
Curso OpenCourseWare

QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Javier Pozuelo de Diego

Tema 4. Sólidos, líquidos y disoluciones (I)



Características generales de lo Líquidos y Sólidos

Sólidos

Distancias interatómicas **cortas**.

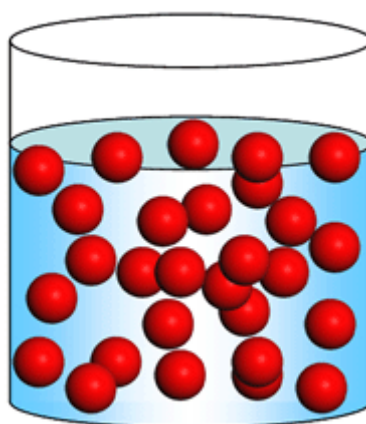
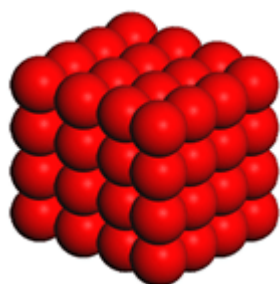
Interacciones entre átomos **muy fuertes**.

Movimiento atómico **muy restringido**.

Líquidos

Distancias interatómicas **cortas**.

Movimiento atómico **restringido**



Propiedades como los gases:

Son isotrópicos, es decir, sus propiedades no dependen de la dirección y fluyen fácilmente

Propiedades como los sólidos:

Son densos, relativamente incompresibles y poseen una superficie bien definida.

Tienden a evaporarse

Todas estas características son debidas a las fuerzas intermoleculares.

Fuerzas intermoleculares.

Fuerzas ión-ión (*Ejemplo NaCl*)

Se deben a fuertes interacciones electrostáticas entre iones.

Na⁺

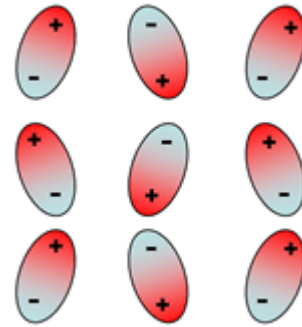


Cl⁻



Fuerzas dipolo-dipolo (Ejemplo HF)

Se deben a interacciones entre dipolos que se forman en determinadas moléculas originadas por diferentes densidades electrónicas de sus átomos.



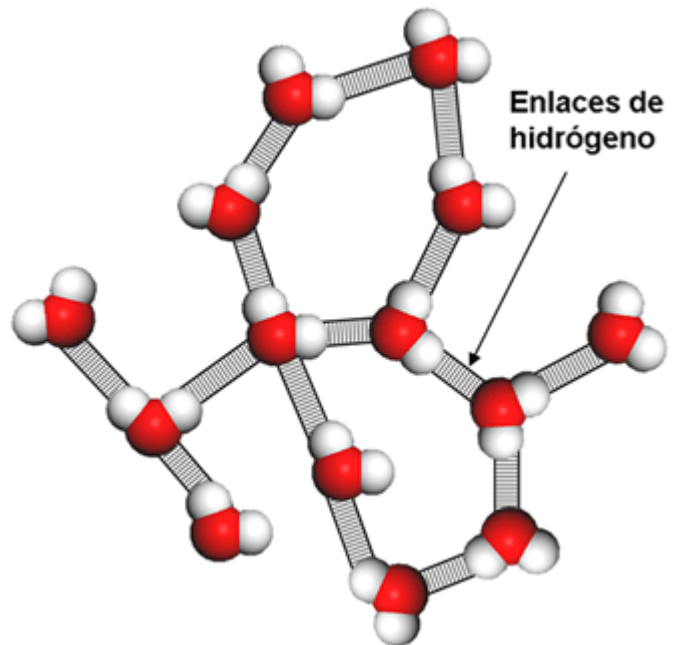
Fuerzas dipolo inducido. Fuerzas de London.

Se induce un dipolo en una molécula inicialmente apolar por la aproximación de un ión o un dipolo



Enlaces de Hidrógeno. (ejemplo H2O)

Son fuerzas dipolo-dipolo pero uno de los átomos es el átomo de hidrógeno.



Descripción cinético-molecular

El movimiento molecular en los líquidos es aleatorio, se puede describir de una forma similar al de los gases.

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} KT$$

Las trayectorias son más cortas y las distancias intermoleculares son mucho menores que para los gases esto hace que las interacciones entre las moléculas tomen gran importancia.

Cuando la temperatura aumenta lo suficiente como para que las moléculas adquieran energía cinética suficientemente grande se destruye el orden de largo alcance y se forman agrupamientos locales temporales y se produce el cambio de estado Líquido→gas.

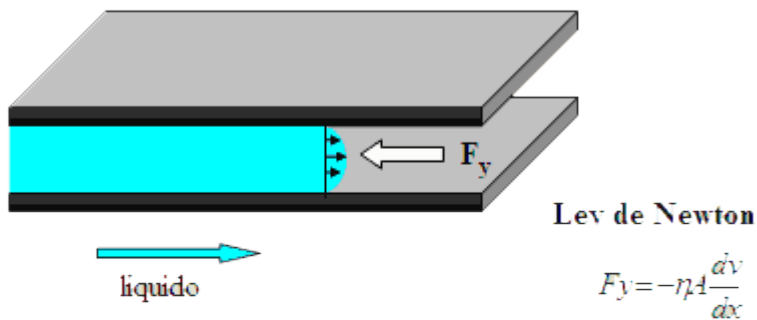
Las fuerzas intermoleculares en la superficie del líquido son menores que en el interior, esto hace que algunas moléculas tengan energía cinética suficiente como para pasar al estado gas. En un sistema confinado estas moléculas que se evaporan originan una presión llamada **Presión de Vapor**.

Debido al movimiento aleatorio que presentan, traslación, rotación y vibración; pueden fluir.

Propiedades de los Líquidos

Viscosidad. *Es la medida de los líquidos a fluir.*

Es la medida de la resistencia por fricción que un fluido ofrece cuando opera sobre el una fuerza de cortadura, paralela a la superficie.



η = viscosidad

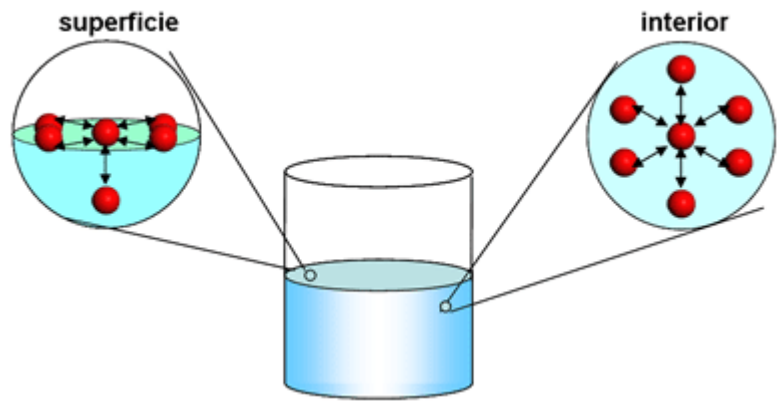
Unidades: poise. P

$$1P = 1 \frac{din \cdot s}{cm^2} = 0.1 \frac{N \cdot s}{m^2}$$



Tensión Superficial. *Es la tendencia que tienen los líquidos de disminuir espontáneamente su tamaño*

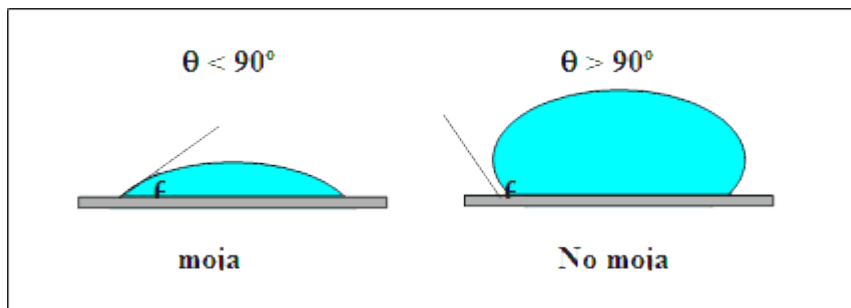
Las moléculas del líquido que se encuentran en el interioran en la superficie se encuentran atraídas por menos moléculas que las que se encuentran en el interior, esto hace que aparezcan fuerzas hacia el interior del líquido y de esta forma tome el menor volumen posible.



La tensión superficial es el trabajo por unidad de superficie que hay que comunicar a una determinada superficie, paralelamente a ella, para que aumente.

$$\delta W = \gamma \delta A \quad \gamma = \frac{\delta W}{\delta A} \quad \text{Unidades: erg/cm}^2 \quad 1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{din}}{\text{cm}} = 10^{-3} \frac{\text{j}}{\text{cm}^2} = 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Mojabilidad



Moja: Cuando las fuerzas sólido-líquido son mayores que líquido-líquido.

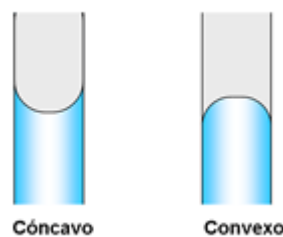
No Moja: Cuando las fuerzas sólido-líquido son menores que líquido-líquido.

Capilaridad. Ascenso o descenso espontáneo de líquidos a través de un capilar

Existe un balance entre la cohesión y la adhesión.

Adhesión > Cohesión

Mecanismo Cóncavo (la mayoría de los líquidos)



Adhesión < Cohesión

Mecanismo Convexo (el líquido no moja)

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \cos \theta$$

h = altura.
 γ = tensión superficial.
 ρ = densidad.
 r = radio del capilar.
 θ = ángulo de contacto.

Evaporación y condensación

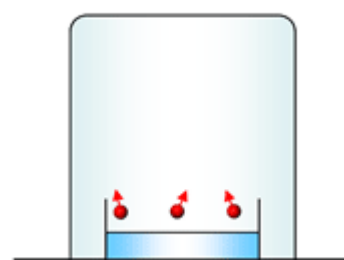
Equilibrio Líquido-Vapor. La fracción de moléculas con una energía cinética suficiente para superar las interacciones moleculares.

En la superficie algunas moléculas tienen suficiente energía para pasar a la fase vapor.

En el interior la energía cinética es menor y tiende a pasar a fase líquida.

Si el sistema es abierto: *Líquido* \rightarrow *vapor*

Si el sistema es cerrado (Figura) se crea un equilibrio: *Líquido* \leftrightarrow *vapor*



En el momento (a) comienza la evaporización, en el momento (b) sigue el proceso de evaporización pero parte del vapor se condensa para forma líquido. El estado (c) representa el momento en el que se llega al equilibrio dinámico. El número de moléculas en estado vapor se hace constante.

Velocidad de condensación = velocidad de evaporación

El vapor que se genera ejerce una presión sobre las paredes del recipiente. Esta presión, cuando se llega al equilibrio, es la **Presión de Vapor del Líquido** a una determinada temperatura.

Calor molar de evaporización: Es el calor necesario para transformar un mol de líquido a gas.

$$\Delta H_v$$

Calor molar de sublimación: Es el calor necesario para transformar un mol de sólido a gas.

$$\Delta H_s$$

Variación de la presión de vapor con la temperatura

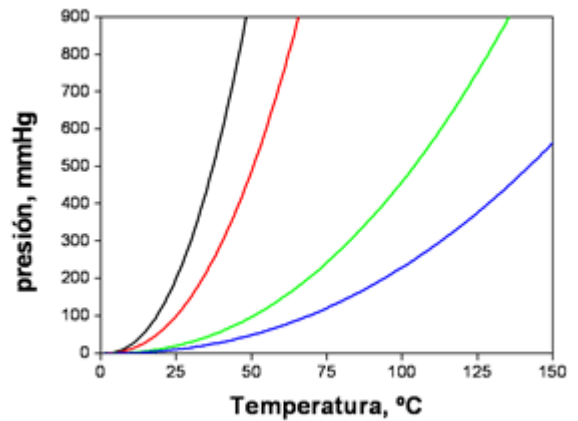
Al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, esto hace más sencillo que puedan pasar a la fase vapor.

La variación de la presión en función de la temperatura se puede expresar como:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron.

Es una extensión de la ecuación de Clausius para los procesos de evaporización y de sublimación.



Para la evaporización se puede considerar que el volumen del gas es mucho mayor que el del líquido.

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta H_V}{TV_{gas}} \quad pV = nRT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{nRT}{p} \quad \text{para 1 mol} \quad V = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p \Delta H_V}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial p}{p} = \frac{\Delta H_V}{R} \cdot \frac{\partial T}{T^2} \quad \text{Si integramos} \quad \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial p}{p} = \frac{\Delta H_V}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial T}{T^2}$$

$$\ln(p_2) - \ln(p_1) = \frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Temperatura o punto de ebullición

Es la temperatura a la cual la presión de vapor de un determinado líquido es de una atmósfera.

La temperatura de ebullición del agua es: 100°C.

La presión de vapor a esa temperatura es: 1 atmósfera.

El estado Sólido.

Características generales

Sólidos amorfos



No presentan formas geométricas Características.

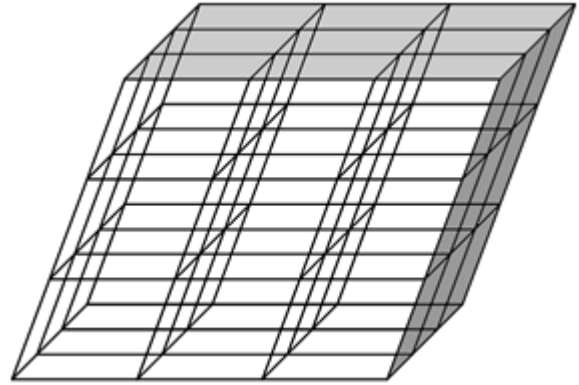
Son Isotópicos: Sus propiedades no dependen de la dirección.

Puntos de fusión mal definidos.

Sus propiedades cambian considerablemente hasta la temperatura de fusión.

Sólido \xrightarrow{T} *Plástico* \xrightarrow{T} *Líquido*

Sólidos Cristalinos



Si presentan formas geométricas Características.

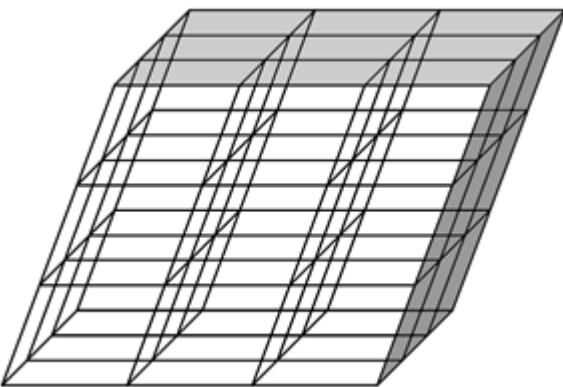
Son Anisotópicos: Sus propiedades dependen de la dirección.

Puntos de fusión bien definidos.

Sus propiedades cambian poco hasta la temperatura de fusión.

Sólido \xrightarrow{T} *Líquido*

Sólidos Cristalinos.



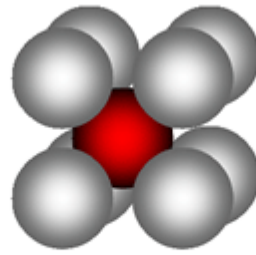
Cristal: Está formado por partículas en posiciones fijas que se repiten periódicamente en el espacio.

Celda Unidad: Es la mínima porción que por repetición genera un sistema cristalino.

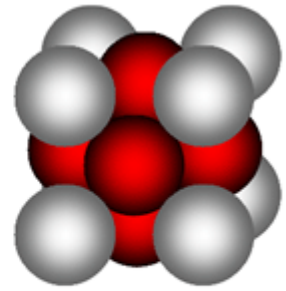
Celdas Unitarias Cúbicas



Cúbica simple

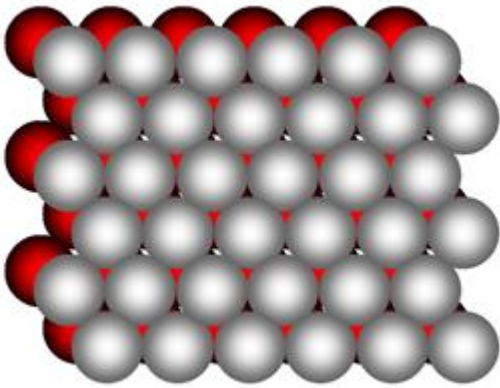


Cúbica centrada en el cuerpo



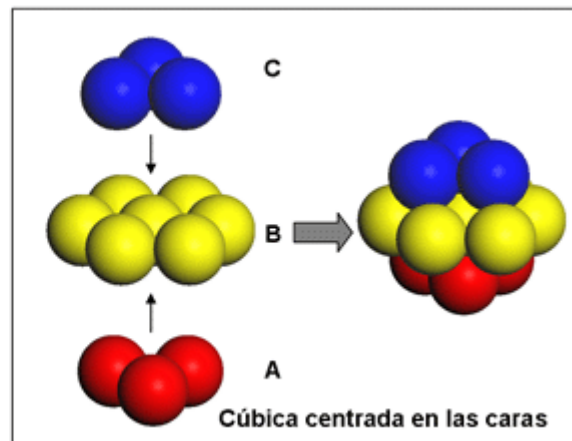
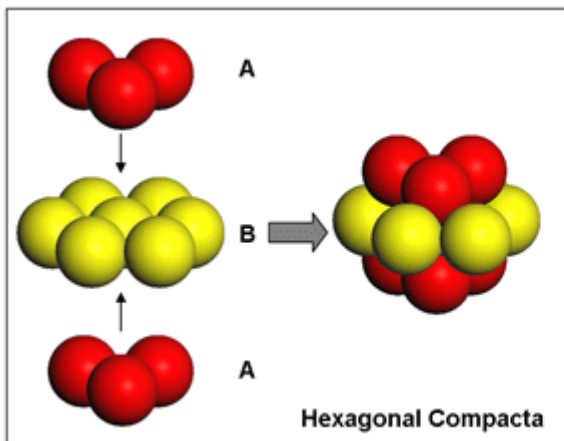
Cúbica centrada en las caras

Empaquetamiento Compacto. Los átomos de una lámina se colocan en las posiciones intersticiales que dejan tres átomos de otra lámina.



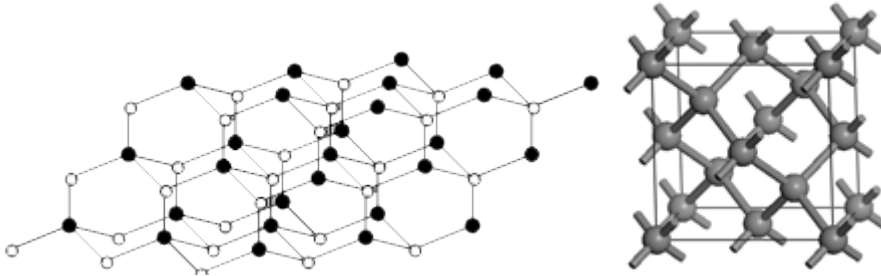
Empaquetamiento ABA. Las posiciones de los átomos de la tercera capa son paralelas a las de la primera. **Red Hexagonal Compacta.**

Empaquetamiento ABC. Las posiciones de los átomos de la tercera capa no son paralelas a las de la primera. **Red Cúbica Centrada en las caras.**



Polimorfismo: Un mismo compuesto puede cristalizar de varias formas, esas diferentes formas de cristalización se llaman Formas Alotrópicas. Ejemplo el C

Diamante

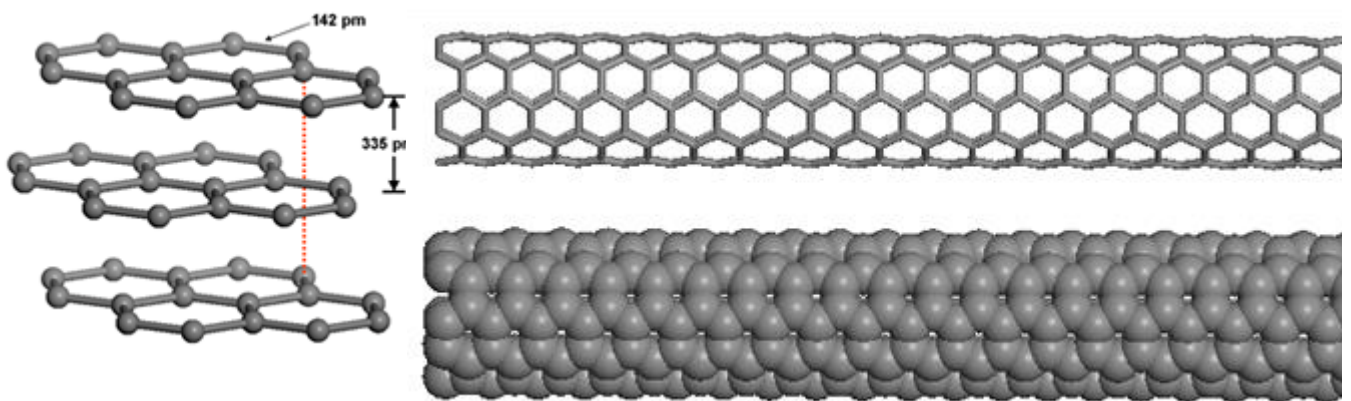


Cristalizan todos los átomos de Carbono con una hibridación sp3 formando una red cristalina

Grafito

Cristalizan todos los átomos de Carbono con una hibridación sp2 formando planos que interaccionan entre sí por fuerzas de Van der Waals.

Fulerenos



Diagramas de equilibrio de fases

Regla de las fases o regla de Gibbs. Nos dice que el número de grados de libertad de un sistema es igual al número de componentes menos el número de fases que existan más dos.

$$L = C - F + 2$$

Curvas de calentamiento y enfriamiento y obtención de los diagramas de equilibrio de fases

Se puede realizar un calentamiento o un enfriamiento a presión constante.

En esta Curva de calentamiento existen tres estados:

- Sólido (inicio→A)
- Líquido (B→C)
- Vapor (D→final)

En estos estados la energía calorífica se refleja en un aumento de la temperatura.

$$\Delta Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

En los momentos AB y CD el calor se utiliza para el cambio de estado.

$$\Delta Q_f = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f} \quad \text{Para la fusión}$$

$$\Delta Q_v = \frac{\Delta H_v}{\Delta H_v} \quad \text{Para la vaporización}$$

Con esta curva obtenemos para una presión determinada las temperaturas a las que se produce un cambio de estado. Si este estudio lo realizamos a varias presiones podremos obtener los diagramas de fases.

Curvas de calentamiento

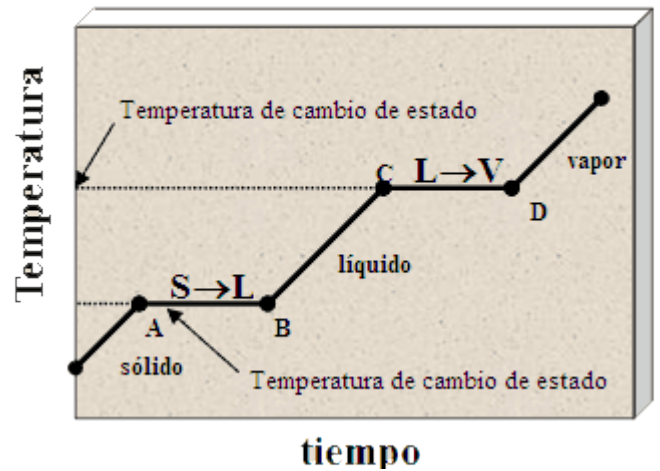
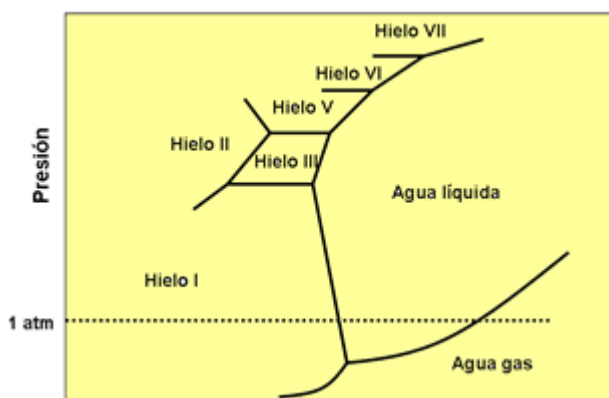
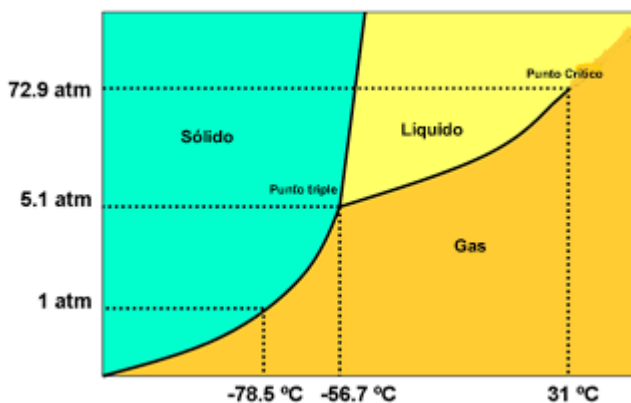


Diagrama de Fases.

Resume las condiciones de presión y temperatura para las cuales una sustancia existe como sólido, líquido o gas.



Espacios: 1 fases en equilibrio $L = 1 - 1 + 2 = 2$

Líneas: 2 fases en equilibrio $L = 1 - 2 + 2 = 1$

Puntos: 3 fases en equilibrio $L = 1 - 3 + 2 = 0$

Punto triple: Aquel punto, en los diagramas O, donde coexisten tres fases.

Punto crítico. Se define por la temperatura y la presión críticas

Temperatura crítica: *por encima de la cual un gas no se puede licuar, independientemente de la presión*

Si la temperatura es superior a la temperatura crítica la energía cinética es tan grande que no es posible que se transforme en líquido a ninguna presión.

El comportamiento del sistema se denomina fluido supercrítico.

Presión Crítica. Presión necesaria para que un gas a la temperatura crítica comience a licuar

Predicción del orden en las densidades de las fases.

Según la ecuación de Clausius la variación de la presión con la temperatura es: $\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

	Sólido→Líquido	$\Delta H_{\text{fusión}} > 0$
Como veremos en termoquímica:	Sólido→Gas	$\Delta H_{\text{sublimación}} > 0$
	Líquido→Gas	$\Delta H_{\text{evaporación}} > 0$

Para estos cambios y en el caso de evaporización

$$\text{Si } \frac{\delta p}{\delta T} > 0 \Rightarrow \Delta V > 0 \Rightarrow \Delta \rho < 0 \Leftrightarrow \rho_{\text{liq}} > \rho_{\text{gas}}$$

Aplicación de la Ecuación de Clausius-Clapeyron

Como ya hemos visto es posible calcular los calores molares de sublimación y evaporización por la siguiente ecuación si conocemos dos presiones de vapor a dos temperaturas.

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El calor molar de fusión no es posible calcularlo con la ecuación de Clausius-Clapeyron, pero si a partir de la siguiente relación que estudiaremos en termoquímica.

$$\Delta H_{\text{sublimación}} = \Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{evaporación}} \qquad \Delta H_{\text{fusión}} = \Delta H_{\text{sublimación}} - \Delta H_{\text{evaporación}}$$