

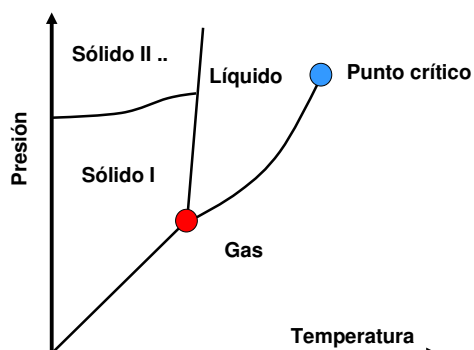
Tema 9: Estados de agregación de la materia

- 9.1 Características generales
- 9.2 Sólidos: estructura cristalina (AJ5.7-13, PHH13.8, S12.6, C11.4)
- 9.3 Gases: leyes de los gases ideales (AJ4.1-10, PHH6.1-5, SS.1-4, W12, C5)
- 9.4 Líquidos: propiedades generales (AJ5.6, C11.3)
- 9.5 Diagramas de fase de sustancias puras (AJ8.6₁, PHH13.1-4₁, C11.9₁)
- 9.6 Vidrios
- 9.7 Coloides (S13.1&13.6₁, PHH14.10₁, W14.15₁, C12.8₁, AJ8.9&rec8.1₁)

Fundamentos de Química Tema 9

1

Diagrama de fases de la mayoría de sustancias puras



Fundamentos de Química Tema 9

2

9.1 Características generales de los estados de agregación

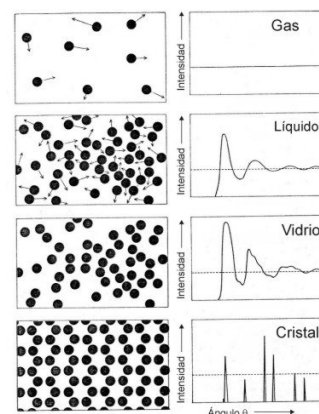
Desde el punto de vista microscópico:

	SÓLIDO	LÍQUIDO	GAS
ORDEN	LARGO ALCANCE	CORTO ALCANCE	DESORDEN
ENERGÍA MEDIA	Energía potencial prevalece sobre la energía cinética	Energía cinética y potencial son del mismo orden	Energía cinética prevalece sobre la energía potencial

Sin embargo... existen sólidos que carecen de orden de largo alcance: sólidos amorfos

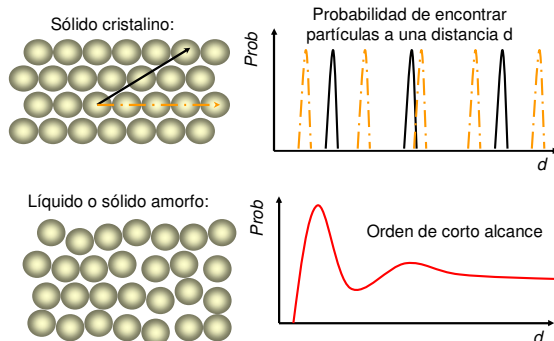
Fundamentos de Química Tema 9

3



4

Estructura microscópica y orden microscópico



Fundamentos de Química Tema 9

5

9.2 Sólidos: estructura cristalina

Clasificación de los sólidos:

Tipo de enlace:

- metales
- iónicos
- covalentes
- moleculares

Estructura:

Cristalinos

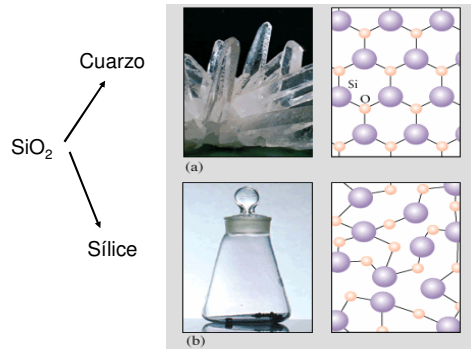
- Orden de largo alcance

Amorfos

Fundamentos de Química Tema 9

6

Diferencia entre un sólido cristalino y uno amorfo



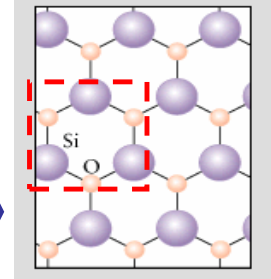
Fundamentos de Química Tema 9

7

Estructura cristalina

- Un cristal es una disposición tridimensional altamente ordenada de átomos o moléculas en los que existe un orden de largo alcance

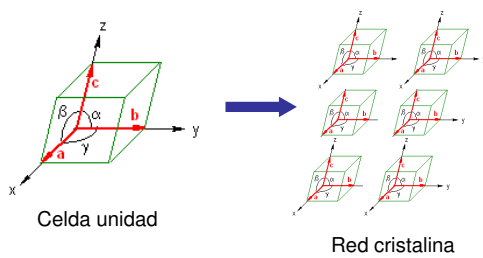
Un cristal es una red periódica que se obtiene por repetición en las tres direcciones del espacio de un determinada estructura



Fundamentos de Química Tema 9

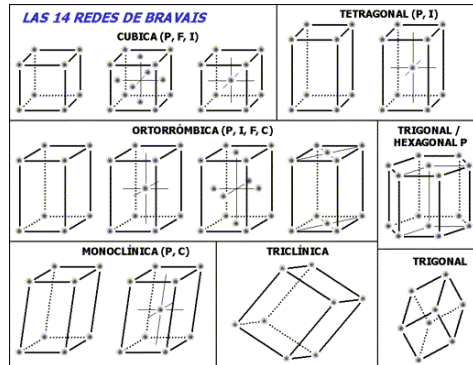
8

Descripción geométrica de la estructura cristalina



Fundamentos de Química Tema 9

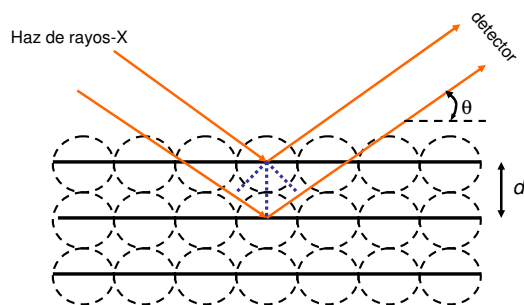
9



Fundamentos de Química Tema 9

10

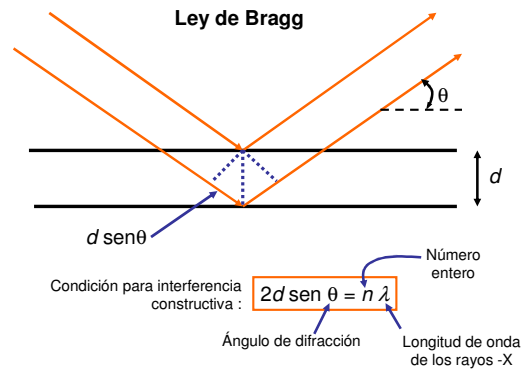
Determinación de la estructura cristalina: difracción de rayos-X



Fundamentos de Química Tema 9

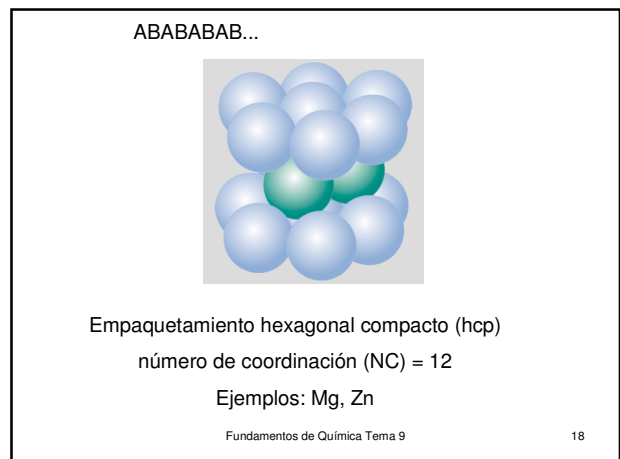
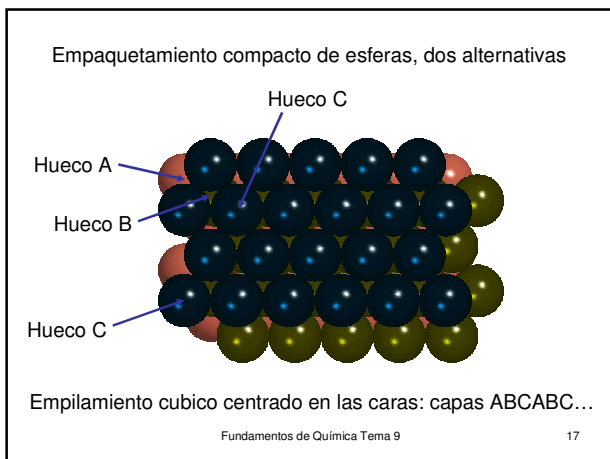
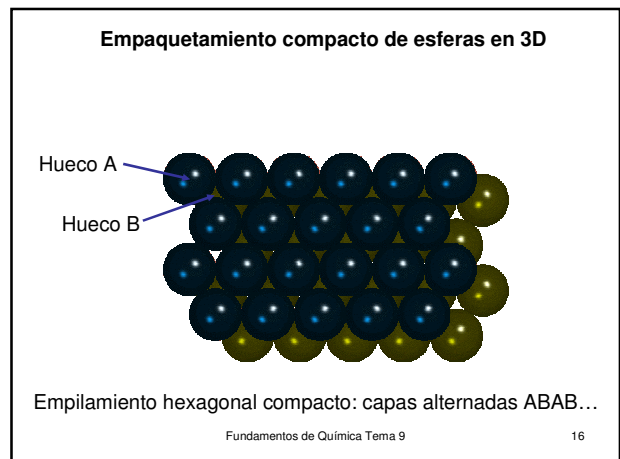
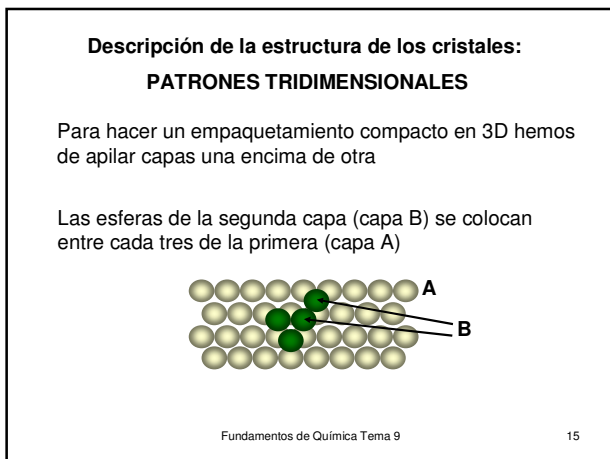
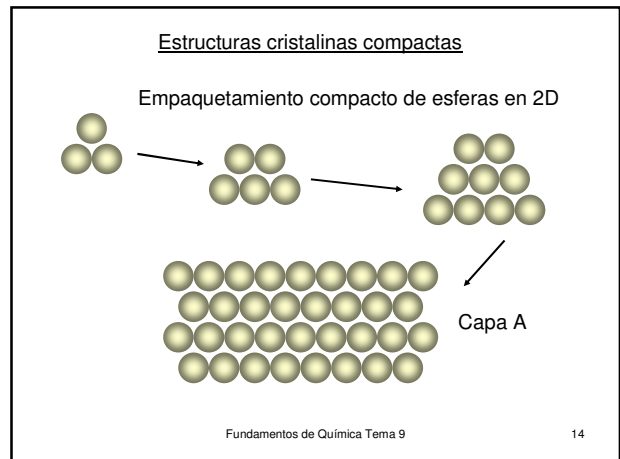
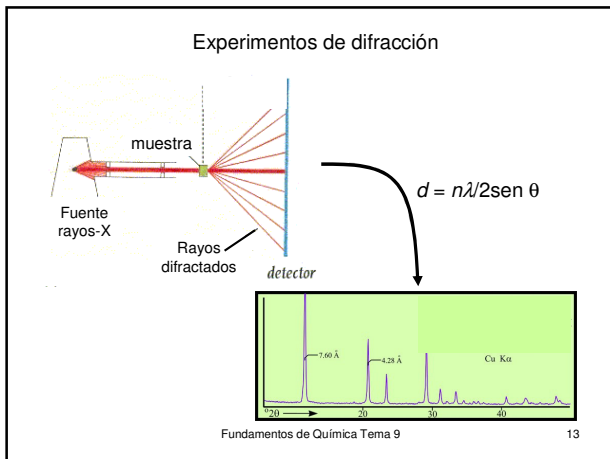
11

Ley de Bragg

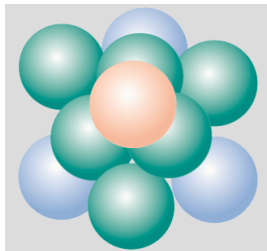


Fundamentos de Química Tema 9

12



ABCABCABCABC...

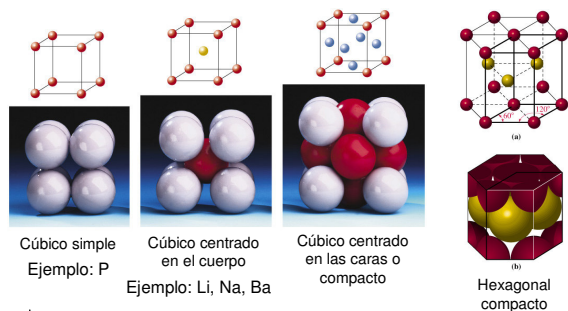


Empaquetamiento cúbico compacto
o cúbico centrado en las caras (fcc)

NC = 12, Ejemplos: Al, Cu, Ag, Au

Fundamentos de Química Tema 9

19



Cúbico simple
Ejemplo: P

Cúbico centrado
en el cuerpo
Ejemplo: Li, Na, Ba

Cúbico centrado
en las caras o
compacto

Hexagonal
compacto

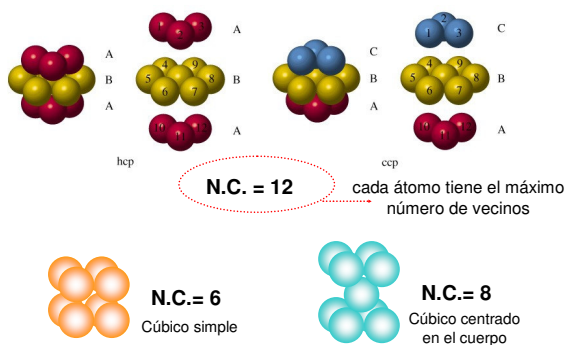
Existen otras posibilidades,
siendo las dos mostradas las
más importantes

Son los únicos que son compactos:
dejan el menor porcentaje de huecos
en la estructura

Fundamentos de Química Tema 9

20

Número de Coordinación (N.C.): número de átomos vecinos

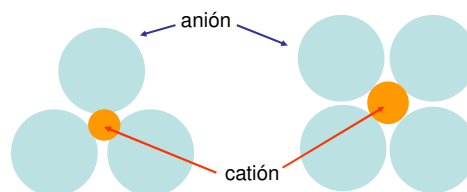


Fundamentos de Química Tema 9

21

Cristales iónicos

La estructura cristalina depende en gran medida de la relación de radios:



Fundamentos de Química Tema 9

22

Estructura y radio iónico

Número de coordinación = número de átomos o iones que rodean a cortas distancias a uno dado

Número de coordinación	Relación de radios (r_+/r_-)
8	> 0.7
6	0.4-0.7
4	0.2-0.4
3	0.1-0.2

Fundamentos de Química Tema 9

23

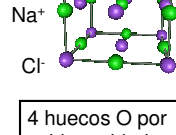
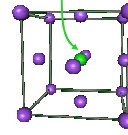
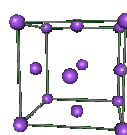
Estructura del NaCl

Relación de radios: $r_+/r_- = 0.60$

Empaquetamiento compacto fcc de aniones

Hueco octaédrico (O)

Coordinación (6,6)



4 huecos O por celda unidad:
estequiometría 1:1

Fundamentos de Química Tema 9

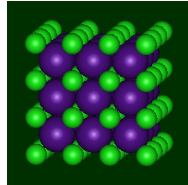
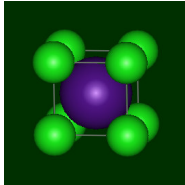
24

Estructura del CsCl

Relación de radios: $r_+/r_- \sim 1$

Coordinación (8,8)

Estequiometría 1:1



Fundamentos de Química Tema 9

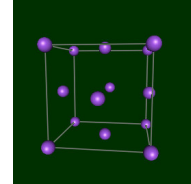
25

Cristales moleculares

- Cada punto de la red cristalina está ocupado por una molécula
- La estructura cristalina viene determinada por la forma de la molécula y las fuerzas intermoleculares (dispersión, dipolo-dipolo, etc...)

Gases nobles en estado sólido

Átomo de gas noble



Más ejemplos:

I_2

P_4

S_8

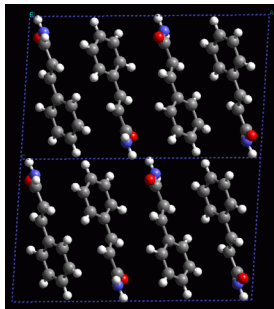
Estructura fcc

Problema 9.1: ¿qué tipo de cristales tendrán por lo general menores puntos de fusión, moleculares o iónicos?

Fundamentos de Química Tema 9

26

Representación esquemática de un cristal molecular orgánico



Molécula: cinamida

Fundamentos de Química Tema 9

27

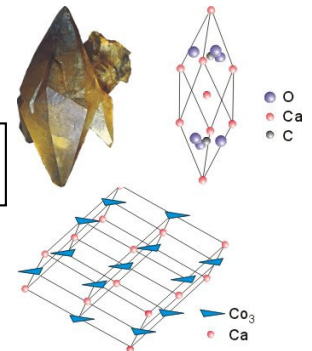
Fuerzas intermoleculares y estructura cristalina

La estructura cristalina depende de:

- Forma y tamaño de las moléculas
- Tipo de enlace
- Tipo de fuerza intermolecular

Ejemplo: estructura cristalina de la calcita

$CaCO_3$

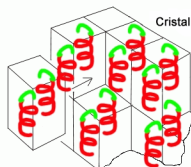
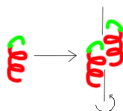


Fundamentos de Química Tema 9

28

Estructura de proteínas por DRX

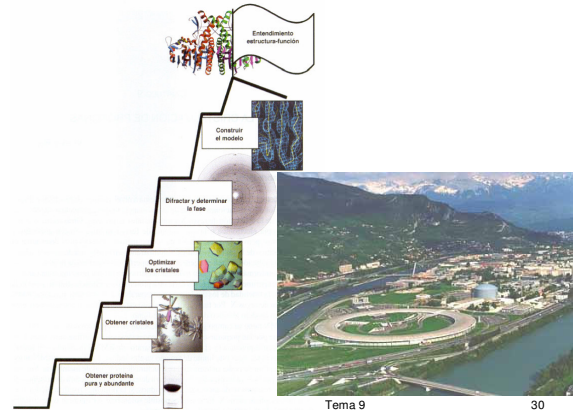
Motivo



+50-80% de agua

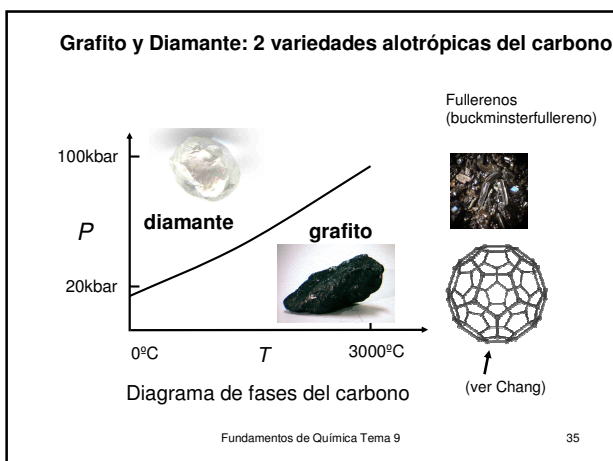
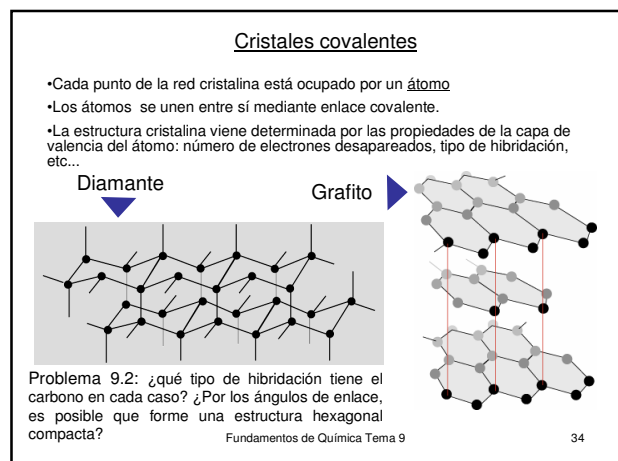
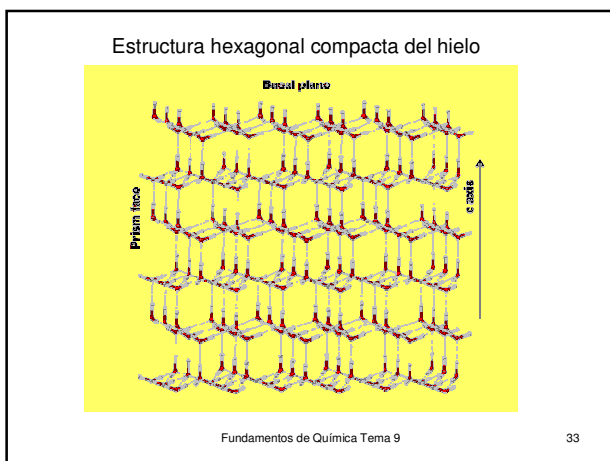
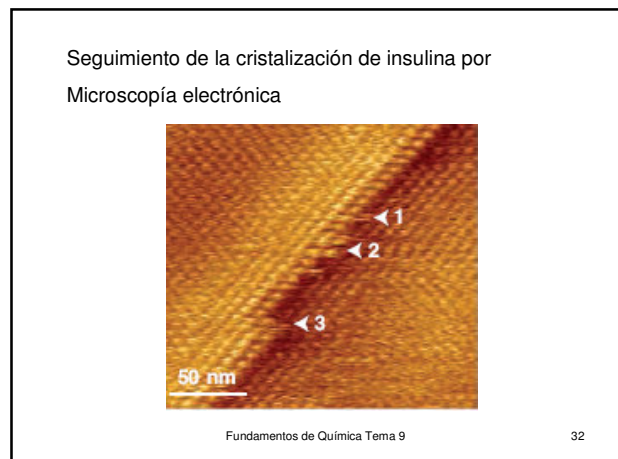
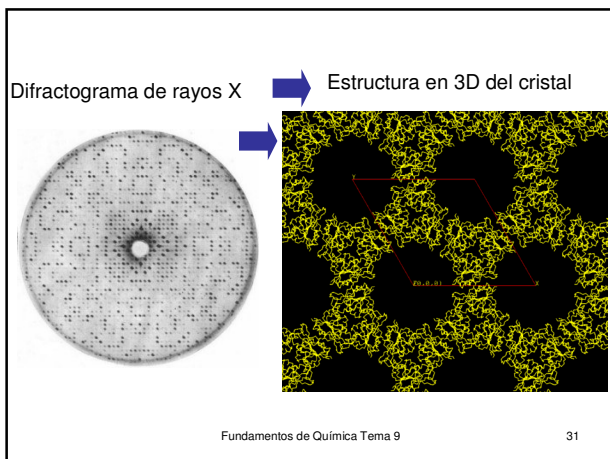
Fundamentos de Química Tema 9

29



Tema 9

30



9.3 Gases: leyes de los gases

Propiedades de los gases:

	Unidad SI	Unidad práctica
Presión	Pascal = 1 N / m ²	atmósfera = 101320 Pa
Volumen	m ³	litro = 10 ⁻³ m ³
Temperatura	Kelvin	Kelvin / °C

Fundamentos de Química Tema 9 36

Gases ideales y leyes empíricas

- Un gas "ideal" o gas "perfecto" es un modelo simplificado de un gas real que cumple unas leyes sencillas en relación a su presión, temperatura, etc...

Los gases reales se comportan como ideales a altas temperaturas y bajas densidades. En general el modelo de gas ideal es una buena aproximación para la mayoría de los gases.

Leyes empíricas del gas ideal:

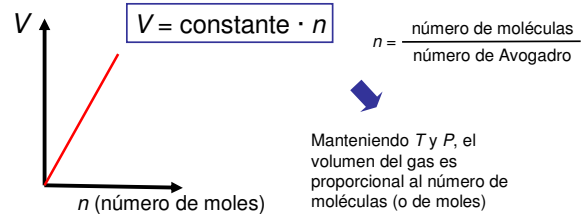
1. Ley de Boyle: la presión es inversamente proporcional al volumen
2. Ley de Gay-Lussac: la presión es proporcional a la temperatura
3. Ley de Charles: el volumen es proporcional a la temperatura

Fundamentos de Química Tema 9

37

Principio de Avogadro

A temperatura y presión constantes el volumen de un gas (ideal) es directamente proporcional al número de moles:



Fundamentos de Química Tema 9

38

Ecuación de estado del gas ideal

Se obtiene de combinar las leyes empíricas y el principio de Avogadro:

$$P \cdot V = n R T$$

n = número de moles 1 mol = N_A moléculas

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ número de Avogadro

$R = 8.31451 \text{ J/(K mol)}$ constante de los gases

$R = N_A k_B$ $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ constante de Boltzmann

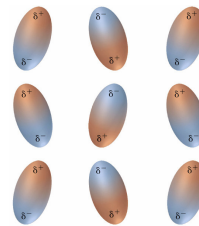
Fundamentos de Química Tema 9

39

9.4 Líquidos

En los líquidos, las fuerzas que ordenan la materia son del mismo orden de magnitud que las que lo

desordenan (agitación térmica): → Orden a corto alcance



Ejemplo:
Interacción dipolo-dipolo
+ agitación térmica
(energía cinética)

Fundamentos de Química Tema 9

40

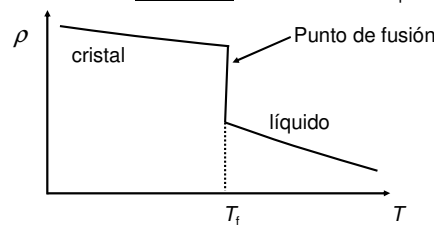
Algunas propiedades generales de los líquidos

1. Densidad (kg / m^3)
2. Viscosidad (N s / m^2)
3. Tensión superficial (N/m)
4. Presión de vapor ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$)

Fundamentos de Química Tema 9

41

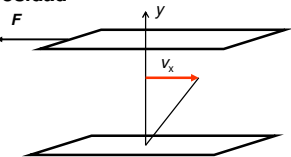
1. La densidad normalmente descende con la temperatura:



Fundamentos de Química Tema 9

42

2. La viscosidad



$$\sigma = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv_x}{dy}$$

Fórmula que define la viscosidad η

A: Área de cada una de las placas
 σ : tensión, en Nm^{-2} ($\equiv \text{Pa}$)

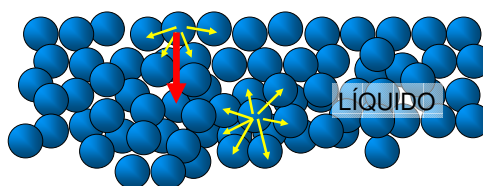
La viscosidad esta relacionada con la resistencia de un líquido a fluir

La viscosidad normalmente desciende con la temperatura

Fundamentos de Química Tema 9

43

3. La tensión superficial está relacionada con la resistencia de un líquido a crear superficies

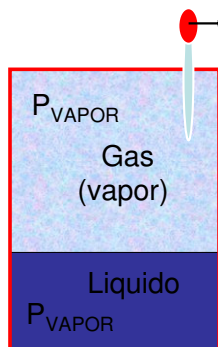


La tensión superficial depende de las fuerzas atractivas entre las moléculas (mayor energía potencial atractiva, mayor dificultad para crear superficies)

Fundamentos de Química Tema 9

44

Presión del gas



Recipiente estanco

4. La presión de vapor es la presión ejercida por el vapor en equilibrio con su líquido.

La presión de vapor siempre aumenta con la temperatura.

Fundamentos de Química Tema 9

45

Presión de vapor y ebullición

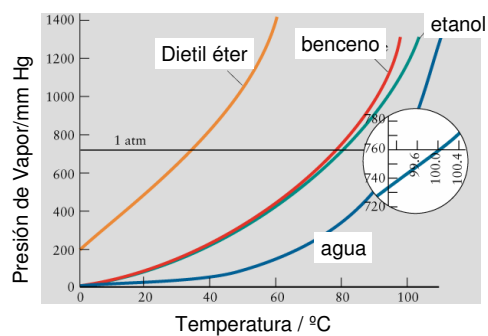
Cuando la presión de vapor supera a la presión ambiente el líquido entra en ebullición



Punto de ebullición normal:
 temperatura a la cual la presión de vapor es una atmósfera

Fundamentos de Química Tema 9

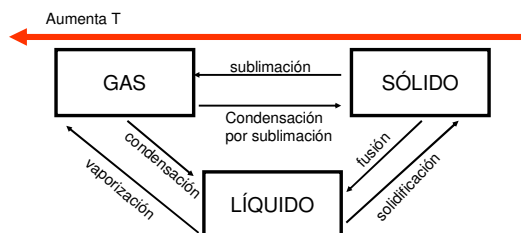
46



Fundamentos de Química Tema 9

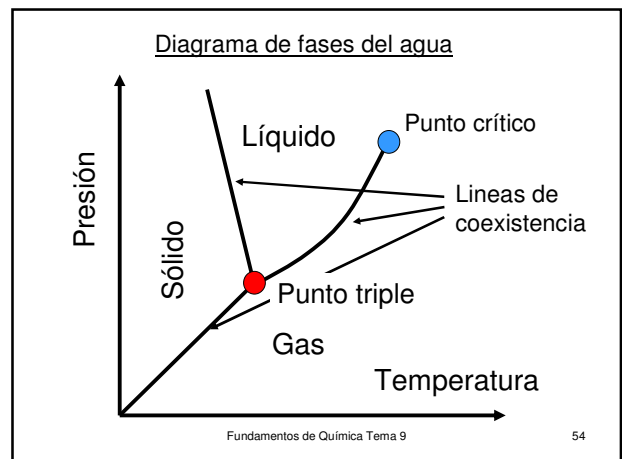
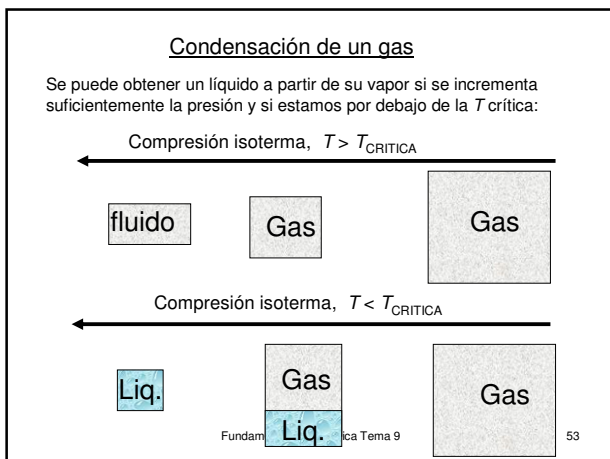
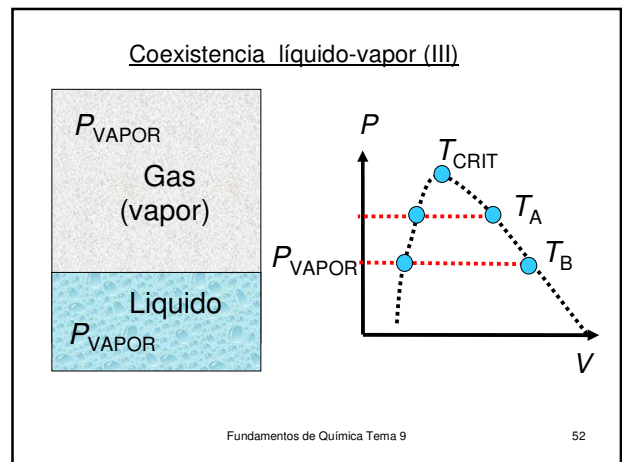
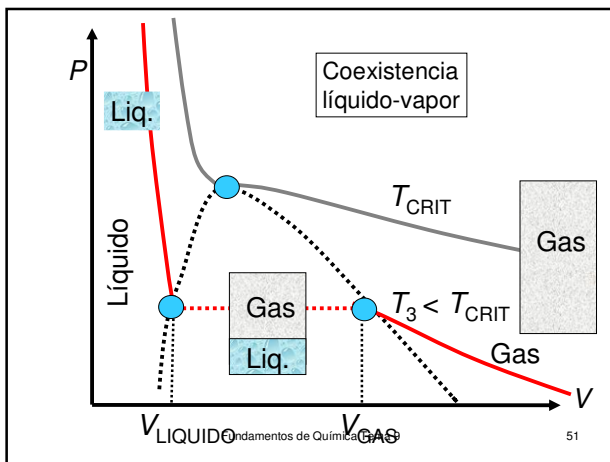
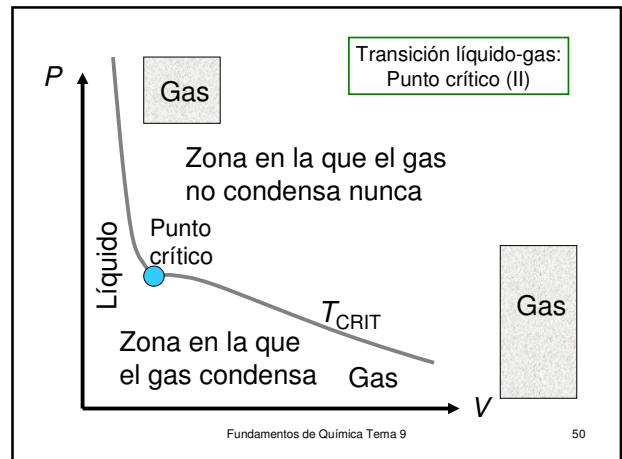
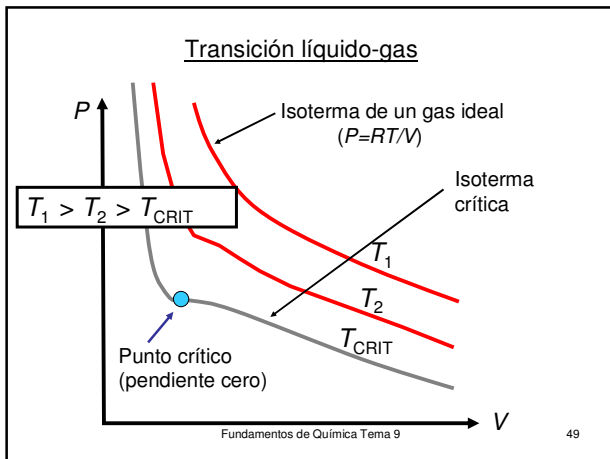
47

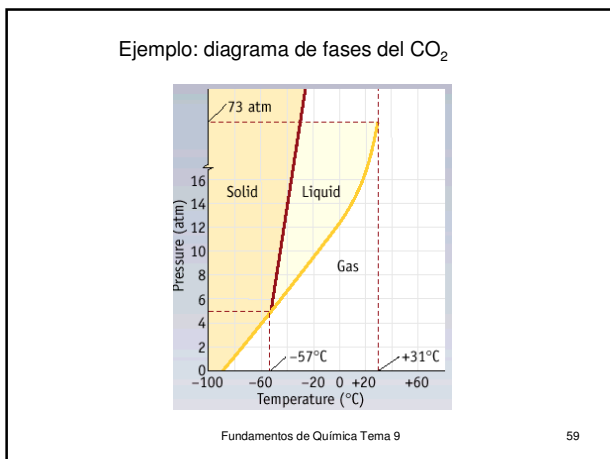
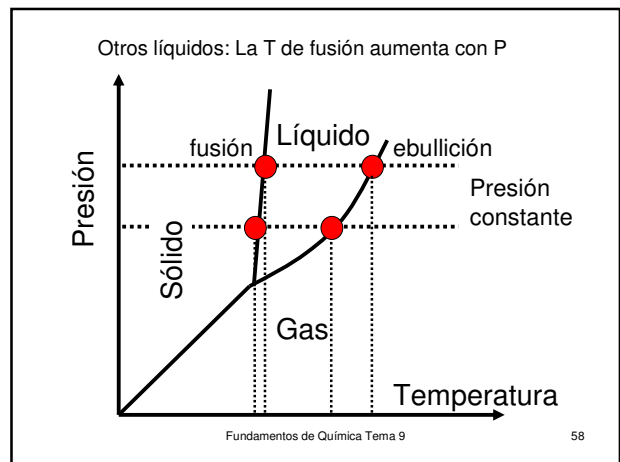
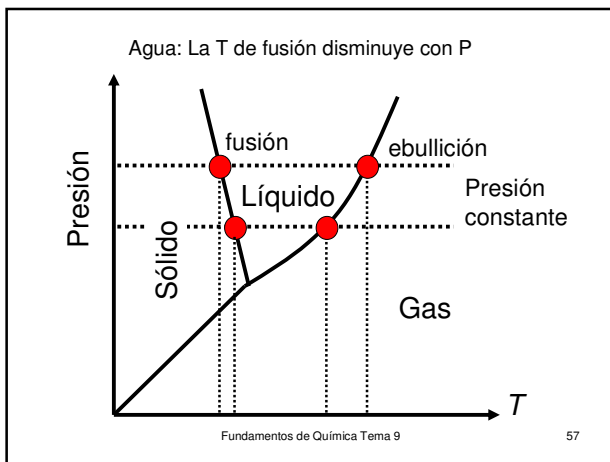
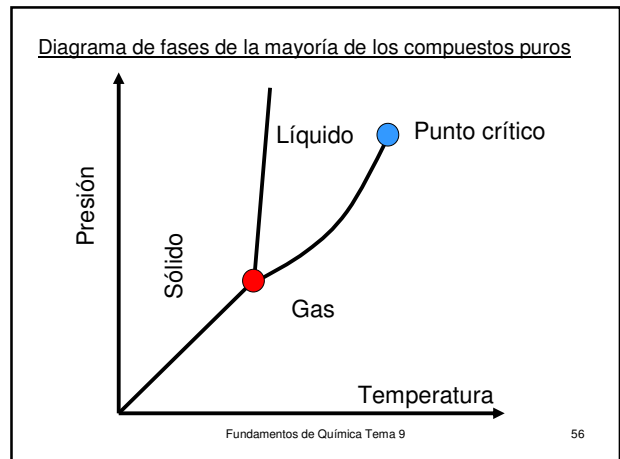
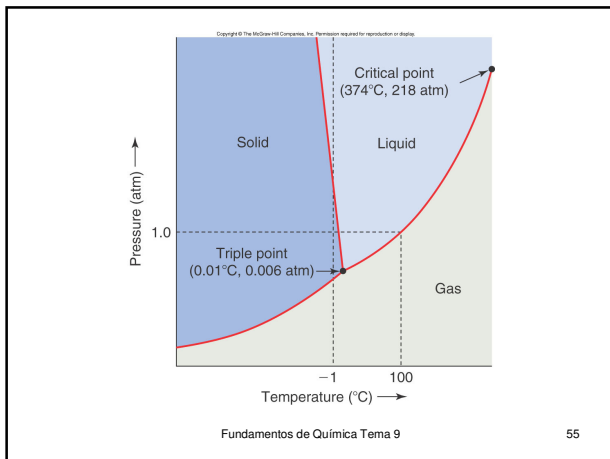
9.5 Diagramas de fases de sustancias puras



Fundamentos de Química Tema 9

48





9.6. El estado vítreo

El estado vítreo (el de los vidrios) corresponde a una estructura microscópica de orden a corto alcance (ver 9.2).

Se dice que el sólido es amorfo.

No aparece en el diagrama de fase dado que no es un estados estable termodinámicamente a ninguna temperatura y presión: estado metaestable.

(a)

(b)

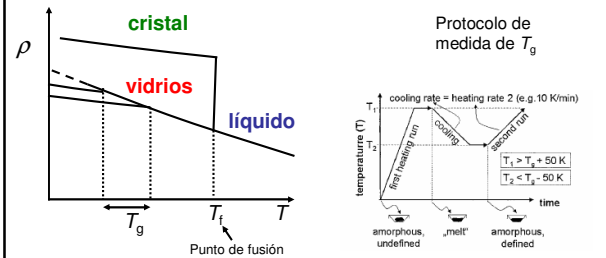
Fundamentos de Química Tema 9 60

Los vidrios se obtienen por enfriamiento rápido de líquidos.

- Se comportan como líquidos de muy alta viscosidad (fluyen, aunque MUY lentamente) o como disoluciones sólidas (por debajo de la temperatura de fusión existe una temperatura T_g de transición de fase)
- Son estables por motivos cinéticos: Hace falta demasiada energía para mover las moléculas a posiciones de mayor estabilidad. No obstante, con el tiempo, pueden llegar a cristalizar (devitrificación), en especial si se calientan significativamente o llevan impurezas.
- Las macromoléculas (moléculas de alto peso molecular como polímeros, proteínas, ADN, ...), forman fácilmente vidrios porque no da tiempo a que las moléculas se ordenen adecuadamente.

Fundamentos de Química Tema 9

61



La densidad del vidrio depende de la velocidad de enfriamiento.

Debajo de T_g : material duro y frágil; por encima, deformable o elástico

Fundamentos de Química Tema 9

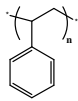
62

Ejemplos de vidrios:

• Vidrio común, fibras de vidrio y “cristal” (mezclas de SiO_2 - Na_2O - CaO)

(T_g de SiO_2 =1500K)

• polímeros plásticos (poliestireno, T_g =350K)



• Cualquier tipo de material

enfriado muy rápidamente: T_g (etanol)=95K

Metales amorfos (catalizadores, buena resistencia a la corrosión, ...)

Fundamentos de Química Tema 9

63

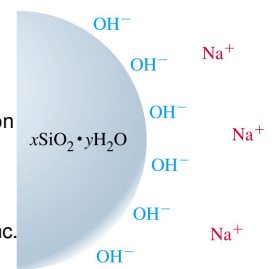
9.7 Coloides

Estado de agregación coloidal: importancia en la naturaleza y la tecnología

-Coloide: mezcla que comprende partículas de 1-1000 nm

-Puede permanecer en suspensión tiempos largos. Ejemplo: pasta de dientes

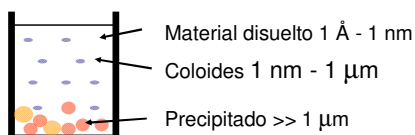
-Estabilizado por interacciones electrostáticas. Aumento de la conc. iónica puede conducir a la precipitación.



Fundamentos de Química Tema 9

64

Material disuelto, coloidal o precipitado: una cuestión de tamaño



Son partículas pequeñas que tienen una superficie muy grande: facilidad para “atrapar” partículas.

Fundamentos de Química Tema 9

65

Clasificación (física) de coloides

Fase dispersa	Medio dispersante	Tipo	Ejemplos
sólido	líquido	sol	pintura
líquido	líquido	emulsión	leche, mayonesa
gas	líquido	espuma	nata montada
sólido	gas	aerosol	humo
líquido	gas	aerosol	niebla
sólido	sólido	sol sólido	Polímeros pigmentados
líquido	sólido	emulsión sólida/gel	mantequilla
gas	sólido	espuma sólida	espuma plástica

La fase que está en mayor cantidad es la fase/medio dispersante y la que está en menor cantidad la fase dispersa

Fundamentos de Química Tema 9

66

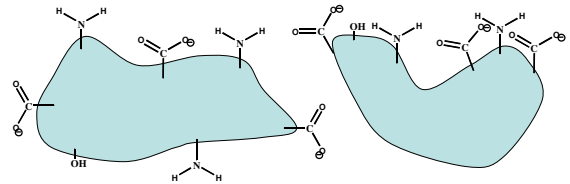
Tipos de coloides (clasificación de coloides según un criterio químico)

1. **Hidrofílicos** (proteínas y otro tipo de macromoléculas que forman puentes de hidrógeno con agua).
2. **Hidrofóbicos** (macromoléculas y agregados que no interaccionan con agua). Por ej. La grasa de la leche, se mantiene en suspensión con la ayuda de agentes emulgentes (caseína en la leche).
3. **Coloides de asociación** (moléculas e iones que forman micelas). Por ej. jabones (sales sódicas de ácidos orgánicos).

Fundamentos de Química Tema 9

67

Coloides hidrofílicos:



nativa

en la interfase

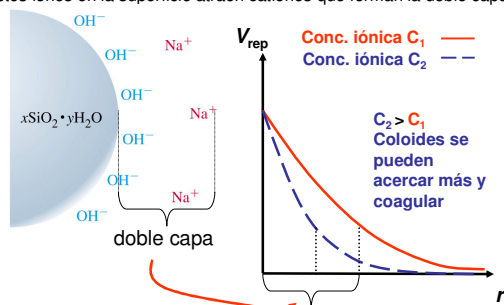
Estabilizado por cargas y por puentes de hidrógeno. No obstante, la solubilidad disminuye si la molécula en conjunto es neutra. El pH al que sucede esto es el punto isoeléctrico.

Fundamentos de Química Tema 9

68

Sílice coloidal

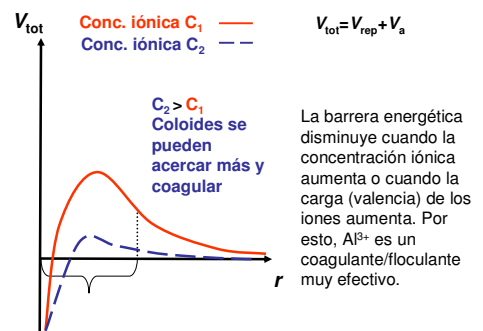
La sílice es ácida y fija (adsorbe) OH^- , adquiriendo una carga negativa. Éstos iones en la superficie atraen cationes que forman la doble capa.



Fundamentos de Química Tema 9

69

A distancias cortas, la fuerza preponderante viene a ser una fuerza atractiva

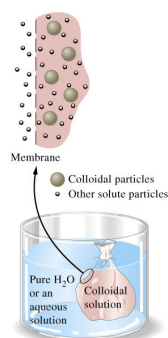


Fundamentos de Química Tema 9

70



Un aumento excesivo de la concentración de iones (fuerza iónica del medio) puede ocasionar la coagulación (precipitación) de un coloide



Fundamentos de Química Tema 9

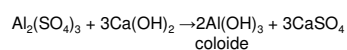
71

Eliminación de coloides



Las propiedades de coagulación (agregación irreversible) y de floculación se aprovechan en ciertos procesos industriales

Ejemplo: depuración de aguas:

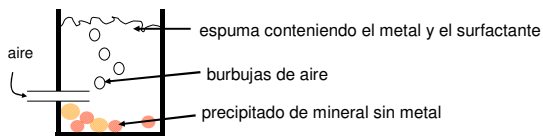


$\text{Al}(\text{OH})_3$ forma agregados que van creciendo con el tiempo, atrapando en el proceso las partículas en suspensión (es decir, otros coloides como arcillas) que enturbian el agua. Cuando alcanzan un determinado tamaño, precipitan al fondo. El agua queda límpida.

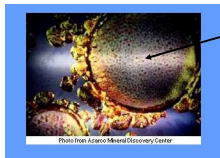
Fundamentos de Química Tema 9

72

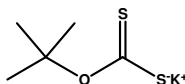
Proceso de flotación (p.ej. Industria minera)



Extracción de mineral metálico presente en concentraciones pequeñas



Burbuja de aire de un proceso de flotación de un mineral conteniendo cobre



El surfactante es un xantato (terc-butilxantato de potasio)

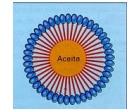
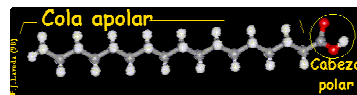
Fundamentos de Química Tema 9

73

Coloides hidrofóbicos:

Cuando las interacciones soluto-solvente son desfavorables comparadas con las interacciones soluto-soluto y solvente-solvente, el coloide no es estable y la fase dispersa coalesce. Ejemplo: vinagreta.

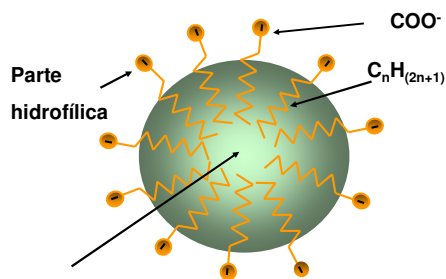
Para estabilizarlos, hace falta usar un surfactante: se forman micelas.



Fundamentos de Química Tema 9

74

Estructura de una micela $C_nH_{(2n+1)}COO^-$



Parte hidrofóbica
(Aquí se solubilizan las grasas y aceites)

Fundamentos de Química Tema 9

75

Coloides hidrofóbicos (continuación):

Otra forma de estabilización de los coloides hidrofóbicos es mediante la presencia de otros grupos hidrofílicos en su superficie.

Por ej. **ACCIÓN DE LIMPIEZA DEL JABÓN**

Una molécula de jabón (estearato sódico), con una **cabeza polar** y una **cola no polar**.

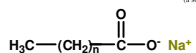
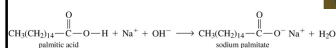
El cuerpo hidrofóbico es altamente soluble en sustancias aceitosas, las cuales son también no polares, mientras que la cabeza polar permanece fuera de la superficie aceitosa.

La mezcla aceite-jabón se estabiliza en el agua porque la parte extrema del jabón es hidrofílica.

Fundamentos de Química Tema 9

76

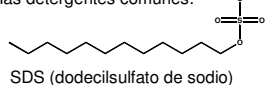
Palmitato de sodio



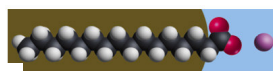
$n=16 \rightarrow$ estearato

Emulsiona o solubiliza la gota de grasa

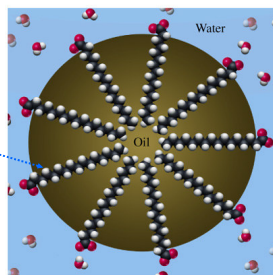
Más detergentes comunes:



SDS (dodecilsulfato de sodio)



(a)



(b)

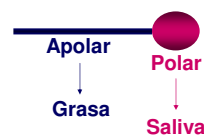
Fundamentos de Química Tema 9

77

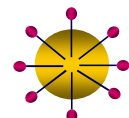
¿Por qué va bien el vino tinto con las carnes rojas?

La grasa de las carnes rojas recubre la lengua y el paladar, desensibilizando las papilas gustativas.

El ácido tánico (tanino) del vino tinto es un surfactante y "limpia la boca" de los depósitos de grasa.



Los taninos son compuestos polifenólicos hidrosolubles de sabor áspero y amargo, con propiedades astringentes, antiinflamatorias y antioxidantes. Por otra parte, se consideran sustancias antinutritivas (secuestradores de Fe, algunas proteínas).

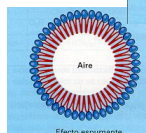
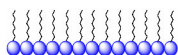


Fundamentos de Química Tema 9

78

Coloides de asociación

Se forman a partir de moléculas, normalmente surfactantes, que forman micelas en agua. Sólo las forman por encima de una **concentración crítica de micela**. En contacto con aire, pueden formar películas y micelas con gran volumen de aire, como las pompas de jabón o la espuma de la cerveza.

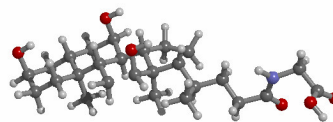


Fundamentos de Química Tema 9

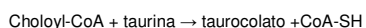
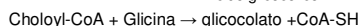
79

Emulsionantes naturales

Las sales biliares tienen la función de emulsionar las grasas, lo que ayuda a digerirlas. Es el caso de la sal del ácido glicocólico, que actúa de surfactante aniónico.



Ácido glicocólico



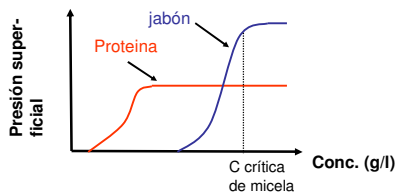
Fundamentos de Química Tema 9

80

Alimentos

Dos tipos de surfactantes para formar emulsiones, espumas, geles, ...

- proteínas: estabilizan el coloide durante más tiempo
- surfactantes de pequeño tamaño molecular (ácidos grasos, monoacilglicerolos, fosfolípidos): gran capacidad a formar coloides

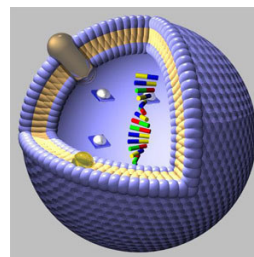


En la industria alimentaria, añadir algún espumante mejora la consistencia de ciertos alimentos.

Fundamentos de Química Tema 9

81

Liposomas

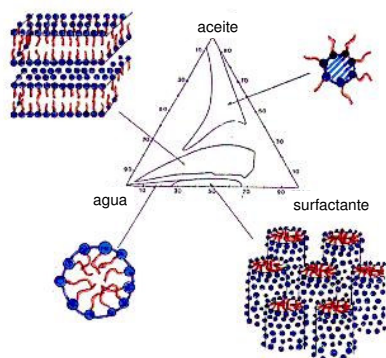


Un coloide artificial para transportar fármacos que posee una doble membrana (vesícula lipídica). A diferencia de las micelas, el interior es acuoso.

Fundamentos de Química Tema 9

82

Ejemplo de diagrama de fase agua-aceite-surfactante

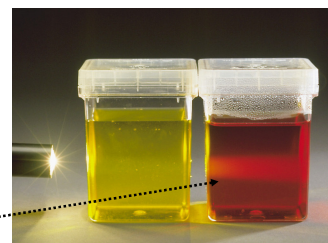


Fundamentos de Química Tema 9

83

Efecto Tyndall

Cuando la luz pasa a través de una disolución verdadera, no se ve luz si se mira en dirección perpendicular. En una dispersión coloidal la luz es dispersada en muchas direcciones y se observa fácilmente



verdadera disolución

disolución coloidal

Fundamentos de Química Tema 9

84