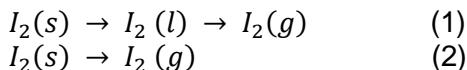


Química General e Inorgánica I – Serie 3

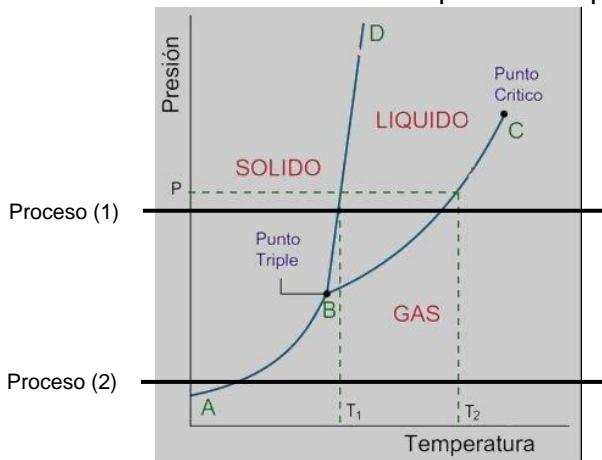
Problema 1 – Resolución



- a) El proceso (1) está compuesto por un proceso de fusión (sol. \rightarrow liq.) seguido de un proceso de vaporización (liq. \rightarrow gas).
El proceso (2) es proceso de sublimación (sol. \rightarrow gas).

Observaciones:

- Ambos procesos son formas de transformar un sólido en un gas, pero cada una sucederá en distintas condiciones.
- A T ambiente y p atmosférica, sucede el proceso (2).
- Para que suceda el primero se debe, por ejemplo, aumentar la presión por sobre la presión del punto triple (ves esquema debajo).



Este gráfico se llama diagrama de fases. Cada sección representa las zonas de estabilidad de cada fase del compuesto. Es decir, si se elige una T y p, el punto de intersección indicará que fase será estable en esas condiciones. Las líneas negras indican coexistencia de fases, es decir que en condiciones que caigan sobre esas líneas, ambas fases a sus lados pueden coexistir establemente.

Como vemos, a una presión por debajo del punto triple (único punto donde pueden coexistir las tres fases a la vez, buscar videos en YouTube de este fenómeno), la fase líquida no es estable a ninguna temperatura, por lo que sucederá el proceso 2. Por encima el líquido será estable y podrá suceder el proceso 1.

- b) Se trata de un sólido molecular, ya que la unidad repetitiva es una molécula (I₂). Las interacciones son de tipo dispersivas (también llamadas de London, Van der Waals, dipolo inducido). Las otras interacciones no son posibles ya que se trata de una molécula no polar, sin carga ni capacidad de puente de hidrógeno. Dado el elevado peso molecular del I₂, estas interacciones son muy intensas, tanto como para que sea sólido a T ambiente, mientras que el menor peso molecular hace al Br₂ líquido y Cl₂ y F₂ gases.
- c) Asumimos que vale la ley de gases ideales:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3)$$

$$\text{Densidad} = \delta = m/V \quad (4)$$

$$m = n \cdot M_r \quad (5)$$

donde p es presión, V volumen, n número de moles, R la constante de los gases (0,082 L.atm/K.mol o 8,314 J/K.mol), T la temperatura, m la masa y M_r la masa molar.

Si reemplazamos las ecuaciones (5) en la ecuación (3) obtenemos:

$$p \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

Reorganizamos y encontramos la expresión de densidad (4):

$$\frac{p \cdot M_r}{R \cdot T} = \frac{m}{V} = \delta$$

Usando $p = 1$ atm, $T = 300$ K (27° C) y $M_r(I_2) = 254$ g/mol obtenemos:

$$\delta = \frac{1 \text{ atm} \cdot 254 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{L.atm}}{\text{K.mol}} \cdot 300 \text{ K}} = 10,3 \text{ g/L} = 0,0103 \text{ g/cm}^3$$

OJO CON LAS UNIDADES!

De la bibliografía obtenemos $\delta(I_2, \text{sólido}) = 4,93 \text{ g/cm}^3$, casi 500 veces más!

- d) $E_{\text{sub}} = 28,58 \text{ kJ/mol} = 28580 \text{ J/mol}$ ¿Qué significa este número?

$I_2(s) \rightarrow I_2(g)$ Es la cantidad de energía que le debo entregar a 1 mol de sólido para convertirlo en gas.

Si asumimos que en gas no hay interacciones (gas ideal), entonces esa energía que le entrego rompe las interacciones intermoleculares en el sólido!

28580 J _____ 1 mol o $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de I₂
 E_{int} _____ 1 molécula $\rightarrow E_{\text{int}} = 4,75 \times 10^{-20} \text{ J}$ Es la energía de interacción para una molécula

La expresión de la energía cinética media es:

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_a} \cdot T = 6,21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

En este cálculo debemos usar la expresión de $R = 8,314 \text{ J/mol}$ y $N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ para que coincidan las unidades o directamente la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$).

Para analizar estos datos debemos dejar unas cosas en claro. Si en un sistema la energía de interacción es grande, tiende a mantenerse unida, es decir, se estabiliza el sólido. Si la energía cinética es muy grande, las interacciones se hacen despreciables por la energía térmica y se estabiliza el gas. Por esta razón, para todas las sustancias a T suficientemente grande se obtiene un gas.

En este caso, como $E_{int} > \langle \varepsilon_c \rangle$ entonces podemos predecir que será más estable el sólido, como indica la evidencia experimental.

- e) Para el F_2 , al tener menor peso molecular, las interacciones dispersivas son mucho menores que para el caso anterior, es decir, E_{int} es menor, y la energía térmica es la misma ya que solo depende de la temperatura.
Para F_2 se da lo opuesto que para I_2 . $E_{int} < \langle \varepsilon_c \rangle$ y el F_2 es un gas a temperatura ambiente.

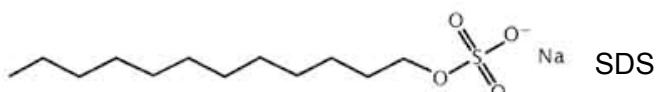
Resolución del Problema 2

Enunciado

Indique qué tipos de interacciones intermoleculares se encuentran presentes en cada uno de los siguientes sistemas. Considere para el análisis la estructura molecular de las especies químicas involucradas:

Sólo vamos a resolver los ítems a continuación.:

- (d) Solución de KCl (ac)
- (f) Solución de glucosa (ac)
- (i) Solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) que contiene micelas.



Resolución Propuesta:

Código de Colores:

Rojo: ¿Qué pide el ejercicio?

Azul: Datos o información que ofrece el ejercicio.

Verde: Razonamientos con que se arriba a la respuesta.

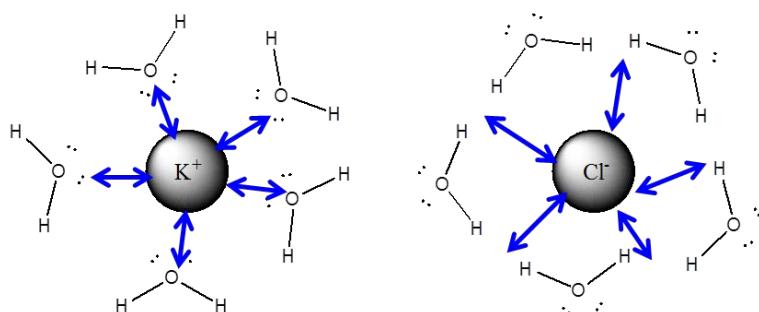
El ejercicio consiste en analizar las interacciones en diferentes sistemas caracterizados por **la identidad química de éstos** y **el estado de agregación que poseen.**

- (d) KCl(ac):**

A diferencia del ítem (c), aquí tenemos el cloruro de potasio disuelto en agua. Al producirse el proceso de disolución, la red de cloruro de potasio se rompe, y **los iones, que antes interactuaban electrostáticamente entre sí, ahora están solvatados por el agua.**

La molécula de agua tiene un momento dipolar neto, con una densidad de carga negativa sobre el oxígeno y una densidad de carga positiva sobre los hidrógenos.

Podemos representar esta situación considerando a cada ion con los dipolos de agua orientados de acuerdo a la carga del ion.



Tener en cuenta que éste sólo es un esquema.

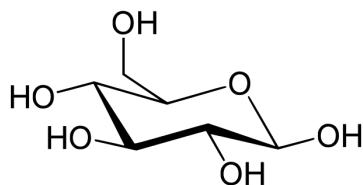
Las interacciones principales en el sistema una vez solvatados los iones son de tipo ión-dipolo.

En este tipo de sistema compuesto por sales iónicas disueltas en agua, la separación de los iones está asistida por el solvente. **Las interacciones ión-**

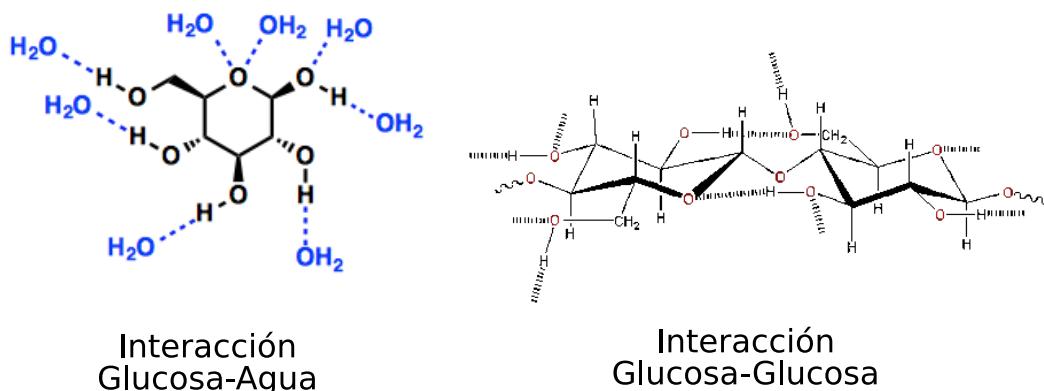
ión (entre el K⁺ el Cl⁻) son prácticamente nulas por el aumento en la distancia de separación entre los mismos debido al agua que los rodea. Esto es estrictamente válido en soluciones diluidas, donde la distancia promedio entre iones es suficientemente grande como para que no interactúen.

(f) Solución de Glucosa:

La estructura molecular de la glucosa es la siguiente:



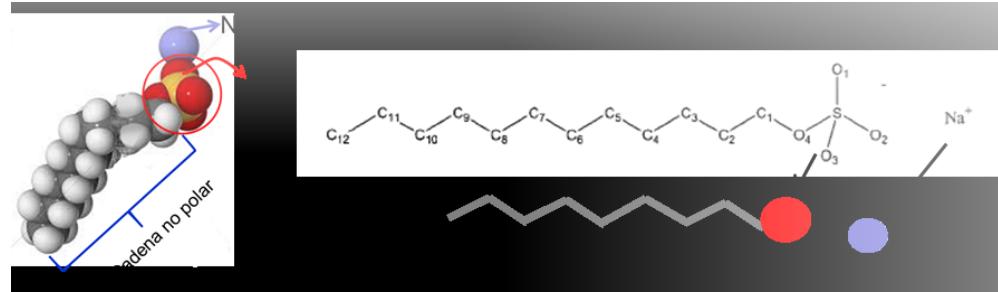
Esta molécula puede pensarse como un polialcohol, ya que posee muchos grupos funcionales -OH. **Estos grupos funcionales pueden interactuar con otras moléculas de glucosa y con moléculas de agua mediante interacciones de tipo puente hidrógeno como muestra la siguiente figura:**



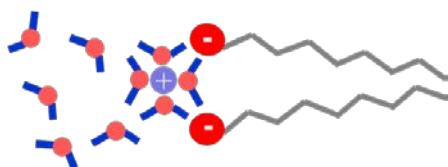
Debido a la cantidad de grupos -OH que posee la glucosa, las interacciones de tipo puente hidrógeno con el agua son las principales presentes y las de mayor magnitud, y son las que aseguran la vía principal de solvatación de esta molécula y consecuentemente su solubilidad en agua.

(i) Soluciones de SDS que forman micelas:

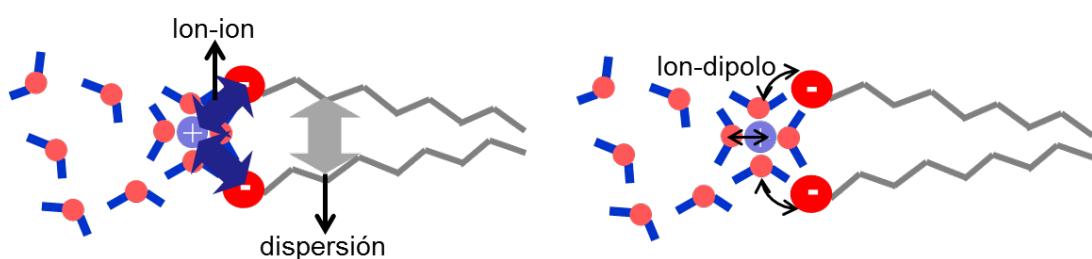
El SDS es una molécula anfifílica en el sentido de que posee, en el mismo esqueleto molecular, una región no polar (el esqueleto carbonado) y una región polar (el extremo -O-SO₃⁻). Podemos representar esta molécula de diversas maneras.



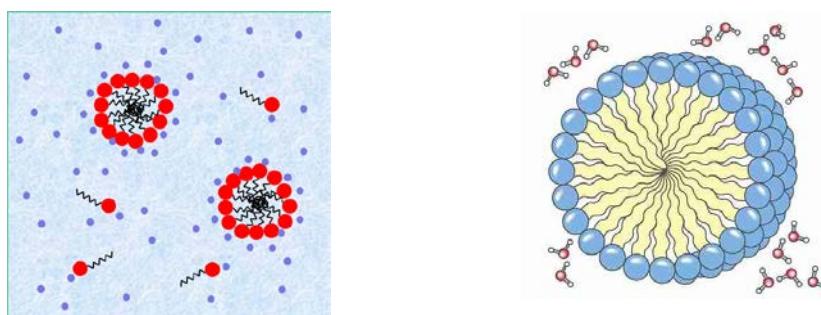
Tomemos un par de moléculas de SDS, un ion Na^+ y moléculas de agua y analicemos las interacciones.



Las cadenas hidrocarbonadas, no polares presentan interacciones dispersivas entre ellas. Estas interacciones atractivas en cierta medida “empujan” el agua fuera de esta región. Las cabezas polares, con carga negativa tienden a repelerse (repulsión ion-ion) pero esta repulsión es atenuada por las moléculas de agua que, como en (d), rodean al ion (atracción ion-dipolo).



Estas interacciones atractivas conducen a la formación de estructuras supramoleculares como las micelas. Un esquema posible del sistema SDS en agua es:



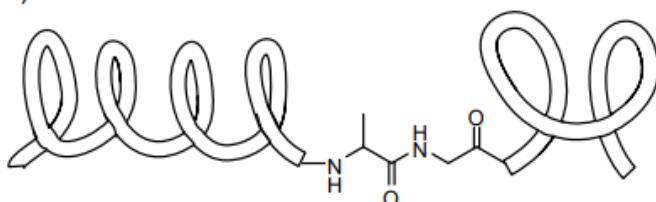
El esquema de la derecha es una representación 3D de una micela de SDS donde no se han representado los iones Na^+ . El esquema de la izquierda es la solución donde la mayoría de las moléculas de SDS (pero no todas) están formando micelas. Aquí no se representan las moléculas de agua.

La formación de micelas es entonces una consecuencia de las interacciones de Van der Waals (o dispersivas) entre las colas no polares de las moléculas de SDS, orientándolas hacia el interior de las micelas. A su vez, las interacciones con el agua (solvente polar) que se producen con las cabezas polares del SDS (interacciones ión-dipolo) junto con los iones Na^+ que rodean por fuera las micelas interactuando electrostáticamente (interacciones ión-ión) con las cargas negativas del SDS estabilizan este tipo de estructuras.

Problema 3

a) Los compuestos de la lista siguiente presentan al menos un átomo de hidrógeno en su estructura. Analice en cuáles de los casos listados pueden existir interacciones de tipo puente hidrógeno. En los casos afirmativos, especifique entre qué moléculas o grupos se establece la interacción:

- i) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
- ii) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- iii) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$
- iv) $\text{H}_{2(\text{g})}$
- v) $\text{HF}_{(\text{ac})}$
- vi) $\text{HF}_{(\text{g})}$
- vii) $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$
- viii) $\text{CH}_4_{(\text{g})}$
- ix)



- b) ¿Qué información experimental podría utilizar para validar su conclusión?
c) ¿En qué difieren los casos i), ii) y iii)?

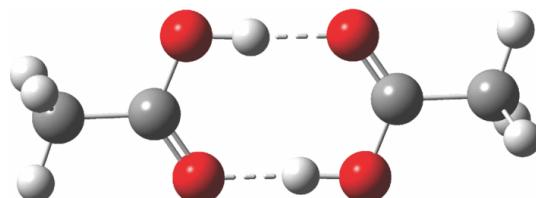
Este problema se enfoca en las interacciones tipo puente de hidrógeno, las cuales son principalmente **intermoleculares**¹. El ejercicio apunta a que se discutan distintos aspectos de las mismas, tales como:

¿Qué es una interacción de tipo puente de hidrógeno? ¿Entre qué átomos se establece? ¿Cualquier hidrógeno puede tener este tipo de interacción? ¿Esta interacción puede suceder en cualquier estado de agregación?

Arranquemos respondiendo estas preguntas, antes de encarar los ejemplos presentados en la parte a.

Como vieron en la teórica, la naturaleza de las interacciones de tipo puente de hidrógeno sigue bajo discusión. Sin embargo, hay ciertos acuerdos entre la comunidad científica.

Las interacciones tipo puente de hidrógeno tienen un gran componente electroestático. Son un tipo de interacción dipolo-dipolo, que ocurre entre un átomo de H con alta densidad de carga positiva y un átomo Y con alta densidad de carga negativa. Para que el átomo de H y el átomo Y tengan esas altas densidades de carga, es necesario que formen parte de una molécula o región polar.



Los puentes de hidrógeno más fuertes se forman entre un átomo Y con un par de electrones libre y un H unido a un átomo X muy electronegativo, como F, O y N. Es decir, $\text{X}-\text{H}^{\cdot\cdot}\text{Y}$.

¹ Aunque en macromoléculas, como las proteínas, también existen puentes de hidrógeno **intramoleculares** y son muy importantes para mantener su estructura.

En cuanto al estado de agregación, se ha determinado que este tipo de interacción es lo suficientemente fuerte (10% de la fuerza de un enlace covalente típico) como para persistir en fase gaseosa.

Habiendo establecido esto, podemos pasar a responder las preguntas.

a) **Forman P.H.: $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{H}_2\text{O(l)}$, $\text{H}_2\text{O(s)}$, HF(ac) , HF(g) , proteínas (ix).**

Se ha determinado que en los vapores de HF las moléculas pueden encontrarse formando pequeñas cadenas o hasta anillos por interacciones de puente hidrógeno y que existen dímeros por puente hidrógeno en los vapores de ácido acético (CH_3COOH). Se ha comprobado también que dependiendo de las condiciones, en mezclas de vapores de HF y H_2O existen entre un 1-10% de dímeros por puente hidrógeno.

No Forman P.H.: $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{S(g)}$, $\text{CH}_4(\text{g})$.

H_2 y CH_4 porque no son polares y H_2S porque S no es suficientemente electronegativo.

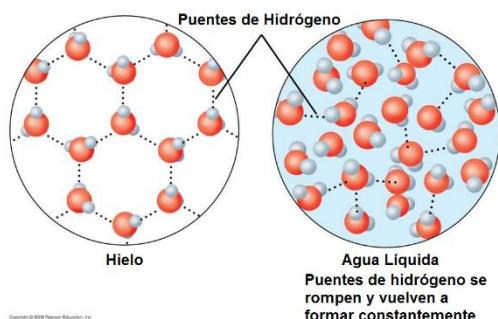
b) Una forma posible de determinar la presencia de puente hidrógeno es determinando las distancias entre los átomos. La técnica más usada para medir esto en un sólido cristalino es la difracción de rayos X. Por otro lado, para biomoléculas en medio acuoso puede usarse la técnica de criomicroscopía electrónica (cryo-EM), que ganó el premio Nobel de Química en 2017.

También es posible analizar por métodos espectroscópicos como IR las vibraciones de los H-X, que son distintas si hay o no puente hidrógeno.

Otra técnica muy utilizada para distinguir la presencia de puentes de hidrógeno es el RMN.

c) Los casos i), ii) y iii) difieren en el estado de agregación. En los tres estados de agregación se encuentra presente el puente de hidrógeno. En fase gaseosa las moléculas se encuentran en general muy separadas para que se forme, pero cuando colisionan pueden formarse dímeros por puente de hidrógeno entre dos moléculas que luego se pueden mantener unidas por esta interacción.

Una consecuencia de la direccionalidad de los puentes de hidrógeno es la menor densidad del hielo respecto del agua líquida. La posición de equilibrio de un puente de hidrógeno es mayor que la distancia media a la que se encuentran las moléculas de H_2O en la fase líquida, entonces, estás ocupan un mayor volumen en la fase sólida.



Unidad 3

Problema 4:

Primero vemos los datos que nos da el enunciado y las preguntas que tenemos que responder.

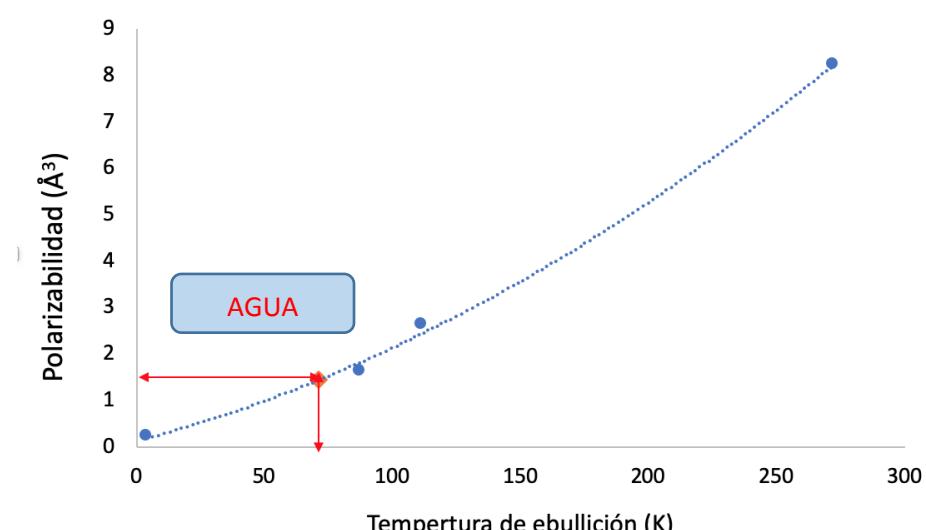
Entonces buscamos en bibliografía (libro o internet) las temperaturas de ebullición de los compuestos de la tabla.

Sustancia	T° Eb. (°C)	T° Eb. (Kelvin)	Polariz (\AA^3)
Helio	-268,9	4,1	0,20
Argón	-185,8	87,2	1,62
Metano	-161,5	111,5	2,60
Butano	-1,0	272	8,20

Ahora tenemos toda la información que necesitamos.

- a) Se puede ver que al aumentar la polarizabilidad de la sustancia, aumenta el Punto de Ebullición, esto es porque hay un aumento de las interacciones de Van der Waals (o London) al aumentar el tamaño de la sustancia-molécula.
Estas 4 sustancias no poseen otro tipo de interacciones intermoleculares por lo que las podemos comparar “midiendo” solamente su polarizabilidad.
- b) Ahora si hacemos un gráfico, en Excel o en una hoja cuadriculada también se puede ver fácilmente, de la Polarizabilidad vs T° de Ebullición para el Agua que tiene una polarizabilidad de $1,48 \text{ \AA}^3$, al interpolar en el gráfico nos da que tendría que tener una T° de Ebullición de alrededor de 75 Kelvin, es decir aproximadamente -198 °C. Lo grafiqué en Kelvin para que todas las temperaturas sean positivas y podamos interpretar mejor el gráfico.

Pero sabemos que la T° de Ebullición del Agua es 100 °C entonces vemos que el gráfico no explica el comportamiento de todas las sustancias, es decir que no podemos usar solamente la polarizabilidad como único criterio dado que estaríamos mirando sólo las interacciones o fuerzas de Van der Waals y en el caso del agua no son las únicas que están presentes. Para el caso particular del Agua tenemos las interacciones de Puente de Hidrógeno que son mucho más intensas que las de Van der Waals y son las responsables del punto de ebullición tan alto que tiene el agua.



Resolución del Problema 5

Enunciado

Todos los halógenos forman moléculas diatómicas con el hidrógeno. La siguiente tabla muestra las temperaturas de ebullición de los compuestos resultantes:

molécula	HF	HCl	HBr	HI
Temperatura de ebullición (°C)	19,5	-84,2	-67,1	-35,1

- Grafeque la temperatura de ebullición en función del periodo al cual pertenece el halógeno e indique si existe alguna tendencia.
- Explique dicha tendencia y justifique las excepciones, si las hubiera.

Resolución

El ejercicio consiste en analizar las interacciones intermoleculares que pueden tener las moléculas de HX consigo mismas (donde X=F,Cl,Br o I), y relacionar estas interacciones con la temperatura de ebullición de cada molécula diatómica.

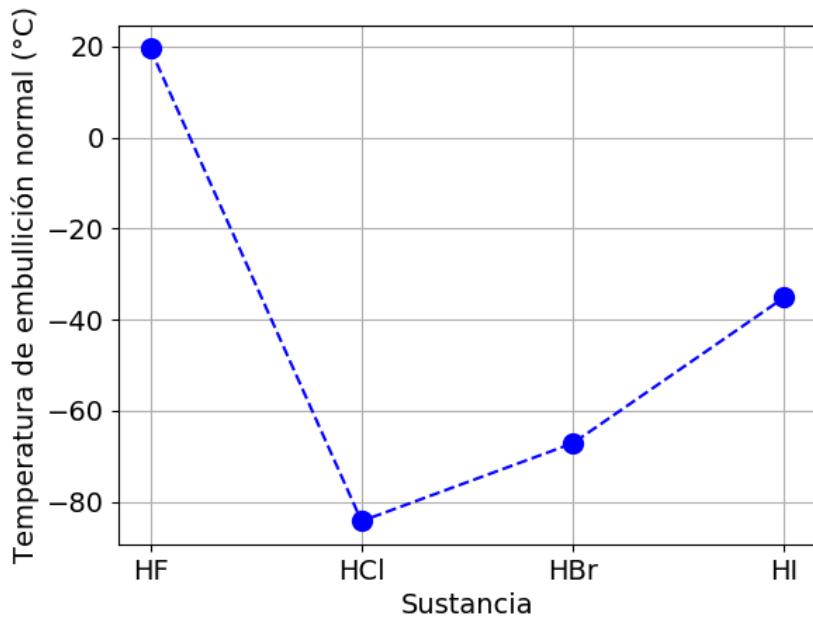
La naturaleza de las interacciones intermoleculares de una sustancia determinará el estado de agregación en el que ésta se encuentre a una dada presión y temperatura, como así también, propiedades como la temperatura de ebullición o la presión de vapor.

El estado de agregación de una sustancia resulta de un balance entre la energía potencial de interacción (dada por las interacciones intermoleculares) y la energía cinética (dado por el movimiento de las moléculas a una dada temperatura).

Para moléculas con mayores interacciones intermoleculares, se requerirá mayor energía cinética, es decir mayor temperatura, para romper esas interacciones y que se produzca el cambio de fase de líquido a vapor. En nuestro ejemplo, las moléculas en cuestión poseen la misma geometría y sólo

difieren en el halógeno. Por ende, **LAS MOLÉCULAS CON INTERACCIONES INTERMOLECULARES MÁS FUERTES TENDRÁN MAYOR TEMPERATURA DE EBULLICIÓN.**

a) El gráfico de temperatura de ebullición en función del periodo del halógeno es el siguiente:



En el gráfico se observa una tendencia de temperatura de ebullición creciente a partir del 3er periodo (HCl).

b) Esta tendencia se debe a que al aumentar el periodo del halógeno, aumentan la cantidad de electrones de la molécula. De esta manera, aumenta la polarizabilidad de la molécula y las interacciones de Van der Waals serán mayores.

El HF se comporta como una excepción a esta tendencia, ya que posee temperatura de ebullición mucho más alta que el resto de las moléculas. Esto se debe a que el HF tiene la capacidad de formar interacciones del tipo puente hidrógeno, mucho más fuertes en este caso que las interacciones de Van der Waals de las otras moléculas.

Unidad 3: Interacciones Intermoleculares

Problema 6

a) En este ítem nos pide ordenar los compuestos según su presión de vapor. Para ello es necesario tener en claro que es la presión de vapor y de que factores depende.

Se llama presión de vapor a la presión ejercida por la fase gaseosa en equilibrio con un líquido o sólido. La misma dependerá de la temperatura del sistema y de la naturaleza del líquido o sólido.

Considerando trabajar a T constante, la P_v dependerá solamente de la naturaleza del líquido, es decir, del compuesto en cuestión. De esta manera analizaremos cada caso suponiendo que a interacciones intermoleculares más fuertes, la presión de vapor disminuirá.

i) De bibliografía se pueden obtener los siguientes datos representados en la tabla A.

Compuesto	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
p _v (mmHg, 20°C)	Gas	332	159	91
T. Eb. (°C)	-24,2	39,6	61,2	76,72
μ (D)	1,74	1,68	1,20	0
α (Å ³)	4,48	6,48	8,50	10,53

Tabla A. Datos bibliográficos.

Observemos que al intercambiar átomos de Cl por H, la P_v aumenta y por ende, la T de ebullición disminuye. Esto se debe a que el cloro tiene mayor cantidad de electrones disponibles frente al hidrógeno, aumentando la polarizabilidad (α) de la molécula y en consecuencia, generando interacciones de Van Der Waals más fuertes.

Además existen interacciones de tipo dipolo-dipolo, excepto para el tetracloruro de carbono, en el cual solo hay interacciones London (momento dipolar nulo), generándose dipolo inducido. Pero estas no parecen influir de manera apreciable.

Por consiguiente se tiene que las interacciones de Van Der Waals justifican los resultados en la P_v, ya que el aumento de dicha interacción se correlaciona con la disminución en la presión de vapor.

ii) Para estas moléculas existen tres tipos de interacciones intermoleculares: Van Der Waals, dipolo-dipolo (todas tienen μ no nulo) y puente de hidrógeno (debido a las interacciones H – O). Si se observa la tabla B obtenida por bibliografía, se tiene que el agua es la molécula con menor presión de vapor y el metanol la de mayor. Una diferencia notoria entre el agua y los compuestos orgánicos (metanol y etanol), es que esta tiene la posibilidad de generar más puentes de hidrógeno (2H disponibles vs 1H), produciendo una mayor interacción (explicando la menor P_v del agua).

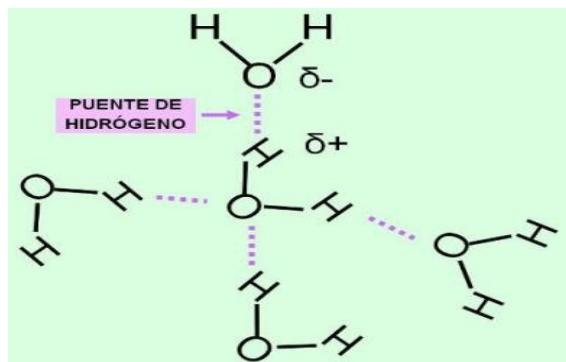


Figura A. Representación de las interacciones por puente de hidrógeno en las moléculas de agua.

En cuanto a las moléculas orgánicas, se puede apreciar que difieren en un grupo $-CH_2-$, teniendo justamente el etanol menor P_v que el metanol. Por lo que esta mayor interacción intermolecular en etanol se le puede atribuir a las fuerzas de Van Der Waals, ya que el mismo al presentar un carbono más, tendrá mayor cantidad de electrones disponibles, aumentando la polarizabilidad de la molécula.

Compuesto	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ O
p _v (mmHg, 20°C)	127,2	59	17,5
T. Eb. (°C)	64,7	78,4	100

Tabla B. Datos bibliográficos.

b) Aquí nos piden predecir las temperaturas de licuefacción a P cte, para ello procederemos con un razonamiento análogo al anterior ítem (analizando interacciones intermoleculares).

i) Para estos dos gases se tiene que las únicas interacciones presentes son de Van Der Waals (momento dipolar nulo). Notar que el Ar se encuentra en un período superior que el Ne en la tabla periódica, lo cual nos indica que tiene una capa electrónica mas (nivel 3), es decir, mas electrones disponibles, mayor polarizabilidad en átomo y por ende, interacción mas fuerte por fuerzas London. Esto explica la mayor T de licuefacción para el Ar.

ii) En este caso se tiene una molécula con μ nulo (H_2) y no nulo (HF), habiendo por ende interacciones dipolo-dipolo para esta última. Además el H puede formar puentes de hidrógeno con el F de otras moléculas y viceversa. Es decir, el fluoruro de hidrógeno tiene 3 tipos de interacciones posibles (Van Der Waals, dipolo-dipolo y puente de hidrógeno), mientras que la molécula de hidrógeno presenta pocos electrones, obteniendo débiles interacciones de Van Der Waals. Por dicho motivo, se puede predecir una mayor T de licuefacción para el HF.

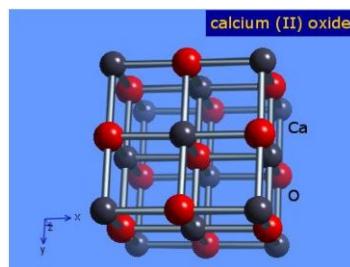
Les dejo como tarea chequear las temperaturas de licuefacción buscando en bibliografía.

Problema 7

Sustancia	E_{ret} (kJ/mol)	E_{sub} (kJ/mol)
CaO	-3021	
LiF	-1017	
C (diamante)		715
Ag		263
H ₂ O		46,4
CH ₄		10,5

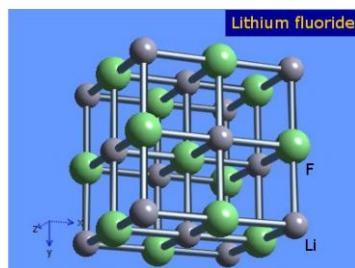
- a) Este inciso nos pide identificar de qué tipo de sólido se tratan las seis sustancias presentadas en la tabla, identificando las unidades discretas y el tipo de interacciones que predominan en cada caso.

En el caso de CaO, se puede ver que las electronegatividades de los elementos que componen la sustancia son muy distintas. El calcio, al ser un metal alcalinotérreo, tiene una baja electronegatividad, debido a la baja carga nuclear efectiva percibida por los electrones más externos. Por otro lado, en el caso del oxígeno la carga nuclear efectiva es elevada y por lo tanto podemos afirmar que el mismo es muy electronegativo (de hecho, es el segundo elemento más electronegativo, detrás del flúor). Al combinarse átomos muy electronegativos con otros de baja electronegatividad, puede ocurrir la formación de un enlace iónico, en el cual la especie de menor electronegatividad (en este caso el calcio) cede sus electrones de valencia al más electronegativo (aquí, el oxígeno). Esto permite que el CaO forme un sólido iónico, consistente en una red tridimensional ordenada donde el calcio se encuentra formando cationes Ca²⁺ y el oxígeno aniones O²⁻. El arreglo extendido se da de forma tal de rodear a los iones positivos de iones negativos y viceversa, maximizando así la estabilización del sistema por interacciones de tipo electrostáticas. La red resultante se puede pensar como la repetición en todas las direcciones de una unidad básica (llamada celda unidad) constituida por iones Ca²⁺ y O²⁻, tal como se muestra a continuación:



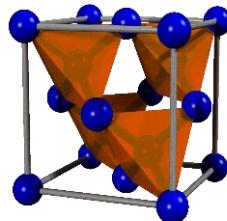
Fuente: https://www.webelements.com/compounds/calcium/calculus_oxide.html

El caso de LiF es similar al anterior: el Li es un metal alcalino, de baja electronegatividad, mientras que el F es el elemento más electronegativo de la tabla periódica. Por lo tanto, esta sustancia también forma un sólido iónico, donde el Li cede sus electrones al F, quedando finalmente como Li⁺ y F⁻. Al igual que en CaO, los iones se disponen en una red tridimensional ordenada. La celda unidad de este sólido iónico es la que se presenta a continuación:



Fuente: https://www.webelements.com/compounds/lithium/lithium_fluoride.html

En el caso del C(diamante), al haber únicamente átomos de C presentes en el sólido, resulta difícil pensar en un sólido iónico, ya que todos los átomos tienen exactamente la misma electronegatividad. Por otro lado, en este sistema la mínima unidad es el átomo y no una molécula. Si fuese una molécula, deberíamos referirnos a la sustancia como C_x , donde x representaría la cantidad de átomos involucrados en la mínima unidad, y aquí la sustancia se llama directamente C. Por tal motivo, no podemos pensar en un sólido molecular en el que distintas moléculas interactúen entre sí. Por otro lado, a partir de conocimientos básicos de la tabla periódica sabemos el que C no es un metal. De este modo, podemos afirmar que el C(diamante) es un sólido covalente, donde los átomos de C se extienden en un sistema continuo de enlaces covalentes. A continuación, se muestra la celda unidad de C(diamante), donde los átomos de C son las bolitas azules:



Fuente: <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>

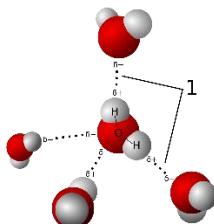
En el caso de la plata (Ag), podemos ver que el elemento que compone el sólido es un metal. Por tal motivo, tendremos un sólido metálico. En este tipo de sólidos, los átomos son la mínima unidad y los mismos se encuentran dispuestos en una red tridimensional. La principal propiedad distintiva de este tipo de sólidos es el hecho de que los electrones de valencia no se encuentran confinados a un enlace o al entorno de un átomo, sino que están deslocalizados en todo el metal. Este fenómeno les permite a los metales ser buenos conductores eléctricos y térmicos.

En el caso del hielo (H_2O sólida), podemos notar que la unidad discreta que conforma la sustancia es la molécula de agua. Estas moléculas son polares y pueden tener distintos tipos de interacciones intermoleculares:

- de dispersión de Van der Waals o London
- dipolos permanentes-dipolos inducidos
- dipolos permanentes-dipolos permanentes
- puente hidrógeno.

En el caso del agua, las interacciones de puente hidrógeno predominan por sobre las demás (es decir, son las de mayor magnitud). En agua sólida, las moléculas se orientan en

forma ordenada, formando una disposición tetraédrica alrededor de cada molécula. En esta red, cada molécula orienta sus átomos de hidrógeno hacia los oxígenos de 2 moléculas vecinas, y los pares de electrones libres del oxígeno hacia átomos de hidrógeno de otras 2 moléculas vecinas. Esta disposición se muestra en la siguiente figura:



Fuente: <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>

En el siguiente link, en la sección de “*Hydrogen bonds in ice*” podrán visualizar y rotar varias unidades de moléculas de agua dispuestas en forma tetraédrica:

<https://www.worldofmolecules.com/3D/hydrogen-bonds-in-water-and-ice.html>

Este tipo de ordenamiento, que permite maximizar la estabilización del sólido mediante interacciones de puente hidrógeno, es también responsable de que el agua en estado sólido sea menos densa que en estado líquido. Como pueden ver en las distintas representaciones (en la figura o en el link de más arriba), formar disposiciones tetraédricas hace que las moléculas no puedan estar acomodadas de forma muy compacta, y, por lo tanto, terminan ocupando mayor volumen en estado sólido que en estado líquido, donde se pierde en gran medida el arreglo tridimensional presente en fase sólida.

Finalmente, en el caso del metano también tenemos un sólido molecular: la unidad discreta es la molécula de CH₄. Si bien cada enlace C-H posee un momento dipolar de enlace, los mismos se cancelan al ser sumados debido a la geometría molecular y la molécula no tiene un momento dipolar neto. Por tal motivo, las únicas interacciones intermoleculares presentes en este caso son las de dispersión de Van der Waals (dipolo transitorio-dipolo inducido, o de London).

- b) Las energías reticulares están definidas para el proceso en el cual los iones en fase gaseosa se unen y forman un mol de sólido iónico. Al pasar de reactivos a productos se produce una fuerte estabilización debido a las fuerzas electrostáticas atractivas, y por tal motivo la energía asociada al proceso es negativa. Debemos recordar que también hay fuerzas repulsivas en el sólido iónico, pero que las mismas son de menor magnitud que las atractivas, debido a la orientación espacial de los iones (se disponen de forma tal de maximizar las interacciones atractivas). Por otro lado, el proceso de sublimación se refiere al pasaje de una sustancia sólida al estado gaseoso. Este proceso requiere del suministro de energía, ya que deben vencerse las fuerzas intermoleculares que están presentes en el estado sólido en mucha mayor medida que en fase gaseosa. Por tal motivo, la energía de sublimación tiene signo positivo.
- c) Si miramos las energías de la tabla, podemos ver que las de mayor magnitud (en valor absoluto) son las de los sólidos iónicos. En orden decreciente le siguen los enlaces covalentes y metálicos, y por último las de menor magnitud son las de las fuerzas intermoleculares (de tipo Van der Waals y de puente hidrógeno). Estos ejemplos reflejan

una tendencia general que se mantendría en gran medida, aunque cambiásemos los ejemplos de sólidos dados en la tabla por otros del mismo tipo (es decir, si reemplazáramos un sólido iónico por otro, el mismo tendría una energía reticular similar a la del ejemplo saliente, y el orden presentado no se alteraría apreciablemente).

En el caso de los sólidos iónicos, la energía reticular es equivalente a la energía necesaria para separar los iones dispuestos en el sólido y llevarlos a sus formas atómicas en fase gaseosa. Este proceso es muy costoso energéticamente, debido a que las fuerzas atractivas entre iones de cargas opuestas son de gran magnitud. Podemos ver que en el caso de CaO la energía reticular es, en valor absoluto, mayor a la de LiF. Esto también puede razonarse: en el caso de CaO los cationes son divalentes (es decir, cada ion tiene dos cargas, ya sean positivas o negativas), mientras que en LiF son monovalentes. Las fuerzas atractivas entre iones divalentes son mayores que para iones monovalentes. Por otro lado, los cationes divalentes son más polarizantes que los monovalentes, ya que exponen una mayor carga positiva. Por lo tanto, si tenemos en cuenta aportes covalentes a la energía del sólido, los mismos pueden ser mayores en CaO que en LiF ya que Ca^{2+} podrá deformar la nube electrónica del O^{2-} con mayor facilidad que en el caso de Li^+ con F^- . Ambos efectos, el puramente electrostático y el de polarizabilidad, otorgan a CaO una mayor estabilidad en comparación con LiF.

En el caso de la sublimación, como mencionamos anteriormente, la energía informada corresponde al proceso de pasar la sustancia desde la fase sólida a la gaseosa. En los casos de sólidos covalentes y sólidos metálicos se deben romper enlaces covalentes. La energía necesaria para llevar a cabo este proceso es algo menor que la energía reticular de sólidos iónico, pero es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la energía de las interacciones intermoleculares presentes en H_2O y CH_4 . En los enlaces covalentes presentes en Ag o C(diamante), hay un solapamiento de orbitales atómicos que da lugar a interacciones más fuertes que en el caso de la interacción entre dipolos (transitorios o permanentes) de distintas moléculas (como ocurre en H_2O y CH_4).

A la hora de comparar la fuerza de interacciones intermoleculares, se debe proceder con mucho cuidado. En la Introducción Teórica pueden encontrar una tabla con una tendencia general, pero los rangos en los valores energéticos son amplios. Por ejemplo, las interacciones de Van der Waals son las que menor magnitud pueden presentar, pero, a su vez, si se tienen moléculas con una gran cantidad de electrones las fuerzas de Van der Waals pueden ser más fuertes que algunos casos de dipolos permanentes o de puentes de hidrógeno. Por otro lado, los distintos tipos de interacciones tienen distinto alcance: las de Van der Waals predominan a distancias cortas, mientras que las de dipolos permanentes lo hacen a distancias más largas. De esta forma, la comparación de magnitudes puede variar si a uno le interesa evaluar zonas más cercanas o alejadas de las moléculas de estudio.

Problema 8

Sustancia	a (L ² bar mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
He	0,0346	0,0237
N ₂	1,408	0,0391
CH ₃ OH	9,649	0,0670

a) Empleando los datos de la tabla, calcule el factor de compresibilidad $(z = \frac{P\bar{V}}{RT})$ a

350 K para Helio, Nitrógeno y Metanol (considere un mol de gas confinado en un recipiente de 1 L):

i) Empleando el modelo de gases ideales.

ii) Empleando el modelo de Van der Waals.

b) ¿Qué se puede concluir respecto de la aplicabilidad del modelo de gases ideales a los distintos compuestos? Interprete en base a propiedades moleculares.

Rta: a) i) Z = 1 para los 3 gases; ii) Z_{He} = 1,023 ; Z_{N₂} = 0,992 ; Z_{MeOH} = 0,756

a)

i) Usualmente escribimos la ecuación de estado de un gas ideal como

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

pero, sabiendo que el volumen molar \bar{V} se define como $\bar{V} = \frac{V}{n}$, podemos escribir la ecuación de estado como

$$\frac{p \cdot \bar{V}}{R \cdot T} = 1$$

lo que muestra que según el modelo de gases ideales el factor de compresibilidad z vale siempre 1, independientemente del valor de p.

ii) La ecuación de estado de un gas según el modelo de Van der Waals es

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT$$

A partir de esta ecuación podemos despejar p y calcularla para cada gas, ya que conocemos los parámetros a y b en los tres caos, T=350 K, R = 0,08314 $\frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ y $\bar{V} = 1 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$,

$$p = \frac{R \cdot T}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

Con el valor de p obtenido con la ecuación anterior, ya podemos calcular el factor de compresibilidad z:

$$\frac{p \cdot \bar{V}}{R \cdot T} = z$$

Hagamos las cuentas para el metanol (MeOH):

$$p = \frac{0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 350 \text{ K}}{\left(1 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,067 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)} - \frac{9,649 \frac{\text{L}^2 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{1 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}}$$

$$p = 21,54 \text{ bar}$$

Ahora calculemos z:

$$\frac{21,54 \text{ bar} \cdot 1 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 350 \text{ K}} = z = 0,740$$

(No te preocunes por la pequeña diferencia con el valor de la respuesta (z=0,756), probablemente se deba a diferencias en el redondeo o en el valor utilizado para R).

De la misma manera, podemos calcular z para el He y el N₂.

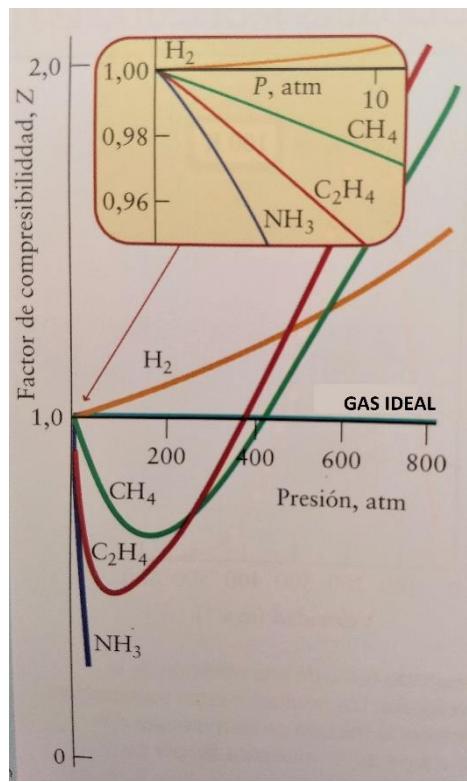
b) Podemos ver que tanto el He como el N₂ no se alejan demasiado de la idealidad en las condiciones de T y p del experimento ya que los valores de z obtenidos en el ítem ii) son cercanos a 1. Tanto los átomos de He como las moléculas de N₂ son pequeños, con pocos electrones, por lo que sólo presentan interacciones de Van der Waals débiles. Esto se traduce en valores pequeños de los parámetros a y b.

En cambio el MeOH es una molécula con una nube electrónica más grande que presenta interacciones de Van del Waals de mayor intensidad que en los casos anteriores, además de interacciones dipolo-dipolo y puente hidrógeno. Esto se refleja en un valor grande del parámetro a, dando como resultado un valor de z bastante alejado de 1.

Acá podemos dar por terminado el ejercicio pero te dejamos algunas preguntas para pensar:

¿Por qué el valor de z para el MeOH dio menor que 1 y no mayor? ¿Tiene esto alguna relación con las magnitudes relativas de los parámetros a y b, o de las fuerzas atractivas y repulsivas? ¿y con las condiciones de p y T del experimento?

Pista:



Problema 9

Considere un gas que cumple la siguiente ecuación de estado:

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} \quad a = 2,1 \text{ atm mol}^{-2} \text{ L}^2$$

- a) Calcule la presión que ejercen 0,4 moles y 4 moles de este gas a 310 K, confinados en un recipiente de 10 L:
 - i) Utilizando la ecuación anterior
 - ii) Utilizando el modelo del gas ideal
- b) Confeccione una tabla y compare los resultados correspondientes a las cuatro situaciones y explique las diferencias observadas.
- c) La desviación del comportamiento ideal, ¿se debe a interacciones atractivas o repulsivas? Justifique brevemente.

En este ejercicio vamos a buscar comparar el modelo de gases ideales con uno que incorpore interacciones. Para eso el problema pide determinar la presión que ejerce un gas en un recipiente de volumen fijo, en dos condiciones (dos cantidades diferentes) y a través de los dos modelos.

- a) i) La ecuación de estado que da el problema es una versión de la ecuación de Van der Waals con $b = 0$ (es decir, con volumen de los átomos o moléculas despreciable), pero que sí considera interacciones intermoleculares (reflejado en el término con el coeficiente a). Recordemos que $\bar{V} = V/n$ es el volumen molar.
Reemplazando para $n = 0,4 \text{ mol}$:

$$P = \frac{R \cdot T}{\bar{V}} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$P = 310K \cdot \frac{0,082L \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot \frac{0,4mol}{10L} - \frac{2,1atm \cdot L^2}{mol^2} \cdot \left(\frac{0,4mol}{10L} \right)^2$$

$$\mathbf{P = 1,013 \text{ atm}}$$

Repetimos para $n = 4,0 \text{ mol}$:

$$P = 310K \cdot \frac{0,082L \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot \frac{4,0mol}{10L} - \frac{2,1atm \cdot L^2}{mol^2} \cdot \left(\frac{4,0mol}{10L} \right)^2$$

$$\mathbf{P = 9,832 \text{ atm}}$$

- ii) En este ítem repetimos el cálculo, pero esta vez usamos la ecuación de gases ideales. En este modelo, recordemos, no se tienen en cuenta interacciones ni volumen de los átomos o moléculas del gas.

Calculamos para $n = 0,4 \text{ mol}$:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$P = 0,4mol \cdot \frac{0,082L \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot \frac{310K}{10L}$$

$$\mathbf{P = 1,017 \text{ atm}}$$

Repetimos para $n = 4,0 \text{ mol}$:

$$P = 4,0\text{mol} \cdot \frac{0,082L \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{310K}{10L}$$

$$\textcolor{blue}{P = 10,17 \text{ atm}}$$

- b) Armemos una tabla con los resultados obtenidos para cada conjunto de condiciones, junto con la diferencia porcentual entre el valor obtenido mediante cada ecuación. Así vamos a poder ver si la diferencia (relativa) entre los dos modelos varía al aumentar el número de moles (¿ustedes que esperarían?).

n (mol)	0,4		4,0	
Ecuación	Prob. 9	GI	Prob. 9	GI
P (atm)	1,013	1,017	9,832	10,17
$\left(\frac{P_{GI} - P_{Pr}}{P_{Pr}} \right) \cdot 100$	0,39 %			3,4 %

Lo que vemos es que para concentraciones bajas de gas el modelo de gases ideales no difiere demasiado del que sí tiene en cuenta interacciones. Sin embargo, al aumentar la concentración del gas y por lo tanto disminuir la distancia intermolecular promedio, la diferencia entre ambos modelos es mayor. Esto ocurre porque a mayor concentración la posibilidad de que dos moléculas colisionen es mayor y, en consecuencia, más relevancia tiene el término de interacción sobre el resultado.

Otra manera de verlo es que el volumen molar se hace más pequeño, por lo que el segundo término de la ecuación (el que involucra a a) tiene mayor peso si la concentración es más grande.

En cualquiera de los dos casos la diferencia entre ambos modelos no es tan grande y, dependiendo de la aproximación que queramos realizar, Gases Ideales puede ser útil como estimación.

- c) En ambos casos la presión obtenida con la ecuación propuesta es menor a la obtenida por gases ideales. Esto significa que la intensidad de las colisiones del gas con las paredes del recipiente es menor. Por lo tanto algo desacelera a las moléculas, comparado a un caso sin interacciones, y es mayor cuanto mayor es la concentración. Entonces podemos concluir que las interacciones son atractivas, pues es la atracción que ejercen las moléculas en el seno del recipiente lo que disminuye la presión que ejercen las que colisionan con las paredes.

Resolución del Problema 10

Enunciado:

Se tienen tres cilindros idénticos de 75 L a 273 K. Uno de ellos contiene He, otro Ar y el tercero SO₂ (todos 20 moles). Se midió la presión en cada cilindro, obteniéndose los siguientes resultados:

Cilindro	Presión (atm)
A	5,96
B	5,88
C	5,49

- (a) Indique cual sería la presión en cada cilindro si los gases se comportaran idealmente.
- (b) Decida qué gas contiene cada uno de los cilindros. Justifique en base a la estructura molecular y a las interacciones presentes en cada gas.
- (c) Ordene en forma creciente los parámetros a y b de van der Waals para los gases contenidos en los cilindros A, B y C. Indique cuál de ellos sería más relevante considerar en las condiciones de este problema; justifique.
- (d) ¿Qué variable podría modificarse si se quisieran igualar las presiones en los tres recipientes? ¿De qué manera lo haría?

Resolución Propuesta:

Código de Colores:

Rojo: ¿Qué pide el ejercicio?

Azul: Datos o información que ofrece el ejercicio.

Verde: Razonamientos con que se arriba a la respuesta.

El problema plantea una hipotética situación en la cual nos encontramos frente a tres cilindros que contienen gases sin rotular, todos en iguales condiciones de cantidad de moles, volumen del recipiente y temperatura.

Parte (a)

En principio, si los gases analizados tuviesen un comportamiento ideal en dichas condiciones, esperaríamos que la **presión del sistema** fuese independiente de la “identidad química” de los mismos y que sólo estuviese relacionada con el **número de moles**, la **temperatura** y el **volumen del cilindro** (¡que son datos del ejercicio!).

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} = \frac{20\text{mol} \times 0,082\text{atm.L.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} \times 273\text{K}}{75\text{L}} = 5,96\text{atm}$$

Parte (b)

Ahora debemos determinar qué gas contiene cada cilindro, o sea, **la identidad química de los gases A, B y C**. De los 3 cilindros, vemos que el gas **A se comporta como si fuera ideal**, el **B y el C tienen una presión menor que la calculada para el gas ideal**.

Para resolver esta parte del ejercicio, tenemos que pensar por qué el modelo de gas ideal no describe a los gases B y C. Revisemos las hipótesis del modelo de gases ideales: moléculas puntuales que no interactúan.

Si consideramos que las moléculas no son puntuales, tienen un cierto volumen, v . Entonces hay un volumen excluido que es Nv (N es el número de moléculas). El volumen “libre” es menor que el volumen del recipiente, V y, si el volumen es menor, la presión debería ser mayor que las 5,96 atm que calculamos más arriba. No hay otra variable posible ya que **estamos a T constante y n constante (el cilindro está cerrado)**

Si consideramos que las moléculas interactúan, podemos imaginar que va a haber menos colisiones por unidad de tiempo sobre las paredes del cilindro y, como la Presión es el número de colisiones por unidad de tiempo y unidad de área, al haber menos colisiones, la presión será menor.

Resumiendo, el motivo por el cual la presión es menor que la predicha por el modelo de gases ideales es que las moléculas interactúan.

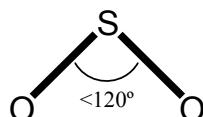
De las 3 moléculas que nos indica el problema, la que tenga una estructura que favorezca mayores interacciones será la que compone el cilindro C, mientras que la que presente menores interacciones será el cilindro A.

A esta altura, es casi obvio que **el cilindro A contiene He**: átomos (momento dipolar nulo) pequeños, poco polarizables.

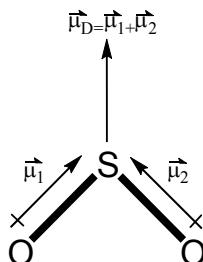
Entre Ar y SO₂, ¿cuál presenta interacciones más fuertes? Para encontrar la respuesta analicemos las interacciones entre un par de átomos de Ar y un par de moléculas de SO₂.

- Argón (Ar): El argón, al igual que el Helio, es un gas noble monoatómico $\mu = 0$. Está en el 3er periodo y, **con 18 electrones puede ser algo polarizable y presentar interacciones de tipo Van der Waals**.

- Dióxido de Azufre (SO₂): Esta es una molécula triatómica. Lo primero que debemos plantearnos es la siguiente pregunta: ¿Es una molécula polar? Como ya hemos aprendido anteriormente, el SO₂ es una molécula angular:



A partir de esta descripción geométrica, podemos ahora sí analizar la polaridad del dióxido de azufre, analizando la polaridad y la direccionalidad de los momentos dipolares parciales generados por los diferentes enlaces. El momento dipolar total de la molécula ($\vec{\mu}$) será la suma de las contribuciones vectoriales de los dipolos generados en cada uno de los enlaces:



La molécula de dióxido de azufre, al poseer dos enlaces polarizados y una geometría angular, presenta un momento dipolar neto, $\mu \neq 0$.

De ese modo, es de esperar que en un sistema gaseoso formado por SO₂, las interacciones sean fundamentalmente interacciones dipolares (dipolo-dipolo). También por su tamaño y la presencia de átomos polarizables como el azufre, hay que considerar la posibilidad de interacciones de tipo Van der Waals apreciables.

Comparando las interacciones intermoleculares presentes en los 3 gases analizados, en principio el SO₂ es el que posee interacciones más fuertes, lo cual está garantizado por la presencia de un momento dipolar no nulo (y consecuentemente interacciones dipolo-dipolo eficientes) e interacciones de Van der Waals mayores que en los otros sistemas (por ser mayor la polarizabilidad del azufre que la del Helio o el Argón). En base a este razonamiento concluimos que el cilindro C con la presión más baja de todas, corresponde al cilindro con SO₂.

Parte (c).

El ejercicio solicita **comparar cualitativamente los parámetros a y b de la ecuación de VdW para los diferentes gases**. Para eso tenemos que relacionar nuestro razonamiento anterior en base a interacciones con los parámetros de la ecuación de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

¿Qué representa cada uno de estos parámetros?

el parámetro *b* denota el volumen excluido y contribuye a aumentar la presión de los sistemas reales respecto a la de los sistemas ideales.

El parámetro *a* (siempre >0) está relacionado con las interacciones atractivas de corto alcance dentro del gas y contribuye a disminuir la presión del sistema real respecto a la presión de un sistema ideal.

En base al análisis anterior, interacciones más fuertes darían mayores valores de *a*, por lo tanto, a(SO₂) > a(Ar) > a(He).

El parámetro *b*, está relacionado con el tamaño de las moléculas. **Moléculas más grandes tienen mayor volumen y por lo tanto, b(SO₂) > b(Ar) > b(He)**, siguiendo el orden de volumen atómico/molecular para los diferentes gases.

Para los 3 gases, la presión medida es menor o igual que la calculada considerando gases ideales, por lo tanto, matemáticamente, el parámetro *b* tiene muy poco peso y puede considerarse despreciable. Digamos que de los 3 gases y en las condiciones del problema, el He lo podemos imaginar como moléculas puntuales que no interactúan y a SO₂ y Ar, como moléculas casi puntuales que interactúan.

Parte (d)

En este ítem nos preguntan **cómo igualar las presiones de los 3 cilindros**. Está implícito que no podemos cambiar los gases, por lo tanto no podemos modificar las interacciones entre ellos y que no podemos cambiar el volumen porque los cilindros son de acero. Nos quedan dos opciones: **cambiar la temperatura o cambiar la cantidad de moles**.

¿Cómo hacerlo?

Opción cambiar la cantidad de moles: teniendo en cuenta la ecuación de los gases, ideales o de van der Waals, tenemos que quitar moles de los cilindros con más presión. Abrimos la válvula del cilindro de He y dejamos escapar los moles de sobra (podrían calcular cuántos) y la válvula del cilindro con Ar. Vamos a tener que sacar más moles de He que de Ar porque el cilindro A (con He) tiene mayor presión que el cilindro B (con Ar).

Opción cambiar la temperatura: nuevamente, mirando la ecuación de los gases, si queremos aumentar la presión de los cilindros B y C hasta la del cilindro A basta con aumentar la temperatura. Habrá que aumentar más la de C que la de B. También podríamos enfriar A y B para que disminuya la presión hasta 5,49 atm.

Problema 11. Se coloca un mol de butano en un recipiente de 22,4 L a 273 K, midiéndose una presión de 0,9701 atm.

a) ¿Se comporta idealmente el butano en estas condiciones? Justifique su respuesta

Se comprime el gas hasta que condensa y se determina que el volumen del líquido es 0,123 dm³.

- b) Con estos experimentos, ¿podría determinar los parámetros de Van der Waals? Justifique su respuesta
 - c) ¿Cuál sería la presión de un mol de butano cuando el gas se comprime hasta un volumen de 3 L?
 - d) ¿Qué presión es necesario aplicar para alcanzar un volumen de 0,3 L? Discuta el resultado obtenido.
-

Primero veamos los datos que nos da el enunciado (Tabla 1):

Gas	Butano
Moles	1
Volumen del recipiente	22,4 L (= 22,4 dm ³)
Temperatura	273 K
Presión determinada experimentalmente (P _{experimental})	0,9701 atm
Constante de los gases R	0,082 $\frac{L \cdot atm}{K \cdot mol}$

Tabla 1. Datos del enunciado.

a) **¿Se comporta idealmente el butano en estas condiciones? Justifique sus respuestas**

Decimos que un gas se comporta idealmente cuando verifica la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT \quad [Ecuación 1]$$

Para saber si en este caso el butano se comporta como un gas ideal, podemos intentar calcular cuál sería la presión que obtendríamos asumiendo la idealidad (vamos a llamarla "presión calculada" para distinguirla de la presión determinada experimentalmente).

Este valor lo obtenemos aplicando la Ec. 1 y reordenando:

$$P_{calculada} = \frac{nRT}{V}$$

Reemplazando,

$$P_{calculada} = \frac{1 \text{ mol} * 0,082 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} * 273 \text{ K}}{22,4 \text{ dm}^3}$$

Resolviendo,

$$P_{calculada} = 0,9994 \text{ atm}$$

Vemos que, como suele ocurrir en la determinación experimental de un parámetro, $P_{experimental}$ y $P_{calculada}$ no son *idénticas*. Pero esta diferencia, ¿es significativa? Una buena manera de averiguarlo es calculando la *diferencia porcentual* entre dos valores V_1 y V_2 :

$$\% \text{ dif} = \frac{|V_1 - V_2|}{\frac{|V_1 + V_2|}{2}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 2}]$$

La diferencia porcentual en este caso es de aproximadamente un 3%. Esta es una diferencia significativa¹. Por lo tanto, podemos afirmar que en estas condiciones el butano no se comporta como un gas ideal. ¿Cómo se explica?

El butano es una molécula no polar, compuesta por una cadena lineal que contiene únicamente átomos de C e H (Fig. 1). En términos de interacciones intermoleculares, presenta interacciones de tipo Van der Waals. Estas interacciones son relativamente intensas por la geometría de la molécula.

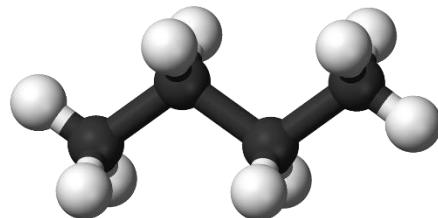


Figura 1. Representación esquemática del n-butano.

Aunque el modelo de gases ideales resulte relativamente “bueno” para representar este sistema, existen modelos más adecuados que permiten explicar las desviaciones de la idealidad. Estos modelos tienen en cuenta, por ejemplo, la energía potencial de interacción. Un ejemplo es el Modelo de Van der Waals, que exploraremos a continuación.

- b) **Se comprime el gas hasta que condensa y se determina que el volumen del líquido es de 0,123 dm³. Con estos experimentos, ¿podría determinar los parámetros de Van der Waals? Justifique su respuesta**

Repasamos la Ecuación de Estado de los gases en el modelo de Van der Waals (Ec. 2):

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad [\text{Ecuación 2}]$$

¹ La significatividad depende de un rango de “tolerancia” que definamos. En esta materia asumimos que dos valores tienen una diferencia “despreciable” si esta es menor al 1%.

Este modelo tiene en cuenta dos parámetros que el de gases ideales no contempla:

- El parámetro a, que está relacionado con las “interacciones atractivas” (valor siempre positivo);
- El parámetro b, que es consecuencia de que las moléculas ocupan un volumen finito y describe el “volumen excluido”. Al tratarse de un volumen, este parámetro también es positivo.

Lo que queremos averiguar entonces son los parámetros **a** y **b** antes mencionados.

Cuando el butano se encuentra en fase condensada (líquido o sólido), se puede considerar que el espacio entre las moléculas es muy pequeño. Esto nos indica que el volumen del butano en fase condensada corresponde casi totalmente al volumen que ocupan las moléculas, es decir, al volumen excluido. Por lo tanto, si consideramos que el volumen que ocupan las moléculas de un mol de butano (volumen molar) corresponde al volumen excluido, entonces se cumple que $b = 0,123 \frac{dm^3}{mol}$.

Reordenando la Ec. 2, obtenemos una expresión que nos permitirá despejar **a**:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \leftrightarrow P + \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{RT}{\bar{V} - b} \leftrightarrow a = \bar{V}^2 \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} - P \right)$$

Aplicando esta ecuación y los datos que obtuvimos previamente, podemos calcular el parámetro restante (nótese que aquí $P = P_{\text{experimental}}$).

Redondeando, obtenemos el valor de $a = 17,5 \frac{atm \cdot dm^6}{mol^2}$

c) ¿Cuál será la presión de un mol de butano cuando el gas se comprime hasta un volumen de 3 L (= 3 dm³)?

Para obtener el resultado, basta con reordenar la Ec. 2 despejando la presión P:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

Teniendo en cuenta lo que nos pide el enunciado, usaremos $\bar{V} = 3 \frac{dm^3}{mol}$. Reemplazando,

$$P = \frac{0,082 \frac{dm^3 \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot 273 K}{3 \frac{dm^3}{mol} - 0,123 \frac{dm^3}{mol}} - \frac{17,5 \frac{atm \cdot dm^6}{mol^2}}{9 \frac{dm^6}{mol^2}} = 5,84 \text{ atm}$$

d) ¿Qué presión es necesario aplicar para alcanzar un volumen de 0,3 L (= 0,3 dm³)? Discuta el resultado.

A partir de la misma ecuación que en el inciso anterior, pero empleando $\bar{V} = 0,3 \frac{dm^3}{mol}$:

$$P = \frac{0,082 \frac{dm^3 \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot 273 K}{0,3 \frac{dm^3}{mol} - 0,123 \frac{dm^3}{mol}} - \frac{17,5 \frac{atm \cdot dm^6}{mol^2}}{0,09 \frac{dm^6}{mol^2}} = -68 \text{ atm}$$

Este número debería encendernos una alarma: una presión negativa no tiene sentido físico. Esto nos indica que, bajo esta condición, estamos cometiendo un error al emplear el modelo de Van der Waals, ya que nos hallamos fuera del rango de validez de la ecuación. ¿A qué puede deberse?

Desde el punto de vista microscópico podemos pensar que, al achicar el volumen, las moléculas se encuentran cada vez más próximas entre sí, con lo cual pueden interactuar con mayor facilidad (recordemos que las fuerzas dispersivas son fuertemente dependientes de la distancia entre las partículas). Al tener interacciones tan intensas ya no podemos pensar en este sistema como formado únicamente por gas, sino que parte de las moléculas se hallan formando una fase líquida.

De hecho, en las condiciones del inciso d) el volumen del sistema es muy cercano al volumen excluido (que lo aproximamos a partir del volumen del líquido), lo cual nos sugiere que estamos en presencia de un equilibrio entre la fase líquida y la fase gaseosa: parte del butano está en estado líquido, y parte en estado gaseoso. Al no tratarse de una única fase gaseosa, es incorrecto modelar *todo el sistema* usando cualquier ecuación de gases. Veremos más en detalle estos temas en la Unidad 6 (“Equilibrio de fases”).

a) Calcular P

DATOS $n = 2,5 \text{ moles}$ $T = 273 \text{ K}$ $V = 439 \text{ cm}^3$

i. Gases ideales:

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

$$\xrightarrow{\text{despejando } P} P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\begin{array}{c} 2,5 \text{ mol} \\ \uparrow \\ \boxed{V} \end{array} \quad \begin{array}{l} \rightarrow \text{constante} \\ \rightarrow 273 \text{ K} \end{array}$$

$$R \text{ es la constante de los gases} = 0,082 \frac{\text{atm. L}}{\text{mol K}}$$

widado! Hay que
pasarlo a Litro.

$$\begin{aligned} V &= 0,439 \text{ dm}^3 \\ &= 0,439 \text{ L} \end{aligned}$$

$$P = \frac{2,5 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm. L}}{\text{mol K}} \cdot 273 \text{ K}}{0,439 \text{ L}}$$

$$\underline{P_{gi} = 127,50 \text{ atm.}}$$

ii. Van der Waals

$$\text{DATOS EXTRA} \left\{ \begin{array}{l} a = 2,253 \frac{\text{L}^2 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2} \\ b = 0,04278 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

\downarrow
despejando P

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$\begin{aligned} * \text{Primero hay que calcular el} \\ \text{volumen molar } \bar{V} &= \frac{V}{n} = \frac{0,439 \text{ L}}{2,5 \text{ mol}} = \\ &= 0,1756 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\bar{V} = 0,1756 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$P = 0,082 \frac{\text{atm. L}}{\text{mol K}} \cdot 273 \text{ K}$$

$$- \frac{2,253 \frac{\text{L}^2 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{0,1756^2 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}}$$

NOTA

$$\left(0,1756 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,04278 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)$$

$$P = 168,54 \text{ atm} - 73,07 \text{ bar}$$

$$P_{VW} = 95,47 \text{ atm.}$$

* atm y bar ambas

son unidades de presión

Para simplificar suponemos

$$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$$

$$(\text{En realidad } 1 \text{ bar} = 0,987 \text{ atm})$$

b) La presión medida es de 100 bar, esto quiere decir que el modelo de Van der Waals predice mejor la realidad. En condiciones de baja temperatura (273 K) y alta presión (100 bar) el modelo de gases ideales no predice bien la realidad ya que considera partículas puntuales, sin interacción.

c) Mismos cálculos con $V = 40 \text{ L}$

i) $P_{gi} = \frac{n RT}{V} = 1,40 \text{ atm}$

ii) $P_{VW} = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} = 1,39 \text{ atm}$ $\left(\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{40 \text{ L}}{2,5 \text{ mol}} = 16 \text{ L/mol} \right)$

Resumen de Resultados.

	Presión (atm)		
	Gases ideales	Von der Waals	Experimental
CASO 1 $\Rightarrow V = 0,439 \text{ L}$	127,50	95,47	100
CASO 2 $\Rightarrow V = 40 \text{ L}$	1,40	1,39	-

Cuando aprendimos gases ideales, dijimos que consideraba partículas puntuales y que no interactúan, y que el modelo predecía mejor a T altas (no es el caso, trabajamos a 0°C) y bajas P. Este último requisito se cumple en el caso 2, ya que el volumen es mucho mayor

En otras palabras, en un recipiente más pequeño (caso 1), las moléculas de CH₄ se encuentran más cerca, y una menor distancia entre ellas favorece las interacciones intermoleculares tanto atractivas como repulsivas. Es por esto que en el caso 1, Van der Waals predice mejor ya que considera, de manera simplificada, algunas interacciones. En el caso 2, existe una mayor distancia entre moléculas, por lo que considerarlas puntuales y sin interacción es una aproximación bastante buena bajo estas condiciones.

13

		Teb (a 1 atm)	Pvap (a 25°C)
Etano	CH_3CH_3	-89°C	42 bar
Clorometano	CH_3Cl	-24°C	5 bar
Metanol	CH_3OH	65°C	92 bar

(a) Nos piden ver tendencias en puntos de eb. y Pvap y explicarlos en función de interacciones intermoleculares

↳ primero identifiquemos:

- $\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow$ Sólo interacciones dispersiveas
- $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow$ Interacciones dispersiveas + dipolo-dipolo
- $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ Interacciones dispersiveas + dipolo-dipolo + enlace de hidrógeno

Jo! Conocemos qué tipos de fuerzas tiene cada compuesto, pero no sabemos nada de la magnitud de estas fuerzas

↳ CH_3CH_3 y CH_3OH son isoelectrónicos, por lo tanto su polarizabilidad es comparable y sus interacciones dispersiveas también

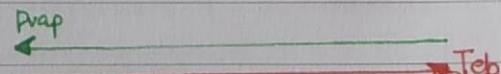
CH_3Cl tiene más electrones \Rightarrow más polarizable \Rightarrow mayores int. dispersiveas

↳ en la Lewis no pero ahí solo ven e- de valencia, Cl es del 3er período y tiene más e-.

→ Entre CH_3CH_3 y CH_3Cl , este último tiene mayores interacciones dispersiveas y además tiene interacciones dip-dip, con lo cual CH_3Cl tiene ~~menos~~ interacciones intermoleculares más fuertes que CH_3CH_3

→ Entre CH_3OH y CH_3Cl es más difícil: CH_3OH tiene enlace de H, pero CH_3Cl tiene interacciones dispersiveas más fuertes. A priori no podemos saber cuál tiene interacciones intermoleculares más fuertes

→ Entre CH_3CH_3 y CH_3OH , gana CH_3OH porque las interacciones dispersiveas son comparables pero CH_3OH tiene más tipos de interacciones intermoleculares



Ahora sí miremos los tendencias de la tabla: CH_3CH_3 CH_3Cl CH_3OH

• La T_{ii} es mayor cuanto mayores son las interacciones intermoleculares⁽ⁱⁱⁱ⁾, porque a \uparrow T_{ii} ~~se necesitan~~ las moléculas necesitarán mayor energía cinética para vencer la interacción y separarse, es decir, necesitarán mayor temperatura para separarse y pasar al estado gaseoso.

Recordar
Ec \propto T
 \downarrow
proporcional

↳ Los tendencias nos están mostrando que CH_3OH es el compuesto con mayor magnitud de fuerzas intermoleculares, así que en este caso el enlace de H de CH_3OH "le gana" a los interacciones disp. de CH_3Cl .

• Los P_{prop} son menores cuanto T_{ii}. Esto es porque cuanto mayores son las interacciones intermoleculares, menos moléculas tienen la energía cinética suficiente para pasar a fase gaseosa y eso se traduce en una presión de vapor menor.

Recordar: Es la presión del sistema en que coexisten una fase gaseosa y una líquida

Ver en la consigna que todos los P_{prop} se informan a la misma T

para que podamos compararlos

(b) - c) p de 1 mol Q.i. (gas ideal) a 80°C en V=5L?

↓
No hay interacción \Rightarrow no importa la identidad del compuesto

$$P = \frac{nRT}{V} = 1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 353 \text{ K} = 5,79 \text{ atm}$$

- c) p por VdW de CH_3CH_3 y CH_3OH ?

↓ Ver que en consigna tenemos a y b.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \rightsquigarrow \text{Recordar que } \bar{V} = \frac{V}{n} = 5 \text{ L/mol}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{CH}_3} = \frac{0,082 \text{ atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 353 \text{ K}}{5 \text{ L/mol} - 0,0638 \text{ L/mol}} - \frac{5,49 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2}{5^2 \text{ L}^2/\text{mol}^2} = 5,64 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,082 \text{ atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 353 \text{ K}}{5 \text{ L/mol} - 0,0670 \text{ L/mol}} - \frac{9,52 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2}{5^2 \text{ L}^2/\text{mol}^2} = 5,49 \text{ atm}$$

¿Hay diferencias significativas?

Este término es un poco ambiguo, evaluemos las diferencias porcentuales entre P_{Gi} y P_{VdW}

Para CH_3CH_3 :

$$100 \cdot \frac{P_{Gi} - P_{VdW}}{P_{Gi}} = \frac{(5,79 \text{ atm} - 5,64 \text{ atm})}{5,79 \text{ atm}} \cdot 100 = 2,6\%$$

La diferencia porcentual es relativizar la diferencia entre dos valores respecto de un valor de referencia. Permite visualizar más claramente el nivel de concordancia entre los dos modelos.

Para CH_3OH :

$$100 \cdot \frac{(5,79 \text{ atm} - 5,49 \text{ atm})}{5,79 \text{ atm}} = 5,2\%$$

Si bien las diferencias no son enormes, no son tan pequeñas. Podríamos tomar como un criterio razonable una diferencia de un 1% para decidir, y, en ese caso, las diferencias que obtenemos entre considerar a los gases ideales y analizarlos por modelo de Van der Waals sí son significativas.

Notar algunos cosas:

- VdW se aleja más de Gi para CH_3OH , es decir, cuantos mayores son las interacciones intermoleculares. Esto es porque en ese caso falla el supuesto de no interacción de gases ideales.

- En ambos casos, $P_{VdW} < P_{Gi}$. Esto nos está diciendo que la interacción es ATRACTIVA: esa interacción, a nivel microscópico, "retiene" a los moléculas, reduce la velocidad con la que chocan contra los paredes del recipiente, lo que a nivel macroscópico se traduce en una presión menor.

- Recordar que en VdW, el parámetro " a " es el que tiene en cuenta la interacción intermolecular. Ver que en la tabla, $a_{\text{CH}_3\text{OH}} > a_{\text{CH}_3\text{CH}_3}$. Esto es a su vez lo que hace que $P_{\text{CH}_3\text{OH}} < P_{\text{CH}_3\text{CH}_3}$, porque " a " está restando en la ecuación de Van der Waals.

- a) Para analizar las diferencias en energía reticulares experimentales de manera cualitativa debemos analizar de qué factores depende esta energía, para esto usamos como guía el “*modelo electrostático de sólidos cristalinos*” (Modelo de Born-Landé, página 21 en la introducción teórica).

Este modelo brinda la siguiente ecuación (la letra α “significa proporcional a”).

$$U_o \propto -A \frac{|z^+ z^-|}{R_o}$$

En esta ecuación la energía reticular es:

1. Proporcional al módulo del producto de las cargas del anión y catión $|z^+ z^-|$
A mayor carga un valor más negativo de energía reticular.
2. Inversamente proporcional a una distancia característica entre los iones en la red cristalina R_o . **A mayor separación entre los iones un valor menos negativo de la energía reticular.** Esto depende del tipo de iones y del número de coordinación en el arreglo cristalino en el cual se encuentran.
3. Proporcional a una constante que depende del arreglo cristalino, llamada constante de Madelung (A)

Conclusión, tenemos **tres parámetros** que afectarán la energía reticular de nuestro sólido. **La carga de los iones (1.), su distancia en el arreglo cristalino (2.) y el tipo de arreglo cristalino(3.)**

Teniendo en cuenta esto presentamos la tabla nuevamente

Compuesto	estructura	U_0 exp/ kJmol^{-1}
LiF(s)	Tipo NaCl	-1036
Lil(s)	Tipo NaCl	-757
AgI(s)	Wurtzita	-889
BeO(s)	Wurtzita	-4443

La situación de comparación ideal se da cuando solo uno de los parámetros antes mencionados cambia en los distintos sólidos. Lo más sencillo por lo tanto es justificar la diferencia en energías reticulares para la dupla LiF, Lil.

Estas sales tienen:

1. La misma relación de carga catión-anión (**igual** $|z^+ z^-|$)
2. Mismo catión pero distinto anión (F^- vs I^-).
3. El mismo tipo de estructura (**mismo A**)

Esto quiere decir que solo difieren en R_o . Por lo visto en la **Unidad 2**, donde se estudió las propiedades periódicas de los elementos, podemos inferir que el tamaño del anión de I^- es **mayor** que el del anión F^- . **Los átomos de F y I pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica (Halógenos). El I posee mayor número atómico por lo que su tamaño será mayor,** en este caso **comparamos iones no átomos**, sin embargo como el F^- y el I^- tienen la misma carga la tendencia para los átomos seguirá siendo válida para los aniones. Todo esto tiene como **consecuencia que R_o (Lil) > R_o (LiCl) entonces U_o (Lil) > U_o (LiCl)**.

Comparemos ahora las sales con estructura de Wurtzita. Esta situación no es tan ideal como la anterior pues varias cosas cambian entre las dos sales:

1. Distinta relación en la carga catión-anión (**distinto $|z^+z^-|$** **Agl = 1 vs BeO = 4**)
2. Distintos par catión-anión
3. El mismo tipo de estructura (**mismo A**)

En este caso **variarán tanto $|z^+z^-|$ como R_o** , Sin embargo a pesar de que varian dos cosas solo analizando la diferencia en la carga de los iones se puede justificar la tendencia $|z^+z^-|(\text{Agl}) < |z^+z^-|(\text{BeO})$ y se observa que $U_o(\text{Agl}) > U_o(\text{BeO})$.

Como dato adicional, sin ahondar en el valor de R_o en si, podemos **buscar en las tablas proporcionadas por la materia que el anión O^{2-} es particularmente pequeño, teniendo un tamaño comparable con el F^-** . A su vez el catión Be al tener carga +2 sera mas chico que el Ag con carga +1. Esto lleva a suponer que $R_o(\text{Agl}) > R_o(\text{BeO})$ y por lo tanto $U_o(\text{Agl}) > U_o(\text{BeO})$. Tanto el análisis de los tamaños como el de las cargas confirman la misma tendencia.

Justifiquemos finalmente la diferencias entre las sales con distinta estructura cristalina. Lo más sencillo es justificar la tendencia que existe entre LiI LiF y BeO. Nuevamente $|z^+z^-| = 1 (\text{LiF}) < |z^+z^-| = 4 (\text{BeO})$, a su vez **A no difieren mucho entre Wurtzita y Tipo NaCl** (página 21 en la introducción teórica). Con esto es suficiente para justificar la diferencia en energía basada en que la energía reticular es más negativa a mayor $|z^+z^-|$. Más aún se puede ver que es aproximadamente el cuádruple por lo que el efecto dominante a la hora de justificar esta diferencia de energía es la diferencia de carga de los iones.

Con lo dicho justificamos claramente la tendencia $U_o(\text{LiI}) > U_o(\text{LiF}) > U_o(\text{BeO})$. El hecho de que $U_o(\text{LiI}) > U_o(\text{Agl})$ en principio no es fácilmente justificable $|z^+z^-|$ es igual en ambos casos pero difieren tanto en A como en R_o y a su vez la plata al no ser un Alcalino o Alcalinotérreo y formar la red con el anión I^- que es grande y polarizable indicaría que puede poseer cierto carácter covalente lo que dificulta justificar su lugar en la tendencia. Ampliaremos el concepto de “carácter covalente” en el punto C.

b) Datos:

$$A_{\text{Tipo NaCl}} = 1.74756$$

$$A_{\text{Wurtzita}} = 1.641$$

La distancia interatómica en la red podemos estimarla a partir de la suma de los radios del anión y el catión (los podemos buscar en las tablas del campus). Hay que tener cuidado de usar el número de coordinación que se corresponde con la red cristalina del sólido.

- Tipo NaCl Número de coordinación 6
- Wurtzita Número de coordinación 4

Presentamos los datos en una tabla con los radios en pm

Ion	Li^+	Ag^+	Be^{+2}	I^-	F^-	O^{2-}
NC=4	-----	100	27	*	-----	138

NC=6	76	-----	-----	220	133	-----
------	----	-------	-------	-----	-----	-------

*En las tablas no figura el radio para coordinación 4 del I⁻ utilizamos el de 6

Realizamos como ejemplo el cálculo explícito para el LiI. **Recuerden que el modelo tiene un término 1/n, el n a usar se indica en el punto C**

$$R_{o \text{ tipo NaCl}}(\text{LiI}) = r_{\text{Li}, NC=6} + r_{\text{I}, NC=6}$$

$$R_{o \text{ tipo NaCl}}(\text{LiI}) = 299 \text{ pm} = 2,99 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$U_{o \text{ tipo NaCl}}(\text{LiI}) = -\frac{AN_a}{4\pi\varepsilon_0} \frac{|z^+ z^-|e^2}{R_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$U_{o \text{ tipo NaCl}}(\text{LiI})$$

$$= -\frac{1.74756 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4\pi \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}} \frac{|1.1| \cdot (1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{2.99 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$$U_{o \text{ tipo NaCl}}(\text{LiI}) = -717544 \text{ N.m.mol}^{-1} = -717 \text{ kJ mol}^{-1}$$

VERIFICAR LA CANCELACIÓN DE UNIDADES

- c) A continuación mostramos los resultados del punto b junto con lo que pide el punto c la diferencia porcentual. Para esto conviene **definir la diferencia porcentual como %DIFF=ABS((U_{calc}-U_{exp})/U_{exp})*100**. ABS hace referencia al valor absoluto. Esta definición fraccionaria indica que 100% de diferencia equivale a que U_{cal} es el doble que U_{exp}

Compuesto	estructura	U0 exp/ kJmol ⁻¹	U0 calc/ kJmol ⁻¹	%DIFF
LiF(s)	Tipo NaCl	-1036	-995	4
LiI(s)	Tipo NaCl	-757	-717	5
AgI(s)	Wurtzita	-889	-641	28
BeO(s)	Wurtzita	-4443	-4606	4

Lo que podemos apreciar acá es que dentro de un 5% de error el LiF, LiI y el BeO obedecen el modelo de Born-Landé. Sin embargo el Ioduro de plata se aleja en más de un 25% del valor predecido por el modelo. **Esto puede justificarse en base a la hipótesis del modelo de Born-Landé, que plantea que la energía reticular es puramente debido a la interacción electrostática entre los iones que componen la red cristalina.** Sin

embargo hay estructuras cristalinas donde la interacción entre los iones tiene cierto carácter covalente lo cual rompe con la hipótesis anterior. Esto se da si

- i) los aniones son muy polarizables (carga alta y/o tamaño muy grande),
- ii) los cationes son muy polarizantes (tienen un elevado poder de polarizar a los aniones: carga alta y/o tamaño muy pequeño).

En el AgI el ioduro es un ion muy polarizable. La Ag es un metal de transición sus sales tienen mayor naturaleza covalente que las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Problema 15

Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique.

- i) El I₂ es sólido en condiciones ambientales porque presenta una unión covalente muy fuerte I-I
- ii) El modelo de Born-Landé no describe bien al sólido iónico NaI porque el ioduro es muy polarizable.
- iii) La energía reticular de KCl debe ser similar a la de CaS.

En este ejercicio se discuten conceptos de interacciones intermoleculares y del modelo de sólidos cristalinos de Born-Landé.

- i) **Esta afirmación es falsa.**

Recordemos que el estado de agregación de un compuesto molecular a cierta temperatura depende de las interacciones intermoleculares que este presenta. Las interacciones intermoleculares pueden ser electroestáticas, dipolo-dipolo, Van der Waals y/o puente de hidrógeno. La unión covalente es intramolecular.

El I₂ es sólido en condiciones ambientales porque presenta interacciones de Van der Waals suficientemente fuertes, debido a su gran volumen y polarizabilidad.

- ii) **Esta afirmación es falsa.**

Recordemos que el modelo de Born-Landé no describe bien los compuestos iónicos que tienen cierto carácter covalente, en los cuales los aniones son muy polarizables (alta carga y/o gran tamaño) y los cationes muy polarizantes (alta carga y/o pequeño tamaño).

El Na⁺ no es un catión muy polarizante, por lo que las interacciones del NaI tendrán un bajo componente covalente y el valor de U_0 obtenido por Born-Landé no diferirá mucho del valor experimental.

- iii) **Esta afirmación es falsa.**

Las energías reticulares pueden calcularse a partir del modelo de Born-Landé:

$$U_{total} = -AN_a \frac{|z^+||z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Donde A es la constante de Madelung y depende de la estructura cristalina del sólido, R_0 es la suma de los radios iónicos, z^+ es la carga del catión, z^- es la carga del anión y n es el exponente de Born, que pondera las repulsiones entre las nubes electrónicas y es una medida de la compresibilidad del sólido.

En primer lugar, consideremos que sucede con A. Este término está relacionado con la geometría del sólido. Como pueden ver en la introducción teórica, este valor es parecido en los compuestos que tienen un solo catión y anión, por más que la estructura del sólido sea distinta. Por lo tanto A tendrá un valor muy similar para todos ellos. En este caso en particular, además, trabajamos con dos sólidos que tienen el mismo tipo de estructura.

Como todos los elementos de ambos sólidos son del mismo período, podemos comparar fácilmente sus radios para estimar el término R_0 . R_{K^+} es mayor que $R_{Ca^{2+}}$ y $R_{S^{2-}}$ es mayor que R_{Cl^-} , debido a que el radio atómico decrece hacia la derecha en el mismo período (al aumentar el número atómico, aumenta la atracción del núcleo por los electrones). Entonces el término R_0 debe ser similar en ambos compuestos.

Sin embargo, para KCl $|z+/z-|$ son 1, mientras que para CaS estos parámetros valen 2. Por lo tanto, el término de $|z+/z-|$ es mayor para CaS y se espera que su energía reticular sea mayor. De hecho, debería ser aproximadamente 4 veces superior a la del KCl, debido a que el valor del resto de los parámetros es similar.

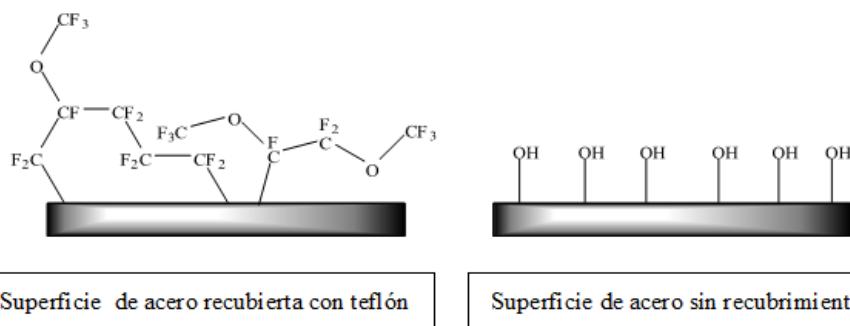
Si buscamos estos parámetros en tablas, veremos que nuestra predicción es correcta, ya que $U_0(KCl)=698 \text{ kJ/mol}$ y $U_0(CaS)=3093 \text{ kJ/mol}$.

(<http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/lattice-energies>)

Problema 16

Si se coloca una gota de agua sobre una chapa de acero o sobre una de acero recubierta con teflón y se inclina la chapa, la gota se desliza por gravedad. El deslizamiento de la gota es diferente para cada chapa.

Considerando que en una primera aproximación podemos considerar que el teflón ofrece una superficie terminada en átomos de F y el acero ofrece una terminada en grupos hidroxilo (-OH), describa qué tipo de interacciones intermoleculares espera entre el agua y la superficie en cada caso y cómo se refleja esto en el movimiento de la gota sobre la superficie.

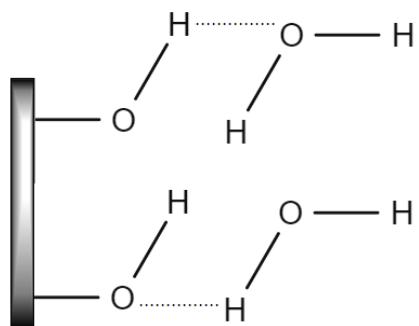


Respuesta

En este ejercicio es objetivo es analizar las interacciones entre las moléculas de agua y los grupos de átomos que se encuentran en las superficies de los materiales indicados: el acero y el teflón (pues en el caso del acero recubierto, esta aleación y el agua no tienen contacto). En base a las mismas podremos analizar el movimiento de las gotas en base a las interacciones entre la superficie y el líquido.

- Entre el acero sin recubrir y el agua podemos observar que los grupos que van a interactuar son los hidroxilos (-OH) con las moléculas de agua. Entre éstos se establecerán interacciones dispersivas, al ser polares podrán establecer interacciones dipolo-dipolo y también interacciones puente hidrógeno, ya que se entre estos sistemas se podrán formar pares $\text{O}\cdots\text{HO}^-$, ya sea entre el oxígeno del hidroxilo con el hidrógeno del agua, o bien entre el oxígeno del agua y el hidrógeno del hidroxilo.

El siguiente esquema puede mostrar las interacciones que se establecen:



- En el caso del teflón, la estructura química formada por los átomos de C y F es sumamente estable e inerte, por lo que su interacción con otras sustancias químicas es mínima. De allí su característica antiadherencia e hidrofobicidad.
- El movimiento de la gota será más fluido en el teflón que en el acero, pues, en base al análisis anterior observamos que la interacción del agua será mucho más intensa con los grupos OH del acero que con los grupos -CF₃ del teflón. Así, la gota quedará menos “adherida” a esta superficie manifestando un movimiento más fluido, en cambio en el acero habrá mayor “adherencia” de la gota a la superficie y el movimiento manifestado será menos fluido respecto al caso anterior.