

- 13.1 Fuerzas intermoleculares y algunas propiedades de los líquidos.
- 13.2 Vaporización de los líquidos. Presión de vapor.
- 13.3 Algunas propiedades de los sólidos.
- 13.4 Diagramas de fase.
- 13.5 Propiedades del agua.

Recordar

El término FUERZAS INTERMOLECULARES

se utiliza para clasificar una serie de
interacciones NO COVALENTES

Fuerzas intermoleculares

GASE: $P \uparrow$ y $T \downarrow \Rightarrow$ fuerzas intermoleculares hacen que el comportamiento del gas se aleje de la idealidad.

\Downarrow
Fuerzas muy intensas

\downarrow
el gas se condensa a líquido.

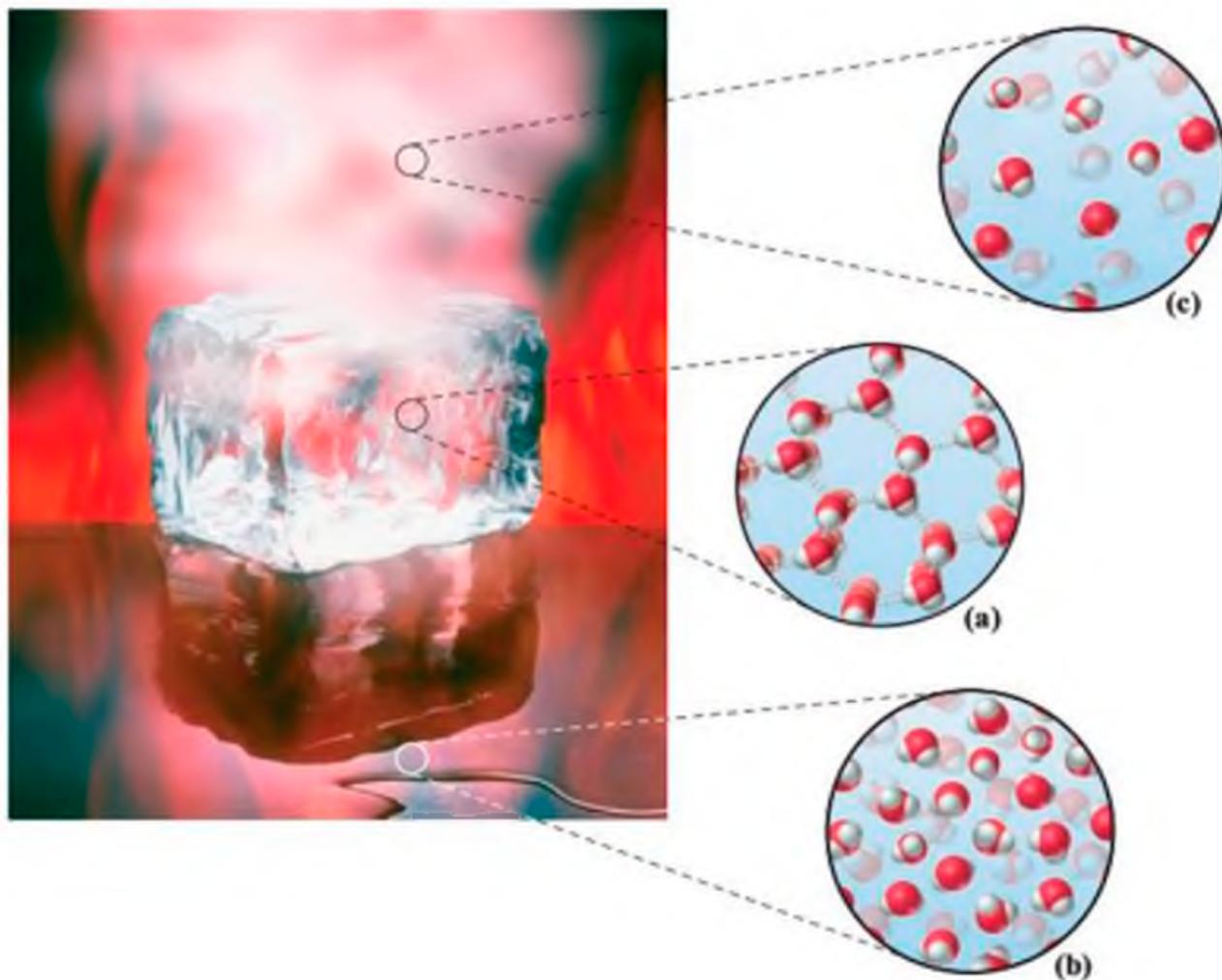
Ejemplos de las fuerzas intermoleculares conocidas como fuerzas de VAN DER WAALS (terceras a $(1/V)^2$)

Propiedades Moleculares:

- Momento Dipolar
- POLARIZABILIDAD

Fuerzas de Van der Waals

- * Las fuerzas de dispersión (de London) existen en todos los tipos de moléculas. Implican desplazamiento de todos los electrones en las moléculas y aumentan al aumentar la masa molecular. Dependen de la forma de la molécula.
 - * Las fuerzas asociadas con los dipolos permanentes implican desplazamiento de los PAÍSES de electrones y es de toda la molécula.
 - * Sistemas de masa molecular semejante los FUERTES DISPERSOS producen cambios en propiedades como P.F., P.E. y A.Vaporización.
 - * Sistemas de masas moleculares muy diferentes, las Fuerzas de DISPERSIÓN son más importantes que las FUERTES DIPOLARES.
-



► FIGURA 1.7

Visión macroscópica y microscópica de la materia.

La imagen muestra un cubito de hielo sobre una superficie caliente y los tres estados del agua. Las tres ampliaciones muestran cómo los químicos conciben estos estados microscópicamente, representando las moléculas con dos hidrógenos unidos a un oxígeno. En el hielo (a), las moléculas están ordenadas regularmente en una matriz rígida. En el agua líquida (b), las moléculas están bastante ordenadas pero se mueven libremente. En el agua gaseosa (c), las moléculas están muy separadas.

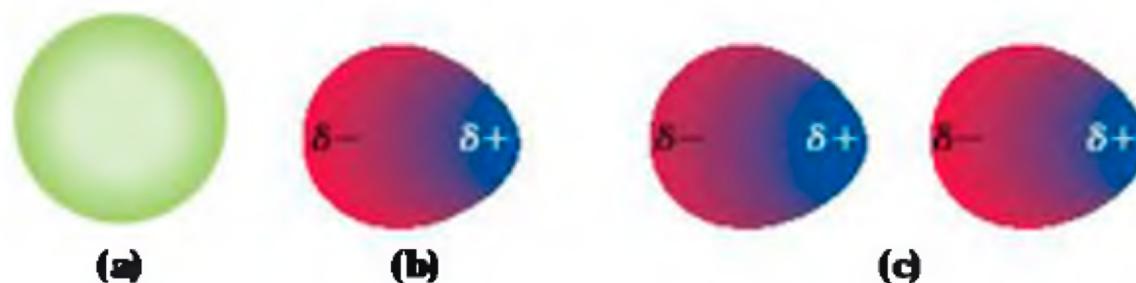


13.1 Fuerzas intermoleculares y algunas propiedades de los líquidos

- Fuerzas de cohesión:
 - Fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes (entre las moléculas del líquido).
- Fuerzas de adhesión:
 - Fuerzas intermoleculares entre moléculas diferentes (entre las moléculas del líquido y las del recipiente que lo contiene).

➤ Tensión superficial

➤ Viscosidad

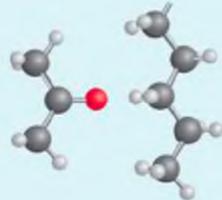
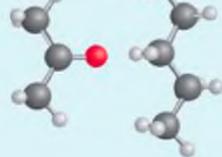
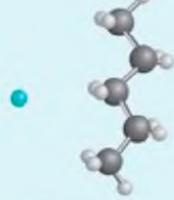
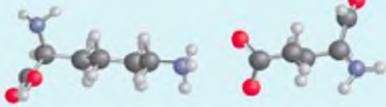
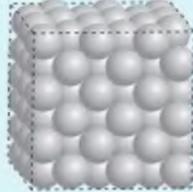


▲ FIGURA 12.2

Dipolos instantáneos e inducidos

(a) En la situación normal, una molécula no polar tiene una distribución de carga simétrica. (b) En la situación instantánea, un desplazamiento de la carga electrónica produce un dipolo instantáneo con una separación de carga representada por δ^+ y δ^- . (c) En un dipolo inducido, el dipolo instantáneo de la izquierda induce una separación de carga en la molécula de la derecha. El resultado es una atracción instantánea dipolo-dipolo inducido.

TABLA 12.2 Resumen de interacciones no covalentes

Fuerza	Energía ^a , kJ/mol	Ejemplo	Modelo
Intermolecular			
Dispersión de London	0,05-40	CH ₄ ...CH ₄	
Dipolo-dipolo inducido	2-10	CH ₃ (CO)CH ₃ ...CH ₅ H ₁₂	
Ion-dipolo inducido	3-15	Li ⁺ ...C ₅ H ₁₂	
Dipolo-dipolo	5-25	H ₂ O...CO	
Enlace de hidrógeno	10-40	CH ₃ OH...H ₂ O	
Ion-dipolo	40-600	K ⁺ ...H ₂ O	
Ion-ion	400-4000	Lys ⁺ ...Glu ⁻	
Interatómica			
Dispersión de London	0,05-40	Ar...Ar	
Ion-ion	400-4000	Na ⁺ ...Cl ⁻	
Metálica	100-1000	Ag...Ag	

^aValores en fase gas.

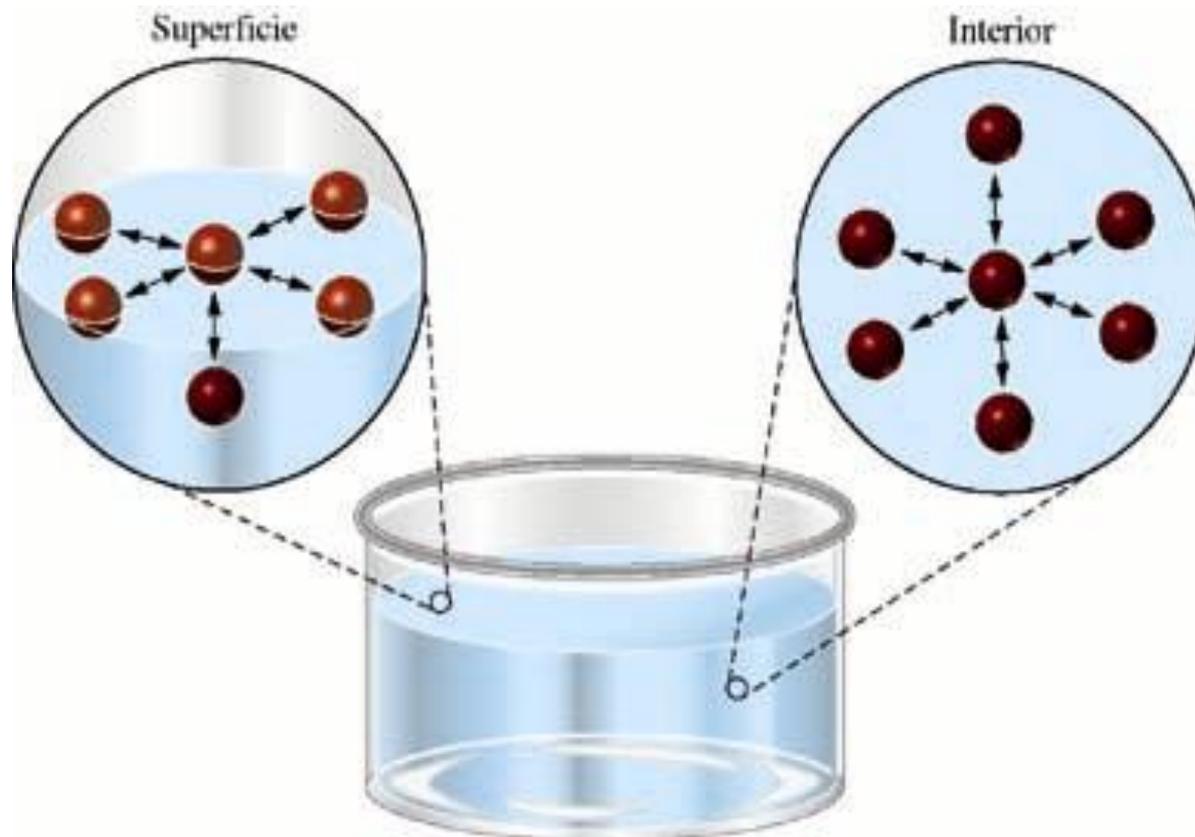
TABLA 12.1 Fuerzas intermoleculares y propiedades de algunas sustancias

	Masa molecular, u	Momento dipolar, D	Fuerzas de Van der Waals		$\Delta_{\text{vap}}H$, kJ mol ⁻¹	Punto de ebullición, K
			Dispersión %	Dipolar %		
F ₂	38,00	0	100	0	6,86	85,01
HCl	36,46	1,08	81,4	18,6	16,15	188,11
HBr	80,92	0,82	94,5	5,5	17,61	206,43
HI	127,91	0,44	99,5	0,5	19,77	237,80

Vamos a ver cómo se relacionan estas afirmaciones con los datos de la Tabla 12.1, que incluye una división aproximada de las fuerzas de Van der Waals en fuerzas de dispersión y en fuerzas debidas a los dipolos. Las masas moleculares de HCl y F₂ son comparables pero debido a que el HCl es polar, tiene un valor de $\Delta_{\text{vap}}H$ mucho mayor y un punto de ebullición más alto que el F₂. Dentro de la serie HCl, HBr y HI, la masa molecular aumenta rápidamente y $\Delta_{\text{vap}}H$ y los puntos de ebullición aumentan en el orden HCl < HBr < HI. El carácter más polar del HCl y HBr en relación al HI no es suficiente para invertir las tendencias producidas por el aumento de masas moleculares; las fuerzas de dispersión son las fuerzas intermoleculares predominantes.

- Tensión superficial:
 - Energía o trabajo necesario para aumentar el área de la superficie de un líquido.

$$dw = \gamma dA \quad [\gamma] = \text{J m}^{-2}$$



- La mayoría de los líquidos a T ambiente: 15-50 mJ/m²
- H₂O : 73 mJ/m²
- Hg : 490 mJ/m²

γ :

-disminuye si T aumenta

Afecta a:

- forma de burbujas y gotas
- efecto “membrana tensa”
- presión en interfases curvas
- capilaridad

(γ) TENSION SUPERFICIAL : energía o trabajo necesario para
aumentar el área de la superficie de un líquido
(Julios, m^2)

$$\Delta T \propto \gamma$$

gotas de agua $\left\{ \begin{array}{l} \text{roziz superficie} \quad \Delta < B \\ \text{Mantene su forma} \quad \Delta > B \end{array} \right.$

A - Fuerzas de cohesión ejercidas entre moléculas de la gota
B - Fuerzas de adhesión ejercidas entre moléculas de la gota y de la superficie.

Sustancias que $\downarrow \gamma$ del agua y la extienden más fácilmente se
llaman agentes humectantes. (LAVAVASO: LVS)



▲ FIGURA 12.10

**Ilustración de un efecto
de la tensión superficial**

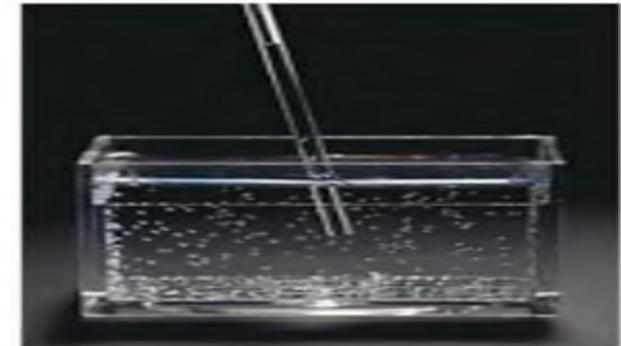
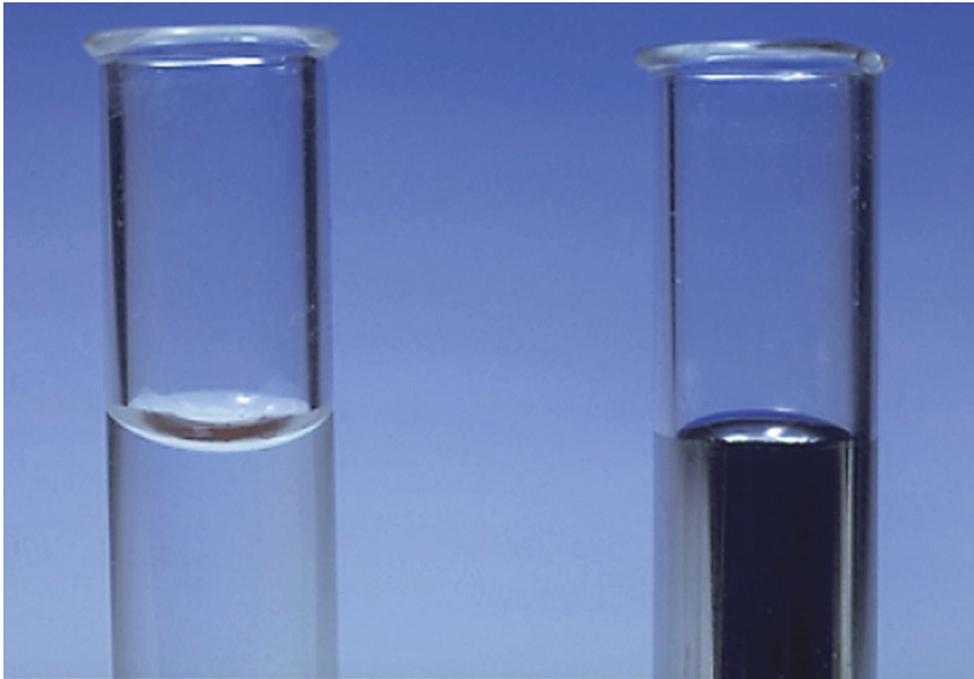
A pesar de ser más densa que el agua, la aguja flota en su superficie. La tensión superficial es una propiedad que justifica este comportamiento inesperado.

Tensión superficial



$F(\text{cohesión}) < F(\text{adhesión})$
“moja”

$F(\text{cohesión}) > F(\text{adhesión})$
“no moja”



▲ FIGURA 12.14
Acción capilar

Una fina película de agua sube por las paredes del interior de los capilares debido a las grandes fuerzas adhesivas entre el agua y el vidrio (el agua moja el vidrio). La presión por debajo del menisco disminuye ligeramente. Entonces la presión atmosférica empuja hacia arriba una columna de agua en el tubo hasta eliminar la diferencia de presión. Cuanto más pequeño sea el diámetro del capilar, mayor altura alcanza el líquido. Debido a que la magnitud de este efecto es también directamente proporcional a la tensión superficial, el ascenso capilar proporciona un método experimental sencillo para determinar la tensión superficial, descrito en el Ejercicio 119.

$F(\text{cohesión}) < F(\text{adhesión})$
“moja”

$F(\text{cohesión}) > F(\text{adhesión})$
“no moja”

- Viscosidad, η :
 - Resistencia de un líquido a fluir. Disminuye si T aumenta.



$$[\eta] = \text{N s m}^{-2} = \text{Pa.s}$$

$$[\eta] = \text{dina s cm}^{-2} = \text{Poise (P)}$$

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP}$$

$$1 \text{ Poise} = 0,1 \text{ N s m}^{-2}$$

$$1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ N s m}^{-2} = 1 \text{ mPa.s}$$

Viscosidades a 20°C en mPa.s

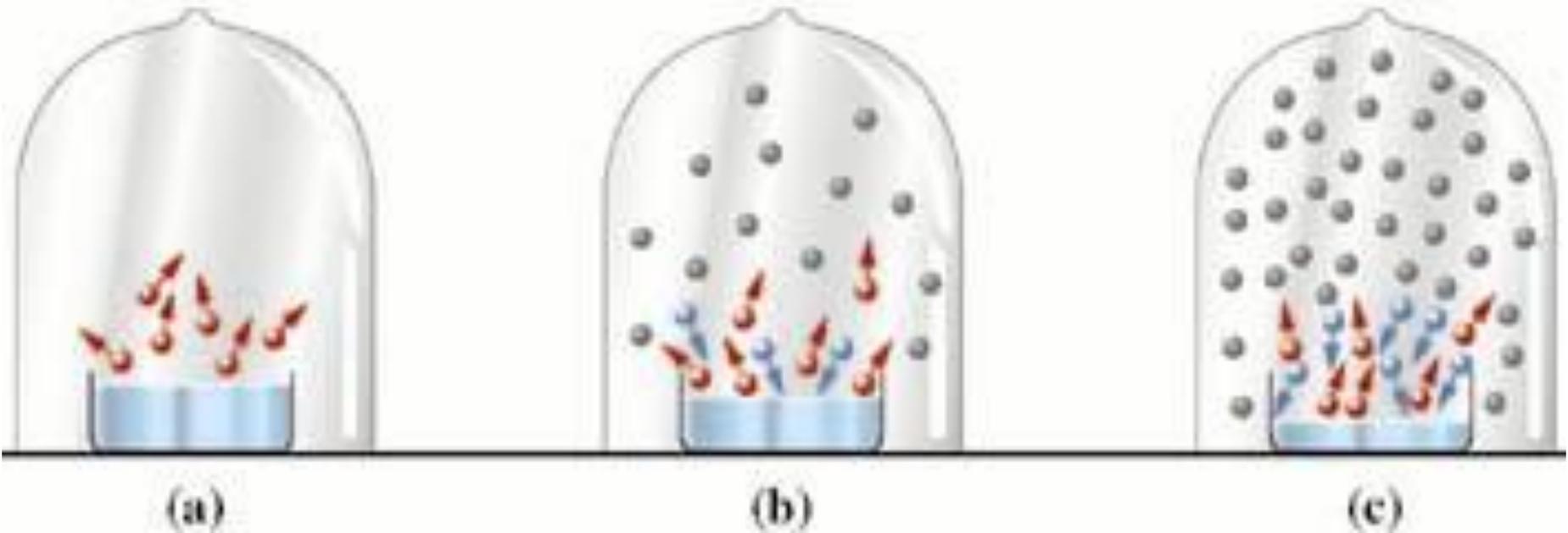
Aire	0,018	Aceite de oliva	81
Agua	1,002	Aceite motor	85-900
Mercurio	1,55	Glicerina	1200
Sangre (37°C)	3-4	Miel	2000-10000

Presión de vapor = es la presión máxima que ejerce el vapor de un líquido a una determinada temperatura en la que se establece el equilibrio líquido-vapor.

13.2 Vaporización de los líquidos. Presión de vapor

- Moléculas en estado vapor
- Moléculas evaporándose
- Moléculas condensándose

$$T = \text{cte}$$



Equilibrio líquido-vapor.

Las velocidades de evaporación y condensación son iguales y la presión ejercida por el gas es la presión de vapor de equilibrio de la sustancia a esa T .
La presión de vapor es característica de la sustancia y depende de T , aumentando cuando T aumenta.

Entalpía de vaporización

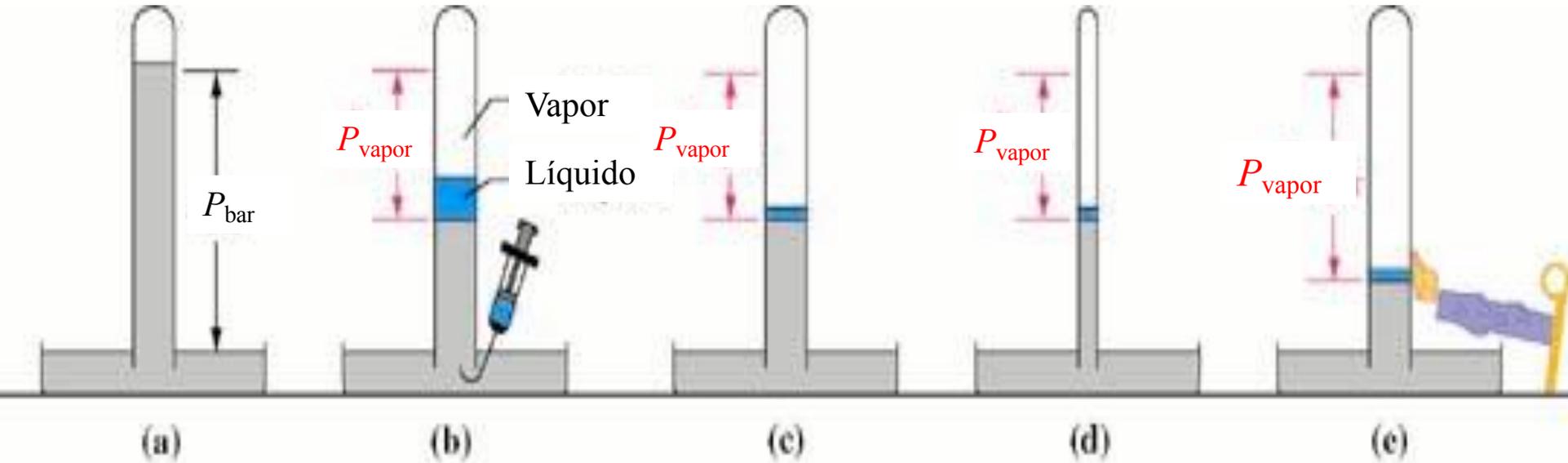
$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{líquido}} = -\Delta H_{\text{condensación}}$$

Algunas entalpías de vaporización a 298 K^a

Líquido	ΔH_{vap} , kJ/mol
Dietiléter, (C ₂ H ₅) ₂ O	29,1
Metanol, CH ₃ OH	38,0
Etanol, CH ₃ CH ₂ OH	42,6
Agua, H ₂ O	44,0

^aLos valores de ΔH_{vap} varían poco con T y casi nada con P .

Presión de vapor



Barómetro de mercurio

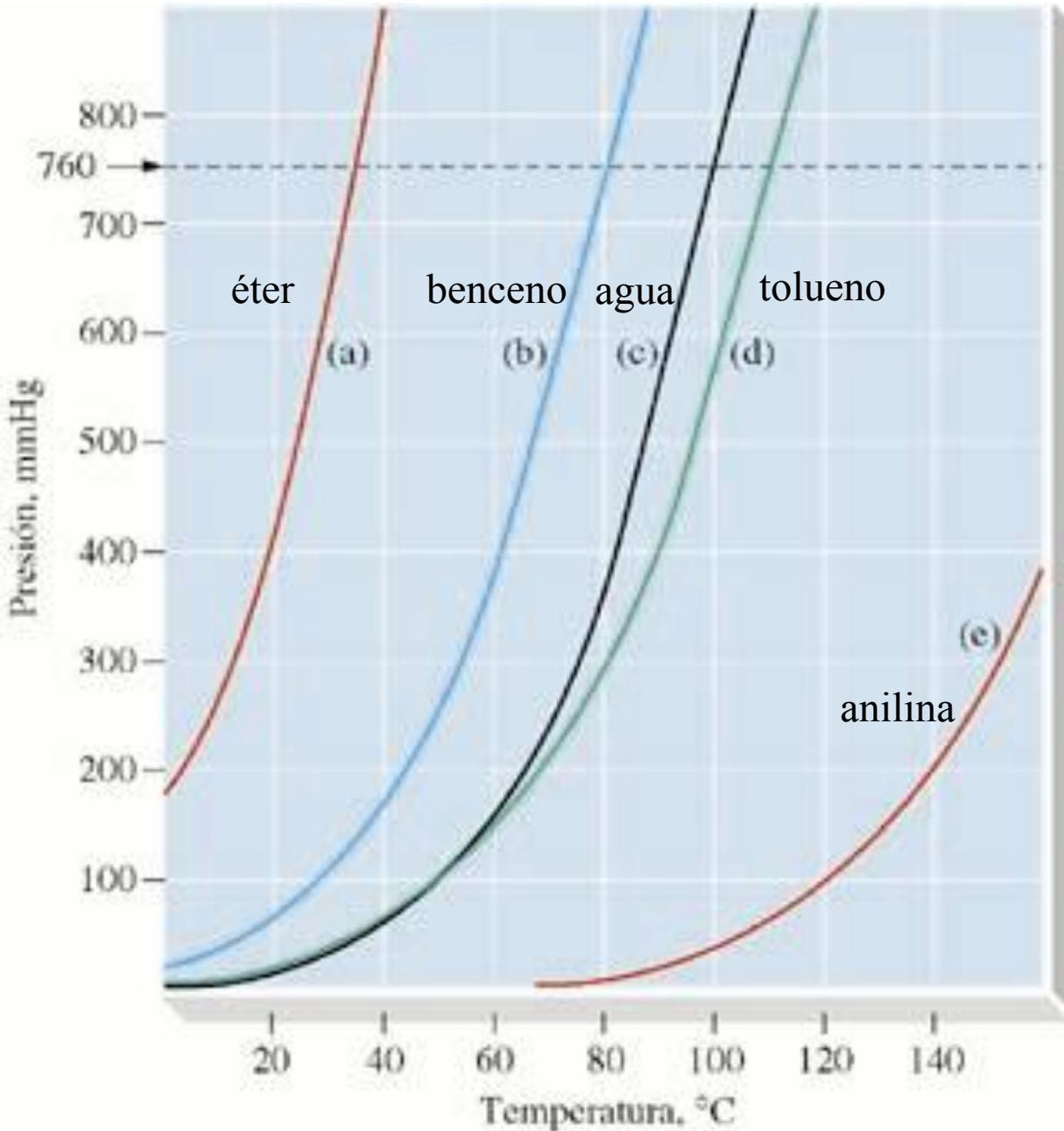
Presión de vapor del líquido

P_{vap} independiente del $V_{\text{líq}}$

P_{vap} independiente del V_{gas}

P_{vap} dependiente de T

Presión de vapor y punto de ebullición de los líquidos puros.



Ecuación de Antoine

$$\ln P = -A \frac{1}{T} + B$$

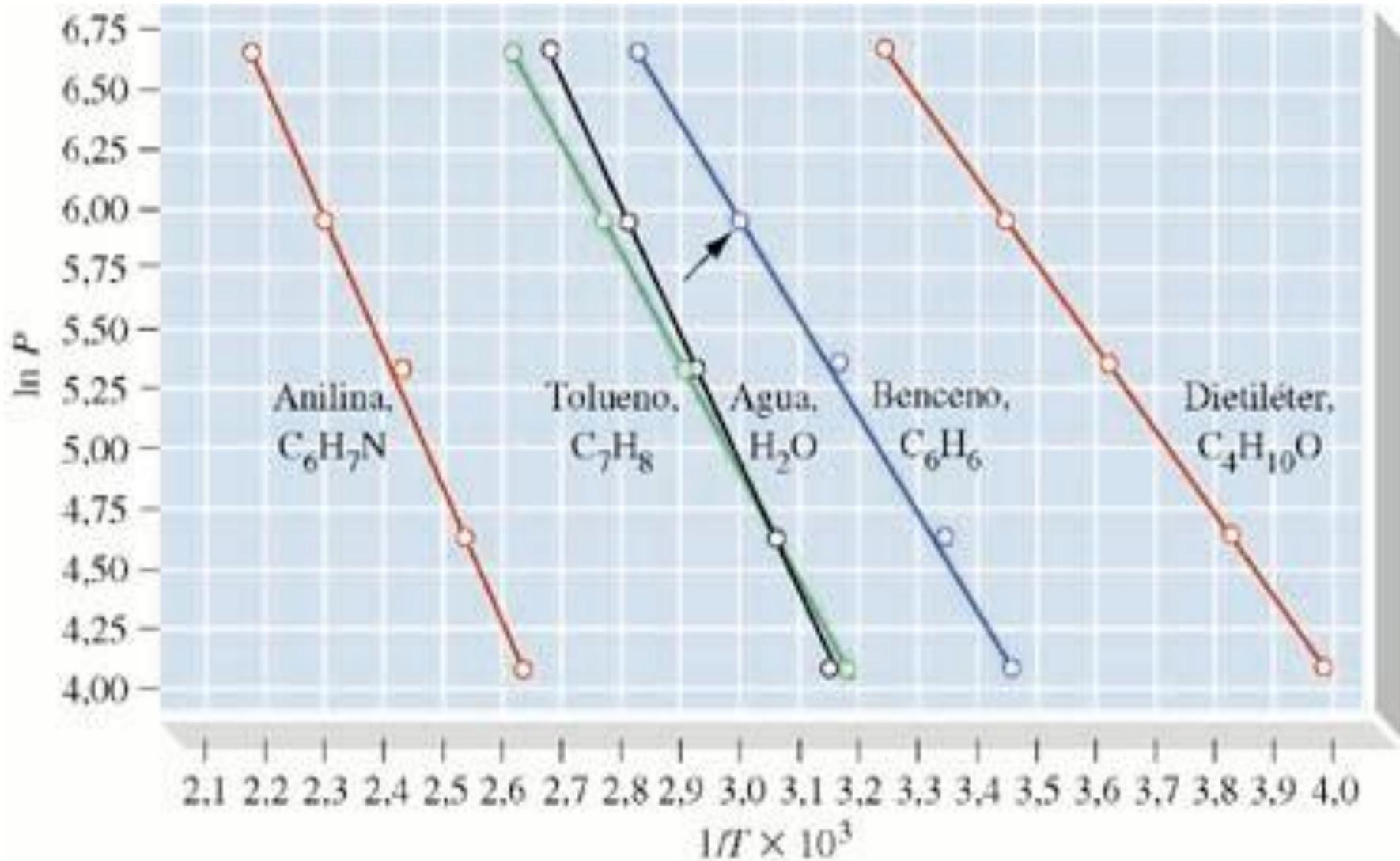
$$A = \frac{\Delta H_{vap}}{R}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_2}{P_1} =$$

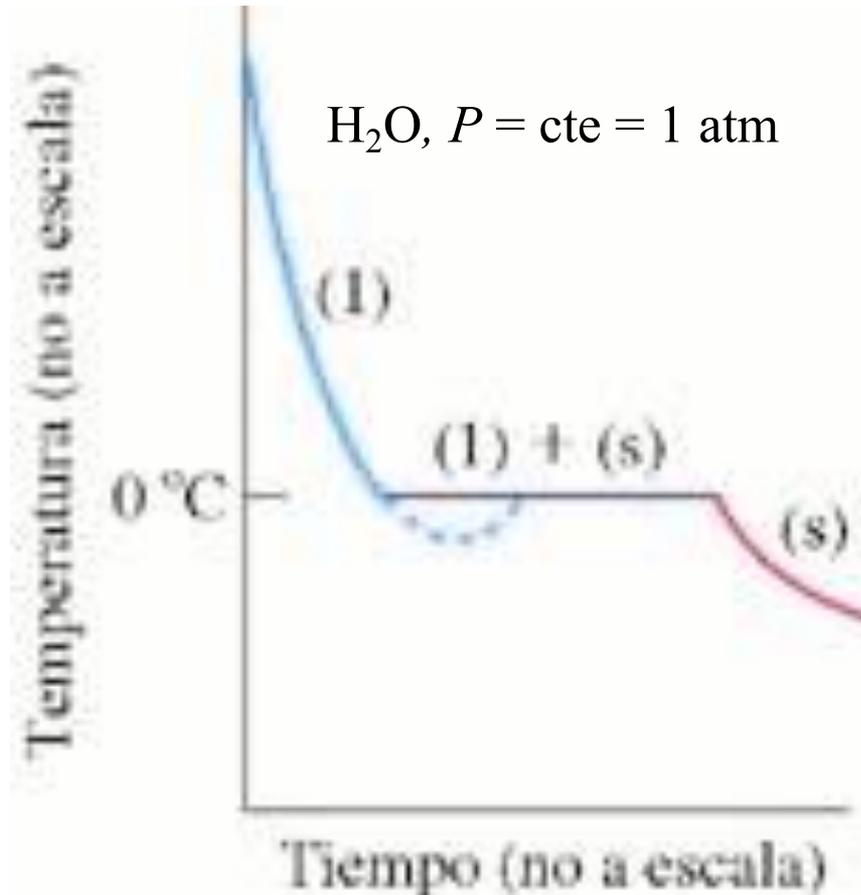
$$= \frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Presión de vapor y punto de ebullición de los líquidos puros.

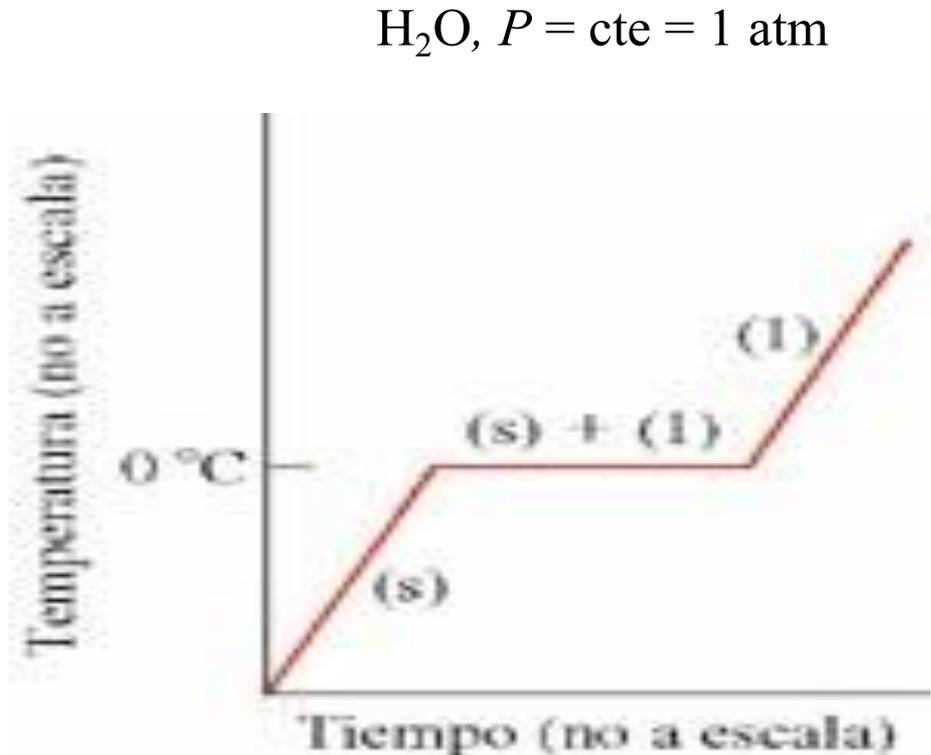


13.3 Algunas propiedades de los líquidos y los sólidos

Punto de congelación

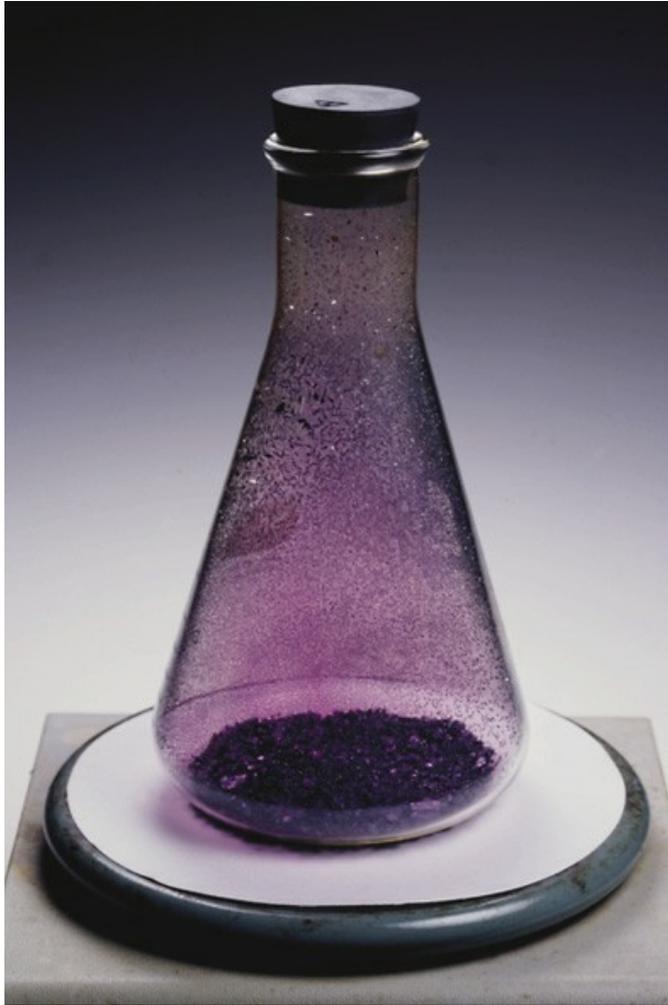


Punto de fusión



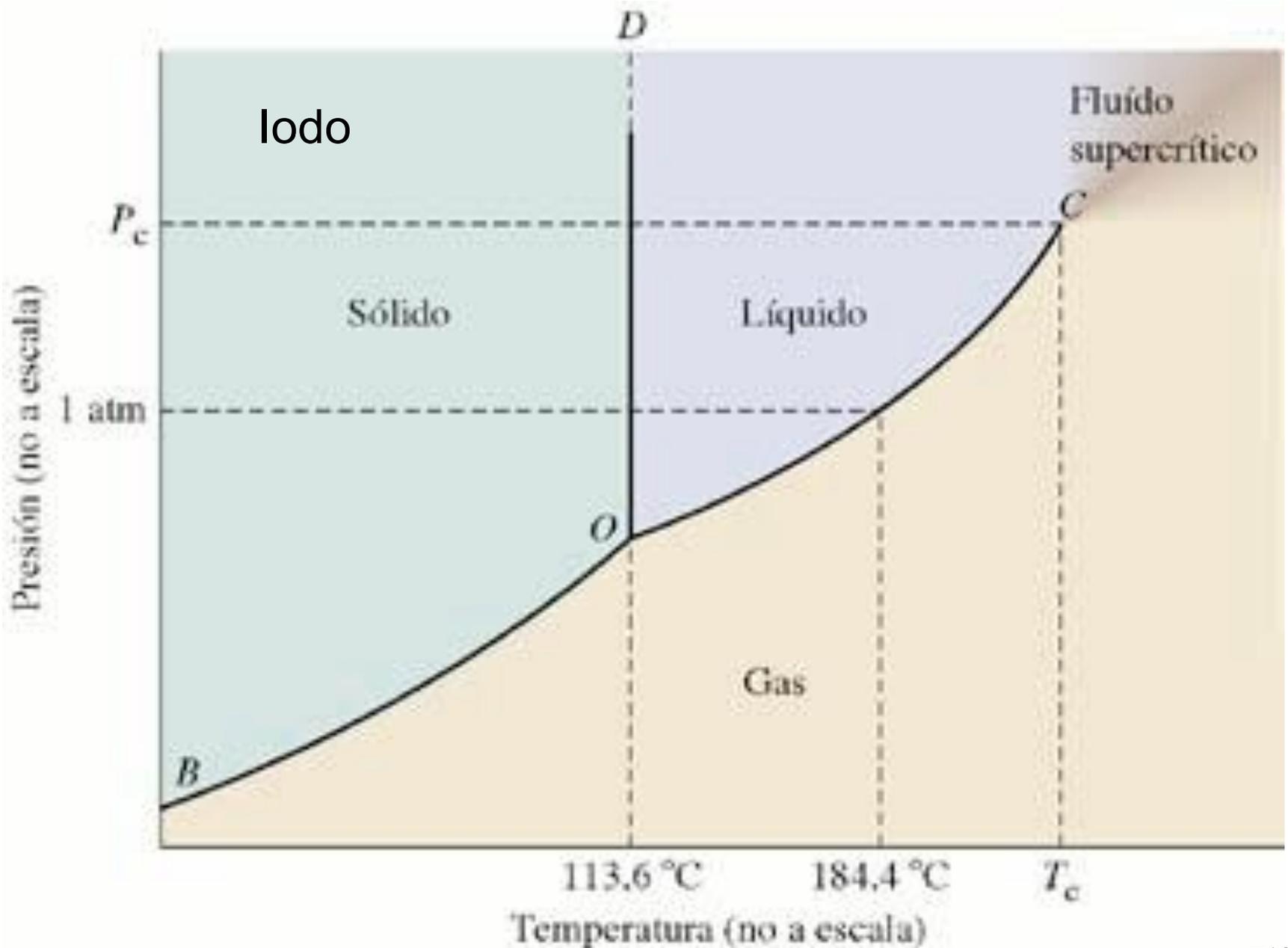
$$\Delta H_{fus}(\text{H}_2\text{O}) = +6,01 \text{ kJ/mol}$$

Sublimación

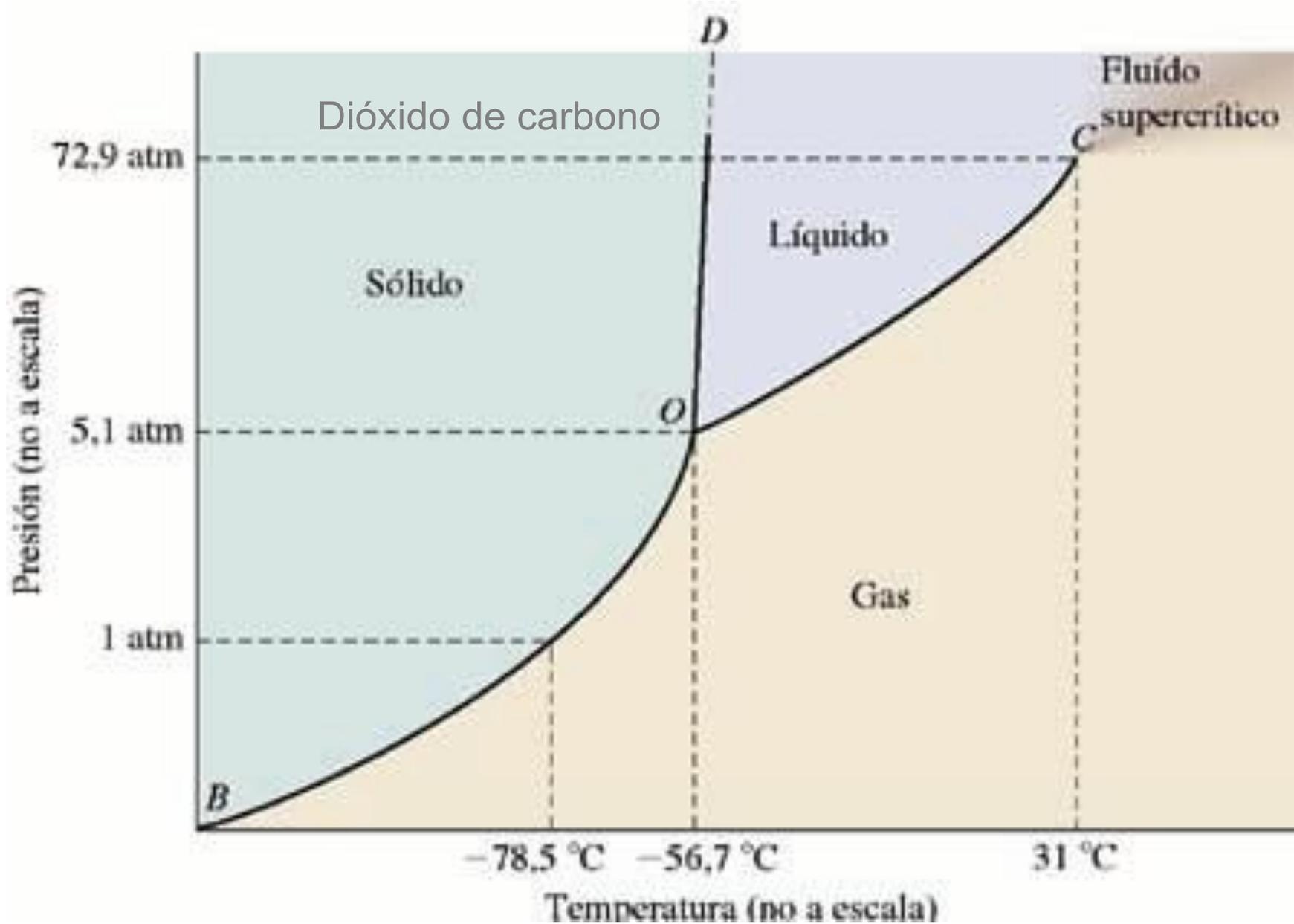


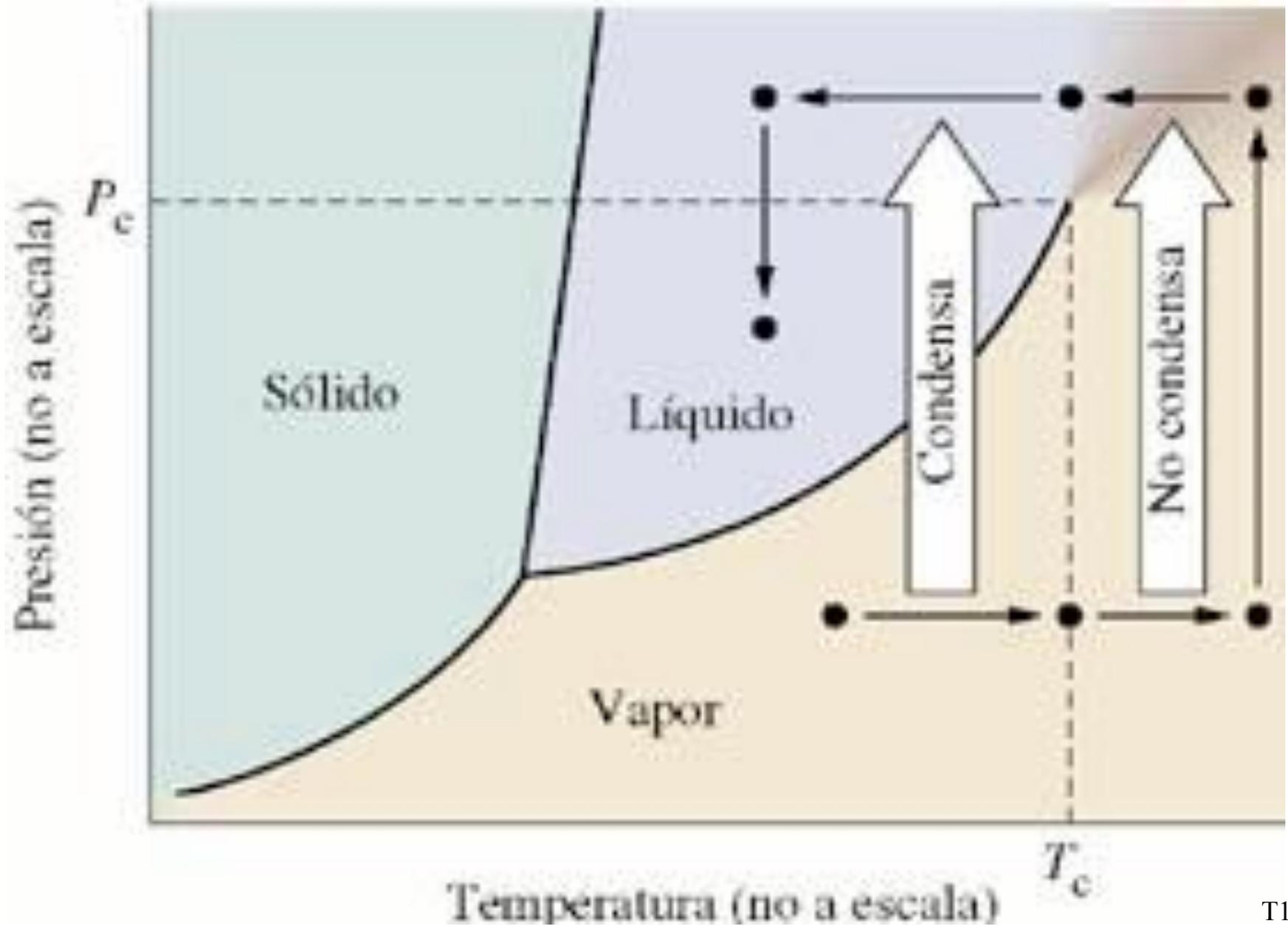
$$\begin{aligned}\Delta H_{sub} &= \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \\ &= -\Delta H_{deposición}\end{aligned}$$

13.4 Diagramas de fase de sustancias puras



Diagramas de fase de sustancias puras





El punto crítico



Aprox. 10 °C
por debajo de T_c



Aprox. 1 °C
por debajo de T_c



Temperatura
critica T_c

Temperaturas, T_c y presiones críticas, P_c de algunos gases

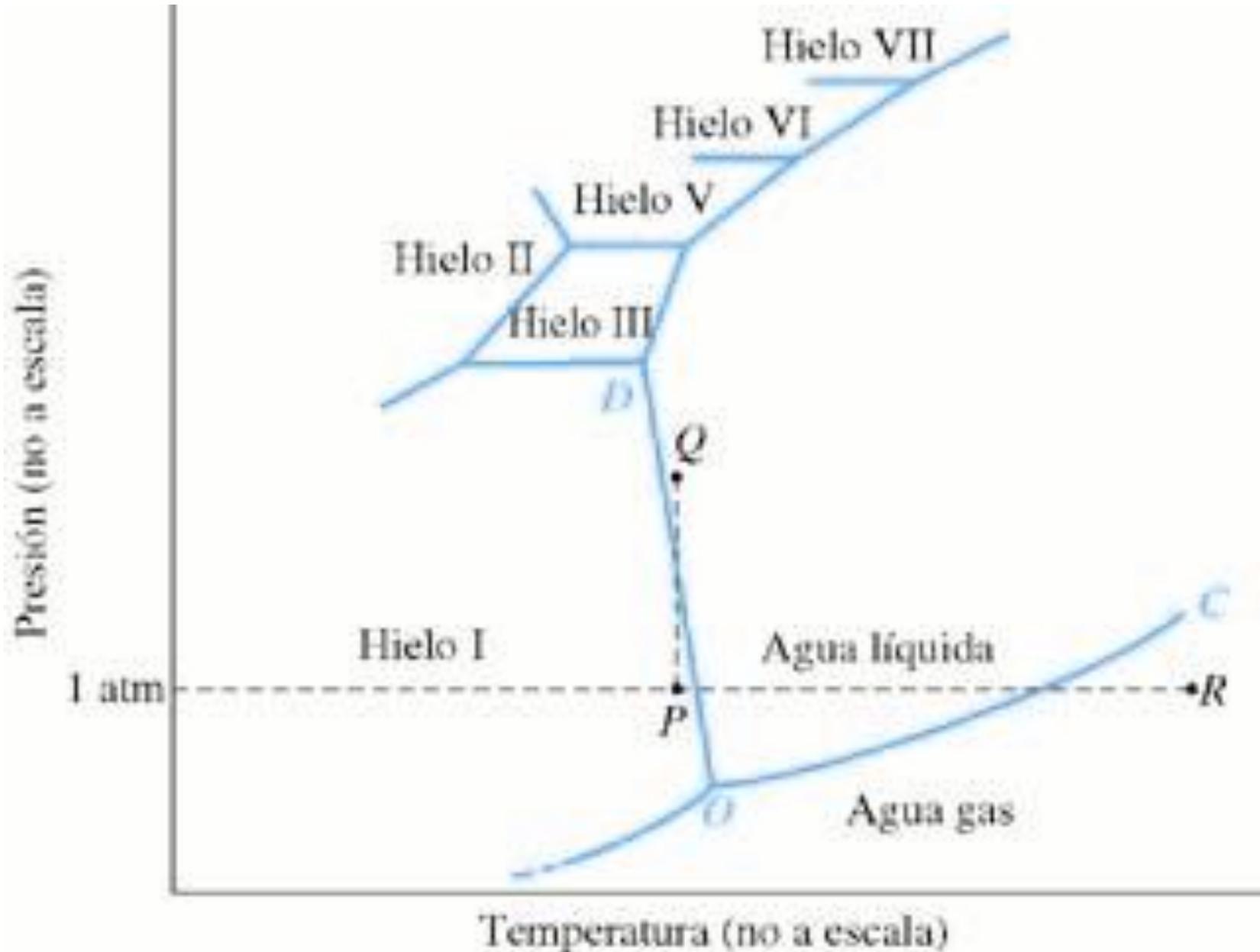
Sustancia	T_c , K	P_c , atm
Gases “permanentes”^a		
H ₂	33,3	12,8
N ₂	126,2	33,5
O ₂	154,8	50,1
CH ₄	191,1	45,8
Gases “no permanentes”^b		
CO ₂	304,2	72,9
HCl	324,6	82,1
NH ₃	405,7	112,5
SO ₂	431,0	77,7
H ₂ O	647,3	218,3

^a Los gases “permanentes” no pueden ser licuados a 25 °C (298 K).

^b Los gases “no permanentes” pueden ser licuados a 25 °C.

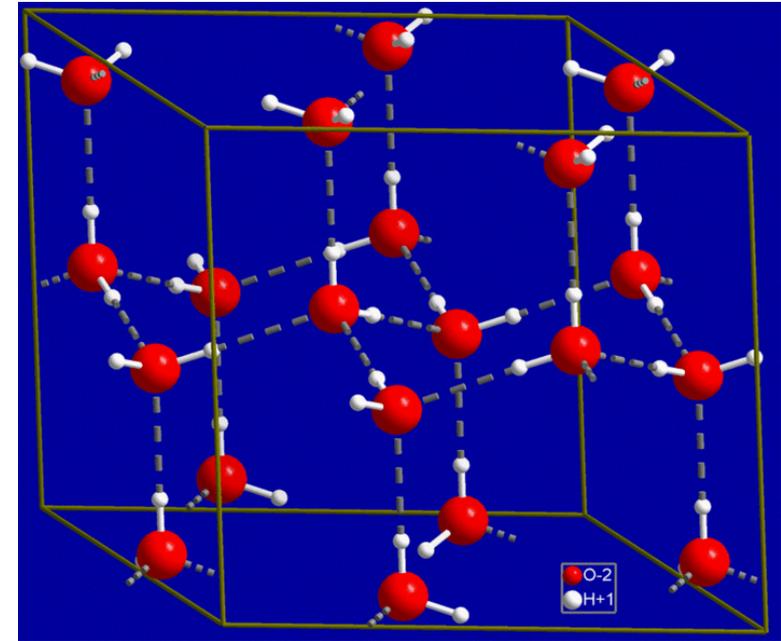
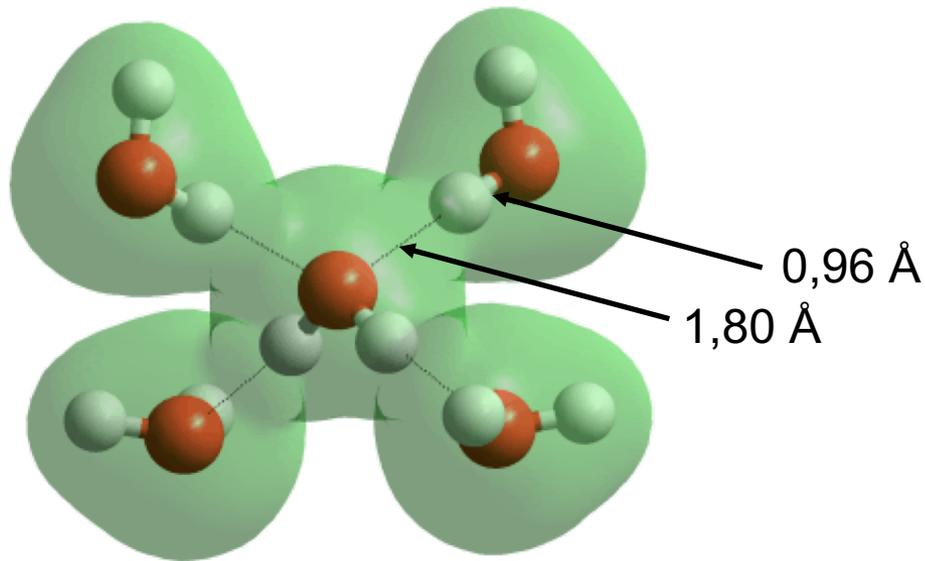
<https://www.youtube.com/watch?v=ftwTx0MmrC8>

Diagrama de fases del agua



13.5 Estructura y propiedades del agua

Estructura del hielo

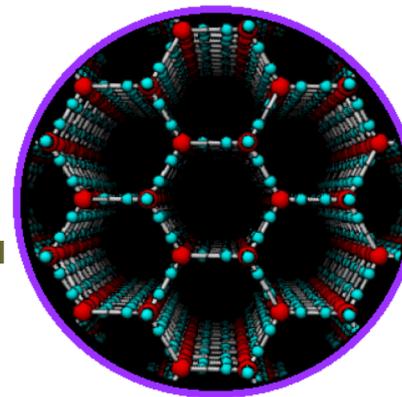


4 puentes de hidrógeno/molécula

$$\Delta H_{\text{sub}} = 51,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

puente de hidrógeno: $\Delta H \approx 12 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_{\text{fus}} = 6,01 \text{ kJ mol}$$



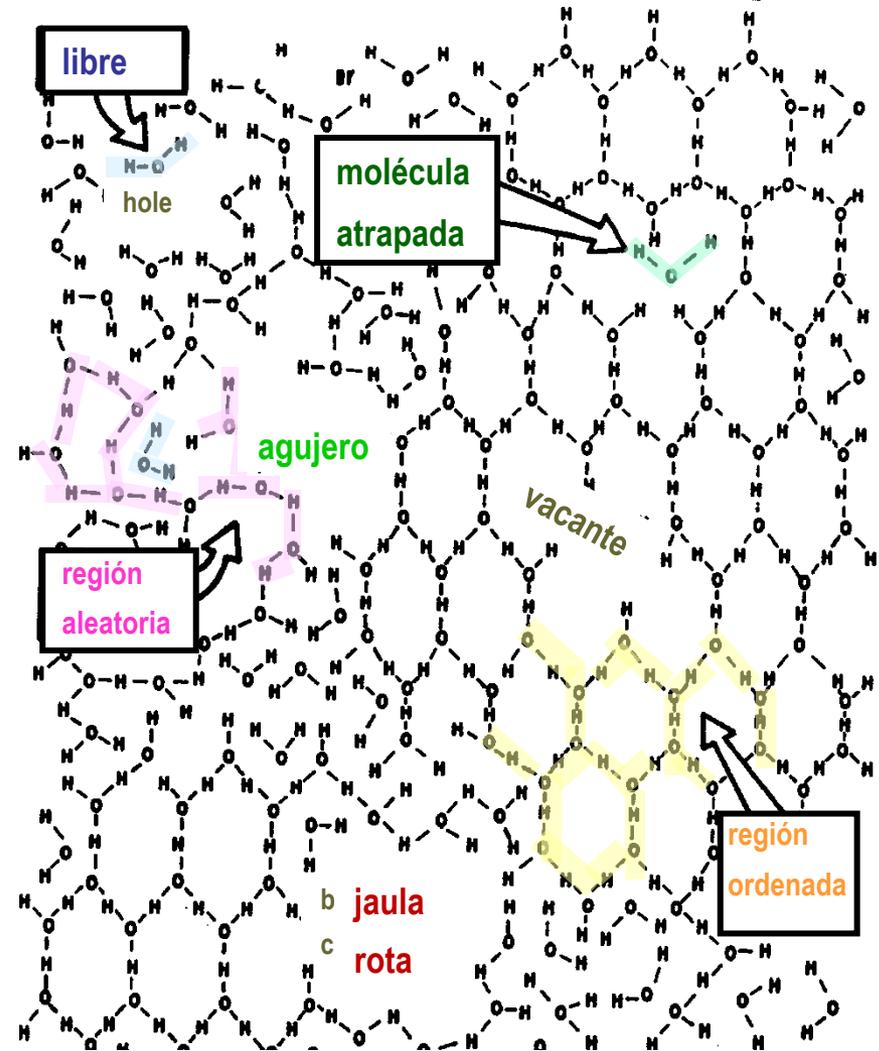
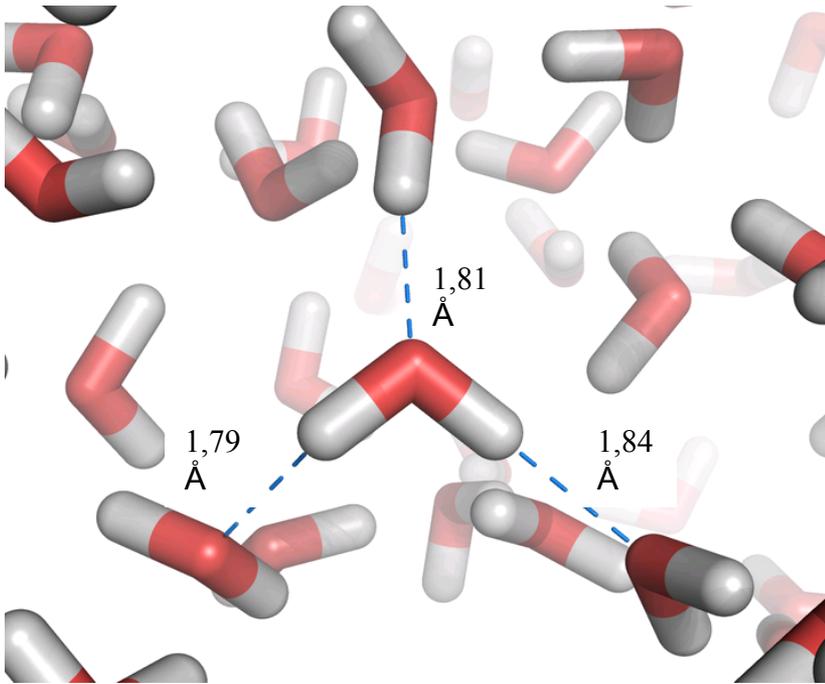
Estructura y propiedades del agua

Estructura del agua líquida

$$\Delta H_{\text{fus}} = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40,67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En el agua líquida hay unos 3 puentes de hidrógeno/molécula (según T).



Los puentes de hidrógeno se forman, rompen y cambian de lugar continuamente a gran velocidad, al igual que las “zonas”.

- El hielo es menos denso que el agua líquida (flota).
- El agua líquida alcanza su densidad máxima a 4°C.
- La temperatura de fusión del hielo disminuye al aumentar la presión.
- Las temperaturas de fusión y ebullición, así como las correspondientes entalpías de cambio de fase, son elevadas en comparación con otros compuestos similares (NH_3 , H_2S).
- La capacidad calorífica del agua líquida ($1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) es elevada. La del hielo es menor ($0,5 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$).