
⁶ Benoit Paul Emile Clapeyron (1799-1864). Ingeniero francés que contribuyó a los aspectos termodinámicos de las máquinas de vapor.

Tabla 11.6 Calores molares de vaporización para líquidos selectos

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

*Medido a 1 atm.

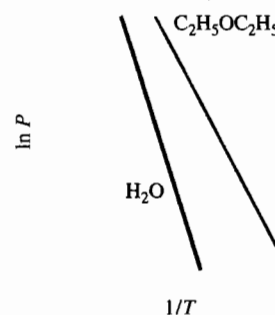


FIGURA 11.36 Gráficos de $\ln P$ en función de $1/T$ para el agua y el éter dietílico.

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

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

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

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

El método que se utiliza para determinar los calores de vaporización de los líquidos consiste en medir la presión de vapor de un líquido a distintas temperaturas; del gráfico de \ln contra $1/T$ se determina la pendiente de la recta, que es igual a $-\Delta H_{\text{vap}}/R$. (Se supone que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura.) En la figura 11.36 se muestran los gráficos de $\ln P$ contra $1/T$ para agua y éter dietílico (véase la tabla 11.6). Advierta que la pendiente de la recta para el agua es mayor porque su ΔH_{vap} es mucho mayor.

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

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

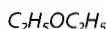
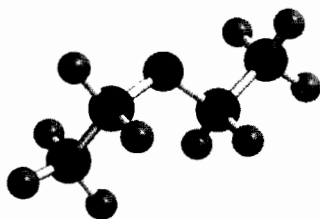
$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C \tag{11.4}$$

Al restar la ecuación (11.4) de la ecuación (11.3) se obtiene

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

Por tanto

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_1}{P_2} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \end{aligned} \tag{11.5}$$



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

Ejemplo 11.7 El éter dietílico es un líquido orgánico muy inflamable que se utiliza como disolvente. La presión de vapor del éter dietílico es 401 mm de Hg a 18°C. Calcule su presión de vapor a 32°C.

Razonamiento y solución Aquí se da la presión de vapor del éter dietílico a una temperatura y se pregunta la presión a otra temperatura. Por tanto, se utiliza la ecuación (11.5). En la tabla 11.6 se encuentra que $\Delta H_{vap} = 26.0 \text{ kJ/mol} = 26\,000 \text{ J/mol}$. Los datos son

$$P_1 = 401 \text{ mmHg} \quad P_2 = ?$$

$$T_1 = 18^\circ\text{C} = 291 \text{ K} \quad T_2 = 32^\circ\text{C} = 305 \text{ K}$$

De la ecuación (11.5) se tiene que

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

Tomando el antilogaritmo en ambos lados (véase el apéndice 4), se llega a

$$\frac{401}{P_2} = 0.6106$$

Por tanto

$$P_2 = 657 \text{ mm de Hg}$$

Comentario Se espera que la presión de vapor aumente con la temperatura, por lo que la respuesta es razonable.

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

Problema similar: 11.86.

La forma más sencilla de demostrar el calor molar de vaporización consiste en frotar alcohol en las manos, como etanol (C_2H_5OH) o isopropanol (C_3H_7OH) (o alcohol de pulido). Estos alcoholes tienen un ΔH_{vap} menor que el del agua, de manera que el calor de las manos es suficiente para aumentar la energía cinética de las moléculas de alcohol y evaporarlas. Las manos se sienten frías debido a la pérdida de calor. Este proceso es semejante a la transpiración, una de las formas por las que el cuerpo humano mantiene una temperatura constante. Debido a la fuerza de los enlaces de hidrógeno intermoleculares del agua, se necesita una cantidad considerable de energía para evaporar el agua del sudor de la superficie del cuerpo. Esta energía la aporta el calor generado en varios procesos metabólicos.

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

En el punto de ebullición se forman burbujas dentro del líquido. Cuando se forma una burbuja, el líquido que originalmente ocupaba ese espacio es empujado hacia los lados, obligando a que aumente el nivel del líquido en el recipiente. La presión ejercida sobre la burbuja es la presión atmosférica más un poco de *presión hidrostática* (es decir,

la presión debida a la presencia de líquido). La presión *dentro* de la burbuja se debe sólo a la presión de vapor del líquido. Cuando la presión de vapor se iguala a la presión externa, la burbuja sube a la superficie del líquido y revienta. Si la presión de la burbuja fuera menor que la presión externa, se colapsaría antes de poder subir. Se concluye entonces que el punto de ebullición de un líquido depende de la presión externa. (Casi siempre se ignora la pequeña contribución de la presión hidrostática.) Por ejemplo, a 1 atm, el agua ebulle a 100°C, pero si la presión se reduce a 0.5 atm, el agua hierve a sólo 82°C.

Como el punto de ebullición se define en términos de la presión de vapor del líquido, se espera que el punto de ebullición se relacione con el calor molar de vaporización: a mayor ΔH_{vap} , mayor será el punto de ebullición. Los datos de la tabla 11.6 confirman más o menos esta predicción. En última instancia, el punto de ebullición y el ΔH_{vap} están determinados por la magnitud de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, el argón (Ar) y el metano (CH_4), que tienen fuerzas de dispersión débiles, tienen puntos de ebullición bajos y calores molares de vaporización pequeños. El éter dietílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) tiene un momento dipolar, y las fuerzas dipolo-dipolo explican su punto de ebullición y ΔH_{vap} moderadamente altos. Tanto el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) como el agua tienen enlaces de hidrógeno fuertes, y son los responsables de sus puntos de fusión altos y valores de ΔH_{vap} grandes. Los enlaces metálicos fuertes de los átomos de mercurio son la causa de que tenga el mayor punto de ebullición y ΔH_{vap} de este grupo de líquidos. Es interesante advertir que el punto de ebullición del benceno, que es no polar, es comparable con el del etanol. El benceno tiene un alto grado de polarización debido a la distribución de sus electrones en los orbitales moleculares pi deslocalizados, y las fuerzas de dispersión entre las moléculas de benceno pueden llegar a ser tan fuertes o aún más que las fuerzas dipolo-dipolo y/o los enlaces de hidrógeno.

Temperatura y presión críticas

La condensación es lo contrario de la evaporación. En principio, un gas se puede licuar por cualesquiera de las dos técnicas siguientes. Al enfriar una muestra de gas disminuye la energía cinética de sus moléculas, por lo que éstas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. De manera alternativa se puede aplicar presión al gas. La compresión reduce la distancia promedio entre las moléculas de tal forma que se mantienen unidas por atracción mutua. Los procesos de licuefacción industrial utilizan una combinación de estos dos métodos.

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

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

Las fuerzas intermoleculares son independientes de la temperatura; en cambio, la energía cinética de las moléculas aumenta con la temperatura.

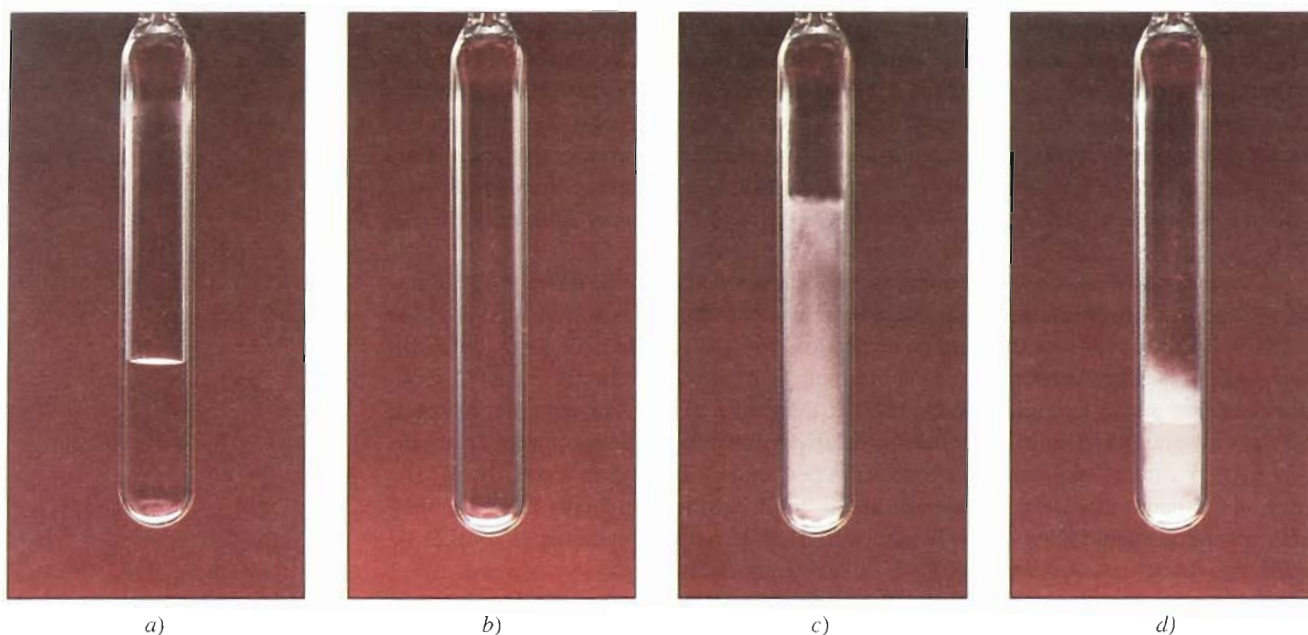


FIGURA 11.37 El fenómeno crítico del hexafluoruro de azufre. a) Por debajo de la temperatura crítica la fase líquida transparente es visible. b) Arriba de la temperatura crítica la fase líquida desaparece. c) La sustancia apenas se enfría por debajo de su temperatura crítica. La neblina representa la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

Un "fusible" corta un circuito eléctrico cuando una lámina de metal se funde debido al calor generado por sobrecarga de la corriente eléctrica.

Equilibrio líquido-sólido

La transformación de un líquido en sólido se conoce como *congelación*; el proceso inverso se denomina *fusión*. El **punto de fusión** de un sólido o el **punto de congelación** de un líquido es la temperatura a la cual las fases sólida y líquida coexisten en el equilibrio. El punto de fusión (o congelación) *normal* de una sustancia es la temperatura a la cual una sustancia se funde (o se congela) a 1 atm de presión. Por lo general, se omite la palabra "normal" cuando la presión es de 1 atm.

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



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

Como las moléculas en la fase sólida están unidas con más fuerza que en la fase líquida, se necesita calor para producir la transición de fase sólido-líquido. Al examinar la curva de calentamiento mostrada en la figura 11.38 se observa que cuando un sólido se calienta, su temperatura aumenta de manera gradual hasta alcanzar el punto A. En este punto, el sólido comienza a fundirse. Durante el periodo de fusión (A \rightarrow B), en la primera meseta de la curva en la figura 11.38, el sistema absorbe calor aunque la temperatura permanezca constante. El calor ayuda a las moléculas a vencer las fuerzas de atracción en el sólido. Una vez que la muestra se ha fundido por completo (punto B), el calor absorbido aumenta la energía cinética promedio de las moléculas de líquido y su

Tabla 11.7 Temperaturas y presiones críticas de sustancias selectas

Sustancia	T _c (°C)	P _c (atm)
Amoníaco (NH ₃)	132.4	111.5
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C ₆ H ₆)	288.9	47.9
Dióxido de carbono (CO ₂)	31.0	73.0
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	243	63.0
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	192.6	35.6
Mercurio (Hg)	1 462	1 036
Metano (CH ₄)	-83.0	45.6
Hidrógeno molecular (H ₂)	-239.9	12.8
Nitrógeno molecular (N ₂)	-147.1	33.5
Oxígeno molecular (O ₂)	-118.8	49.7
Hexafluoruro de azufre (SF ₆)	45.5	37.6
Agua (H ₂ O)	374.4	219.5

temperatura aumenta (B → C). El proceso de evaporación (C → D) se explica en forma similar. La temperatura permanece constante durante el periodo en el que el aumento de la energía cinética se utiliza para vencer las fuerzas de cohesión en el líquido. Cuando todas las moléculas están en la fase gaseosa, la temperatura vuelve a aumentar.

El **calor molar de fusión** (ΔH_{fus}) es la *energía necesaria* (comúnmente en kilojoules) para fundir un mol de un sólido. La tabla 11.8 muestra los calores molares de fusión para las sustancias enumeradas en la tabla 11.6. Al comparar los datos de las dos tablas se observa que para cada sustancia, ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap} . Esto es congruente con el hecho de que las moléculas de un líquido todavía están estrechamente empaçadas, de tal forma que se requiere cierta energía para lograr el reordenamiento del sólido al líquido. Por otro lado, cuando un líquido se evapora, sus moléculas se separan por completo y se necesita una cantidad considerablemente mayor de energía para vencer las fuerzas de atracción.

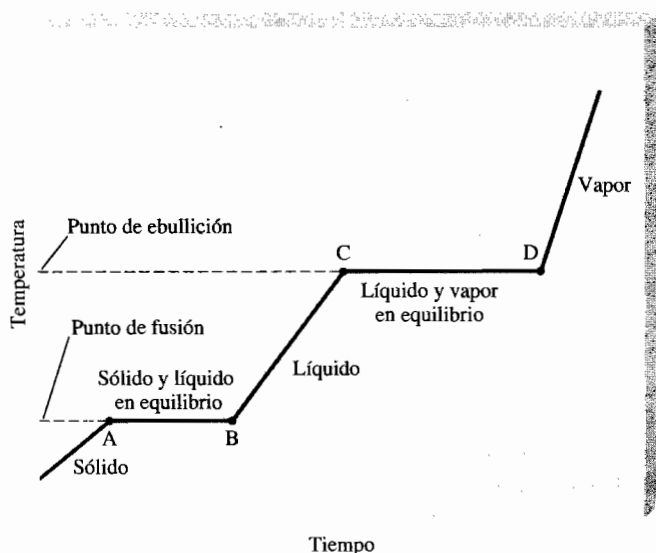


FIGURA 11.38 Curva de calentamiento típica desde la fase sólida pasando por la fase líquida hasta la fase gaseosa de una sustancia. Como ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap} , una sustancia funde en menos tiempo que el que le toma hervir. Esto explica por qué la meseta AB es más corta que la meseta CD. Las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

Tabla 11.8 Calores molares de fusión para sustancias selectas

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

*Medido a 1 atm.

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

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

Equilibrio sólido-vapor

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



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

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

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

La ecuación (11.6) es una demostración de la ley de Hess (véase la sección 6.5). La entalpía, o cambio de calor para todo el proceso, es la misma si la sustancia pasa directamente de sólido a vapor, o si pasa de sólido a líquido y luego a vapor. Observe que la ecuación (11.6) sólo es válida cuando los cambios de fase suceden a la *misma* temperatura. De lo contrario, esta ecuación se considera sólo como una aproximación.



Yodo sólido en equilibrio con su vapor.

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

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

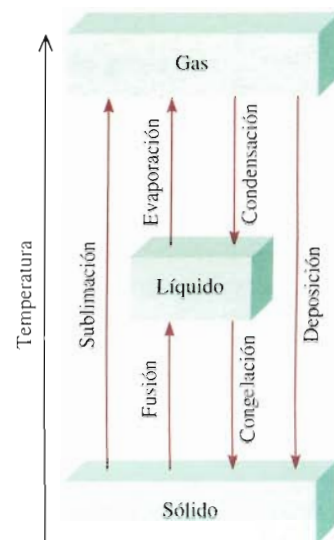


FIGURA 11.39 Cambios de fase que experimenta una sustancia.

Ejemplo 11.8 Calcule la cantidad de energía (en kilojoules) necesaria para calentar 346 g de agua líquida desde 0°C a 182°C. Suponga que el calor específico del agua es 4.184 J/g · °C en todo el intervalo líquido y que el calor específico del vapor es 1.99 J/g · °C.

Razonamiento y solución Los cálculos se pueden dividir en tres etapas.

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

Se aplica la ecuación (6.3) y se escribe

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

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

En la tabla 11.6 se encuentra que ΔH_{vap} del agua = 40.79 kJ/mol, de modo que

$$\begin{aligned} q_2 &= 346 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.02 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{40.79 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\ &= 783 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Paso 3: Calentamiento del vapor desde 100°C hasta 182°C

$$\begin{aligned} q_3 &= ms \Delta t \\ &= (346 \text{ g})(1.99 \text{ J/g} \cdot \text{°C})(182\text{°C} - 100\text{°C}) \\ &= 5.65 \times 10^4 \text{ J} \\ &= 56.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La energía necesaria para todo el proceso está dada por

$$\begin{aligned} q_{\text{global}} &= q_1 + q_2 + q_3 \\ &= 145 \text{ kJ} + 783 \text{ kJ} + 56.5 \text{ kJ} \\ &= 985 \text{ kJ} \end{aligned}$$

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

Problema similar: 11.78.

11.9 Diagramas de fase

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

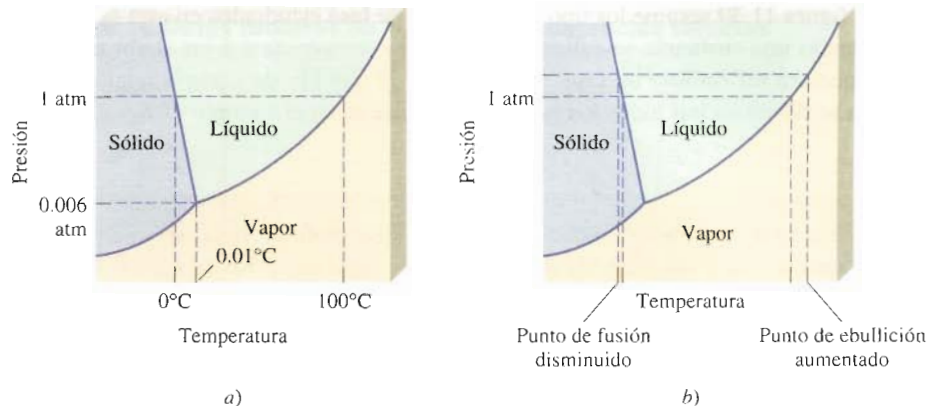


FIGURA 11.40 a) Diagrama de fases del agua. Cada línea sólida entre dos fases especifica las condiciones de presión y temperatura en las que pueden coexistir las dos fases en el equilibrio. El punto en el que las tres fases pueden existir en equilibrio (0.006 atm y 0.01°C) se conoce como punto triple. b) Este diagrama de fases indica que al aumentar la presión del hielo disminuye su punto de fusión, y que al aumentar la presión del agua líquida se incrementa su punto de ebullición.

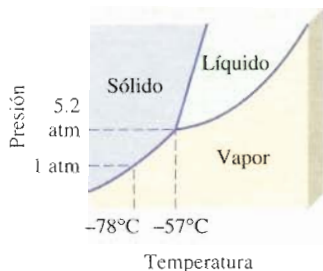


FIGURA 11.41 Diagrama de fases del dióxido de carbono. Observe que la línea del límite sólido-líquido tiene pendiente positiva. La fase líquida no es estable por debajo de 5.2 atm, de modo que sólo las fases sólida y de vapor pueden existir en condiciones atmosféricas.



FIGURA 11.42 En condiciones atmosféricas, el dióxido de carbono sólido no se funde; sólo se sublima. El dióxido de carbono gaseoso frío (-78°C) hace que se condense buena parte del vapor de agua circundante formando una capa de neblina.

El agua

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

Los diagramas de fases permiten predecir los cambios en el punto de fusión y en el punto de ebullición de una sustancia debido a los cambios de la presión externa. También permiten anticipar las direcciones de las transiciones de las fases producidas por los cambios de temperatura y presión. Los puntos normales de fusión y de ebullición del agua a 1 atm de presión son 0°C y 100°C, respectivamente. ¿Qué pasaría si el agua se fundiera o hirviera a alguna otra presión? La figura 11.40b) muestra que si la presión aumenta por arriba de 1 atm, aumentará el punto de ebullición y disminuirá el punto de fusión. Una disminución en la presión producirá un menor punto de ebullición e incrementará el punto de fusión.

Dióxido de carbono

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

Conviene hacer una observación interesante acerca del diagrama de fases de la figura 11.41. Como se ve, toda la fase líquida está muy por arriba de la presión atmosférica; por consiguiente, es imposible que el dióxido de carbono sólido se funda a la presión de 1 atm. En cambio, cuando el CO₂ sólido se calienta a -78°C se sublima. De hecho, el dióxido de carbono sólido se conoce como hielo seco porque parece hielo y *no se funde* (figura 11.42). Por esta propiedad, el hielo seco se utiliza como refrigerante.

La química en acción

Cocimiento de un huevo en la cima de una montaña, ollas de presión y patinaje sobre hielo

Los equilibrios de las fases se modifican por la presión externa. Los puntos de ebullición y de congelación del agua dependen de las condiciones atmosféricas y, como se verá en seguida, pueden desviarse de 100°C y 0°C , respectivamente.

Cocimiento de un huevo en la cima de una montaña

Suponga que ha escalado el pico Pike, en Colorado. Para recuperar la fuerza perdida por el esfuerzo externo, decide hervir un huevo para comérselo. Para su sorpresa, el agua parece hervir más rápido que de costumbre. Sin embargo, después de 10 minutos en el agua hirviendo, el huevo aún no se cuece. Con un poco de conocimiento de los equilibrios de fases, evitaría decepcionarse al romper el huevo crudo (sobre todo si es el único huevo que llevara consigo). La cima del pico Pike está a 4 267.2 m (14 000 pies) sobre el nivel del mar. A esta altitud, la presión atmosférica es de sólo 0.6 atm. Como se ve en la figura 11.40b), el punto de ebullición del agua disminuye conforme disminuye la presión, de modo que, a esa presión más baja, el agua hierve a unos 86°C . Sin embargo, la cocción del huevo no se debe al proceso de ebullición, sino a la cantidad de calor suministrado, y el calor generado es proporcional a la temperatura del agua. Por esta razón, cocer un huevo en el pico Pike tomaría más tiempo, tal vez unos 30 minutos.

Ollas de presión

El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica que las ollas de presión ahorren tiempo en la cocina. Una olla de presión es un recipiente sellado que deja escapar el vapor sólo cuando éste rebasa una presión determinada. La presión que soporta el agua en la olla es la suma de la presión atmosférica y la presión de vapor. Por tanto, el agua hervirá a una temperatura mayor de 100°C , y la comida estará más caliente y se cocinará más pronto.

Patinaje sobre hielo

Pasaremos ahora al equilibrio entre el hielo y el agua. La pendiente negativa de la curva sólido-líquido significa que el punto de fusión del hielo disminuye con el aumento en la presión externa, como se observa en la figura 11.40b). Gracias a este fenómeno es posible patinar sobre hielo. Como las navajas de los patines son muy delgadas, una persona de 59 kg (130 lb) ejerce una presión equivalente a 500 atm en el hielo. (Recuerde que la presión se define como la fuerza por unidad de área.) Por consecuencia, a una temperatura inferior a 0°C , el hielo bajo los patines se funde, y la capa de agua formada bajo la navaja facilita el deslizamiento del patinador. Se ha calculado que el punto de fusión del hielo disminuye en $7.4 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ si la presión aumenta 1 atm. De modo que si el patinador ejerce una presión de 500 atm, el punto de fusión disminuye a $-(500 \times 7.4 \times 10^{-3})$, o -3.7°C . En realidad, la fricción entre las navajas y el hielo es lo que ayuda a fundirlo, lo cual explica que se pueda patinar a la intemperie aunque la temperatura llegue a ser inferior a -20°C .



La presión que ejerce el patinador sobre el hielo provoca un descenso en su punto de fusión. La película de agua formada bajo las navajas sirve de lubricante entre los patines y el hielo.

La química en acción

Cristales líquidos

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

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

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

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

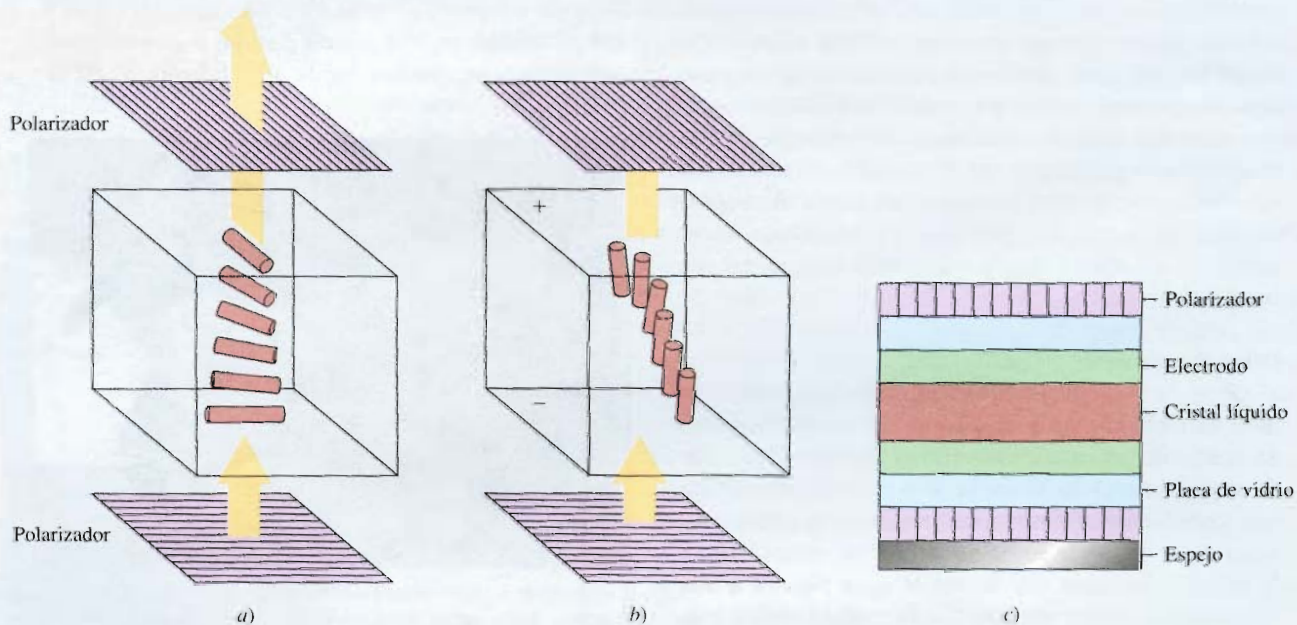
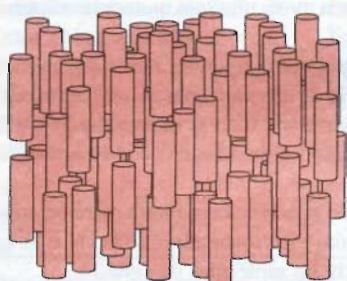


Diagrama de un visor de cristal líquido nemático. Las moléculas que están en contacto con las superficies superior e inferior de la celda se alinean entre sí formando un ángulo recto. a) La torsión en la orientación molecular se puede ajustar entre las superficies de modo que haya una rotación de 90° del plano de la luz polarizada. Esto permite el paso de luz a través del polarizador superior y la celda se ve transparente. b) Cuando se aplica un campo eléctrico, las moléculas se orientan en dirección de éste y el plano de luz polarizada no puede traspasar el polarizador de arriba, de modo que la celda se ve oscura. c) Corte transversal de un cristal líquido empleado en los relojes y calculadoras visto desde arriba.

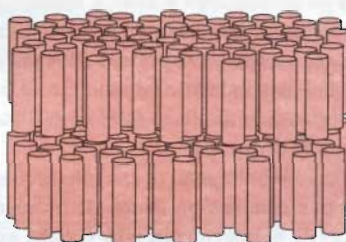
adecuado, esta torsión rota el plano de polarización en 90° y deja pasar la luz a través de dos polarizadores (situados entre sí a 90°). Al aplicar un campo eléctrico, las moléculas nemáticas experimentan un torque (una torsión o rotación) que las obliga a alinearse en dirección del campo. Ahora, la luz polarizada incidente no puede pasar a través del polarizador superior. En los relojes y calculadoras se coloca un espejo abajo del polarizador inferior. Cuando no se aplica un campo eléctrico, la luz reflejada pasa a través de los dos polarizadores y la celda se ve límpida por arriba. Al activar el campo eléctrico, la luz incidente que llega de la parte superior no puede pasar al polarizador inferior para alcanzar el reflector, y la celda se torna oscura. El voltaje que se aplica en una capa nemática de unos 10 μm de espesor (1 μm = 10⁻⁶ m) suele ser de unos cuantos voltios. El tiempo de respuesta de las moléculas para alinearse y relajarse cuando se activa o

desactiva el campo eléctrico es del orden de ms (1 ms = 10⁻³ s).

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

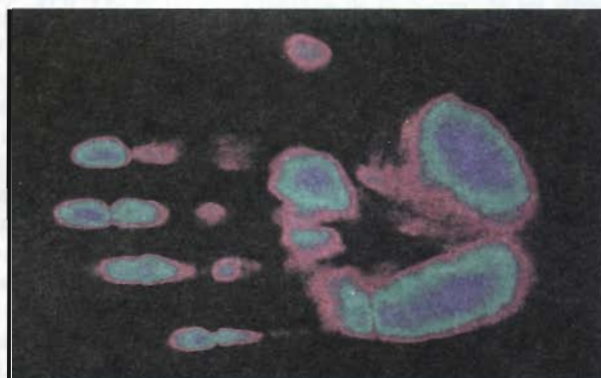


Nemático



Esmético

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



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

Ecuaciones clave

- $$\bullet \quad 2d \sin \theta = n\lambda$$

(11.1) Ecuación de Bragg para calcular la distancia entre los planos de los átomos en una red cristalina.
- $$\bullet \quad \ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

(11.2) Ecuación de Clausius-Clapeyron para calcular el ΔH_{vap} de un líquido.
- $$\bullet \quad \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

(11.5) Ecuación para calcular ΔH_{vap} , presión de vapor o punto de ebullición de un líquido.
- $$\bullet \quad \Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

(11.6) Aplicación de la ley de Hess.

Resumen de hechos y conceptos

1. Todas las sustancias existen en uno de tres estados: gaseoso, líquido o sólido. La principal diferencia entre el estado condensado y el gaseoso es la distancia que separa a las moléculas.
2. Las fuerzas intermoleculares actúan entre las moléculas o entre las moléculas y los iones. Estas fuerzas de atracción casi siempre son mucho más débiles que las fuerzas de enlace.
3. Las fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas ion-dipolo atraen moléculas con momentos dipolares hacia otras moléculas polares o iones.
4. Las fuerzas de dispersión se deben a los momentos dipolares temporales inducidos en moléculas que suelen ser no polares. El grado de polarización de una molécula es una medida de la facilidad para inducirle un momento dipolar. Con el término “fuerzas de van der Waals” se hace referencia al efecto total de las interacciones dipolo-dipolo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
5. El enlace de hidrógeno es una interacción dipolo-dipolo relativamente fuerte entre un enlace polar que contiene un átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo de O, N o F. Los enlaces de hidrógeno son muy fuertes, en especial entre las moléculas de agua.
6. Los líquidos tienden a adoptar una geometría con el mínimo del área superficial. La tensión superficial es la energía necesaria para expandir el área superficial de un líquido; las fuerzas intermoleculares grandes conducen a una mayor tensión superficial.
7. La viscosidad es una medida de la resistencia de un líquido a fluir; esta propiedad disminuye con el aumento de temperatura.
8. Las moléculas de agua en el estado sólido forman una red tridimensional en la que cada átomo de oxígeno está unido por enlaces covalentes a dos átomos de hidrógeno, así como a otros dos átomos de hidrógeno por enlaces o puentes de hidrógeno. Esta estructura única explica por qué el hielo es menos denso que el agua líquida, propiedad que permite la sobrevivencia de los seres vivos bajo el hielo en estanques y lagos en los climas fríos.
9. El agua es también la sustancia más apta desde el punto de vista ecológico gracias a su alto calor específico, otra propiedad que le imparten los fuertes enlaces de hidrógeno. Los grandes depósitos de agua tienen la capacidad de moderar el clima del planeta al absorber y generar cantidades sustanciales de calor con sólo pequeños cambios en su temperatura.
10. Todos los sólidos son cristalinos (con una estructura regular de átomos, iones o moléculas) o amorfos (sin una estructura regular). El vidrio es un ejemplo de un sólido amorfo.
11. La unidad estructural básica de un sólido cristalino es la celda unitaria, la cual se repite para formar un retículo cristalino tridimensional. La difracción de rayos X ha dado mucha información para conocer las estructuras de los cristales.
12. Los cuatro tipos de cristales y las fuerzas que mantienen unidas a sus partículas son: cristales iónicos, unidos por enlaces iónicos; cristales covalentes unidos por enlaces covalentes; cristales moleculares, unidos por fuerzas de van der Waals y/o enlaces de hidrógeno, y cristales metálicos, unidos por enlaces metálicos.
13. Un líquido contenido en un recipiente cerrado establece un equilibrio dinámico entre la evaporación y la condensación. En estas condiciones la presión del vapor sobre el líquido es la presión de vapor de equilibrio, conocida simplemente como “presión de vapor”.

14. En el punto de ebullición, la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa. El calor molar de vaporización de un líquido, es decir, la energía necesaria para evaporar un mol del líquido, se puede determinar al medir la presión de vapor del líquido en función de la temperatura y con la ecuación de Clausius–Clapeyron [ecuación (11.2)]. El calor molar de fusión de un sólido es la energía necesaria para fundir un mol del sólido.
15. Para cada sustancia hay una temperatura, denominada temperatura crítica, por arriba de la cual no es posible licuar su fase gaseosa.
16. Las relaciones entre las fases de una sola sustancia se representan por medio de un diagrama de fases, donde cada región representa una fase pura y los límites entre las regiones muestran las temperaturas y presiones a las cuales dos fases están en equilibrio. En el punto triple, las tres fases están en equilibrio.

Palabras clave

Adhesión, p. 425	Difracción de rayos X, p. 435	Fuerzas intermoleculares, p. 419	Punto de fusión, p. 450
Calor molar de fusión (ΔH_{fus}), p. 451	Dipolo inducido, p. 420	Fuerzas intramoleculares, p. 419	Punto triple, p. 454
Calor molar de sublimación (ΔH_{sub}), p. 452	Empaquetamiento compacto, p. 432	Fuerzas ion-dipolo, p. 420	Sobreenfriamiento, p. 452
Calor molar de vaporización (ΔH_{vap}), p. 446	Enlace de hidrógeno, p. 422	Número de coordinación, p. 431	Sólido amorfo, p. 442
Cambios de fase, p. 442	Equilibrio dinámico, p. 446	Presión crítica (P_c), p. 449	Sólido cristalino, p. 429
Celda unitaria, p. 429	Evaporación, p. 443	Presión de vapor de equilibrio, p. 446	Sublimación, p. 452
Cohesión, p. 425	Fase, p. 418	Punto de congelación, p. 450	Temperatura crítica (T_c), p. 449
Condensación, p. 446	Fuerzas de dispersión, p. 421	Punto de ebullición, p. 448	Tensión superficial, p. 425
Deposición, p. 452	Fuerzas de van der Waals, p. 419		Vaporización, p. 443
Diagrama de fases, p. 453	Fuerzas dipolo-dipolo, p. 419		Vidrio, p. 442
			Viscosidad, p. 425

Preguntas y problemas

Fuerzas intermoleculares

Preguntas de repaso

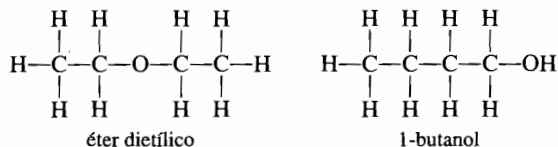
- 11.1 Proponga un ejemplo para cada tipo de fuerzas intermoleculares. *a)* interacción dipolo-dipolo, *b)* interacción dipolo-dipolo inducido, *c)* interacción ion-dipolo, *d)* fuerzas de dispersión, *e)* fuerzas de van der Waals.
- 11.2 Explique el término “grado de polarización”. ¿Qué clase de moléculas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

Problemas

- 11.7 Los compuestos Br_2 y ICl tienen el mismo número de electrones, pero el Br_2 se funde a -7.2°C y el ICl se funde a 27.2°C . ¿Por qué?

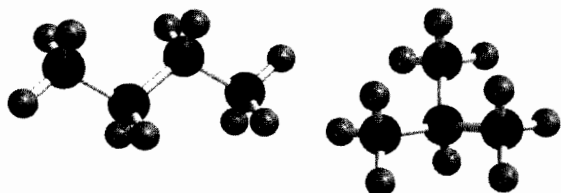
- 11.8 Si usted viviera en Alaska, ¿cuál de los siguientes gases naturales almacenaría en un tanque a la intemperie durante el invierno: metano (CH_4), propano (C_3H_8) o butano (C_4H_{10})? Justifique su elección.
- 11.9 Los compuestos binarios de hidrógeno de los elementos del grupo 4A y sus puntos de ebullición son: CH_4 , -162°C ; SiH_4 , -112°C ; GeH_4 , -88°C , y SnH_4 , -52°C . Explique el incremento en los puntos de ebullición del CH_4 al SnH_4 .
- 11.10 Mencione los tipos de fuerzas intermoleculares que hay entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a)* benceno (C_6H_6), *b)* CH_3Cl , *c)* PF_3 , *d)* NaCl , *e)* CS_2 .
- 11.11 El amoníaco es al mismo tiempo donador y aceptor de hidrógeno en la formación de enlaces de hidrógeno. Dibuje un diagrama que muestre los enlaces de hidrógeno de una molécula de amoníaco con otras dos moléculas de amoníaco.
- 11.12 ¿Cuáles de las especies siguientes son capaces de unirse entre sí por medio de enlaces de hidrógeno? *a)* C_2H_6 , *b)* HI , *c)* KF , *d)* BeH_2 , *e)* CH_3COOH .
- 11.13 Organice los siguientes compuestos en orden creciente según su punto de ebullición: RbF , CO_2 , CH_3OH , CH_3Br . Justifique su elección.

11.14 El éter dietílico tiene un punto de ebullición de 34.5°C, y el 1-butanol tiene un punto de ebullición de 117°C:

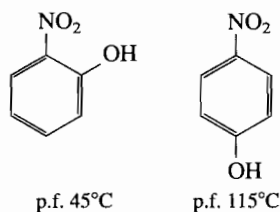


Los dos compuestos tienen el mismo tipo y número de átomos. Explique por qué son distintos sus puntos de ebullición.

- 11.15 ¿De cuál miembro de cada uno de los siguientes pares de sustancias se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? a) O₂ y Cl₂, b) SO₂ y CO₂, c) HF y HI.
- 11.16 ¿De cuál sustancia de cada uno de los siguientes pares se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? a) Ne o Xe, b) CO₂ o CS₂, c) CH₄ o Cl₂, d) F₂ o LiF, e) NH₃ o PH₃. Explique su elección.
- 11.17 Explique, en función de las fuerzas intermoleculares, por qué a) el NH₃ tiene un punto de ebullición más alto que el CH₄, y b) el KCl tiene un punto de fusión mayor que el del I₂.
- 11.18 ¿Qué tipo de fuerzas de atracción se deben superar para a) fundir el hielo, b) hervir el bromo molecular, c) fundir el yodo sólido, y d) disociar el F₂ en átomos de F?
- 11.19 Los siguientes compuestos tienen las mismas fórmulas moleculares (C₄H₁₀). ¿Cuál compuesto tendría el punto de ebullición más alto?



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



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

Propiedades de los líquidos

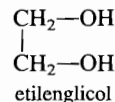
Preguntas de repaso

- 11.21 ¿Por qué los líquidos, a diferencia de los gases, son prácticamente incompresibles?
- 11.22 ¿Qué es la tensión superficial? ¿Qué relación existe entre esta propiedad y las fuerzas intermoleculares?
- 11.23 A pesar de que el acero inoxidable es mucho más denso que el agua, una navaja de afeitar de acero inoxidable puede flotar en el agua. ¿Por qué?
- 11.24 Utilice el agua y el mercurio como ejemplos para explicar la adhesión y la cohesión.

- 11.25 Un vaso se puede llenar con agua justo por encima del borde. ¿Por qué el agua no se derrama?
- 11.26 Dibuje diagramas que muestren la acción capilar de a) el agua y b) el mercurio en tres tubos de diferente radio.
- 11.27 ¿Qué es la viscosidad? ¿Cuál es la relación entre las fuerzas intermoleculares y la viscosidad?
- 11.28 ¿Por qué la viscosidad de un líquido disminuye con el aumento en su temperatura?
- 11.29 ¿Por qué el hielo es menos denso que el agua?
- 11.30 Las tuberías de agua que están a la intemperie se tienen que drenar o aislar durante el invierno en los climas fríos. ¿Por qué?

Problemas

- 11.31 ¿Cuál de los siguientes líquidos tiene mayor tensión superficial: etanol (C₂H₅OH) o éter dimetílico (CH₃OCH₃)?
- 11.32 ¿Cuál es la viscosidad del etilenglicol respecto del etanol y glicerol? (Véase la tabla 11.3.)



Estructura cristalina

Preguntas de repaso

- 11.33 Defina los términos siguientes: sólido cristalino, punto reticular, celda unitaria, número de coordinación, empaquetamiento compacto.
- 11.34 Describa la geometría de las siguientes celdas cúbicas: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras. ¿Cuál de estas estructuras daría la densidad más alta para el mismo tipo de átomos? ¿Cuál daría la densidad más baja?
- 11.35 Clasifique los estados sólidos en función de los tipos de cristales de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica. Prediga la tendencia en sus puntos de fusión y de ebullición.
- 11.36 Los puntos de fusión de los óxidos de los elementos del tercer periodo están entre paréntesis: Na₂O (1 275°C), MgO (2 800°C), Al₂O₃ (2 045°C), SiO₂ (1 610°C), P₄O₁₀ (580°C), SO₃ (16.8°C), Cl₂O₇ (-91.5°C). Clasifique estos sólidos según los tipos de cristales que forman.

Problemas

- 11.37 ¿Cuál es el número de coordinación de cada esfera de a) una celda cúbica simple, b) una celda cúbica centrada en el cuerpo y c) una celda cúbica centrada en las caras? Suponga que todas las esferas son iguales.
- 11.38 Calcule el número de esferas que se encontrarían en los puntos reticulares de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Suponga que todas las esferas son iguales.
- 11.39 El hierro metálico cristaliza en una red cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es 287 pm. La densidad del hierro es 7.87 g/cm³. ¿Cuántos átomos de hierro hay en una celda unitaria?
- 11.40 El bario metálico cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Ba sólo están en los puntos reticulares). La longitud de la arista de la celda unitaria es de 502

pm, y la densidad del metal es 3.50 g/cm^3 . Con esta información, calcule el número de Avogadro. [Sugerencia: primero calcule el volumen (en cm^3) que ocupa 1 mol de átomos de Ba en las celdas unitarias. Luego calcule el volumen (en cm^3) que ocupa un átomo de Ba en la celda unitaria. Suponga que los átomos de Ba ocupan el 68% de la celda unitaria.]

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

Difracción de rayos X por los cristales

Preguntas de repaso

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

Problemas

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

Tipos de cristales

Preguntas de repaso

- 11.49 Describa y dé ejemplos de los siguientes tipos de cristales: a) iónicos, b) covalentes, c) moleculares y d) metálicos.
- 11.50 Un sólido es duro, quebradizo y no conduce electricidad. Su forma fundida (la forma líquida de la sustancia) y una disolución acuosa que contenga a la sustancia conducen la electricidad. Clasifique al sólido.
- 11.51 Un sólido es suave y tiene un punto de fusión bajo (menos de 100°C). El sólido, su forma líquida y una disolución acuosa que contiene a esta sustancia, son todos no conductores de la electricidad. Clasifique al sólido.
- 11.52 Un sólido es muy duro y tiene un punto de fusión alto. Ni el sólido ni su forma líquida conducen electricidad. Clasifique al sólido.

- 11.53 ¿Por qué los metales son buenos conductores de calor y de electricidad? ¿Por qué la capacidad del metal de conducir electricidad disminuye al aumentar su temperatura?
- 11.54 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son sólidos moleculares y cuáles son sólidos covalentes? Se_8 , HBr, Si, CO_2 , C, P_4O_6 , SiH_4

Problemas

- 11.55 Clasifique el estado sólido de las siguientes sustancias como cristales iónicos, cristales covalentes, cristales moleculares o cristales metálicos: a) CO_2 , b) B_{12} , c) S_8 , d) KBr, e) Mg, f) SiO_2 , g) LiCl, h) Cr.
- 11.56 Explique por qué el diamante es más duro que el grafito. ¿Por qué el grafito es un conductor de electricidad, pero no así el diamante?

Sólidos amorfos

Preguntas de repaso

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

Cambios de fase

Preguntas de repaso

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

tura crítica? ¿Por qué la temperatura crítica del agua es mayor que la de la mayoría de otras sustancias?

- 11.70 ¿Cómo varían los puntos de ebullición y fusión del agua y del tetracloruro de carbono con la presión? Explique cualquier diferencia en el comportamiento de estas dos sustancias.
- 11.71 ¿Por qué al dióxido de carbono sólido se le denomina hielo seco?
- 11.72 ¿Cuáles de las siguientes propiedades influyen en la presión de vapor de un líquido en un recipiente cerrado? a) el volumen sobre el líquido, b) la cantidad de líquido presente, c) la temperatura, d) las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del líquido.
- 11.73 Consulte la figura 11.35 y determine los puntos de ebullición del éter dietílico, agua y mercurio a 0.5 atm.
- 11.74 La ropa húmeda se seca más rápido en un día caliente y seco que un día caliente, pero húmedo. ¿Por qué?
- 11.75 ¿En cuál de las siguientes transiciones de fase se genera más calor? a) 1 mol de vapor de agua a 1 mol de agua a 100°C, o b) 1 mol de agua a 1 mol de hielo a 0°C.
- 11.76 Con un mechero de Bunsen se calienta agua hasta la ebullición en un vaso de precipitados. ¿Si se añade otro mechero aumentaría el punto de ebullición del agua? Explique.

Problemas

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

t (°C)	200	250	300	320	340
P (mmHg)	17.3	74.4	246.8	376.3	557.9

- 11.86 La presión de vapor del benceno, C₆H₆, es 40.1 mmHg a 7.6°C. ¿Cuál es su presión de vapor a 60.6°C? El calor molar de vaporización del benceno es 31.0 kJ/mol.
- 11.87 La presión de vapor del líquido X es más baja que la del líquido Y a 20°C, pero mayor a 60°C. ¿Qué se podría inferir acerca de la magnitud relativa de los calores molares de vaporización de los líquidos X y Y?
- 11.88 Estime el calor molar de vaporización de un líquido cuya presión de vapor se duplica cuando la temperatura se eleva de 85 a 95°C.

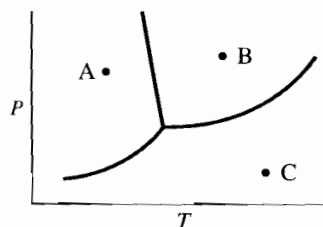
Diagramas de fases

Preguntas de repaso

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

Problemas

- 11.91 Las navajas de los patines de hielo son muy delgadas, de tal forma que la presión que ejerce un patinador sobre el hielo puede ser considerable. Explique por qué este hecho permite a una persona patinar sobre hielo.
- 11.92 Un trozo de alambre se extiende sobre un bloque de hielo. Los extremos del alambre se colocan sobre los bordes del hielo y en cada uno se ata un objeto pesado. Poco a poco el hielo que está debajo del alambre se derrite, de tal manera que éste penetra lentamente al bloque de hielo. Al mismo tiempo, el agua que está sobre el alambre se vuelve a congelar. Explique los cambios de fase que acompañan a este fenómeno.
- 11.93 Los puntos de ebullición y de congelación del dióxido de azufre son -10°C y -72.7°C (a 1 atm), respectivamente. El punto triple es -75.5°C y 1.65 × 10⁻³ atm, y su punto crítico está a 157°C y 78 atm. Con esta información dibuje un esquema del diagrama de fases del SO₂.
- 11.94 Al final de este problema se muestra un diagrama de fases del agua. Marque las regiones y prediga qué sucederá si: a) a partir de A, la temperatura se eleva a presión constante, b) a partir de C, la temperatura se reduce a presión constante, y c) a partir de B, la presión se reduce a temperatura constante.



Problemas complementarios

- 11.95 Nombre los tipos de fuerzas de atracción que se deben vencer para que: a) el amoníaco líquido hierva, b) el fósforo

sólido (P_4) se funde, c) el CsI se disuelva en HF líquido, y d) el potasio metálico se funde.

- 11.96** ¿Cuál de las siguientes propiedades indica que las fuerzas intermoleculares de un líquido son fuertes? a) tensión superficial muy baja, b) temperatura crítica muy baja, c) punto de ebullición muy bajo y d) presión de vapor muy baja.
- 11.97** A -35°C , el HI líquido tiene una presión de vapor mayor que el HF líquido. Explique por qué.
- 11.98** Analice las siguientes propiedades del elemento boro y clasifíquelo como uno de los sólidos cristalinos descritos en la sección 11.6: punto de fusión alto ($2\ 300^\circ\text{C}$), mal conductor de calor y electricidad, insoluble en agua, una sustancia muy dura.
- 11.99** Observe la figura 11.41 y determine la fase estable del CO_2 a: a) 4 atm y -60°C y b) 0.5 atm y -20°C .
- 11.100** ¿Cuál de las siguientes sustancias es más polarizable? CH_4 , H_2 , CCl_4 , SF_6 , H_2S .
- 11.101** Un extintor de CO_2 se coloca en el exterior de un edificio en Massachusetts. Durante los meses de invierno, se puede escuchar un sonido de chapoteo cuando el extintor se sacude levemente. En el verano no se escucha ese sonido cuando se sacude el extintor. Explique este fenómeno. Suponga que el extintor no tiene fugas y que no se ha utilizado.
- 11.102** ¿Cuál es la presión de vapor del mercurio en su punto de ebullición normal (357°C)?
- 11.103** Un matraz con agua se conecta a una bomba de vacío. Cuando la bomba se enciende, el agua comienza a hervir. Minutos después, la misma agua se empieza a congelar. Al poco tiempo, el hielo desaparece. Explique lo que sucede en cada etapa.
- 11.104** La línea límite de líquido-vapor en el diagrama de fases de cualquier sustancia siempre se detiene bruscamente en un cierto punto. ¿Por qué?
- 11.105** La distancia interiónica de varios cristales de halogenuros de álcali son:

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

Trace un gráfico de la energía reticular en función del inverso de la distancia interiónica. ¿Cómo explicaría el gráfico obtenido en función de la dependencia de la energía reticular de la distancia de separación entre los iones? ¿Qué ley gobierna esta interacción? (Véase la tabla 9.1 para las energías reticulares.)

- 11.106** ¿Cuál de los dos compuestos siguientes tiene mayor densidad: el SiO_2 cristalino o el SiO_2 amorfo? ¿Por qué?
- 11.107** Una estudiante recibe cuatro muestras de sólidos W, X, Y y Z. Todos tienen un brillo metálico. Se le informa que los sólidos pueden ser oro, sulfuro de plomo, mica (que es el cuarzo o SiO_2) y yodo. Los resultados de sus investigaciones son: a) W es un buen conductor eléctrico; X, Y y Z son malos conductores eléctricos. b) Cuando los sólidos se golpean con un martillo, W se aplama, X se parte en fragmentos, Y se convierte en polvo y Z no se modifica. c) Cuando los sólidos se calientan con un mechero de Bunsen, Y se funde con un poco de sublimación, pero X, W y Z no se funden. d) Al tratarlos con HNO_3 , W, X se disuelve; no hay efecto en

W, Y o Z. Con estos resultados identifique a cada uno de los sólidos.

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



- 11.110** El polo sur de Marte está cubierto con hielo seco que sólo en parte se sublima durante el verano. El vapor de CO_2 se vuelve a condensar en el invierno cuando la temperatura baja a 150 K. Dado que el calor de sublimación del CO_2 es 25.9 kJ/mol, calcule la presión atmosférica en la superficie de Marte. [Sugerencia: utilice la figura 11.41 para determinar la temperatura normal de sublimación del hielo seco y la ecuación (11.5), que también se aplica a las sublimaciones.]
- 11.111** Las propiedades de los gases, líquidos y sólidos difieren en varios aspectos. ¿Cómo utilizaría la teoría cinética molecular (véase la sección 5.7) para explicar las siguientes observaciones? a) La facilidad de compresibilidad disminuye de gas a líquido a sólido. b) Los sólidos mantienen una forma definida, pero los gases y los líquidos no. c) Para la mayor parte de las sustancias, el volumen de una cantidad dada de material aumenta cuando cambia de sólido a líquido y a gas.
- 11.112** Seleccione la sustancia de cada uno de los siguientes pares que tiene el punto de ebullición más alto. En cada caso, identifique las principales fuerzas intermoleculares implicadas y explique su elección. a) K_2S o $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. b) Br_2 o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- 11.113** Explique por qué una pequeña gota de aceite en agua adopta una forma esférica. (Sugerencia: el aceite está formado de moléculas no polares, que tienden a evitar el contacto con el agua.)
- 11.114** En las mismas condiciones de temperatura y densidad, ¿cuál de los siguientes gases se comportará en forma menos ideal: CH_4 , SO_2 ? Explique su elección.

11.115 Los fluoruros de los elementos del segundo periodo y sus puntos de ebullición son: LiF, 845°C; BeF₂, 800°C; BF₃, -126.7°C; CF₄, -184°C; NF₃, -206.6°C; OF₂, -223.8°C; F₂, -219.6°C. Clasifique las fuerzas intermoleculares presentes en cada compuesto.

11.116 La entalpía estándar de formación del yodo molecular gaseoso es 62.4 kJ/mol. Con esta información calcule el calor molar de vaporización del yodo molecular a 25°C.

11.117 La distancia entre el Li⁺ y el Cl⁻ es de 257 pm en el LiCl sólido y 203 pm en una unidad de LiCl en la fase gaseosa. Explique a qué se deben las diferencias en las longitudes de los enlaces.

11.118 El calor de hidratación, es decir, el cambio de calor generado cuando los iones se hidratan en disolución, se debe en gran parte a las interacciones ion-dipolo. Los calores de hidratación de los iones de metales alcalinos son: Li⁺, -520 kJ/mol; Na⁺, -405 kJ/mol; K⁺, -321 kJ/mol. Explique la tendencia de estos valores.

11.119 Si el agua fuera una molécula lineal, a) ¿seguiría siendo polar?, y b) ¿las moléculas de agua formarían puentes de hidrógeno entre ellas?

11.120 Calcule el ΔH° para los siguientes procesos a 25°C: a) Br₂(l) → Br₂(g) y b) Br₂(g) → 2Br(g). Analice las magnitudes relativas de estos valores de ΔH° en función de las fuerzas implicadas en cada caso. {Sugerencia: véase la tabla 9.4 y tome en cuenta que ΔH_f°[Br₂(g)] = 30.7 kJ/mol.}

11.121 ¿De cuál líquido se esperaría que tuviera mayor viscosidad: el agua o el éter dietílico? La estructura del éter dietílico se muestra en el problema 11.14.

11.122 Un vaso de precipitados con agua se coloca en un recipiente cerrado. Diga cuál es el efecto en la presión de vapor del agua cuando a) su temperatura se reduce, b) el volumen del recipiente se duplica, c) se agrega más agua al vaso.

11.123 El ozono (O₃) es un agente oxidante fuerte capaz de oxidar a todos los metales comunes, con excepción del oro y el platino. Una prueba conveniente para el ozono se basa en su acción sobre el mercurio. Cuando éste se expone al ozono, se torna opaco y se adhiere al tubo de vidrio (en lugar de fluir libremente sobre él). Escriba la ecuación balanceada de la reacción. ¿Qué propiedad del mercurio se altera por su interacción con el ozono?

11.124 Una muestra de piedra caliza (CaCO₃) se calienta en un recipiente cerrado hasta su descomposición parcial. Escriba una ecuación para la reacción y establezca cuántas fases están presentes.

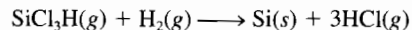
11.125 El silicio que se utiliza en los componentes de las computadoras debe tener un nivel de impureza inferior a 10⁻⁹ (es decir, menos de un átomo de impureza por cada 10⁹ átomos de Si). El silicio se prepara por reducción de cuarzo (SiO₂) con coque (una forma de carbono formada por la destilación destructiva de carbón) a unos 2 000°C:



A continuación, el silicio sólido se separa de otras impurezas sólidas por tratamiento con cloruro de hidrógeno a 350°C para formar triclorosilano gaseoso (SiCl₃H):



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



a) El triclorosilano tiene una presión de vapor de 0.258 atm a -2°C. ¿Cuál es su punto normal de ebullición? ¿El punto de ebullición del triclorosilano es congruente con el tipo de fuerzas intermoleculares que existen entre sus moléculas? (El calor molar de vaporización del triclorosilano es 28.8 kJ/mol.) b) ¿Qué tipos de cristales forman el Si y el SiO₂? c) El silicio tiene la estructura cristalina del diamante (véase la figura 11.28). Cada celda cúbica unitaria (longitud de la arista a = 543 pm) contiene ocho átomos de Si. Si en una muestra de silicio puro hay 1.0 × 10¹³ átomos de boro por centímetro cúbico, ¿cuántos átomos de Si existen por cada átomo de B en la muestra? ¿Esta muestra satisface los requerimientos de pureza de 10⁻⁹ para el silicio grado electrónico?

11.126 El carbono y el silicio pertenecen al grupo 4A de la tabla periódica y tienen la misma configuración electrónica de valencia (ns²np²). ¿Por qué el dióxido de silicio (SiO₂) tiene un punto de fusión más alto que el dióxido de carbono (CO₂)?

11.127 Una olla de presión es un recipiente sellado que permite que el vapor de agua escape cuando excede una presión predeterminada. ¿Cómo reduce este aparato el tiempo necesario para cocinar?

11.128 Una muestra de agua de 1.20 g se inyecta en un matraz al vacío con capacidad de 5.00 L a 65°C. ¿Qué porcentaje de agua se evapora cuando el sistema alcanza el equilibrio? Suponga un comportamiento ideal del vapor de agua y desprecie el volumen del agua líquida. La presión de vapor de agua a 65°C es 187.5 mmHg.

11.129 ¿Qué ventajas tiene cocinar el brócoli con vapor en lugar de hervirlo en agua?

11.130 Una medida cuantitativa de la eficiencia con que se empacan las esferas en las celdas unitarias se denomina *eficiencia de empaquetamiento*, que es el porcentaje del espacio de la celda ocupado por las esferas. Calcule las eficiencias de empaquetamiento de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. (Sugerencia: consulte la figura 11.22 y utilice la relación $\frac{4}{3}\pi r^3$ para el volumen de una esfera, donde r es el radio de la esfera.)

11.131 Dé una explicación para cada uno de los siguientes fenómenos: a) El argón sólido (p.f. -189.2°C; p.e. -185.7°C) se puede preparar al sumergir un matraz que contiene gas argón en nitrógeno líquido (p.e. -195.8°C) hasta que se licua y el matraz se conecta luego a una bomba de vacío. b) El punto de fusión del ciclohexano (C₆H₁₂) aumenta con el incremento de la presión ejercida sobre el ciclohexano sólido. c) Ciertas nubes que están a gran altura contienen gotas de agua a -10°C. d) Cuando un trozo de hielo seco se agrega a un vaso de precipitados con agua se forma niebla encima del agua.

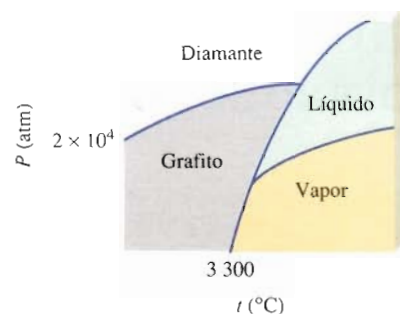


11.132 El argón cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras a 40 K. Dado que el radio atómico del argón es 191 pm, calcule la densidad del argón sólido.

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

11.134 Dado el siguiente diagrama de fases del carbono, conteste las siguientes preguntas: *a)* ¿Cuántos puntos triples hay y qué fases pueden coexistir en cada punto triple? *b)* ¿Cuál tiene la densidad más alta: el grafito o el diamante? *c)* El

diamante sintético se puede hacer con grafito. Con el diagrama de fases, ¿cómo se fabricaría un diamante?



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

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

Respuestas a los ejercicios

11.1 *a)* Fuerzas iónicas y de dispersión, *b)* fuerzas de dispersión, *c)* fuerzas de dispersión y dipolo-dipolo. **11.2** Sólo *c)*. **11.3** 10.50 g/cm³. **11.4** 315 pm. **11.5** Dos. **11.6** 361 pm. **11.7** 369 mmHg. **11.8** 173 kJ.