

Tema 5:

Estados de Agregación de la materia

1. *Los estados de la materia. Caracterización macroscópica.*
 2. *Estado sólido. Tipos de sólido.*
 3. *Estado gaseoso. Leyes experimentales. Ley general de los gases. Teoría cinético molecular: postulados de la teoría cinético molecular; ámbito de aplicación; concepto de temperatura.*
 4. *Caracterización de los estados: en función de su energía interna, en función de su estructuración, en función de la interacción entre sus partículas.*
 5. *Cambios de estado: Fuerzas intermoleculares; Variaciones energéticas; Diagramas de equilibrio.*
-

1. DESCRIPCIÓN Y DIFERENCIACIÓN DE LOS ESTADOS DE LA MATERIA EN FUNCIÓN DE SUS CARACTERÍSTICAS MACROSCÓPICAS.

La materia en la Tierra se presenta en tres estados ampliamente diferenciados: ***estado gaseoso, estado líquido y estado sólido***

El ***estado gaseoso*** se caracteriza por no tener superficie límite y de ahí la tendencia a ocupar el máximo volumen disponible. En este estado las variaciones de la presión y la temperatura influyen notablemente sobre el volumen. La materia en estado gaseoso no tiene pues, un volumen fijo ni una forma fija y tiene gran compresibilidad.

En el **estado líquido** la materia toma la forma del recipiente que la contiene, sólo tiene una superficie límite de la cual dependen algunas de sus características principales (viscosidad y tensión superficial). La influencia de la temperatura y la presión sobre el volumen son menores. En este estado la materia varía poco su volumen y no tiene forma propia.

Por último, **el estado sólido** se caracteriza por tener forma y volumen determinado, siendo en este estado prácticamente inapreciable la variación del volumen al cambiar la temperatura y la presión.

2. ESTADO SÓLIDO

2.1. Tipos de sólidos en función de los enlaces entre unidades estructurales

Las propiedades macroscópicas de los gases son la compresibilidad y la fluidez. La teoría cinética molecular da cuenta de este comportamiento macroscópico en términos de una descripción microscópica, cuya característica fundamental es el movimiento caótico de sus moléculas independientes, moléculas que rara vez entre ellas ejercen fuerzas apreciables. En contraste con esto, los rasgos más importantes de los sólidos son la rigidez, la incompresibilidad y la estructura geométrica. Encontramos que la explicación de estas propiedades macroscópicas en función de la teoría atómica implica la idea de una *red cristalográfica*: un ordenamiento permanente de los átomos unidos entre sí por fuerzas de magnitud considerable. De esta manera, los comportamientos moleculares extremos se encuentran en los gases y en los sólidos. En los primeros tenemos un caos molecular y unas fuerzas moleculares débiles, y en los segundos tenemos una disposición ordenada en donde las fuerzas interatómicas son grandes (véase la tabla 1).

Existen sustancias, tales como el cloruro de sodio, el azúcar, el azufre elemental, etc., que no sólo poseen propiedades de rigidez y compresibilidad, sino que también se encuentran en la naturaleza en formas geométricas características. Estos son los **sólidos cristalinos**, que se deben distinguir de las **sustancias amorfas**, tales como el vidrio, cerámicas, caucho, el plexiglás o cualquier otro plástico. Estos materiales amorfos poseen algunas de las propiedades mecánicas comúnmente asociadas con la palabra sólido, pero no se encuentran en formas características regulares. Algo aún más importante es que los materiales amorfos son *isotrópicos*, es decir, sus propiedades, tales como la resistencia mecánica, el índice de refracción y la conductividad eléctrica son *iguales en todas las direcciones*. Los sólidos cristalinos, sin embargo, son muy diferentes, porque ellos son *anisotrópicos*, sus propiedades mecánicas y eléctricas dependen en general de la dirección en que se miden.

El estado cristalino es fácil de reconocer en muchos casos, en particular en los **minerales** que existen en la naturaleza. Los ángulos y caras bien definidos y característicos de los cristales de cuarzo natural sugieren que son consecuencia de la red interna ordenada. Otras veces, las sustancias sólidas se encuentran como polvo, como grumos o como aglomerados, que en muchos aspectos se parecen a las sustancias amorfas, pero cuando se examinan bajo el microscopio, los ángulos característicos de un cristal se hacen evidentes.

Tabla 1. Características y propiedades de los sólidos.

SÓLIDOS AMORFOS				
Isótropos, sin estructura geométrica. Ejemplos: vidrio, parafina, plásticos.				
SÓLIDOS CRISTALINOS				
	Atómicos	Moleculares	Iónicos	Metálicos
Ejemplo	Diamante, sílice	Y, Br, azúcar, naftaleno	NaCl, KI, sales	Fe, Al, etc.
Unidad estructural	Átomos	Moléculas	Iones	Restos positivos
Enlace entre unidades	Covalente	Dipolos permanentes o temporales	Electrostático fuerte	Electrones deslocalizados
Tipos de elementos	No metales	No metales	Metales y no metales	Metales
Punto de fusión	Muy alto	Bajo	Alto	Variable
Conductividad eléctrica	Aislantes, semiconductores	Aislantes	Aislantes (sí, disueltos)	Sí
Dureza	No	Variable	Sí, disolventes polares	No
Solubilidad	No	Variable	Sí, disolventes polares	No

Por tanto, debemos tener cuidado para distinguir los *sólidos amorfos* y los *sólidos policristalinos*. En los últimos existen cristales individuales, con redes atómicas ordenadas, pero son tan pequeños que no pueden ser reconocidos a no ser bajo un microscopio. Los metales se presentan frecuentemente en condición policristalina.

Los enlaces entre átomos, entre iones o entre moléculas explican las interacciones atómicas y moleculares en sólidos, líquidos y gases. Cada uno de los tipos de enlace (iónico, covalente o metálico) da un tipo de estabilidad a los átomos que une.

2.1.1. Sólidos iónicos

En los cristales iónicos los fragmentos que se repiten en la red son fragmentos cargados positiva y negativamente. Uno de los ejemplos más comunes de este tipo de sustancias es el cloruro sódico. Es importante observar que cada ión ocupa una posición reticular equivalente y que no existen grupos discretos de átomos o moléculas en el cristal. En efecto, cada ión de un signo dado está ligado por la fuerza eléctrica a todos los iones de signo opuesto que hay en el cristal.

Los cristales iónicos tienden a ser duros y quebradizos, y podemos encontrar la explicación de esto en la naturaleza de las fuerzas eléctricas existentes entre los iones. Otra característica es que son aisladores eléctricos a bajas temperaturas, pero buenos conductores cuando están fundidos.

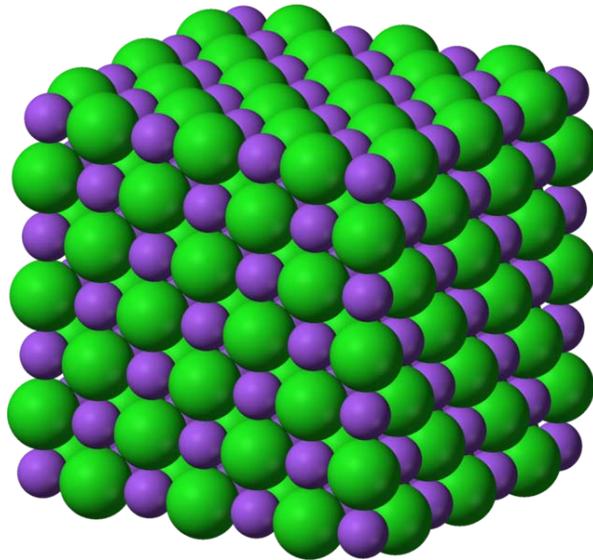


Figura 1. Estructura del NaCl, ejemplo de sólido iónico. Fuente: www.wikipedia.org.

2.1.2. Sólidos moleculares

En este tipo de cristales la unidad que se repite es un átomo o molécula químicamente identificable que no lleva una carga neta. La cohesión de estos cristales es el resultado de las fuerzas de Van der Waals.

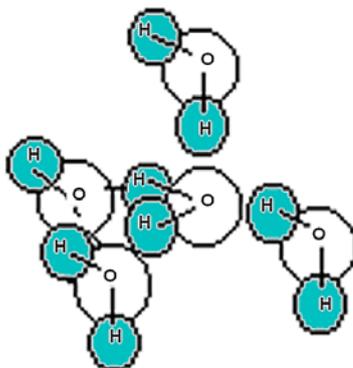


Figura 2. Estructura del hielo. Obsérvese la existencia de puentes de hidrógeno.

Las fuerzas de Van der Waals son considerablemente más débiles que las fuerzas de atracción eléctricas que existen entre dos iones, así pues se requiere poca energía para separar a las moléculas individuales. Como consecuencia estos sólidos tienden a ser algo volátiles y poseen bajos puntos de ebullición y de fusión. Los cristales moleculares tienden a ser blandos, compresibles y fácilmente deformables. Estas propiedades son resultado de las débiles fuerzas moleculares y del carácter no-direccional de las mismas. Otra consecuencia es que son buenos aisladores de la electricidad. Ejemplo de este tipo de sólidos son los cristales de yodo, los gases nobles a temperaturas muy bajas, el metano, etc.

2.1.3. Sólidos covalentes o cristales atómicos

Los cristales en donde todos los átomos están unidos por un sistema continuo de enlaces de par electrónico, bien definidos, son llamados sólidos con enlace covalente. El caso más conocido es el diamante, en donde cada átomo de carbono está ligado covalentemente a otros cuatro átomos. El resultado es una malla rígida tridimensional, que une a cada uno de los átomos de carbono con todos los otros. Es decir, la totalidad del cristal es una sola molécula.

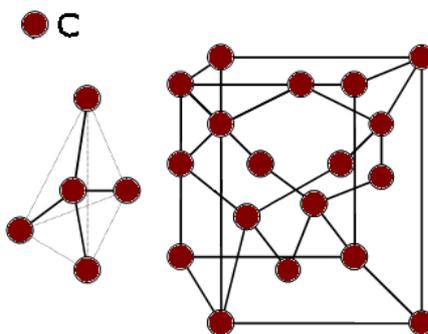


Figura 3. Estructura del diamante.

Estos materiales al igual que los iónicos son extremadamente no volátiles y poseen puntos de fusión muy altos. Son los cristales más duros e incompresibles de todos los materiales. En general son buenos aisladores de la electricidad.

2.1.4. Sólidos metálicos

Los cristales metálicos se caracterizan por su brillo metálico, su capacidad de reflexión, su alta conductividad térmica y eléctrica, y por la facilidad para ser estirados, forjados y doblados sin romperse. La plata, el oro y el platino son las sustancias donde estas propiedades aparecen más claramente.

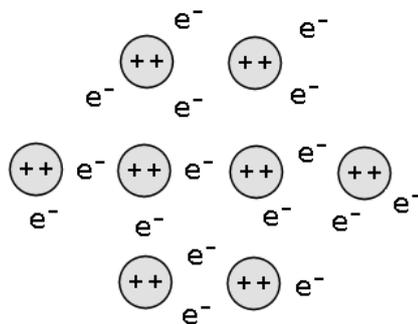


Figura 4. Modelo de mar de electrones de enlaces metálicos en el magnesio (Mg).

La estructura electrónica de los metales difiere de la de las otras sustancias en que los electrones de valencia de sus átomos no están localizados en cada uno de éstos, sino que son propiedad de todo el cristal. De este modo, en una representación simplificada, se considera que el metal es una serie de iones positivos sumergidos en un "mar" de electrones móviles.

3. ESTADO GASEOSO

3.1. Leyes experimentales de los gases

3.1.1. Ley de Avogadro

Esta ley corresponde a la *observación* de Avogadro de que a temperatura y presión dadas, el número de moléculas de cualquier gas que hay en un volumen determinado es constante. Por lo tanto, el número de moléculas, y también el de moles, n , es proporcional al volumen de gas, es decir

$$n = k V, \text{ a } P \text{ y } T \text{ constantes,} \quad (1)$$

donde k es la constante de proporcionalidad.

3.1.2. Ley de Boyle

Robert Boyle advirtió una propiedad que es familiar a cualquiera que haya utilizado una bomba de mano para hinchar un neumático o un balón de fútbol: el aire se opone a ser comprimido con una fuerza creciente.

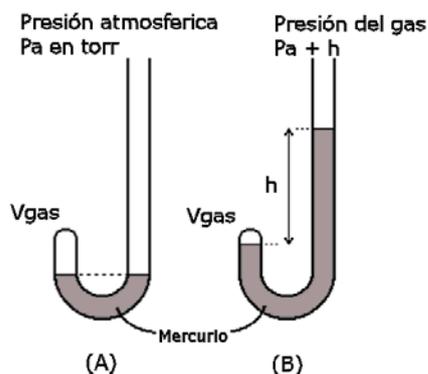


Figura 5. Experimento de Boyle.

Boyle recogió una cantidad de aire (n constante) en el extremo cerrado de un tubo como el de la figura 5(a), y lo comprimió manteniendo la temperatura constante, adicionando porciones de mercurio en el extremo abierto (figura 5(b)). En cualquier punto, la presión total del gas encerrado es la atmosférica más la debida al mercurio en exceso del tubo abierto, de altura h . Los datos originales de presión-volumen obtenidos por Boyle se dan en la tabla 2. Una vez que un científico obtiene unos datos tales como los de la tabla intenta descubrir una ecuación matemática que relacione las dos magnitudes dependientes entre sí y que él ha determinado. Un método consiste en representar varios valores de una magnitud frente a los de la otra para obtener una representación gráfica que se corresponda con una ecuación matemática sencilla, por ejemplo hasta obtener una línea recta. La ecuación general de una línea recta es

$$y = ax + b, \quad (2)$$

donde x e y son variables y a y b constantes. Si b es cero, la recta pasa por el origen.

Tabla 2. Datos originales de Boyle que relacionan la presión y el volumen de aire atmosférico. (Ref. J.B. Conant, *Harvard Case Histories in Experimental Science*, Harvard University Press, Cambridge, 1957, Vol. 1, pag. 53).

Volumen	Presión (pulgadas de mercurio)	P · V
48	29 2/16	1400
46	30 9/16	1406
44	31 15/16	1408
42	33 8/16	1410
40	35 5/16	1412
38	37	1408
36	39 5/16	1416
32	44 3/16	1416
30	47 1/16	1414
28	50 5/16	1410
26	54 5/16	1412
24	58 13/16	1414
23	61 5/16	1411
22	64 1/16	1411
20	70 11/16	1415
19	74 2/16	1410
18	77 14/16	1403
17	82 12/16	1410
16	87 14/16	1407
15	93 1/16	1398
14	100 7/16	1408
13	107 13/16	1395

La figura 6 muestra varias gráficas de los datos de la presión, P, y el volumen, V, dados en la tabla anterior. Las gráficas de P frente a $1/V$ (b) y de V frente a $1/P$ (figuras 6a y 6b) son rectas que pasan por el origen. También la gráfica del logaritmo de P frente al logaritmo de V (figura 6d), es una línea recta con pendiente negativa igual a -1. A partir de estas gráficas se deducen las ecuaciones equivalentes:

$$P = \frac{a}{V}, \quad V = \frac{a}{P} \quad \text{y} \quad \log V = \log a - \log P.$$

Estas ecuaciones representan variantes del enunciado ordinario de la ley de Boyle, que dice: "Para una masa dada de gas, la presión es inversamente proporcional al volumen, si la temperatura permanece constante".

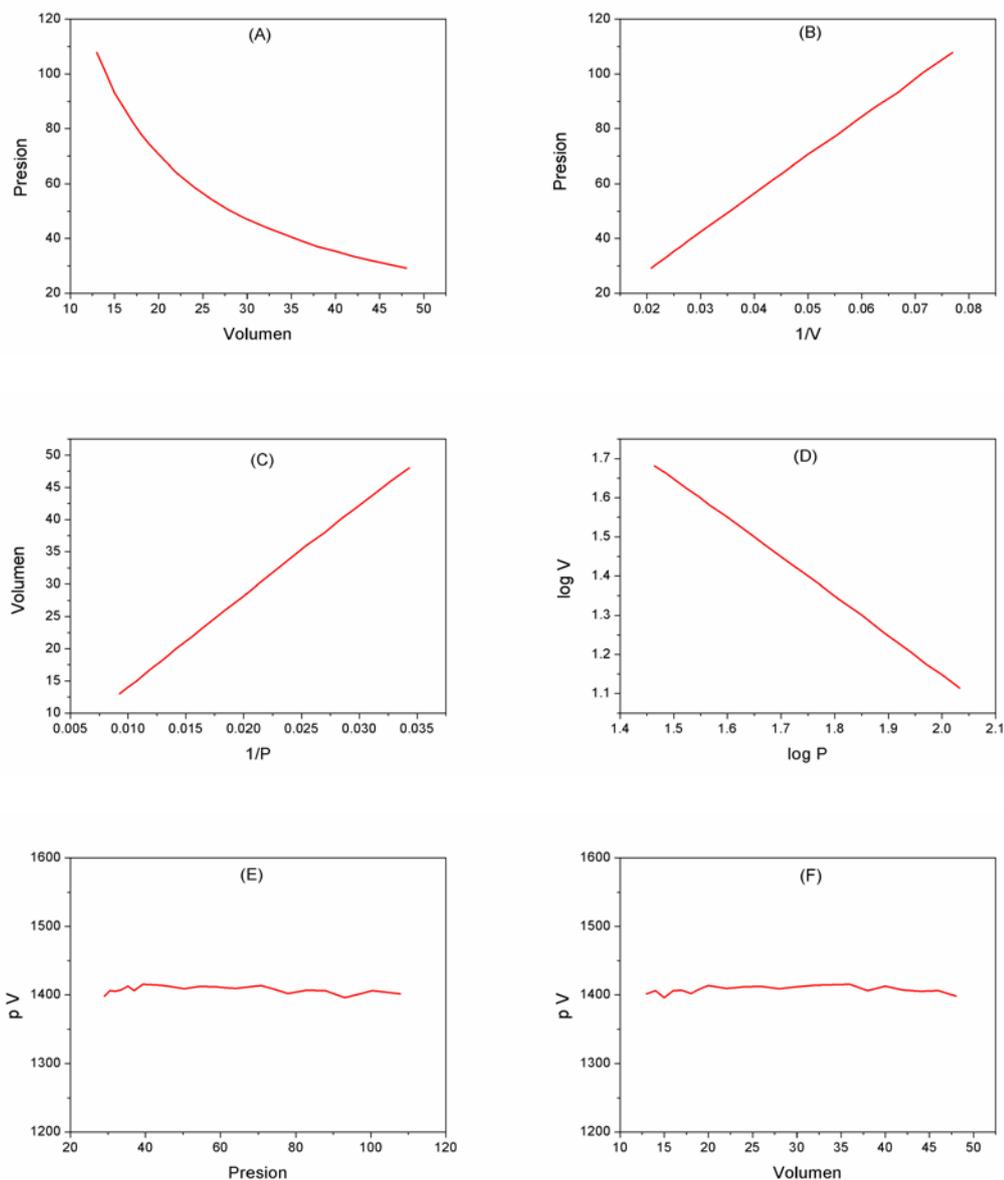


Figura 6. Diferentes representaciones de los datos de Boyle de la tabla 2.

Cuando la relación entre dos magnitudes es tan simple como la anterior, se puede deducir también numéricamente. Si se multiplica cada valor de P por el correspondiente valor de V, todos los productos son, muy aproximadamente, los mismos para una muestra de gas a temperatura constante. Todavía podemos inspeccionar esta función experimental que relaciona P con V representando PV frente a V y frente a P (figuras 6e y 6f) para ver si da una línea recta horizontal.

Boyle encontró que, a temperatura constante, para una cantidad dada de gas la expresión que relaciona P con V es, con una precisión razonable,

$$PV = cte, \text{ siendo } T \text{ y } n \text{ constantes,} \quad (3)$$

expresión que es válida para todos los gases.

3.1.3. Ley de Charles: Relación entre volumen y temperatura

Sabemos que el aire se expande al calentarlo, disminuyendo por lo tanto su densidad. Por esta razón, los globos se elevan cuando se hinchan con aire caliente. Aproximadamente cien años después de que Boyle estableciera su ley, Jacques Charles (1746-1823), en Francia, determinó los efectos que una variación de temperatura producía en un volumen de aire. En la figura 7 se han representado algunos de los datos. De éstos se deduce que la gráfica de V en función de T es una línea recta que al extrapolarla presenta una intersección a -273° de la escala de temperatura de Celsius, o a -460° de la escala Fahrenheit. Charles expresó la ley así:

$$V = c(t + 273), \quad (4)$$

donde V es el volumen, t es la temperatura centígrada, y c es una constante de proporcionalidad.

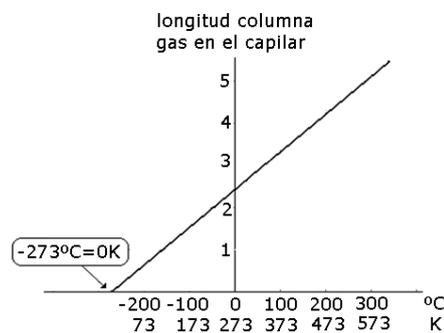


Figura 7. Variación del volumen en función de la temperatura

Más tarde, Lord Kelvin (1824-1907) sugirió que el punto de intersección a -273°C representaba un mínimo absoluto de temperatura que no se podía rebasar (puesto que implica que $V=0$). Actualmente los científicos utilizan la escala de Kelvin de temperatura absoluta, siendo $0^\circ\text{K} = -273,16^\circ\text{C}$ y $0^\circ\text{C} = 273,16^\circ\text{K}$. Así, la ley de Charles se expresa como

$$V = cT, \text{ a } P \text{ y } n \text{ constantes,} \quad (5)$$

en la que T es la temperatura absoluta de Kelvin. Esta expresión indica que *a presión constante, el volumen de una masa dada de gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta.*

3.2. Ley general de los gases

Las tres ecuaciones de los gases que hemos encontrado hasta ahora se pueden expresar en términos de la proporcionalidad del volumen con otra magnitud. Si recordamos:

Ley de Avogadro: $V \propto n$ (a P y n constantes)

Ley de Boyle: $V \propto 1/P$ (a T y n constantes)

Ley de Charles: $V \propto T$ (a P y n constantes)

Por consiguiente, generalizando, el volumen debe ser proporcional al producto de las tres magnitudes, o sea:

$$V \propto nT/P, \quad (6)$$

o bien

$$\boxed{PV = nRT}, \quad (7)$$

donde R es la constante de proporcionalidad. Esta última ecuación se conoce con el nombre de *ley de los gases ideales*.

El valor numérico de R depende de las unidades en las que se expresan la presión y el volumen (suponiendo que se utilice solamente la escala Kelvin para la temperatura). Si la presión se da en atmósferas y el volumen en litros:

$$R = 0,082054 \text{ atm litro K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

3.2.1. Condiciones normales

Se ha establecido por convenio internacional que las *condiciones normales* (cn), sean 0°C y 1,0 atm.

Obsérvese que las condiciones normales no coincide con las condiciones ambientales en nuestro país. Cuando se habla de condiciones ambientales o estándar, por ejemplo temperatura ambiente, se entiende 25°C y 1 atm de presión.

3.3. Teoría cinético molecular de los gases

Casi todas las propiedades de los gases se pueden explicar mediante una teoría sencilla del comportamiento molecular desarrollada en la segunda mitad del siglo XIX

por Ludwig Boltzmann (1844-1906), James Clerk Maxwell (1831-1879), y otros. Esta *teoría cinético molecular* se basa en tres postulados:

1) Los gases están formados por partículas cuyas distancias de separación son muy grandes en comparación con sus propias dimensiones. Se pueden considerar, esencialmente, como objetos puntuales o como pequeñas esferas elásticas (no tenemos en cuenta las formas verdaderas de las partículas).

2) Estas partículas se encuentran en movimiento continuo y al azar, que solamente se interrumpe por las colisiones de las partículas entre sí y con las paredes del recipiente.

3) Las partículas no ejercen entre sí o sobre el recipiente otras fuerzas que las derivadas del impacto de las colisiones. Además, estas colisiones son *elásticas*; es decir, no hay pérdida de energía por fricción durante el choque.

La experiencia nos dice que cuerpos tales como una pelota de tenis que rebota en el suelo pierde energía cinética en el choque; esta energía se transforma en calor, como resultado de lo que llamamos *fricción*. En los rebotes una pelota de tenis se "amortigua" gradualmente hasta que llega a quedar en reposo, debido a que sus colisiones con el pavimento están sujetas a fricción y, por lo tanto, son *inelásticas*. Si en los choques moleculares entra en juego la fricción, las moléculas deberían perder gradualmente velocidad y energía cinética. Pero esto no sucede; por consiguiente, debemos postular que las *colisiones moleculares son sin fricción, es decir, perfectamente elásticas*. Con otras palabras, la energía cinética total de las moléculas que colisionan permanece constante.

3.3.1. La presión y la ley de Boyle

Una teoría explica, mediante un modelo, el comportamiento de la materia según las leyes enunciadas. El modelo sencillo que acabamos de describir es adecuado para explicar, a escala molecular, la presión y la ley de Boyle. Si partimos del modelo podemos hacer una *deducción*. Consideremos un recipiente, que supondremos cúbico, para una mayor sencillez, siendo la longitud de su lado *l*. Imaginemos que el recipiente no contiene más que una partícula de masa *m*, que se mueve a una velocidad determinada. Si se estudia la presión que ejerce en sus choques con las paredes y luego se amplía a N partículas y a todas las direcciones resulta la expresión matemática siguiente

$$PV = \frac{N}{3} m\bar{v}^2. \quad (8)$$

Esta expresión guarda un gran parecido con la ley de Boyle. La ley de Boyle establece que en un gas el producto de la presión por el volumen es constante a

temperatura constante; nuestra deducción de la teoría cinética molecular afirma que el producto PV es constante para una velocidad media determinada de las moléculas gaseosas. Si la teoría es correcta, la velocidad media de las moléculas no depende de la presión ni del volumen, sino solamente de la temperatura. La energía cinética molecular media sería

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2. \quad (9)$$

Por otra parte, si N es el número de Avogadro, la energía cinética de un mol de moléculas es

$$E_k = N \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} N m \bar{v}^2. \quad (10)$$

Multiplicando y dividiendo por tres el miembro de la derecha y reordenando, obtenemos:

$$E_k = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{1}{3}\right) N m \bar{v}^2 = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{N}{3}\right) m \bar{v}^2. \quad (11)$$

Por comparación con la ecuación (8), se demuestra que:

$$PV = \frac{2}{3} E_k, \quad (12)$$

es decir, para un mol de gas, el producto PV de la ley de Boyle es proporcional a la energía cinética por mol.

La combinación de estas deducciones a partir de la teoría cinética y de la ley de los gases ideales ($PV=nRT$) nos dice que la energía cinética por mol es directamente proporcional a la temperatura. O bien, invirtiendo los términos, la temperatura absoluta, T, es una indicación de la energía cinética de las partículas (moléculas o átomos) del gas y, por consiguiente, de su velocidad media.

Para un mol de gas ideal, $PV=RT$. Sustituyendo el valor PV en la ecuación anterior tenemos

$$E_k = \frac{3}{2} RT. \quad (13)$$

Pero como $E_k = N \bar{\varepsilon}$, donde $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$; se deduce,

$$T = \frac{2}{3} \frac{N}{R} \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{M \bar{v}^2}{3R}, \quad (14)$$

en la que el peso molecular es $M = N m$. Resumiendo, *la temperatura es una medida del movimiento de las moléculas*. Si calentamos un gas y elevamos su temperatura, lo que hacemos es aumentar la velocidad cuadrática media de sus moléculas. Cuando se enfría un gas, disminuimos su movimiento molecular.

Ahora podemos ver más claramente lo que sucede cuando la energía cinética de los objetos macroscópicos se disipa en forma de calor. Cuando se frena bruscamente un automóvil, el frenazo tiene lugar porque la energía cinética de movimiento del automóvil se convierte en energía cinética de las partículas desordenadamente. Esta conversión supone un cambio de la energía cinética del cuerpo macroscópico -automóvil- a las moléculas del freno, de los neumáticos y del pavimento. En vez de tener las moléculas del caucho de los neumáticos vibrando de forma relativamente lenta pero con el movimiento de traslación rápido del neumático, tendremos unos neumáticos calientes con sus moléculas en rápidos movimientos de vibración, pero sin que estos movimientos tengan direcciones netas. El movimiento de las moléculas se ha hecho menos direccional y más al azar. Macroscópicamente observaremos un aumento de la temperatura en los neumáticos.

Este comportamiento es típico de todos los procesos reales. Es fácil convertir un movimiento coherente (neumático en rotación) en otro incoherente (neumático estacionario pero caliente); pero no es posible seguir el camino inverso sin pagar un precio en otra forma energética.

3.3.2. *Ámbito de aplicación de la teoría cinética*

El ámbito de aplicación de las ecuaciones propuestas son los gases reales.

Podemos afirmar que las ecuaciones no son correctas si las partículas no son puntuales: El modelo ideal estudiado sólo ha supuesto partículas puntuales en las que sólo podía considerarse la energía cinética como traslación pues no tiene sentido hablar de la rotación o vibración de un punto. Si ahora extendemos el modelo que presenta la teoría considerando partículas que tengan posibilidad de tener energía cinética de rotación y vibración porque sean diatómicas o poliatómicas, el movimiento molecular no queda confinado al de traslación, también puede comprender los movimientos de *rotación* de la molécula o de grupos de átomos de la molécula y las *vibraciones* moleculares. Por lo tanto en las variaciones de temperatura hemos de considerar todo tipo de energía cinética: traslación, rotación y vibración.

Por otra parte, las ecuaciones no son correctas si la presión es muy elevada: Si la presión es muy elevada, la distancia entre partículas, que no tienen que ser

puntuales en un gas real, se reduce de tal forma que pueden aparecer atracciones intermoleculares a causa de dipolos permanentes o dipolos inducidos (fuerzas de cohesión) con lo cual la suposición del postulado en el que se decía que no existían otras fuerzas que las derivadas de las colisiones deja de ser aplicable y por lo tanto el razonamiento matemático que se deriva.

A su vez, las ecuaciones no son correctas si la temperatura es baja: Si la temperatura es baja, la velocidad de las partículas es baja con lo cual la interacción entre partículas, que no tienen que ser puntuales en un gas real, puede dar lugar a la aparición de atracciones intermoleculares a causa de dipolos permanentes o dipolos inducidos (fuerzas de cohesión) con lo cual la suposición del postulado en el que se decía que no existían otras fuerzas que las derivadas de las colisiones deja de ser aplicable y por lo tanto el razonamiento matemático que se deriva.

Por lo tanto, sólo serán aplicables las ecuaciones que se deducen de la Teoría cinética de los gases a aquellos gases reales que tengan partículas monoatómicas y estén a presiones bajas y temperaturas altas. El rango de aplicabilidad es suficiente como para que podamos estudiar comportamientos de gases de moléculas sencillas a temperaturas y presiones habituales en la Tierra.

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTADOS

Los sólidos y los gases representan estados extremos del comportamiento de conjuntos de partículas (átomos, como en los gases nobles, o moléculas en el resto de los gases). El estado líquido puede ser entendido como una situación intermedia en la cual se ponen de manifiesto algunas de las propiedades que se encuentran ya sea en los sólidos como en los gases. Los líquidos al igual que los gases son isotrópicos y fluyen fácilmente bajo una fuerza aplicada; pero también como los sólidos son densos, relativamente incompresibles y tienen propiedades que son determinadas principalmente por la naturaleza y la magnitud de las fuerzas intermoleculares. También encontramos que, con respecto al orden molecular, los líquidos son intermedios entre los gases y los sólidos.

El modelo que presenta la teoría cinético molecular descrito para los gases mediante ecuaciones matemáticas no se cumple para sólidos y líquidos pero sí puede aplicarse el modelo con aproximaciones suficientes para poder comprender estos dos estados de la materia, aunque **no sirvan las mismas ecuaciones matemáticas**.

En los líquidos, al igual que en los gases, las moléculas están en un incesante movimiento al azar; la energía cinética promedio depende de la temperatura. Sin embargo, una molécula de un líquido está sometida a las fuerzas de sus vecinas y, en consecuencia, su energía potencial es inferior y sus trayectorias no desviadas son más cortas de lo que serían si ella estuviera en fase gaseosa.

Tabla 3. Características de los tres estados de la materia.

	SÓLIDO	LÍQUIDO	GAS
Energía Interna (Ec + Ep)	Baja	Intermedia	alta
Estructuración	alta	parcial	ninguna
Interacciones entre partículas	altas	parcial	ninguna
Distancia entre partículas	baja	variable	alta
Compresibilidad	Casi nula (V cte.)	ligera (V poco variable)	Infinita (V variable)
Forma	fija	la del recipiente pero con superficie plana	la del recipiente

En los sólidos las partículas se encuentran fijas en posiciones que ha determinado su estructura cristalina. En un sólido a temperatura de cero grados Kelvin el movimiento de las partículas sería nulo. A mayor temperatura las partículas del sólido pueden vibrar o rotar en torno a sus posiciones fijas. La energía potencial es menor que si estuviese en forma líquida a la misma temperatura. En la tabla 5.2. podemos ver un resumen.

5. CAMBIOS DE ESTADO

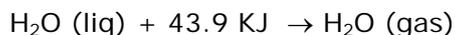
Al estudiar la dependencia de la densidad y del volumen con la temperatura, se encuentra que cuando una sustancia cambia de sólido a líquido, en la mayoría de los casos, el volumen aumenta y cuando el líquido es calentado a temperaturas aún más altas, esta expansión continúa. Este aumento del volumen por la fusión es la consecuencia de una separación general de las moléculas (aumento de energía potencial) y de una pequeña disminución de las fuerzas intermoleculares.

Quien haya salido de una piscina sabe que cuando el agua se evapora, absorbe calor del medio circundante (la piel en este caso). El mismo efecto puede experimentar cualquier otro líquido que tenga una temperatura de ebullición baja. Algunos líquidos, como el cloruro de etilo, pueden helar la piel al evaporarse y se emplean como anestésicos locales. Es bien sabido también que cuando un gas se condensa a líquido

cede calor al medio ambiente. La absorción de calor a causa de la evaporación y su desprendimiento por condensación son demostraciones directas de que la energía de un líquido es inferior a la de un gas a la misma temperatura. Para que se evapore un líquido se debe hacer un trabajo contra las fuerzas atractivas de las moléculas, y esto requiere que la energía sea suministrada, por ejemplo como calor desde el medio ambiente. Recíprocamente, cuando un vapor se condensa, el sistema va a un estado de energía inferior, y de este modo la energía es transferida como calor desde el sistema a su medio ambiente.

Podemos afirmar que durante un cambio de estado, mientras coexisten los dos estados, la temperatura no varía. Toda la energía que la materia absorbe o cede en el cambio de estado, se refiere a su energía potencial, la que mantiene las posiciones relativas entre partículas. La temperatura se refiere a movimientos de las partículas, no a sus posiciones.

A su vez, la cantidad de calor absorbida cuando un mol de líquido se evapora es de interés, ya que es una medida de la energía potencial intermolecular. Por ejemplo, cuando un mol de agua es completamente vaporizado a 25°C, absorbe 43,9 kJ de su medio ambiente. *No modifica su temperatura, relacionada con el movimiento de sus partículas, la energía absorbida la emplea en aumentar la energía potencial que rompe los enlaces intermoleculares*. Un modo de representar esto es:



Sin embargo, hay otro modo de escribir la energía de este proceso, modo que tiene la ventaja de poner en relieve el cambio que sucede en el sistema. *La cantidad de calor absorbido por el sistema en cualquier cambio que ocurre a presión constante se llama cambio de **entalpía** del sistema*, y es representado por ΔH . Si un sistema absorbe calor, su entalpía aumenta y ΔH es un número positivo; si el sistema desprende calor, su entalpía disminuye y ΔH es un número negativo. Con esta definición podemos escribir,



para indicar que cuando un mol de agua se evapora a presión constante, el sistema absorbe 43.9 kJ.

Para el proceso contrario, la **licuación**, tenemos



donde ΔH es negativo, ya que el sistema cede calor a su medio ambiente.

La conversión directa de un sólido a vapor se llama **sublimación**. En el proceso de sublimación se debe suministrar calor al sistema a fin de vencer las fuerzas atractivas que hay entre las moléculas en el estado sólido. La cantidad de calor absorbido por el sistema cuando un mol de sólido se sublima se conoce como *entalpía de sublimación*, ΔH_{sub} . De este modo para la conversión de hielo a vapor de agua, tenemos



Por otro lado, la conversión de sólido a líquido se denomina **fusión** y al calor absorbido cuando un mol de sólido se convierte en líquido a presión constante recibe el nombre de *entalpía de fusión*. Para la transición de hielo a agua tenemos:



Hay que hacer notar que la conversión directa de sólido a vapor es equivalente a fundir el sólido primero, y luego dejar que el líquido se evapore. De este modo,

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

$$49,7 = 5,8 + 43,9$$

Una de las fuerzas impulsoras que determinan la conducta de los sistemas moleculares es la tendencia a buscar el estado de más baja energía posible. Después de todo, ésta es la razón por la cual un gas se condensa o un líquido se congela. Pero también es cierto que la tendencia hacia la mínima energía no puede ser el único factor que gobierna la conducta de los sistemas moleculares; si lo fuese, ningún gas existiría a temperatura alguna. Existe otra directriz, la tendencia al máximo desorden que recibe el nombre de **entropía**.

Dependiendo de las condiciones de temperatura y presión una sustancia puede estar en un estado o en otro según los elementos de los que esté formada que a su vez estarán en forma de moléculas o de iones (véase el tema anterior), atendiendo a estos dos principios de mínima energía y máximo desorden. En las condiciones ambientales (P y T) del planeta Tierra, las sustancias que pueden cambiar de estado con más facilidad son las sustancias moleculares pues son las que tienen los enlaces entre sus partículas (moléculas) más débiles. A temperaturas elevadas la velocidad de las partículas impide la efectividad de los enlaces entre ellas y a temperaturas bajas sucede lo contrario. A presiones altas se favorece la formación de enlaces intermoleculares y lo contrario a presiones bajas.

5.1. Conceptos relativos a cambios de estados

5.1.1. Equilibrio líquido-vapor

Todos conocemos el cambio de fase llamado **vaporización**, en donde un líquido se convierte en su vapor. En un recipiente abierto, este proceso continúa hasta que se evapora todo el líquido; el agua de un florero o en un vaso "desaparece" al evaporarse en la atmósfera. En un recipiente cerrado, la situación es bastante distinta; la vaporización sólo ocurre hasta que se alcanza el equilibrio entre el líquido y el vapor.

Para entender lo que es el equilibrio **líquido-vapor**, consideremos lo que ocurre desde el punto de vista molecular cuando se coloca un líquido volátil en un recipiente cerrado.

Las moléculas del líquido tendrán un amplio intervalo de velocidades, la mayor parte se moverán a una velocidad cercana a la velocidad promedio, algunas a una velocidad menor y otras moléculas tendrán velocidades muy altas y por lo tanto, suficiente energía cinética como para vencer las fuerzas intermoleculares y evaporarse. De cuando en cuando, una de estas moléculas puede chocar con la superficie y regresar al líquido. Al principio, el movimiento de las moléculas es en una dirección: de líquido a vapor. Sin embargo, en forma gradual a medida que aumenta la concentración de las moléculas en el vapor, la velocidad de condensación se acerca a la velocidad de vaporización. Finalmente, se establece un *equilibrio dinámico*: el número de moléculas que se condensan por unidad de tiempo es igual al número de moléculas que se evaporan.

5.1.2. Presión de vapor

En el proceso que acabamos de describir, a medida que se produce vaporización, las moléculas que abandonan el líquido aumentan la presión en el espacio situado encima del mismo. Esta presión aumenta uniformemente hasta que se alcanza el equilibrio, momento en que se torna constante.

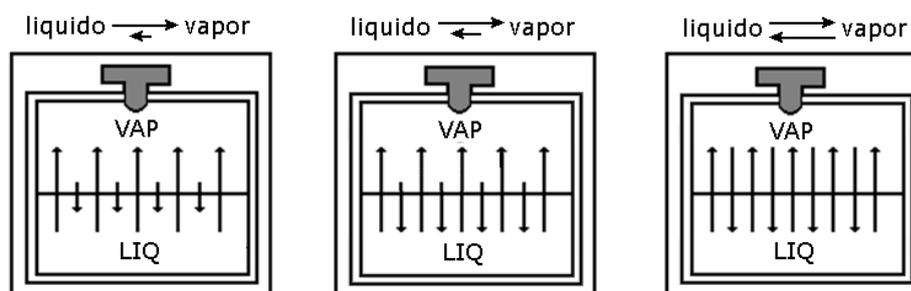


Figura 8. Equilibrio líquido vapor.

La presión del vapor en equilibrio con el líquido puro a una temperatura dada recibe el nombre de **presión de vapor del líquido**. Todo líquido a una temperatura dada posee una cierta presión de vapor fija característica de la sustancia. Es importante señalar que *mientras se encuentre en el recipiente líquido y vapor, la presión ejercida por el vapor será independiente del volumen del recipiente*. Por tanto, la presión de vapor de un líquido sólo depende de la temperatura, a medida que aumenta la temperatura aumenta la presión de vapor.

5.1.3. Punto de ebullición

Cuando calentamos un líquido en un recipiente abierto, al alcanzar cierta temperatura, se forman burbujas de vapor que ascienden a la superficie y se desintegran. Cuando tal cosa ocurre decimos que el líquido está hirviendo. La temperatura a la cual hierve el líquido depende de la presión ejercida sobre él.

Para que se forme una burbuja de vapor y aumente de volumen a medida que se acerca a la superficie, la presión dentro de la burbuja, P_1 , ha de ser por lo menos igual a la presión sobre el líquido, P_2 . Pero P_1 es simplemente la presión de vapor del líquido. Por consiguiente, **un líquido hierve a una temperatura a la cual su presión de vapor llega a ser igual a la presión sobre su superficie**. Si la presión es igual a una atmósfera (760 mmHg), el líquido hierve a una temperatura que se llama **punto de ebullición normal**. Por ejemplo, la presión de vapor del agua llega a 760 mmHg a 100 °C, por lo que nos referimos a los 100 °C como *el punto de ebullición normal del agua*.

El que ha tenido la oportunidad de acampar en la alta montaña o de vivir a grandes alturas sobre el nivel del mar ha comprobado que a estas altitudes tarda más en hervir las patatas, huevos u otros alimentos. La disminución de la presión descende el punto de ebullición del agua, por lo que se producen más lentamente los cambios físicos y químicos que tienen lugar cuando se cuecen patatas o huevos, por ejemplo. El ejemplo inverso es la utilización en la cocina de ollas de presión, en las cuales las presiones alcanzadas elevan el punto de ebullición del agua por encima de los 100 °C.

5.1.4. Temperatura y presión críticas

Para cualquier sustancia pura existe una temperatura, llamada **temperatura crítica**, por encima de la cual no puede existir en fase líquida. La presión que debe aplicarse para lograr la condensación a esta temperatura recibe el nombre de **presión crítica**. Por otra parte, cabe definir la presión crítica como la presión de vapor del líquido a su temperatura crítica. Por encima de estos valores críticos la sustancia está en estado gaseoso y se dice que es gas, por debajo, si está en estado gaseoso se dice que es vapor.

5.1.5. Equilibrios de fase

Anteriormente, nos hemos referido al equilibrio líquido-vapor, sin embargo, para una sustancia pura, hay que considerar otros dos tipos de equilibrios de fase: sólido-líquido y sólido-vapor. Muchas de las características más importantes de los equilibrios de fase pueden resumirse por medio de los llamados *diagramas de fase*. En la figura 9 se ha dibujado parte del diagrama de fase para el agua. Se representa la presión a lo largo del eje vertical y la temperatura en el horizontal.

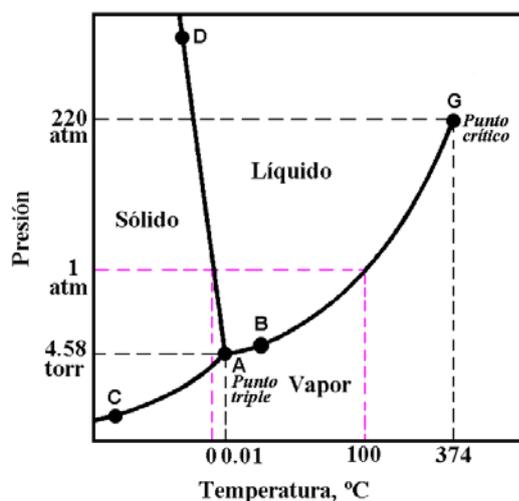


Figura 9. Diagrama de fase para el agua.

Para comprender la forma en que se utiliza este diagrama, consideremos en primer lugar el significado de las líneas AG, AC y AD. Cada una de estas líneas nos indica las presiones y las temperaturas a las cuales están dos fases en equilibrio. Es decir:

- La línea AG es la curva presión de vapor-temperatura del agua líquida. A cualquier temperatura y presión a lo largo de esta línea, el agua líquida está en equilibrio con el vapor de agua. Se observa que en el punto A, estas dos fases están en equilibrio aproximadamente a 0°C y a 5 mmHg (exactamente a 0.01°C y 4.58 mmHg). En el punto B, que corresponde a 25°C, la presión ejercida por el vapor en equilibrio con el agua líquida es de 24 mmHg. Sobre la línea AG se puede leer una presión en el equilibrio de 760 mmHg a 100°C. La línea termina en el punto G que corresponde a una temperatura de 374°C que es la temperatura crítica del agua (ver apartado anterior). Todos los puntos de esa línea son puntos de cambio de estado de ebullición o de condensación.

- La línea AC representa la curva de presión de vapor del hielo. En cualquier punto a lo largo de esta línea el hielo y el vapor se encuentran entre sí en equilibrio. Todos los puntos de esa línea son puntos de cambio de estado de sublimación.

• La línea AD indica las condiciones de presión y temperatura a las cuales el agua está en equilibrio con el hielo. Todos los puntos de esa línea son puntos de cambio de estado de fusión o de solidificación.

El punto A del diagrama representa el punto (temperatura y presión) al cual las tres fases, líquida, sólida y vapor, están en equilibrio mutuo. Este punto recibe el nombre de *punto triple*, que en el caso del agua es a 0.01°C y 4.58 mmHg, tal y como se ha comentado anteriormente.

Como ya hemos dicho, el proceso de vaporización directa de una sustancia sólida, sin pasar por el estado líquido, se llama **sublimación**. Una observación de la figura 9 nos indica que *un compuesto sólido sublimará a cualquier temperatura por debajo del punto triple cuando la presión ejercida sobre el mismo se reduzca por debajo de la presión de vapor en equilibrio*.

5.1.6. Fusión

Se definen el **punto de fusión** de un sólido o, a la inversa, el *punto de congelación* de un líquido como la temperatura a la cual las fases sólida y líquida de una sustancia pura están en equilibrio mutuo. Los puntos de fusión se miden ordinariamente en un recipiente abierto a la presión atmosférica.

Aunque el efecto de la presión sobre el punto de fusión es mínimo a menudo interesa la dirección de este efecto. Para saber si el punto de fusión aumentará o disminuirá por compresión de un cuerpo sólido, necesitamos aplicar el principio según el cual *un aumento de la presión propicia la formación de la fase más densa*. Podemos distinguir dos tipos de comportamiento:

1. Cuando el sólido es la fase más densa, como sucede con la mayor parte de las sustancias, tenemos la situación que se representa en la figura 10(A). Un aumento en la presión propicia la formación del sólido, es decir el punto de fusión aumenta con la presión.
2. Cuando el líquido es la fase más densa, la situación es la de la figura 10(B). Un aumento en la presión propicia la formación de líquido. Esto es, disminuye el punto de fusión al aumentar la presión. Una de las pocas sustancias que tienen este comportamiento es el agua.

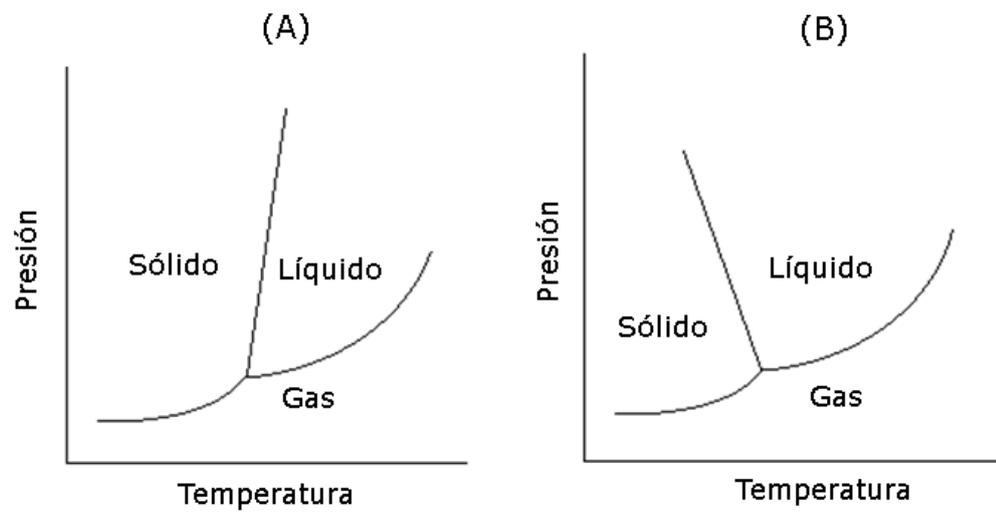


Figura 10. Tipos de diagrama de fases, en función del efecto de la presión sobre el punto de fusión.