

QUIMICA

PRIMER CURSO



3

UNIVERSIDAD DE...

QD31

.2

Ch4



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEÓN
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
Cada. 1625 MONTERREY, MEXICO

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEÓN
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
Cada. 1625 MONTERREY, MEXICO

era es-
odas es-
física -
, cono--
n las -
tierra.
stable--
aján-
olo--
a y -
n me--
qué es
al tu
tensas

ender
espe-
in--
Las-
n to-

sas -
Si es
s de-
está-
mu---
icos-
na dis
sabán
as o-
bra -
sobre
rir -
s cua-
chos-

expe--
colo--
os cui
ca de-
plica-
imento

QUIMICA
PRIMER CURSO
PARA PREPARATORIAS



TEXTO PREPARADO POR
CHEMICAL BOND APPROACH COMMITTEE
BAJO LOS AUSPICIOS DE
THE NATIONAL SCIENCE FOUNDATION

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

53147



FONDO UNIVERSITARIO

49988

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
Monterrey, N. L. México

1963

era es-
odas es-
física -
, cono--
a las -
tierra.
stable--
pajan--
olo--
ca y -
n me--
qué es
al tu
tensas

ender
espe-
in--
Las-
n to-

osas -
Si es
s de-
está-
mu---
licos-
na dis-
saban
as o-
abra -
sobre
tir -
s cua-
chos-

expe--
olo--
os cui-
ca de-
blica-
imento

La Universidad de Nuevo León
agradece el permiso concedido para
la traducción de este libro.

Núm. Clas. 540
Núm. Autor 0589
Núm. Adg. 53197
Procedencia ---
Precio 42.00
Fecha marzo 1964
Clasificó ---
Catalogó ---

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEÓN
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
Apdo 1625 MONTERREY, MEXICO

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo I.-

LA CIENCIA DE LOS CAMBIOS QUIMICOS

¿Qué es la química? Si a varios químicos se les hiciera esta pregunta, probablemente darían una serie de respuestas. Todas estarían de acuerdo que la química es una ciencia. Es como la física - una ciencia física. Es también miembro de un grupo más grande, conocido como ciencias naturales. Las ciencias naturales incluyen las ciencias físicas, las ciencias biológicas y las ciencias de la tierra. Los límites entre las ciencias no están del todo claramente establecidos. Entre física y química hay una gran área en la cual trabajan científicos de ambos campos. Lo mismo sucede entre química y biología, entre química y geología y hasta en menor grado entre física y biología. Pero todo esto es simplemente colocando la química en medio de las otras ciencias y no contestando nuestra pregunta, "¿qué es la química?" Para contestarla sería útil encontrar algo de lo cual tu vieran en común estas ciencias. Hagámonos dos preguntas más extensas "¿qué es un científico?" y "¿qué es ciencia?"

1 - 1 ¿ QUE ES UN CIENTIFICO?

Un científico es alguien que trata de aprender y comprender todo lo que pueda acerca del universo y que usa ciertos métodos especiales en su trabajo. Reconocemos tres partes importantes en la investigación científica: observación, pensamiento y experimento. Las dos primeras de ellas, son comunes a investigadores cuidadosos en todas las ramas del saber.

Por ejemplo, el historiador hace observaciones cuidadosas de los hechos y piensa en ellos para determinar su significado. Si es cuidadoso en sus métodos y si no sostiene en sus conclusiones más de lo que sus observaciones puedan sostener, se dice a menudo, que está trabajando de una manera científica. En este sentido limitado, muchos historiadores, economistas y hasta algunos filósofos y críticos literarios, son científicos. En la antigüedad, no se hacía mucha distinción entre "científicos" en dicho sentido y científicos que usaban los mismos métodos cuidadosos en investigaciones químicas, físicas o biológicas. Ahora, sin embargo, reservamos generalmente la palabra científico para alguien, que aparte de observar hechos y pensar sobre ellos, también hace experimentos para probar sus ideas y descubrir más hechos. El científico trata de trazar experimentos, con los cuales probaría sus hipótesis y le proveen de nuevos hechos, -de hechos desconocidos anteriormente.

Una persona es científico entonces, si en su trabajo experimental, hace observaciones durante los experimentos, trata de colocar nuevos hechos dentro de una pauta lógica pensando sobre ellos cuidadosamente y luego, tratando de encontrar una explicación lógica de la pauta. Luego idea nuevos experimentos para comprobar sus explicaciones y así sigue el proceso - observación, pensamiento, experimento - repetidas veces.

Núm.
Núm.
Núm.
Proce
Precid
Fecha
Clasifi
Catalo

Durante muchos años, los científicos han acumulado una gran provisión de datos y han desarrollado esquemas lógicos para explicarlos. Cada nueva generación de científicos ha encontrado que el universo es un lugar más rico y más variado que lo que ha parecido a científicos anteriores. ¿Por qué? -Porque diariamente se están acumulando hechos y hay que pensar en nuevas explicaciones para ellos. No hay ninguna razón para suponer que este proceso se paralizará alguna vez.

Hemos estado recalcando el sistemático proceso de tres partes usado por los científicos -observación, pensamiento y experimento - como si el proceso fuera uno simple y lógico que puede ser enseñado y aprendido. Pero, en verdad, queda algo no explicado acerca del camino, en que dichas ideas llegan al científico.

El trabajo disciplinado, puede mucho, pero las ideas originales, que son las bases de nuestro pensamiento, vienen a menudo - cuando menos se esperan, pareciendo que ellas aparecen "como caídas del cielo". Decimos que ellas surgen de la imaginación, pero siempre el simiente de una nueva idea está en el aire.

Por supuesto, muchas ideas nuevas se rechazan por ser inútiles y extraviadas cuando se les somete a la dura tarea del laboratorio. Otras pueden resultar poderosas y el científico preparado las reconoce útiles para su pensamiento. Ya que las ideas científicas tienen origen en la imaginación, podemos ver que un científico que crea una idea útil está envuelto en algo muy parecido a la creación de un gran cuadro o a una sinfonía. A pesar de las grandes diferencias en materiales y herramientas con los cuales ellos trabajan científicos, pintores y compositores son artistas creativos. Aún, es verdad, como lo ha dicho H. D. Smyth, autor del primer libro sobre explosivos atómicos, "El investigador puede pensar y trabajar a menudo como un artista, pero tiene que hablar como un tenedor de libros, en términos de hechos, de cifras y una secuencia lógica del pensamiento".

1 - 2 ¿ QUE ES CIENCIA?

Ahora que hemos dicho todo acerca del científico y cómo trabaja, tratemos nuestra segunda pregunta, ¿qué es ciencia? Ciencia es el proceso de la investigación científica y los resultados de dicho proceso. Es por una parte, el proceso de acumular información por medio de la investigación y la observación y la acumulación de la comprensión mediante el pensamiento. Por otra lado, es el conocimiento y la comprensión en sí, el conocimiento y la comprensión que han sido ganados por el proceso científico. Ya hemos dicho que los historiadores y los economistas no son científicos en el sentido estricto usado aquí, porque ellos no experimentan. Es interesante considerar si es que las matemáticas son una ciencia, las ciencias físicas están estrecha e importantemente ligadas por las matemáticas. Usando nuestra definición de ciencia, tendríamos que concluir que las matemáticas no son una ciencia, porque aunque las matemáticas --

están ligadas con las ideas y los procedimientos lógicos, no están ligadas con la observación ni la experimentación. Esto no quiere decir que las matemáticas no sean importantes para el científico. Son en realidad una de las herramientas más útiles y poderosas que los científicos tienen a su disposición. Es bueno, pues, que Uds. sepan usar las matemáticas con facilidad. Uds. pueden encontrar que las manipulaciones de las ideas matemáticas pueden ser estimulantes. Finalmente se pueden dar cuenta que trabajar con cierta clase de materiales naturales no hace científico a nadie. El coleccionista de rocas o de mariposas no es necesariamente un científico. A menos que esté interesado en buscar interrelaciones entre dichos objetos y el resto del universo y atestiguando estas interrelaciones experimentalmente, no está preocupado en un estudio científico.

El científico está relacionado entonces con las ideas imaginativas, los experimentos cuidadosos y más importantes, con las relaciones entre ellos.

Ejercicio.- Los astrónomos son considerados como científicos. ¿Qué actividades de los astrónomos pueden ser consideradas experimentales?

1 - 3 LOS FRUTOS DEL PROCESO CIENTIFICO

Como resultado de las actividades de muchos científicos que trabajan en diversos campos, cada año es posible hacer y conocer cosas que no se habían hecho o conocido el año anterior. No muchos años atrás, la diabetes era una enfermedad incurable. Se descubrió la insulina y los doctores aprendieron a usarla para controlar la enfermedad. Recientemente ha sido descubierto mediante penosa investigación, el complejo ordenamiento de los átomos de la insulina y es posible que en el futuro se pueda fabricar en el laboratorio o en la industria. Estudios posteriores pueden algún día dirigir el control de la diabetes a una cura efectiva.

Hace cuarenta años atrás, nuestras ropas eran hechas de fibras naturales - lana, algodón, etc., etc., -Los neumáticos eran hechos de caucho natural, los alimentos se guardaban en papel. Los científicos aprendieron cómo hacer ciertas moléculas grandes llamadas polímeros y ahora tenemos fibras sintéticas para ropa, caucho sintético que parece mejor que el natural y bolsas de polietileno para empacar alimentos.

Nuestro relato de las actividades del científico es demasiado simple como para describir el desarrollo de cosas como las fibras sintéticas, y en realidad, de la mayor parte de los desarrollos científicos modernos. A cada descubrimiento científico están ligadas muchas personas. Comúnmente una persona sugiere la idea, otros coleccionan observaciones y otros comparan ideas y observaciones, algunos modifican y mejoran la idea original. Lo que es conocido ahora por los científicos es el resultado del trabajo, el pensamiento y hasta los errores de las diferentes personas, Ud. mismo puede contribuir posteriormente con un pedacito a esta empresa, ya sea un hecho nuevo o una idea poderosa.

Uno de los mejores ejemplos del lento desarrollo de una idea científica, es el desarrollo de la teoría atómica. La idea de que la materia está compuesta de átomos es antiquísima. Cuando, o a quién se le ocurrió primero no se sabe, pero se sabe que el hombre ha usado la idea hace más de 2,000 años atrás. Un poeta romano, Lucrecio, escribió un poema acerca de él, DE RERUM NATURA y hasta con él no fué una idea nueva. A través de los siglos muchos de los grandes pensadores, incluyendo a Descartes, Boyle, Dalton, perfeccionaron la idea de atomicidad, hasta que hoy día en una forma muy modificada, es una de las ideas más útiles en las ciencias físicas.

No hay duda de que la idea de que todas las cosas están hechas de átomos continuará jugando un papel preponderante en el pensamiento futuro del hombre, aunque indiscutiblemente la idea puede ser modificada con posterioridad.

1 - 4 ¿ QUE ES QUIMICA?

Habiendo explorado las preguntas generales de qué es la ciencia, podemos volver a nuestra pregunta original, ¿Qué es la química? Química es aquella ciencia que se ocupa de los cambios de las propiedades de la materia. Pero ésta definición no puede ser comprendida hasta que no hallamos definido los dos términos claves, "propiedades" y "materia".

1 - 5 ¿ QUE ES MATERIA?

Materia es la cosa de la cual está hecho el universo. Puede ser definida como toda cosa que tiene masa. En la tierra medimos la masa de cualquier objeto por comparación con una masa standard. Un químico lo hace usualmente con una balanza y masas calibradas. Este proceso de balance es llamado, sin embargo, un poco erróneamente, pesada. En la tierra todo lo que tiene masa, tiene también peso debido a la fuerza gravitatoria. La materia existe casi en una infinita variedad de formas - aire, agua, hojas, maderas de todas clases, piedras y vidrios, son sólo unos ejemplos. Distinguimos entre las diversas formas de materia observando las diferencias de sus propiedades.

1 - 6.- LAS PROPIEDADES DE LA MATERIA

Las propiedades de la materia son aquellos atributos que hacen posible distinguir un pedazo de ella de otros. Las rocas tienen colores diferentes; el diamante es duro mientras que el carbón es blando. Sal y azúcar parecen iguales, pero cualquier bromista sabe que no tienen igual gusto. El aire es un gas, el aceite de motor es un líquido. Color, dureza, gusto, estado, sólido, líquido o gas - son todas propiedades de la materia.

Es posible, como Uds. saben, cambiar una muestra de una sustancia de sólido a líquido, a gas y viceversa. Estos cambios son llamados cambios de estado. El hielo se funde cuando se le calienta suficientemente y el agua líquida hierve para dar un gas invisible, vapor de agua. Las temperaturas a las cuales ocurren estos cambios son propiedades importantes de la materia. El hielo funde a 0°C, el azúcar a 186°C y el hierro a 1100°C.

Mediciones cuantitativas de los puntos de fusión, de ebullición, como aprenderán en el laboratorio, son una ayuda importante para los químicos, para distinguir una clase de materia de otra, para determinar cuándo una sustancia es pura o no.

1 - 7.- VARIEDADES DE LA MATERIA, MEZCLAS Y SUSTANCIAS PURAS

Juzgando las muchas combinaciones de propiedades que encontramos en los pedazos de materia que estudiamos, nos parece que hay una infinita variedad de formas de materia en el universo. En general esta materia es heterogénea. Cuando una sustancia es llamada homogénea no puede depender en distancia, crudeza del aparato de medición, procedimiento operatorio o simplemente definición. A cierta distancia, de un edificio, los muros pueden parecer no tener ningún rasgo estructural. El muro parecería homogéneo a dicha distancia. A una menor distancia, el ojo puede discernir que el muro está construido de muchos ladrillos. Los ladrillos podrían parecer del mismo largo y espesor. Por ejemplo, a la distancia a la que el ojo no puede distinguir entre un ladrillo de 10" y uno de 11", la pared parecería homogénea y en sentido grosero el muro puede ser llamado puro. Pero si el observador pudiera tocar el muro, podría decir que no es puro, suponiendo ahora que pueda hacer una distinción entre ladrillo de 10" y 11". Si el muro estuviera construido de ladrillos tan uniformes en tamaño que una varilla de medida no permitiera al observador distinguir diferencias, podríamos llamarlo puro en términos de esta varilla de medición. Usando una lente de aumento y una regla calibrada con divisiones menores que el metro, el observador podría ser capaz de decir otra vez que el muro no es uniforme. Cuando la regla y el aparato óptico para mejorar el uso del ojo se han agotado podríamos todavía descubrir que el muro es heterogéneo, aunque pareciera ser homogéneo de acuerdo con procedimientos operatorios menos precisos. Una escala variable similar de pureza u homogeneidad se encuentra en las observaciones químicas. El agua del océano parece ser homogénea, pero cuando se calienta en una cápsula abierta, la mayor parte de ella desaparece, excepto un depósito de cristales amarillos que son una mezcla.

El aire es una mezcla de gases, pero esto no fué descubierta hasta alrededor de 200 años atrás. ¿Podría idear un método para demostrar esto?

Vemos pues, que una sustancia pura debe cumplir con las especificaciones de cualquier dispositivo de medida que el químico

establezca para demostrarlo y probados por los procedimientos que él elija. Cada pedazo de sustancia pura debe tener las mismas propiedades (de acuerdo con sus patrones de medida) que cualquier otro pedazo de la misma sustancia. Incluso por examen microscópico esta uniformidad debe ser evidente. Además cuando la sustancia se transforma por cualquier medio, cada parte debe cambiar de la misma manera. En caso del agua pura (no agua de mar) si la mitad del líquido se deja evaporar y condensar (como vapor de agua en un vaso frío), el remanente debe tener las mismas propiedades que el condensado o el líquido original.

A los químicos les ha parecido lógico suponer que cierta clase de materia no son mezclas, sino sustancias puras. Se han establecido criterios para comprobar cuando una muestra de materia es pura o no, uno de los cuales ya hemos mencionado. Si se purifica algún material en el laboratorio hasta que tenga temperaturas constantes de fusión o congelación, dicha sustancia es probablemente pura. Veamos un ejemplo, si tomamos agua de mar y determinamos su punto de fusión, podemos encontrar que es alrededor de -2°C ; por un proceso llamado destilación parte del agua de mar se transforma de líquido a vapor y nuevamente a líquido y el punto de fusión del agua así preparada se encuentra ser 0°C . Repitiendo destilaciones no cambia el punto de fusión y así decimos que el punto de fusión es constante. Dicha evidencia experimental lo empuja a creer que el agua preparada por destilación es más pura que el agua de mar original. Este simple criterio no es sin embargo suficiente para convencer al químico que la sustancia es completamente pura. Necesita saber que la composición química es constante. A fin de determinar esto, debe someter las sustancias a reacciones químicas usando una serie de métodos de la química moderna a los cuales hemos aludido brevemente.

Las propiedades acerca de las cuales hemos estado hablando son divididas por conveniencia en dos tipos: propiedades físicas y propiedades químicas. De mayor significación para nuestros fines que esta división en dos tipos de propiedades, es la cuestión de dividir los cambios en cambios físicos y químicos. Si el químico trata con reacciones químicas ¿Qué hace para distinguir este tipo de cambio de otros tipos? En un cambio químico mientras una o más sustancias puras desaparecen, una o más sustancias puras aparecen. Algunas veces se dice que un cambio químico es un cambio en la composición. Los cambios que no indican producción o destrucción de sustancias puras, son cambios físicos.

Cuando Ud. piensa acerca de las experiencias de laboratorio y en la vida diaria, trate de observar cuándo los cambios son físicos o químicos.

1 - 8.- PROPIEDADES Y CAMBIOS FISICOS

En la tabla 1 - 1 se da una lista de propiedades físicas de algunas sustancias. Si Ud. no está lo suficientemente familiarizado con el sistema métrico de medición y con las escalas de tempe-

ratura para un estudio preliminar se encontrará al respecto, una corta discusión en el Apéndice. Es importante notar que para las propiedades físicas, tales como la densidad, es necesario especificar el estado del material, la temperatura, pues la densidad varía con la temperatura, así el agua sólida a 0°C tiene la densidad de $0,917\text{ gr/cc}$. A la temperatura de 4°C el hielo ya ha fundido y la densidad es $1,000\text{ gr/cc}$. A una temperatura aún más alta, 25°C , la densidad es $0,997\text{ gr/cc}$. A 100°C el agua líquida (densidad $0,958\text{ gr/cc}$) cambia a vapor de agua, densidad $0,0006\text{ gr/cc}$.

Tabla 1-1

ALGUNAS PROPIEDADES FISICAS DE SUSTANCIAS SELECCIONADAS

Material	Estado	Color	Densidad g/cm ³	P.F. °C	P.E. °C
Agua	Sólido	Incoloro	0.917(0°C)		
	Líquido	Incoloro	1.000(4°C)		100
	Gas	Incoloro	0.0006(100°C)		
Sal (cloruro de Sodio)	Sólido	Incoloro	2.165(25°C)	801	
	Líquido	Incoloro	1.55(803°C)		1413
Oxido de Zinc	Sólido	Blanco (Temp.ambiente)	5.47(25°C)	Sublima a	1800
	Sólido	Amarillo ($>500^{\circ}\text{C}$)			
Diamante	Sólido	Incoloro	3.51(25°C)	Sublima a	4347
Grafito	Sólido	Negro	2.25(25°C)	Sublima a	4347
Naftaleno	Sólido	Incoloro	1.15(25°C)	80	218
Azufre	Sólido (rómico)	Amarillo	2.07(20°C)	113	
	Sólido (monoclínico)	Amarillo	1.96(20°C)	119	
	Líquido	Amarillo	1.81(115°C)		445

Similarmente el color varía con la temperatura. El óxido de zinc, que es usado como pigmento blanco, en algunas pinturas, cambia de blanco a amarillo brillante cuando se le calienta fuertemente.

Cuando se describe el color se debe especificar también la temperatura, para que esta propiedad física sea verdaderamente descriptiva. Los cambios físicos se producen cuando varían condiciones tales como la temperatura. Ordinariamente esto es de interés cuando se trata de sustancias puras.

1 - 9.-PROPIEDADES, CAMBIOS QUIMICOS Y COMPOSICION

Núm. C
Núm. A
Núm. 1
Proced
Precio
Fecha
Clasifi
Catalog

Cuando nos referimos a las propiedades químicas de una sustancia, nos estamos refiriendo a la manera en que dicha sustancia toma parte en una reacción química. Podemos reconocer, cuando una reacción química está sucediendo porque la sustancia o sustancias que reaccionan cambian sus propiedades físicas. Por ejemplo, cuando se hace pasar una corriente eléctrica por agua (proceso llamado electrolisis) se producen burbujas de gas. Si la electrolisis se mantiene por largo tiempo, desaparece toda el agua. Podríamos preguntarnos si es que esto no es sólo un cambio físico, ya que sabemos que el agua hasta a temperatura ambiente, se evapora a gas, vapor de agua, y que esto es considerado como cambio físico. En la reacción de electrolisis, si recolectamos el gas producido podemos demostrar, sin embargo, que es imposible convertir dicho gas en agua líquida o en hielo, alterando simplemente la temperatura. Concluiremos pues, que la electrolisis produce una reacción química.

Muchas otras reacciones químicas nos son familiares. La gasolina y la madera arden combinándose con el oxígeno, para producir dióxido de carbono, agua y también otras sustancias. El agua se filtra a través de capas de cal, disolviendo algo de cal y luego gotea desde el techo de las cavernas, despositando estalactitas y estalagmitas. La plata se empaña, el hierro se herrumba.

Intimamente ligada a las propiedades químicas está su composición química. Por composición química entendemos, de qué elementos está compuesta una sustancia y qué cantidad de cada uno de ellos se encuentra presente. Uds. tendrán oportunidad de estudiar la composición química de una u otra sustancia en el laboratorio. A medida que nuestra discusión se desarrolle encontraremos que la composición necesita incluir no sólo qué y cuánta sustancia hay presentes, sino también cómo se encuentran dispuestas las partes.

1 - 10.- ELEMENTOS Y COMPUESTOS

Hemos dicho que las sustancias están hechas de elementos. Veamos qué es un elemento. De la materia que existe en la corteza de la tierra, en el mar, en las plantas, en los animales, los químicos han aislado muchos miles de sustancias puras. Hay, sin embargo, cerca de un ciento de sustancias puras que no pueden ser descompuestas en otras sustancias mediante reacciones químicas. Estas sustancias son elementos. Uds. están familiarizados con algunos elementos: hierro, cobre, aluminio, carbón, azufre y zinc son algunos comunes.

Substancias puras que se pueden descomponer en uno o más elementos, se llaman compuestos. Ejemplos comunes son la sal de mesa (cloruro de sodio), el azúcar y el agua.

Tal como hemos usado la palabra descomposición aquí, queremos significar la producción de una o más sustancias a partir de una sustancia pura. Un método común para analizar esto, es elevando la temperatura. En casos especiales pueden ser útiles otros métodos,

algunos de los cuales serán discutidos en capítulos posteriores.

1 - 11.- ATOMOS Y MOLECULAS

Lo central de toda la estructura de la teoría química moderna, es el concepto de que la materia está hecha de átomos. Hemos discutido el lento desarrollo de esta idea, sobre el período de 2,000 años. Por más de 100 años los químicos han aceptado la idea. Sin embargo, recientemente, 60 años atrás un famoso químico alemán Wilhem Ostwald advirtió a sus colegas que no tomaran tan en serio los conceptos de átomos y moléculas. Antes de que la advertencia de Ostwald sea descartada como sin sentido, es conveniente considerar que aún pueden ser hechas modificaciones en nuestro concepto de átomo, aún cuando los hechos sobre los átomos son inmutables. Muy frecuentemente tendemos a confundir conceptos y hechos y ésta fué la confusión que Ostwald estaba advirtiendo. Fué un inglés, John Dalton, quien a comienzos del siglo XIX desarrolló la idea de la estructura atómica de la materia, en una forma comprobadamente útil para los químicos. Dalton asumió, que todos los átomos de un elemento eran iguales, pero eran distintos de los átomos de cualquier otro elemento.

También sugirió que los compuestos estaban formados por la unión de átomos de dos o más elementos. Estas ideas modificadas en algunos detalles, son todavía inmensamente útiles para los químicos de hoy día.

1 - 12.- EL PROBLEMA CENTRAL DE LA QUIMICA

¿Qué es un cambio químico?

Por más que Ud. medite la pregunta se dá cuenta de lo enigmático que son las propiedades físicas y las propiedades químicas. Igualmente enigmáticos son los cambios que tienen lugar en dichas propiedades durante las reacciones químicas. Nos parece muy extraño, por ejemplo, que el sodio metálico liviano, reaccione explosivamente con el cloro gaseoso, verdoso, para producir cloruro de sodio, salino blanco y duro (sal de mesa ordinaria). El problema central de la química es relatar o explicar estos hechos misteriosos.

En este curso, el interés primario sería de encontrar cómo se pueden usar los conceptos químicos modernos, para solucionar al fin en parte, este problema central.

1 - 13.- ENLACES QUIMICOS

Trataremos pronto, un concepto importante que nos alumbrará los rincones oscuros de este problema central. Esta es la idea de que los átomos están unidos entre sí, mediante fuerzas llamadas enlaces químicos.

Por conveniencia, los enlaces químicos se han dividido en tres categorías principales; covalentes, iónicos, metálicos. La mayor parte de este libro tiende a desarrollar esta idea y sus consecuencias. Aparecerá posteriormente, al final del capítulo IV. Los tres tipos se ven esquemáticamente en el triángulo de la página I-13.

Posteriormente veremos que en la mayoría de los compuestos los enlaces están mejor representados, no como perteneciendo exclusivamente a los principales grupos, sino más bien perteneciendo a una forma intermedia entre ellos. Los enlaces no son generalmente puros sino de carácter intermedio, de la misma manera que un perro castizo está relacionado con sus antecesores de pura sangre. En los lados del triángulo se encuentran tres sustancias que tienen enlaces de carácter intermedio, mientras que en los vértices se encuentran sustancias representativas de los tipos simples.

1 - 14.- ARQUITECTURA QUIMICA

Además, veremos que mucho acerca de las propiedades físicas y químicas de una sustancia puede ser explicado en base a la idea de que los átomos están unidos en una forma especial bien determinada. Es decir, existe una arquitectura de las moléculas y de los cristales. Como se verá, la geometría de los cristales refleja la relación geométrica de los átomos y de las moléculas entre sí. Luego, podríamos concluir que las diferencias entre el diamante y el grafito son exclusivamente arquitectónicas o geométricas, pues las mismas partes están representadas en ambas sustancias.

1 - 15.- ¿COMO OBTENEMOS LOS HECHOS?

Si el problema de por qué las propiedades cambian, se resolverá usando las ideas del enlace químico y de la estructura, primero debemos idear métodos para encontrar qué hay dentro de las moléculas. Ahora, las moléculas son cosas pequeñísimas y no podemos ir a ellas y mirar directamente para ver qué átomos hay en ellas, luego debemos encontrar otros métodos para estudiarlas. Los métodos que usamos son muy parecidos a aquellos que usamos en el laboratorio para determinar el contenido de la caja cerrada o los métodos que un ciego podría usar para encontrar qué clase de objetos están cerca de su campo de acción.

De fuera de la cerca, él arroja cosas al objeto en el campo y de las direcciones de sus lanzamientos y de los sonidos que vuelven puede obtener alguna idea del tamaño, forma, dureza y hasta la composición (madera, metal, papel) de la cosa.

En capítulos posteriores de éste libro veremos cómo un químico "arroja cosas" a las moléculas y a los átomos y cuáles son los resultados de estas operaciones. En algunos casos vemos cómo los re-

sultados se transforman en respuestas a las preguntas que el químico hace acerca de la naturaleza de las sustancias.

1 - 16.- PROBLEMAS RELACIONADOS EN QUIMICA

Aún cuando se ha establecido que el interés central del químico es comprender los cambios químicos, es necesario señalar que hay algunos otros problemas dentro de este principal. Por ejemplo, -

- 1) ¿Por qué se producen algunos cambios mientras otros no?
- 2) ¿Por qué algunos cambios se efectúan tan rápidamente que hay explosiones mientras otros toman años en realizarse?
- 3) ¿Cómo afectan a los cambios químicos la presión y la temperatura?

A medida que consideremos estas preguntas a través de este libro, nos enteraremos que los científicos han desarrollado el concepto de energía para ayudar a responderlas. Cuando ocurren cambios químicos siempre van acompañados de transferencias de energía. Por ejemplo, los cambios que ocurren en la fotosíntesis de alimentos en el crecimiento de las plantas y el metabolismo de dichos alimentos en los animales, van acompañados por cambios de energía. Cuando el dióxido de carbono y agua se reordenan en un nuevo molde complejo, en las sustancias llamadas carbohidratos, se absorbe energía en forma de luz solar, para efectuar este cambio químico llamado fotosíntesis. Cuando las moléculas complejas de carbohidratos son ingeridas por un animal, la descomposición en moléculas más simples es un proceso llamado metabolismo y está acompañada de una liberación de energía, parte en forma de calor para mantener la temperatura del animal, y parte en forma de trabajo para capacitar los movimientos del animal y parte en forma de energía química para ayudar a la construcción de varias partes del cuerpo del animal.

En el pasado, algunas plantas se transformaron en carbón con transferencia de energía. Cuando el carbón se quema tiene lugar una transferencia de energía y el ambiente se tempera.

En todas las reacciones químicas el intercambio de energía puede medirse (generalmente como calor) y expresados en términos cuantitativos. Veremos que en algunas reacciones químicas el intercambio de energía es pequeño, en otras es grande. Hay una relación entre la magnitud de la energía transferida y la facilidad con que se efectúa un cambio químico.

1 - 17.- EXPLICACIONES

En este capítulo, en varias ocasiones hemos usado el término "explique". Cuando un químico busca la explicación de una propiedad de una sustancia, busca relaciones de dicha propiedad con otras propiedades de la misma y de otras sustancias. Como un ejemplo, el químico se pregunta, por qué el diamante es duro y el grafito es blando, o se pregunta, por qué la sal de mesa se disuelve en agua y el

Núm. Cl
Núm. A
Núm. A
Proced.
Precio
Fecha
Clasific
Catalog

diamante no, o se pregunta si hay alguna relación entre el hecho de que la sal de mesa se funda a 800°C y se disuelva en agua, mientras que la gasolina congela a -150°C y no se disuelve en agua. En el capítulo VI consideraremos los medios para explicar esto y encontraremos que ellos están realmente relacionados.

La explicación de los hechos encontrados experimentalmente es pues la demostración de las interrelaciones de los hechos. Es algo curioso de la experiencia humana, que confrontados con 2 o más hechos ordinariamente no podemos ver ninguna conexión entre ellos, por un simple vistazo, sin embargo podemos observar que quedan hechos aislados. Para llevar a cabo conexiones entre hechos que parecen aislados, el químico hace uso de ideas imaginativas que son referidas como teorías o conceptos.

Hemos encontrado relaciones entre muchos hechos en química y por lo tanto explicaciones. Hay todavía otros hechos, cuyas conexiones quedan por ser establecidas. La química es a veces parecida a un pedazo de género. Algunos hilos están interrelacionados y forman la textura, mientras que otros hilos terminan en extremos sueltos. Discutiremos ambas clases de hilos en este curso. Ustedes pueden ver cómo tejer algunos de estos hilos sueltos en el género.

1 - 18.- EN CONCLUSION

Hemos visto bastante el trabajo del químico con los hechos y las ideas. Los conceptos químicos son lógicos, bonitos y poderosos y nos ayudarán a integrar nuestro estudio de la química en un todo comprensible.

En capítulos posteriores discutiremos algunas pocas reacciones que nos ilustrarán utilmente algunas de las diferentes maneras en que las sustancias sufren un cambio químico.

Este libro y el curso, del cual forma parte, es una descripción, entonces, de una muestra de la ciencia química. Más que esto es una invitación para formar parte en el proceso científico. Un método para empezar es preguntarse que pasa con uno y que ve uno. Un tipo de pregunta más importante es "¿Cómo esta cosa está relacionada con esta otra?" Para algunas de nuestras preguntas encontraremos respuestas en este libro, otras preguntas tiene que responderlas uno mismo. Las respuestas para otras preguntas deben permanecer hasta haber hecho un estudio posterior.

Otro químico y Ud. tratan de hacer preguntas fáciles como preparación para preguntas más pesadas, pero la naturaleza no proporciona problemas con rótulos como diciendo son fáciles o difíciles. Así Ud. puede haber tratado muchas preguntas diferentes antes que puedan ser contestadas. No hay que amargarse por ello, porque esta es la parte estimulante de la química.

Recuerde, son los hombres y las mujeres quienes hacen la química.

COVALENTE

H:H

HF

Cu_3Sn

Cu

Na^+Cl^-

Ag_2F

IONICO

METALICO

REACCIONES QUIMICAS

En el último capítulo nos hicimos la siguiente pregunta, - "¿Cómo conocemos los hechos acerca de las sustancias y las reacciones químicas?". Dijimos, en cierta manera, que un químico "lanza cosas" a las moléculas para descubrir todo lo que pueda acerca de ellas. Este proceso de "lanzar cosas", es por cierto experimentación, y generalmente se realiza en el laboratorio. Veamos brevemente cómo el químico ha progresado a medida que han aumentado los conocimientos de su ciencia. Comienza con una pregunta surgida de sus observaciones, luego idea un experimento, y anota cuidadosamente sus observaciones en un cuaderno de notas de laboratorio, pensando acerca de sus observaciones y relacionándolas a los conceptos sobre la naturaleza de átomos y moléculas y la forma en que se enlazan los compuestos, trata de idear una explicación para las observaciones realizadas en el experimento. Para probar la utilidad de su explicación (a veces llamada hipótesis), realiza un nuevo experimento, lo prueba y efectúa más observaciones.

Las observaciones que hace el químico son en realidad respuestas a sus preguntas, que se hace a medida que se realiza el experimento. El sabe que si su hipótesis es verdadera, sus resultados serán observados, y si son falsos, se encontrarán resultados opuestos. Por supuesto, no hará las mismas preguntas en todos los experimentos. La selección de las preguntas que se va a hacer depende de la naturaleza de la hipótesis que desea comprobar y de sus observaciones anteriores en cuanto a los factores relacionados con su hipótesis. Por ejem. el puede ahora, si su hipótesis es cierta, decir que el amonio se formará en una situación dada. Para decidir si en efecto el amonio se ha formado, buscará cuidadosamente por sus características conocidas; en este caso el olor puede ser suficiente. Haremos una lista de preguntas que pueden hacerse en otros casos:

¿Son los productos iniciales y finales gases, líquidos o sólidos?

¿Cuál es su color? ¿Su densidad? ¿Su dureza o blandura, fragilidad o tenacidad?

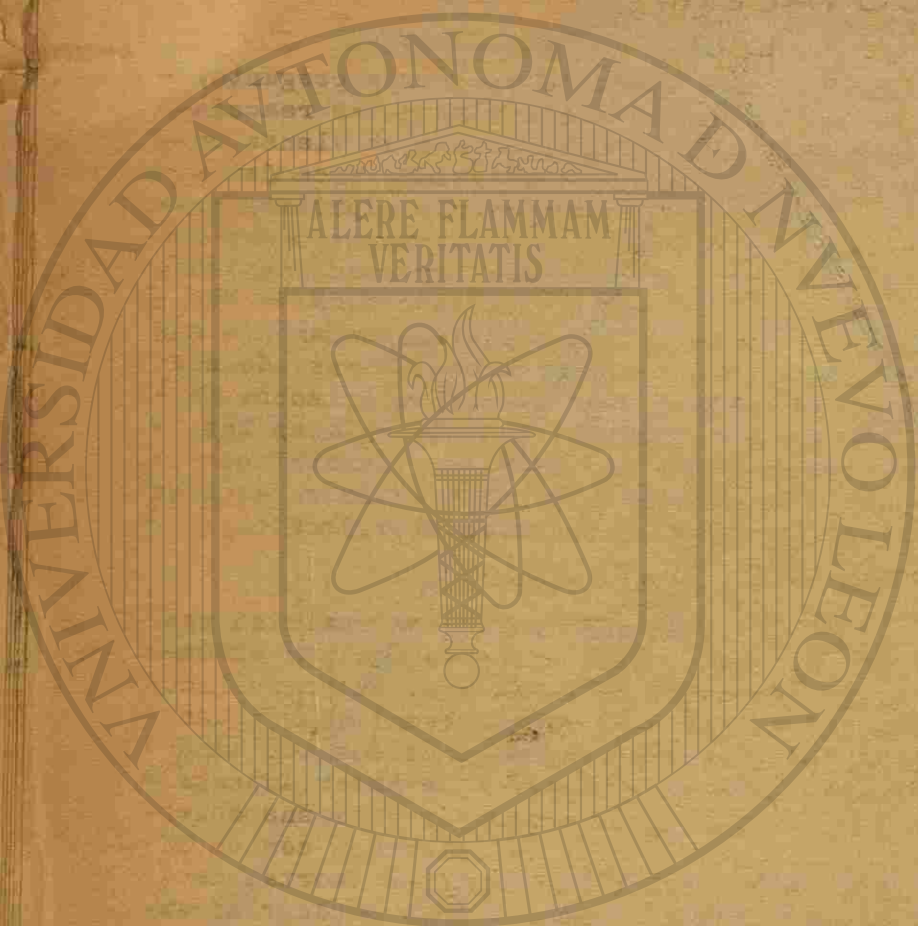
¿Son solubles en agua - en benceno - en alcohol?

¿A que temperatura cada una de las sustancias iniciales y finales se funden y ebulLEN?

¿La mezcla reaccionante se calienta o se enfría a medida que la reacción continúa? ¿se produce luz? ¿es ruidosa?

¿Se necesitan condiciones especiales de temperatura o presión para hacer marchar la reacción?

Núm. C
Núm. A
Núm. A
Proced
Precio
Fecha
Clasific
Catalog



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

¿Cuánto tiempo es necesario para que se realice la reacción? Eso es, ¿cuál es la velocidad de la reacción?

¿Cuál es la composición química de cada una de las sustancias, tanto las sustancias iniciales como los productos resultantes?

El número de preguntas posibles es ilimitado, pero en un experimento dado, sólo un número limitado de preguntas tendrán relación directa con el problema.

Hay que destacar que algunas preguntas quedan mejor puestas en la forma, ¿"Qué sucede?" mientras que otras en la forma - - "¿Cuánto?".

Las respuestas al primer tipo de preguntas, son cuantitativas; aquellas del segundo tipo son cuantitativas. Nosotros podemos obtener ambos tipos de respuestas, dependiendo de la forma en que hagamos el experimento. Por ejemplo, podemos tomar unos pocos cristales de cloruro de sodio, ponerlos en agua y ver que se disuelvan. Cualitativamente podemos decir que el cloruro de sodio es soluble en agua. Pero, además podemos pesar la cantidad de cloruro de sodio que se disuelve en un volumen de agua determinado y encontrar que el máximo que disuelve el agua a 25°C son 36 gr. por 100 ml. Esta es una observación o respuesta cuantitativa.

Ejercicio: ¿La determinación del punto de fusión y de ebullición de una sustancia es una medida cualitativa o cuantitativa.

En los párrafos siguientes (2 - 1 al 2 - 6) examinaremos algunas de las asombrosas transformaciones que experimentan las moléculas en varias circunstancias, de forma que se puedan aumentar las preguntas sugeridas en p. 1 de este capítulo. No intentaremos en este punto sugerir la forma en que estas transformaciones pueden entenderse; eso vendrá más adelante. Trataremos, de alguna manera aumentar algunas preguntas para los cuales Ud. puede encontrar respuestas en el laboratorio. Las reacciones tendrán cierto significado en cuanto envuelve sustancia e ideas que conciernen a los químicos. Creemos que provocarán preguntas en su mente, lo cual es importante para buscar respuestas.

2 - 1.- DIAMANTE Y GRAFITO (AMBOS CARBONO) ARDEN EN OXIGENO

Si el diamante se calienta a una alta temperatura en gas-oxígeno, el diamante desaparece gradualmente, y el producto de la reacción es un gas incoloro e inodoro. Cualitativamente podemos decir que las propiedades del diamante-duro, transparente, brillante, cristalino - han desaparecido y el producto, por lo que podemos ver tiene propiedades semejantes al otro reaccionante, oxígeno. Ambos, el oxígeno y el producto de la reacción son gases (a la temperatura ambiente), siendo incoloros e inodoros.

Observaciones cualitativas similares se pueden hacer con los reaccionantes grafitos y oxígeno. Aquí, las propiedades negro,

brillante, resbaladizo y suave del grafito desaparecen, y como en el caso del diamante el producto es un gas incoloro e inodoro.

Si hacemos medidas cuantitativas de las dos reacciones, podremos aprender cosas sorprendentes. Comenzando con 1.00 g. de muestras de ambos, diamante y grafito, lo calentamos a 4000°C con tres litros Oxígeno (volumen medido a 0°C antes de comenzar a calentar). En cada experimento, después que todo el diamante o el grafito ha desaparecido y el producto se ha enfriado a 0°C, se ha encontrado con sorpresa que el volumen del producto es aproximadamente igual al volumen original del oxígeno, i.e. tres litros. Si este gas se hace burbujear a través de una solución de hidróxido de bario, un precipitado blanco precipita en la solución. Después de efectuar esta operación, el volumen del gas es solamente de 1.14 lt. Cuando se introduce una astilla con un punto en ignición en el gas, éste arde. Esto último es una prueba cualitativa para el oxígeno. El precipitado blanco se separa de la solución por filtración, se seca y se pesa. Pesa 16.3 g. Si tratamos de fundirla, encontraremos que a 1450°C se descompone y escapa un gas. El volumen de este gas medido a 0°C es 1.86 lt. El sólido blanco que queda pesa 12.8 g. El gas es soluble en agua, y si disolvemos lo suficiente de él (se necesitará algo de presión) obtendremos una solución de sabor semejante al agua mineral (otra característica cualitativa) El gas se llama dióxido de carbono).

El punto asombroso de esto es que obtenemos los mismos productos aunque empecemos con grafito o diamante. El dióxido de carbono derivado del grafito es imposible de distinguir, en cantidad y propiedades, de aquel derivado del diamante. Como se puede ver es imposible para cualquiera que por primera vez vé trozos de diamante y grafito, deducir que son de la misma sustancia, pero el químico está forzado a concluir que son dos formas de una misma sustancia. Esa sustancia es el carbono. ¿Cómo puede existir una sustancia en tan diferentes formas? Este es un factor difícil de explicar, pero como veremos luego (capítulo VI), puede ser explicado sólo en términos de la arquitectura química acerca de la cual ya hablamos en el capítulo I.

Volviendo a los datos cuantitativos, resumámoslos en una tabla.

Cantidad de sustancia al comienzo	
Carbono (diamante o grafito)	1.00 g. (R)
Oxígeno	3.00 lt. (a)
Cantidades de sustancia después de completada la reacción	
Carbono	nada
Oxígeno	1.14 lt. (b)
Dióxido de carbono	1.86 lt.

Cálculos:

Oxígeno consumido (a - b) 1.86 lt.

Ahora podemos escribir esto en la siguiente forma:

Carbono más oxígeno produce dióxido de carbono

(1,00 g.) (1,86 lts) (1,86 lts)

o en una forma más simple:

Carbono + Oxígeno = Dióxido de Carbono

(1,00 g.) (1,86 lt.) (1,86 lt.)

Anotamos aquí un interesante factor, que el volumen de oxígeno usado es igual al volumen de dióxido de carbono producido en esta reacción. El significado de esto aparece en el Capítulo IV.

La reacción del dióxido de carbono con el hidróxido de bario da carbonato de bario que es insoluble en agua. Cuando se calienta el carbonato de bario se descompone en óxido de bario y dióxido de carbono. Hay que hacer notar que el volumen del dióxido de carbono producido al calentar esta determinada cantidad de carbonato de bario es la misma que el volumen producido al quemar el grafito o diamante originales.

2 - 2.- SIMBOLOS, FORMULAS Y ECUACIONES

Antes de continuar con la discusión de otra reacción química, debemos detenernos un momento para discutir algo sobre "Taquiografía química" que nos ahorrará mucho tiempo al hablar sobre reacciones. Hay sobre 100 elementos con nombres que contienen de cuatro a doce letras. Por conveniencia, estos nombres se han abreviado en forma corta llamados símbolos. Así "C" significa carbono y "O" indica al elemento oxígeno. Usando estos símbolos podemos ahorrar mucho tiempo y espacio al escribir las reacciones químicas.

Estos símbolos también pueden ser usados para indicar un átomo de un elemento. Cuando los símbolos son usados en esta forma el gas oxígeno, que los químicos han descubierto por experimentos que tiene dos átomos en una molécula, se escribe O₂. El subíndice 2 indica que dos átomos de oxígeno están unidos en el gas oxígeno. Así la definición de molécula que dice que es la más pequeña unidad de un compuesto, es modificada para incluir O₂, O₃, N₂, Cl₂ como también algunos otros elementos. Por esto decimos que los elementos están formados de moléculas, cada una de las cuales contiene más de un átomo.

El carbono sólido en forma de diamante o grafito está formado de muchos átomos de carbono unidos, el número de átomos depende solamente del tamaño del trozo. Indudablemente, es probable que un diamante de cualquier tamaño sea en realidad una sola molécula grande. En el Capítulo VI veremos como se ordenan los átomos. En este-

caso no tratamos de indicar con un subíndice cuántos átomos de carbono hay incluidos. simplemente representamos al diamante y al grafito por C.

Fórmulas: La fórmula de una molécula es una designación -- abreviada del tipo y número de átomos de la molécula. La fórmula para el dióxido de carbono, CO₂, indica no sólo que está compuesto de oxígeno y carbono, sino que en cada molécula hay dos átomos de oxígeno y un átomo de carbono. Los manuales de Química (*) poseen una lista de nombres, fórmulas y varias propiedades físicas de muchos compuestos.

Encontrará que es interesante y útil familiarizarse con estos manuales.

Ecuaciones: Esta notación química abreviada es muy útil para escribir reacciones químicas.

Para la reacción

Diamante o grafito (carbono) reacciona con oxígeno para producir dióxido de carbono (1) podemos escribir



Esto se llama una ecuación química.

La ecuación (2) es realmente mucho más informativa que la larga frase (1). La forma abreviada, nos provee de las siguientes informaciones:

- El nombre de los reaccionantes y el producto.
- El número de átomos en cada molécula de los reaccionantes y del producto.
- El número de átomos o moléculas de cada sustancia que reacciona y que se produce.

En este caso, hay sólo un átomo o molécula de cada sustancia. Veremos más adelante que hay reacciones en las cuales más de una molécula de una sustancia se necesita o se puede formar. Esto se indica colocando el número apropiado delante de la fórmula de aquella sustancia en la ecuación (ver e.g., pág. 5-10)

El hecho que la ecuación (2) contenga más información que

- (*) 1) Handbook of Chemistry & Physics - Chemical Rubber Publishing-Company
2) Lange's Handbook of Chemistry - Handbook publishers, Inc. - Sandusky, Ohio.
3) The Merck Index - Merck and Company, Rahway, New Jersey

la frase (1) no se debe solamente al resultado de cambiar las palabras en abreviaturas. Significa que debe "reunirse mayores informaciones en el laboratorio antes de pasar de la vaguedad de (1) a la precisión de (2). La escritura de una reacción química, en sí misma no garantiza que esa reacción se pueda realizar. Las ecuaciones sólo describen lo que ha sido observado o lo que puede ser probado por experimentos. Es posible escribir ecuaciones para reacciones que la experiencia demuestra que no ocurren.

En capítulos subsiguientes y en experimentos de laboratorio, encontraremos con mayor detalle que información debe obtenerse para decidir la ecuación apropiada que describa lo que se observa de la reacción.

2 - 3.- EL MAGNESIO ARDE EN OXIGENO

Veamos ahora la reacción del oxígeno con otra sustancia, el magnesio. Esta reacción no es nueva para nosotros. Cuando se dispara la ampolleta del flash de una máquina fotográfica, se observa una luz blanca brillante. Al mismo tiempo, la ampolleta se calienta bastante. Este desprendimiento de calor y luz es el resultado del magnesio cuando arde. Se puede preguntar por qué y como reaccionó el magnesio. Podemos hacer una serie de experimentos para explorar estas preguntas.

¿Reaccionó con el oxígeno de la misma manera que el oxígeno con el carbono? Puesto que el oxígeno está presente en el aire, puede ser que obtengamos una información útil encendiendo un trozo de magnesio en el aire. Por ejemplo, podemos colocar un trozo de magnesio en forma de cinta en la llama de un mechero Bunsen. De lo que observaríamos, diríamos que el magnesio sólido, brillante, flexible, maleable, reacciona con el aire incoloro e insípido, que contiene oxígeno para producir un sólido blanco, el óxido de magnesio (ver fig.2-2). Si suponemos que la combustión del magnesio en el aire es el mismo tipo de reacción que ocurrió en la ampolleta de flash, podemos concluir que la combustión del magnesio provoca la liberación de energía en la forma de calor y luz.

Debemos reconocer que solamente tenemos descrita una parte del sistema y que tenemos algunas afirmaciones que no han sido corroboradas por nuestras observaciones experimentales. La afirmación hecha es que el oxígeno del aire ha reaccionado con el magnesio. Presumimos que la combustión del magnesio iba acompañada del desprendimiento de calor. El sistema no ha sido completamente descrito pues no hay información que indique cuánto oxígeno se necesita para convertir un peso dado de magnesio en óxido de magnesio. También falta conocimiento sobre dónde ocurre la reacción; ¿en todo el metal? ¿en la superficie externa del metal mismo? Actualmente, toda la información obtenida al quemar magnesio en el aire es de naturaleza cualitativa.

Veamos ahora que sucede cuantitativamente cuando quemamos 1.2 g. de muestra de magnesio en diferentes cantidades de oxígeno.

En cada caso en que no se use todo el magnesio, separaremos magnesio metálico y óxido blanco de magnesio y los pesaremos cada uno de ellos. El resultado de varios experimentos están acumulados en la Tabla 2-1.

Represente gráficamente los datos de la Tabla 2-1 en su cuaderno de notas de laboratorio (peso de Mg sobrante (en ordenadas) contra volumen de O_2 (en abscisas)) ¿qué puede concluir del gráfico que ha construido?

Otra observación cuantitativa que se puede realizar en esta reacción es la cantidad de calor liberada cuando el magnesio se combina con el oxígeno. El calor se mide en unidades llamadas calorías. Una caloría es el calor necesario para aumentar la temperatura de un gramo de agua en un grado centígrado (entre 14.5° y 15.5°).

Tabla 2 - 1

REACCION DEL Mg CON O_2

P.del Mg usado	Volúmen de O_2 medido a $0^\circ C.$	P. de Mg sobrante	P.del MgO producido
1.2 g.	1.0 l.	0.99 g.	0.36 g.
1.2 g.	2.0 l.	0.77 g.	0.72 g.
1.2 g.	3.0 l.	0.55 g.	1.09 g.
1.2 g.	4.0 l.	0.34 g.	1.45 g.
1.2 g.	5.0 l.	0.12 g.	1.81 g.
1.2 g.	6.0 l.	0 g.	2.02 g.
1.2 g.	8.0 l.	0 g.	2.02 g.

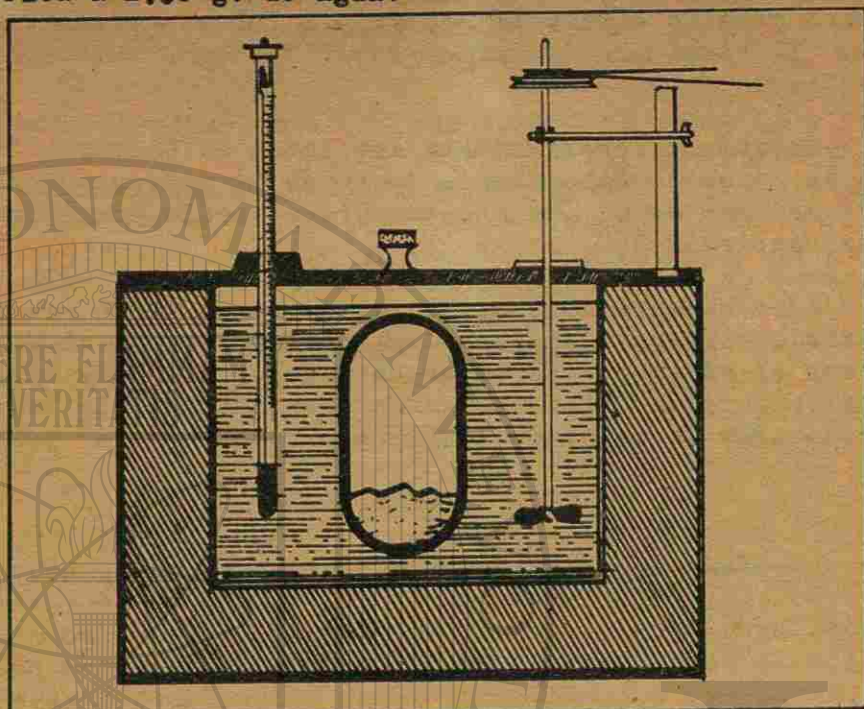
El proceso por el cual el calor de una reacción es medido se llama calorimetría. El aparato en el cual el calor de la reacción es medido es el calorímetro. Uno simple se encuentra bosquejado en la fig. 2-2.

En la práctica, no se puede calentar el contenido sin calentar también la bomba metálica. Los metales requieren menos calor por gramo que el agua para aumentar su temperatura. El hierro, por ejemplo, requiere sólo 0.12 calorías por gramo para aumentar su temperatura un grado centígrado. Este valor ($0.12 \text{ cal/g.}^\circ C$) es llamado capacidad calórica del hierro. De esta capacidad calórica podemos calcular cuántos gramos de hierro aumentan en un grado de temperatura por una caloría.

$$\frac{1.00 \text{ calorías}}{0.12 \text{ cal/g.}^\circ C} = 8.35 \text{ g.}^\circ C.$$

En otras palabras, 8,35 g. de hierro son equivalentes en ca-

pacidad calórica a 1.00 g. de agua.



CALORIMETRO
FIG. 2-2

Si los experimentos descritos en la Tabla 2-1 son llevados a un calorímetro, el calor de cada reacción puede ser medido. En cada experimento usaremos un calorímetro con una bomba de hierro que pesa 200 g. (equivalente agua 24 g) y 1976 g. de agua. El total de equivalente agua es 2000 g (24+1976).

Los datos para el experimento están en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2

CALOR DE REACCION DEL Mg CON EL O₂

P. de Mg.	Cantidad de O ₂ usado (l. medidos a 0°C.)	Aumento de la temp. del agua °C.	Calorías calculadas
1.2 g.	1.0 l.	0.65	1300
1.2 g.	2.0 l.	1.30	2610
1.2 g.	3.0 l.	1.97	3950
1.2 g.	4.0 l.	2.62	5250
1.2 g.	5.0 l.	3.28	6550
1.2 g.	6.0 l.	3.66	7310
1.2 g.	7.0 l.	3.66	7310

Grafique los datos de la Tabla 2-2 en su cuaderno de notas de laboratorio (calorías contra volumen de O₂ usados) (abscisa). ¿Qué concluye del gráfico construido?

Se puede adelantar una observación interesante si el magnesio arde en el aire en vez de oxígeno puro. Tendrá una oportunidad de observar esto. A medida que pensamos sobre la reacción del magnesio con oxígeno, aparecen varios problemas inquietantes. Por ejemplo ¿Por qué el magnesio arde tan fácil mientras que otros metales no? Prueba como nosotros, no pudimos obtener oro para hacerlo arder en oxígeno. ¿Por qué siendo ambos metales, el magnesio y el oro, son tan diferentes en su conducta en presencia del oxígeno? Pueda ser que en un capítulo más adelantado podamos obtener algún indicio que nos ayude a explicar estos hechos.

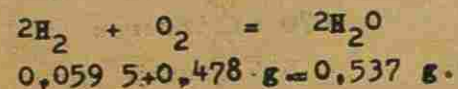
2 - 4.- HIDROGENO Y OXIGENO

El agua es un simple compuesto de hidrógeno y oxígeno. Por toda su simplicidad es el material más raro. Lo que es realmente sorprendente es su abundancia en la tierra. Veremos en un capítulo próximo, que si no fuese por una especie de fuerza especial que une las moléculas de agua una a la otra, probablemente habría muy poca agua sobre la tierra.

El agua es un compuesto muy estable de hidrógeno y oxígeno que puede ser calentado por sobre 500°C para hacer vapor sobre calentado (vapor de agua) sin descomponerse. El vapor se condensa a líquido cuando es enfriado. Una manera de descomponer el agua es usando energía en la forma de corriente eléctrica. Si se conectan alambres a una celda seca y se sumerge en agua, se formarán burbujas en el alambre (esto suponiendo que el agua no está muy pura). El agua pura conduce la electricidad sólo escasamente. Una pequeña cantidad de sal o ácido sulfúrico es suficiente para permitir el paso de la corriente.

Ahora bien, si arreglamos la celda seca, los alambres y el vaso de agua como en la fig. 2-3, podremos reunir las burbujas de gas que provienen de los alambres. Después de algunos minutos, aparecerá en uno de los tubos testigos el doble de gas que en el otro. Si continuamos el experimento de tal manera que se puedan medir los volúmenes de gas exactamente, encontraremos que el doble de gas se produce en el alambre conectado al terminal negativo de la pila con respecto al otro.

Si se pesan el hidrógeno y el oxígeno (¿cómo puede hacerse esto?) algo se puede aprender acerca de la composición del agua. El oxígeno en este experimento (336 ml) pesa 0.480 g.; el hidrógeno (672 ml) pesa 0.060 gr. Del momento que afirmamos que no se han perdido átomos o destruido en la reacción, la suma de los pesos del oxígeno e hidrógeno serán iguales al peso del agua.



De esto podemos calcular el porcentaje en peso del oxígeno y del hidrógeno en el agua.

	0.480 g. de oxígeno	
Porcentaje de oxígeno:	0.540 g. de agua	$\frac{0.480}{0.540} \cdot (100) = 88,9\%$
	0.060 g. de hidrógeno	
Porcentaje de hidrógeno:	0.540 g. de agua	$\frac{0.060}{0.540} \cdot (100) = 11,1\%$

(¿Cómo podría modificar el aparato de la Fig. 2-2 de tal manera que pudiera medir exactamente el volumen de gas?)

La diferencia entre los dos gases puede demostrarse mediante simples comprobaciones. En el tubo que contiene menor cantidad de gas, se saca del vaso con agua y se le acerca una pajuela con un punto en ignición, y la pajuela arde. Este gas que permite la combustión (que arde) es oxígeno. Si se realiza la misma experiencia con el gas del otro tubo, el gas arde (a veces con pequeña explosión) Este gas inflamable es el hidrógeno.

Si mezclamos todo el oxígeno con todo el hidrógeno obtenido de nuestro aparato de electrólisis, nada sucede al principio - pero si hacemos saltar una chispa en la mezcla (¿Cómo podría hacerse?) producimos una explosión y desaparece todo el gas. Ha tenido lugar una reacción química. Si recolectamos el producto de la reacción, encontraremos que es agua. La reacción es:



Esto es: dos moléculas de hidrógeno se combinan con una molécula de oxígeno en la formación de dos moléculas de agua.

Pensemos cómo poder desarrollar estas dos reacciones, la electrólisis del agua y la explosión de la mezcla de hidrógeno y oxígeno, y las cantidades de agua descompuesta por la corriente eléctrica y aquella producida en la explosión entre H_2 y O_2 deben ser medidas o pesadas para determinar las cantidades de hidrógeno y oxígeno.

Tabla 2-3

Agua electrolizada	0.540 gramos (g)
Oxígeno producido	335 milímetros (ml)
Hidrógeno producido	670 milímetros (ml)
Agua formada en la explosión	0.537 gramos (g)

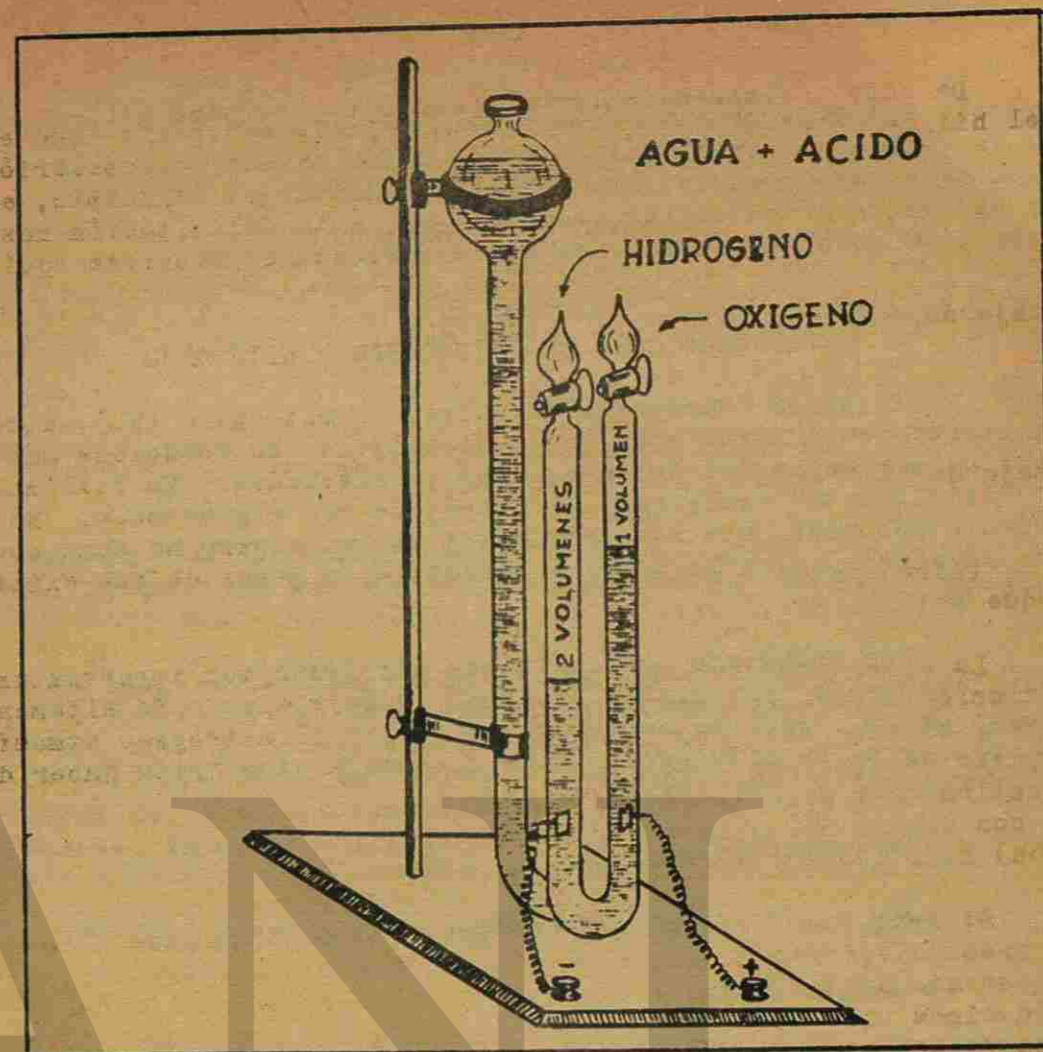


FIGURA 2 - 3

Por una parte podemos ver que la cantidad de agua electrolizada es, "dentro de los límites de error permitidos", igual a la cantidad producida. Todos los átomos de hidrógeno y oxígeno provenientes de las moléculas de agua durante la electrólisis, volvieron a moléculas de agua en el momento de la explosión. No se perdieron átomos ni se destruyeron. Esto es todo lo que encontramos en un proceso químico.

Uno de los grandes principios fundamentales aceptados en todo trabajo químico, se relaciona con estos hechos, esto es, el principio de conservación de los átomos. En toda reacción química y en todo proceso físico, el número de átomos de la sustancia inicial y de la sustancia resultante son iguales y constantes. Puede ser difícil creer que esto no haya sido aceptado siempre, pero es el producto original de cientos de años de especulación y experiencia. En 1798 Lavoisier escribió una frase en su libro y que más tarde fué conocida como la ley de conservación de las masas (o materia). "Debemos sostener - como un axioma incontestable, que en toda operación de arte y naturaleza, nada se crea; una cantidad igual de materia existe tanto antes-

como después del experimento. Sobre este principio depende todo el arte de la química experimental". Desde 1939, cuando se descubrió la fisión nuclear, hemos encontrado necesario limitar el principio, a una ley de conservación de los átomos. Pero, esta delimitación nos pone ante problemas que no estamos en condiciones de resolver aquí.

2 - 2.- REACCIONES DEL HIDROGENO Y NITROGENO

El mayor componente del aire, el nitrógeno (N₂), diferente del componente menos abundante, el oxígeno, no reacciona con el hidrógeno cuando están los dos mezclados y calentados. En realidad es algo difícil hacer reaccionar el nitrógeno con alguna cosa. No es sorprendente entonces, que los compuestos del nitrógeno no sean abundantes como minerales en la corteza terrestre, a pesar de que existe tanto nitrógeno.

Los compuestos que contienen nitrógeno son importantes como fertilizantes y para muchos procesos industriales. Es altamente deseable entonces, tener métodos para convertir el nitrógeno atmosférico en compuestos de nitrógeno. Hace cincuenta años Fritz Haber desarrolló un método de uso comercial.

La reacción es:



El producto es amoníaco, NH₃

La naturaleza de estos asombrosos cambios de la reacción se descubren al examinar los puntos de fusión, punto de ebullición, densidad, solubilidad y olor de los reaccionantes y del producto de la reacción (ver Tabla 2-4). Estos se encuentran entre las propiedades que diferencian a las sustancias, y como recién dijimos, un cambio en tales propiedades es una evidencia de que ha habido una reacción química.

Soluciones de amoníaco en agua se usan con varios propósitos, incluyendo la limpieza de la casa. Algo de amoníaco escapa de dichas soluciones, lo cual se puede comprobar por el olfato. En el laboratorio usted tendrá oportunidad de determinar la dilución del amoníaco por el olor de ella.

Hemos dicho que es difícil hacer reaccionar nitrógeno con hidrógeno, pero decimos entonces que la reacción que produce amoníaco sólo se realiza en una escala industrial. Como era de esperar, condiciones muy severas se usan en la producción comercial de amoníaco. La presión de la mezcla reaccionante se mantiene alrededor de 500 atmósferas, (ver apéndice) y la temperatura alrededor de los 500°C

Aún bajo estas condiciones no todo el hidrógeno y nitrógeno se convierten en amoníaco. Si, a 400°C y 50 atmósferas empezamos con 90 kg. de

Tabla 2-4

ALGUNAS PROPIEDADES DEL NITROGENO, HIDROGENO Y AMONIACO

	P.F.	P.E.	densidad g/litro a 0°C	Solubilidad en agua (0°C)g/litro	Olor
Hidrógeno	-259	-252	0,09	0,002	inodoro
Nitrógeno			1,25	0,03	inodoro
Amoníaco	- 77	- 33	0,77	899	picante "hace lagrimear"

hidrógeno y 400 kg. de nitrógeno, la mezcla después de la reacción con tendrá alrededor de 127 kg. de amoníaco; 64 kg. de hidrógeno y 298 kg. de nitrógeno.

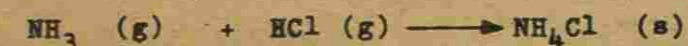
Es interesante saber lo que sucede cuando 490 kg. de amoníaco se colocan en el mismo recipiente usado para la reacción que hemos descrito. Si la temperatura ahora se ajusta a 400°C y la presión a 50 atmósferas, se obtiene una reacción y cuando finalice habrá alrededor de 127 kg. de amoníaco, 64 kg. de hidrógeno y 298 kg. de nitrógeno. Esas son las cantidades encontradas en la reacción que produjo amoníaco. Lógicamente la reacción que ocurrió es:



Esta es una reacción que va en ambos sentidos. Quiere decir que no sólo nitrógeno e hidrógeno pueden combinarse para producir amoníaco a altas presiones, sino también el amoníaco a bajas presiones puede descomponerse en hidrógeno y nitrógeno. Esta última reacción es usada para obtener hidrógeno con ciertos propósitos industriales.

El amoníaco, como hemos visto, es un gas a la temperatura ambiente. Otro compuesto interesante que es gaseoso a la temperatura ambiente es el cloruro de hidrógeno. Cualitativamente los dos gases son fáciles de describir separadamente. Como todos ustedes saben, el amoníaco tiene un olor característico y hace "llorar". El cloruro de hidrógeno, por otra parte, tiene un olor que se puede describir como "penetrante". (Los olores son difíciles de describir. Usted debe atestiguar por sí mismo ambos olores).

Si estos dos gases incoloros se mezclan, se produce inmediatamente una densa nube blanca. Después de corto tiempo la nube se deposita como un fino polvo blanco. El producto de la reacción es el cloruro de amonio. La reacción puede ser representada por la ecuación.



Cuantitativamente, se puede demostrar experimentalmente -

que volúmenes iguales de amoníaco y cloruro de hidrógeno reaccionan para formar cloruro de amonio.

Ambos gases son bastantes solubles en agua. Las soluciones acuosas de ellos son muy útiles en el laboratorio. La solución de amoníaco es comunmente, pero incorrectamente, conocida como hidróxido de amonio. Vamos a preferir llamarla simplemente solución de amoníaco o amoníaco acuoso. La solución de cloruro de hidrógeno se llama ácido clorhídrico.

La reacción del amoníaco con el cloruro de hidrógeno para formar cloruro de amonio puede obtenerse en solución tanto como al estado gaseoso. Si sabemos cuánto amoníaco y cloruro de hidrógeno se disuelvan en sus respectivas soluciones, y si pesamos la cantidad de cloruro de amonio que queda después de evaporar el agua, después de haber mezclado las dos soluciones, podremos aprender algunos aspectos cuantitativos de la reacción.

Mejor que describir los resultados cuantitativos del experimento, aquí, le dejaremos hacer sus experimentos en el laboratorio. Diferentes volúmenes de cloruro de hidrógeno saturado en solución (ácido clorhídrico concentrado) se mezclan con 50 ml. de una solución saturada de amoníaco (solución concentrada de amoníaco) en vasos pesados cuidadosamente, y se deja evaporar la solución a la temperatura ambiente. Después que el residuo de cloruro de amonio se haya secado se pesan los vasos nuevamente, se determina la cantidad de cloruro de amonio formada y de estos resultados saque conclusiones.

2 - 6.- REACCION DEL METANO Y EL OXIGENO

El gas natural está constituido en su mayoría por metano (CH_4). Cuando el gas natural se quema en el mechero, la naturaleza de los productos depende de las condiciones en que se quema. Si el suministro de oxígeno es adecuado los productos de la reacción pueden ser representados por la siguiente ecuación.



De todos modos, si el suministro de oxígeno no es adecuado resulta una mezcla de productos, si se corta el suministro de aire del mechero, al cerrar los agujeros de la base de la chimenea del mechero, la llama se hace "luminosa"

La luz que sale es debida a pequeñas partículas de carbón en ignición. Del momento que se forma carbono, se puede representar la reacción por la siguiente ecuación:



Mayor investigación de estas reacciones será dirigida en el laboratorio.

2 - 7.- REACCION DEL METANO Y CLORO

Si se hace una mezcla de metano y cloro, aproximadamente 10 volúmenes de metano para un volumen de cloro, y si la mezcla se calienta alrededor de 500°C . los principales productos de la reacción serán monoclorometano, diclorometano y cloruro de hidrógeno.



Si se usan mayores cantidades de cloro se producen cloroformo y tetracloruro de carbono, también:



De mucho interés, será para nosotros, más adelante, el hecho de que haya cuatro y solamente cuatro compuestos diferentes de cloro producidos a partir del metano. Este hecho será muy importante en nuestra discusión de la arquitectura química de los compuestos del carbono.

2 - 8.- NECESIDAD DE CONCEPTOS ESTRUCTURALES Y ENERGETICOS

Ahora tenemos una gran variedad de inquietantes reacciones químicas acerca de las cuales podemos conversar y avanzar a través de nuestro curso ¿Cómo podemos creer que el grafito negro y el diamante incoloro puedan cambiar al dióxido de carbono incoloro y gaseoso al quemarlos en el aire? ¿Cómo pueden los aspectos cuantitativos de esta reacción hacerse plausibles? ¿Por qué un metal blanco como el magnesio arde con una luz blanca brillante mientras que el oro no arde de ninguna forma? ¿Por qué la 1ra. reacción desarrolla con una tremenda evolución de energía mientras la segunda no puede experimentar un cambio de contenido energético? ¿Pueden los cambios energéticos discutidos en este capítulo, ser medidos o calculados en una forma cuantitativa?

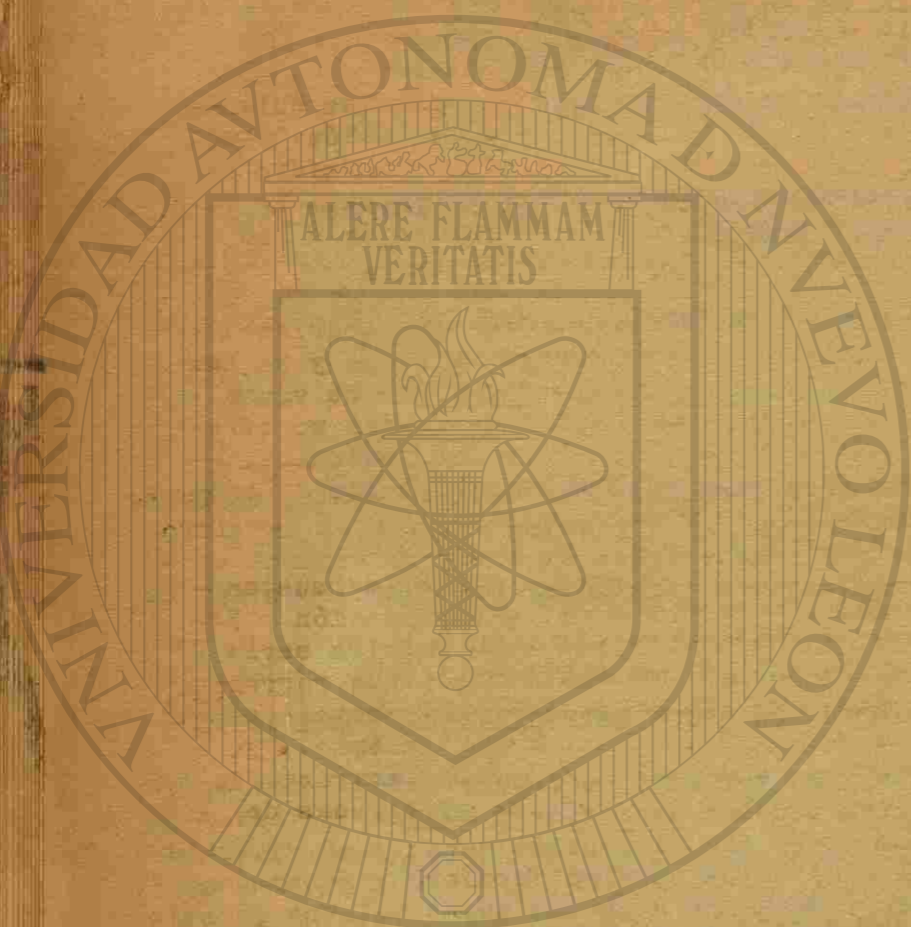
Antes de contestar estas preguntas en forma satisfactoria lógicamente la arquitectura de los átomos y moléculas deben ser examinadas más de cerca, y los conceptos de energía manifestada en absorción y evolución de temperatura deben ser ligados al concepto de cambio químico.

Problema.

1.- Cuatrocientos veinticinco gramos de amoníaco contienen 350 g. de nitrógeno.

¿Cuál es la composición porcentual del amoníaco?

Núm. C
Núm. A
Núm. /
Proced
Precio
Fecha
Clasific
Catalog



Capítulo III.-

ELECTRONES, PROTONES Y SUSTANCIAS QUÍMICAS

Al enfrentarse con la rica variedad de sustancias químicas y sus reacciones, se nos abren dos caminos de comprensión. Podríamos intentar comprender cada reacción por sí misma por medio de la creación de alguna explicación interesante para cada una. En la antigüedad, o entre los pueblos primitivos, se ha recurrido a los dioses o a los demonios para satisfacer tales preguntas.

En la actualidad se suelen usar tales métodos. Podríamos decir que el agua no disuelve a la gasolina porque se niega y en cambio el magnesio anhela unirse al oxígeno. Desde el punto de vista científico estricto tales aseveraciones son inútiles porque no ofrecen ninguna base para una exploración posterior de los fenómenos. Si se asegura que una sustancia material exige, desea, busca unirse frente a otra, no queda exploración ulterior posible.

Podemos optar a buscar rasgos comunes en todas las sustancias y tratar de hacer de esto el fundamento de la explicación. Este es el camino que preferimos emplear. Un punto de partida sería entonces iniciar la exploración de una base o principio que represente alguna propiedad o comportamiento común de todas las sustancias. El propósito de este capítulo es analizar este comportamiento. Su explicación más clara la encontraremos en el fenómeno eléctrico. Empezaremos por lo tanto con una consideración acerca de algunas de las propiedades de la electricidad.

3 - 1.- ELECTRICIDAD POSITIVA Y NEGATIVA

Tal como ocurre con una peineta, que al pasarla por el cabello se carga de electricidad, lo mismo ocurre con una varilla o tubo de vidrio al ser frotada con un trozo de seda o nylon. El vidrio cargado atrae y recoge trocitos de papel. ¿Qué podemos decir acerca de las propiedades de la carga? Algunos experimentos sencillos nos darán una pauta de los hechos que pueden conducirnos a una descripción ordenada.

Cuélguese el vidrio y la tela, pendientes de largos hilos delgados, de modo que ambos puedan oscilar libremente con una separación o espacio de 2 a 5 cm. El vidrio y la tela oscilarán juntos; de lo que se desprende que el vidrio y la tela se atraen mutuamente. Decimos que hay una fuerza de atracción.

Reemplacemos la tela por un trozo de vidrio que ha sido previamente frotado. Los dos trozos de vidrio oscilan separadamente; de lo que se desprende que hay una fuerza repulsiva. Es obvio que ambos trozos de vidrio se encuentran cargados y podemos presumir que

la frotación los ha cargado en forma idéntica.

Reemplacemos cada uno de los trozos de vidrio por pedazos de tela que han servido para el frotamiento. Ahora se observa que los dos trozos de tela oscilan separadamente (se repelen); lo que indica que nuevamente se presenta aquí una fuerza de repulsión seguramente de la misma índole en ambos trozos.

Una interpretación simple de estas experiencias es determinar que hay dos tipos de cargas eléctricas. Benjamín Franklin realizó muchos experimentos de este tipo y llegó a la misma conclusión. Sugirió que se llamase positiva a la carga del vidrio y negativa a la de la tela o paño. Los nombres de tales cargas son completamente arbitrarios, pero son muy convenientes y se usan universalmente en la actualidad.

Problema:

¿Cuándo se peina el cabello con una peineta de plástico, - qué carga eléctrica aparece en la peineta? ¿Cómo puede comprobarse este experimento?

3 - la.- INTERACCION DE CARGAS ELECTRICAS

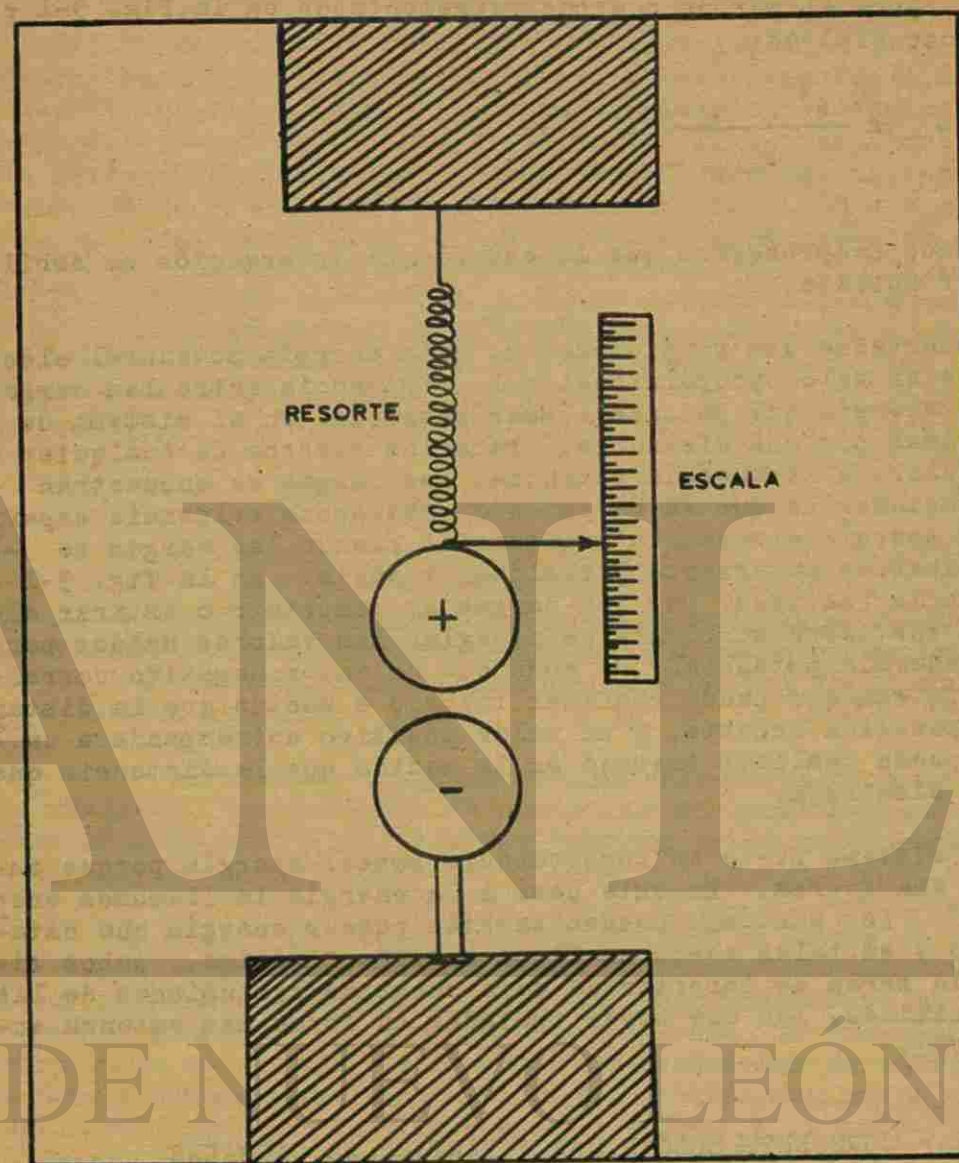
¿Qué juicios generales pueden establecerse con respecto al comportamiento de cuerpos cargados? Ya hemos visto que cargas iguales se repelen y las contrarias se atraen. ¿En qué forma la magnitud y la separación entre las cargas alteran la repulsión o la atracción?

Los experimentos nos han revelado la naturaleza de la fuerza que opera entre dos cuerpos cargados. Si una carga permanece fija y la otra pendiente de un resorte, como la Fig. 3-1 la magnitud de la fuerza entre las cargas pueden valorarse midiendo el estiramiento o la contracción del resorte.

Como las cargas de la Fig. 3-1 son contrarias se atraen, - el indicador del resorte se moverá hacia abajo de la escala. La longitud del desplazamiento en la escala, es proporcional a la fuerza que se mide, de modo que las lecturas de la escala pueden convertirse fácilmente en equivalente de fuerza. Tales experimentos han demostrado que la fuerza F , entre dos cuerpos cargados es proporcional a las cargas q^+ y q^- en los cuerpos e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia r entre los cuerpos:

$$F = -k \frac{q^+ q^-}{r^2}$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Así, por ejemplo, al doblar la distancia r , la fuerza se reduce a $\frac{1}{4}$ de su valor original si mantenemos q^+ y q^- invariables; y al doblar q^+ aumenta la fuerza



APARATO PARA MEDIR LA ATRACCION ENTRE CARGAS OPUESTAS

FIGURA 3-1

al doble de su valor original si mantenemos q- y r invariables. Esta ley de Coulomb, nos será muy útil en las discusiones de la interacción entre partículas cargadas.

Otra magnitud interesante en descripciones de sistemas compuestos de partículas cargadas, es la energía potencial eléctrica de interacción. Para el par de cuerpos representados en la Fig. 3-1 esta energía potencial es:

$$V = -k \frac{q^+ q^-}{r} = -Fr$$

de lo que puede desprenderse que la energía de interacción se debilita mientras r aumenta.

Obsérvense dos propiedades de esta energía potencial eléctrica. Tiene un valor proporcional a la distancia entre las cargas y constituye energía que podemos llamar potencial en el sistema de cargas separadas por una distancia. Para los efectos de cualquier valor particular de la energía potencial las cargas se encuentran más bien estacionarias que en movimiento. Obtenemos evidencia experimental de la energía almacenada o potencial cuando las cargas se alejan o se acercan mutuamente y realizan trabajo. En la fig. 3-1 el trabajo sería realizado por las cargas al comprimir o estirar el resorte. La costumbre corriente es arreglar los valores usados para expresar la energía potencial, de modo que un valor negativo corresponda a un sistema que pueda realizar trabajo a medida que la distancia de la separación aumente, y un valor positivo corresponda a un sistema que pueda realizar trabajo en la medida que la distancia que los separa disminuya.

Un sistema puede en consecuencia poseer energía porque entra en juego una fuerza. En este caso a la energía la llamamos energía potencial. Los sistemas pueden también poseer energía que está en movimiento y en tales casos se llama Energía Cinética. Ambos tipos de energía serán de importancia para nuestras discusiones de las reacciones químicas, las que serán tratadas en forma más extensa en el capítulo VII.

3-2.- CORRIENTES ELECTRICAS Y PARTICULAS CARGADAS

Hasta aquí hemos estado describiendo la naturaleza de la interacción entre las partículas cargadas cuando están en reposo. Será necesario tener presente los conceptos que hemos desarrollado a este respecto, pero sería importante también tener muy en cuenta algunas de estas ideas que se relacionan con partículas en movimiento. En esta segunda categoría están esas cosas que pertenecen al dominio del electricista y del Ingeniero Eléctrico, y que son tan características de la cultura del mundo moderna.

El flujo de partículas cargadas, ya sea a través de alam-

bres o de cualquier otro medio, se conoce generalmente como una corriente. Algunos de los primeros, que se preocuparon del estudio de la electricidad, como Franklin y sus contemporáneos por ej. estaban muy intrigados si solamente cargas positivas, o sólo negativas o ambas, viajaban a través de los metales. Franklin supuso que las cargas positivas se mueven.

En la actualidad, con una gran cantidad de evidencias, podemos asegurar que son las partículas negativas las que se mueven en los conductores. Esta afirmación se basa principalmente en el descubrimiento del electrón realizado por el físico inglés J.J. Thompson en 1897. Estableció que el electrón tiene carga negativa.

Antes de discutir la importancia de este descubrimiento, observemos algunos de los términos e ideas que se asocian con las partículas eléctricas en movimiento; es importante tener presente que estos temas se aplican a corrientes que tienen gran número de partículas cargadas, en oposición a los pares de cargas aisladas que hemos considerado anteriormente.

3-3.- CORRIENTE, VOLTAJE Y ENERGIA

Al describir el flujo de electricidad a través de conductores metálicos dos propiedades son de un interés especial. La primera ¿De qué intensidad es el flujo de la corriente? Esto se responde generalmente determinando la cantidad de carga en movimiento que pasa por un punto dado en un segundo. La unidad del flujo o corriente, se denomina Ampere.

La segunda pregunta es ¿Por qué fluye la corriente? Esto se responde, diciendo que es conducida por una presión eléctrica. Esta presión eléctrica se llama voltaje, y es generalmente medida en unidades llamadas Volt.

Cuando una carga eléctrica fluye a través de un alambre metálico la temperatura del alambre aumenta. Esto significa que se desprende energía térmica. Para una corriente de un ampere que fluye en un segundo y es impulsado por un volt, la energía térmica que se produce es de 0.239 calorías. La producción de energía es proporcional a cada una de las cantidades: Corriente, voltaje y tiempo.

3-4.- FLUJO DE LA ELECTRICIDAD A TRAVES DE LOS GASES

Generalmente pensamos que un gas es un aislador del flujo de la electricidad. En realidad los gases pueden conducir la electricidad y lo hacen siempre que se aplique un voltaje suficiente. La más convincente ilustración de tal proceso lo tenemos en el rayo de las tempestades.

El inglés William Watson demostró que la electricidad fluye

Núm. C
 Núm. A
 Núm. I
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog

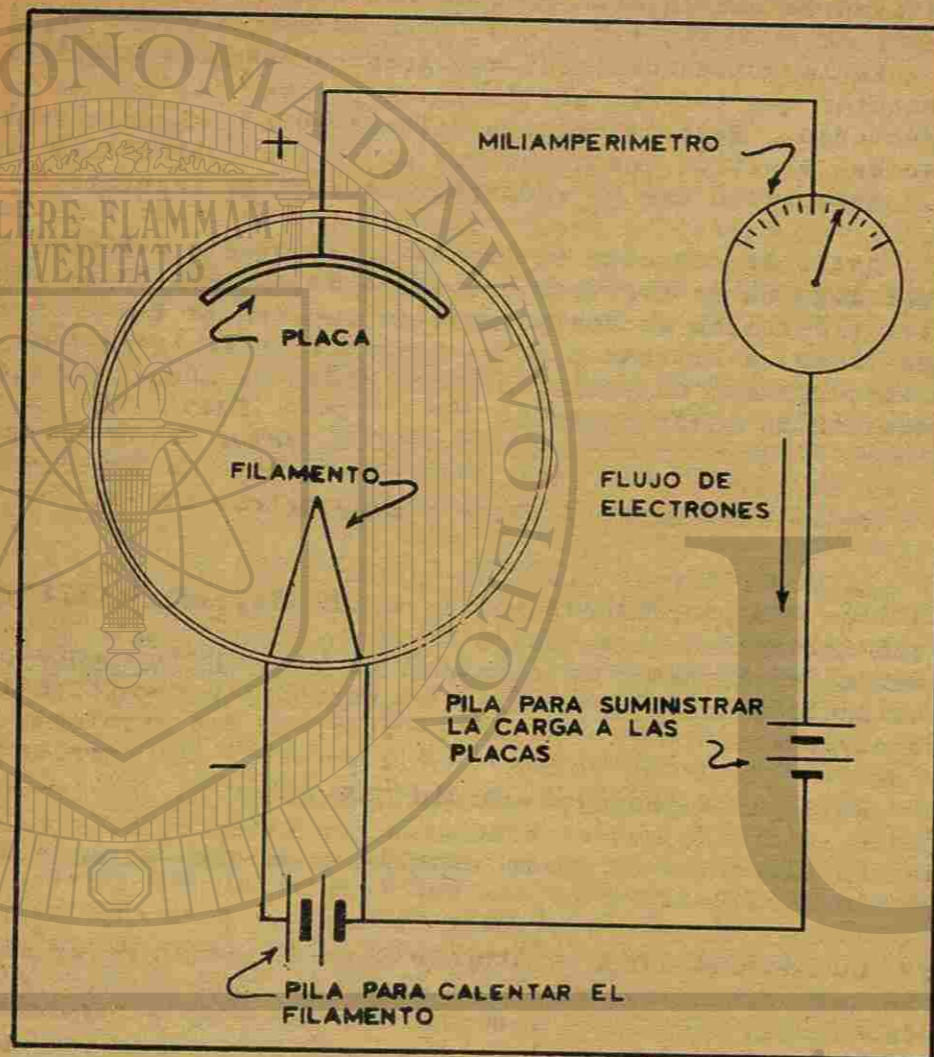


FIGURA 3-2

VALVULA DE RADIO CON UN MILIAMPERIMETRO CONECTADO ENTRE FILAMENTO Y PLACA

más rápidamente a través de un gas encerrado en un tubo de vidrio si se disminuye la presión. Las presiones de 1 mm de mercurio o menos son las más adecuadas.

A medida que la electricidad pasa, el gas desprende un resplandor cuyo color depende del gas, pero cuya intensidad depende de la cantidad de corriente eléctrica que esté pasando a través del tubo.

Más significativo para nuestro propósito fué el descubrimiento del alemán Julius Plucker, que una mayor reducción en la presión de gas daba como resultado la desaparición del resplandor del gas, aún cuando la electricidad seguía pasando a través del espacio casi vacío. Plucker también observó que las paredes de vidrio del tubo desprendían luz (fluorescencia) aunque no estuvieran caldeadas. Desde sus discípulos establecieron que alguna clase de rayos se estaba desprendiendo del electrodo negativo y producía el resplandor cuando golpeaba el extremo opuesto del tubo de vidrio. Los rayos lanzan sombras como si ellos viajaran en líneas rectas. Puesto que ya era costumbre llamar cátodo al electrodo negativo, estos rayos fueron llamados rayos catódicos. Antes de estudiar este tipo de experimento en detalle, consideremos algunos experimentos totalmente diferentes.

3-5.- CORRIENTE ELECTRICA A PARTIR DE OBJETOS CALENTADOS

El desarrollo de la ampollita de luz incandescente por Thomas Edison en 1883, condujo a una observación más significativa, Edison descubrió que un objeto caliente dentro de una ampollita que contiene un gas a presión reducida, podría producir una corriente eléctrica que pasaba a través del espacio gaseoso.

Este último flujo es detectable solamente si el objeto está totalmente caliente. Se necesita una temperatura de alrededor de 500°C . La electricidad que expulsa un objeto, como resultado de éste ha sido calentado a alta temperatura, se llama termoelectricidad.

La termoelectricidad, se observa claramente encerrando un filamento u otro pedazo de metal en un tubo a presión reducida. Este se indica en la Fig. 3-2.

Aquí el filamento es un alambre sellado a través de la pared del bulbo de vidrio, y el otro pedazo de metal se llama electrodo y también está sellado a través de la pared de vidrio.

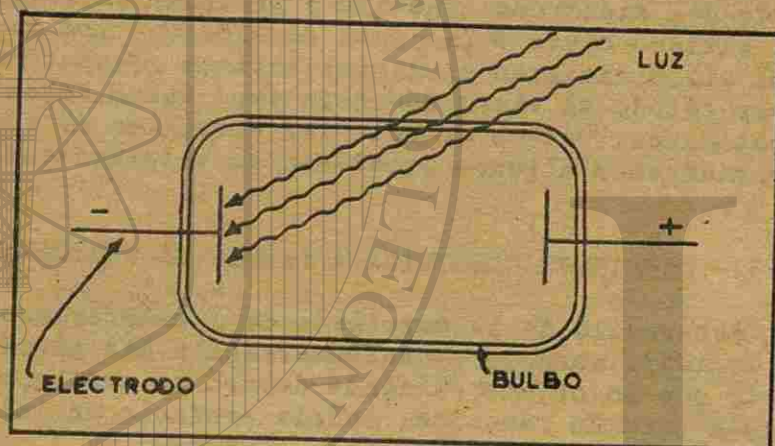
Se hace pasar una corriente eléctrica por el filamento hasta que su temperatura es suficientemente alta y el electrodo está cargado positivamente. Los instrumentos mostrarían entonces que una corriente fluye a través del espacio vacío entre el filamento y el electrodo. A mayor carga del electrodo, mayor será la corriente.

Cualquier metal puede usarse como filamento sin cambiar el comportamiento gral. En realidad, cualquier objeto que puede ser calentado suficientemente sin fundirse puede emplearse con este objeto.

Los líquidos y los gases presentan dificultades experimentales, pero otros procedimientos demuestran que ellos también producen electricidad cuando se calientan. En verdad toda nuestra experimentación en este campo nos lleva a la conclusión que todas las sustancias tienen la capacidad de desprender electricidad cuando se calientan.

3-6 .- CORRIENTE ELECTRICA DESDE OBJETOS ILUMINADOS

Una modificación del aparato termoelectrico nos conduce a otro fenómeno. Aún cuando el filamento no esté calentado es posible conseguir que la electricidad fluya a través del espacio enrarecido, si iluminamos dicho filamento. A este se denomina efecto fotoeléctrico. Un aparato sencillo está indicado en la Fig. 3-3.



APARATO ESQUEMATICO PARA DEMOSTRAR EL EFECTO FOTOELECTRICO
Fig. 3-3

Cuando uno de los electrodos posee una carga positiva y la luz cae sobre el otro electrodo, la electricidad fluirá a través del espacio entre los electrodos. Si se apaga la luz, la corriente se detiene.

Es un fenómeno simple de demostrar experimentalmente que la cantidad de corriente es proporcional a la intensidad de la luz. (¿Cómo haría Ud. esto?) Otros experimentos muestran que los distintos metales tienen diferente capacidad para reaccionar con la luz de la manera expuesta.

Del mismo modo que lo expuesto en la termoelectricidad, los experimentos muestran que cualquier sustancia puede emitir electricidad al recibir iluminación.

3-7.- ELECTRONES

Podemos volver nuevamente a referirnos al descubrimiento del electrón hecho por Thompson. El flujo de electricidad a través

de gases, la emisión de electricidad desde objetos calentados, y la emisión de electricidad desde objetos iluminados podrían parecer que no tuvieran relación alguna, pero el descubrimiento de Thompson proporcionó la base para relacionarlos a todos. Comprobó que los rayos catódicos estarían constituidos por partículas cargadas negativamente que se mueven a alta velocidad. El nombre de electrón proviene de una sugerencia hecha por el físico irlandés G. Johnstone Stoney algunos años antes.

Se comprobó pronto que los rayos catódicos, el efecto termoelectrico, el efecto fotoeléctrico y el flujo de electricidad a través de conductores metálicos podían todos considerarse como una corriente de electrones en movimiento. Thompson demostró que los electrones no sólo tienen una carga negativa sino también una masa extremadamente pequeña.

En 1909 Robert Millikan publicó los resultados de sus experimentos, los cuales mostraron directamente que los electrones representan la cantidad mínima de carga posible y que todos los electrones tienen la misma carga. En resumen la electricidad la encontramos en forma de unidades o múltiples enteros de esta unidad.

Lo más importante para nuestra discusión ulterior es la idea, fuertemente apoyada por muchos investigadores, que los electrones están presentes en cada objeto sin importar cual sea su naturaleza. En nuestra experiencia diaria, sin embargo, la mayoría de los objetos no están cargados eléctricamente. Esto debe significar que los electrones en los objetos están acompañados por un número suficiente de cargas positivas de manera que la suma algebraica de todas las cargas positivas y negativas es cero. Tenemos que considerar la naturaleza de las cargas positivas.

3-8.- CARGAS POSITIVAS.

La identificación del electrón como una carga negativa resuelve solamente parte del problema de los fenómenos eléctricos. ¿Cuál es la naturaleza de la carga positiva? ¿Es solamente la ausencia de electrones o tiene que identificarse con alguna clase de objetos? Respuestas adecuadas a estas preguntas fueron dadas por Rutherford en 1911. El demostró que la carga positiva está presente en una partícula contenida dentro del átomo y ocupa una fracción muy pequeña del átomo total. Para discutir su experimento necesitamos algunos antecedentes del desarrollo anterior.

En 1896 Becquerel había descubierto que el elemento químico uranio desprende rayos que pueden pasar a través de la materia. Marie y Pierre Curie poco después aislaron varios otros nuevos elementos con la misma propiedad, llamada radioactividad. El mismo Rutherford contribuyó al tercer paso al demostrar que una parte de la radiación de algunos de estos elementos radioactivos era una partícula cargada positivamente que viajaba a gran velocidad. Esta se llama generalmente una partícula alfa; más tarde la identificaremos como la porción masiva central de un átomo de helio.

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEÓN
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
1911

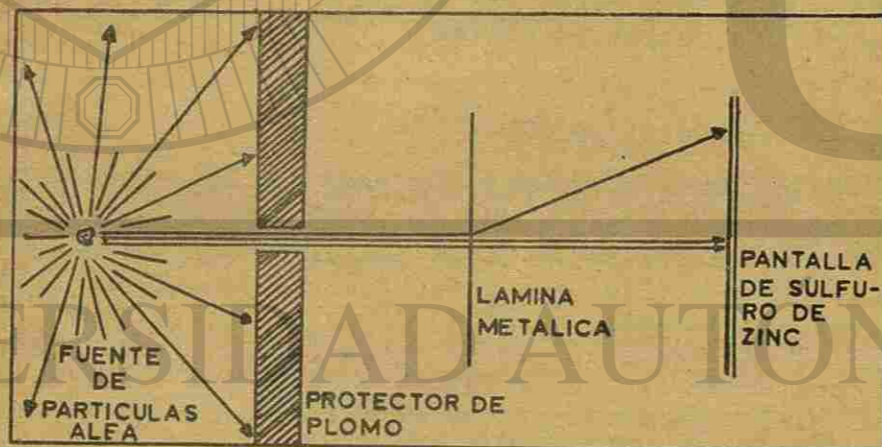
Núm. C
Núm. A
Núm. F
Proced.
Precio
Fecha
Clasific.
Catalog

Rutherford decidió usar partículas alfa como proyectiles para bombardear otras sustancias. Empleando un método algo parecido al usado en nuestro experimento descrito en la Sección 1-15, él se propuso "lanzar" partículas alfa sobre delgadas láminas de metal y "ver" a donde iban las partículas. Hablando rigurosamente, las partículas alfa no son visibles por supuesto. Sin embargo ya se sabía que una partícula alfa producía un resplandor de luz visible cuando golpeaba una pantalla cubierta de sulfuro de zinc. Rutherford utilizó este hecho para visualizar las partículas, en su experimento. Un diagrama de la disposición del aparato se da en la Fig. 3-4.

En el aparato había un pequeño pedazo del elemento polonio, fuente de las partículas alfa. Estas salían en todas direcciones. Un pequeño rayo de partículas alfa se dirige a través de un pequeño orificio en una placa gruesa de plomo. Este era lo suficientemente grueso para detener todas las partículas alfas que no pasaban a través del orificio.

En una pantalla de sulfuro de zinc colocada más allá del orificio se ve aparecer un pequeño punto iluminado en la parte donde cae el rayo de partículas alfa. Rutherford encontró que si se colocaba una delgada lámina de metal interceptando el rayo antes de la pantalla, se producía un cambio poco notorio. Las partículas alfa parecían atravesar la delgada lámina metálica. De una inspección rigurosa, sin embargo, se observó que unas pocas partículas no atravesaban directamente. Estas se desviaban en un ángulo.

Pregunta: ¿Cómo podría verse esto?



EXPERIMENTO DE RUTHERFORD DEMOSTRANDO LA DEFLEXIÓN DE LAS PARTICULAS ALFA EN UNA LÁMINA DE METAL FIGURA 3-4

Unas pocas partículas alfa se encontraron como rechazadas por la lámina como si fueran devueltas (caminando en sentido contrario). Dos de los ayudantes de Rutherford, H. Geiger y E. Marsden que realizaron algunos de los primeros experimentos escribieron: "Si la alta velocidad (alrededor de 1.8×10^{10} cm/seg.) y la masa de la partícula alfa se toman en consideración parece sorprendente que algu--

na de las partículas alfa... pueden torcer su trayectoria dentro de una capa de oro de 6×10^{-5} cm. de espesor en un ángulo de 90° y aún más". Como decía Rutherford "era un caso tan increíble como si usted disparara un proyectil de 38 centímetros en un pedazo de papel crepé y rebotara hacia Ud."

Rutherford encontró que alrededor de 10,000 partículas alfa pasaban directamente a través de la lámina por cada una que era desviada. En otras palabras, la lámina parecía ser casi completamente porosa pero no del todo, Rutherford dedujo que los resultados experimentales podrían explicarse presumiendo que la lámina estaba formada de átomos agrupados estrechamente. Cada átomo es, sin embargo, espacio vacío en su mayor parte, excepto un pequeño objeto cargado y denso en el centro. A este esquema general se llama el átomo nuclear. Puesto que se sabe que la partícula alfa está cargada positivamente, el núcleo está también cargado positivamente y permite así repelar la partícula alfa. La fig. 3-5 sugiere la relación entre la partícula alfa en movimiento y los átomos en la lámina. El punto en el centro de cada círculo representa el núcleo del átomo.

Del número relativo de partículas alfa que pasan a través de la lámina sin desviaciones puede calcularse que un átomo tiene un diámetro entre 10,000 y 100,000 veces más grande que su núcleo.

Las observaciones de los ángulos a través de los cuales unas pocas de las partículas alfa se desvían, pueden usarse para calcular la magnitud de la carga positiva en el núcleo.

El espacio vacío alrededor de cada núcleo está rodeado de electrones, sin embargo, estos son de masa y carga relativamente pequeñas de modo que no tienen un espectro fácilmente detectable sobre el movimiento de las partículas alfa a alta velocidad. Los núcleos en las láminas metálicas usadas por Rutherford siendo muchas veces la masa y la carga de las partículas alfa, eran capaces de desviar cualquier partícula alfa que se aproxima a su alrededor sin que el núcleo se moviera de su posición en lo más mínimo.

Un cuadro más detallado de la disposición de los electrones se examinará en el capítulo siguiente. Sin embargo, primero necesitamos ver como se puede determinar el número de electrones y cuánta energía se necesita para remover electrones de un átomo.

En la sec. 3-4 discutimos el hecho que los gases a baja presión pueden ser conductores de la electricidad. Varios de los detalles del proceso de conducción son de especial interés cuando tratamos de formarnos una imagen de la naturaleza eléctrica de la materia. Las deducciones implicadas se asemejan a esas de la analogía de las cajas selladas la cual fué la base del experimento 1. Veremos solamente qué sucede fuera del aparato, pero nuestra preocupación real es deducir lo que sucede al gas cuyas partes son demasiado pequeñas para permitir una observación directa.

Lo que estudiaremos en este punto es la corriente eléctrica

Núm. C
 Núm. A
 Núm. I
 Proced.
 Precio
 Fecha
 Clasific.
 Catalogo

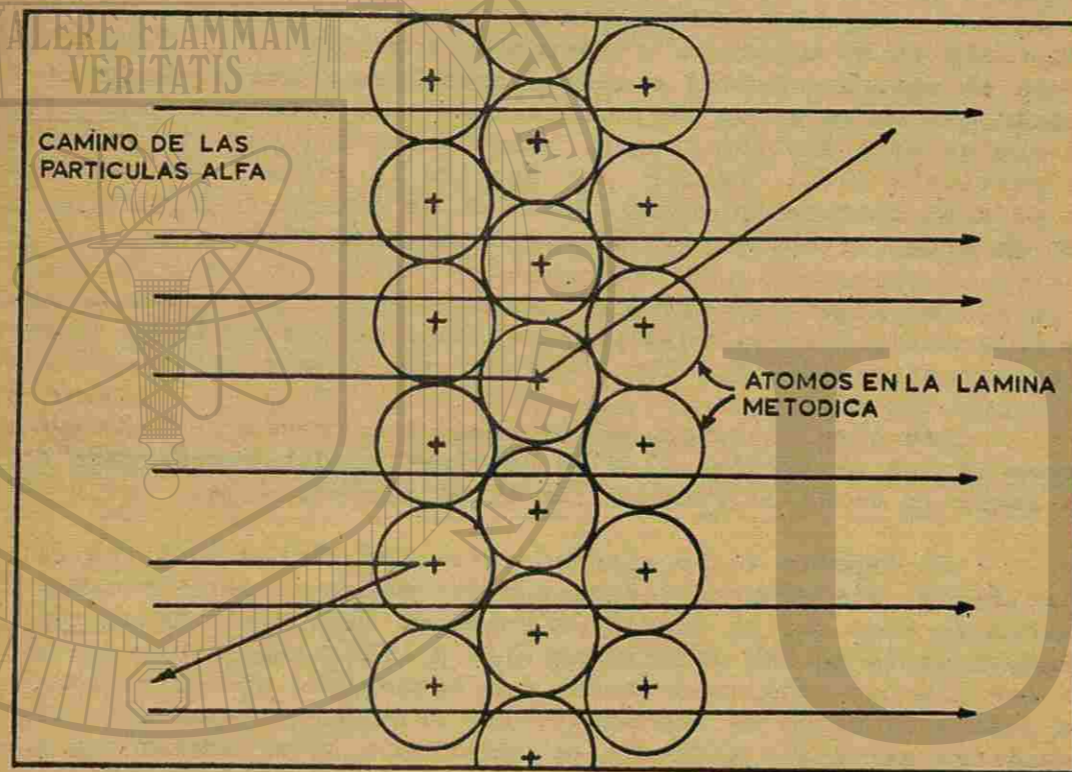


FIGURA 3 - 5
 DESVIACION DE LAS PARTICULAS ALFA DEBIDAS A LOS NUCLEOS ATOMICOS

que pasa a través de un gas como una función del voltaje aplicado, y del tipo de gas usado.

3 - 9.- ENERGIA DE IONIZACION

Hemos visto que un gas puede convertirse en conductor de electricidad al aplicarle un voltaje eléctrico. En este proceso de conducción los electrones son removidos de los átomos del gas. Los átomos que han cedido uno o más electrones, se dice que están ionizados. Lo que nos proponemos examinar ahora, es la energía aplicada al producir esta ionización o en otras palabras la energía de ionización. La fig. 3-6 es un dibujo esquemático del aparato. Consiste en un tubo de vidrio que encierra un gas a baja presión. Dentro del

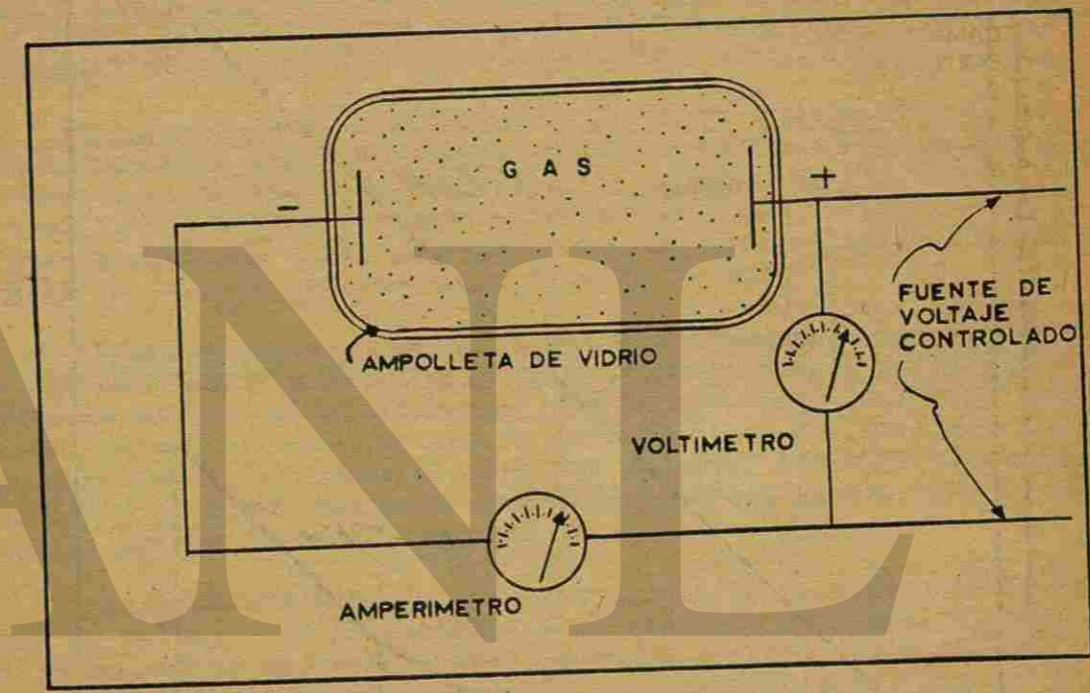
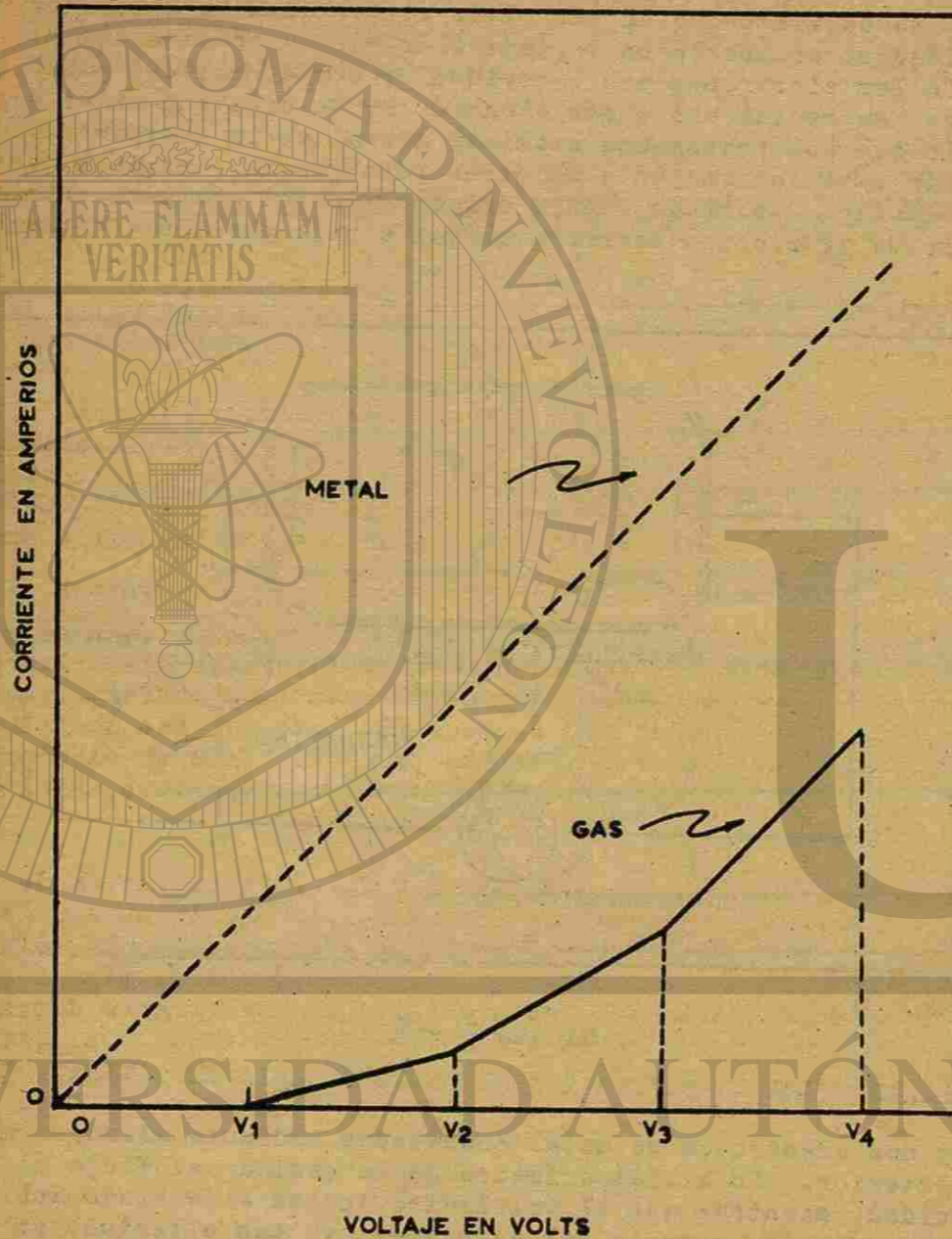


FIGURA 3 - 6
 APARATO PARA LA DETERMINACION DE LA ENERGIA DE IONIZACION

tubo hay dos electrodos de metal conectados mediante alambres al equipo exterior. Un miliamperímetro da la medida del flujo de la electricidad, mientras que el voltímetro indica el voltaje aplicado al gas en cualquier momento del experimento. Las baterías, o algún otro generador de electricidad, pueden ser fuentes adecuadas de voltaje. Por supuesto, debe ser posible variar el voltaje desde cero hasta varios cientos de volts.

Un experimento típico podría dar medidas tales como las representadas en la Fig. 3-7. En esta figura se ha representado gráficamente la corriente en ampere y el voltaje correspondiente. La línea de trazos en el gráfico indica los datos obtenidos cuando se sus-

Núm. C
 Núm. A
 Núm. I
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog



VOLTAJE EN VOLTS

FIGURA 3-7

RELACION DE VOLTAJE A LA CORRIENTE EN UN GAS

tituye al tubo lleno de gas por un delgado alambre metálico.

Antes de examinar lo que los datos implican, observemos algunos de los rasgos característicos de estos. Por el metal fluye la corriente, aún cuando el voltaje sea bajo; en cambio por el gas no pasa ningún flujo detectable a voltaje bajo. Si se aumenta el voltaje paulatinamente se lleva a un valor de éste en que la corriente comienza a fluir. El valor del voltaje es diferente para cada gas, y se conoce como voltaje umbral, y es una medida de la energía de ionización. Cuando se sigue aumentando el voltaje más allá del umbral, la corriente aumenta dentro de un intervalo en forma lineal tal como en el caso del metal. Salvo que en el metal este aumento regular es interrumpido en varios puntos. En cada uno de estos, el aumento continuado de voltaje lleva a un mayor aumento en la corriente. ¿Cómo pueden correlacionarse en forma consistente todas estas relaciones parciales?

Presumiblemente debe ocurrir algún proceso previo al voltaje umbral, que hace posible el paso de la corriente y efectivamente ocurre cuando se aplica la presión eléctrica suficiente o voltaje. Esto es semejante a intentar separar dos objetos unidos por una cuerda. La fuerza aplicada a los objetos no logará separarlos hasta que no alcance la tensión crítica de ruptura de la cuerda.

Debemos suponer que en el gas los átomos no tienen carga o sea son neutros, y por lo tanto no pasa la corriente eléctrica a través de ellos. Al aplicar una presión eléctrica (voltaje) suficiente, se expulsa un electrón dejando al átomo del gas positivo (ion positivo). Entonces el electrón se mueve hacia el electrodo positivo y el átomo ionizado va hacia el electrodo negativo, y el instrumento medidor indicará paso de la corriente.

Podemos así inferir que cada cambio en la dirección de la línea en la Fig. 3-7 corresponde a un electrón adicional expulsado del átomo. Esto se puede convertir en un procedimiento no sólo para determinar la energía de ionización sino también sirve para contar electrones. En la tabla 3-1 hay una lista de los valores obtenidos de este modo para los primeros once elementos químicos. Si leemos de derecha a izquierda, cada columna da los valores de la energía para cada electrón removido en forma sucesiva, partiendo desde el primero.

En cada línea horizontal, leer las cifras de derecha a izquierda. Por ejemplo 5 electrón volts de energía se requieren para remover el electrón más externo de un átomo de sodio (Na) 47 ev se requieren para remover el siguiente electrón, etc.

3 - 10.- ¿QUE ES UN ATOMO?

Con estas variadas informaciones experimentales parciales a nuestra disposición, ¿Podremos ahora formarnos una idea exacta del átomo? Una sugerencia importante ya ha sido discutida como resultado del trabajo experimental y de las ideas producidas por Ernest Rutherford y sus continuadores. Con estas sugerencias del átomo nu---

clear, estamos bien encaminados hacia un modelo atómico útil para el químico que desea comprender reacciones químicas.

La imagen que nos resulta del átomo es como una esfera con una carga positiva, o núcleo al centro. Alrededor del núcleo, determinando el volumen del átomo hay una cantidad de electrones. Algunos de estos electrones son removidos más fácilmente que otros. Nos sentimos naturalmente inclinados a pensar que algunos electrones están más cerca que otros del exterior del átomo.

En el capítulo siguiente consideraremos como se ensamblan entre sí las partes de un átomo.

Tabla 3 - 1

POTENCIAL DE IONIZACION DE ELEMENTOS DE HIDROGENO A SODIO
(Electrón volts)

Elemento	Electrones (De los más internos a los más externos)										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
H	14										
H _e	54	25									
Li	122	76	5								
Be	218	154	18	9							
B	340	259	38	25	8						
C	490	392	64	48	24	11					
N	667	552	98	77	47	30	15				
O	871	739	138	144	77	55	35	14			
F	1098	953	185	157	114	87	63	35	17		
Ne	1356				138	126	97	64	41	22	
Na				264	208	172	139	99	72	47	5

ESTRUCTURAS A PARTIR DE ELECTRONES Y PROTONES.

Nuestra búsqueda de algunas propiedades comunes a todas las sustancias ha conducido a los electrones y protones. La evidencia experimental, como se considera en el capítulo III indica que cada sustancia tiene su propio número característico de protones y electrones. Desafortunadamente no existen relaciones sencillas entre el número de protones y electrones y las propiedades observadas. Algo más debe incluirse en nuestro pensamiento si vamos a tener un éxito incluso modesto en el intento de relacionar las diversas propiedades que poseen los diversos materiales.

Al considerar las diferencias entre diamantes y grafitos, llegamos en la sección 2-1 a la conclusión de que estas dos sustancias deben diferir en estructura, puesto que no difieren en composición. En este capítulo nos proponemos investigar los tipos de estructura que se producirán al unirse protones y electrones. Empezaremos por asumir que el modelo atómico nuclear propuesto por Rutherford es el mejor punto de partida. El químico se ve principalmente enfrentado con la disposición de electrones alrededor del núcleo de este tipo de átomo.

La disposición electrónica nos será extremadamente útil para relacionar las propiedades de las sustancias. No obstante, no darán una respuesta completa al problema. Un segundo hecho significativo al determinar las propiedades de las sustancias es aquél que llamamos proceso destructor. Este proceso está controlado en gran parte por la temperatura. Será discutido en el capítulo V. Esta discusión llevará a la conclusión que una sustancia particular posee un conjunto de propiedades que son en gran parte el resultado de su estructura por un lado y su tendencia a separarse por el otro. En otras palabras, las sustancias tienen características de organización y desorganización en sí, y las propiedades particulares observadas están determinadas en gran medida por el equilibrio de estas características.

Una tercer característica se refiere a las masas de las sustancias. Esto también se tratará en el capítulo V. La masa de una sustancia está determinada por las masas de los diversos núcleos. Se considerarán métodos para determinar estas masas.

¿Cómo podremos usar la primera característica - la presencia de electrones y protones para construir esquemas de átomos? Nuestra respuesta dependerá en gran parte de lo que queremos decir con "Construyendo un esquema".

Núm. C
Núm. A
Núm. L
Proced
Precio
Fecha
Clasific
Catalog

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

clear, estamos bien encaminados hacia un modelo atómico útil para el químico que desea comprender reacciones químicas.

La imagen que nos resulta del átomo es como una esfera con una carga positiva, o núcleo al centro. Alrededor del núcleo, determinando el volumen del átomo hay una cantidad de electrones. Algunos de estos electrones son removidos más fácilmente que otros. Nos sentimos naturalmente inclinados a pensar que algunos electrones están más cerca que otros del exterior del átomo.

En el capítulo siguiente consideraremos como se ensamblan entre sí las partes de un átomo.

Tabla 3 - 1

POTENCIAL DE IONIZACION DE ELEMENTOS DE HIDROGENO A SODIO
(Electrón volts)

Elemento	Electrones (De los más internos a los más externos)										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
H	14										
H _e	54	25									
Li	122	76	5								
Be	218	154	18	9							
B	340	259	38	25	8						
C	490	392	64	48	24	11					
N	667	552	98	77	47	30	15				
O	871	739	138	144	77	55	35	14			
F	1098	953	185	157	114	87	63	35	17		
Ne	1356				138	126	97	64	41	22	
Na				264	208	172	139	99	72	47	5

ESTRUCTURAS A PARTIR DE ELECTRONES Y PROTONES.

Nuestra búsqueda de algunas propiedades comunes a todas las sustancias ha conducido a los electrones y protones. La evidencia experimental, como se considera en el capítulo III indica que cada sustancia tiene su propio número característico de protones y electrones. Desafortunadamente no existen relaciones sencillas entre el número de protones y electrones y las propiedades observadas. Algo más debe incluirse en nuestro pensamiento si vamos a tener un éxito incluso modesto en el intento de relacionar las diversas propiedades que poseen los diversos materiales.

Al considerar las diferencias entre diamantes y grafitos, llegamos en la sección 2-1 a la conclusión de que estas dos sustancias deben diferir en estructura, puesto que no difieren en composición. En este capítulo nos proponemos investigar los tipos de estructura que se producirán al unirse protones y electrones. Empezaremos por asumir que el modelo atómico nuclear propuesto por Rutherford es el mejor punto de partida. El químico se ve principalmente enfrentado con la disposición de electrones alrededor del núcleo de este tipo de átomo.

La disposición electrónica nos será extremadamente útil para relacionar las propiedades de las sustancias. No obstante, no darán una respuesta completa al problema. Un segundo hecho significativo al determinar las propiedades de las sustancias es aquél que llamamos proceso destructor. Este proceso está controlado en gran parte por la temperatura. Será discutido en el capítulo V. Esta discusión llevará a la conclusión que una sustancia particular posee un conjunto de propiedades que son en gran parte el resultado de su estructura por un lado y su tendencia a separarse por el otro. En otras palabras, las sustancias tienen características de organización y desorganización en sí, y las propiedades particulares observadas están determinadas en gran medida por el equilibrio de estas características.

Una tercer característica se refiere a las masas de las sustancias. Esto también se tratará en el capítulo V. La masa de una sustancia está determinada por las masas de los diversos núcleos. Se considerarán métodos para determinar estas masas.

¿Cómo podremos usar la primera característica - la presencia de electrones y protones para construir esquemas de átomos? Nuestra respuesta dependerá en gran parte de lo que queremos decir con "Construyendo un esquema".

Núm. C
Núm. A
Núm. L
Proced
Precio
Fecha
Clasific
Catalog

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

En lo que queda de este capítulo nos veremos ante un tipo especial de construcción, la estrategia científica de la construcción de modelos. Este es un proceso en el que un científico construye un cuadro en su mente que proporciona una manera de pensar acerca de sus experimentos. Algunas veces este cuadro mental puede convertirse en un modelo físico, un objeto real. Más a menudo, el cuadro mental permanece como tal, mental.

Tales modelos se usan para simplificar y facilitar nuestro pensamiento. Si son útiles, conducen a conclusiones que corresponden a lo que encontramos realmente en el laboratorio. No sin frecuencia los científicos crean un modelo mental que para muchos casos es útil, pero que finalmente resulta ser erróneo y así son descartados. Por ejemplo, los astrónomos por miles de años pudieron utilizar un modelo en que la tierra era el centro del universo. Muchos problemas pudieron resolverse con un uso inteligente de este modelo, pero finalmente tuvo que descartarse con la expansión de los conocimientos reales de los cielos. Más comunmente un modelo mental es en parte útil y en parte erróneo. Cuando un modelo es erróneo se trata, entonces, de modificarlo. Siempre recordamos, no obstante que el modelo es nada más que un artificio útil; no debe confundirse con la realidad que refleja.

Siempre que construimos modelos mentales empezamos con un conjunto de suposiciones. En nuestro estudio de Geometría los hemos llamado postulados. Aunque algunas de nuestras suposiciones puedan parecer como algo más que un trabajo de conjeturas, suposiciones útiles son aquellas que están, en un sentido impuestas a nosotros por la naturaleza de nuestra experiencia. Al comienzo, son a menudo algo más que conjeturas inteligentes - lo que llamamos hipótesis. El científico pregunta, "¿Qué sucederá si suponemos que tal, y tal es verdadero?". Algunas de estas hipótesis se demuestran inmediata y dramáticamente fructíferas, y algunas se convierten en principios indispensables que sostienen toda investigación posterior.

④ - 2.- PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI

Un ejemplo mayor de suposición que será indispensable para la construcción de nuestros modelos es el "Principio de Exclusión de Pauli". Por muchos años resultó difícil a los químicos construir modelos de átomos que diesen alguna clave de por qué diferentes sustancias tienen diferentes propiedades físicas y químicas. Aunque habían desarrollado una variedad de relaciones y tendencias entre las diferentes propiedades de los elementos químicos, no podían relacionar fácilmente estas propiedades a las propiedades de las partículas fundamentales. Finalmente en 1925 Wolfgang Pauli desarrolló la idea, ahora tratada como principio válido, que con suficiente fuerza atractiva presente, dos, pero nada más que dos electrones pueden ocupar la misma región en el espacio. Utilizando esta suposición, los químicos encontraron que las relaciones entre ideas de estructura y propiedades observadas se aclaraban. No podemos discutir aquí las muchas formas de comprobación a la que se ha sometido esta suposición.

Pero una de las más importantes pruebas es la repetición del uso con éxito que de él haremos a medida que avancemos. Encontraremos en él la más efectiva ayuda para nuestro pensamiento; y conduce a resultados que son valiosos para nuestras investigaciones posteriores.

Empezando con suposiciones tales como las de Pauli el razonamiento nos conduce a ciertas conclusiones; en Química tales conclusiones corresponden a las propiedades observadas o conducta de algunas sustancias. De esta manera, un modelo mental útil del hidrógeno nos conduce a lo largo de una línea de pensamiento por la que podremos calcular el punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad, la reactividad química y todas las otras propiedades del hidrógeno. Ninguno de los modelos mentales bosquejados hará esto en detalle, pero los mejores serán de extrema utilidad.

Nuestro modelo mental se va a construir tanto a partir de electrones como de protones. En el capítulo V, nos será necesario para la introducción de los neutrones.

4 - 3.- SUPOSICIONES ACERCA DE LOS ELECTRONES EN LOS ATOMOS

En la construcción de nuestro modelo, trabajaremos de acuerdo con las siguientes suposiciones acerca de las propiedades de los electrones:

- a. Los electrones en un átomo pueden representarse como nubes eléctricas cargadas negativamente.
- b. Las nubes de electrones se repelen una con otra con una fuerza descrita por la ley de Coulomb.
- c. Una nube cargada de electrones tiende a expandirse en tamaño.
- d. Los electrones son atraídos por los protones con una fuerza descrita por la Ley de Coulomb.
- e. Con suficiente fuerza atractiva presente, dos, pero no más de dos, electrones pueden ocupar la misma región en el espacio (principio de Exclusión de Pauli).

4 - 4.- SUPOSICIONES ACERCA DE LOS PROTONES EN LOS ATOMOS

Nuestras suposiciones respecto de las propiedades de los protones serán las siguientes:

- a. Los protones son cargas eléctricas, para nuestros propósitos inmediatos se considerarán sin dimensión - esto es, se les puede considerar como un punto.
- b. Los protones se repelen unos con otros descrita por la

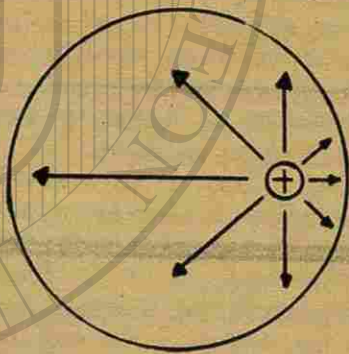
Ley de Coulomb.

c. Los protones atraen a los electrones (ver sección 4 - 3 - d).

4 - 5.- UN MODELO PARA EL HIDROGENO

El hidrógeno es el más simple de todos los elementos. Por técnicas experimentales - algunas de las cuales han sido descritas - en el capítulo tercero - se ha determinado que cada átomo de hidrógeno está hecho de un protón y un electrón. ¿Qué clase de modelo podemos construir de estas dos partículas utilizando las suposiciones de las secciones 4 - 3 y 4 - 4?

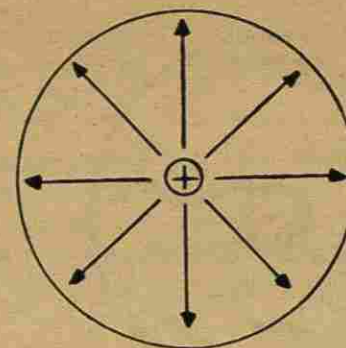
Si nos imaginamos un sólo electrón y un sólo protón cercano del otro, una fuerza atractiva se hallará presente y ocasionará que los dos se junten. Aún cuando el protón penetra dentro de la nube cargada del electrón, persistirá una fuerza atractiva, si bien ahora opera en todas direcciones alrededor del protón. Mientras estas fuerzas estén en desequilibrio el protón continuará moviéndose.



En algún punto dentro de la nube cargada, las fuerzas en varias direcciones serán las precisas para equilibrarse unas con otras. En un espacio tridimensional como este, el protón puede finalmente permanecer estacionariamente dentro de la nube electrónica, debido a la atracción eléctrica de direcciones opuestas. Supongamos, para simplificar, que la nube electrónica tiene una forma esférica.

4 - 6.- EL NUCLEO DEL ATOMO

Nuestra suposición nos ha conducido a un modelo del átomo de hidrógeno en que un protón está en el centro y rodeado por un electrón. La fig. 4-1 es una fotografía de un intento de reproducción del modelo mental en plástico. En la fig. la esfera plástica-despejada representa la nube cargada mientras que el punto negro en el centro representa el núcleo. Semejante modelo representa --



sólo las relaciones geométricas pero a pesar de ellos es muy útil para ayudar a nuestra mente a entender el carácter tridimensional del modelo. Este y modelos similares serán particularmente útiles en sistemas más complejos.

Este modelo está de acuerdo con el cuadro que Rutherford desarrolló para los átomos metálicos de las hojas que bombardeó con partículas alfa.

El átomo de hidrógeno es sencillo, conteniendo sólo un protón y un electrón. Los átomos de metales son complejos, conteniendo muchos electrones y protones. Parece que, del simple al complejo, todos los átomos están contruidos de la misma manera con los protones en el centro rodeados de electrones. La parte central de protones se llama el núcleo del átomo. Puede notarse alguna similitud entre este uso del término núcleo y su uso en la descripción de una célula biológica.

Este cuadro general es útil como modelo para todos los átomos. Suponemos que otros átomos tienen cada uno un sólo núcleo, pero con más de un protón en cada núcleo. El núcleo de un átomo neutro está siempre rodeado por electrones. A causa del principio de exclusión de Pauli (suposición en la sec. 4-3), no se esperará siempre que los electrones formen una sola nube esférica. Discutiremos otros arreglos brevemente.

4 - 7.- ENERGIA DE IONIZACION PARA EL HIDROGENO

¿Pueden algunos de los datos obtenidos de experimentos con hidrógeno explicarse inmediatamente con el modelo que se ha desarrollado?

Se obtiene un tipo útil de información determinando el monto de la energía requerida para sacar un electrón del átomo. Cuando un electrón es removido de un átomo, el átomo queda cargado.

Núm. C
 Núm. A
 Núm. F
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog

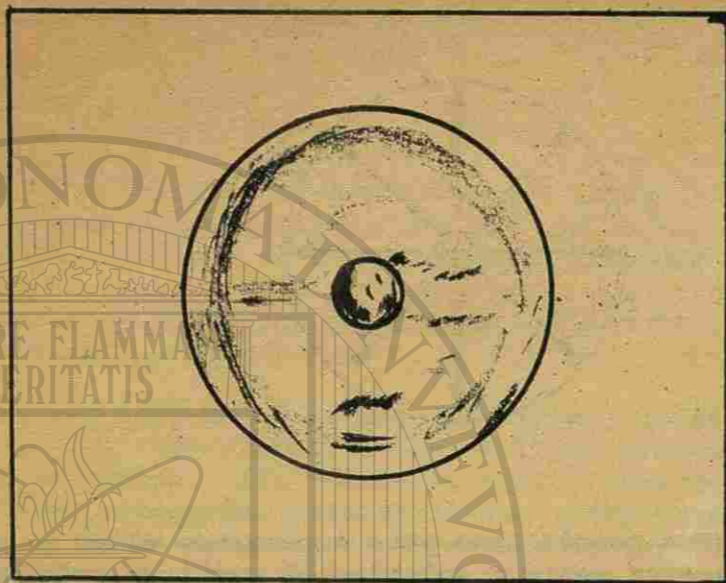


FIGURA 4-1
 MODELO DEL HIDROGENO ATOMICO

Como dijimos en el capítulo III un átomo cargado se llama ión, el proceso de remover un electrón se llama ionización, y el monto de trabajo requerido para llevarlos a cabo se llama energía de ionización. El proceso experimental para llevar a cabo esto se estudió en la sec. 3-1. Para el hidrógeno, el valor experimental obtenidos de 313 Kcal per gramo.

Una buena prueba para nuestro modelo será si mantiene resultados próximos a aquellos obtenidos por experimentación. ¿Cuál es la energía de ionización para el hidrógeno calculada a partir del modelo?

Esta puede obtenerse usando la siguiente ecuación:

$$E = \frac{K_1}{r^2} - \frac{K_2}{r} \quad (\text{Ecuación 4-1})$$

El primer término,

$$\frac{K_1}{r^2}$$

Representa la energía asociada con la tendencia a expandirse de la nube electrónica cargada (suposición, sec. 4-3 c).

El segundo término, $\frac{K_2}{r}$

representa la energía asociada con la tendencia a contraerse debido a la fuerza coulombiana entre cargas desiguales de la nube cargada (suposición, sec. 4-3 d).

Los valores numéricos de las constantes K_1 y K_2 del átomo que se considere y de las unidades en la cual se desea expresar la energía. Si E se desea en Kilocalorías por gramo de hidrógeno y r es el radio de la nube electrónica cargada expresado en unidades Angstrom ($1 \text{ A} = 10^{-8} \text{ cm.}$), $K_1 = 198$ y $K_2 = 490$. La ec. 4-1 toma la forma:

$$E = \frac{198}{r^2} - \frac{490}{r}$$

En la fig. 4-2, se muestran resultados calculados para diferentes radios. En la figura, la energía negativa significa que realizó trabajo (es decir, que debió suministrarse energía) para separar el protón del electrón, mientras que las energías positivas significan que ese trabajo podría aprovecharse de la separación del electrón y protón. El sistema protón - electrón (el átomo de hidrógeno) es el más difícil de cambiar, en el cual hay que efectuar mayor trabajo para producir la separación del protón y electrón. La idea más importante que se obtiene de la curva es que se alcanza un mínimo a más o menos -300 kilocalorías. Esto representa un máximo para la cantidad de trabajo necesario para separar el protón del electrón (o una máxima cantidad de energía liberada por la recombinación). Esta posición mínima en la curva representa entonces la más estable del sistema que contiene un electrón y un protón.

Vemos, entonces, que el modelo sólo ha producido valores casi idénticos con los obtenidos en forma experimental - 300 Kcal/g. comparado con -313 Kcal/g. El modelo, entonces ha pasado una prueba.

El valor del radio de un átomo de hidrógeno no es bien conocido pero parece ser cercano a un Angstrom. Por lo tanto el valor calculado de 0.8 A para es razonable para el radio de un átomo de hidrógeno.

Hay otras preguntas que pueden plantearse acerca de la utilidad de nuestro modelo. Por ejemplo, como se describe el comportamiento de un gran número de átomos de hidrógenos reunidos.

4-8.- MOLECULAS DE HIDROGENO

Imaginemos dos átomos de hidrógeno cerca, pero no tocándose entre ellos.

Núm. C
 Núm. A
 Núm. I
 Proced.
 Precio
 Fecha
 Clasific.
 Catalog

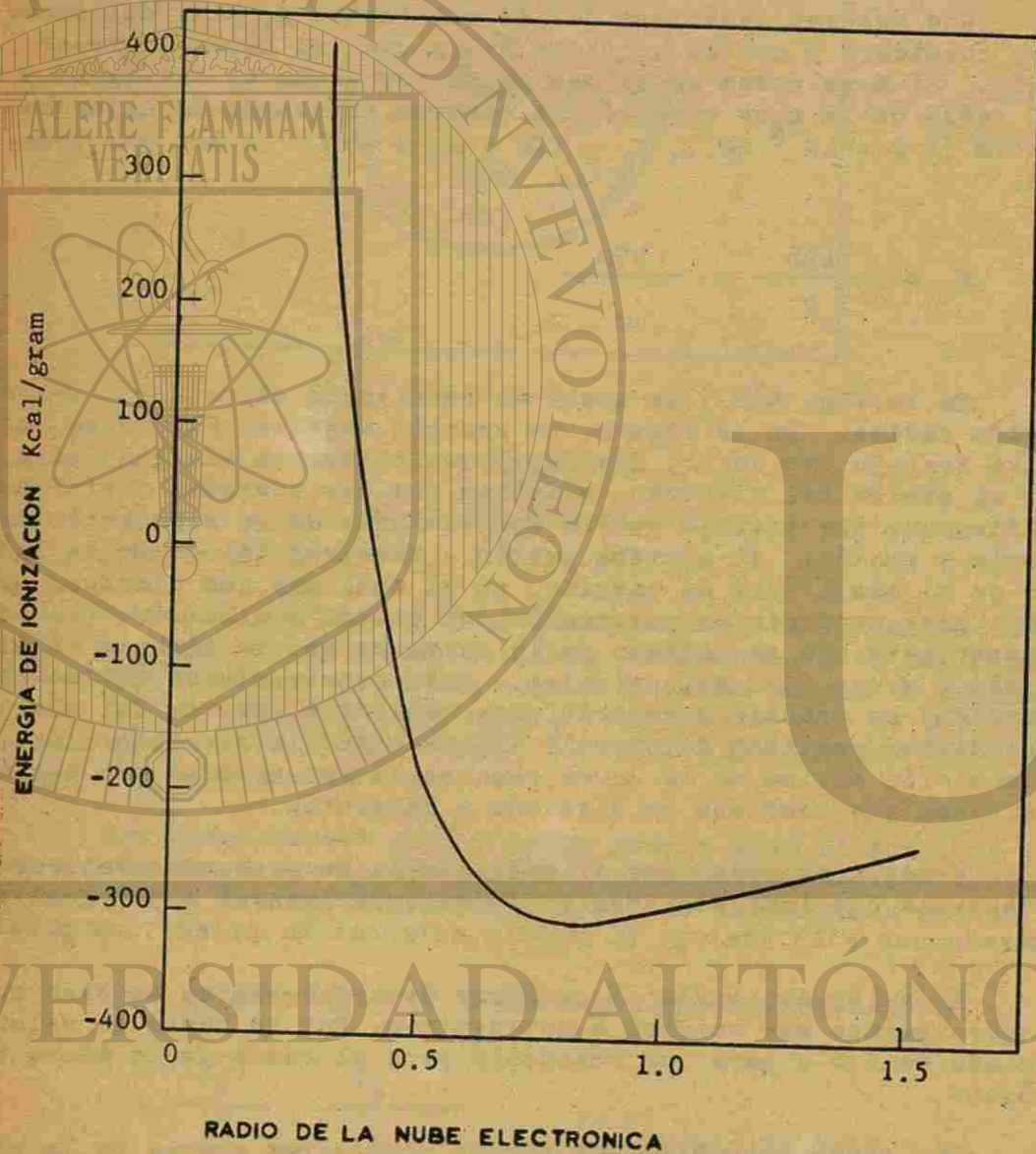
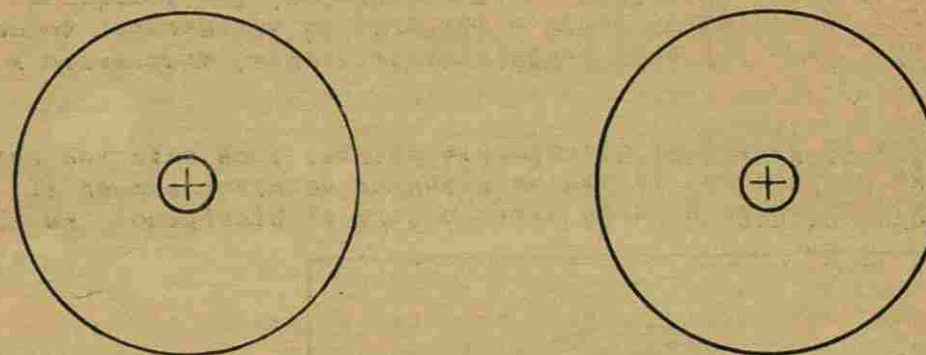
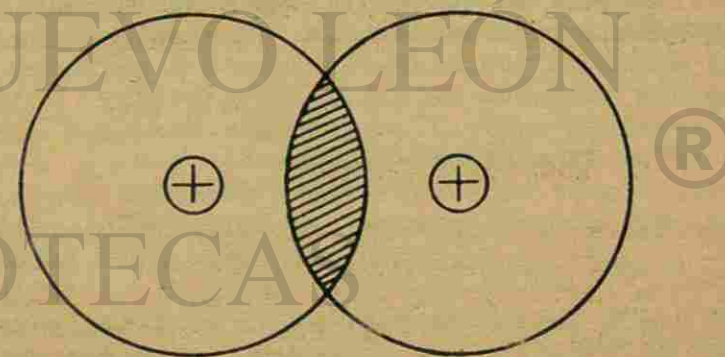


figura 4 - 2
 ENERGIA DE IONIZACION, CALCULADA PARA EL HIDROGENO

Los dos electrones se repelen entre ellos, como igualmente se repelen entre ellos los protones. Cada protón atrae no sólo al electrón cercano, sino también al electrón del otro átomo. Cuando se han combinado las diferentes atracciones y repulsiones, su suma es cero. Esto significa que la separación de los átomos no es alterada por ellos. Si la distancia entre los átomos varía la fuerza neta aún es cero - con una excepción, sumamente importante.



Supongamos que los dos átomos se comprimen uno contra otro de modo que las nubes de electrones se traslapan ligeramente. El área sombreada representa este traslape. Ahora, como antes, los protones se repelen y cada protón atrae electrones. Nótese que la repulsión entre los electrones de todas maneras está alterada. Las partes de las nubes de electrones, en la cual no hay traslape, se repelen unas a otras como antes, de modo que empujan a los átomos apartándolos. Estas partes en las cuales hay traslape pueden repelerse en direcciones opuestas así como los átomos se juntan entre ellos. Como una consecuencia, las fuerzas de repulsión neta entre-



los electrones deben ser menores que antes que ocurriera el traslape. Así, los dos átomos se moverán juntos hasta que los electrones completamente traslapados y los protones toman posiciones consistentes con sus mutuas repulsiones. La fig. 4-3 ilustra el resultado, consistiendo de dos átomos que se mantienen juntos por fuerzas electrostáticas.

Un tercer átomo de hidrógeno no puede combinarse ahora con los dos primeros. Esto está vedado a nuestro modelo por el Principio de Exclusión de Pauli. Podemos anticipar entonces, que cualquier número de átomos de hidrógeno tarde o temprano se encontrarán todos juntos en pares. Cada par será esencialmente inerte, en relación a los otros.

Cada par de átomos de hidrógenos estable y es referida como una molécula de hidrógeno. El uso de símbolos desarrollado en el capítulo II deja entonces H_2 como símbolo para el hidrógeno. En el

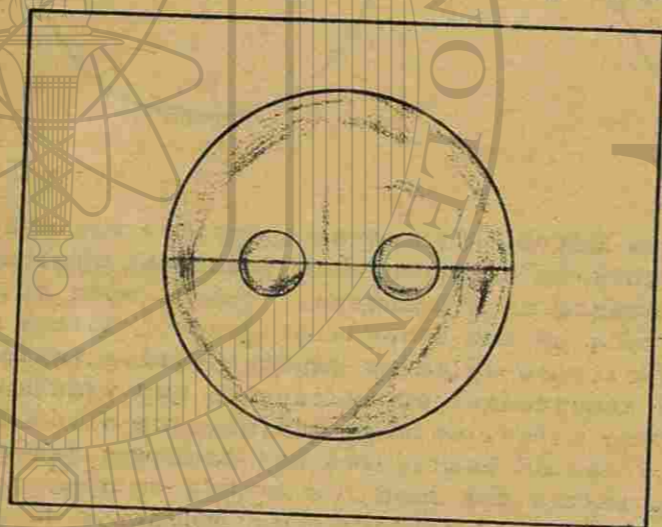


Figura 4-3
MOLECULA DE HIDROGENO

capítulo V, veremos la evidencia experimental que, de acuerdo con nuestras predicciones, la molécula de hidrógeno es en efecto diatómica.

4 - 9.- ENLACES COVALENTES

La unión de dos átomos por atracción eléctrica producido a través del traslape de dos nubes de electrones debe ocurrir en otros elementos. Esta atracción produce una unión bastante poderosa entre los átomos. Los químicos se refieren a esta unión como "el enlace covalente". Es un enlace en el cuál dos átomos cooperan mutuamente para producir una fuerza atractiva. Es mencionado algunas veces como el enlace por el cual dos átomos se unen por medio de un par de electrones compartidos. Algunas de estas características especiales serán exploradas más adelante en este capítulo y en el Capítulo VI.

Primero, consideremos algunos modelos para unos pocos átomos.

4-10.- ATOMOS DE HELIO

El helio es un elemento gaseoso que se encuentra en el sol en grandes cantidades, en ciertos aceites brota en cantidades moderadas y en pequeñas cantidades en minerales de uranio y torio. Cuando se describieron los procesos de ionización en la sec. 4-7 se aplicaron al helio (se pueden remover dos electrones de cada átomo) dejando sólo un núcleo con dos cargas positivas. Podemos construir un modelo imaginando que colocamos dos nubes electrónicas en la vecindad de un núcleo atómico de carga + 2. Estas entidades estarían obrando armoniosamente hasta que los electrones se fusionen dentro de una sola nube y alrededor del núcleo. El resultado puede imaginarse como una estructura esférica con un núcleo en el centro de la esfera.

Los átomos de helio no pueden traslaparse como los átomos de hidrógeno para formar moléculas diatómicas, ya que cada núcleo está rodeado por dos electrones ocupando la misma región del espacio. El átomo de helio sólo, puede entonces ser llamado una molécula de helio.

4 - 11.- BARRERAS DE ENERGIA

Si miramos nuevamente lo que se ha dicho de los átomos de helio y moléculas de hidrógeno, veremos que la diferencia entre los dos está en que los dos protones están juntos en el núcleo de helio; en cambio en la molécula de hidrógeno se encuentran separados. ¿Por qué no se unen los dos protones en una molécula de hidrógeno? Y por lo contrario, ¿Por qué los dos protones en un núcleo de helio sólo, no se separan?

La respuesta a esta pregunta se encuentra parcialmente con testada considerando las fuerzas electrostáticas. Cuando los dos protones se acercan unos a otros en una molécula de hidrógeno, las fuerzas repulsivas aumentan, y a una distancia muy corta la fuerza repulsiva es muy grande. Esto significa que es menester una gran cantidad de energía para mantener comprimidos los dos protones en una molécula de hidrógeno, muchas veces es más grande que la cantidad utilizable en reacciones químicas ordinarias. En efecto, la energía requerida es exactamente un millón de veces más grande que la energía de una reacción química.

Si esta gran cantidad de energía puede ser suministrada los protones quedarán muy comprimidos, entonces la fuerza de repulsión se hace muy pequeña. La razón porqué decrece esta fuerza no está enteramente claro, hasta ahora, ya que la Ley de Coulomb no lo predice. Probablemente las características de la separación de los protones dentro del núcleo debe obedecer a alguna nueva ley la cual

Núm. C
Núm. A
Núm. 1
Proced
Precio
Fecha
Clasifi
Catalog

entra a operar. Es como si los protones al juntarse tuviesen que remontar una alta colina que requiriese para ello una gran cantidad de trabajo, pero que una vez en la cumbre los protones encontrarán que la colina desciende abruptamente y descienden a un profundo valle del cual sólo podrán ser desalojados con gran dificultad.

Para acercar dos protones se requiere una gran cantidad de energía hasta alcanzar la distancia característica del núcleo; para separar dos protones dentro del núcleo también se requiere una gran energía. Este tipo de energía recibe el nombre de barrera de energía.

Tales cantidades de energía como para vencer estas barreras se encuentran disponibles por ejemplo en el sol, donde según se cree los núcleos de los átomos de hidrógeno se fusionan para producir núcleos de helio. Estos procesos energéticos se llaman procesos nucleares, los que no veremos en detalle. La mayoría de los químicos trabajan con sistemas en los cuales los núcleos están ya formados y no se alteran como resultado de cambios químicos operados en el sistema.

4 - 12.- PUNTOS DE EBULLICION

Es interesante anotar que los puntos de ebullición del hidrógeno y del helio son -252.7°C y -268.9°C respectivamente. Estos son los puntos de ebullición más bajos conocidos. Nuestro modelo está de acuerdo con esto, aunque tendremos que desarrollar algunas ideas adicionales en el capítulo V para ver que éste es lógico. En parte, los bajos puntos de ebullición están relacionados con la naturaleza esférica de estas dos moléculas.

4-13.- NEON

Estas observaciones acerca de los puntos de ebullición sugiere que debemos mirar otras sustancias las cuales hierven a bajas temperaturas. La sustancia siguiente que aumenta el punto de ebullición es el neón, elemento que hierve a -245.9°C . ¿Qué modelo representa este comportamiento?

Experimentos de ionización y otros estudios revelan que el neón tiene diez electrones por átomo y un núcleo contiene diez protones. Supongamos que debemos construir un modelo de átomo de neón suministrando electrones alrededor del núcleo. El núcleo atómico con una carga de $+10$, tiene por supuesto una fuerte atracción para los electrones. Si imaginamos que las dos primeras nubes de carga se liberan cerca del núcleo de neón es obvio que estas las atraerá más fuertemente alrededor de él. Esto es muy similar a lo que sucedía con el modelo de helio excepto que la carga central es cinco veces mayor. La nube de carga en este caso de dos los dos electrones será mucho menor y más próxima al núcleo.

El aspecto más interesante de este nuevo modelo radica en -

lo que nos permite predecir para los próximos ocho electrones.

A pesar de estar poderosamente atraídos por la nueva carga (alta carga nuclear) estos electrones sin embargo, no pueden confundirse con los anteriores en una sola nube de carga, (¿Porqué no?); A medida que los ocho electrones son atraídos hacia el núcleo pueden confundirse de a pares. Esto por lo tanto crea cuatro pares de electrones por fuera del primer par. Cada uno de estos cuatro pares, se aglomerará lo más próximo que pueda al núcleo y al mismo tiempo evitará el mínimo contacto entre esos pares. (¿Porqué?). Si cada par se toma como correspondiente a una esfera ¿qué tipo de figura geométrica será formada en estas condiciones?

Cuatro esferas alrededor de una pequeña esfera central pueden tocarse mutuamente en un sólo punto y al mismo tiempo mantenerse equidistante del centro de la agrupación completa, según se ilustra en la fig. 4-4. Esta forma geométrica se denomina un tetraedro. Si se unen los centros de estas cuatro esferas externas la forma tetraédrica quedará en evidencia.

Cuatro esferas pueden arreglarse en tal forma que las líneas que unen sus centros forman un cuadrado. ¿Cómo difieren las distancias relativas de los centros en este nuevo modelo del modelo tetraédrico anterior? Esta y otras figuras relacionadas serán desarrolladas en el trabajo de laboratorio.

El arreglo tetraédrico de estas esferas aunque no produce una forma esférica estricta se le aproxima mucho a ella según se ve en la fig. 4-5. Si la forma tetraédrica fuera comprimida algo se aproximaría a un átomo realmente esférico. En forma aproximada podemos decir que el átomo de neón tiene una estructura prácticamente esférica. El punto de ebullición del neón es muy bajo al igual que los correspondientes al hidrógeno y al helio, átomos para los cuales habíamos deducido la forma esférica. Queda aún por discutir el porqué de estas relaciones entre lo que se predice basado en los modelos geométricos y las propiedades.

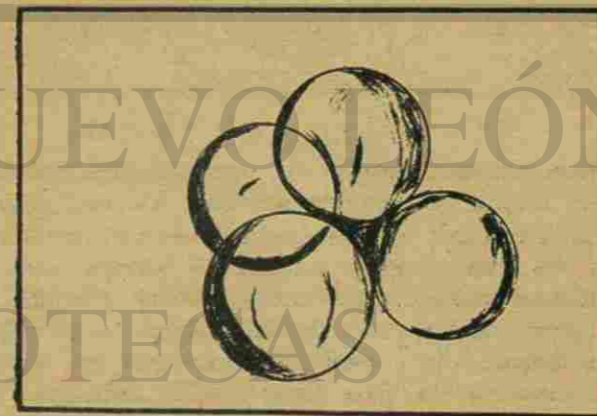


Figura 4-4
MODELO DEL ATOMO DE NEON

Núm. Cla
 Núm. Au
 Núm. Ac
 Proceder
 Precio
 Fecha
 Clasificac
 Catalogó

Examinemos ahora algunas estructuras de otras sustancias.

4 - 14.- MOLECULAS ISOELECTRONICAS

Para un sistema que contiene diez protones y diez electrones hay una diversidad de posibles agrupaciones además de la propuesta para el neón tales arreglos distintos entre sí pero con el mismo número total de electrones se denomina isoelectrónicos. Para realizar la discusión en esta sección consideraremos las moléculas isoelectrónicas de metano, amoníaco, agua, y fluoruro de hidrógeno. En la tabla cuatro uno se ilustran los puntos de ebullición de estas sustancias en orden decreciente de temperatura.

Estos modelos pueden sufrir una serie de operaciones imaginarias de tal forma que el átomo de neón puede ser convertido en el modelo de las moléculas de muchas de otras sustancias. Estas operaciones son puramente imaginarias y no pueden hasta el momento ser sometidas a una verificación exacta en nuestros laboratorios actuales.

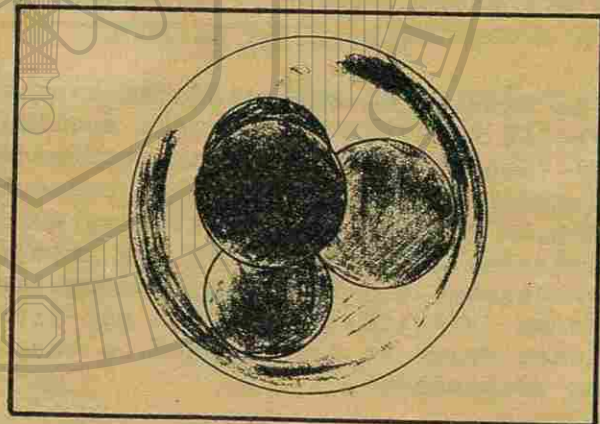


Figura 4-5

FORMA APROXIMADAMENTE ESFERICA DE TETRAEDRO

Retiremos primeramente un protón del núcleo de un átomo de neón y corrámoslo hacia el exterior del átomo. Este protón será atraído ahora por la nube de carga del átomo primitivo y penetrará dentro de alguna de las cuatro nubes de carga externa del núcleo original. A medida que penetra la nube, este protón experimentará un aumento en la fuerza repulsiva de la carga central del núcleo ahora de + 9. Cálculos detallados nos indican que el protón llegará a descansar cerca del centro de las nubes electrónicas externas.

Un átomo de una carga nuclear de + 9 corresponde al fluoruro y uno de carga + 1 corresponde al hidrógeno. Nuestro modelo entonces puede ser considerado como idéntico al fluoruro de hidrógeno (HF) La fig. 4 - 6 represente este modelo.

TABLA 4 - 1

PUNTOS DE EBULLICION DE DIVERSAS SUSTANCIAS

Sustancias	Fórmula molecular	Punto de ebullición °C
Agua	H ₂ O	100
Fluoruro de hidrógeno	HF	19.5
Amoníaco	NH ₃	-33.4
Metano	CH ₄	-161
Neón	Ne	-245.9
Hidrógeno	H ₂	-252.7
Helio	He	-268.9

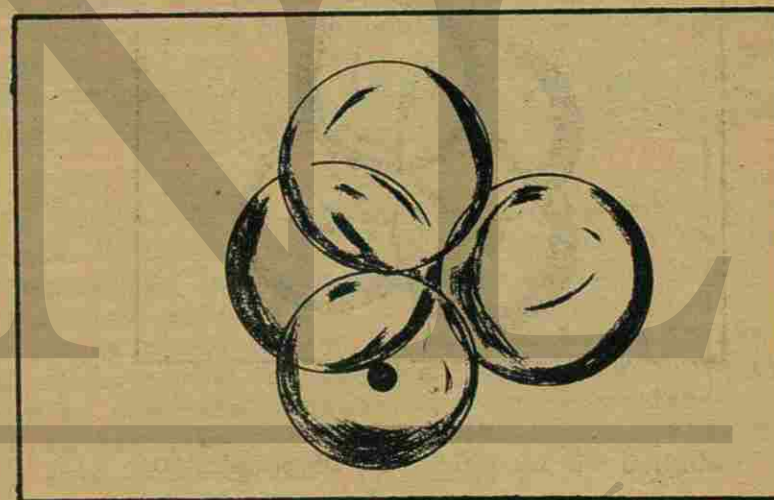


Figura 4-6

MODELO DEL FLUORURO DE HIDROGENO

Podemos concluir entonces que el par de electrones une al núcleo de hidrógeno con el de fluor. De acuerdo con la definición nuestra de la sec. 4-9 este es un enlace covalente que une al hidrógeno con el fluor.

Si dos protones se separan simultáneamente del núcleo del neón y se liberan fuera del átomo podemos formar mentalmente el modelo para el agua fig. 4-7.

Núm. Cl
 Núm. A
 Núm. A
 Procedo
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalogo

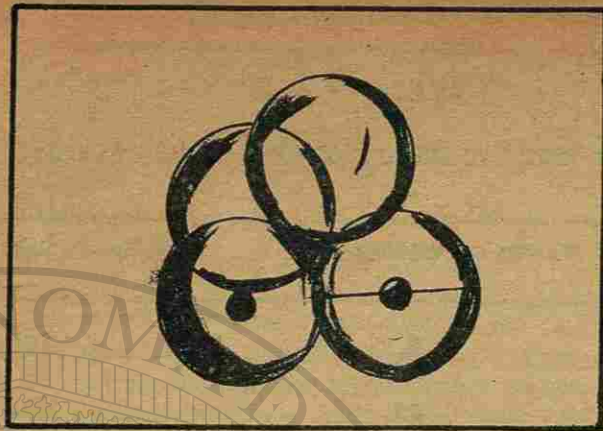


Figura 4-7
 MODELO DE LA MOLECULA DE AGUA

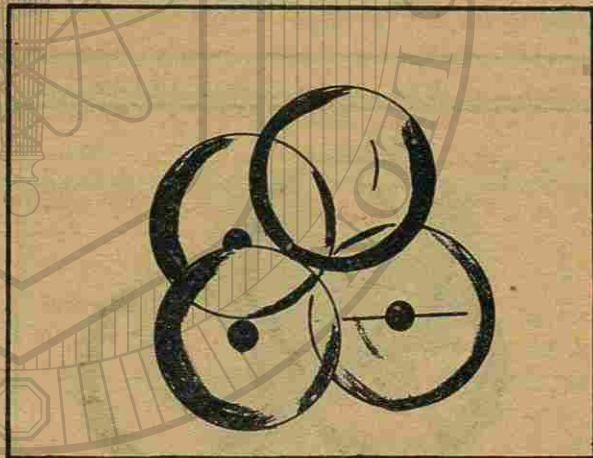


Figura 4-8
 MODELO DE LA MOLECULA DE AMONIACO

Si repetimos la experimentación mental con tres protones- llegamos al modelo del NH_3 fig. 4-8, y si retirásemos cuatro protones del núcleo llevaríamos al modelo del CH_4 fig. 4-9. De aquí adelante nuestro modelo mental ya no nos sirve más, ya que no hay más nubes electrónicas para captar nuestro protones.

Ejercicio: ¿Qué pasaría si una de las nubes electrónicas adquiriese dos protones por separado?

Debemos hacer notar que los modelos obtenidos para el - -

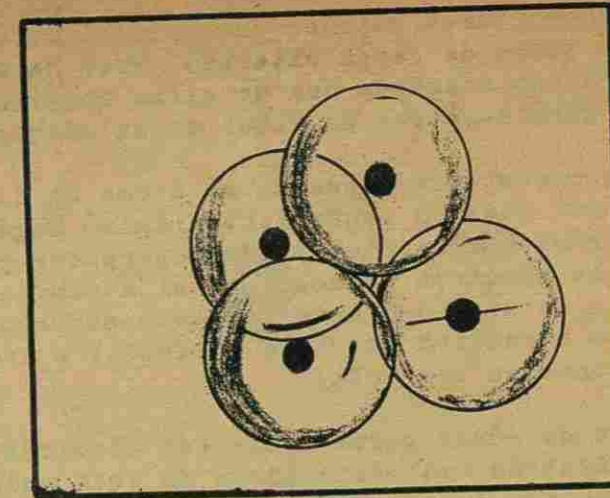


Figura 4-9
 MODELO DE LA MOLECULA DE METANO

fluoruro de hidrógeno, el agua y el amoníaco difieren marcadamente - tanto del neón como del metano. En nuestro modelo del neón cada nube electrónica externa era muy semejante a cada uno de los otros casos que también sucede en nuestro modelo del metano. Estos modelos- moleculares se dice que son correspondientes a moléculas simétricas. Esta simetría ya no se puede aplicar a la agrupación correspondiente al fluoruro de hidrógeno, al del agua o al del amoníaco. Podemos -- concluir que algunas nubes electrónicas sujetan a los protones y -- otras no.

En la tabla 4-1 las sustancias se ordenaron de acuerdo al- orden decreciente de las temperaturas de sus puntos de ebullición. - Hagamos notar ahora que los tres puntos de ebullición más altos co- rresponden a aquellos modelos que no son simétricos, mientras que las cuatro sustancias de punto de ebullición más bajos tienen asignado - un modelo simétrico. Ello sugiere que existe una correlación entre- estos modelos y su simetría geométrica con los puntos de ebullición- de las sustancias que aquellos representan. Más adelante volveremos a referirnos a esta correlación.

4 - 15.- FLUOR

Hasta ahora hemos solo discutido átomos y moléculas cuya - distribución electrónica es similar a la del neón o a la del helio.- ¿Qué podría suceder según nuestro modelo si las agrupaciones elec- trónicas no pudieran asemejar a ninguna de las correspondientes de - estos dos átomos?. Como ejemplo de dos posibilidades distintas estu- diaremos el fluor y el sodio.

Para el fluor los experimentos indican que cada átomo con- tiene nueve electrones y un núcleo con nueve protones. Si entendié- semos nuestro argumento seguido para el modelo mental (seguido para-

el átomo neón) podríamos suponer que para el modelo de fluor dispon-
dríamos cuatro nubes de carga externa. Tres de ellas contienen tres
electrones cada una mientras una de ellas contiene un solo electrón.
Así el modelo para un átomo de fluor es asimétrico.

Veamos que sucede cuando al átomo de fluor se le agrega -
un electrón más. Nuestro pensamiento lógico sugeriría que una nube
de carga electrónica adicional pueda superponer parte de la nube de
carga de un solo electrón presente en el átomo de fluor. Pero según
lo discutido en la sec. 4-8 anterior, esta superposición parcial ge-
nera una fuerza atractiva que hace confundir a la nube de carga de -
los dos electrones en una sola.

¿Pero de dónde puede venir ese electrón? Si pudiéramos pro-
porcionar un electrón realmente libre de toda unión con algún otro -
átomo, la estructura final sería similar a la del neón, v. gr. una -
agrupación tetraédrica de cuatro pares de electrones rodeando a un -
par central. Pero el fluor difiere del neón al tener una carga nu-
clear de + 9. Si le damos diez electrones la estructura total ten-
drá una carga negativa en exceso correspondiente a una unidad. Este
modelo corresponde entonces a la estructura del ión fluoruro.

Si suministrásemos el décimo electrón necesario unido a un
átomo de hidrógeno produciríamos una nube electrónica de carga que -
encierra a un protón. Hemos visto tal modelo en la sec. 4-13 como -
correspondiente a la molécula de fluoruro de hidrógeno.

Supongamos que el décimo electrón necesario sea el corres-
pondiente de otro átomo de fluor. Si las nubes de carga electrónica-
correspondientes a un solo electrón llegasen a superponerse parcial-
mente se generaría una fuerza atractiva y los átomos se atraerían -
hasta que las fuerzas repulsivas y atractivas se equilibrasen. En -
el caso de dos átomos de fluor separados e independiente no existe--
ninguna fuerza atractiva, para el caso de los átomos del fluor sufi-
cientemente cercanos. Para que se produzca la superposición de nu-
bes de cargas electrónicas se produce una atracción y podemos imagi-
nar un modelo consistente en seis nubes de pares de electrones y ro-
deando exteriormente una nube de carga de un par de electrones que -
abarca también a los dos núcleos de fluor. Consideramos a los áto-
mos de fluor como unidos por un enlace covalente. Dado que no hay -
ninguna nube con electrón individual la tendencia para combinarse --
o atraer a otros átomos de fluor o a otras moléculas, es pequeña.

La experimentación nos ha demostrado que el fluor libre --
está constituido por moléculas diatómicas y por lo tanto nuestro mo-
delo está de acuerdo con los datos experimentales.

4-16.- SODIO

Cuando se le estudia en un experimento de ionización, se ob-
serva que el átomo de sodio está constituido por once electrones y
un núcleo conteniendo once protones -es decir un electrón y un pro-
tón más que el neón.

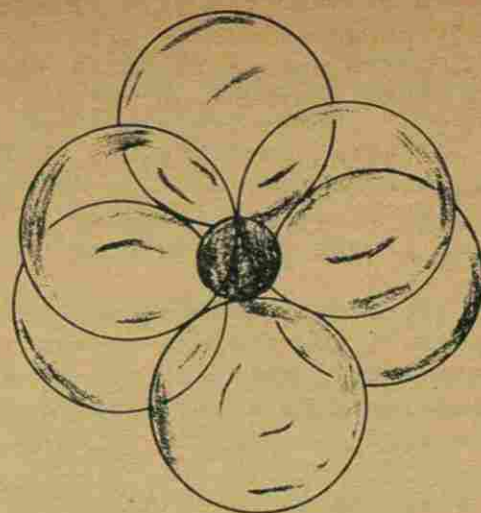


Figura 4-10

MODELO DE LA MOLECULA DE FLUOR

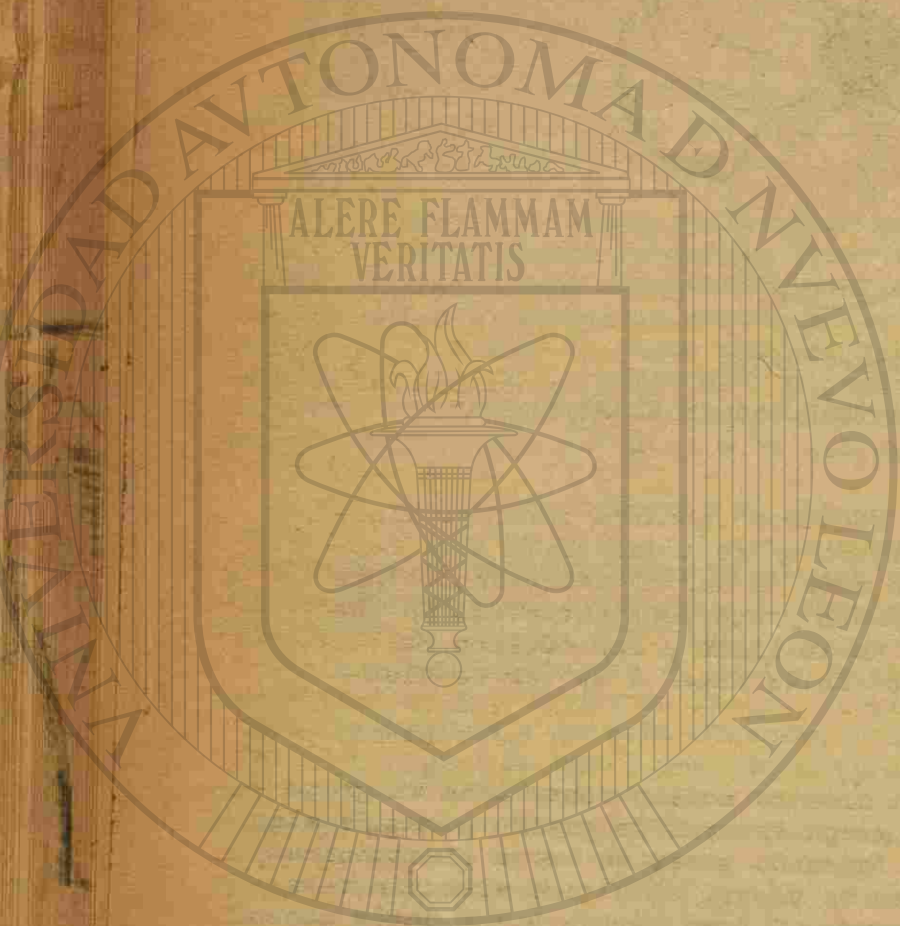
Cada esfera exterior es una nube de carga para dos elec-
trones. En el espacio dejado entre todas ellas y al cen-
tro del conjunto hay una nube de carga bielectrónica más
pequeña y mucho más compacta y que contiene cerca de los
extremos de un diámetro de la misma a los núcleos de
fluor a su vez sumergidos en la nube de un par de elec-
trones cada uno.

Para el caso del neón nuestro modelo consultaba un grupo -
interno de dos electrones y un grupo externo de cuatro pares de elec-
trones. Todos ellos por pares formando nubes de carga electrónicas,
simétricas. Con diez electrones en pares, el último electrón debe
colocarse en una de dos posiciones. O bien empuja a las demás nubes
de carga electrónica para ubicarse a la misma distancia del núcleo -
positivo, o bien comienza una especie de capa externa a las ya exis-
tentes. La primera alternativa requiere una cantidad enorme de ener-
gía pues implica mover casi todos los electrones de las posiciones -
más usuales. La segunda de las dos posibilidades, ocupar una posi-
ción externa a las nubes simétricas anteriores es la más sencilla y
la que requiere menor energía. Podría asemejarse entonces como una
nube de carga sobre los extremos de las simétricas anteriores.

¿Si ello sucediera, qué acontecería si se reuniesen dos áto-
mos de sodio? Ambos en nuestro modelo mental, se reunirían en una --
especie de molécula con dos átomos contribuyendo una nube de carga -
electrónica cada una. La fig. 4-11 cada núcleo de sodio está rodeado
de diez electrones mientras se haya unido por un sólo par en una nu-
be de carga muy grande.

En el vapor de sodio 900°C unas pocas moléculas diatómicas
de esta naturaleza han sido encontradas.

Núm. Cl
Núm. A
Núm. A
Procede
Precio
Fecha
Clasific
Catalogo



DIRECCIÓN GENERAL DE B

Los electrones entre los átomos en un pedazo de sodio dan lugar a una fuerza atractiva esencialmente distinta a la fuerza de los electrones en un enlace covalente. Es intensa pero rodea a cada átomo en una forma esencialmente simétrica uniendo cada átomo a su vecino, esta fuerza se le llama "Enlace Metálico". Los electrones en este trozo de metal se les puede imaginar como que ruedan libremente sin alterar mayormente la fuerza del enlace metálico.

Experimentalmente encontramos que los metales pueden ser producidos como cristales masivos muy fuertes pero también flexibles, maleables, capaces de ser dobladas y estiradas para formar delgados hilos. En capítulos posteriores utilizaremos la idea de enlace metálico para dar cuenta de aún otras propiedades metálicas.

Contractando con lo anterior tiene características metadireccionales que pueden observarse al examinar los modelos de las moléculas isoelectrónicas, CH_4 y NH_3 de la sec. 4-14. En moléculas covalentes la nube de carga electrónica se mantendrá en la misma posición relativa respecto al átomo central.

4 - 18.- ENLACE IONICO

Si una sustancia como el sodio se coloca en contacto con el fluor se produce una situación enteramente nueva. El modelo anterior asignaba a cada átomo de sodio un electrón que podía circular entre los átomos mientras siempre que no se apartara mucho de ninguno de ellos. Para el caso del fluor nuestro modelo mental -- siete electrones externos firmemente sujetos por cada átomo, pero el átomo en sí era aún capaz de ligar a un electrón más.

Estos conjuntos de fluor y sodio pueden entonces unirse en tal forma que un electrón de cada átomo de sodio se encajen en cada átomo de fluor. Esto no quiere decir necesariamente que el electrón se haya apartado del átomo de sodio pero si requiere necesariamente que el electrón ha perdido algo de su movilidad al ligarse a la nube electrónica del fluor. Es costumbre sin embargo decir que el fluor gana un electrón tornándose en ión fluoruro negativo mientras que el sodio pierde un electrón tornándose en ión sodio positivo.

En este sistema de átomos, está presente una fuerza atractiva sumamente intensa. Se la puede imaginar como una fuerza existente entre iones positivos y negativos y la llamaremos el "enlace iónico". En estos sistemas al igual que en los metales no se forman moléculas definidas a la temperatura ambiente, más cada ión positivo se rodea con ión negativo o vice-versa. El número de iones alrededor de cada uno de carga opuesta estará determinado por el tamaño relativo de los iones involucrados más bien que con el número de electrones presente.

Núm. C
Núm. A
Núm. A
Procedo
Precio
Fecha
Clasific
Catalog



Figura. 4-13

MODELO DEL CRISTAL DE FLUORURO DE SODIO

Modelo de cristal de fluoruro de sodio, en este modelo las esferas representan átomos más bien que nubes de carga. A través del texto esferas plásticas transparentes serán utilizadas para representar nubes de carga mientras esferas opacas representarán átomos y en algunos casos moléculas. Aunque sabemos que cada átomo tiene una estructura interna ella no se ilustra aquí, sino que más bien se los supone prácticamente esféricos aceptando que los electrones se empaquetarán en tal forma para dar una estructura aproximadamente esférica.

Podemos ver que de acuerdo con nuestro modelo tal sistema debe ser muy difícil de destruir. Experimentalmente, encontramos que las temperaturas de fusión y ebullición del cloruro de sodio son 992°C y 1704°C respectivamente. Veremos en el capítulo V que dichos valores nos sugieren tremendas fuerzas atractivas. Al mismo tiempo, un cristal de cloruro de sodio sólido es bastante quebradizo. En este caso, los iones en el cristal no pueden rodar uno sobre otro como lo hacían en el cristal de sodio metálico sin provocar una deformación tremenda en el conjunto de la estructura.

4 - 19.- TIPOS DE ENLACE

Con los tres tipos descritos de enlaces covalentes, metálicos e iónicos intentaremos desarrollar modelos de estructuras que sugieran propiedades consistentes con las correspondientes a sustancias reales que serán examinadas en el laboratorio. El diagrama triangular ilustrado al comienzo del volumen está como dijimos en el capítulo I basado en estos tres tipos de enlaces, que como debe recordarse sólo corresponde a distintos aspectos de la atracción entre las cargas eléctricas.

Hemos elegido para discutir estos tres tipos de enlaces sustancias que claramente corresponden a cada uno de ellos. Durante el estudio posterior usted encontrará Ud. que muchas sustancias pueden ajustarse a esta sencilla clasificación. Muchas otras sin embargo se llevarán a modificar parcialmente este primer modelo.

Pero antes de considerar los problemas detallados del modelo estructural debemos explorar otros aspectos. En el capítulo V estudiaremos el porqué las sustancias pasan de sólido a líquido y a gas a medida que se aumenta la temperatura. Esto nos ayudará a ver como la fuerza que mantiene unida a las moléculas en las estructuras sólidas pueden ser destruidas para dar los estados más caóticos que llamamos líquidos y gases. La discusión permitirá agregar más caracteres a los modelos para dar cuenta de estas transiciones de orden a desorden y a la inversa. Al mismo tiempo aprendemos cómo y porqué muchas reacciones químicas progresan en la forma en que lo hacen.

PROBLEMAS

1. Imaginemos que los protones están cargados negativamente y los electrones positivamente. ¿Cómo va a cambiar esto la naturaleza, de la nube de carga en nuestro modelo atómico?
2. ¿Por qué se sugieren que sean los electrones y no los protones los que están en la periferia del átomo?
3. ¿Por qué el electrón del átomo de hidrógeno no cae en un punto sobre el núcleo?
4. ¿Cuál sería el modelo de nube de carga para el ión Li^+ ? ¿Cómo se podría comparar con el átomo de Helio?
5. ¿Cuál sería el modelo de nube de carga del BH_3 ?
6. ¿A temperatura ambiente en el laboratorio se encuentra que el Boro y el hidrógeno forman B_2H_6 y no BH_3 ? ¿Es razonable esta conclusión si se consideran los modelos de nube carga?
7. A partir de la Fig. 4-2 proponga una energía necesaria para expandir el átomo de hidrógeno hasta el doble de su radio.
8. Estime la energía necesaria para reducir a la mitad el radio del átomo de hidrógeno.
9. Repita los cálculos del problema No. 7 y 8 usando la ecuación 4-1.
10. Para el átomo de helio la energía para el modelo de nube de carga corresponde a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{396}{r^2} - \frac{1568}{r}$$

¿Cuál es la energía de ionización del helio en su radio más estable?

11. Para la molécula de hidrógeno la ecuación de la nube de carga es:

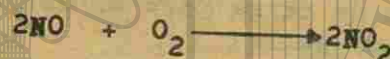
$$E = \frac{396}{r^2} - \frac{1078}{r}$$

donde r es la distancia entre los dos protones. ¿Qué energía es necesaria para separar los protones y electrones?

12. Basándose en el problema 11 ¿cuál es la energía de la reacción?



13. ¿Cuál es un posible modelo de nube de carga del NO?
14. ¿Cuál sería un posible modelo de nubes de carga del N_2O ?
15. Experimentos muestran que el NO reacciona con el oxígeno de la siguiente manera:



¿Cómo representará el modelo esta reacción?

16. A partir del modelo ¿cuál es la forma del BF_3 ?
17. Mientras el BH_3 dimeriza a B_2H_6 al BF_3 no dimeriza B_2F_6 . ¿Por qué?
18. Una molécula, CH_3 puede ser producida pero se ha encontrado que es extremadamente reactiva. ¿Por qué?
19. ¿Cuál sería una posible reacción de moléculas CH_3 ?
20. ¿En qué se parece el BH_3 al CH_3 ? y ¿en qué son diferentes?
21. ¿Por qué se puede esperar que el NH_3 sea una molécula estable?
22. Los químicos aún no han logrado preparar el N_2H_6 ¿cómo podría predecir su posible estructura?

Capítulo V.-

PROCESOS DISGREGATIVOS

En el último capítulo vimos que la atracción entre las cargas eléctricas positivas y negativas puede dar cuenta de la unión de un átomo con otro para formar moléculas y cristales. La atracción de iones de sodio positivos por iones fluoruros negativos da como resultado el sólido cristalino duro que es el fluoruro de sodio. La atracción de iones sodio positivos por nubes de electrones negativas explica el sodio maleable, metálico, sólido. La atracción producida cuando las nubes de electrones se trasladan da por resultado la formación de enlaces tales como los que se presentan en H_2 y F_2 .

Con todos los enlaces, iónicos, covalentes, metálicos entre las partículas, podemos preguntarnos como es que no se congelan simplemente en una inmensa masa de material sólido, firmemente unido por atracción de cargas opuestas. Es realmente no poco sorprendente el pensar que hay tantas cosas que no están firmemente unidas, formando cuerpos sólidos.

¿Por qué, por ejemplo, mientras el diamante y el grafito son cuerpos sólidos formados de átomos de carbono, el metano compuesto de carbono e hidrógeno (CH_4) es un gas a temperatura ambiente? ¿Por qué la sustitución de los átomos de Hidrógeno en el Metano por átomos de Cloro da Tetracloruro de carbono (CCl_4) substancia que es líquida más bien que gas a la temperatura ambiente?

También podemos preguntarnos ¿Por qué un trozo de vidrio puede existir en forma fija indefinidamente a la temperatura ordinaria mientras que un trozo de hielo a la misma temperatura de igual forma y tamaño pronto se funde y en poco tiempo se evapora totalmente?

¿Cómo es que si una botella de amoníaco se abre en un lado de una habitación, nosotros pronto olemos amoníaco en toda la habitación? ¿Por qué el aire se comprime fácilmente mientras el agua no? ¿Por qué un gas se expande cuando se calienta?

Para contestar estas preguntas, las suposiciones en las cuales hemos basado nuestros modelos hasta ahora (4-3 y 4-4), no son adecuadas. En adición a las suposiciones sobre las fuerzas de enlace que mantienen la materia unida, como se discutió ya en el Cap. IV debemos presumir que hay fuerzas opuestas disgregativas tendientes a apartar la materia. Mientras pensamos como se conduce la materia debemos tomar en cuenta las suposiciones que llevan a la construcción de nuestros modelos imaginarios.

11. Para la molécula de hidrógeno la ecuación de la nube de carga es:

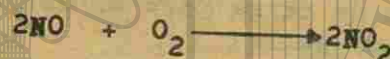
$$E = \frac{396}{r^2} - \frac{1078}{r}$$

donde r es la distancia entre los dos protones. ¿Qué energía es necesaria para separar los protones y electrones?

12. Basándose en el problema 11 ¿cuál es la energía de la reacción?



13. ¿Cuál es un posible modelo de nube de carga del NO?
14. ¿Cuál sería un posible modelo de nubes de carga del N_2O ?
15. Experimentos muestran que el NO reacciona con el oxígeno de la siguiente manera:



¿Cómo representará el modelo esta reacción?

16. A partir del modelo ¿cuál es la forma del BF_3 ?
17. Mientras el BH_3 dimeriza a B_2H_6 al BF_3 no dimeriza B_2F_6 . ¿Por qué?
18. Una molécula, CH_3 puede ser producida pero se ha encontrado que es extremadamente reactiva. ¿Por qué?
19. ¿Cuál sería una posible reacción de moléculas CH_3 ?
20. ¿En qué se parece el BH_3 al CH_3 ? y ¿en qué son diferentes?
21. ¿Por qué se puede esperar que el NH_3 sea una molécula estable?
22. Los químicos aún no han logrado preparar el N_2H_6 ¿cómo podría predecir su posible estructura?

Capítulo V.-

PROCESOS DISGREGATIVOS

En el último capítulo vimos que la atracción entre las cargas eléctricas positivas y negativas puede dar cuenta de la unión de un átomo con otro para formar moléculas y cristales. La atracción de iones de sodio positivos por iones fluoruros negativos da como resultado el sólido cristalino duro que es el fluoruro de sodio. La atracción de iones sodio positivos por nubes de electrones negativas explica el sodio maleable, metálico, sólido. La atracción producida cuando las nubes de electrones se trasladan da por resultado la formación de enlaces tales como los que se presentan en H_2 y F_2 .

Con todos los enlaces, iónicos, covalentes, metálicos entre las partículas, podemos preguntarnos como es que no se congelan simplemente en una inmensa masa de material sólido, firmemente unido por atracción de cargas opuestas. Es realmente no poco sorprendente el pensar que hay tantas cosas que no están firmemente unidas, formando cuerpos sólidos.

¿Por qué, por ejemplo, mientras el diamante y el grafito son cuerpos sólidos formados de átomos de carbono, el metano compuesto de carbono e hidrógeno (CH_4) es un gas a temperatura ambiente? ¿Por qué la sustitución de los átomos de Hidrógeno en el Metano por átomos de Cloro da Tetracloruro de carbono (CCl_4) substancia que es líquida más bien que gas a la temperatura ambiente?

También podemos preguntarnos ¿Por qué un trozo de vidrio puede existir en forma fija indefinidamente a la temperatura ordinaria mientras que un trozo de hielo a la misma temperatura de igual forma y tamaño pronto se funde y en poco tiempo se evapora totalmente?

¿Cómo es que si una botella de amoníaco se abre en un lado de una habitación, nosotros pronto olemos amoníaco en toda la habitación? ¿Por qué el aire se comprime fácilmente mientras el agua no? ¿Por qué un gas se expande cuando se calienta?

Para contestar estas preguntas, las suposiciones en las cuales hemos basado nuestros modelos hasta ahora (4-3 y 4-4), no son adecuadas. En adición a las suposiciones sobre las fuerzas de enlace que mantienen la materia unida, como se discutió ya en el Cap. IV debemos presumir que hay fuerzas opuestas disgregativas tendientes a apartar la materia. Mientras pensamos como se conduce la materia debemos tomar en cuenta las suposiciones que llevan a la construcción de nuestros modelos imaginarios.

Núm. C
Núm. A
Núm. A
Procedo
Precio
Fecha
Clasific
Catalog

¿Por qué cuando una botella de perfume o de amoníaco se abre en el extremo de una habitación, el olor pronto se extiende por toda la habitación? Por supuesto nosotros podemos concluir que el amoníaco fluye fuera de la botella como un líquido, y entonces es esparcido por las corrientes de aire. Pero cuando un líquido fluye se mueve hacia abajo y nunca hacia arriba; en agudo contraste el amoníaco no solamente se mueve fuera de la botella sino continua su subida hacia el techo de la pieza también como hacia el piso. Además una pieza completamente libre de corrientes de aire llega a llenarse por el olor. Si una gran cantidad de este olor es atrapado en una botella puede ser pesado... e sea, se encuentra que tiene masa. Nosotros solamente podemos concluir que el "olor" que parece ser inmateria es en realidad una sensación producida por una forma de materia, una forma que llamamos gas. Más cuidadosamente, podemos definir un gas como cualquier materia, parecida al amoníaco o perfume o vapor de agua que llena uniformemente cualquier recipiente desde la parte superior al fondo, no importando si se encuentra en mucha, o pequeña cantidad.

El proceso por el cual un gas difunde de un recipiente a otro se llama "Difusión". Es verdad que los gases como los líquidos, pueden esparcirse fluyendo; Ud. puede demostrar realmente que el CO_2 cae hacia abajo al verterse de un recipiente a otro. Pero los gases generalmente se distribuyen ellos mismos por el proceso de la difusión; ellos difunden hacia arriba tan bien como hacia abajo y hacia los lados.

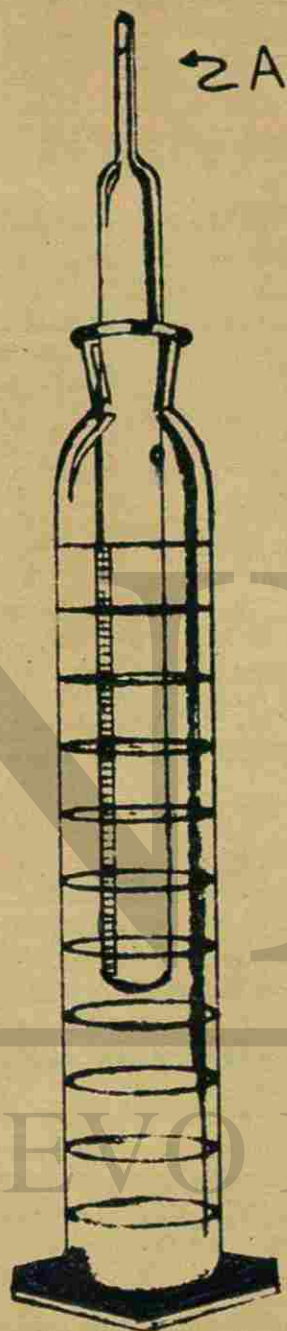
5 - 2.- EFUSION DE GASES

En estrecha relación con la difusión se halla el proceso llamado "efusión".

Un gas, cualquier gas, escapará de un recipiente a través de cualquier orificio que haya en la pared de éste. Con respecto a los gases este proceso muestra ser una manera relativamente simple de estudiar el movimiento al cual están sujetos todos los gases.

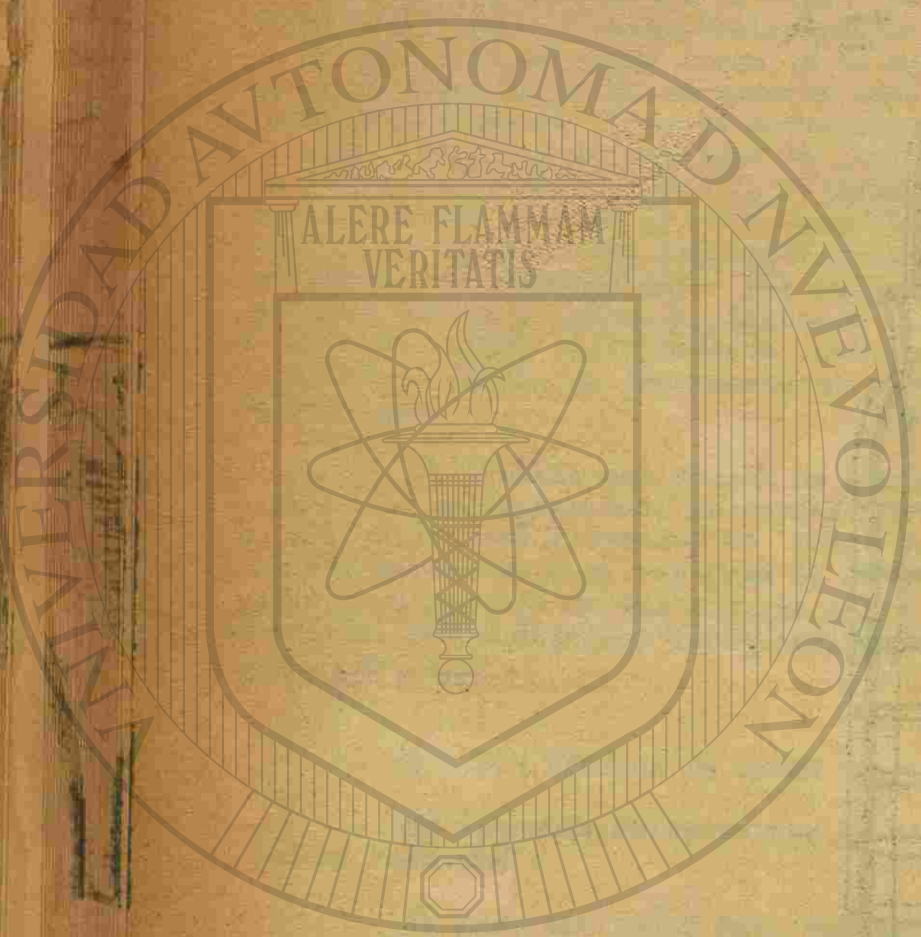
No muy conocido es el hecho de que la proporción de gas que pasa a través de un pequeño orificio, depende del gas que efunde. Primero consideraremos un sencillo aparato que puede usarse para demostrar este y luego un posible experimento. En la parte superior del tubo marcado A se une una ventana delgada de aluminio con un agujerito en ella. El cilindro grande contiene agua. Cuando el tubo A, que contiene un gas se coloca en el cilindro grande, el gas en A pasa a través del agujerito y el tubo gradualmente se sumerge hasta el fondo del cilindro con agua. La velocidad de efusión puede determinarse por la simple medida del tiempo requerido por el tubo para alcanzar el fondo del cilindro, este es, para un volumen dado de gas que efunde. En este caso, velocidad de efusión, es el volumen dividido por el tiempo o volumen por unidad de tiempo fig. 5-1.

En un aparato de este tipo, supongamos que una muestra de



APARATO DE EFUSION

Núm. C
 Núm. A
 Núm. A
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog



aire efunde a través de un orificio en 361 segundos. Una muestra de dióxido de carbono demora en el mismo aparato 443 segundos en efundir. El tiempo requerido para muestras de hidrógeno y oxígeno son 95 segundos y 370 segundos respectivamente. Las tablas con los tiempos de efusión de varios gases de este tipo de aparato son dadas más abajo. Observe que ellas son comparadas a la misma temperatura y presión.

Tabla 5 - 1

DENSIDADES Y TIEMPOS DE EFUSION PARA VARIOS GASES

Gas	0° -1 atm. d(g/l)	\sqrt{d}	Tiempo, (seg.)
CO ₂	1.96	1.40	443
O ₂	1.43	1.19	370
Aire	1.29	1.14	361
He	0.18	0.425	132
H ₂	0.089	0.298	94

Si comparamos las razones de efusión de oxígeno e hidrógeno encontramos que la razón de los tiempos es:

$$\frac{\text{Tiempo}_{\text{H}_2}}{\text{Tiempo}_{\text{O}_2}} = \frac{94 \text{ seg.}}{370 \text{ seg.}} = \frac{1}{4} \quad (1)$$

Comparando las densidades de hidrógeno y oxígeno encontramos que la razón es:

$$\frac{\text{Densidad}_{\text{H}_2}}{\text{Densidad}_{\text{O}_2}} = \frac{0.089 \text{ g/l}}{1.43 \text{ g/l}} = \frac{1}{16} \quad (2)$$

Hay, entonces una relación sencilla entre las razones de densidad y efusión para el hidrógeno y oxígeno. La relación es:

$$\frac{\text{Tiempo de efusión}_{\text{H}_2}}{\text{Tiempo de efusión}_{\text{O}_2}} = \sqrt{\frac{\text{Densidad}_{\text{H}_2}}{\text{Densidad}_{\text{O}_2}}} \quad (3)$$

Si comparamos los tiempos de efusión y densidad de otros gases en la tabla 5-1 encontraremos que la misma relación se mantiene. Como podríamos suponerlo de la ecuación 3, si el tiempo requerido para la efusión es graficado con la raíz cuadrada de la densidad y representado gráficamente, se obtiene una línea recta.

Es posible cambiar la densidad de cualquier gas dado, alterando la presión del gas. Discutiremos más adelante el efecto de la presión sobre los gases con mayores detalles, pero por ahora podemos puntualizar que si la presión de un volumen dado de hidrógeno aumenta de 1 a 10 atmósferas, la densidad del hidrógeno aumenta 10 veces desde 0.089 g/l a 0.89 g/l.

Si medimos la velocidad a la cual el hidrógeno efunde a través del orificio de la base del cilindro encontraremos que mientras la temperatura se mantenga constante, la velocidad de efusión es la misma, no importando la presión. En otros términos el mismo volumen de gas en un tiempo determinado escapa sin importar la presión a la que se encuentra sometido. Se ha encontrado experimentalmente, que a presión reducida y temperatura ambiente, la máxima cantidad de aire que efundirá a través de un orificio hacia un espacio vacío es alrededor de 12 litros por segundo por cada centímetro cuadrado de superficie del orificio a través del cual el gas efunde. Mientras la presión es bastante baja el valor particular de la presión no afecta el volumen de gas que escapa por segundo.

Representaremos gráficamente lo dicho por medio de una ecuación a varias presiones y temperatura constante.

Tiempo de efusión del H_2 = constante.

Esto es totalmente diferente de la ecuación 3, la cual mostró una relación entre los tiempos de efusión y las densidades cuando comparamos dos gases diferentes. Cuando se comparan dos gases las velocidades de efusión están relacionadas con las densidades; por otra parte para cualquier gas la velocidad de efusión es independiente de la densidad. Es obvio que la densidad sola no es el factor determinante. Fig. 5-2

5 - 3.- DENSIDAD DE LOS GASES

Es notable que, para gases, como el aire, con el que Uds. están más familiarizados, las densidades son muchas más bajas que las de líquidos o sólidos. Puesto que la densidad se define como la razón entre peso y volumen y como que un gas llenará cualquier recipiente que lo contenga, la densidad de una muestra dada de gas puede aumentar o disminuir por la simple alteración del volumen del recipiente. Por el contrario, líquidos y sólidos tienen volúmenes que no están determinados por el tamaño del recipiente. Lo que acabamos de decir acerca de la densidad del gas es válido para pequeñas densidades, pero si una muestra de gas se comprime hasta alcanzar volú-

menes pequeñísimos, aumentando la densidad hay un límite hasta el cual es difícil, por no decir imposible, seguir.

5 - 4.- UN MODELO PARA LOS GASES

Estamos en condiciones de imaginar un modelo para explicar lo que hemos visto respecto al comportamiento de los gases. Más adelante y veremos hasta que punto el modelo es útil para explicar las propiedades de líquidos y sólidos.

Las teorías de los primeros científicos, de particular utilidad son:

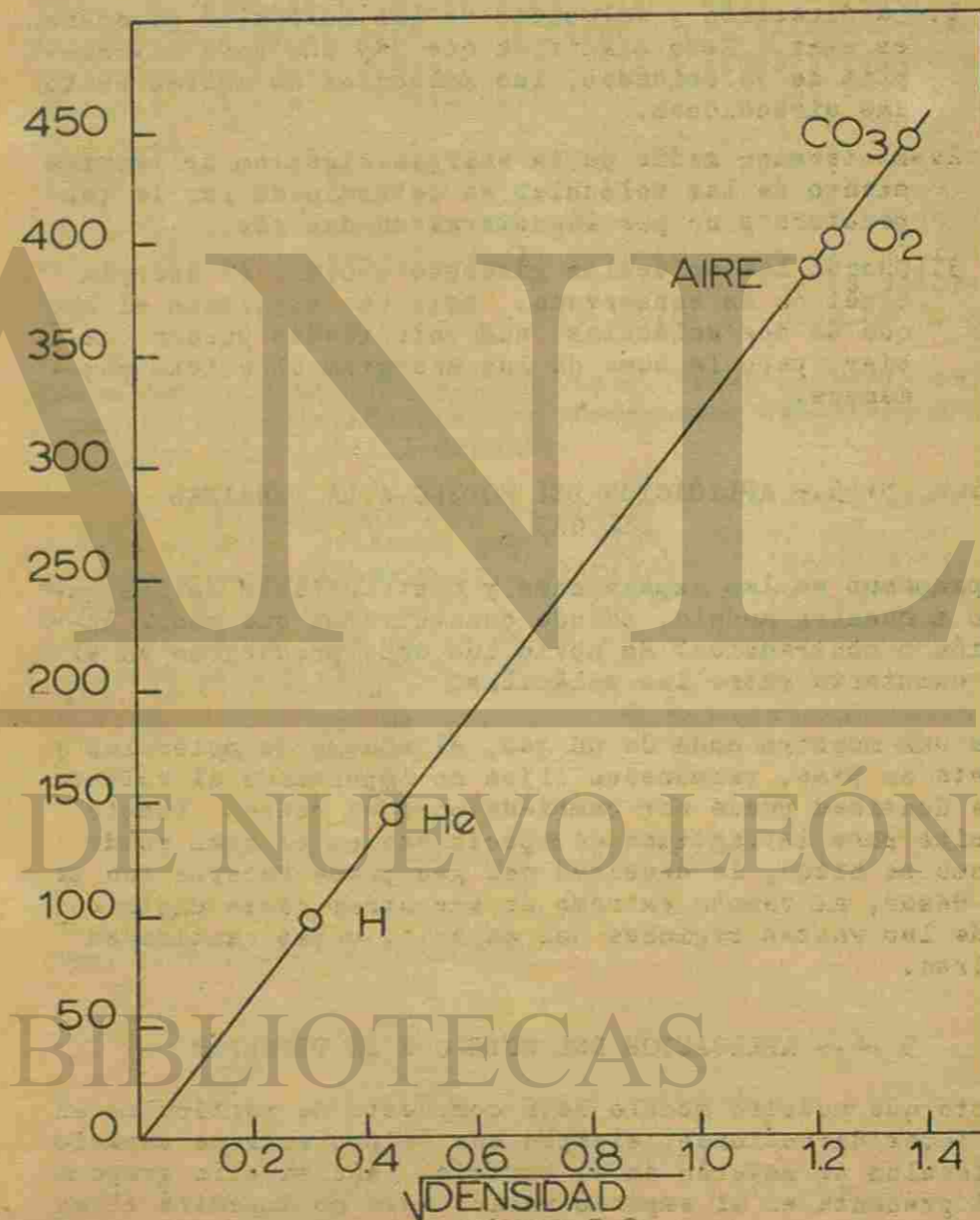


Figura 5-2
RELACION DE TIEMPOS DE EFUSION A LA RAIZ CUADRADA DE LA DENSIDAD DE CUATRO GASES

Núm. Cl.
Núm. A.
Núm. A.
Procede
Precio
Fecha
Clasific
Catalogo

Núm. C
 Núm. A
 Núm. A
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog

- a.- Los gases están formados de moléculas.
- 1.-Las moléculas gaseosas representan toda la masa del gas.
 - 2.-Las moléculas gaseosas representan sólo una pequeña fracción del volumen de un gas. Un gas es casi totalmente espacio vacío en lo que a volumen se refiere.
 - 3.-En una sustancia pura en estado de gas todas las moléculas son idénticas.

b.-Las moléculas de los gases están siempre en movimiento. Se mueven en línea recta y chocan entre sí.

- 1.-La dirección y velocidad de las moléculas gaseosas es azar. Esto significa que hay una gama muy amplia de velocidades, las moléculas se mueven en todas direcciones.
- 2.-El término medio de la energía cinética del movimiento de las moléculas es determinado por la temperatura y no por la naturaleza del gas.
- 3.-Cuando las moléculas gaseosas chocan, la energía cinética es conservada. Esto es, siguiendo el choque de dos moléculas, sus velocidades pueden cambiar, pero la suma de las energías cinéticas permanece.

5- 5.- APLICACION DEL MODELO A LA DENSIDAD DEL GAS

Si pensamos en las expansiones y contracciones de los gases de acuerdo a nuestro modelo, ¿dónde concluiríamos que tiene lugar la expansión o contracción? Es obvio que debe producirse en el espacio vacío existente entre las moléculas.

Para una muestra dada de un gas, el número de moléculas y por consiguiente su peso, permanecen fijos no importando el volumen. De aquí que la densidad puede ser cambiada como se desee. Puesto que no hay límite para la cantidad de espacio vacío, el cual puede aumentarse (como se hizo), la densidad del gas puede hacerse tan pequeña como se desee; al remoto extremo de encontrar gases distribuidos a través de las vastas regiones del espacio, cuyas cantidades no pueden medirse.

5 -6.- APLICACION DEL MODELO A LA DIFUSION

Puesto que nuestro modelo está compuesto de partículas en movimiento en todas direcciones, siempre que se proporcione espacio vacío, las moléculas se moverán en el espacio. Aún si otro grupo de moléculas está presente en el espacio vacío, esto no impedirá el mo-

vimiento del otro.

De este modo, la difusión de un perfume o amoníaco, a través, del aire en una pieza puede ser considerado como el movimiento de las moléculas de esta substancia, a través, de los espacios vacíos entre las moléculas del aire. Esto explica por lo menos cualitativamente el movimiento propio llamado difusión.

5 -7.- APLICACION DEL MODELO A LA EFUSION

Aplicando la suposición (b - 2), vemos que a la misma temperatura dos gases diferentes deben tener la misma energía cinética. Los estudios experimentales de energía cinética muestran que para cualquier objeto en movimiento.

$$\text{Energía cinética} = \frac{1}{2} m v^2$$

donde "m" es la masa, "v" la velocidad. Para un modelo compuesto de "n" moléculas la energía cinética será:

$$\frac{1}{2} n m \bar{v}^2$$

donde "m" es ahora la masa de una molécula. Puesto que, en cualquier momento, moléculas diferentes pueden tener velocidades distintas, " \bar{v} " es tomada como velocidad media.

Podemos explicar la relación 5-2 entre densidad y velocidad de efusión, diciendo que el tiempo de efusión para una masa dada de gas es determinada por la velocidad de las moléculas. Puesto que para dos gases diferentes a la misma temperatura, la energía cinética es la misma, las masas deben ser inversamente proporcionales al cuadrado de sus velocidades.

Para gas # 1 $E_1 = \frac{1}{2} n_1 m_1 \bar{v}_1^2$

Para gas # 2 $E_2 = \frac{1}{2} n_2 m_2 \bar{v}_2^2$

Pero a la misma temperatura

$$E_1 = E_2$$

$$\frac{1}{2} n_1 m_1 \bar{v}_1^2 = \frac{1}{2} n_2 m_2 \bar{v}_2^2$$

Ordenando tenemos

$$\frac{n_1 m_1}{n_2 m_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2}$$

5- 8.- HIPOTESIS DE AVOGADRO

Hasta este momento hemos desarrollado una relación entre las masas y las velocidades de las moléculas de gases diferentes. Deseamos encontrar una relación entre volúmenes de los gases y velocidad de las moléculas. Para hacer esto necesitamos una relación entre el volumen de un gas y la masa de sus moléculas. Esta relación la proporciona una teoría primero formulada por Amadeo Avogadro en 1811. Esta teoría fué hecha por otras razones pero es muy útil aquí. De acuerdo con Avogadro:

c.-Volúmenes iguales de dos gases cualquiera a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas. En la sección 5-2 describimos una situación en la cual el mismo volumen de gas escapa cada vez a través del orificio.

Para la última ecuación en la sección 5-7 esto significa que:

$$n_1 = n_2$$

y por lo tanto

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2}$$

Pero incluso podemos decir que la densidad "d" de cada gas es:

$$d_1 = \frac{m_1}{v}$$

$$d_2 = \frac{m_2}{v}$$

Donde "v" es el volumen del gas que pasa a través del orificio. Esto significa entonces que:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2}$$

Y extrayendo la raíz cuadrada de cada miembro:

$$\frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}} = \frac{v_2}{v_1}$$

Al duplicar la velocidad de efusión, el tiempo de efusión se reduce a la mitad. Velocidad y tiempo son inversamente proporcionales.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{t_1}{t_2}$$

Así finalmente

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}}$$

De este modo nuestro modelo demuestra que el tiempo de efusión debe ser proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del gas, como los experimentos lo indican. De los datos dados en la sección 5-2 nuestro modelo nos lleva a concluir que las moléculas de oxígeno son 16 veces más pesadas que las moléculas de hidrógeno. Medidas más precisas nos dan la razón: $\frac{1.008}{16.000}$ De mucha utilidad será determinar el peso real de una molécula.

En este punto del curso sin embargo, no tenemos información acerca del número o la velocidad de las moléculas de una muestra de gas, luego no estamos en condiciones de calcular la masa. Sobre esto volveremos más tarde.

5-9.- PRESION DE LOS GASES

Los gases ejercen presión. Pero, si los gases de acuerdo a nuestro modelo, son principalmente espacio vacío ¿Cómo se ejerce esta presión? Se responde mejor esta pregunta al analizar lo que se entiende por presión. Presión se define como la razón entre la fuerza y la superficie. Así, si una fuerza actúa sobre una superficie, el valor de la presión se encuentra dividiendo la fuerza por el área. Está de acuerdo a esta definición de presión una que dice que es la razón entre energía y volumen. Así cierta cantidad de energía en un volumen determinado puede ser considerada como una presión numéricamente igual a la energía dividida por el volumen.

Ejercicio:

Demuestre la equivalencia de estas dos definiciones de presión.

sión.

Hemos supuesto un gas formado de moléculas en movimiento en todas direcciones, así una muestra de gas posee energía debido a este movimiento. Esta energía cinética dividida por el volumen del gas es la presión. Si el volumen del gas disminuye, la presión aumenta y si el volumen del gas es aumentado, la presión debe disminuir.

Observe que la teoría b-2 pone de manifiesto que la energía cinética de las moléculas es determinada por la temperatura. Mientras la temperatura se mantiene fija la energía cinética también se mantiene fija.

¿Hasta que punto las deducciones de nuestro modelo están de acuerdo con el comportamiento real de los gases? Robert Boyle, más o menos 300 años atrás, estudió por primera vez la relación entre presión y volumen de los gases. Sus conclusiones han sido corroboradas por muchos investigadores recientes. De acuerdo a sus experimentos la presión de una muestra gaseosa es inversamente proporcional a su volumen. Esto está expuesto en forma gráfica en la figura 5-3.

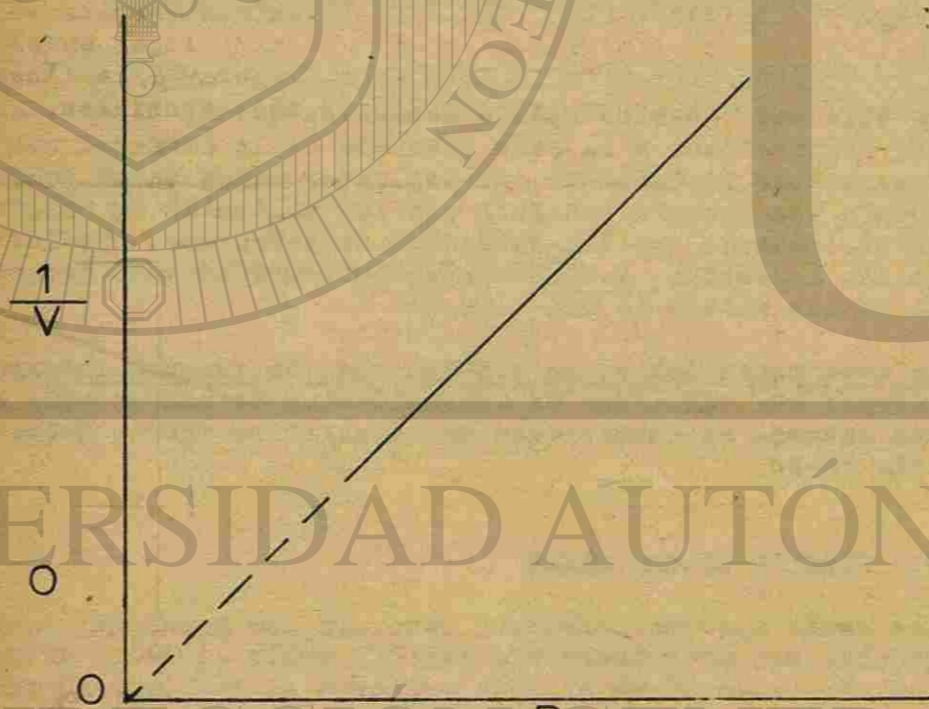


Figura 5-3

Siempre que la presión del gas no sea demasiado alta, todos los gases se comportan en esta forma sencilla. Para diferentes muestras la inclinación de la línea cambiará, pero todas las líneas convergerán hacia el origen del gráfico.

Por supuesto no es posible hacer medidas a presión 0, de modo que el final de la línea que indica baja presión se representa como línea de puntos para indicar la región a través de la cual las mediciones reales no se extienden. ¿Qué significa $1/v=0$? Se comprende mejor diciendo que de acuerdo a la figura 5-3 cuando la presión del gas se aproxima a 0, el volumen del gas se hace infinitamente grande. De acuerdo a nuestro modelo esta significa que la cantidad de espacios vacíos de un gas puede aumentar sin límites. Esta relación entre presión y volumen se conoce ordinariamente como la ley de Boyle. Nuestro modelo descrito en la sección 5-4 reproduce el comportamiento satisfactoriamente.

5 -10.- TEMPERATURA DE LOS GASES

Cuando se cambia la temperatura de un gas se ha encontrado experimentalmente que una de estas tres cosas debe suceder. Debe cambiar el volumen, debe cambiar la presión, o ambos a la vez. Para hacer más fácil la experiencia podemos convenir en mantener la presión fija y comprobar la relación volumen - temperatura. La figura 5-4 describe los resultados de una serie de experimentos en una muestra de gas. Asegurando que la presión sea suficientemente baja se obtendrá siempre una línea recta. Con otras muestras resultarán líneas diferentes, pero todas dirigidas hacia el mismo lugar en el gráfico, donde el volumen sería cero. Como en la figura 5-3, la línea punteada indica la región donde las mediciones son imposibles.

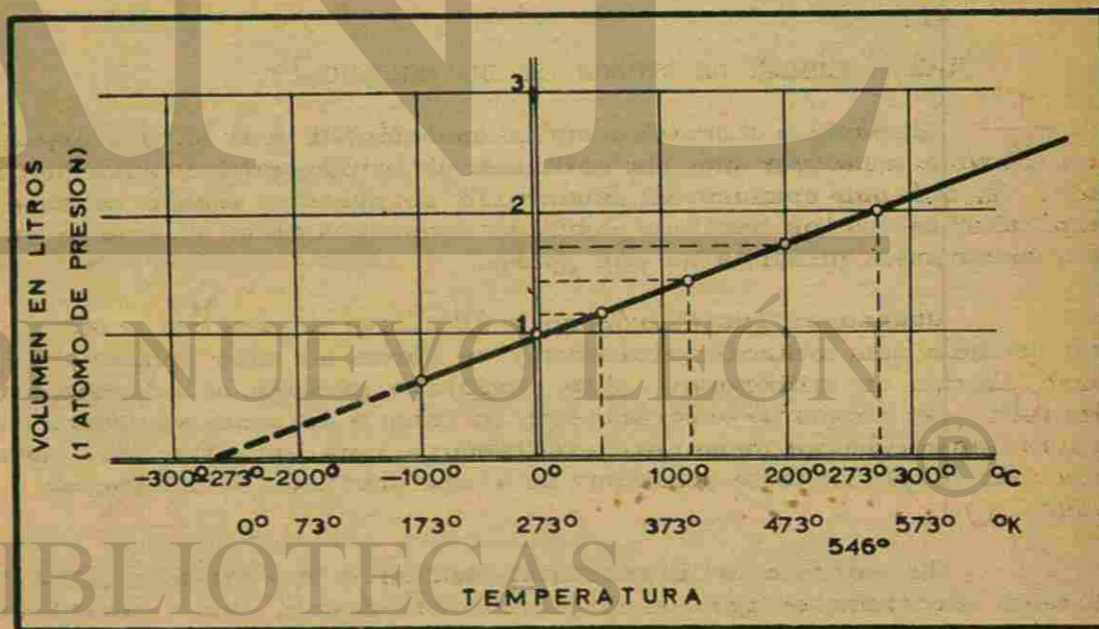


Figura 5-4

Generalmente a ciertas temperaturas bajas el gas se vuelve sólido o líquido y el experimento debe terminarse en lo que se refiere a obtener datos sobre los gases. El punto en el gráfico en

que el volumen aparece ser cero es una temperatura característica de todos los gases. En una temperatura bajo la cual ningún gas puede encontrarse. Los científicos se refieren a él como el "cero absoluto". Un posible uso es tomarlo como el punto cero en una escala de termómetro. Semejante escala estaría indicada por los números más bajos en el eje correspondiente a escala de temperatura de la figura 5-4.

Esta escala en la cual este punto es tomado como cero se llama escala de temperatura absoluta y a veces se le denomina escala de Kelvin. Una de sus ventajas es la simplicidad con que relaciona temperatura y volumen de un gas. El estudiante debe establecer esta relación.

Para hacer coincidir este tipo de comportamiento de un gas con el modelo teórico todo lo que necesitamos hacer es afirmar que la energía cinética de un gas es proporcional a la temperatura absoluta. De aquí que cuando la temperatura y la energía cinética aumentan, manteniendo la presión constante, debe aumentar el volumen para mantener constante la razón de energía y volumen.

Ejercicio: ¿qué podrá concluir de la relación entre presión y temperatura absoluta, a volumen constante, utilizando el modelo?

Aunque varios aspectos de nuestro modelo están de acuerdo con el comportamiento de los gases, hay una variedad de preguntas que no hemos contestado, ¿Cuánto pesan las moléculas? ¿Con qué velocidad se mueven? ¿Cuál es el volumen de una molécula? ¿Cómo están relacionados los átomos con la molécula?

5-11.- NUMERO DE ATOMOS EN UNA MOLECULA

El modelo discutido en la sección 4-11 para el hidrógeno, nos llevó a concluir que una molécula de hidrógeno contenía dos átomos. ¿A qué nos conduce el desarrollo de nuestro modelo en este capítulo? De varios caminos posibles consideraremos el basado en las reacciones químicas de los gases.

Cuando el gas hidrógeno y el cloro se mezclan y se calientan produce una reacción violenta y se forma un solo compuesto, llamado cloruro de hidrógeno. Este compuesto gaseoso a la temperatura ambiente, se comporta como sustancia pura y de esto se deduce que todas las moléculas deben ser exactamente iguales entre sí. De aquí que cada molécula debe contener la misma cantidad de hidrógeno y cloro.

Un estudio de la reacción demuestra que si se mezclan volúmenes exactamente iguales de cloro e hidrógeno, ambos se consumen totalmente en la reacción. Aún más, el volumen del producto gaseoso es igual a la suma del volumen de hidrógeno y el de cloro partiendo de la suposición de que todos los volúmenes son comparados a la misma temperatura y presión. Como ejemplo:

1 lt. de hidrógeno + 1 lt. de cloro = 2 lts. de ácido clor

hídrico.

Este es un resultado curioso. Si se aplica la hipótesis de Avogadro (sección 5-8) entonces el número de moléculas de hidrógeno usadas deben ser iguales al número de moléculas de cloro y juntos forman moléculas de ácido clorhídrico en cantidades iguales a la suma de las moléculas que la originaron.

Como ejemplo podemos decir que una molécula de hidrógeno + 1 molécula de cloro da dos moléculas de ácido clorhídrico. Pero esto nos impulsa a decir que estas moléculas de hidrógeno pueden ser divididas en mitad o que las dos moléculas de ácido clorhídrico no son iguales. Los químicos prefieren la primera alternativa. Nuestra conclusión será que las moléculas de hidrógeno contienen por lo menos dos átomos. Otras evidencias indican que no hay más de dos átomos.

Ejercicio: ¿Qué conclusión puede sacar al observar el número de átomos de cloro que contiene una molécula?

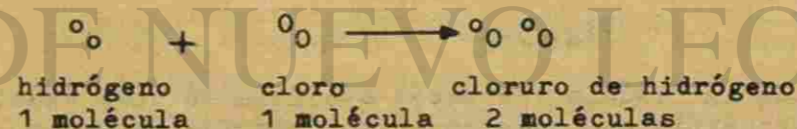
La figura 5-5 sugiere en forma gráfica la situación



Fig. 5 -5

VOLUMENES DE GAS REACCIONANTE

o en términos moleculares



Nuestros resultados están representados incluso por una ecuación química cuyos símbolos representan las moléculas. $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

El modelo para los gases y el modelo electrónico nos han llevado a conclusiones idénticas: que el hidrógeno es diatómico. Seguramente esto es muy satisfactorio como una demostración del poder de estas ideas. Experimentos similares llevan a conocer el número de átomos por moléculas, de otros gases. Puesto que ni el Helio ni el Neón reaccionan, ninguna evidencia química es provechosa para confirmar

que ellos son monoatómicos (sección 4-13 y 4-16).

5- 12.- PESOS ATOMICOS

Experimentos similares a los descritos en la sección 5-11, efectuados con oxígeno, indican que este posee moléculas diatómicas. Ya hemos concluido que la razón de los pesos moleculares para hidrógeno y oxígeno es 1.008 a 16. Si ambas moléculas son diatómicas, entonces la razón de los pesos atómicos debe ser la misma.

Para propósitos químicos generalmente no necesitamos conocer el peso de un átomo en gramos sino solamente los pesos atómicos relativos de ellos. Designando un punto de partida arbitrario es posible determinar los pesos relativos para cada átomo diferente. Más o menos 60 años atrás, los químicos acordaron usar el oxígeno como punto de partida. Se construye una escala para los pesos, asignándole al oxígeno un peso exacto de 16 y tomando como una unidad de la escala $1/16$ del peso de un átomo de oxígeno. Con esto, como base, el peso atómico del Hidrógeno debe ser 1.008.

Los pesos atómicos se determinan de varias maneras. Puesto que los valores se basan en experimentos, la precisión con que se conocen está determinada por la exactitud con que se hagan los experimentos.

Mejoras en la precisión llevan a cambiar los valores aceptados. Los valores entregados en 1959 figuran en la cubierta posterior. La figura 5-6 muestra una parte de la escala de pesos atómicos con la posición de un número de elementos indicados en ella.



ESCALA DE MASA ATOMICA

Fig. 5-6

En realidad la escala de pesos atómicos se basa exactamente en el mismo principio que nuestra escala métrica de masas. En la escala métrica todas las masas se refieren a una masa standard que se mantiene en París y que todos concuerdan en denominar kilogramo. Si Ud. dice que pesa cincuenta y tres kilogramos, en realidad está diciendo que es 53 veces más pesado que el trozo de metal standard de París.

Quando los químicos dicen que el azufre tiene un peso atómico de 32, en realidad afirman que el átomo de azufre tiene un peso atómico el doble más pesado que el átomo de oxígeno standard que todos acuerdan llamar 16.

Ejercicio: ¿Dónde se ubicará la molécula de hidrógeno en la escala de pesos atómicos?

5- 13.- PESOS ATOMICOS POR ESPECTROSCOPIA DE MASAS

No todos los átomos y moléculas pueden ser preparados convenientemente en forma gaseosa. Un procedimiento más general es sin embargo posible. Este hace uso de un aparato de ionización similar al descrito en la sección 3-9. El material a estudiar se introduce en el aparato y se calienta, si es necesario producir algo de gas.

Uno o más electrones son extraídos de cada átomo, y los iones positivos resultantes son acelerados hacia un electrodo negativo. Los iones en movimiento constituyen una corriente eléctrica. Esta corriente de iones se moverá en una línea recta si se les deja. Tal como un campo magnético desviará un alambre que lleva corriente, también desviará la corriente de iones positivos. La desviación es inversamente proporcional a la energía cinética del haz de iones positivos para un campo magnético de una fuerza dada. Un campo eléctrico desviará el rayo de iones también, con la desviación inversamente proporcional al cuadrado de la velocidad de las partículas.

Por medidas hechas a estas desviaciones en campos magnéticos y eléctricos es posible calcular la masa de los iones en movimiento.

Es posible arreglar el aparato de modo que los iones positivos sean desviados y golpeen una placa en un punto de la escala, que es determinado por su masa. Usando átomos de oxígeno para calibrar la escala se pueden medir pesos atómicos. Tal escala se llama espectro de masas.

Modernos cambios del espectroscopio de masas han producido un instrumento extraordinariamente exacto. Estos instrumentos dan los valores más precisos para los pesos atómicos hoy día.

5 -14.- PESOS ATOMICOS DE LA COMPOSICION QUIMICA

Por medio de un argumento desarrollado en la sección 5-11 concluimos que el ácido clorhídrico está formado por moléculas y que cada una contiene un átomo de hidrógeno y un átomo de cloro. Análisis de la composición en peso de ácido clorhídrico da el peso de cloro relativo al peso de hidrógeno. Cuidadosas experiencias dan un valor de la razón de 35.176. Puesto que hemos concluido que el hidrógeno es 1.008 en la escala de pesos atómicos, el cloro debe ser 35.457.

5- 15.-- ISOTOPOS

Quando el cloro se examina en el espectroscopio de masas no se encuentran evidencias para un átomo de masa 35.457. En vez de esto se encuentran dos átomos diferentes de cloro, uno con masa 35 y

otro con masa 37. Estos parecen encontrarse en una proporción fija (75.4: 24.6), produciendo una masa promedio de 35.457.

La mayoría de las reacciones químicas no distinguen entre estos átomos de diferentes masas, cada uno con el mismo número de electrones y el mismo número atómico. Su única diferencia parece estar en la masa del núcleo. Químicamente son iguales, excepto en trabajos de extrema precisión.

Dos o más de estos átomos que tienen el mismo comportamiento químico, pero diferentes pesos atómicos se llaman isótopos. La mayor parte de los elementos que abundan en la naturaleza son en realidad mezclas de isótopos.

5-16.- MASA DE LOS ATOMOS -NEUTRONES

Usando el espectrómetro de masas puede demostrarse que casi toda la masa del átomo de hidrógeno reside en el núcleo. Esto es, la masa de un protón es virtualmente la misma que la masa del átomo de hidrógeno.

En el capítulo IV usamos como modelo del átomo de helio un núcleo hecho de dos protones encajados en la nube de un par de electrones. Aunque este modelo explica las propiedades eléctricas del helio, no explica la masa de un átomo de helio. De los datos en la tabla 5-1 y de la hipótesis de Avogadro, debemos concluir que un átomo de helio es cuatro veces más pesado que un átomo de hidrógeno. La masa adicional está dada por dos neutrones. Los neutrones como los protones tienen una masa de más o menos 1 en la escala de pesos atómicos. A diferencia de los protones tienen carga eléctrica 0.

Las masas comparadas de protones, neutrones y electrones están dadas en la tabla 5-2. Con estas bases, podemos decir que el número de protones (Z), más el número de neutrones (N), da el peso atómico (A).

$$A = N + Z$$

Puesto que el número de protones es también el número atómico, podemos concluir que el número de neutrones es la diferencia entre peso atómico y número atómico.

Tabla 5-2
PARTICULAS ENCONTRADAS EN EL ATOMO

Nombre	Masa, Unidades de peso atómico	Carga eléctrica
Electrón	0.00055	

Nombre	Masa, Unidades de peso atómico	Carga eléctrica
Protón	1.00759	+
Neutrón	1.00898	0

Ejercicio: ¿Cómo tendrían que ser modificados los modelos mentales atómicos del capítulo IV para explicar los isótopos?

5-17.- CALCULO MOLECULAR

En la sección 5-2 hicimos notar que para propósitos químicos, generalmente no necesitamos conocer el peso real de un átomo. Sin embargo, como científicos estamos deseosos de conocer lo que este peso podría ser. Podríamos calcularlo si pudiésemos contar el número de átomos para el peso dado de una substancia. Hay varias maneras de contar las moléculas de los gases. Un procedimiento de medición puede planearse de una observación hecha por Rutherford y mencionada en la sección 3-8. La observación dice que las partículas alfa son núcleos de helio y que éstas son lanzadas del radio. Ahora es posible detectar y contar las partículas alfa por el destello de una luz que cada una da cuando golpea una pantalla fluorescente o cuando golpea otro aparato sensitivo adecuado. Cuando el núcleo de helio se retarda, coge electrones y se transforma en átomo de helio y por lo tanto gas helio. El volumen y la masa del gas producido pueden ser medidos y comparados con el número de partículas alfa. El resultado es que 6.02×10^{23} átomos de helio pesan 4.003 gramos. Este peso de helio ocupa 22.4 lts. a 0°C . y 1 atmósfera de presión. El mismo volumen de cualquier otro gas a la misma temperatura y presión contendrá el mismo número de moléculas. Puesto que una molécula de oxígeno contiene dos átomos, donde cada átomo es aproximadamente 4 veces la masa del átomo de helio, 32 gramos de oxígeno tendrán 6.02×10^{23} moléculas. Por lo dicho 16 gramos de oxígeno contendrán 6.02×10^{23} átomos.

El número 6.02×10^{23} se usa con muchos propósitos científicos y ha sido denominado número de Avogadro.

Ejercicio: Calcular el peso en gramos de un átomo de oxígeno.

5-18.- EL MOL

Los químicos han ideado un nombre muy breve para designar la cantidad de algo que contiene un número de unidades igual al número de Avogadro. Este peso es denominado un "mol". Así un mol de oxígeno pesa 32 gramos y contiene 6.02×10^{23} moléculas. Un mol de electrones contendrá 6.02×10^{23} electrones.

A partir de este argumento 6.02×10^{23} mosquitos serán

un mol de mosquitos.

Ejercicio: Suponiendo que hay 2×10^{19} personas en el mundo, ¿A cuántos moles de personas equivale? ¿Cuántos moles de electrones hay en un mol de moléculas de hidrógeno?

5-19.- SÓLIDOS CRISTALINOS

En cuanto a los gases hemos obtenido un modelo que corresponde al comportamiento de una gran variedad de sustancias gaseosas en una forma razonablemente exacta. Debemos preguntarnos si los sólidos son tipos de materiales diferentes para los que es necesario un modelo completamente diferente. ¿Hay algunas características de un modelo gaseoso que puedan ser parte de un modelo para sólidos? Ordinariamente los sólidos existen como cristales. Una variedad de sustancias son familiares como cristales. La sal de mesa común o cloruro de sodio, si lo examinamos bajo una lupa, se halla que está formada de pequeños cubos. La figura 5-7 es una reproducción de un granito de sal cristalizado de una solución acuosa. Estos cubos pueden variar en tamaño pero en todos ellos se encuentran caras en ángulos rectos, excepto algunos cristales que han sido dañados mecánicamente. La figura 5-8 es otro ejemplo preparado del azúcar de mesa ordinaria, que ilustra una forma cristalina diferente. La característica de los cristales es la igualdad de forma, entre uno y otro cristal de la misma sustancia. Aunque el tamaño puede variar ampliamente, del microscopio a muchas toneladas, la forma permanece constante. Primeramente la forma es una característica y rasgo de identificación de una sustancia particular. Ordinariamente una sustancia puede adoptar un pequeño número de formas cristalinas diferentes, dependiendo del rango particular de temperatura, presión y otros reactivos químicos que se hallen presente mientras la sustancia cristaliza.

5-20.- MODELOS CRISTALINOS

William Barlow propuso en 1890 que los cristales están formados por átomos empaquetados como esferas en un modelo regular. La figura 5-9 es una fotografía de uno de tales ordenamientos entre los muchos posibles. Varias estructuras y sus significados se discutirán más adelante en el capítulo sobre metales y materiales iónicos. Podemos concluir con certeza que los cristales son sólidos con una ordenación extremadamente regular de átomos o moléculas. Sobre esta base requieren un modelo totalmente diferente del utilizado para los gases, para un gas no existe un modelo regular que determine la posición de átomos y moléculas entre sí.

Antes de suponer, sin embargo, que los sólidos son completamente diferentes a los gases examinaremos el hecho de que sólidos pueden ser convertidos en gases. ¿Hay algo semejante al gas ya en el sólido?

5-21.- SUBLIMACION

Encontramos que cualquier sólido puede convertirse a gas elevando suficientemente la temperatura y bajando la presión. Para algunos casos pueden ser necesarias temperaturas de 5000°C . Igualmente un gas puede retornar a sólido bajando suficientemente la temperatura. Para muchas sustancias, cambios apropiados de temperatura provocan el cambio de sólidos a gas y nuevamente a sólido de modo que el sólido final e inicial son químicamente iguales. Esto es válido para cada uno de los elementos químicos, siempre que la temperatura alta sea mantenida por debajo de $10.000.000^{\circ}\text{C}$. Para muchos compuestos los resultados son los mismos. De este modo el hielo puede convertirse en gas elevando la temperatura y el sólido es restaurado cuando la temperatura desciende. Cuando se calienta azúcar hasta que se convierte completamente en gas, sin embargo, se producen profundos cambios, de modo que el sólido producido, cuando la temperatura se reduce, no es azúcar del todo sino una mezcla heterogénea de agua y carbón, y probablemente otras sustancias. Cuando un sólido se convierte directamente en vapor a una temperatura específica el proceso se denomina "sublimación". Si la presión es suficientemente baja, cualquier sólido sublimará. Únicamente un pequeño número, sin embargo, sublimará a 1 atmósfera de presión. Tres ejemplos de tales sustancias son dadas en la tabla 5-3 con la temperatura a que tiene lugar la sublimación y a 1 atmósfera de presión.

A diferencia de estas tres sustancias, la mayoría cuando se calientan a 1 atmósfera de presión se convierten primero en líquido y luego a una mayor temperatura el líquido se transforma en gas.

Quando tiene lugar la sublimación, el sólido tiende a enfriarse; por esta razón para mantener la temperatura fija, debe administrarse energía desde afuera. La columna del lado derecho de la tabla 5-3 muestra la energía requerida para cada una de las tres sustancias. En general a mayor temperatura de sublimación se requiere una mayor energía. En la sección 3-2 se señaló el paralelismo entre energía, potencial y fuerza. Presumiblemente entonces la energía de sublimación implica una fuerza de atracción entre aquellas partículas del sólido que pasarán a ser las moléculas separadas en el gas. Esto significa que existe entre los átomos de carbono en el grafito una fuerza relativamente grande comparada con la fuerza existente entre las moléculas del dióxido de carbono.

Se advierte que no existe una relación entre el peso molecular y la energía de sublimación. Las fuerzas intermoleculares y estructuras moleculares son más importantes que el peso molecular en la determinación de la energía requerida en la sublimación.

5-22.- VELOCIDAD DE SUBLIMACION

Para un número de sustancias se han hecho medidas experimentales de la velocidad de sublimación. Mientras la temperatura se mantenga lo suficientemente baja para mantener la presión del gas liberado bastante reducida, el volumen del gas que se libera por segundo es una constante para cada centímetro cuadrado de superficie del sólido. Al pasar de una sustancia a otra la velocidad

Tabla 5-3
EJEMPLOS DE SUBLIMACION

	Peso Molecular	Temperatura de sublimación	Energía de Sublimación
Grafito	12.01	4347°C	171.7 kcal/mol
Dióxido de Carbono	44.01	-78.2	5.8
Hexafluoruro de Uranio	238.07	56.5	12

de liberación varía de acuerdo a la raíz cuadrada del peso molecular. De este modo encontramos una relación, y presumiblemente un comportamiento para los sólidos, esencialmente el mismo que se ha descrito en la sección 5-2 para los gases. Un sólido tiene por esta razón algunas propiedades experimentales, las cuales también se han encontrado para los gases.

5-23.- UN MODELO PARA SOLIDOS

El modelo que hemos usado para explicar la estructura cristalina puede ahora modificarse aplicando algunas de las ideas de movimiento tipo gas, para darnos una imagen que explicará la sublimación. Supondremos que un cristal sólido está formado por una colección de átomos o moléculas que no se mueven entre sí, pero que vibran dentro de posiciones fijas. Las vibraciones se producen al azar con respecto a la energía y dirección. Las partículas individuales chocarán una con otras cuando la energía y dirección contribuyen a reunir las.

Como resultado, una molécula que vibre con mayor energía golpeará una molécula vecina y la hará vibrar más vigorosamente y así sucesivamente a través del cristal. Todo el cristal está hecho entonces de un conjunto de pequeños vibradores conectados entre sí. Las moléculas en la superficie de un cristal pueden vibrar hacia afuera. Si su energía de vibración es lo suficientemente grande para que las fuerzas atractivas sean incapaces de detener la molécula en su huida, ella escapa y se convierte en una molécula gaseosa. Mientras las moléculas abandonan la superficie, se expone una nueva superficie y más moléculas son capaces de liberarse. Nuestro modelo cristalino puede considerarse como un conjunto de esferas fijas para átomos o moléculas, pero con todas las esferas moviéndose continuamente. A mayor temperatura mayor será la energía y rapidez del movimiento.

5-24.- LIQUIDOS

Los gases constituidos por moléculas que se mueven al azar y los cristales constituidos de moléculas y átomos en posiciones aproximadamente fijas representan las formas extremas de la materia. Los líquidos constituyen un estado intermedio. Ambos, gases y líquidos fluyen, y un líquido como un gas difundirá lentamente dentro de otro. Al mismo tiempo los líquidos tienen densidades tan grandes como los sólidos.

Representábamos los gases por un modelo en el que unas pocas moléculas se encontraban en movimiento alrededor de un gran número de espacios intermoleculares. Usando estos mismos términos podemos decir entonces que los sólidos tienen poco o ningún espacio intermolecular. Del mismo modo puede pensarse que los líquidos son moléculas que se mueven alrededor de un pequeño espacio intermolecular. En realidad si consideramos las densidades dadas en la sección 18 para agua líquida y gaseosa a 100°C encontramos que el vapor tiene un volumen alrededor de 1600 veces el volumen del líquido. Un modelo en el cual ambos, moléculas y espacios intermoleculares tienen todos el mismo diámetro, implica que hay por lo menos 1600 veces más espacio en el gas que en el líquido. Esta hipótesis de que la materia está constituida de moléculas y espacios intermoleculares se refiere algunas veces jocosamente a la "teoría de la materia del queso suizo". Aún como broma este cuadro mental tiene alguna utilidad.

Quando se enfría el agua líquida a menos de 100°C se va contrayendo y presumiblemente pierde espacios intermoleculares. Hay espacios intermoleculares suficientes para que las moléculas de agua pueden moverse, pero las fuerzas atractivas entre las moléculas de agua son suficientemente poderosas para impedir una separación fácil.

5-25.- FUERZAS DE VAN DER WAALS

Al comienzo de este capítulo uno puede preguntarse como es posible de que no ocurra una transformación instantánea a sólido por efecto de una atracción electrostática entre las cargas positivas y negativas. En estos momentos podemos invertir la pregunta y decir ¿cómo no es gaseosa toda la materia a causa de la energía cinética de las moléculas? ¿Hay algún medio por el cual nuestros modelos de moléculas y nuestro concepto del proceso de disgregación puedan usarse para explicar el hecho de que todos los gases pueden transformarse en líquidos y sólidos a temperaturas suficientemente bajas? Evidentemente consideraremos ciertas fuerzas de atracción aún entre las moléculas más inertes. Tales fuerzas se denominan fuerzas de van der Waals, debido al científico holandés que las describió. La pregunta con la cual comenzamos la sección puede formularse: ¿Cómo podemos explicar una fuerza atractiva como la que existe entre las moléculas de hidrógeno? Para acercarse al problema es preferible observar la energía requerida para la vaporización de los líquidos. Siempre que un líquido se evapora, se absorbe energía. Interpretamos esto para dar a entender que el trabajo se hace contra las fuerzas atractivas. La tabla 54 coloca las temperaturas de ebullición y la energía de vaporización para varias sustancias. Se observa que mientras la tem

peratura de ebullición aumenta, la energía de vaporización también aumenta, en general entonces una baja temperatura de ebullición significa pequeñas fuerzas atractivas, mientras una temperatura de ebullición alta indica grandes fuerzas atractivas.

Para el helio no hay fuerza atractiva entre dos moléculas mientras las moléculas permanecen perfectamente simétricas con el núcleo exactamente al centro de la nube electrónica. Las colisiones sin embargo, tienden a desorganizar la simetría. A temperatura altas las colisiones más violentas separan los electrones de los protones. A temperaturas bajas los electrones y el núcleo son empujados débilmente afuera de su posición simétrica y más estable. La figura 5-10 ilustra de un modo exagerado lo que sucede.

Las moléculas eléctricamente asimétricas se atraen levemente unas a otras. En estas circunstancias, hay un pequeño campo de fuerza que se extiende más allá de las moléculas. Esto suministra entonces una base para la atracción que puede resultar a la temperatura propia, en la condensación de un gas tal como helio a líquido. Podemos considerar las moléculas como algo flexible y por lo tanto capaces de deformación. El término técnico es polarizabilidad, puesto que se han formado polos positivos y negativos. Se observa entonces que el hidrógeno con dos núcleos es más fácilmente polarizable que el helio con un solo núcleo. El neón con 10 electrones es polarizado más fácilmente que el helio con solo dos, mientras el metano con 5 núcleos es más fácilmente polarizado que el neón con un núcleo. En general las moléculas con muchos electrones y varios núcleos son así fácilmente deformables como para generar poderosas fuerzas de van der Waals, y por lo tanto, poseer temperaturas de ebullición sorprendentemente altas.

5-26.- FUERZAS POLARES

Mientras la introducción de las fuerzas de van der Waals parece resolver varios problemas, también genera algunos. ¿Por qué el agua H_2O , hierve a 1 temperatura más alta que la del metano, CH_4 ? la tabla 4-4 indica otras sustancias que también plantean los mismos problemas. De hecho, si el metano con 5 núcleos hierve a temperatura más alta que el neón con un solo núcleo ¿por qué el ácido fluorhídrico con solo dos núcleos hierve a una temperatura próxima a la del neón y no tan alta como la del metano?

Si nos referimos a los modelos discutidos en la sección 4-17 encontraremos una respuesta. El ácido fluorhídrico, agua y amoníaco tienen una estructura de asimetría eléctrica. El núcleo no está distribuido del mismo modo que los electrones; por lo tanto el centro de carga negativa no coincide con el centro de carga positiva. Se dice que estas moléculas son polares y que como resultado se atraen unas con otras.

Ejercicio: ¿Cómo afecta el aumento de la polaridad, la energía de vaporización?

Tabla 5-4

Substancia	Fórmula	P. M.	Temperatura de ebullición	Energía de vaporización Kcal/mol.
Helio	He	4.003	4.216 °K	0.020
Hidrógeno	H_2	2.016	29.39	0.216
Neón	Ne	20.183	24.57	0.431
Nitrógeno	N_2	28.016	77.34	1.333
Monóxido de carbono	CO	28.011	81.66	1.444
Fluor	F_2	38.00	85.24	1.51
Argón	Ar	39.944	87.29	1.558
Oxígeno	O_2	32.000	90.19	1.630
Metano	CH_4	16.043	111.67	1.955

5-27.- ORDEN VERSUS DESORDEN

En los capítulos *IV y V vimos dos aspectos diferentes de los sistemas atómicos. Estos han sido presentados en términos de dos modelos diferentes. Por un lado las fuerzas eléctricas existen dentro y entre los átomos que tienden a atraer todo junto a moléculas y cristales. Por otro lado, todos los sistemas atómicos están sometidos a movimientos internos, continuos y fortuitos que hacen que las moléculas y cristales tiendan a separarse. El estado real de una substancia particular es el resultado de los factores mencionados. Las fuerzas atractivas están determinadas por la naturaleza de los átomos y la relación entre ellos. Los procesos de separación están determinados principalmente por la temperatura.

Orden y desorden son los dos grandes temas que sustentan todo lo material. Se repetirá en varios aspectos a través de lo que resta del libro.

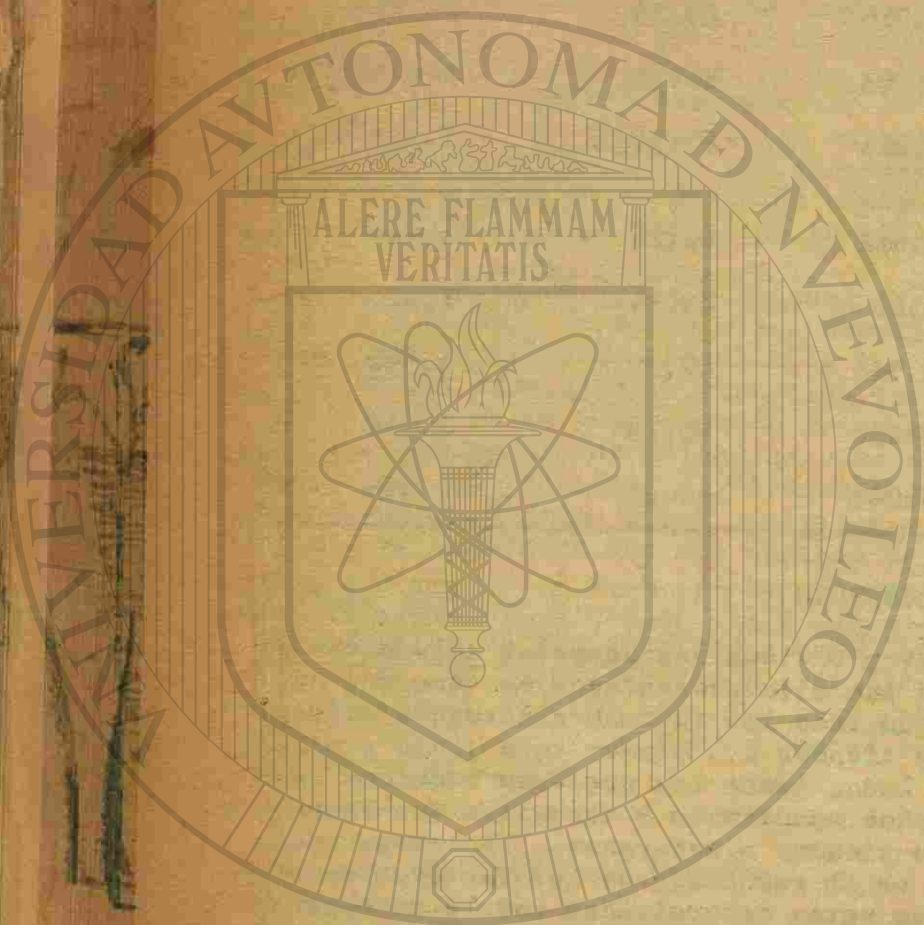


ATOMO DE He CON UNA NUBE ELECTRONICA SIMETRICA

ATOMOS DE He CON DIPOLOS INDUCIDOS

Figura 5-10

Núm. C
Núm. A
Núm. A
Procedo
Precio
Fecha
Clasific
Catalogo



Capítulo VI

PROPIEDADES Y CAMBIOS QUÍMICOS

En el capítulo II conocimos varias reacciones químicas diferentes. Presumiblemente el objeto de este libro es entender éstas y otras reacciones. Al final del capítulo II, llegamos hasta comprender que las reacciones químicas son un enigma y descifrarlo requerirá alguna exploración más avanzada. Esta nos ha llevado a los modelos desarrollados en los capítulos IV y V. Ahora debemos mirar hacia atrás y ver si la empresa de construir modelos cede a alguna comprensión que vaya más allá de la mera descripción. Si ella nos permite interrelacionar y luego entender las reacciones que ya hemos considerado, entonces queremos proseguir con otras reacciones y explorar los límites hasta los cuales el modelo puede ser provechosamente seguido.

Antes de avanzar deberíamos dejar en claro lo que Uds. pueden ya sospechar. Los modelos servirán más o menos bien para algunas reacciones y para otros sistemas. Puede parecer desalentador, pero en verdad debemos concluir que nuestro modelo tiene éxito sólo parcialmente. Hay otros aprovechables y podríamos tentarnos a rechazar los nuestros y escoger uno de ellos. Pero estos también fallan en varios puntos, pero tienen sus propios aciertos. Ningún modelo puede explicar todos los fenómenos químicos y por algunas razones de searemos explorar algunos modelos, además de los ya conocidos.

El hecho que ninguno de ellos se ajuste con todo su carácter no deberá desalentarnos. La labor del científico está íntimamente relacionada con la creación y experimento de modelos mentales. Algunos de ellos resultan ser extrañamente poderosos, tal como el de la gravitación de Newton sirvió para organizar el pensamiento de los hombres sobre el espacio por más de 200 años. Pero todos los modelos como el de Newton son más o menos inadecuados. El pensamiento e investigación posterior siempre demuestran la necesidad de un refinamiento, o aún una completa eliminación de modelos que una vez fueron estimados convincentes. Uno de los estímulos de la investigación científica es esta lucha de ingenio entre el científico y los fenómenos naturales cuando aquel intenta usar su poder intelectual al organizar los muchos y diversos aspectos del mundo que encuentra en el laboratorio y el resto del universo. En un sentido la naturaleza "gana la lucha"; la explicación final nunca se alcanza. Pero el científico tiene el placer de vencer muchas de las escaramuzas que encuentra en su camino.

Al final de la sección 17 propusimos que las reacciones químicas encierran cambios en las propiedades y composición. Difícilmente podemos reclamar el comprender estos dos aspectos de las reacciones discutidas en el capítulo II a menos que podamos mostrar cómo se relacionan entre sí. La comprensión debe estar basada en mo-

delos mentales que correlacionen propiedades y composición. Encontraremos que el modelo discutido en el capítulo IV. estará razonablemente relacionado con la composición, mientras una combinación de los modelos IV y V se relacionan con una variedad de propiedades relacionándolas con la estructura.

Este capítulo se referirá entonces al uso de estos dos modelos para indicar como las fuerzas organizadoras y los procesos distributivos indican un camino para explicar varias reacciones. Al final del capítulo se señalará algunas de las dificultades y se presentará un tipo de modelo diferente. Pero veamos primero como nuestros actuales modelos nos permiten organizar los datos para una propiedad como la temperatura de ebullición.

6-1.- ALGUNAS SUBSTANCIAS CON BAJOS PUNTOS DE EBULLICION

Hemos visto en el capítulo IV que el helio y el hidrógeno tienen los puntos de ebullición más bajos que cualquiera otra sustancia conocida. En la sección 5-2 concluimos que estos bajos puntos de ebullición deben estar asociados con disposiciones muy simétricas de electrones y núcleos y fuerzas de atracción muy débiles entre las moléculas individuales. El neón con un punto de ebullición sólo algo más alto que el del hidrógeno se representa también por un modelo simétrico que tiene poca tendencia a la interacción con otros átomos de neón o cualquier átomo de otra clase.

Estas tres sustancias están tabuladas en la tabla 5-6 junto con otras. Estas otras son las sustancias que con temperaturas de ebullición más baja que se conocen, dispuestas en la tabla en orden de temperaturas de ebullición creciente. Las sustancias clasificadas son entonces los nueve materiales con más bajo punto de ebullición conocido. ¿Es su aparición en la tabla compatible con nuestros modelos?

En los átomos de nitrógeno encontramos un núcleo con siete protones rodeado de siete electrones. No importa como están dispuestos estos electrones en un sólo átomo por lo menos uno de los electrones tendrá que ser impar. Presumiblemente dos electrones rodearán estrechamente el núcleo y los cinco restantes adoptarán alguna forma alrededor de los dos primeros. Pero tal átomo con un electrón impar por lo menos será reactivo. Es muy probable que en un solo átomo se adoptará una disposición exterior tetrahédrica, como encontramos en el neón. ¿Cuántos electrones impares requerirá esto? Dos átomos semejantes tenderán a unirse en pares. Esto lleva a nubes de cinco electrones que rodean dos núcleos tipo helio. Si éstos se empaquetan lo más apretado posible con los electrones y lo más cerca que puedan del núcleo, resulta una disposición como la dada en la figura 5-1. Las cinco esferas exteriores se adaptan juntas con los dos orificios disponibles para los dos núcleos. Esta estructura es compacta y totalmente simétrica. Será inerte con respecto a otras estructuras similares ya que todas las nubes electrónicas estarán llenas.

Comparada con el neón la molécula de nitrógeno es estructuralmente más grande, electrónicamente hablando. Cada núcleo con siete cargas es menos efectivo en su atracción que el único núcleo de neón con diez cargas. Así el nitrógeno, aunque totalmente inerte, se disocia más fácilmente que el neón y la temperatura de ebullición por lo tanto es más alta.

Para romper la molécula de nitrógeno se requiere cortar la molécula por la mitad. De acuerdo con nuestro modelo esto significa separar tres nubes electrónicas contra la fuerza atractiva de los dos núcleos. Para un mol de nitrógeno se requiere 226 Kcal. para efectuar esta separación. En efecto, el nitrógeno resulta ser una de las moléculas más resistentes a la disociación.

El monóxido de carbono, la sustancia que sigue en la tabla 5-6, es en verdad similar al nitrógeno en muchas de sus propiedades y puede ser representada por un modelo que difiere del nitrógeno por tener dos núcleos diferentes. El núcleo de carbono tiene seis protones, mientras el del oxígeno tiene ocho, pero el total es catorce como el del nitrógeno. La misma disposición de los electrones bastará y se puede predecir por la similitud de los modelos que el punto de ebullición es muy cercano al observado para el nitrógeno.

Pero ¿Por qué hay alguna diferencia? En el grado que los electrones están dispuestos como en el nitrógeno, aunque las cargas nucleares son diferentes, la molécula es apenas eléctricamente asimétrica; los dos extremos no son equivalentes. Esto conduce a una leve fuerza atractiva además de la fuerza de van der Waals y tal vez hace comprensible el punto de ebullición más bajo. Además la energía de disociación para el monóxido de carbono es de 257 kilocalorías por mol la cual es aún más grande que el valor encontrado para el nitrógeno. Sin embargo, en este punto de su desarrollo, el modelo no nos permitirá por sí solo predecir estas diferencias entre las energías de disociación para las moléculas de nitrógeno y del monóxido de carbono.

En la sección 4-18 se propuso un modelo para el fluor. Se encontró que consistía en un solo par de electrones repartidos entre los dos núcleos de una molécula de fluor, mientras que un total de seis pares de electrones estaban empaquetados alrededor de la molécula. Esta es una estructura compacta y simétrica sólo un poco más grande que la del nitrógeno y el monóxido de carbono. Sus temperaturas de ebullición parecen ajustar perfectamente en el cuadro.

Ejercicio: ¿Cómo dispondría Ud. los dieciocho electrones encontrados en el argón? ¿Parece compatible el modelo resultante con los datos de la tabla 5-6, o esperaría Ud. que el modelo sugiriera un punto de ebullición con pocos grados de diferencia que el del neón?

El oxígeno constituye un enigma más grande que cualquiera de los otros hasta aquí discutidos. Un átomo de oxígeno posee ocho electrones, cayendo en este aspecto, justo entre el nitrógeno y el fluor. Si las nubes de cargas están dispuestas alrededor de un solo núcleo de oxígeno podríamos anticipar una capa con cuatro nubes de

cargas tetrahédricamente dispuestas.

Puesto que los datos de los puntos de ebullición sugieren que las moléculas de oxígeno en algo se parecen a las del fluor, podríamos proseguir modificando nuestro modelo para el fluor, teniendo cuidado del menor cambio posible en la densidad y la simetría. Primero reducirémos la carga nuclear de nueve para el fluor a ocho para el oxígeno en cada núcleo. En seguida apartaremos dos electrones, pero para mantener las cosas simétricas apartaremos los electrones de los lados opuestos del modelo y así dejaremos sólo dos nubes con electrones.

Aunque esta descripción de la molécula de oxígeno no es tan lógicamente obligatoria como uno desearía, responde por lo menos en un rasgo peculiar. El oxígeno es atraído por un imán. Esto no es cierto en ninguna de las otras sustancias de la tabla 5-6. Si esta se extiende a las otras dos sustancias siguientes sujeto a su punto de ebullición, kriptón y óxido nítrico, encontramos que el último es también atraído por un imán. Ahora en óxido de nitrógeno, NO, es excepcional que una molécula está compuesta por un número impar de electrones y por lo tanto su nube de carga contiene sólo un electrón. Generalmente encontramos, en verdad, que las sustancias que son atraídas por un imán contienen un número impar de electrones o son conocidas por tener uno o más electrones impares. Al diseñar nuestro modelo con dos electrones impares está por lo tanto en la línea con sus propiedades magnéticas.

Es de interés comparar las energías que se requieren para disociar las diversas moléculas que han sido discutidas hasta aquí. Los datos están dados en la Tabla 6-2. Aquí la energía de disociación es la energía absorbida cuando las moléculas son separadas en átomos individuales, sin ninguna reacción entre ellos. Note que la

Tabla 6-2
ENERGIAS DE DISOCIACION

Substancias	Fórmulas	Energía de disociación Kcal/mol
Hidrógeno	H ₂	103
Nitrógeno	N ₂	226
Monóxido de carbono	CO	257
Fluor	F ₂	37
Oxígeno	O ₂	116
Metano	CH ₄	395

separación de cuatro átomos de hidrógeno de un átomo de carbono en el metano requiere casi cuatro veces la energía necesaria para separar un átomo de hidrógeno de otro en una molécula de hidrógeno. La energía de disociación para el monóxido de carbono es casi tres veces más que para el hidrógeno; podemos imaginar que nubes cargadas con tres electrones deben ser separadas para disociar la molécula. Al principio podríamos sorprendernos por la baja energía de disociación del fluor, pero nuestro modelo puede explicar esto. Observamos que un par de electrones puede ser considerado como si enlazaran a los núcleos. En la capa exterior de la molécula hay seis pares, cada uno de ellos tienden a interferir con los otros para obligar a las dos mitades de la molécula a separarse y así aminorar en algo la fuerza de atracción en el enlace. De este modo el fluor es más bien inerte respecto al efecto de una molécula sobre otra. Por la misma razón las moléculas del fluor se separan con una facilidad relativa, dejando los átomos de fluor individuales expuestos a la pronta reacción con otros átomos que pueden estar presentes. La consecuencia es que el fluor es más reactivo con muchos otros átomos. Esto se discutirá en los últimos capítulos.

Aunque las moléculas de oxígeno poseen núcleos de menor carga que el fluor, vemos en la tabla 6-2 que la energía de disociación es mayor para el oxígeno que para el fluor. Nuestro modelo para el oxígeno asigna un par de electrones al espacio entre los núcleos; podemos decir que este par retiene o une los dos átomos. Es interesante notar que la energía de disociación para el oxígeno es casi la misma que para el hidrógeno. Podríamos conjeturar que la transición del modelo del fluor al modelo del oxígeno ha dado como resultado una repulsión menor entre las nubes electrónicas más externas, en parte, tal vez porque las nubes para los electrones individuales serán más pequeñas que para los apareados. Este argumento sin embargo no debía ser tomado más que como sugestivo. Actualmente es posible decir que el oxígeno aún presenta algunos problemas mayores sin resolver para los teóricos.

6-2.- REACCION DEL METANO CON EL OXIGENO

¿Nos dan los modelos que hemos discutido alguna idea de la naturaleza de las reacciones discutidas en la sección 2-6? Cuando el metano se quema en el aire encontramos que el metano y el oxígeno no reaccionan, pero que el metano y el nitrógeno no lo hacen aunque haya una gran cantidad de nitrógeno presentes ¿Por qué? Nuestros modelos han sugerido que el metano es en muchas formas similar al neón, aunque con el oxígeno resulta fácilmente reactivo mientras el neón es totalmente inactivo. Por otro lado ¿Por qué es necesario encender el mechero de Bunsen? Si el metano y el oxígeno son tan reactivos ¿por qué el mechero no se enciende solo cada vez que se abre la llave? Inevitablemente éstas y otras preguntas se le ocurren al estudiante que analiza tal reacción.

En este capítulo podremos responder a algunas de las preguntas recién hechas, mientras que otras serán contestadas en capítulos posteriores. Algunas serán dejadas al estudiante y otras en

esta etapa no pueden ser respondidas por nadie. No debemos olvidar jamás que probablemente ninguna de nuestras preguntas científicas pueden ser totalmente contestadas. Hay siempre algún motivo para que la persona que investiga haga más adelante preguntas, ya para satisfacer su propia curiosidad respecto a ciertas cosas o para familiarizarse más efectivamente con la naturaleza.

Vimos en la sección 2-6 que la combustión del metano puede conducir a la formación de dióxido de carbono, pero a temperaturas más altas puede llegar a la formación de monóxido de carbono y agua de acuerdo a la ecuación.



En esta reacción un total de cinco moléculas reaccionan y producen seis moléculas. Por cada mol de metano que reacciona se liberan 252 kilocalorías de energía. Algunas propiedades de las sustancias implicadas están registradas en la tabla 6-3. Para las energías de disociación registradas se considera que todas las moléculas están en estado gaseoso.

Tabla 6-3

MATERIALES DE LA REACCIÓN METANO - OXIGENO

Substancia	Temperatura de Ebullición °K	Energía de Disociación - Kcal/mol	kcal/enlace
CO	82	257	257
O ₂	90	116	116
CH ₄	112	395	99
H ₂ O	373	219	109

Los datos de la tabla indican que hay un cambio dramático en la temperatura de ebullición como resultado de la reacción. Esto en sí revela causas fundamentales. Nuestro modelo para el agua sugiere que su alto punto de ebullición es el resultado de una disimetría eléctrica intrínseca que conduce a una considerable fuerza atractiva entre las moléculas individuales.

La última columna de la tabla representa la cantidad con que cada enlace ha contribuido a la energía de disociación total. Se obtiene este valor dividiendo los números de la tercera columna por el número de enlaces por molécula. En este punto el término enlace se refiere simplemente al número de pares de átomos mantenidos jun-

tos por una fuerza de atracción. Así en el Metano hay cuatro enlaces mientras que en el monóxido de carbono hay sólo un enlace. Las fuerzas entre los átomos son particularmente poderosas cuando se unen el carbono y el oxígeno. Para las otras combinaciones que se han considerado las fuerzas son mucho menores que la mitad de este valor y todas casi lo mismo, de ahí que el monóxido de carbono debe incluir dentro de su estructura las propiedades de una simetría razonable y una gran solidez. Es verdad, que si consideramos la simetría sola, el metano prometería estar más firmemente ligado. Sufre, sin embargo, de falta de solidez, teniendo cinco núcleos, cuatro de los cuales son sólo protones. Concluimos que la reacción resulta porque dos átomos de oxígeno se ajustan menos satisfactoriamente que uno de carbono y de oxígeno.

En el metano y el agua, los electrones están unidos a un solo núcleo de atracción con elevada carga, mientras que en el oxígeno un par de electrones está verdaderamente entre dos núcleos con carga más alta. En este último caso, aunque la fuerza de atracción que actúa sobre el electrón es mayor, así también lo es la repulsión inter nuclear; el resultado es que la ligadura es sólo un poco más poderosa que en una molécula de hidrógeno. No obstante, nuestro modelo del monóxido de carbono ubica seis electrones en la región entre dos núcleos de alta carga donde las fuerzas de atracción deben por lo tanto ser grandes. Así el resultado total de la reacción metano-oxígeno es cambiar cuatro electrones de una región de fuerza de atracción relativamente pequeña a una de fuerza de atracción grande. Los otros electrones permanecen casi en el mismo tipo de relación eléctrica.

Ahora damos nuestra segunda pregunta: ¿por qué el metano no reacciona con el nitrógeno, aunque el aire contiene casi cuatro moléculas de nitrógeno por cada molécula de oxígeno? El nitrógeno, de acuerdo a nuestros modelos es similar al monóxido de carbono. En estrecha relación con esto encontramos que la energía de disociación de las moléculas de nitrógeno es de 226 Kcal/mol. El nitrógeno no reacciona en esta situación donde el oxígeno reacciona simplemente porque dos átomos de nitrógeno se ajustan más compactamente que dos átomos de oxígeno. Como consecuencia, es mucho más difícil separar dos átomos de nitrógeno para que se efectuó cualquier reacción.

Otra forma de ver el mismo problema es considerar los diversos productos posibles de una reacción entre el nitrógeno y el carbono. Basta decir sobre este punto que el nitrógeno y el carbono no se combinan en una forma muy compacta. Ningún aumento es posible en las fuerzas de atracción. Bajo condiciones especiales es posible formar compuestos, pero ninguno tan sencillo o inerte como el monóxido de carbono.

Nuestra respuesta a la pregunta de por qué un mechero de Bunsen no se enciende inmediatamente cuando se da el gas, debe ser aplazada. La base para discutir esto será discutida en el capítulo VII.

6-3.- DIOXIDO DE CARBONO A PARTIR DE METANO

Como vimos en 2-6 es también posible que el metano reaccione con el oxígeno de acuerdo a la ecuación.



Si esta reacción o la producción del monóxido de carbono predomina es función de la temperatura. A temperatura de 1000°C y más altas el producto principal es monóxido de carbono, mientras que al bajar la temperatura el producto es preponderantemente el dióxido. Por supuesto cuando se forma el monóxido de carbono puede reaccionar más adelante para producir el dióxido de carbono descrito por



Para que continúe esta última reacción se requiere no sólo que la temperatura sea suficientemente baja sino también que el oxígeno adecuado este presente.

Las propiedades del dióxido de carbono para ser comparadas con las de la tabla 6-3 son: la temperatura de sublimación 195°K y la energía de disociación 441 kilocalorías por mol. Otras mediciones indican que tres núcleos están en línea recta, con el carbono en el centro, y que la molécula es simétrica alrededor de una línea a través de los tres núcleos. Un modelo que corresponda a esta substancia tendrá cuatro electrones entre cada oxígeno y el carbono. La figura 6-1 es un cuadro de ese modelo.

Una comparación del modelo para el dióxido de carbono con el monóxido de carbono muestra que en el último hay seis electrones entre los núcleos, mientras que en el primero hay sólo cuatro. Esto significa que aunque el dióxido es una buena disposición para lograr que los electrones tengan una relación atractiva mayor, el monóxido es aún mejor. Pero esto debe significar entonces que mientras la temperatura sube y aumenta la energía térmica de agitación, las moléculas de dióxido de carbono son separadas más fácilmente que las del monóxido de carbono y las últimas están más capacitadas para sobrevivir. Por supuesto, a temperaturas más altas aún, el monóxido de carbono no puede persistir; presumiblemente el sistema contendrá entonces nada más que átomos aislados.

Cada vez que la temperatura sea bastante baja para que las colisiones no sean demasiado violentas el dióxido de carbono presenta una forma más efectiva para unir átomos de oxígeno que lo que hace una molécula de oxígeno. Esto puede verse por el hecho que para disociar moléculas de oxígeno se requieren 116 kilocalorías por mol, mientras que para separar un oxígeno de el dióxido de carbono se requieren 184 kilocalorías por mol. Sin duda, el monóxido

de carbono es un competidor mucho más efectivo para un átomo de oxígeno que lo que es otro átomo de oxígeno. De ahí que a bajas temperaturas (bajo 1000°C) y con bastante oxígeno aprovechable se forma más bien dióxido de carbono que monóxido de carbono.

Pasar del monóxido de carbono al dióxido significa un considerable aumento en el tamaño de la molécula no sólo del punto de vista de la masa, sino lo que es más importante, del punto de vista de la superficie y el número de electrones expuesto. Por esta razón las fuerzas entre las moléculas de dióxido de carbono son relativamente grandes y el material es sólido en el punto de ebullición del monóxido de carbono. Este sólido puede ser familiar para ustedes como "hielo seco". Tiene la propiedad de sublimarse a 195°K con la absorción de más o menos 4 kilocalorías por mol. Observen que esta energía es cerca de tres veces la necesaria para evaporar el monóxido de carbono (ver tabla 5-6)

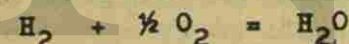
6-4.- SINTESIS DEL AGUA

Una mezcla de hidrógeno y oxígeno causa una impresionante detonación cuando se inflama. Una corriente de hidrógeno de una boquilla de manguera quemará suave y fácilmente en el aire con el despliegue de una energía térmica considerable.

Para esta reacción la ecuación química es:



o alternativamente



¿Qué sugieren nuestros modelos acerca de la correlación de tal comportamiento con las estructuras de las substancias implicadas?

En la sección 6-2 se encontró que las moléculas de oxígeno tenían un par de electrones entre dos núcleos de ocho protones. Aunque la atracción entre los núcleos y los electrones debe ser mayor que en una molécula de hidrógeno y al mismo tiempo la repulsión internuclear es igualmente mayor y el modelo de oxígeno sugiere la misma energía de disociación que el modelo del hidrógeno. Junto con la repulsión internuclear debe existir también alguna repulsión interelectrónica.

Cuando se cita un modelo para una molécula de agua tal como el descrito en la sección 4-17, cuatro electrones se encuentran implicados en los enlaces. Aunque la fuerza de atracción es algo más baja que en la molécula de oxígeno, tanto la repulsión internuclear como la repulsión electrónica se reducen. Por esta razón la energía de disociación de las moléculas de agua es tan grande

como las de una molécula de hidrógeno y una de oxígeno juntas, aunque una molécula de agua contiene tres átomos en vez de cuatro.

Ejercicio: El monóxido de carbono se forma con más facilidad que el monóxido de hidrógeno ¿Significa esto que el enlace en el monóxido de hidrógeno es más débil? Explique.

Podemos ver nuevamente en la reacción de síntesis del agua un proceso que prosigue, en el cual las fuerzas de atracción entre los átomos aumenta como resultado de la reacción. Desde luego, cuando el hidrógeno arde en el aire hay también presente nitrógeno que reacciona. ¿Puede Ud. explicar esto en la misma forma que lo hizo en el caso de metano?

6-5.- SINTESIS DEL AMONIACO

Con ausencia de oxígeno es posible obtener la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno. La formación del amoniaco fué brevemente descrita en la sección 2-5. Comparada con el hidrógeno y el oxígeno el hidrógeno y el nitrógeno reaccionan con mucho menos vigor. El producto, amoniaco, tiene una energía de disociación de 300 Kcal/mol. Nuestros modelos nos proporcionan la misma explicación para su formación que la dada para la síntesis del agua. Las moléculas del nitrógeno están, no obstante mucho más unidas que las de oxígeno, en tanto que el provecho en fuerza de atracción es menor mientras prosigue la reacción.

Ejercicio: En vista de la discusión anterior ¿Cómo considerará Ud. la posibilidad que el metano y el nitrógeno reaccionen para formar carbono y amoniaco? La energía de sublimación del grafito es de 171.7° Kcal/mol de carbono.

Cuando sube la temperatura de una muestra de amoniaco, las moléculas se descomponen en nitrógeno e hidrógeno. Esta descomposición es cerca de 99% a 1000°C. El agua por otro lado se descompone en sólo 0.1% a la misma temperatura. La descomposición térmica del amoniaco se usa industrialmente como un método conveniente para obtener hidrógeno impuro. Su gran ventaja reside en el hecho que el amoniaco se licua con mayor facilidad a la temperatura ordinaria y así es embarcado y almacenado con facilidad. El hidrógeno puro puede ser almacenado y embarcado sólo en envases de acero bajo presión o en envases refrigerados. El estudiante podrá por ahora explicar estas diferencias, refiriéndose a los modelos electrónicos y al modelo de la teoría cinética molecular.

6-6.- EL SISTEMA PERIODICO DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS

Ahora que se han descrito unas pocas reacciones de unos pocos elementos, uno se pregunta sobre la química de todos los otros. ¿Tienen alguna relación con aquellos estudiados hasta ahora, o cada

elemento presenta una situación diferente? Hace más de un siglo, la acumulación de evidencias experimentales hizo sospechar a los químicos que había un tipo de modelo en el cual los elementos conocidos se ajustaban. En 1870, el químico ruso Mendeleev publicó un cuadro con los modelos conocidos que se ha usado desde esa fecha, aunque con modificaciones constantes, como una representación de las relaciones entre los elementos.

Una de las características principales de este cuadro era la idea que las propiedades de los elementos son periódicas. Para Mendeleev esto significaba que cuando los elementos eran clasificados de acuerdo a su peso atómico creciente, surgían muchas otras propiedades y caían en magnitud a intervalos regulares. Desde la obra de Rutherford y otros que llevaron a la determinación del número atómico para cada elemento, se ha usado esta propiedad más que el peso atómico. La tabla 6-2 es un plan de energías de ionización contrarias al número atómico. La periodicidad es particularmente notable aquí. Para los números atómicos 2, 10, 18, 36, 54, 86 las energías de ionización están en los valores máximos, de los cuales descienden y suben nuevamente como una serie de olas. El intervalo entre las dos cimas se llama período.

En la cubierta posterior interna se ha impreso una forma del cuadro periódico. Aquí cada columna horizontal es un período y puede verse fácilmente la correspondencia con la tabla 6-2. Cada período da origen a una nueva línea, de manera que el cuadro contiene columnas verticales. La palabra familia se usa para describir los elementos en una columna vertical. A la extrema izquierda el grupo vertical se llama familia de los metales alcalinos y se designa como grupo I. El grupo II se llama alcalino - térreos. El grupo VII es el de los halógenos, mientras que el grupo VIII se conoce como el de los gases inertes. Los nombres para las otras familias no son tan comunes y se conocen a menudo con el nombre del primer elemento; por ejemplo el grupo VI se llama a menudo familia del oxígeno. Tal variedad de propiedades químicas son periódicas. La figura 6-3 es un plan de puntos de fusión. Aquí la relación, aunque está presente, es menos notable que para las energías de ionización. Por otra lado algunas propiedades no son periódicas. De modo que si el peso atómico con el número atómico se grafican se obtiene una línea casi recta sin ondas o períodos evidentes. Observaremos más tarde en el curso, fenómenos periódicos y el tema será discutido con más detalles en el capítulo IX.

Para concluir este capítulo deseamos examinar brevemente un modelo que nos permitirá desarrollar la relación periódica. Para los primeros diez elementos el modelo de nubes de carga funciona perfectamente. Sin embargo a medida que se agregan más electrones llega a ser muy difícil asignar posiciones razonables a cada uno de los electrones. Sin duda la tarea es imposible y se hace más y más molesta.

Un modelo diferente no obstante, construido en forma de

tinta sirve más o menos bien. Aunque es más difícil desarrollar lógicamente este modelo basado en una serie de suposiciones más bien simple, se aprovecha una serie de reglas detalladas. Este modelo será conocido como modelo orbital.

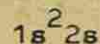
6-2- ORBITALES ELECTRONICOS

El modelo orbital está basado especialmente en las energías de ionización que poseen los electrones en los átomos. Una atenta mirada al plan de energía de ionización en la tabla 6-2 revela un número de relaciones sorprendentes. Si uno parte del número atómico uno, hay dos elementos, en tal caso la energía baja y sube para dos elementos más y baja y sube en los seis elementos siguientes. El modelo repite entonces los números dos y seis. Ahora podemos notar que $2 = 2 \times 1$ y $6 = 3 \times 2$. Quizás esto no se nota sólo, sino si guen las figuras hasta el elemento veinte. Primero encontramos dos elementos, luego un intervalo en la curva seguido por 10 elementos y luego seis. Ahora note que $10 = 5 \times 2$. Así vemos que los números impares sucesivos 1, 3, 5 están presentes. Los químicos han descubierto en una exploración algo más avanzada que también aparecerá el siste.

Los matemáticos tienen ahora un modelo elaborado que también produce estos números. La estrecha diferencia entre la conducta química y el modelo matemático sugiere que los electrones se disponen por pares y que los átomos tienden a tener números impares de pares. Aunque estas disposiciones electrónicas están realmente basadas en mediciones de energía, nosotros naturalmente pensamos que ellos también tienen significados especiales. De este modo se supone que el electrón separado de un átomo esté con la misma energía en el exterior del mismo, por razones obvias.

Nos encontramos suponiendo entonces que los electrones están dispuestos en capas alrededor del núcleo atómico. Estas pueden ser fácilmente numeradas en orden, partiendo con uno para la capa más cercana al núcleo. Cada uno de los períodos en la figura 6-2 corresponderá entonces a una capa. Sobre esta base el hidrógeno y el helio contienen cada uno sólo una capa. El litio posee las capas uno y dos y así también los siete átomos siguientes. Con el sodio, número 11 empieza la capa tres.

Dentro de las capas, los electrones tienen sub-capas. Estas se designan por las letras universales: s, p, d, f, g, etc., generalmente se necesitan las cuatro primeras. De esta manera los diversos electrones pueden ser identificados. Así en el hidrógeno hay un electrón 1s, mientras que en el helio hay dos electrones semejantes que pueden ser indicados por $1s^2$. El litio tiene no sólo $1s^2$ sino también un electrón 2s y la disposición completa sería



para el berilio la disposición de los electrones es:



Una capa pueden ocuparla solamente dos electrones "s" y así para el boro el electrón siguiente está en una subcapa 2p. La designación para el boro llega a ser



Si continuamos a través del período, las subcapas electrónicas son como siguen:

H	1s
He	$1s^2$
Li	$1s^2 2s$
Be	$1s^2 2s^2$
B	$1s^2 2s^2 2p$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$

Ahora bien estas capas y subcapas representan niveles de energías. La figura 6-3 (use el cuadro del capítulo IV, primera edición) es un diagrama esquemático que muestra sus valores relativos. Note que las subcapas s y p en un nivel de energía no sobreponen las mismas subcapas para otro nivel. Contrastando con esto, las subcapas d y f no se sobreponen decididamente. Esto explica el hecho que después del elemento número 20, cuando el orbital 4s está completa, el electrón vigésimo primero entra en un orbital 3d más que a un 4p, y sólo después que se han colocado diez electrones 3d la subcapa 4p comienza a llenarse. En el sistema periódico este orden de relleno corresponde al hecho que 21 elementos a través de 30 representan los primeros miembros de un grupo de diez familias.

6-8.- NUMEROS CUANTICOS

Otro modo de describir los electrones dentro de un átomo es utilizar lo que se llama números cuánticos. Los electrones individuales to--

mados por sí solos son todos exactamente iguales y por lo tanto indistinguibles. Pero dentro de un átomo, los diversos electrones se distinguen por tener cada uno su posición especial en relación al núcleo. Esto significa que cada uno tiene su propio valor de energía particular.

En dicho modelo atómico, el Principio de Exclusión de Pauli está reafirmando diciendo que dos electrones dentro de un átomo no pueden tener posiciones o energías idénticas. Puede pensarse que cada electrón tiene una dirección. Números cuánticos son, entonces la descripción de la dirección.

Para la descripción de los electrones se requieren cuatro números cuánticos. Sus nombres son (1) número cuántico principal, (2) número cuántico azimutal, (3) número cuántico magnético, (4) número cuántico de spin. De un modo general estos describen: (1) la distancia del electrón desde el núcleo, (2) la forma del electrón, (3) la orientación del electrón y (4) la rotación del electrón.

Puesto que la rotación o spin puede tener dos valores, tal como una rueda puede rotar sólo en la dirección de las agujas del reloj o en la dirección opuesta, es el número cuántico de spin que corresponde al pareo de electrones. La regla es que una orbital dada cuyos tres primeros números cuánticos son los mismos, puede contener sólo un par de electrones girando en direcciones opuestas.

Los números árabes usados en la sección anterior para describir las capas electrónicas corresponden aquí a los principales números cuánticos. Las letras de las subcapas están entonces contenidas en el segundo y tercer número cuántico. En el capítulo VII veremos más en detalle el asunto de forma y orientación, los números cuánticos II y III.

6-9.- FORMANDO LOS ELEMENTOS

Si las reglas desarrolladas para los números cuánticos se aplican ahora sistemáticamente, podemos asignar a cada electrón una posición dentro de un átomo. Al final del libro hay una tabla de asignaciones electrónicas con los elementos dispuestos en orden del número atómico. El estudiante deberá comparar esta tabla con el cuadro periódico.

Capítulo VI a

TRANSFORMACION QUIMICA

ENLACE QUIMICO COVALENTE

6-1.- TRANSFORMACIONES QUIMICAS

En el capítulo II vimos algunas de las manifestaciones de las transformaciones que pueden suceder por medios físicos. El azúcar en polvo y granulada tienen diferentes propiedades (pregúntesele a una cocinera). Aunque una se obtiene de la otra mediante un simple cambio físico (trituration o molienda). Cuando un vaso de vidrio se quiebra, sabemos que los trozos siguen siendo vidrio y tienen muchas de las propiedades del vaso original, pero un cambio físico ha tenido lugar y por lo menos una propiedad se ha perdido: El vaso ya no podrá contener agua. Hielo, agua y vapor son manifestaciones de la misma sustancia, H_2O en tres estados diferentes. El almíbar es una solución acuosa de la sustancia blanca y cristalina que llamamos azúcar. La apariencia es completamente diferente, pero el almíbar y el azúcar pueden servir para el mismo objeto en muchas ocasiones: para endulzar.

Ahora nos encontramos en condiciones de estudiar cambios que el químico considera de una naturaleza más profunda que los que se acaban de mencionar. Sabemos que el carbón se quema, la sidra fermenta, la pintura se decolora, la madera se pudre y la batería ayuda a partir un automóvil. Si estuviéramos en el interior de cualquiera de estos cambios ¿qué veríamos? desafortunadamente no podemos responder todas estas preguntas en este curso, pero esperamos despertar su curiosidad, de modo que desee leer más para encontrar las respuestas.

El químico sugiere que el carbón de piedra, carbón de leña, coke, grafito y el diamante son esencialmente el mismo elemento, carbono. ¿Cómo es posible crear esto? El carbón es un material suave, negro y sucio, mientras que un diamante además de ser el mejor amigo de una niña es una de las sustancias más duras conocidas que raya los metales, tiene una densidad de 3,5 g/ml y no es conductor de la electricidad. El grafito, la otra forma pura de carbono tiene una densidad de 2,2 g/ml, se muele fácilmente y es untuoso al tacto. ¿Cómo puede el mismo elemento presentar tan diferentes propiedades? Las otras sustancias, carbón de piedra, carbón de leña, coke, son formas microcristalinas, pero no carbono puro.

Es bastante sencillo demostrar que el diamante y el grafito están formados por elementos carbono. Lavoisier (alrededor de 1790) quemó un diamante con oxígeno y encontró que el único producto era dióxido de carbono. El grafito también se quema dando el mismo producto. Estas son transformaciones químicas.

mados por sí solos son todos exactamente iguales y por lo tanto indistinguibles. Pero dentro de un átomo, los diversos electrones se distinguen por tener cada uno su posición especial en relación al núcleo. Esto significa que cada uno tiene su propio valor de energía particular.

En dicho modelo atómico, el Principio de Exclusión de Pauli está reafirmando diciendo que dos electrones dentro de un átomo no pueden tener posiciones o energías idénticas. Puede pensarse que cada electrón tiene una dirección. Números cuánticos son, entonces la descripción de la dirección.

Para la descripción de los electrones se requieren cuatro números cuánticos. Sus nombres son (1) número cuántico principal, (2) número cuántico azimutal, (3) número cuántico magnético, (4) número cuántico de spin. De un modo general estos describen: (1) la distancia del electrón desde el núcleo, (2) la forma del electrón, (3) la orientación del electrón y (4) la rotación del electrón.

Puesto que la rotación o spin puede tener dos valores, tal como una rueda puede rotar sólo en la dirección de las agujas del reloj o en la dirección opuesta, es el número cuántico de spin que corresponde al pareo de electrones. La regla es que una orbital dada cuyos tres primeros números cuánticos son los mismos, puede contener sólo un par de electrones girando en direcciones opuestas.

Los números árabes usados en la sección anterior para describir las capas electrónicas corresponden aquí a los principales números cuánticos. Las letras de las subcapas están entonces contenidas en el segundo y tercer número cuántico. En el capítulo VII veremos más en detalle el asunto de forma y orientación, los números cuánticos II y III.

6-9.- FORMANDO LOS ELEMENTOS

Si las reglas desarrolladas para los números cuánticos se aplican ahora sistemáticamente, podemos asignar a cada electrón una posición dentro de un átomo. Al final del libro hay una tabla de asignaciones electrónicas con los elementos dispuestos en orden del número atómico. El estudiante deberá comparar esta tabla con el cuadro periódico.

Capítulo VI a

TRANSFORMACION QUIMICA

ENLACE QUIMICO COVALENTE

6-1.- TRANSFORMACIONES QUIMICAS

En el capítulo II vimos algunas de las manifestaciones de las transformaciones que pueden suceder por medios físicos. El azúcar en polvo y granulada tienen diferentes propiedades (pregúntesele a una cocinera). Aunque una se obtiene de la otra mediante un simple cambio físico (trituration o molienda). Cuando un vaso de vidrio se quiebra, sabemos que los trozos siguen siendo vidrio y tienen muchas de las propiedades del vaso original, pero un cambio físico ha tenido lugar y por lo menos una propiedad se ha perdido: El vaso ya no podrá contener agua. Hielo, agua y vapor son manifestaciones de la misma sustancia, H_2O en tres estados diferentes. El almíbar es una solución acuosa de la sustancia blanca y cristalina que llamamos azúcar. La apariencia es completamente diferente, pero el almíbar y el azúcar pueden servir para el mismo objeto en muchas ocasiones: para endulzar.

Ahora nos encontramos en condiciones de estudiar cambios que el químico considera de una naturaleza más profunda que los que se acaban de mencionar. Sabemos que el carbón se quema, la sidra fermenta, la pintura se decolora, la madera se pudre y la batería ayuda a partir un automóvil. Si estuviéramos en el interior de cualquiera de estos cambios ¿qué veríamos? desafortunadamente no podemos responder todas estas preguntas en este curso, pero esperamos despertar su curiosidad, de modo que desee leer más para encontrar las respuestas.

El químico sugiere que el carbón de piedra, carbón de leña, coke, grafito y el diamante son esencialmente el mismo elemento, carbono. ¿Cómo es posible crear esto? El carbón es un material suave, negro y sucio, mientras que un diamante además de ser el mejor amigo de una niña es una de las sustancias más duras conocidas que raya los metales, tiene una densidad de 3,5 g/ml y no es conductor de la electricidad. El grafito, la otra forma pura de carbono tiene una densidad de 2,2 g/ml, se muele fácilmente y es untuoso al tacto. ¿Cómo puede el mismo elemento presentar tan diferentes propiedades? Las otras sustancias, carbón de piedra, carbón de leña, coke, son formas microcristalinas, pero no carbono puro.

Es bastante sencillo demostrar que el diamante y el grafito están formados por elementos carbono. Lavoisier (alrededor de 1790) quemó un diamante con oxígeno y encontró que el único producto era dióxido de carbono. El grafito también se quema dando el mismo producto. Estas son transformaciones químicas.

Núm. C
 Núm. A
 Núm. A
 Proced.
 Precio
 Fecha
 Clasific.
 Catalog

por símbolos: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

por pesos: 12 32 44

por nombres: diamante, oxígeno dióxido de carbono o grafito

Cuando se hace sobre una base cuantitativa como hemos aprendido, la producción de 44 partes en peso de CO_2 por cada 12 partes de carbono, será la prueba de que toda la sustancia iniciada era carbono una vez aceptado el significado de los símbolos y de la ecuación usada.

Si aceptamos esta evidencia experimental, entonces la diferencia entre grafito y diamante debe buscarse en la forma interna, esto es, en la estructura. Continuaremos con esta idea más adelante pero antes nos haremos algunas preguntas.

Se observa en la fig. 61 que el diamante o el grafito (ambos C) con todas las propiedades diferentes ya mencionadas y el hidrógeno, un gas incoloro con un punto de ebullición muy bajo, de alguna forma se combinan en el metano CH_4 , como un gas incoloro de propiedades aún más diferentes. ¿Cómo puede producirse un cambio tan profundo?

Si examinamos otra serie de compuestos, CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , donde el cambio aparente es el cambio de H por Cl sucesivamente el compuesto inicial un gas pasa a través de una sucesión de cambios en los cuales el punto de ebullición sube de -161° a $76^\circ C$ en el CCl_4 . Este es un cambio más ordenado que la abrupta transformación en las propiedades del diamante, H y metano (CH_4).

¿Qué puede sacarse en limpio de este rompecabeza? Hay algún atributo de estas variadas sustancias que arrojen luz a todas las preguntas que han surgido? Un importante aspecto de los cambios involucrados es la estructura. Antes que puedan contestarse las preguntas, debemos observar a la estructura atómica y molecular.

6.2.- CLASIFICACION DE LAS SUSTANCIAS

¿Cómo vamos a escoger ejemplos entre los millones de diferentes materiales conocidos? En verdad ¿Por qué elegimos la sustancia de la tabla 61 para discutir las en la sección 6-7? Si se discute una colección arbitraria de diversos materiales, entonces la conclusión a que se llega acerca de ellos difícilmente puede tener mucha aplicación para todos los otros. Obviamente el problema de escoger ejemplos puede resolverse sólo por alguno de los procedimientos de clasificación preliminar. Sobre esta base podemos dividir la gran variedad de materiales en grupos. En el capítulo II se presentó un esquema de clasificación. Es posible separar todos los materiales en una o más sustancias puras. Hay procedimientos en la-

TABLA 6 a - 1

PROPIEDADES DE VARIAS SUBSTANCIAS

	P.E. °C	P.F. °C	Densidad		Gas (PTN)	Conductor Eléctrico		Transparencia	
			Sólido	Líquido		Sólido	Líquido	Claridad	Color
Ne	-245.9	-248.7	1.204	0.674 (A)	(A)	No	No	Claro	Incoloro
Ar	-185.7	-189.2	1.402	1.38 (A)	(A)	No	No	Claro	Incoloro
H ₂	-252.7	-259.1	0.0709	.0709 (A)	(A)	No	No	Claro	Incoloro
CH ₄	-161.4	-184	1.595	.554		No	No	Claro	Incoloro
CCl ₄	76.8	- 22.6				Si	Si	Opaco	Negro
grafito						No	No	Claro	Incoloro
diamante	3470 (Subl).	1425				No	No	Claro	Incoloro
SiO ₂ (cuarzo)	2230	1425				No	No	Claro	Incoloro
Cu	2310	1083				Si	Si	Opaco	Amar.-rojizo
Na	880	97.5				Si	Si	Opaco	Plateado
Fe	3000	1535				Si	Si	Opaco	Plateado
MgZn ₂		595				Si	Si	Opaco	Plateado
CuZn (latón)		470				Si	Si	Opaco	Amarillo
Na ⁺ Cl ⁻	1413	804				No	Si	Claro	Incoloro
K ⁺ F ⁻	1500	880				No	Si	Claro	Incoloro
Mg ⁺⁺ (Br ⁻) ₂	700	700				No	Si	Claro	Incoloro

(PTN) Presión y Temperatura en condiciones normales.

laboratorios adecuados para llevar a cabo los pasos necesarios; es posible ir paso a paso y dividir todas las sustancias puras en dos grupos, uno de los cuales es un pequeño número de sustancias llamadas elementos químicos.

Desafortunadamente, las sustancias puras restantes que son compuestos de dos o más elementos diferentes, sobrepasan en número al millón. Entre todos estos compuestos hay algunos que presentan una gran variedad de propiedades. Unos pocos ejemplos se presentan en la tabla 6²¹, para ilustrar la variedad de estas propiedades. ¿Cómo podemos organizar los compuestos de un modo que haga posible una discusión significativa? Claramente se ve que no es práctico discutir cada sustancia por sí misma.

Al final del capítulo IV se mencionó una base más avanzada para la subdivisión fundamentada en el tipo de enlace. El químico trata ordinariamente con una gran cantidad de materiales. En estos trozos de materiales, operan fuerzas para mantener el material unido. A estas fuerzas nos referiremos como enlaces. Estos enlaces son la goma que mantiene a los átomos en alguna estructura adecuada. La gran variedad de sustancias conocidas no parecen ser fácilmente comprendidas como el resultado de un sólo tipo de enlace, sino más bien de varios. Si consideramos las propiedades mencionadas para las sustancias en la tabla 6²¹, por lo menos se pueden discernir tres grupos diferentes. El hidrógeno, metano y el tetracloruro de carbono forman un grupo con propiedades algo similares a las del neón y argón. En este grupo, los puntos de ebullición y puntos de fusión se encuentran a temperaturas algo bajas, pero aún más notable es el pequeño intervalo de temperatura dentro del cual cada una de estas sustancias es un líquido. Estas sustancias son transparentes, incoloras y no conductoras de la electricidad. Es este tipo de sustancia el que ilustra el enlace covalente.

Un segundo grupo de sustancias con propiedades marcadamente diferentes del primero se encuentra ilustrado en la tabla 6²¹ por el cobre, sodio, hierro y dos aleaciones. En este grupo, los puntos de ebullición son del orden de los 1,000°C, y los materiales existen en forma de líquidos sobre un extenso rango de temperatura. Uniformemente tales sustancias son opacas y muchas de ellas son plateadas. Este tipo de sustancias presenta el enlace metálico.

En NaCl, KF, MgBr₂ son representantes de un tercer grupo. En este tipo, los puntos de ebullición son altos, y los materiales pueden ser líquidos sobre un intervalo de temperatura del orden de los 500°C. Se diferencian de los metales en que son transparentes y generalmente incoloros. Como sólidos no son conductores de la electricidad, mientras que los metales son conductores. Este 3^{er} grupo ilustra el tipo de enlace iónico. El diagrama triangular que pág. 1+13 del capítulo I representa la división de todos los compuestos en tres grupos. Desafortunadamente, las sustancias no se encuentran en la naturaleza claramente rotuladas respecto a cual grupo pertenecen hasta que un químico decide hacerlo. Más de algún

compuesto cuadra dentro de la clasificación que el hombre ha hecho. Dos de tales ejemplos se incluyen en la tabla 6²¹ el carbono y el cuarzo. Sus propiedades pueden explicarse y serán discutidas con algún detalle más adelante en este capítulo. En los capítulos siguientes se tocarán otras propiedades de sustancias las cuales no se adaptan a la simple clasificación en tres partes.

El objeto de este estudio es comprender como las sustancias entran en reacciones y como los productos de la reacción están relacionados con las sustancias reaccionantes. En este capítulo consideraremos el primero o sustancias unidas con enlaces covalente. Es necesario estudiar la naturaleza de la distribución electrónica dentro de átomos y moléculas.

6-3.- ORBITALES ATOMICOS

En el capítulo IV, en la discusión de la naturaleza del electrón, se dieron dos puntos de vistas equivalentes. Un electrón puede a veces ser considerado como una partícula y otras como una onda. En la consideración del electrón como onda, éste es una nube de electricidad negativa. Sería el caso preguntar entonces. ¿Cuál es la forma y carácter de esta nube? ¿Es una nube negra densa y tormentosa, o bien una nube ligera y coposa? La nube de electricidad negativa ha sido descrita en diferentes formas de acuerdo a su nivel de energía. La intuición podría conducir a sugerir que el electrón debiera rodear al núcleo del átomo en forma esférica y la intuición conduce a una descripción satisfactoria para el electrón. La porción del espacio para ser ocupada por una nube electrónica recibe el nombre de orbital. Tal como una nube en el cielo tiene una forma que es determinada por los vientos que soplan en ella, también una nube de electricidad negativa tiene una forma que es determinada por la acción de las fuerzas eléctricas. Debiera mencionarse que el orbital 2s también existe para el átomo de H pero el nivel energético del orbital 2s está tan por encima de él, fig.4-7, que el orbital 1s es ocupado primero en las condiciones ordinarias. La butaca del cine existe haya o no espectadores.

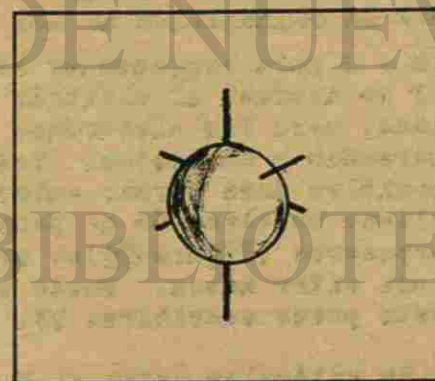


FIGURA 6 a-1

La forma como están construidas las configuraciones de los primeros elementos en el cuadro periódico se mostró en el capítulo IV. Los orbitales s (fig.6²¹) consisten en esferas concéntricas de radio creciente (1s, 2s, 3s....) mientras que los orbitales p (fig.6²²) tienen forma de palanquetas (2p, 3p,...) en ángulo recto uno con otro. En un

átomo tal como el. Si la configuración electrónica dará un cuadro confuso si todos los orbitales se mostraran al mismo tiempo: 3 esferas concéntricas de radio creciente (2s, 2s, 3s.....) junto con 5 orbitales p (3 en el nivel 2p y 2 en el nivel 3p) cada uno de los cuales tiene una forma de pañanqueta.

6- 4.- FORMACION DE MOLECULAS

La formación de moléculas a partir de 2 átomos implica, de acuerdo con este modelo, la interpenetración de orbitales atómicos hasta el punto en que las repulsiones mutuas entre los 2 núcleos y entre las dos nubes electrónicas equipare las atracciones mutuas de núcleos positivos con nubes electrónicas negativas en los dos átomos. El enlace covalente así formado es el par de electrones. Este enlace no puede formarse a menos que los electrones considerados tengan spin opuesto. Los enlaces covalentes se caracterizan por que un par de electrones son compartidos por dos átomos. La interpenetración de dos orbitales s esféricos a partir de dos átomos de H da origen a una molécula cuya cubierta electrónica tiene forma ovoide. Se dice que el par compartido pertenece al orbital de ambos átomos. El enlace entre átomos de H puede ser llamado enlace $s - s$.

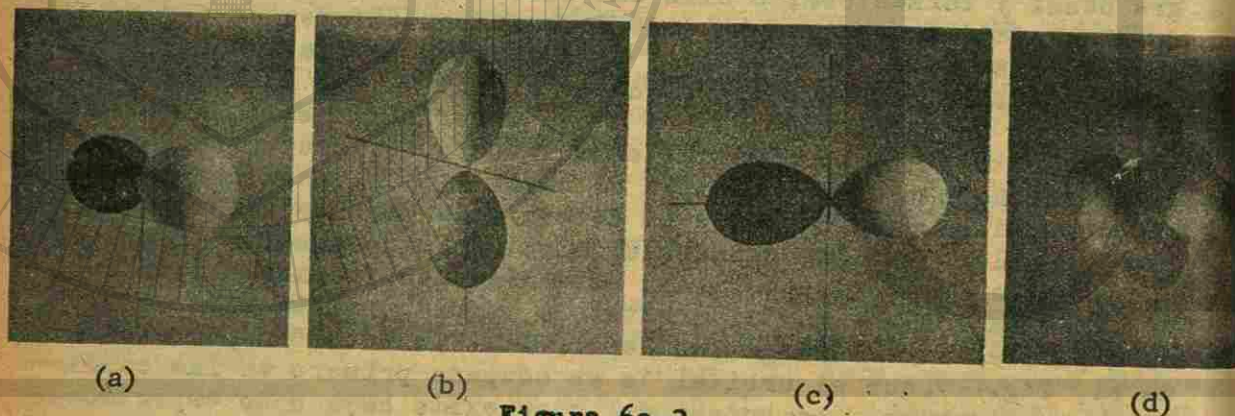


Figura 6a-2

REPRESENTACION EN PERSPECTIVA DE LOS ORBITALES ATOMICOS (a,b,c) SUPERPUESTOS EN (d) PARA MOSTRAR LA ORIENTACION EN LOS PLANOS x,y,z. y anotándolo abreviadamente escribiremos H - H para representar la molécula de H. Si un átomo de H y uno de F se acercan al electrón s en el H está disponible para formar enlace, pero los electrones s en los orbitales 1s, y 2s del F están apareados y completos. Dos orbitales p no se encuentran tampoco disponibles para formar enlace. El tercer orbital p, sin embargo, que contiene un electrón no apareado puede a una distancia conveniente superponerse (figura 6a-3) al orbital s esférico del H para formar un enlace entre ambos. Puede ser descrito como un enlace s - p y el compuesto puede escribirse HF.

Consideremos ahora la formación de moléculas entre el H y O.

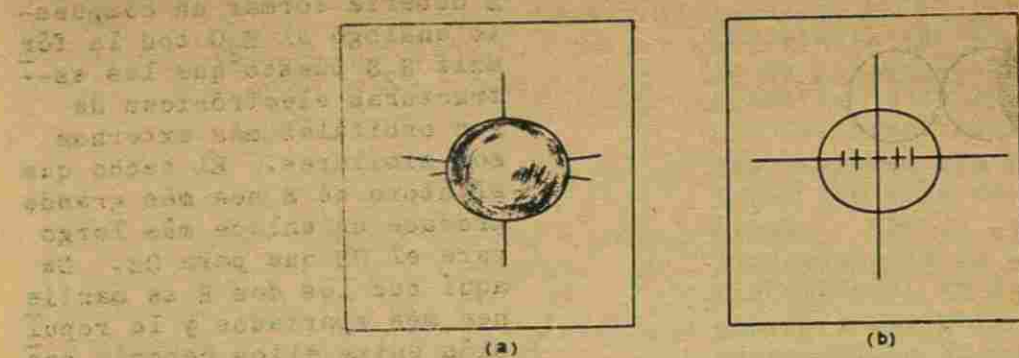
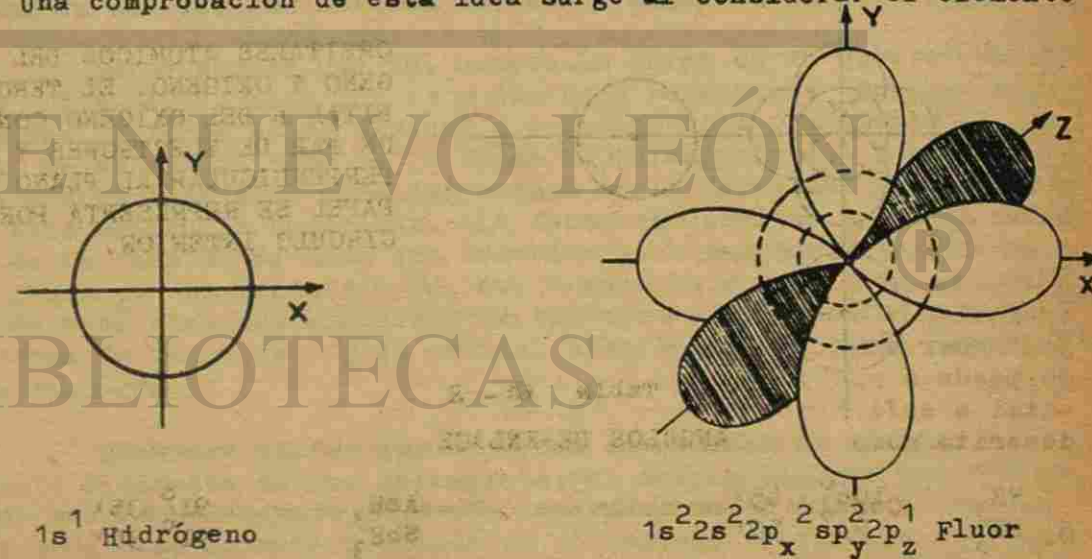


Figura 6a-3

REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE HIDROGENO EN PERSPECTIVA (a) Y EN SECCION TRANSVERSAL (b) A TRAVES DEL NUCLEO

El O tiene dos orbitales p disponibles para la formación de un enlace con un orbital s del H. La fórmula del agua debe reflejar entonces esto, puesto que los dos hidrógenos deben ser usados en suministrar suficientes electrones para llenar, los dos orbitales p del O. La escribimos H_2O y los enlaces pueden ser descritos como dos enlaces s - p. Si nuestra teoría de formación de enlaces es correcta, los enlaces de H a O pueden formar un ángulo de 90° y la molécula de agua, se puede decir, que tiene forma de una V. La medida del ángulo del O por el método de difracción de Rayos X revela un ángulo de $104^\circ 27'$. Esto está demasiado lejos del valor teórico como para que nos deje satisfechos acerca de la imagen que nos hemos formado. Sin embargo hay un factor que no ha sido considerado: los dos núcleos de H están positivamente cargados y podríamos concebir que se repelerían entre ellos de modo de aumentar el ángulo sobre 90° . Una comprobación de esta idea surge al considerar el elemento



$1s^1$ Hidrógeno

$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ Fluor

Figura 6 a - 4

Núm. C
 Núm. A
 Núm. F
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog

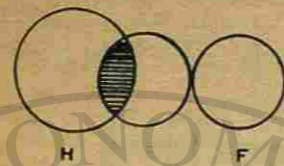


Figura 6a-5

COMBINACION DEL ORBITAL 1s DEL HIDROGENO CON EL ORBITAL 2p DEL FLUOR.

Podríamos esperar que el ángulo en el S sea cercano al valor teórico 90°. Es en el hecho 92° 20' y deja la teoría en una posición satisfactoria.

Una consideración similar de la formación de la molécula entre nitrógeno y H, conduce a la fórmula NH₃ y ángulos de 90° para los enlaces H - N - H. La medida del ángulo da un valor de 106° 45', otra vez se desvía ampliamente de la teoría. Sin embargo, compuestos análogos de otros elementos en el V grupo dan ángulos cercanos al valor teórico de 90° en concordancia con el argumento dado para el H₂S y H₂O

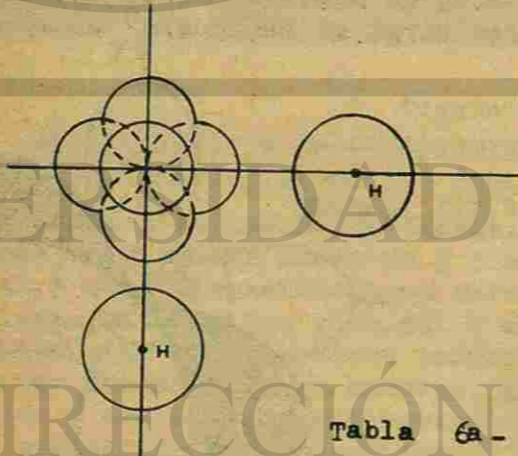


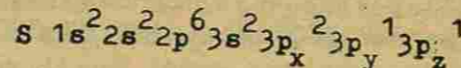
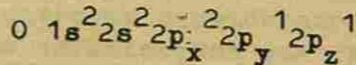
Figura 6a-6

ORBITALES ATOMICOS DEL HIDROGENO Y OXIGENO. EL TERCER ORBITAL p DEL OXIGENO CONTIENE UN PAR DE ELECTRONES Y LA PERPENDICULAR AL PLANO DEL PAPEL SE REPRESENTA POR EL CIRCULO INTERIOR.

Tabla 6a-2
 ANGULOS DE ENLACE

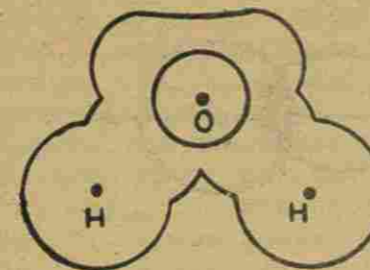
NH ₃	106°	45'	AsH ₃	91°	35'
PH ₃	93°	50'	SbH ₃	91°	30'

inmediatamente debajo del O en el cuadro periódico. El S debería formar un compuesto análogo al H₂O con la fórmula H₂S puesto que las estructuras electrónicas de los orbitales más externos son similares. El hecho que el átomo de S sea más grande produce un enlace más largo para el SH que para OH. De aquí que los dos H se mantienen más apartados y la repulsión entre ellos debería ser más pequeña.



6-5.- HIBRIDACION

Los electrones en el carbono ya se habían descrito por la notación 1s² 2s² 2p_x¹ 2p_y¹ .. Los dos electrones no apareados sugieren que el carbono forma dos enlaces con otros átomos. Uno de los hechos fundamentales de la química, sin embargo, es la abundancia de compuestos de carbono conocidos en los cuales cuatro enlaces, no dos, son los que mantienen la molécula unida. Para explicar esto se supone que la distribución mencionada cambia. Si uno de los electrones 2s² fuese removido de la orbita



REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE AGUA. SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES ATOMICOS PARA DAR DOS ENLACES s - p

Figura 6a-7

2p_x, cuatro orbitales semi-completos sirven para la formación de enlaces. Esto proporcionaría un enlace s y 3 enlaces p, estando estos últimos en ángulos rectos unos de otros y el enlace s quedaría a - direccional. Este no es el caso; en su lugar un tipo diferente de enlace se forma que es en general más fuerte que un enlace s-s, s-p o p - p. Puesto que este viene de una hibridación de un orbital s y 3 orbitales p, esto se denomina generalmente enlace híbrido s - p³. Los cuatro enlaces así disponibles están dirigidos a los vértices de un tetraedro regular. Si solamente se muestra un módulo, los orbitales bien podrían representarse por la (fig. 6a-9). Si el carbono formara un compuesto con H, cuatro enlaces s-sp³ se obtendrían en el CH₄ y con Cl, cuatro enlaces p-sp³ en el tetracloruro de carbono CCl₄. La estructura tridimensional es un tetraedro regular en el cual los enlaces forman un ángulo de 109° 28'

[No se espera que Ud. acepte la forma de un orbital híbrido sp³ (fig. 6-10a), como lógico o aún como razonable. Nosotros sugerimos que la forma de un orbital s era razonable por simple intuición. No es ese el caso de la forma de palanqueta del orbital p, pero lo encontramos útil para dar cuenta de la forma del agua, amoníaco y otras moléculas sugeridas. La forma del orbital p es el resultado de la función de onda que describe el comportamiento de los electrones p. Le pedimos a Ud. que acepte este resultado de la función de onda como una hipótesis de trabajo— que el orbital p tiene una forma de palanqueta y el orbital híbrido sp³ la forma mostrada en la fig. 6-10a.

Conviene anotar que la forma de un orbital híbrido es bastante diferente de una palanqueta; el modelo sugiere una razón de por qué la palanqueta no puede superponerse en ambos extremos. Tan pronto como la superposición en un extremo se produce o tiene lugar, el orbital no tiene la forma de una palanqueta y es ahora

Núm. C
 Núm. A
 Núm. A
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog

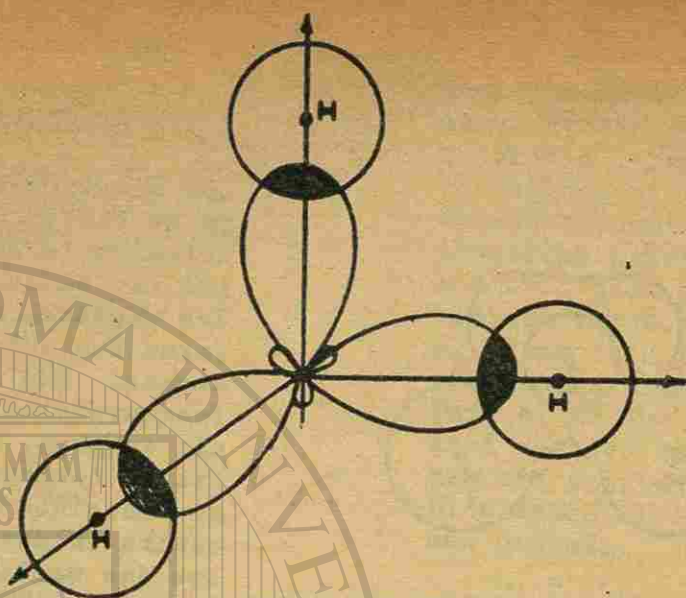


Figura 6a-8

REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE AMONIACO, SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES ATOMICOS PARA DAR TRES ENLACES $s - p$

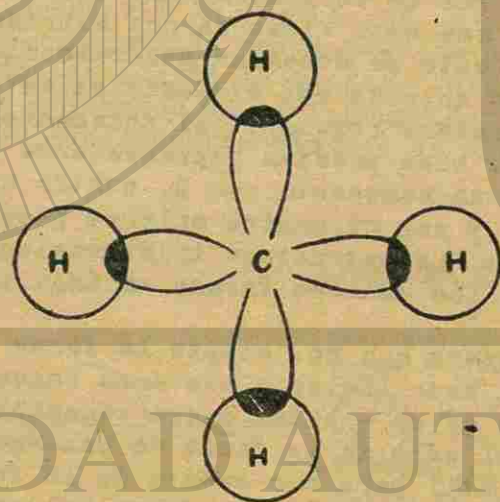


Figura 6a-9

SUPERPOSICION DEL ORBITAL s DEL HIDROGENO CON CUATRO ORBITALES HIBRIDOS sp^3 DEL CARBONO.

un orbital sp^3 . Sin usar el modelo podríamos llegar a la misma conclusión diciendo que un orbital no puede ser ocupado por cuatro electrones al mismo tiempo, sino por dos (Principio de Exclusión de Pauli). No escondemos el hecho de que debe Ud. llenar un vacío en su razonamiento con estos modelos. Dicho vacío ha surgido pues le hemos hecho al modelo una pregunta muy difícil de contestar, cuál es: Qué forma se obtiene al mezclar o sumar una pelota (orbital s) a tres palanquetas (orbitales p). Los modelos utilizados no dan la respuesta. Tenemos que suministrarla con nuestra imaginación. La dificultad radica en haber utilizado modelos geométricos para expresiones matemáticas que no fueron hechos para tener forma geométrica. Pero a los científicos les gustan los modelos y los encuentran útiles. De hecho Ud. usará analogía y modelos a través de su carrera científica cada vez que ello sea útil.

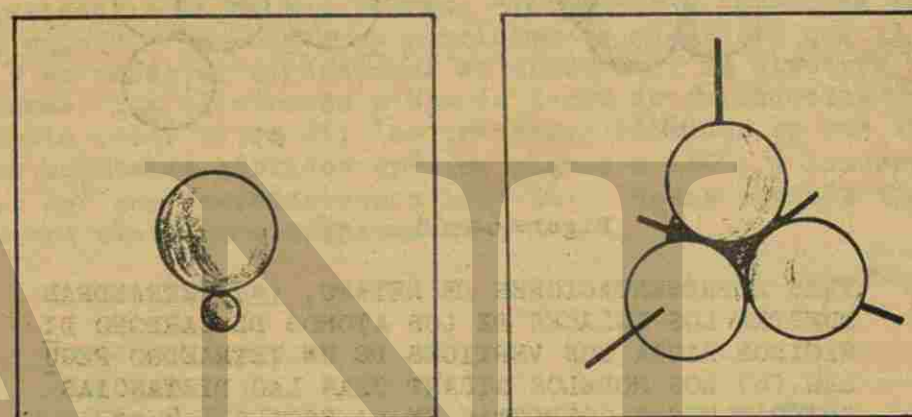


Figura 6a-10

- (a) Un orbital atómico híbrido sp^3
 (b) Perspectiva de cuatro orbitales híbridos sp^3

Si Ud. hace este esfuerzo en su pensamiento le prometemos menos dificultad en el futuro. Quede Ud. convencido que no está solo en este camino, pues la mayor parte de los autores de este libro no han pasado a través del riguroso análisis matemático que se requiere para resolver la ecuación de onda. Hemos aceptado esta solución y el modelo como una base de trabajo.

Esperamos que Ud. profundizará lo suficiente en ciencia y matemáticas de tal modo que algún día uno de Uds. pueda manejar las ecuaciones de la mecánica ondulatoria. Mientras tanto Ud. encontrará muy útiles los modelos de "Styrofoam" (Plumavit) de orbitales y átomos para ver en tres dimensiones los esquemas que aparecen en perspectiva en el papel.

La hibridización no es un fenómeno particular del carbono o

o de los otros átomos del grupo IV. Los dos elementos que preceden al C en el cuadro periódico, Berilio y Boro y otros elementos en los mismos grupos II y III también forman enlaces híbridos. De hecho la mayor parte de los enlaces covalentes conocidos son híbridos.

La estructura electrónica del Be, $1s^2 2s^2$ sugeriría primero que este elemento es inerte (dos orbitales s llenos). Sin embargo, no puede ser llamado inerte ya que forma dos enlaces covalentes con el cloro, por ejemplo. Nuevamente se sugiere que el paso de un electrón 2s a un nivel 2p y una hibridización de los dos orbitales cuando son llenados por electrones de otros átomos, da cuenta de la existencia de un compuesto como el BeCl_2 .

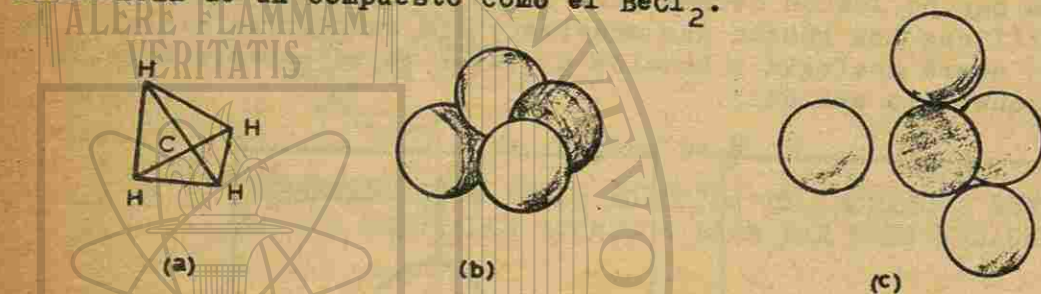


Figura 6a-11

TRES REPRESENTACIONES DE METANO, (a) TETRAEDRAL MUESTRA LOS ENLACES DE LOS ATOMOS DE CARBONO DIRIGIDOS HACIA LOS VERTICES DE UN TETRAEDRO REGULAR. (b) LOS MODELOS STUART USAN LAS DISTANCIAS INTERATOMICAS CORRECTAS EN LA ESCALA 1.5 cm.-1A (c) EL MODELO DE LA PELOTA Y DE LA VARILLA MUESTRA SOLAMENTE LOS ANGULOS Y EL ORDEN EN QUE LOS ATOMOS ESTAN ENLAZADOS.



Figura 6a-12

FORMACION DE LOS ORBITALES HIBRIDOS sp A PARTIR DE LOS ORBITALES s Y p

Los electrones de enlace de los dos hidrógenos son electrones s . Del Be, los enlaces híbridos sp lleva a la descripción $s-sp$ para los dos enlaces en el BeCl_2 . En el B_2 N.º 5 del Cuadro Periódico, la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^1$ también po-

dría hacer suponer que el Boro sólo podría formar un enlace covalente con otros átomos. Pero este no es el caso. Tres enlaces covalentes son formados y pueden ser explicados, si un electrón 2s pasa al nivel 2p. La hibridación de los tres enlaces desde un electrón s y dos electrones p ($2s^1 2p^1 2p^1$) produce un enlace híbrido sp^2 en moléculas como BF_3 y BCl_3 . Dado que hay electrones p del Cl y F, los tres enlaces son descritos como enlaces $p-sp^2$.

Los enlaces híbridos sp equivalentes que resultan son lineales y los enlaces híbridos sp^2 son planos y forman ángulos de 120° entre sí (fig. 6a-13).

La hibridación de los orbitales tiene alguna semejanza con un caso de la naturaleza, familiar para Uds. El cruce de un caballo con una burra da una mula, un animal extraordinario con propiedades distintas a la de sus padres: "fortaleza y habilidad para soportar el calor". Un enlace sp hibridado es más firme que el enlace s o p y su carácter direccional es diferente: un electrón s es no direccional; los electrones p son de forma de palanquetas formando un ángulo recto entre sí; los orbitales híbridos sp son lineales (180°); Los orbitales híbridos sp^2 son planos a 120° ; y los orbitales híbridos sp^3 son tetraédricos a $109^\circ 28'$. Todos son más firmes que su contra parte no hibridizadas.

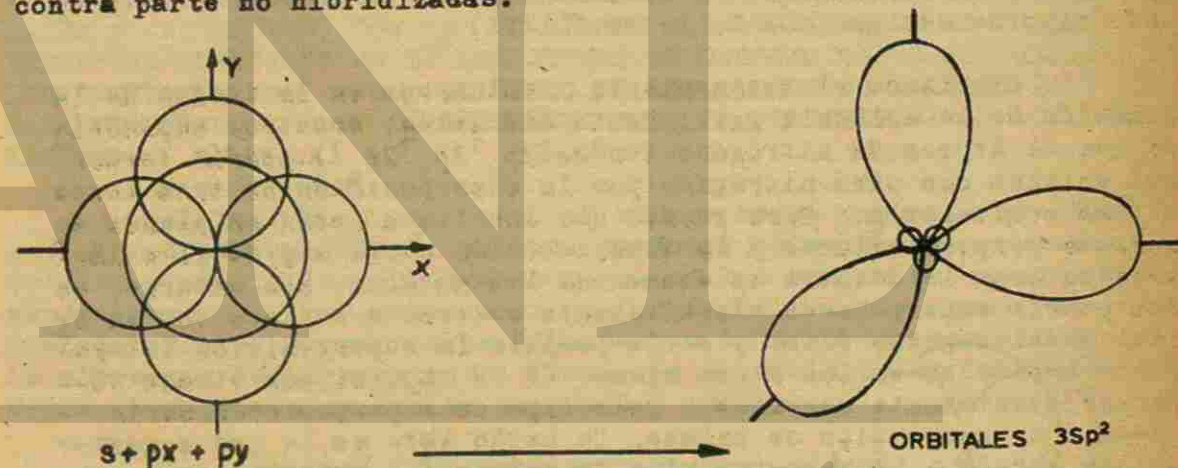


Figura 6a-13

HIBRIDIZACION DEL ORBITAL s Y DE LOS DOS ORBITALES p A ORBITALES $3 sp^2$

6-6.- ENLACES SIGMA Y PI

A menudo es conveniente distinguir orbitales atómicos, ya sea hibridizados o no - hibridizados del tipo s , p , d , f , de los orbitales encontrados cuando los dos átomos se unen. Todos los orbitales en las moléculas descritas hasta ahora se llaman orbitales moleculares σ (sigma) y los enlaces se llaman enlaces σ .

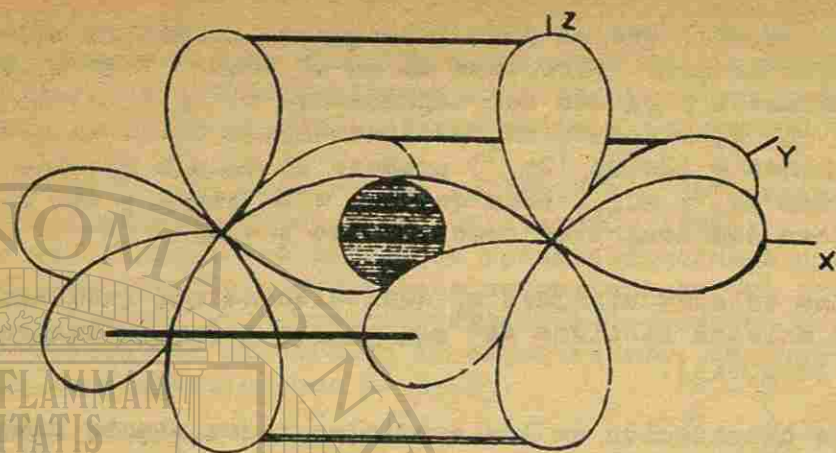


Figura 6a-14

SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES EN EL N_2 EL SOMBRADO SEÑALA EL ENLACE SUPERPUESTO. LAS LINEAS DOBLES MUESTRAN LOS ORBITALES A PARTIR DE LA SUPERPOSICION DE LOS DOS ORBITALES p

Sin embargo en algunas situaciones puede ocurrir un doble tipo de enlace después que el enlace sigma se ha formado. Este segundo tipo se designa con la letra π (Pi).

Siguiendo el razonamiento involucrado en la imagen de la formación de la molécula previamente discutida, nosotros suponemos que el átomo de nitrógeno ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) podría formar tres enlaces con otro nitrógeno por la superposición de tres lazos de tres orbitales p . Pero puesto que los lazos están en planos mutuamente perpendiculares y la superposición sería muy débil e imperfecta como lo muestra un examen de los modelos, sin embargo, un lazo podría superponerse efectivamente extremo a extremo con un orbital p del segundo átomo y sería posible la superposición lateral de los orbitales en los otros ejes. (Y y Z), si los átomos están suficientemente cercanos. Este tipo de superposición daría origen a un nuevo tipo de enlace. De hecho esto es lo que sugerimos que sucede. La superposición de extremos a extremos de los orbitales p da origen a un enlace σ , mencionado en los ejemplos anteriores como orbitales $s-s$ (H_2), $p-p$ (Cl_2) y $s-p$ (HF). La superposición lateral da origen a un enlace pi. La molécula de nitrógeno se dice que tiene un enlace σ y enlace pi podemos abreviar éste en la forma $N \equiv N$. La distribución electrónica es similar a la indicada para el acetileno en la fig. 6a-15c.

Al hablar de este tipo de enlace hemos supuesto que tuvo lugar un proceso en etapas; primero se forma un enlace sigma (σ) entre los átomos y luego los electrones en los orbitales sobrantes forman enlaces pi. Los enlaces pi se forman sólo entre átomos ya unidos por enlaces sigma. Debe notarse que ésta no es necesariamente la secuencia de sucesos en la formación del enlace, es más

bien una forma conveniente de hablar acerca del enlace.

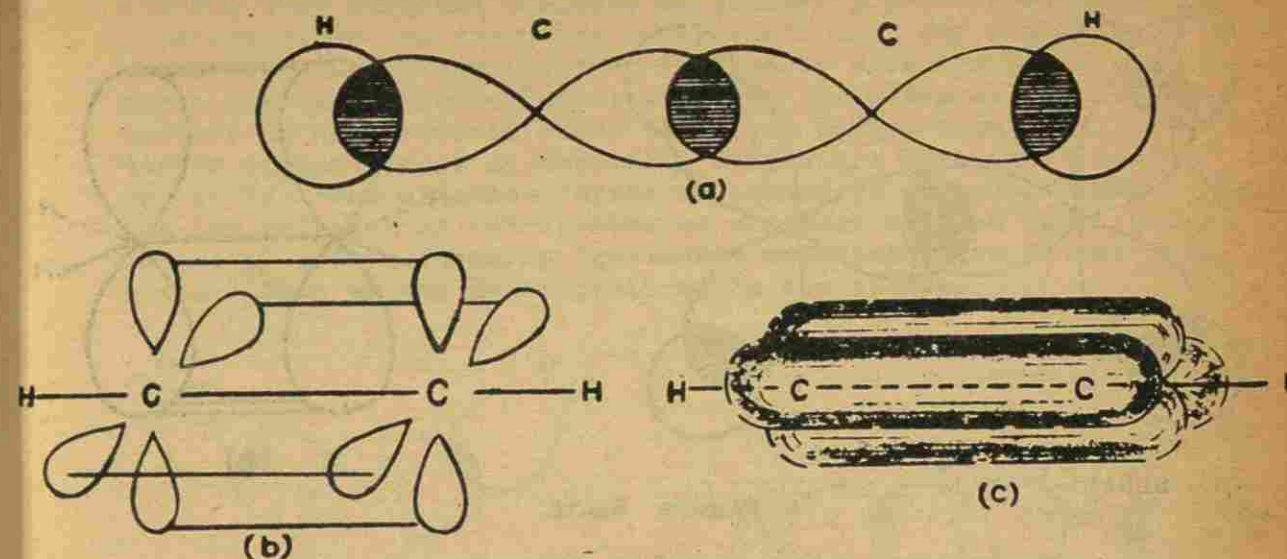


Figura 6a-35

FORMACION DE ENLACES EN EL ACETILENO. (a) SUPERPOSICION DE LOS ENLACES s (HIDROGENO) CON sp (CARBONO) Y TRANSLAPACION EN EL CENTRO ENTRE DOS ORBITALES sp EN LOS ATOMOS DE CARBONO (b) SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES $2p_y$ Y $2p_z$ NO USADO DE LOS ATOMOS DE CARBONO PARA FORMAR DOS ENLACES π (c) REPRESENTACION EN PERSPECTIVA DE LOS DOS ENLACES.

Al hablar de este tipo de enlace hemos supuesto que tuvo lugar un proceso en etapas; primero se forma un enlace sigma (σ) entre los átomos y luego los electrones en los orbitales sobrantes forman enlaces pi. Los enlaces pi se forman sólo entre átomos ya unidos por enlaces sigma. Debe notarse que ésta no es necesariamente la secuencia de sucesos en la formación del enlace, es más bien una forma conveniente de hablar acerca del enlace.

El acetileno C_2H_2 está bastante relacionado con el nitrógeno en su estructura. Cada carbono lleva un enlace sigma (un enlace $s-sp$) a un hidrógeno y un segundo enlace ($sp-sp$), al otro carbono. Dos orbitales p no-hibridizados permanecen en cada carbono. Estos se superponen hacia los lados como en el nitrógeno y forman dos enlaces pi. La estructura del acetileno es: $H-C \equiv C-H$ y la molécula será lineal. (comparar con el $BeCl_2$, pág. 6a-12).

Si dos hidrógenos más están disponibles para los carbonos como en el compuesto C_2H_4 llamado etileno, solamente se forma un enlace pi. Esta vez tres orbitales híbridos sp^2 en el carbono forman enlaces sigma y el cuarto orbital p no hibridizado está disponible para un enlace pi (π) (Fig. 6a-16). Los enlaces sp^2 resultarán en una molécula plana (comparar con la figura 6a-13)

Núm. C
 Núm. A
 Núm. F
 Proced
 Precio
 Fecha
 Clasific
 Catalog

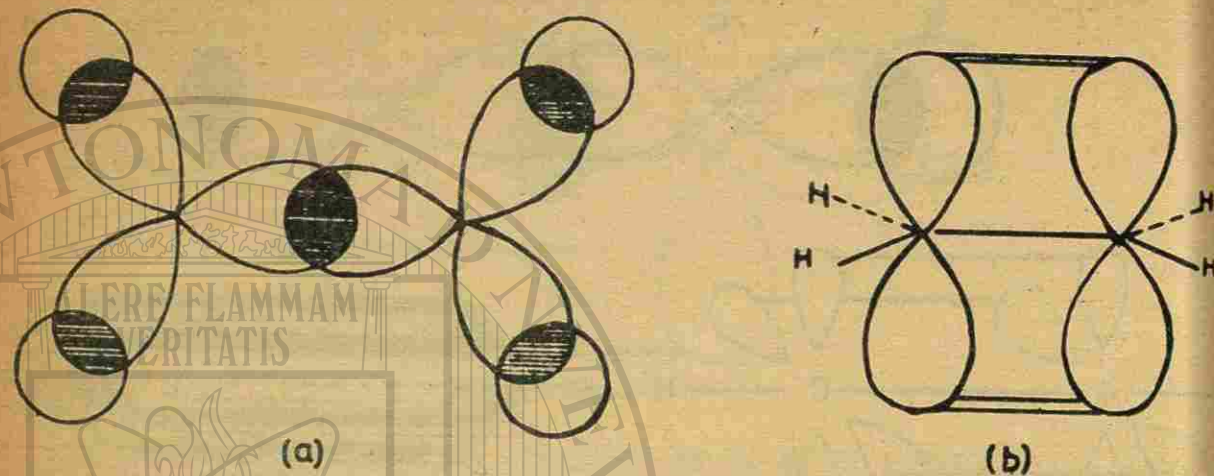


Figura 6a-16

- (a) ENLACES EN EL PLANO XZ (SOMBREADO)
 (b) ENLACE EN EL PLANO XZ (LINEAS DOBLES)

Examinemos ahora la situación de enlace en el CO_2 . Primero supondremos que dos orbitales híbridos sp están disponibles para un enlace sigma con cada oxígeno (electrones p). Dos orbitales p no hibridizados quedan en el carbono a 90° uno de otro y un orbital p en el oxígeno. Per lo tanto se puede formar un enlace pi con el oxígeno y el símbolo será $\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{O}$. La molécula de dióxido de carbono será lineal para dar mejor superposición de orbitales p en los enlaces pi. Los orbitales pi están en planos perpendiculares unos a otros.

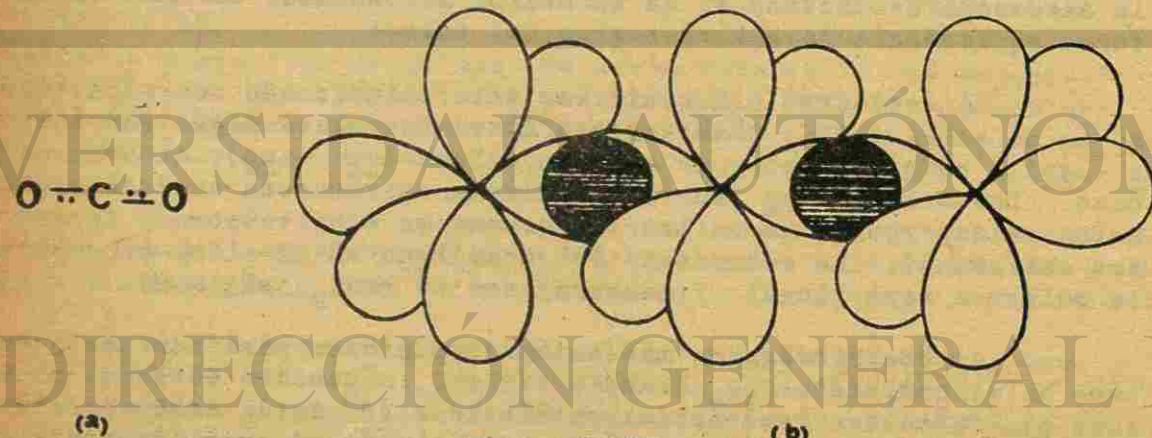
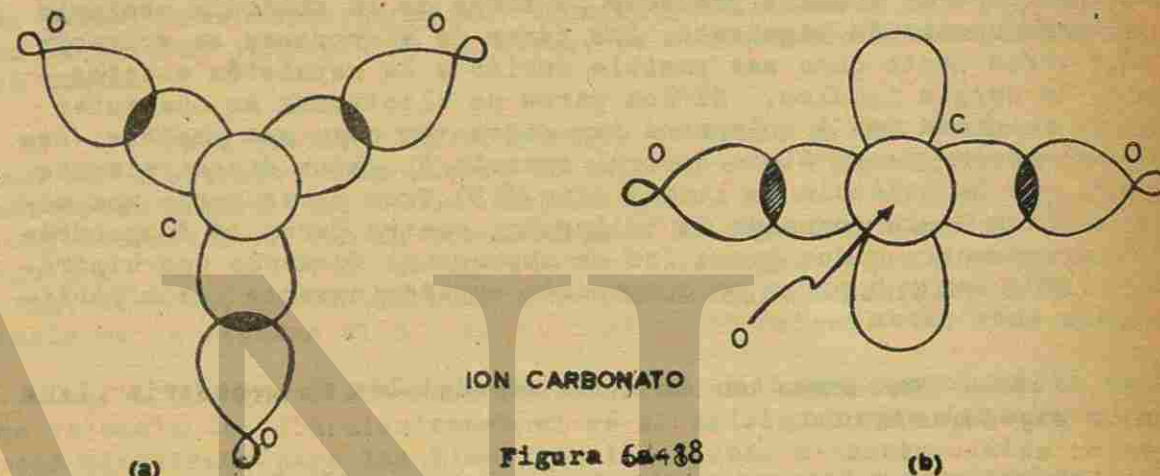


Figura 6a-77

ENLACE HIBRIDO EN EL CO_2 . UN ENLACE PARA CADA OXIGENO Y UN ENLACE PARA CADA CARBONO

Otro aspecto del problema se presenta con el ión carbonato, CO_3^- . De nuevo suponemos que el carbono formará tres enlaces sp^2-p con los tres oxígenos quedando un orbital p no hibridizado. Esta es la misma situación discutida en el acetileno, que resultaba en una estructura plana, con los tres ángulos de enlace a 120° . Podría pensarse que dos de los oxígenos estarían incluidos en los otros enlaces que no discutiremos ahora (note las cargas negativas) y que el tercer oxígeno tenga un orbital p disponible para un enlace pi. Así uno de los tres oxígenos forman un enlace pi carbono. Puesto que los dos los oxígenos se ven iguales en el papel podemos suponer que el enlace pi podría formarse igualmente con cualquiera de los tres oxígenos. Esto es una descripción de lo que sucede.



ION CARBONATO

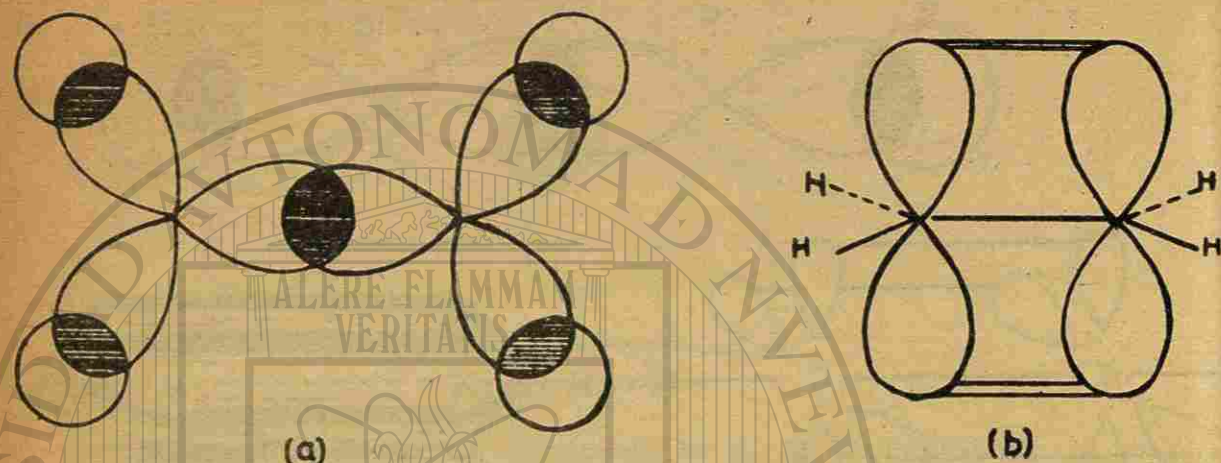
Figura 6a-38

Una representación del ión carbonato. (a) Tres enlaces sp^2-p entre el átomo de carbono y tres átomos de oxígeno. (b) Representación esquemática que muestra el enlace ($p-p$) entre el átomo de carbono y un átomo de oxígeno perpendicular al plano de los enlaces.

Una forma de escribir el enlace sería decir que cada oxígeno forma $1/3$ de un enlace pi con el carbono central; esto sugiere un punto débil en nuestro modelo. ¿Qué entendemos por $1/3$ de un enlace? Quizás nosotros quisiéramos tener un significado para $1/3$ de un enlace, pero nuestro modelo no lo permite. Consideraremos esto como una debilidad en el modelo y no en la idea.

6-7.- DISPOSICION DE PARES DE ELECTRONES EN LAS MOLECULAS COVALENCIALES

Los ángulos de enlace entre átomos en enlace covalentes están determinados por consideración geométrica a la naturaleza direccional de los orbitales atómicos, tal como se discutió en las últimas páginas. Por ejemplo, en el H_2S los orbitales p del átomo S central están en ángulo recto y la molécula resultante tiene la forma de V con cualquier átomo central de la segunda y tercera fila en el cuadro periódico. Los ángulos de enlace estarán fijados por la



(a)

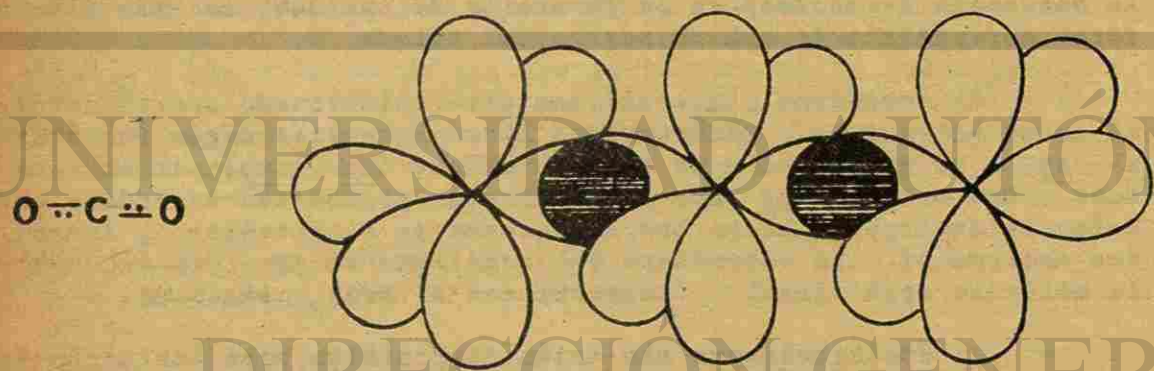
(b)

Figura 6a-16

(a) ENLACES EN EL PLANO XZ (SOMBREADO)

(b) ENLACE EN EL PLANO XZ (LINEAS DOBLES)

Examinemos ahora la situación de enlace en el CO_2 . Primero suponemos que dos orbitales híbridos sp están disponibles para un enlace sigma con cada oxígeno (electrones p). Dos orbitales p no hibridizados quedan en el carbono a 90° uno de otro y un orbital p en el oxígeno. Per lo tanto se puede formar un enlace pi con el oxígeno y el símbolo será $\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{O}$. La molécula de dióxido de carbono será lineal para dar mejor superposición de orbitales p en los enlaces pi. Los orbitales pi están en planos perpendiculares unos a otros.



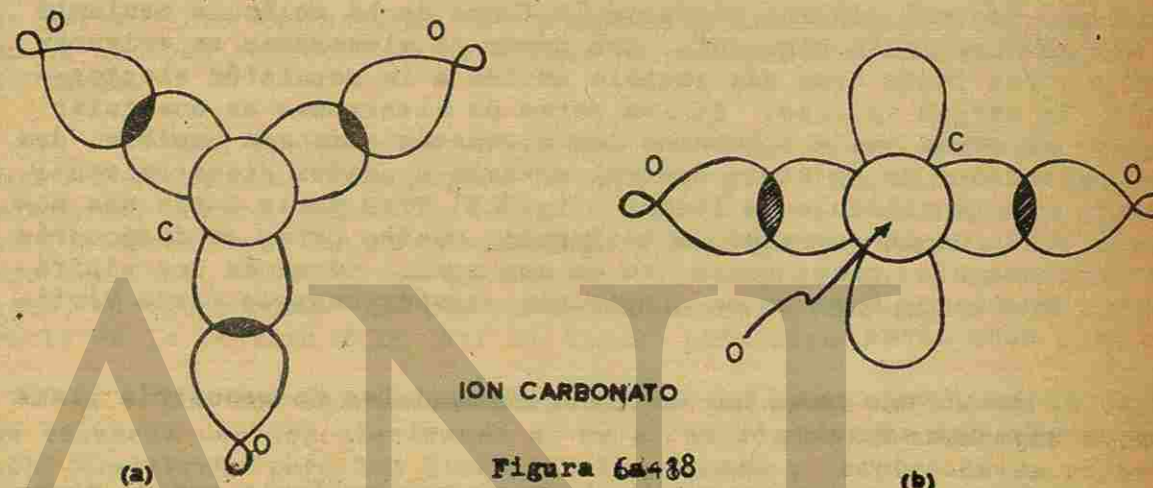
(a)

(b)

Figura 6a-17

ENLACE HIBRIDO EN EL CO_2 . UN ENLACE PARA CADA OXIGENO Y UN ENLACE PARA CADA CARBONO

Otro aspecto del problema se presenta con el ión carbonato, CO_3^- . De nuevo suponemos que el carbono formará tres enlaces sp^2-p con los tres oxígenos quedando un orbital p no hibridizado. Esta es la misma situación discutida en el acetileno, que resultaba en una estructura plana, con los tres ángulos de enlace a 120° . Podría pensarse que dos de los oxígenos estarían incluidos en los otros enlaces que no discutiremos ahora (note las cargas negativas) y que el tercer oxígeno tenga un orbital p disponible para un enlace pi. Así uno de los tres oxígenos forman un enlace pi carbono. Puesto que los dos oxígenos se ven iguales en el papel podemos suponer que el enlace pi podría formarse igualmente con cualquiera de los tres oxígenos. Esto es una descripción de lo que sucede.



(a)

(b)

ION CARBONATO

Figura 6a-438

Una representación del ión carbonato. (a) Tres enlaces sp^2-p entre el átomo de carbono y tres átomos de oxígeno. (b) Representación esquemática que muestra el enlace ($p-p$) entre el átomo de carbono y un átomo de oxígeno perpendicular al plano de los enlaces.

Una forma de escribir el enlace sería decir que cada oxígeno forma $1/3$ de un enlace pi con el carbono central; esto sugiere un punto débil en nuestro modelo. ¿Qué entendemos por $1/3$ de un enlace? Quizás nosotros quisiéramos tener un significado para $1/3$ de un enlace, pero nuestro modelo no lo permite. Consideraremos esto como una debilidad en el modelo y no en la idea.

6-7.- DISPOSICION DE PARES DE ELECTRONES EN LAS MOLECULAS COVALENCIALES

Los ángulos de enlace entre átomos en enlace covalentes están determinados por consideración geométrica a la naturaleza direccional de los orbitales atómicos, tal como se discutió en las últimas páginas. Por ejemplo, en el H_2S los orbitales p del átomo S central están en ángulo recto y la molécula resultante tiene la forma de V con cualquier átomo central de la segunda y tercera fila en el cuadro periódico. Los ángulos de enlace estarán fijados por la

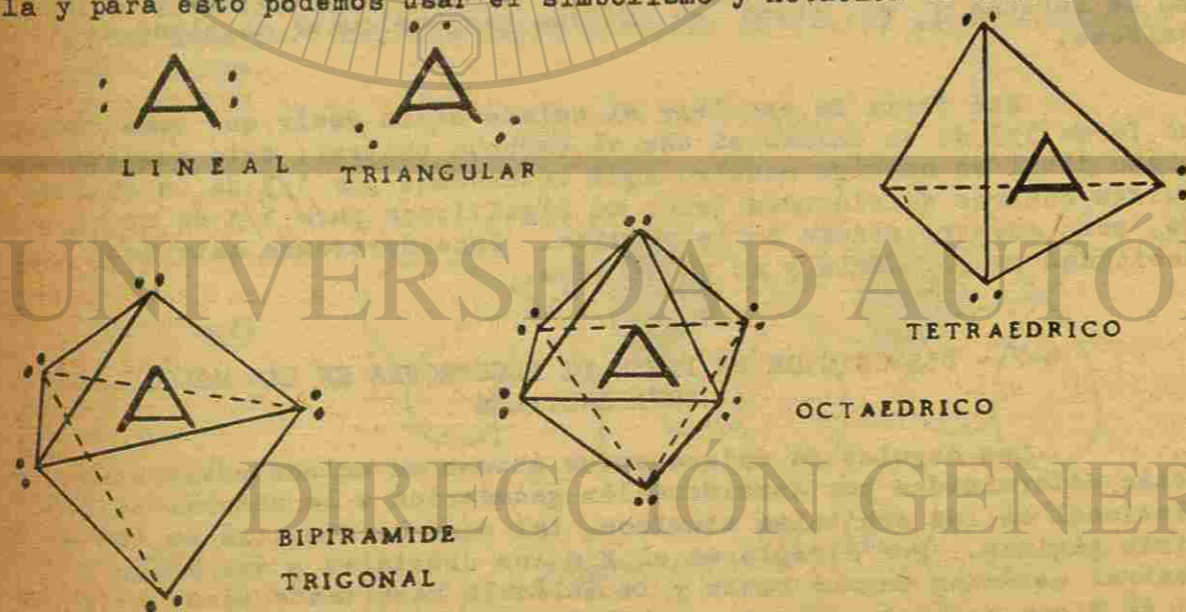
naturaleza direccional de los orbitales por sí solo o por los orbitales p hibridados con orbitales s.

Un enfoque algo diferente del problema, usando las mismas ideas fundamentales, permite usar una notación más simple que el dibujo de los orbitales. Por notación más simple consideramos el número total de pares de electrones disponibles en la capa más externa del átomo central de la molécula. Esta se llama la capa de valencia. Para elementos del segundo período (tercero) esto significará un total de electrones 2s y 2p, (3s y 3p).

Del número de pares de electrones en la capa de valencia del átomo central podemos predecir la forma de la molécula mediante la simple suposición siguiente: Los pares de electrones se evitarán unos a otros tanto como sea posible debido a la repulsión electrostática de cargas iguales. Si los pares de electrones en cualquier capa de valencia van a colocarse tan distantes como sea posible, dos pares alrededor de un átomo central estarán opuestos diametralmente, de modo que la molécula es lineal (fig. 6-19). Tres pares darán una molécula plana de la forma de un triángulo, cuatro pares se dispondrán tetraédricamente; cinco pares (no es muy común) formarán una bipirámide triangular y 6 pares se dispondrán octaédricamente (seis vértices pero ocho caras).

Las formas resultan de ideas elementales de geometría plana y geometría del espacio.

Si vamos a determinar la forma de una molécula por el número de pares de electrones en la capa de valencia del átomo central, es obvio que debemos conocer la estructura electrónica de la molécula y para esto podemos usar el simbolismo y notación de G.N. Lewis.



EL PAR ELECTRONICO SE ORDENA A PARTIR DE LAS REPULSIONES ELECTROSTATICAS A ES EL ATOMO CENTRAL EN CADA CASO.

Figura 6a-19

6-8.- ESTRUCTURAS ELECTRONICAS DE LEWIS

G. N. Lewis (1875-1946), Universidad de California fué la primera persona que sugirió que un enlace covalente era un par de electrones compartidos (1916). Este autor se imaginó a los ocho electrones de la capa de valencia como ocupando los vértices de un cubo más bien que los correspondientes a un tetraedro (fig. 6-19) como habíamos sugerido, pero esto fué antes del descubrimiento del Principio de Exclusión de Pauli y de la idea que los electrones se presentaban en pares. Las estructuras electrónicas que muestran las posiciones en la capa de valencia de un átomo, se conocen ahora como estructuras de Lewis.

Para escribir la estructura de Lewis en una molécula contamos los electrones disponibles de acuerdo a la disposición de los átomos en el cuadro Periódico. El hidrógeno, litio y el sodio en el grupo I contribuirán con un electrón para la capa de valencia, el berilio dos, boro tres, el carbono cuatro, nitrógeno cinco, el oxígeno seis, el flúor siete. El número de electrones disponibles será comparable en la tercera fila (ver el cuadro periódico).

Con los electrones disponibles uno trata de llenar la capa de valencia con dos electrones si es el hidrógeno el implicado u ocho electrones para los átomos en la segunda o tercera fila. Si cada átomo en la molécula tiene ocho (o dos) electrones en la capa de valencia la estructura electrónica se considera como satisfactoria. Por supuesto uno debe saber cuales átomos están unidos con cuales y esto puede no ser obvio. En el laboratorio esto se determina midiendo las distancias entre los átomos (método de Rayos X, por ejemplo).

Como ejemplos de escritura de estructuras de Lewis tomaremos tres moléculas que fueron discutidas previamente, CH_4 , NH_3 y H_2O en las cuales el C, N, y O son átomos centrales. El carbono tiene una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Cuatro de estos electrones están en el segundo nivel energético. El hidrógeno suministra un electrón ($1s^1$) para el enlace de modo que tomará cuatro hidrógenos para formar el octeto satisfactorio en la capa de valencia. El nitrógeno tiene cinco electrones disponibles en el segundo nivel ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) y por lo tanto se necesitan tres hidrógenos para completar la capa de 8. El oxígeno suministra seis electrones a este nivel ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$) y así dos hidrógenos son necesarios para formar H_2O . Las estructuras de Lewis se muestran arriba de la fig. 6-20

6-9.- MOLECULAS TETRAEDRICAS Y MODIFICACIONES

La suposición de que cuatro pares de electrones de valencia se ordenarían siempre en una configuración tetraédrica conduciría a formar ángulos de enlace de $109^\circ 28'$ para las tres moléculas (tabla 6-3)

Hay desviaciones de este valor endos de los tres casos.

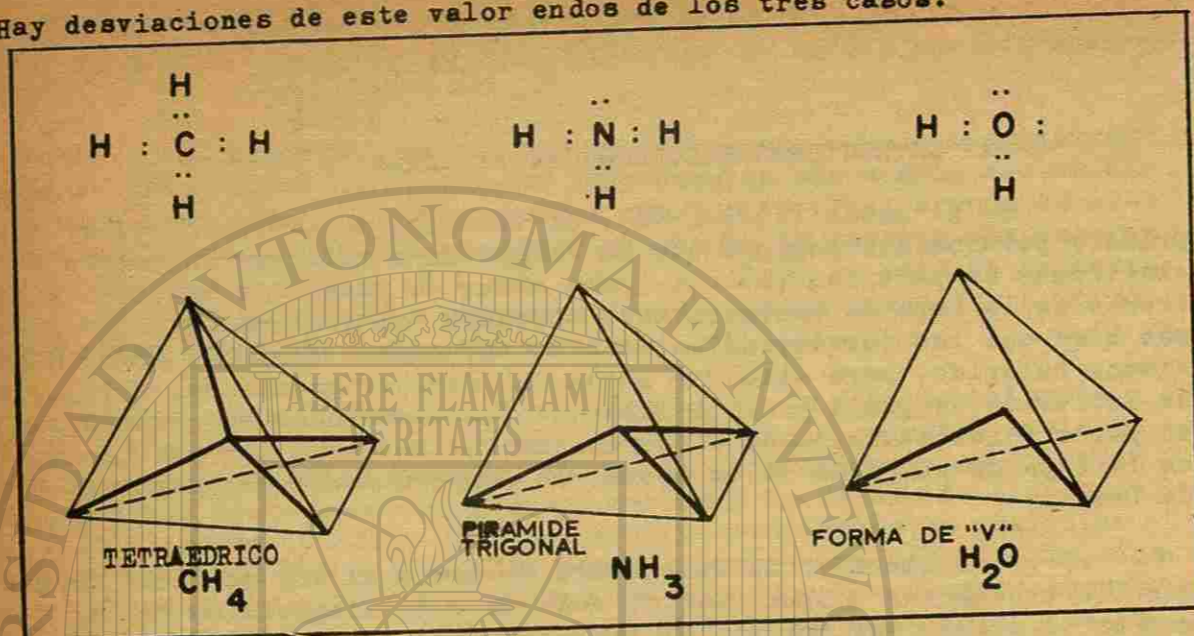


Figura 6a-20
PARTE SUPERIOR, ESTRUCTURAS DE LEWIS DE LAS TRES MOLE-
CULAS COVALENTES. PARTE INFERIOR, REPRESENTACION
GEOMETRICA DE LAS MISMAS MOLECULAS.

Tabla 6a-3

ANGULOS DE ENLACE MEDIDOS

CH ₄	109°28'
NH ₃	106°45'
H ₂ O	104°27'

Al mirar los tres tetraedros en la fig 6a-20, si de-
jamos que un par no compartido no puede ser visto, entonces se espe-
raría una pirámide triangular para el NH₃ y una forma de V para el
agua. Pero podemos dar una razón mejor que ésta.

Las desviaciones observadas de la estructura tetraédri-
ca pueden ser explicadas por una segunda suposición, es decir, que
los pares no compartidos se repelerán entre sí más que los pares
compartidos. Esto es razonable puesto que un par compartido será
alejado del núcleo por la presencia del segundo átomo, considerando
que un par no compartido estará cerca del núcleo. En el agua pues,
la repulsión, entre pares no compartidos dará un ángulo mayor de
109°28' entre estos pares (no medibles) pero un ángulo menos que
109°28' entre H y O (medible) y se observa que es 104°27'. El NH₃

con un par no compartido en el N tiene un ángulo de enlace interme-
dio 106°34'.

A partir de estos casos y de otros conocidos, pueden esta-
blecerse reglas posteriores. Si hay un par no compartido en el áto-
mo central de una molécula de cuatro átomos, la molécula será una pi-
rámide triangular; la molécula triatómica será no lineal. El HClO
sería en consecuencia no lineal. Lo es. El PH₃ sería una pirámide
triangular. Lo es.

Ejercicio; Escribir las estructuras de Lewis para estas dos molécu-
las.

6-10.- LIMITACIONES DE LOS SIMBOLOS: ION CARBONATO

En el ión carbonato, CO₃²⁻, se dispone de un total de 24
electrones, 4 del carbono, 6 de cada oxígeno, y dos de la carga esta-
blecida del ión. Para escribir esta estructura, debemos saber tam-
bién que el carbono es el átomo central. Experimentalmente, la ob-
servación pertinente es que la distancia medible entre oxígenos es de
masiado grande para permitir un enlace químico entre ellos. La con-
clusión es que todos los oxígenos están unidos al carbono. Con esto
podemos jugar con las leyes de los electrones hasta que cada uno de
los 4 átomos tenga una capa de ocho. Dos oxígenos comparten un par
con el carbono y uno comparte dos pares. Puesto que los oxígenos
son indistinguibles mediante una medición con rayos X y otros méto-
dos, podemos sugerir que pueden escribirse tres estructuras equiva-
lentes en la cual cada oxígeno comparte los dos pares de electrones.
Llegamos a una conclusión similar en el tratamiento orbital (pág 6a-17)
Estos símbolos sencillos (puntos y letras) luego no son pues, los
únicos que hacen justicia a las moléculas reales. Puesto que no se
han inventado modelos mejores, los químicos usan las imágenes de Le-
wis, pero indicados en los símbolos modificados a su juicio.

Puesto que los oxígenos son equivalentes en el ión carbona-
to en cuanto a propiedades, lo que podemos decir es que la represen-
tación sola anterior no conduce a la verdadera estructura. La molé-
cula real está mejor (no lo mejor aún) representada por la suma de
tres estructuras equivalentes electrónicas (y tal vez otras que aún
no se han escrito) y que no pueden llevarse al papel con un sólo sím-
bolo. Usando guiones para representar enlaces y omitiendo los pares
no compartidos, la estructura del carbonato se representa así.

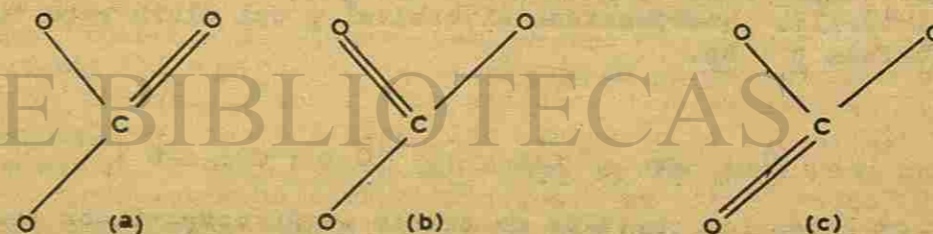


Figura 6a-21

LOS PARENTESIS INDICAN QUE CADA ESTRUCTURA PERMITIDA (a), (b), (c), HACEN ALGUNA CONTRIBUCION A LA ESTRUCTURA TOTAL DEL ION CARBONATO

6-11.- LIMITACIONES DE LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS

Para escribir la estructura de Lewis para el nitrógeno, N_2 (pág. 6a-19) tenemos cinco electrones de cada átomo, o sea un total de diez. Pero aún podemos escribir ocho electrones para cada átomo si se comparten tres pares. $:N \equiv N:$ Este es un resultado diferente del que obtuvimos por el tratamiento previo. (pág. 6a-19) Las estructuras de Lewis no distinguen entre enlaces sigma y pi. Cada enlace es un par de electrones y la descripción de los enlaces entre nitrógeno es de que hay un triple enlace en vez de uno sigma y dos pi. A este respecto, la teoría de Lewis es menos satisfactoria que la teoría orbital, puesto que los enlaces sigma tienen propiedades diferentes de los enlaces, pi. El acetileno tiene una estructura análoga para sus diez electrones (cuatro de cada carbono, uno de cada hidrógeno), $H:C \equiv C:H$. Describimos esto como un triple enlace en el nitrógeno y en el acetileno. En vez de mostrar todos los electrones en la estructura de Lewis, a menudo usamos una escritura abreviada en la cual un enlace o par de electrones se representa como un guión, y los pares no compartidos no se representan. El nitrógeno N_2 se convierte en NN y el acetileno en $H-C \equiv C-H$.

Ejercicio: Escribir la estructura de Lewis para el CO_2 y compararla con la representación dada en la pág. 6a-20

6-12.- OTRAS FORMAS DE MOLECULAS COVALENTES

A. Lineal

Reglas sencillas nos permitirán sugerir las formas de muchas otras moléculas, si podemos escribir las estructuras de Lewis. Debe ser obvio ahora que cualquier molécula biatómica o ión deberá ser lineal puesto que dos puntos determinan una línea recta. Como ejemplo podemos tomar el H_2 , HCl , Cl_2 , N_2 , y OH .

Algunas moléculas triatómicas también serán lineales. Si sólo dos pares rodean el átomo central se repelerán uno con otro, de modo que la molécula es lineal. En términos de Lewis, si ambos pares en el átomo central son compartidos, la molécula será lineal. En términos orbitales, las órbitas híbridas sp se encuentran implacadas. El ejemplo dado (pág. 6a-20) era $BeCl_2$ donde las órbitas híbridas sp del berilio interpenetran el orbital p del cloro para formar enlace híbridos $p-sp$.



Si todos los pares de un octeto están compartidos como

en el CO_2 , tales moléculas serán siempre lineales.

B.- Planas (triángulo)

En una molécula tetratómica, si todas las pares de electrones en el átomo central están compartidos, la molécula será plana v. g. en BF_3 . El enlace aquí fué descrito como enlace híbrido sp por el tratamiento orbital. La segunda capa del boro no está completa-- con ocho electrones pero el compuesto existe.

Otro ejemplo fácilmente imaginable por el método de Lewis es el CO_3^{2-} , el cual puede ser plano por esta regla: Los cuatro pares en el carbono en cualquier estructura permitida (pág. 6a-21) están apareados. El argumento por el tratamiento orbital es más complicado (pág. 6a-17). La estructura resultante puede ser considerada un triángulo equilátero, en el cual el ángulo de enlace es 120° .

Un resumen del enlace en los cinco modelos de moléculas que han sido discutidos aparece abajo.

Tabla 6a-4

RESUMEN DE FORMAS MOLECULARES

Forma	Compuesto	Enlace en el átomo central.	No. de átomos enlazados.	No. de pares no compartidos en el átomo central.
lineal	$H_2(s-s)$		2	
lineal	$F_2(p-p)$		2	
lineal	$HBr(s-p)$		2	
lineal	$BeCl_2$	$\sigma(sp-p)$	3	0
lineal	CO_2, SiS_2	$\sigma(sp-p) + \pi(p-p)$	3	0
no lineal	H_2O, H_2S	$\sigma(s-p)$	3	2
no lineal	$ONCl$	$O-N; (p-p) + \pi(p-p)$ $N-Cl; (p-p)$	3	1
no lineal	SO_2	$\sigma(p-p) + \pi(p-p)$	3	1
triagonal plana	CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3	$\sigma(sp^2-p) + \pi(p-p)$	4	0
triagonal plana	BF_3, BCl_3	$\sigma(sp^2-p)$	4	0

CONTINUA

Forma	Compuesto	Enlace en el átomo central	No. de átomos enlazados	No. de pares no-compartidos en el átomo central.
pirámide triangular	$\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}^+$	$\sigma(\text{s-p})$	4	1
triangular pirámide	SO_3^-	$\sigma(\text{p-p})$	4	1
tetraedro regular	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$	$\sigma(\text{sp}^3-\text{s})$	5	0

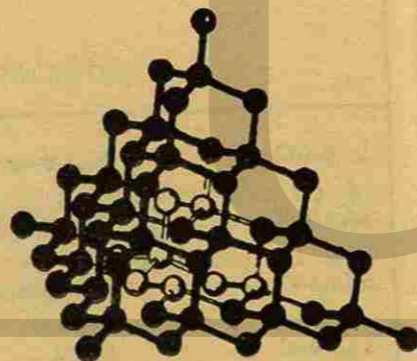
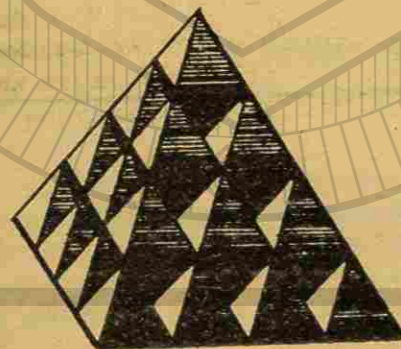


Figura 6a-22
LA ESTRUCTURA DEL DIAMANTE

6-13.- DIAMANTE Y GRAFITO

Ahora podemos volver a la pregunta formulada en la primera parte de este capítulo. ¿Cómo puede el elemento carbono presentar propiedades tan diferentes en el diamante y en el grafito? Las estructuras son completamente diferentes; la estructura del diamante es una red tetrahédrica en la cual cada carbono está unido por

enlaces hibridizados sp^3 a cuatro carbonos en un retículo gigante (fig 6a-22). Los enlaces son fuertes y la fractura es difícil puesto que la molécula está simétrica y muchos enlaces deben romperse al mismo tiempo.

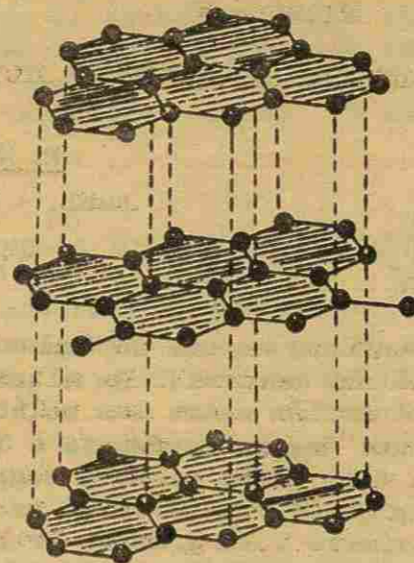


Figura 6a-23

LA ESTRUCTURA DEL GRAFITO

En el grafito (figuras 23) los carbonos están unidos en hexágonos por tres enlaces sp^2 y un enlace pi. Las capas de los hexágonos están debilmente unidas y pueden por lo tanto deslizarse fácilmente una sobre otras.

6-14.- DIAMANTE, HIDROGENO Y METANO

En el diamante hay una malla interminable de átomos de carbono tetrahédricos de modo que cada diamante es una molécula. Es razonable entonces que un alto peso molecular esté conectado con un alto punto de fusión y otras propiedades. La molécula de hidrógeno contiene enlaces s-s, como hemos visto y el metano, CH_4 , es una molécula tetrahédrica (pág. 6a-20). Ambos están muy lejos del diamante en cuanto a su estructura y mucho más relacionados entre sí en cuanto a su peso molecular. Estas tres moléculas contienen enlaces covalentes; pero la gran variación en las propiedades es una simple cuestión de la diferencia en la estructura.

6-15.- DIOXIDO DE CARBONO Y DIOXIDO DE SILICIO

Para señalar otro ejemplo de las diferencias que la estructura puede introducir en las moléculas consideramos las dos moléculas parecidas de los elementos del grupo cuatro, dióxido de carbono

y dióxido de silicio. ¿Cómo puede uno dar cuenta del hecho que el dióxido de carbono sea un gas mientras que el dióxido de silicio (arena blanca) sea un sólido de alto punto de fusión?

TABLA 6a-5

PROPIEDADES DEL DIOXIDO DE CARBONO Y DIOXIDO DE SILICIO

	P. f.	P. e.
CO ₂	subl. - 77°C	- - - -
SiO ₂	1710°	2230°

El dióxido de carbono es una molécula lineal (todos los pares compartidos en el átomo central). Es altamente simétrica y hay aparentemente poca atracción entre las moléculas (sublima a -77°C). El carbono tiene una fuerte tendencia a formar enlaces dobles, mientras que el Si sólo forma enlaces simples. El dióxido de silicio es una molécula gigante cuya fórmula debiera escribirse (SiO₂)_n, en que n es un número bien grande. Probablemente cada grano de arena no importa cuan grande sea, debe ser considerado como una molécula. Hay cuatro oxígenos alrededor de cada Si en un retículo tetrahédrico gigante, algo muy parecido a la estructura del diamante (pág. 6a-24) la diferencia está sólo en las distintas interatómicas. Uno puede considerar que el tipo de enlace (covalencial) es el mismo en el dióxido de carbono y en el SiO₂; la diferencia está en la geometría de las moléculas.

Estaría bien señalar que el diamante arena (SiO₂)_n, y el carborundo (SiC)_n, tienen la estructura reticular tetrahédrica gigante. Todos tienen altos puntos de fusión, gran dureza y son difíciles de romper. El carborundo se usa en las ruedas de esmeril como abrasivo.

6-16.- COMPUESTOS INTER HALOGENOS

Tabla 6a-6

COMPUESTOS INTER HALOGENOS

Fórmula general	AB ₇	AB ₅	AB ₃	AB
	IF ₇	IF ₅		
		BrF ₅	BrF ₃	BrF
			ClF ₃	ClF
			ICl ₃	ICl
				BrCl

Los compuestos inter halógenos nos dan un ejemplo interesante de las características estructurales basadas en el tamaño de los átomos. El IF₅ y el IF₇ son compuestos cuya existencia se conoce. El BrF, el BrF₃, y BrF₅, son también conocidos, no así el BrF₇. Esto está relacionado con el hecho de que no sería posible envolver con 7 átomos de F un átomo de Br, de modo que cada átomo de F esté en contacto con el átomo central. El BrCl₅ no se conoce, probablemente, porque también es imposible colocar 5 átomos de cloro alrededor del átomo de Br.

6-17.- FORMULAS IONICAS DE DISTINTAS SUSTANCIAS

¿Por qué uno escribe siempre el ión carbonato como CO₃⁼ y ión silicato en cambio como SiO₄⁼? ¿Por qué uno siempre escribe el ión nitrato como NO₃⁼, pero el fosfato en cambio ya sea como PO₄⁼ o PO₃⁼?

Tabla 6a-7

EFFECTO DEL TAMAÑO ATOMICO EN LAS FORMULAS IONICAS

Grupo IV	Grupo V
CO ₃ ⁼	NO ₃ ⁼
SiO ₄ ⁼	PO ₄ ⁼ (también PO ₃ ⁼)
Ge ?	AsO ₄ ⁼
Sn(OH) ₆ ⁼	Sb(OH) ₆ ⁼
Pb(OH) ₆ ⁼	

Se puede responder que es simplemente un problema de empaquetamiento. Tres átomos de oxígeno ocupan en el espacio disponible alrededor del átomo de carbono de modo que es imposible agregar al cuarto oxígeno. Hasta el presente no se conocen compuestos con un radical CO₄⁼. El radio atómico del carbono es 0.77 Å, mientras que el del silicio es 1.17 Å. Esta diferencia en el tamaño atómico puede explicar la existencia de el radical SiO₄⁼. Hay lugar para que cuatro átomos de oxígeno empaqueten un átomo de silicio, es decir, se ubiquen en torno al átomo de silicio. La misma situación es válida para el grupo V. Existe el radical nitrato NO₃⁼ pero no como NO₄⁼. En el fosfato se conocen los radicales PO₄⁼ y PO₃⁼. Si el fósforo es bastante grande como para colocar cuatro oxígenos a su alrededor como en el PO₄⁼, donde es obvio que debe haber lugar para tres oxígenos. Más abajo en el grupo V, el antimonio es aparentemente bastante grande como para acomodar seis grupos; se conoce el Sb(OH)₆⁼.

La importancia del tamaño en el empaquetamiento se ve fácilmente en el siguiente ejemplo. Cuatro pelotas de tenis pueden ubicarse alrededor de una pelota de golf de modo que todas se toquen entre sí. Si la pelota de golf es reemplazada por un objeto central más pequeño (bolita o poroto), ya no será posible colocar las cuatro pelotas de tenis alrededor del objeto de modo que se toquen entre sí.

6-18.- PROPIEDADES FÍSICAS DE COMPUESTOS COVALENTES

En la primera parte de este capítulo sugerimos algunos de los problemas que pueden resolverse considerando la geometría de las moléculas. Ahora volvemos al problema general de la correlación entre la estructura y las propiedades físicas de compuestos covalentes.

Por las propiedades físicas de las sustancias se entiende color, punto de ebullición, punto de fusión, densidad, solubilidad en agua u otros solventes, aspecto físico de cristales en el caso de sólidos, e índice de refracción, entre otras.

Frecuentemente se pueden hacer correlaciones de algunas de estas propiedades dentro de algún grupo de la tabla periódica, pero sólo en una propiedad punto de ebullición, se ha encontrado alguna correlación simple entre sustancias no relacionadas. Uno podría adelantar que aún aquí la correlación es solamente válida para sustancias covalentes.

6-19.- COLOR DE COMPUESTOS COVALENCIALES

Una sustancia puede ser incolora o blanca si todos los colores de la luz visible son transmitidos o reflejados igualmente. Si todos los colores de la luz visible son absorbidos, la sustancia tiene color negro. Los colores aparecen cuando las diferentes longitudes de ondas de la luz visible son desigualmente reflejadas o absorbidas. Así una bomba de incendio aparece roja porque la pintura absorbe selectivamente la luz en la región azul del espectro y refleja las longitudes de ondas más largas en el rojo.

Solamente algunos pocos de los 101 elementos ahora conocidos son coloreados. Los elementos coloreados están anumerados en la tabla 6^a-8.

La mayoría de los metales están descritos como gris y plateados con un lustre metálico blanco o negro. La mayoría de los elementos gaseosos son incoloros, v. g. Hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, y los gases inertes.

Solamente unos pocos compuestos covalenciales simples, tal vez, 20 (conteniendo 8 o menos átomos) son coloreados. El color entonces, es una característica distintiva solamente en unos pocos ca

SOS.

Tabla 6a-8

ELEMENTOS COLOREADOS

Cu, metal café - rojizo	P, rojo o blanco
Au, metal amarillo brillante	As, amarillo o café
	Sb, amarillo
S, amarillo	F, gas amarillo-verdoso
	Cl, gas amarillo verdoso
	Br, líquido rojo
Se, rojo	I, Sólido, azul negro, vapor violeta
Si, polvo café	
B, polvo café o verde	

Sin embargo, todos los miembros de un grupo al cual nos referimos muy a menudo son coloreados principalmente los halógenos: Fluor y cloro, gases amarillo-verdoso; bromo, un líquido rojo; iodo, un sólido azul-negro violeta al estado de vapor. En este grupo la intensidad de color aumenta a medida que se baja en el grupo. En uno de los otros grupos hay hasta tres elementos coloreados y en ellos la intensidad va en otra dirección; fósforo, rojo o blanco; arsénico, formas amarillo y café; antimonio, amarillo.

Aunque en este curso no encontraremos necesario discutir en detalle el color de las sustancias, es de interés investigar las circunstancias de la estructura interna que permite la absorción de la energía radiante.

La absorción de radiación de longitud de onda cercana a la región visible (o más corta) resulta en la promoción de electrones en sustancias a niveles de energía más altos. Ya que los electrones en sustancias existen en ciertos niveles de energía, hay diferencia de energía definida y por lo tanto solo ciertas energías en que pueden ser absorbidas por la radiación. Así sólo se colorearán aquellas sustancias que poseen electrones cuyos niveles permitidos están separados por energías que corresponden a energías de algunas longitudes de onda de luz visible. Esto significa que los átomos o moléculas, en los cuales los electrones están ligados muy firmemente requieren mayor energía para desplazar los electrones de un nivel a otro que está presente en la luz visible. Estos materiales absorberán luz ultravioleta de alguna longitud de onda pero por supuesto serán invisibles al ojo humano. La absorción de

la radiación es una herramienta poderosa en la ilustración de la estructura electrónica y configuración de átomos y moléculas.

Tabla 6a-9

ALGUNOS COMPUESTOS COLOREADOS

Cl_2O	gas amarillo-rojo	P_4S_3	Sólido amarillo (fósforos de seguridad)	PBr_5	sólido amarillo
ClO_2	gas amarillo rojo	NS_2	líquido rojo	ONCl	gas naranja amarillo
NO_2	gas rojo-café	N_2S_5	líquido rojo	S_2Cl_2	líquido amarillo claro
N_2O_3	líquido azul (desc. a gas café en P.E. 3.5°C)	N_4S_4	líquido rojo	CrO_2Cl_2	líquido rojo

6-20.- PUNTOS DE EBULLICION Y FORMULA PESO

Como era de esperar, debido a los muchos factores implicados no es posible encontrar simples relaciones entre la fórmula peso de una sustancia y varias propiedades físicas. Sin embargo, algunas generalidades pueden hacerse para compuestos relacionados más estrechamente.

Como un ejemplo, consideremos las series de compuestos, los cuales resultan de la substitución progresiva de cloro por hidrógeno en el metano, CH_4 . Los puntos de fusión, puntos de ebullición, y densidades de CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , y CCl_4 son enumerados en la tabla 6a-10.

Una mirada a las fórmulas sólo con algún conocimiento previo de los átomos comprometidos indican al menos dos variables. Las fórmulas pesos aumentan de CH_4 a CCl_4 , y como el átomo de cloro es más grande que el átomo de hidrógeno, el espacio ocupado por una molécula de CCl_4 es mayor que el ocupado por CH_4 . Así, no es sorprendente notar en la fig. 6a-24 que cuando los puntos de ebullición de estos compuestos se grafican con, las fórmulas pesos se obtiene una curva suave, pero no una línea recta.

En la mayoría de los compuestos estrechamente relacionados hay generalmente también un ascenso general en el punto de

ebullición con un aumento en el peso molecular.

Tabla 6a-10

CONSTANTES FISICAS DE LOS METANOS CLORO-SUBSTITUIDOS

Fórmula	Peso fórmula	P.F. °K	P.E. °K	Densidad
CH_4	16	90.6	112	(gas)
CH_3Cl	51.5	175.4	249	(gas)
CH_2Cl_2	85	176.4	314	1.3
CHCl_3	119.5	209.6	334	1.5
CCl_4	154	250.1	349	1.6

Se puede notar de paso que los puntos de fusión no muestran regularidad en su comportamiento. Los puntos de fusión dependen de la estructura, cristalina, la cual no es una función de las mismas variables.

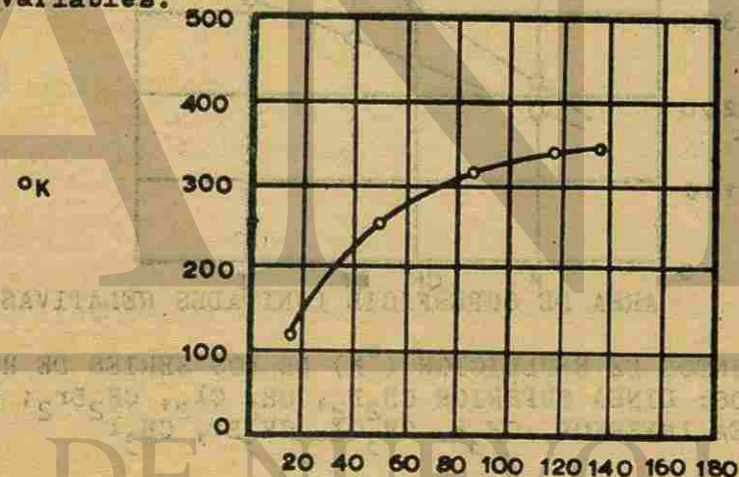


Figura 6a-24

PUNTOS DE EBULLICION (°K) DEL METANO Y DE LOS METANOS CLORO-SUBSTITUIDOS (DATOS EN LA TABLA 6a-10)

6-21.- PUNTOS DE EBULLICION Y AREA SUPERFICIAL

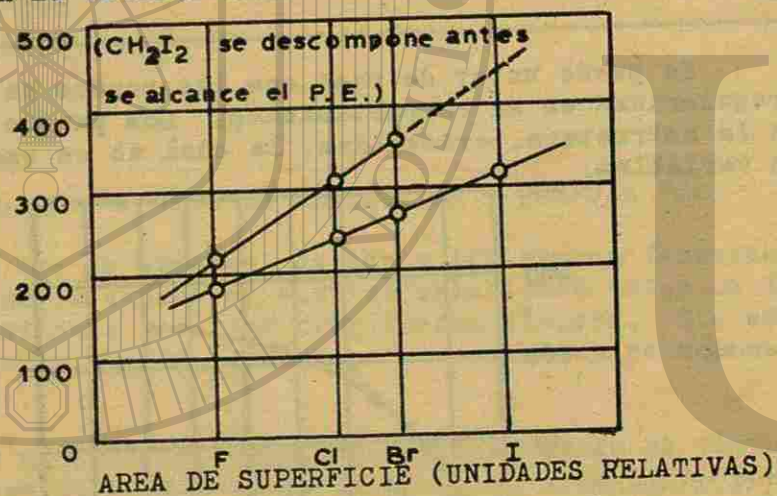
Hay una mejor correlación en una cantidad de compuestos covalentes entre puntos de ebullición y volumen molecular que entre puntos de ebullición y peso molecular. Sin embargo, el área superficial de la molécula se relaciona más estrechamente con el punto

de ebullición. Nuevamente este debe ser discutido para una serie de moléculas estrechamente relacionadas. Esta correlación con el área es plausible. Para vaporizar un líquido es necesario separar una molécula de las otras. Las fuerzas intermoleculares actúan desde una superficie a otra, y así, como el área superficial aumenta, el punto de ebullición también aumenta.

La fig. 6-25 muestra que en las dos series de compuestos mencionados, CH_2F_2 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2I_2 , y CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , los puntos de ebullición son directamente proporcional al área superficial.

6-22.- DENSIDAD Y FORMULA PESO

Dentro de un grupo de compuestos estrechamente relacionados tal como los haluros de carbono, las densidades de los líquidos varían con la fórmula peso. Esto se muestra en los datos de la tabla 6-11. La densidad también aumenta con el número de los halógenos como se señala en la tabla 6-10.



PUNTOS DE EBULLICION ($^{\circ}\text{K}$) DE DOS SERIES DE HALUROS: LINEA SUPERIOR CH_2F_2 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 ; LINEA INFERIOR, CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I

Tabla 6-a-11

DENSIDADES DE VARIOS COMPUESTOS HALOGENADOS (Líquidos)

	Peso fórmula	Densidad
CH_2F_2	52	(gas)
CH_2Cl_2	85	1.3
CH_2Br_2	174	2.5
CH_2I_2	272	3.3

Otras propiedades físicas serán enumeradas a través del texto para compuestos particulares, pero otras correlaciones generales no han sido muy útiles.

LECTURAS SUPLEMENTARIAS

- Campbell, J.A., "Relative Sizes of Atoms", J. Chem. Ed., 23, 525 (1946)
- Foster, L.S., "Effects of Molecular Shapes", J. Chem. Ed., 29, 156 (1952)
- Gillespie, R.J. and Nyholm, R.S., "The Stereochemistry of Inorganic Molecules and Complex Ions", Progress in Stereochemistry, 2, 261 (1958)
- Gillis, R.G., "Isoelectronic Molecules", J. Chem. Ed., 35, 66 (1958)

PROBLEMAS

- 1.- El término "probabilidad" ha sido usado repetidamente a través de la materia que describe las nubes electrónicas. ¿Qué significa este término para Ud? Suponiendo que le pidieran determinar la probabilidad de uno de nuestros equipos atléticos para ganar un torneo particular. ¿Cuáles son algunos de los factores que tendría que considerar?
- 2.- Se ha establecido que la probabilidad de hallar un electrón 1s para un átomo de hidrógeno es mayor para 0.5A. ¿Dónde en relación al átomo de hidrógeno, esperaría Ud. encontrar un electrón 1s en el litio? Explique.
- 3.- Se dió a un químico una expresión general para un átomo como si fue: $np_x^2 np_z^1$. El decidió que el átomo sería electronegativo y que tendría una tendencia a formar enlaces simples. ¿Concuerda Ud. con esta conclusión? Explique. ¿Qué clase de enlace podría Ud. esperar para tal átomo? Explique.
- 4.- Dibuje esquemas de los orbitales atómicos para los siguientes elementos, Be, B, Si, S, K.
- 5.- Dibuje los cuadros de orbitales para mostrar los enlaces en las siguientes moléculas covalentes. Br_2 , HI, H_2O , PCl_3 , y $SbCl_3$.
- 6.- Explique por qué es razonable esperar que los siguientes elementos se presenten como moléculas diatómicas: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 y N_2 .
- 7.- ¿Qué se entiende por enlace de "Hibridización". Tiene algo que ver esto con el mismo término usado en biología? Explique.
- 8.- Dibuje los orbitales de las siguientes moléculas covalentes y establezca que estructura geométrica deben presentar, $BeCl_2$, BF_3 , $HgCl_2$ y $SiCl_4$.
- 9.- Para cada una de las siguientes moléculas decida si ellas presentan enlaces sigma (σ) o ambos enlaces sigma y pi (π): SiS_2 , I_2 , HBr, CO_2 , ONCl, SO_2 .
- 10.- ¿Cuál es la composición en porcentaje en peso de cada uno de los elementos en el compuesto $(C_2H_5)_2SO_2$?
- 11.- Encuentre la fórmula empírica para un compuesto en el que se ha probado que existe la siguiente composición en peso: carbono 14.18%; hidrógeno 2.36%; cloro 83.46%
- 12.- Escriba las estructuras electrónicas de Lewis para las siguientes moléculas, y determine si ellas son lineales o no lineales CO_2 , HF, NO, CS_2 , SCl_2 , H_2Te , SO_2 y ONCl (El átomo central es N).

- 13.- Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones y determine su estructura geométrica. (El primer átomo es el átomo central) BBr_3 , NO_3^- , SO_3^{2-} , ClO_3^- , SO_3 , y NO_2 .
- 14.- En los ejemplos siguientes el primer átomo en la fórmula es el átomo central. Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas y determine su forma.
 - (a) NI_3 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , $POCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$
 - (b) (Cl átomo central) $HOClO_2$, $HOClO_3$
 - (c) (P átomo central) $(HO)_3PO$
- 15.- ¿Por qué la fórmula para una molécula de nitrógeno es N_2 , pero para el fósforo usamos P_4 ?
- 16.- ¿Qué cambios ocurren en la geometría en las siguientes reacciones químicas?

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

$$H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$
- 17.- Escriba las posibles estructuras de Lewis para el NO_2 . Este gas tiene una tendencia a combinarse del siguiente modo:

$$2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \text{ (un "dímero")}$$
 De las estructuras que usted ha dibujado, seleccione una la cual pueda explicar como tiene lugar esta combinación. Apoye su argumento con una estructura de Lewis para N_2O_4 .
- 18.- Proponga estructuras para las siguientes moléculas: ICl_3 , IF_5 , ClF_3 , IF_7
- 19.- Iguale las siguientes expresiones para convertirlas en ecuaciones.
 - (a) $P_2O_5 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$
 - (b) $Ca^{++}O^{=} + P_2O_5 \longrightarrow (Ca^{++})_3 (PO_4^{=})_2$
 - (c) $B(OH)_3 \longrightarrow B_2O_3 + H_2O$
 - (d) $K^+ClO_3^- \longrightarrow K^+ClO_4^- + K^+Cl^-$
 - (e) $FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$

20.- (a) Iguale la siguiente expresión para convertirla en ecuación.

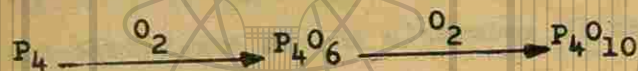


(b) ¿Cuántos gramos de Fe_3O_4 se necesitan para que reaccionen completamente con 56 gramos de CO?

(c) ¿Cuántos litros de CO_2 pueden ser formados a 1527°C y 760 mm de presión por la reacción de 28 g. de CO con exceso de Fe_3O_4 ?

21.- Un compuesto fué analizado como sigue:
circonio 49,6% silicio, 15,3% y oxígeno, 35,1%
Determine la fórmula empírica para este compuesto.

22.- Muestre con estructuras electrónicas como ocurren las siguientes transformaciones:



Capítulo VII.-

REACTIVIDAD Y ENERGIA QUIMICAS

¿Es posible predecir si un conjunto dado de sustancias podrá reaccionar? ¿Puede determinarse anticipadamente si es posible producir una reacción química deseada? Estas preguntas son claves para la exacta comprensión de la química. Para conseguir alguna respuesta a estas interrogantes es necesario organizar la información sobre reacciones químicas.

Los químicos estiman conveniente ordenar la información acerca de las reacciones bajo tres capítulos generales:

Estos son (1) energía (2) estructura (3) mecanismos o caminos.

7-1.- ENERGIA

Se acepta actualmente que los cambios químicos están interrelacionados y que ninguna transformación se realiza por sí misma. Las reacciones químicas son cambios que siguen este patrón. Así, cuando el carbón se quema en el aire sabemos que la combustión es un paso en una larga secuencia de cambios que comprenden: el sol, plantas en crecimiento y la reducción a carbón de las plantas. Aún cuando se quema el carbón otros cambios se verifican. La combustión del carbón aumenta su temperatura y al mismo tiempo se produce un aumento de temperatura del medio. Uno de los procedimientos para la explicación de estos cambios es la introducción del concepto de energía. La magnitud de cada cambio (en la combustión del carbono) puede representarse por una cantidad definida de energía y la totalidad de los cambios pueden compararse. Basándose en esto se encuentra que la cantidad total de energía entregada por el sol a las plantas en crecimiento y la reducción a carbono, es exactamente igual a la energía liberada al medio cuando se quema el carbono.

Se ha intentado construir máquinas que creen energías, tratando de alcanzar el movimiento perpetuo. Para que un aparato de esta clase tuviese éxito, sería necesario producir un cambio que no fuese acompañado por otros cambios y sabemos bien que ningún intento ha tenido éxito.

Los científicos asignan valores arbitrarios a la energía producida en los cambios y reacciones químicas y en general es posible disponer todo cambio energético de tal modo que se traduzca en un aumento o disminución de temperatura. El sistema en el cual se verifique el cambio puede llevarse a un recipiente con agua de tal modo que cambie también la temperatura del agua. En este caso la energía transferida se llama calor.

Una regla que rige los procesos de transferencia de calor

20.- (a) Iguale la siguiente expresión para convertirla en ecuación.

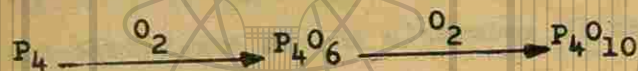


(b) ¿Cuántos gramos de Fe_3O_4 se necesitan para que reaccionen completamente con 56 gramos de CO?

(c) ¿Cuántos litros de CO_2 pueden ser formados a 1527°C y 760 mm de presión por la reacción de 28 g. de CO con exceso de Fe_3O_4 ?

21.- Un compuesto fué analizado como sigue:
circonio 49,6% silicio, 15,3% y oxígeno, 35,1%
Determine la fórmula empírica para este compuesto.

22.- Muestre con estructuras electrónicas como ocurren las siguientes transformaciones:



Capítulo VII.-

REACTIVIDAD Y ENERGIA QUIMICAS

¿Es posible predecir si un conjunto dado de sustancias podrá reaccionar? ¿Puede determinarse anticipadamente si es posible producir una reacción química deseada? Estas preguntas son claves para la exacta comprensión de la química. Para conseguir alguna respuesta a estas interrogantes es necesario organizar la información sobre reacciones químicas.

Los químicos estiman conveniente ordenar la información acerca de las reacciones bajo tres capítulos generales:

Estos son (1) energía (2) estructura (3) mecanismos o caminos.

7-1.- ENERGIA

Se acepta actualmente que los cambios químicos están interrelacionados y que ninguna transformación se realiza por sí misma. Las reacciones químicas son cambios que siguen este patrón. Así, cuando el carbón se quema en el aire sabemos que la combustión es un paso en una larga secuencia de cambios que comprenden: el sol, plantas en crecimiento y la reducción a carbón de las plantas. Aún cuando se quema el carbón otros cambios se verifican. La combustión del carbón aumenta su temperatura y al mismo tiempo se produce un aumento de temperatura del medio. Uno de los procedimientos para la explicación de estos cambios es la introducción del concepto de energía. La magnitud de cada cambio (en la combustión del carbono) puede representarse por una cantidad definida de energía y la totalidad de los cambios pueden compararse. Basándose en esto se encuentra que la cantidad total de energía entregada por el sol a las plantas en crecimiento y la reducción a carbono, es exactamente igual a la energía liberada al medio cuando se quema el carbono.

Se ha intentado construir máquinas que creen energías, tratando de alcanzar el movimiento perpetuo. Para que un aparato de esta clase tuviese éxito, sería necesario producir un cambio que no fuese acompañado por otros cambios y sabemos bien que ningún intento ha tenido éxito.

Los científicos asignan valores arbitrarios a la energía producida en los cambios y reacciones químicas y en general es posible disponer todo cambio energético de tal modo que se traduzca en un aumento o disminución de temperatura. El sistema en el cual se verifique el cambio puede llevarse a un recipiente con agua de tal modo que cambie también la temperatura del agua. En este caso la energía transferida se llama calor.

Una regla que rige los procesos de transferencia de calor

es que la cantidad de calor necesario para aumentar la temperatura de un gramo de agua, en un grado, es una cantidad fija, denominada caloría. Generalmente se recurre al empleo de la kilocaloría (Kcal). Para imaginar qué cantidad de energía corresponde a una Kcal, considérese lo siguiente: un hombre que pese 150 libras, entregará alrededor de 1 Kcal de energía al chocar con el suelo si salta desde una mesa de altura mediana. Esto significa que si el citado hombre se las arreglara para saltar al interior de 1000 grs. de agua de tal modo que toda la energía de su caída calentara el agua, ésta aumentaría su temperatura en un grado.

Si reconsideramos la combustión del carbono, aquí también es posible que los cambios puedan efectivamente calentar el agua. Se ha determinado que 1 gramo de grafito cuando se quema en oxígeno, puede elevar la temperatura de 7840 grs. de agua en un grado.

Aún cuando se entrega energía al quemarse el carbono en presencia de oxígeno para producir dióxido de carbono, los químicos afirman que el carbono y el oxígeno tiene más energía que una cantidad igual de dióxido de carbono. Por supuesto que no hay manera de conocer la presencia de ésta energía en el carbono y en el oxígeno si no se permite que se verifique una reacción.

Otra regla que debe considerarse cuando se trata de energía es que los cambios en un sistema sólo pueden ocurrir espontáneamente si aquel puede ceder energía a otro sistema. Esto requiere mayor discusión y ello se hará más adelante.

Consideremos el segundo aspecto en los cambios químicos:

La estructura

7-2.- ESTRUCTURA

Es obvio que todo sistema inicial, en un cambio químico, debe tener una estructura tal que le permita cambiar y que el sistema final resultante tenga otra estructura que impida que la reacción vuelva atrás. En otras palabras el sistema inicial debe ser inestable y el sistema final estable. Veamos ahora que tipos de estructuras son estables entre las sustancias químicas. Expliquemos esto en término de estructuras electrónicas.

7-3.- REGLA DEL OCHO

Toda discusión sobre reactividad química parte de la observación que existen gases nobles que son químicamente inertes (helio - neón - argón - kriptón - xenón - y radón).

Con excepción del helio, todos estos átomos tienen 8 electrones ($s^2 p^6$) en su capa externa. Las familias de los metales alcalinos y de los halógenos se encuentran en la tabla periódica, justamente después y antes de la familia de los gases nobles (grupo 0).

Tabla 7-1

CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS GASES NOBLES

No.At.	Elemento	Configuración electrónica	Potencial de ionización (e.v.)
2	He	$1s^2$	24.6
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	21.6
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	15.8
36	Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	14.0
54	Xe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	12.1
86	Rn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2$ - $5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$	10.7

Por comparación aquellos elementos (grupo I) y (grupo VII B), son fuertemente reactivos.

La tabla 2, muestra la configuración electrónica y los potenciales de ionización de los metales alcalinos.

Tabla 7-2

CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO I

No.At.	Elemento	Configuración electrónica	Potencial de ionización (e.v.)
3	Li	$1s^2 2s^1$	5.39
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	5.14
19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	4.43
37	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$	4.18
55	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ - $6s^1$	3.89
87	Fr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2$ - $5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^1$	—

Al comparar la energía necesaria para remover 1 electrón de la capa más externa (potencial de ionización) de los átomos de los grupos 0 y 1 (tablas 7-1 y 2) se aprecia que es más fácil realizar aquello, en los metales alcalinos. Lo mismo se comprueba si se observan los elementos del grupo VII cuya configuración electrónica es $s^2 - p^5$ (tabla 7-3).

Tabla 7-3

CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO VII

No. At.	Elemento	Configuración electrónica	Potencial ionización (e. v.)
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	17.4
17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	13.0
35	Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.8
53	I	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.4
85	At	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ - $5d^{10} 5f^{14} 6s^2 6p^5$ -	--

La configuración electrónica de los gases nobles representa pues un estado particularmente estable. Puede esperarse que átomos que tienen una configuración electrónica diferente a $s^2 p^6$, reaccionen químicamente para alcanzar la configuración de los gases nobles.

De esta manera es posible que el sodio reaccione de la siguiente manera:



y el fluor:

$\text{F} (1s^2 2s^2 2p^5) + e \longrightarrow \text{F} (1s^2 2s^2 2p^6)$ puesto que los potenciales de ionización son 5, 1 e. v. y 17,4 e.v. respectivamente comparados con los 21,6 e.v. que le corresponden al neón.

Ejercicio: Escribese las estructuras electrónicas de H-F y F-F y describa las uniones en términos de orbitales s y p.

La escala reactividad de las configuraciones electrónicas $s^2 p^6$ ha llevado a establecer la "regla del ocho" según la cual: "existen, generalmente, ocho electrones en la capa más externa de cada

átomo en las combinaciones químicas". Sin embargo, existen excepciones (véase ejercicios a continuación)

Ejercicio: escriba las estructuras electrónicas de $\text{NO} - \text{NO}_2 - \text{ClO}_2 - \text{PF}_5 - \text{SF}_6$.

Los compuestos en los cuales cada átomo tiene ocho electrones en la capa más externa, pueden no ser tan inertes como los gases nobles y un ejemplo claro lo proporciona la falta de actividad del CF_4 (tetrafluoruro de carbono).

7-4.- GASES NOBLES

Los puntos de ebullición y fusión de los gases nobles son bajos en comparación con otras sustancias de peso atómico o molecular semejante. Las fuerzas de atracción que tienden a acercar los átomos (fuerzas de Van der Waals) son tan débiles en estos elementos que sólo se hacen efectivas a temperaturas muy bajas. El helio con el No. atómico más bajo de los elementos inertes tiene un punto de ebullición de $-268,9^\circ\text{C}$ y un punto de fusión de $-272,3^\circ\text{C}$, que son los más bajos de todas las sustancias conocidas. La atracción mutua entre el núcleo positivo y la carga negativa del orbital esférico $1s$ es tan grande que la posibilidad de que se altere la carga de la nube electrónica por la presencia de otros átomos es muy pequeña.

Todos los gases nobles excepto el radón, se encuentran en la atmósfera. La tabla 7-4 muestra la abundancia relativa de los gases nobles y de otros componentes del aire.

El radón se obtiene en pequeñas cantidades por decaimiento radioactivo del radio. El porcentaje tan elevado de Argón se debe a la desintegración del potasio radioactivo. Los otros gases nobles se obtienen por destilación fraccionada del aire. El helio se encuentra en gases naturales.

Debido a su escasa actividad química los gases inertes tienen muchas aplicaciones. Es bien conocido el empleo del helio en globos y dirigibles y mezclado con oxígeno es utilizado en lugar del Nitrógeno, por buzos, debido a la escasa solubilidad del helio en la sangre. Como helio líquido se emplea en la producción de bajas temperaturas.

El neón es empleado esencialmente en la iluminación y el argón es utilizado en ampollitas para evitar que los filamentos sublimen debido a la alta temperatura de incandescencia cuando se produce el vacío en el interior de aquellas; también se emplea en los tubos de Geiger y en operaciones de soldaduras en atmósfera inerte. Kriptón y Xenón tienen escasas aplicaciones; últimamente el Kriptón ha sido utilizado en operaciones quirúrgicas, como anestésico; pero debido al elevado valor, es poco práctico su uso.

Tabla 7-4

PROPIEDADES DE LOS GASES ATMOSFERICOS

GAS	Abundancia en Volumen		Peso Mol.	P. F. °K	P. E. °K	Radio At. A°	Distancia In-teratomica, A°
	Porcentaje	Partes					
N ₂	78.08	1: 1.3	28	63	77		1.095
O ₂	20.99	1: 4.8	32	54	90		1.208
CO ₂	0.031	1: 3220	44	156 subl.			1.18
H ₂	0.01	1: 10 ⁴	2	14	20		0.74166
He	0.005	1: 2 x 10 ⁵	4	0.9	4.2	0.93	
Ne	0.0015	1: 6.5 x 10 ⁴	20	24	27	1.12	
Ar	0.94	1: 10 ⁶	39.9	84	87	1.54	
Kr	0.00011	1: 10 ⁶	83.8	104	121	1.69	
Xe	0.000009	1: 1.1 x 10 ⁷	131.3	133	164	1.90	
Rn	—	—	222	200	211	2.2	

7-5.- CAMINO DE LAS REACCIONES

Para que una reacción se verifique es necesario que exista cierta secuencia de resultados mediante la cual los átomos pueden reordenarse. La serie de etapas que experimentan los átomos se denomina, "camino de las reacciones". Se piensa que los átomos deben entrar en contacto unos con otros para formar productos finales y además deben separarse de otros átomos con los cuales están unidos en los reactivos. Sin un "camino utilizable" ninguna reacción puede realizarse. No siempre es posible conocer, sin embargo, todos los caminos o etapas que suceden en una reacción.

En sistemas reaccionantes que poseen sustancias con enlaces covalentes existen dos tipos importantes de caminos de reacción que serán descritos en las secciones siguientes e ilustrados con ejemplos.

7-6.- ENLACES COVALENTES Y CAMBIOS QUIMICOS

Hemos hecho notar que los enlaces químicos requieren pare

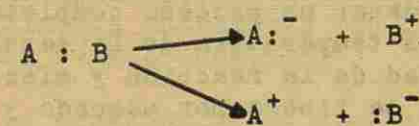
jas de electrones. En el enlace covalente la pareja de electrones es compartida por los dos átomos que forman el enlace. ¿Qué sucede en las reacciones químicas que se verifican entre moléculas que poseen enlaces covalentes?

Ejercicio: ¿Cuándo dos átomos forman una molécula, el número atómico de cada uno tiene tendencia a ser par o impar? Busque ejemplos en un texto de compuestos químicos.

Si una molécula covalente que posee dos átomos se descompone, existen sólo dos reacciones posibles.



En este caso cada átomo lleva un electrón



En este segundo caso, uno de los átomos se lleva la pareja de electrones. Para el primer caso se tiene una reacción con átomos libres y en el segundo caso una reacción iónica. En general las reacciones con átomos libres ocurren a altas temperaturas o en presencia de luz ultravioleta o cuando existen electrones no apareados o como un resultado de la introducción de átomos libres o radicales de otras fuentes.

7-7.- REACCION DE HIDROGENO Y CLORO

Un ejemplo de reactividad que resulta de la presencia de un electrón no apareado se tiene en la reacción entre hidrógeno y cloro.

La molécula de hidrógeno contiene dos átomos, cada uno de los cuales ha alcanzado la estructura del helio 1s² y es relativamente poco reactivo. Por otra parte la molécula de cloro contiene dos átomos, cada uno de los cuales tiene la estructura del argón. Si se mezclan los dos gases, ellos no podrían reaccionar. Pero si se introduce un "átomo libre" de cloro en la mezcla se producirá una explosión fuerte con el siguiente resultado.



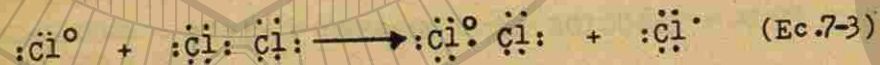
Una reacción extremadamente rápida se efectúa en esta secuencia. Usemos ahora el símbolo: ${}^{\circ}Cl$ para representar el átomo de cloro de estructura 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p_x² 3p_y¹ 3p_z¹, ya que el electrón no apareado es el responsable de la reacción y veamos qué sucede en

el interior de la molécula. Cuando éste átomo de cloro: Cl° , se introduce en el interior de la mezcla y se encuentra rodeado de otras moléculas. Si golpea una molécula de hidrógeno ($\text{H} : \text{H}$), se produce una molécula de cloruro de hidrógeno y un átomo de hidrógeno (ecuación 7-1) debido a que se tendrá un estado de menor energía que la mezcla de partida. Se entrega calor al medio. El átomo libre de hidró-

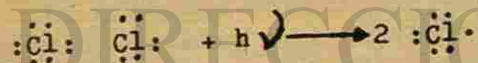


geno resultante (H°) es tan reactivo como el átomo libre de cloro y podrá reaccionar inmediatamente con un átomo de la molécula de cloro (ec. 7-2) regenerando un nuevo átomo de cloro libre. Teóricamente basta un átomo de cloro para desencadenar un proceso completo y como por otra parte se libera calor, la temperatura de la mezcla se eleva rá aumentando a su vez la velocidad de la reacción y mientras más rápida es la reacción más energía se libera por segundo y la violencia de la reacción aumenta rápidamente. Tal reacción es una explosión.

No existe razón para pensar que el átomo libre de cloro no choque primero con una molécula de cloro en lugar de una molécula de hidrógeno y se verifiquen en consecuencia las reacciones de las ecuaciones 7-3 y 4. Estas no son muy estimulantes, puesto que no se obtiene como producto final en ninguna parte, sin duda necesitamos marcar un átomo para decir lo que ocurre.

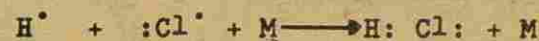


¿Pero cómo se puede producir y manipular el primer átomo de cloro libre si es tan reactivo? La producción de átomos de cloro libre puede realizarse por disociación de las moléculas de cloro a altas temperaturas. Un fósforo encendido o una chispa pueden iniciar la reacción de hidrógeno y cloro. El átomo de cloro puede generarse en el interior de la mezcla si se ilumina con luz de una longitud de onda adecuada. El átomo de cloro libre generado, por este proceso, dentro proporciona la partícula para el paso inicial de la reacción en cadena previamente descrita.



Aunque se ha dicho que sólo un átomo de cloro bastaría para desencadenar un proceso, en la práctica no se puede producir un sólo átomo a partir del cloro gaseoso en el laboratorio. (se producen dos en cada disociación). Si en la mezcla hidrógeno - cloro

se puede más de un $:\text{Cl}$ y H hay una probabilidad que las siguientes recombinaciones tengan lugar. Cada una de estas es una reacción favorecedora. En el laboratorio, luego, se debe producir un número suficiente de átomos libres (no uno) para suplir la pérdida de algunos de ellos por estas recombinaciones. La substancia M representa cualquier molécula en la mezcla, (H_2, Cl_2 , o HCl) y sirve para eliminar,



como energía cinética, algo de la energía entregada en la combinación. Si M no está presente, esta energía permanece en la molécula formada y esta se disocia nuevamente con gran rapidez. Se usa M cuando es necesario un "tercer cuerpo".

La ecuación 7-3 y 4 describen el paso de la reacción o el mecanismo de reacción del hidrógeno y cloro. En general, el conocimiento de un paso de una reacción no puede ser transferido con seguridad aún a reacciones estrechamente relacionadas. Aún la reacción de hidrógeno y yodo es diferente en algunos detalles (ver sección 7-9).

7-8 REACCION ENTRE CLORO Y METANO

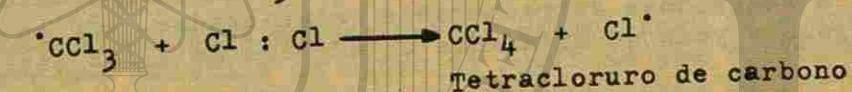
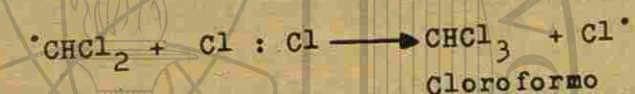
Metano, el principal constituyente del gas natural (cerca de 80%), se quemará en un mechero de Bunsen, pero es relativamente inerte. Una mezcla de metano y cloro no reacciona a menos que haya algo que comience la reacción. Otra vez, como en el caso del hidrógeno y cloro, un átomo libre es deficiente. La luz solar en la mezcla proporcionará el átomo libre que inicia una cadena de reacciones. Puesto que los átomos de cloro forman más bien moléculas inertes con los átomos de hidrógeno, la colisión de un átomo de cloro con un átomo de hidrógeno en el metano remueve un hidrógeno con su electrón. Este forma HCl y deja al átomo de carbono con tres enlaces de hidrógeno y un electrón no apareado. El grupo CH_3 , es tan reactivo como el



$:\text{Cl}^\circ$ presente originalmente. Por esto puede coger un átomo de cloro con su electrón a partir de una molécula de cloro para formar cloruro de metilo, CH_3Cl , y liberar un nuevo átomo de cloro libre. Esta reacción puede continuar hasta que todo el metano se convierta en CH_3Cl . Sin embargo, otras reacciones también compiten simultáneamente. Después que la reacción ha transcurrido un corto tiempo, el cloro libre puede encontrar un CH_3Cl , en lugar de una molécula de CH_4 .



Aparentemente un átomo de H está alrededor, tan fácil de remover de uno como de otro y por lo tanto, un segundo enlace puede seguir en la reacción en cadena.



Por lo tanto, pueden obtenerse cuatro sustancias estables diferentes a partir de una reacción: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 . Todas son útiles y se preparan en grandes cantidades.

Una reacción de este tipo se llama reacción de sustitución. En este caso, el cloro sustituye al hidrógeno en el CH_4 sucesivamente hasta que los cuatro átomos de hidrógeno son reemplazados.

En algunas de estas reacciones, una sustancia M no es necesaria, ya que una gran molécula como es el CH_3Cl tiene varios enlaces y puede distribuir entre ellos la energía, mientras que una molécula diatómica como H_2 o Cl_2 poseen un solo enlace.

Ejercicio: Recuerde la discusión en el último párrafo de la sección 7-4 y escriba todas las reacciones frenadoras que Ud. pueda considerar para la reacción de sustitución cloro y metano.

7-9.- REACCIONES MOLECULARES

No debemos suponer que todas las reacciones de moléculas covalentes son procesos en los que están presente átomos o radicales libres. Por ejemplo, el hidrógeno y yodo reaccionan por un proceso que no implica la existencia independiente de átomos de hidrógeno o yodo. Una molécula de hidrógeno choca con una molécula de yodo. La energía de este choque induce a la molécula de yodo a partirse y los electrones se reordenan ellos mismos, así que tanto el enlace I-I como el enlace H-H se rompen, y se forman dos enlaces H-I

La ruptura de los dos enlaces y la formación de dos nuevos enlaces se produce mientras los cuatro átomos (dos átomos de hidrógeno y dos átomos de yodo) están en contacto y no se efectúa reacción en cadena (fig.7-1).

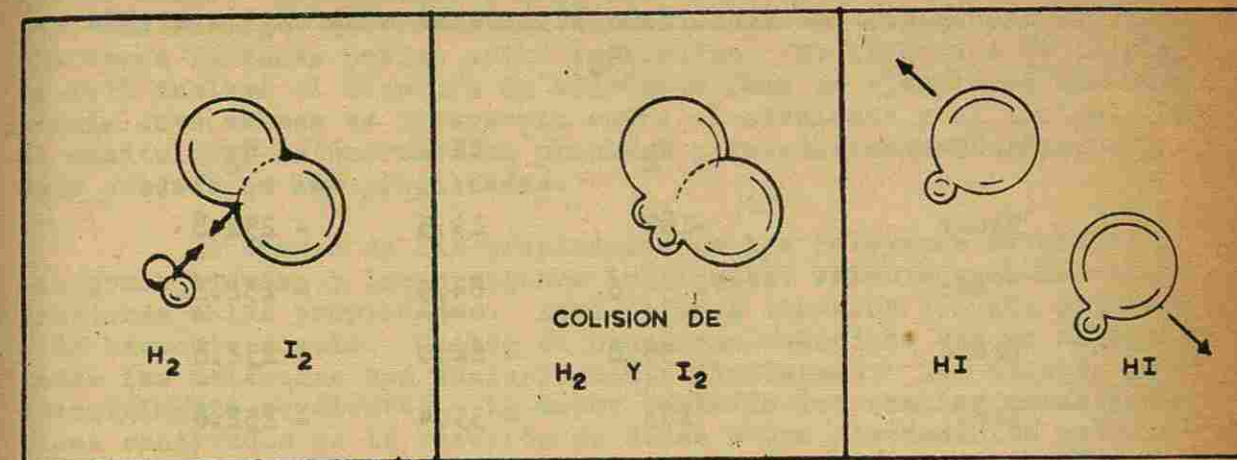


Figura 7-1

REACCION DE HIDROGENO CON IODO

Este tipo de reacción en la cual, los átomos apareados cambian sin que se separen realmente en radicales o átomos libres, ni en especies iónicas reconocidas, es común en aquellas reacciones que se realizan en la fase líquida o en solución. Aquí la presencia de vecinos cercanos en el líquido frecuentemente estabiliza el complejo de moléculas en colisión y hace más fácil el cambio para los pares de electrones desde el enlace de un par de átomos al enlace de otro par. Este tipo de reacción está más relacionado con mecanismos iónicos mencionados anteriormente (pág.VII-8 aunque el caso no es perfectamente claro.

7-10.- CAMBIOS CARACTERISTICOS EN LAS REACCIONES QUIMICAS

En la sección 1-5 se señaló el carácter típico de las reacciones químicas. Se trató de encontrar alguna relación entre los compuestos químicos que entran en una reacción y los productos formados. Consideremos ahora diferentes reacciones y examinemos los cambios que ocurren en algunas de estas y veamos si es posible encontrar algunas conclusiones útiles. En la tabla 7-5 se anotan los puntos de ebullición para los halógenos y sus hidruros.

Puesto que hemos discutido la reacción de hidrógeno con cloro en detalle, veamos los cambios implicados en las propiedades. Se ve claro en la tabla que el producto, cloruro de hidrógeno, tiene un punto de ebullición intermedio entre los de los materiales de

los cuales se forma. ¿Qué deducción encierra esta serie de valores?

Tabla 7-5

PUNTOS DE EBULLICION DE ALGUNAS SUBSTANCIAS AFINES
(°C)

Halógeno	X ₂	HX	H ₂
Fluor	-187	-19.5	-252.8
Cloro	-34.6	-84.9	-252.8
Bromo	58.8	-66.0	-252.8
Yodo	183	-35.4	-252.8

En este punto estaría bien volver a referirse a la sección 3-4, donde se señaló la relación entre líquidos, gases y fuerzas intermoleculares. La ebullición es un proceso mediante el cual un líquido es convertido en gas o vapor. Necesariamente un líquido en ebullición debe tener una temperatura bastante alta de modo que el movimiento molecular pueda vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas. En forma grosera concluimos que mientras más alta es la temperatura de ebullición más grandes son las fuerzas intermoleculares. Presumiblemente la magnitud de las fuerzas intermoleculares tiene estrecha relación con la reactividad de las sustancias. De acuerdo con esto el hidrógeno es inerte y el cloro bastante reactivo. Existe, sin embargo, un camino mediante el cual el hidrógeno y el cloro pueden reaccionar y el producto de esta reacción es una sustancia cuyo punto de ebullición queda entre el del cloro y el del hidrógeno.

Si las moléculas de cloro hubiesen solucionado el problema de estructura para ser inertes, presumiblemente deberían formar un líquido cuyo punto de ebullición sería comparable con el kriptón (de peso atómico comparable). Por otro lado si el cloruro de hidrógeno hubiese tenido una solución exitosa del problema estructural, su temperatura de ebullición debería ser similar a la del argón. Los datos para estos dos gases inertes están dados en la tabla 7-4 y se ve que el cloro no es completamente semejante al kriptón ya que los puntos de ebullición difieren en más de 100°. Podemos observar que el cloruro de hidrógeno está algo más cerca al argón de lo que el cloro lo está al argón o kriptón. El bromo y el yodo muestran la misma relación con sus hidruros, estando aún más relacionado a los gases inertes correspondientes. De este modo podemos resumir nuestra discusión, generalizando que los halógenos reaccionan con el hidrógeno para dar en cada caso una sustancia que es más inerte que el halógeno, pero más reactiva que el hidrógeno.

Existe un halógeno que no encuadra del todo en el esquema. El fluoruro de hidrógeno tiene un punto de ebullición mucho más alto que el fluor. Evidentemente algo más entra en el esquema. Supongamos, sin embargo, que todas las normas señaladas son generales, pero aún otros factores pueden estar implicados. El triángulo de la página 1-13 incluye el fluoruro de hidrógeno como un ejemplo de una sustancia cuyo enlace es intermedio entre el covalente y el iónico. En el capítulo XI retomaremos el problema y estudiaremos el impacto que este produce en las propiedades.

El examen de las propiedades de los halógenos revela tanto las posibilidades y los problemas implicados, relacionando las estructuras a las propiedades. Aquí estamos tratando con una situación bastante simple. Cuando el hidrógeno reacciona con un halógeno todas las moléculas son exclusivamente diatómicas. Los enlaces son esencialmente covalentes. La mayor parte de los cambios característicos observados en la reacción se deben a una reordenación estructural más bien que a la producción de estructuras totalmente (o en gran parte) nuevas. Aunque pocas reacciones tienen la simplicidad descrita, sin embargo para todas las reacciones deben considerarse las características señaladas.

7-11.- ENERGIA DE REACCION

En la sección 7-1 se introdujo la energía como un concepto útil que permite correlacionar numerosos cambios dependientes entre sí. ¿Cómo puede aplicarse esto para que ayude a la comprensión de las reacciones de los halógenos con el hidrógeno? Tal vez un examen de estas reacciones podría proporcionarnos más claridad en las reacciones en general. Sistemas de reacciones como estos requieren que un enlace de la molécula de hidrógeno se rompan, para que luego se forme un nuevo enlace en la molécula del haluro de hidrógeno. Nótese que el número total de enlaces es el mismo antes y después de la reacción.



Ya hemos visto en la sección 7-6 que los detalles de un camino de reacción son bastantes complejos pero en este caso el proceso total puede ser considerado como la disociación de las moléculas de hidrógeno y cloro respectivamente, seguido de un proceso de asociación para la formación de una molécula de cloruro de hidrógeno. La tabla 7-6 señala la energía absorbida cuando se disocian cualquiera de estas moléculas.

Para disociar una molécula de hidrógeno y una molécula de cloro se necesitará una cantidad total de energía igual a 162.2Kcal. Cuando estos átomos se liberan se combinan para formar dos moles de cloruro de hidrógeno. Este proceso de combinación luego liberará

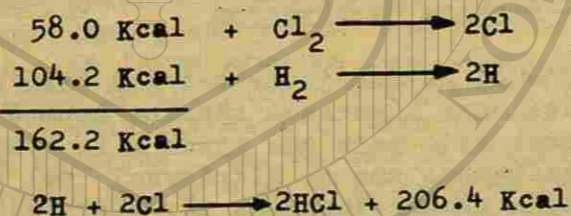
Tabla 7-6

ENERGIAS DE DISOCIACION DE ALGUNAS SUSTANCIAS AFINES

(Kcal por mol a 25°C)

Halógeno	X ₂	HX	H ₂
Fluor	36.6	134.6	104.2
Cloro	58.0	103.2	104.2
Bromo	53.4	87.4	104.2
Iodo	51.0	58.6	104.2

206.4 Kcal. Por lo tanto vemos que una vez iniciada la reacción, se entrega más energía que la requerida por el proceso de disociación. En efecto, la energía neta debe ser 206.4 - 162.2 o sea



44.2 Kcal por dos moles de cloruro de hidrógeno producido. Si quemamos hidrógeno en cloro y conectamos la llama a un tubo de agua, el efecto sobre la temperatura del agua estaría exactamente de acuerdo con esta conclusión numérica.

A medida que las moléculas se hacen más grandes, sus energías de disociación disminuyen en magnitud. Se puede concluir que en igualdad de condiciones se necesita menos energía para disociar una molécula grande que una pequeña. El fluor es la excepción a esta regla entre las sustancias señaladas en la tabla 7-6. Realmente un cálculo del balance de energía para la formación de yoduro de hidrógeno revela que la energía total para disociar los átomos separados es levemente mayor que la energía liberada cuando los átomos de hidrógeno y yodo se combinan. Esto nos lleva a pensar que el yoduro de hidrógeno es una sustancia inestable y por lo tanto tenderá a descomponerse rápidamente en sus elementos.

Estudios experimentales demuestran que el yoduro de hidrógeno es inestable a la temperatura ambiente y algo de él se descompone. Esto significa que el yoduro de hidrógeno a la temperatura

ambiente siempre contiene algo de hidrógeno y yodo que no pueden removerse permanentemente. ¿Nos dicen esto los datos de energía de la tabla 7-6 o no? Para responder esta pregunta necesitamos explorar más a fondo el concepto de energía especialmente el concepto de energía potencial.

7-12.- ENERGIA POTENCIAL

Como un ejemplo del uso de la energía para estudiar un cambio, consideraremos lo que sucede cuando una pelota rueda cerro abajo. Si examinamos la pelota antes y después que ruede cerro abajo, vemos que nada parece haber cambiado, excepto la posición de la pelota. Sin embargo encontramos que la pelota detenida en el fondo del valle ha perdido cierta cualidad que la misma posee cuando está en movimiento pasando por el mismo punto en el valle. En la misma forma la pelota detenida en la cúspide del cerro posee algo que la pelota detenida o en movimiento en el valle no tiene. Esta cualidad se ha llamado energía, no es una sustancia en el sentido corriente y por cierto no es visible directamente en un objeto. Averiguamos sobre la energía de un objeto estudiando que es lo que este puede hacer mediante la observación de algún cambio en el objeto o parte de un objeto.

Podemos con la misma imagen mental considerar dos formas de energía, una que tiene la pelota cuando se encuentra en la cúspide del cerro, la llamaremos energía potencial y la otra cuando se encuentra en movimiento en el valle la llamaremos energía cinética. Estas dos formas de presentarse la energía a los efectos de nuestro estudio, nos permite afirmar que, en nuestro caso la energía potencial se hace cero, cuando la pelota se encuentra en el valle y en el mismo momento la energía cinética alcanza un máximo. Si ponemos nuestra atención en la pelota cuando se encuentra en la cúspide de la montaña allí la energía potencial es un máximo y la cinética es cero, pues la pelota se encuentra detenida, es decir en reposo.

7-13.- REACCION EXOTERMICA

Todo cambio químico implica una transformación de energía. La reacción del oxígeno con el carbón libera energía bajo forma de calor (reacción exotérmica) y también luz. Cuando se cierra el circuito en una linterna eléctrica, parte de la energía de las pilas se cas es convertida en electricidad. Esta energía está a disposición nuestra por los cambios químicos que se han producido dentro de la pila seca. La energía que se encuentra dentro de las sustancias puede ser considerada como energía potencial y aquí la llamamos energía química, y el conjunto de sustancias que constituye una pila seca como el medio mediante el cual esa energía se puede transformar en energía eléctrica. La energía de cualquier tipo de reacción química proviene entonces de la energía potencial de los reactantes, que en nuestro modelo mental de la pelota corresponde a la posición de ésta en la cúspide del cerro. Los productos de la reacción química se encuentran en una posición análoga a la de la pelota en el

fondo del valle, detenida.

La pelota cuando se encuentra en movimiento es capaz de realizar trabajo con su energía cinética. Puede golpear un objeto y moverlo. El trabajo se efectúa siempre que una fuerza actúe sobre un objeto lográndolo mover. Si no hay movimiento no hay trabajo. Se requiere por tanto energía para realizar un trabajo y el objeto sobre el cual se ha realizado un trabajo posee energía que antes era una cualidad de la pelota. La combustión del carbono transforma la energía química almacenada en energía calórica, que puede ser utilizada para transformar el agua en vapor. El vapor que tiene sus moléculas de agua en muy rápido movimiento, puede a su vez mover un émbolo capaz de hacer girar las ruedas de una locomotora a vapor.

7-14.- REACCION ENDOTERMICA

Hasta el momento, hemos sólo considerado aquellas reacciones químicas que producen o generan energía, las reacciones exotérmicas, esta energía almacenada fué liberada en la forma de calor, luz o energía eléctrica.

Todo el mundo sabe que si una pelota cae por una cuesta de un cerro es posible llevarla de nuevo a la posición original, restituyendo por lo tanto su energía potencial como habíamos dicho anteriormente. En la misma forma, muchas reacciones químicas pueden verificarse siempre que podemos llevar los productos hasta el topo del cerro, para ellos hace falta suministrar energía. La energía agregada aparece como energía química en los productos si durante una reacción química se absorbe calor, la reacción en sí se denomina endotérmica.

Cuando estos productos a su vez reaccionen se liberará energía y se producirán los reaccionantes iniciales, diríamos ubicados en el valle de nuestra montaña imaginaria. Existen muchos ejemplos de esta clase de cambios químicos; la descomposición del agua mediante una corriente eléctrica utiliza energía eléctrica y la energía química ahora acumulada y almacenada en la mezcla de hidrógeno y oxígeno podrá aparecer como calor y luz si la mezcla se quema para reconstituir el agua original. El agua por lo tanto representa un estado más estable que la mezcla de hidrógeno y oxígeno.

7-15.- ¿POR QUE SE PRODUCEN CIERTAS REACCIONES?

Aunque hemos discutido algo sobre los cambios de la energía en una reacción química, no hemos considerado en detalle que es lo que hace que una determinada reacción se realice. Deseamos volver ahora nuestra atención a este nuevo problema. En el ejemplo de la pelota en el cerro, parece surgir que el sistema más estable es aquel en el cual la energía potencial tiene el valor más bajo posible. Es así que en los átomos los electrones irían a ocupar las po-

siciones de más baja energía, y se dice que el átomo está en su nivel más bajo en la tierra. En la misma forma un grupo de reactivos químicos cuando se mezclan eventualmente formarán los productos que representen los estados menos reactivos de todos los posibles productos, y aún más entre ellos sólo aquellos de más baja energía. Puesto que hay muchos tipos y formas de energía debemos definir cuanto debe valer la energía en el mínimo para que un determinado sistema sea no reactivo o estable. En otras palabras debemos preguntarse cual es el tipo de energía que habíamos denominado energía potencial en nuestro modelo mental de la pelota y la montaña. De acuerdo a la mayoría de los autores de nuestro hemisferio denominaremos esta energía con el nombre de "energía libre".

7-16.- ENERGIA LIBRE POR ANALOGIA

Para presentar el concepto de energía libre alteremos ligeramente la analogía de la pelota y el cerro. Supongamos que, cuando la pelota cae cerro abajo y convierte su energía potencial (derivada de su posición) en energía cinética (representada por su movimiento) se produce además otro hecho. Al pié del cerro, la pelota es detenida y su energía cinética convertida en alguna otra clase de energía utilizable por ej. en operar una máquina que realice un determinado trabajo; supongamos sin embargo que el mecanismo que detiene la pelota y la pelota en sí están tan relacionados, que ella se rompe cuando se detiene suponiendo que no hay medio posible de prevenir la desintegración de la pelota en fragmentos.

Si intentamos reunir la pelota fragmentada, el proceso requerirá energía - trabajo, esto no puede evitarse y significa que cuando la pelota se rompe se libera energía. A pesar de esta energía particular, presente en la pelota intacta (estando en el cerro) el mecanismo de detención es incapaz de extraer la energía de fragmentación y convertirla en trabajo útil. Esta parte especial de toda la energía que la pelota poseía estando en la cima del cerro, no puede ser convertida en trabajo útil, podemos decir que ésta no es energía libre.

Lo que esto significa es que, volver la pelota fragmentada a la cumbre del cerro y restituir su redondez original, requiere una cantidad total de energía constituida de dos partes. La primera parte, es la energía representada por la energía cinética de la pelota mientras rueda hacia el valle; la segunda parte representa la energía liberada cuando la pelota se desintegra, la llamaremos energía de organización. Ninguna energía es destruida o creada en el curso de la vida de la pelota. La energía cinética de ella es útil, en cambio la energía de organización no es libre para realizar un trabajo. Nótese que la tendencia de la pelota a rodar cerro abajo, no tiene nada que ver con su tendencia a romperse. Su energía potencial no incluye esta última parte en absoluto. La energía potencial es únicamente aquella parte que puede ser convertida en energía cinética u otra forma de energía útil. Ahora trataremos de aplicar esta analogía a las reacciones químicas.

7- 17.- ENERGIA LIBRE EN QUIMICA

Cuando una reacción química tiene lugar los átomos se recondicionan unos con respecto a los otros en una variedad de formas. Algunas veces las estructuras químicas se rompen durante el cambio. En otros casos las estructuras pueden reorganizarse a partir de los fragmentos. Posiblemente el caso típico es aquel donde una pequeña destrucción o reconstrucción va unida junto a todos los otros cambios.

Aprovechando nuestra analogía (aún cuando no podemos pedirle demasiado) examinemos cuanto trabajo puede ser extraído de alguna reacción química específica. La tabla 7-7 menciona las energías libres en la disociación de las mismas moléculas que han sido objeto de discusión en los párrafos anteriores nótese particularmente que estas energías libres son más bajas en magnitud que las correspondientes energías de disociación citadas en la tabla 7-6

Tabla 7-7

ENERGIAS LIBRES DE DISOCIACION A 25°C

Halógeno	X ₂	HX	H ₂
Fluor	28.4	127.6	97.15
Cloro	50.38	96.54	97.15
Bromo	39.38	80.99	97.15
Yodo	33.53	65.03	97.15

En otras palabras cuando una de estas moléculas es construida a partir de los átomos apropiados, se libera energía siendo esta energía de dos clases. Parte de la energía puede ser aprovechada para realizar trabajo útil ej. 127.6 Kcal. cuando 1 mol de Fluoruro de hidrógeno es construido de átomos de F y H. Otra parte de la energía total dada como sigue $134.6 - 127.6 = 7.0$ Kcal. no puede ser convertida en trabajo útil. Esta cantidad puede ser considerada como energía de organización en analogía al trabajo requerido para reunir los fragmentos de la pelota rota. La tendencia potencial de los átomos de H y F a reaccionar para formar HF es medida en forma precisa por la cantidad máxima de trabajo que puede ser extraída del sistema en forma útil. Un método particularmente simple de medida hace uso de una batería. Cualquier reacción química que pueda realizarse en una batería puede usarse para generar electricidad. Puesto que toda energía eléctrica puede ser considerada como energía libre útil la cantidad total de energía eléctrica que puede ser extraída de una reacción es una medida de la tendencia o potencial de la reacción a producirse. Se dará más atención a este procedimiento en el capítulo

tulo X.

Consideremos la reacción total para producir haluro de hidrógeno a partir de los elementos libres, en sus formas moleculares normales. El modelo es el mismo que el que utilizamos para nuestra discusión de la energía de disociación (sección 7-8). En esta consideración anterior encontramos que la formación de dos moles de HCl resultaba en una liberación neta total de energía de 44.2 Kcal. La energía neta libre liberada en este caso es de 45.55 Kcal. Esto indica que la energía potencial aprovechable en una mezcla de H y Cl que conduce la reacción, es ligeramente mayor que la energía total liberada por esta reacción. Esto podría hacer parecer como si en el proceso se generara energía. Lo que significa es que si la reacción se realiza como para aprovechar todo el trabajo posible entonces el sistema extrae alguna energía del medio durante la reacción y la agrega al cambio de energía dentro del sistema mismo. En un nivel molecular indica que el HCl en sí es un poco más desorganizado que el Cl y H separadamente. Esta diferencia entre energía de reacción y energía libre nos da una medida de la energía de organización. En lenguaje científico esto se expresa diciendo que el HCl es un sistema menos organizado que la mezcla no reaccionante de H y Cl. Por menos organizado se entiende la misma idea surgida en el rompimiento de la pelota. Para el HI el estudiante puede fácilmente demostrar que durante la reacción de H e I se absorbe energía libre. Volviendo a nuestra analogía el HI está cerro arriba en consideración al H e I que no han reaccionado. Basándose en esto podemos decir que el HI es inestable con respecto a la descomposición en sus elementos, mientras que los otros haluros de Hidrógeno son estables.

Ejercicio: De acuerdo a la discusión anterior predecir las propiedades del astaturo de hidrógeno.

El calor de reacción observado es una indicación (sólo indicación) de si una reacción tendrá lugar siendo una importante propiedad de medición de la reacción total. La medición real sin embargo es el cambio en energía libre. El calor de reacción observado, resulta de la energía proveniente de un potencial o disminución de la energía libre y de cualquier energía contribuida por cambios en la organización. De estas sólo la energía libre es una medida de la tendencia que tiene la reacción a continuar.

7-18.- CALORIMETRIA

Puesto que la energía no es una sustancia, debe ser medida indirectamente en términos de algún efecto. Un método común es convertir la energía en calor y medir el efecto del calor en la temperatura de una cantidad conocida de agua. El proceso por medio del cual el calor es medido se llama calorimetría. La unidad común de calor es la caloría ya definida. La calorimetría se basa en el principio fundamental de que la pérdida del calor (por cuerpos que se enfrían) iguala al calor ganado (por cuerpos que se calientan). Cada término de esta ecuación tiene la forma siguiente: Calor (en calorías) = masa del cuerpo x calor específico del cuerpo x cambio de

temperatura.

El calorímetro puede estar hecho de dos depósitos separados por agua. El depósito interno está confinado y aislado y contiene los reactivos estando rodeado de agua cuya masa y temperatura se conocen. El depósito externo contiene el agua y está bien aislado para impedir toda pérdida de calor. El principio es el siguiente: los reactivos sufren el cambio químico, se libera calor lo cual aumenta la temperatura del agua; conociéndose el peso del agua y pudiéndose determinar el cambio en temperatura, el número de calorías liberadas puede calcularse.

7-19.- CALOR DE FORMACION

La reacción del H con el O para formar agua es exotérmica



La cantidad de calor desarrollado en esta reacción puede ser determinado, haciendo el experimento cuantitativamente con un calorímetro. Se ha calculado que el calor de esta reacción es 136.8 Kcal y la ecuación puede escribirse.

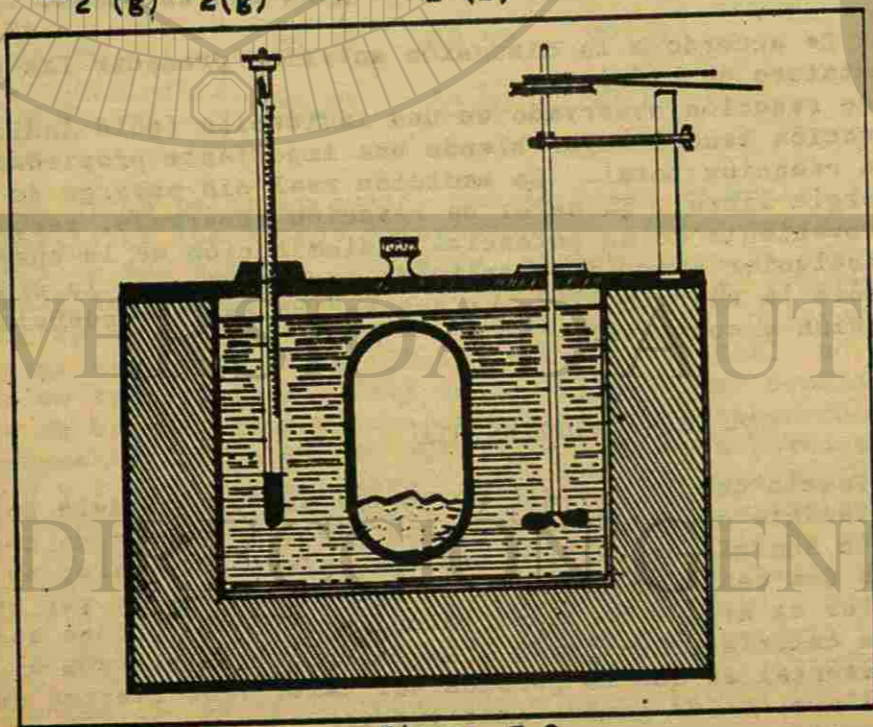


Figura 7-2
CALORIMETRO

Las letras g, l y s escritas entre paréntesis indican los estados, gas, líquido, sólido. Esto significa que cuando dos moles de H se combinan con un mol de O se obtienen dos moles de agua y 136.8 Kcal. Los dos moles de agua contienen 136.8 Kcal de energía menos que los contenidos por los dos moles de H y un mol de O juntos. Para forzar la ruptura de los dos moles de agua en moléculas de H y O será necesario proporcionar 136.8 Kcal. Esto es muy difícil de hacer en el caso del agua. Por otra parte puesto que la reacción exotérmica en la formación de Bromuro de Hidrógeno a partir de H y Br produce mucho menos energía calórica podemos decir que la molécula de HBr es mucho menos estable que la molécula de agua con respecto a sus elementos constitucionales. Mucho menos energía es requerida para descomponer el HBr en sus elementos.

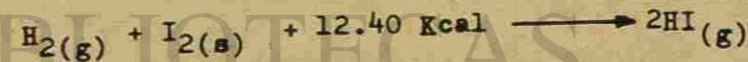


El hecho de que la cantidad de calor necesaria para descomponer un compuesto en sus elementos sea igual a la cantidad de calor liberada en la formación de una cantidad igual del compuesto a partir de sus elementos constituye un principio importante de la termodinámica sugerido por Lavoisier y Laplace.

El término calor de reacción, es un término general que se refiere a la energía calórica desarrollada en la reacción específica por la ecuación equilibrada para dicha reacción. Para comparar es preferible hablar en un término más específico, "calor de formación", que es el calor de reacción durante la preparación de 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes en sus estados standard (definido como los estados en que ellos existirían a temperatura ambiente y presión atmosférica). Refiriéndonos a los dos ejemplos citados de reacciones exotérmicas notaremos que 136.8 kcal son liberadas cuando se forman dos moles de agua. Esto constituye el calor de reacción. El calor de formación del agua es la mitad de éste o sea 68.4 Kcal por mol. El calor de formación de HBr es 1.32 Kcal por mol. La ecuación química en la preparación del HI se escribe como sigue:



El signo menos denota que la reacción es endotérmica. La ecuación se puede escribir



pero se acostumbra a escribir los calores de reacción en el lado del producto. Esta ecuación sin embargo, demuestra que el calor es absorbido en el proceso de formación de HI a partir de sus elementos. Se pueden hacer varias observaciones:

1) La reacción es endotérmica (2) el calor de reacción es de -12.40 Kcal (3) el calor de formación es -6.24 Kcal por mol de HI (comparar sección 7-8) (4) el HI debe ser relativamente inestable. Se descompone fácilmente. Su descomposición liberará calor. La ecuación para la reacción de descomposición es $2\text{HI}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) + 12.40$ Kcal y (5) demuestra otro aspecto del principio sugerido por Lavoisier y Laplace. La cantidad de calor requerido, para preparar un compuesto, es la cantidad de calor liberado cuando se descompone. (6) Las reacciones termoquímicas pueden invertirse. La ecuación para la reacción también puede invertirse. Puesto que el calor de la reacción se escribe por lo general en el lado del producto es sólo necesario cambiar el signo.

7-20 CALOR DE CONDENSACION

Las letras g y l incluidas entre paréntesis en las últimas reacciones son necesarias para seguir el curso de los cambios de energía que acompañan los cambios de estado. El calor es necesario para elevar la temperatura de una sustancia y también para producir los cambios de estado, de sólido a líquido y de líquido a gas. El cambio de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ libera calor, puesto que el contenido de calor del agua en su estado líquido, es menor que el del agua en su estado gaseoso. Las dos ecuaciones siguientes aclaran este punto:



Cuando el producto es el agua al estado líquido, se libera una cantidad adicional de 21.2 Kcal (136.8 Kcal-115.6 Kcal). Es interesante comparar estas cifras con lo que aprendimos antes. Dos moles de agua (36 g aproximadamente) se producen en cada caso. El calor de condensación del vapor es aproximadamente 540 calorías por gramo (también llamado calor de vaporización del agua).

Calor liberado = Masa de agua x calor de condensación

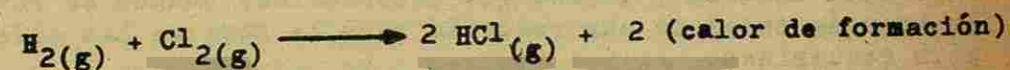
$$\text{Calor liberado} = 36 \text{ gramos} \times \frac{540 \text{ cal}}{\text{gramos}} \times \frac{1}{1000} \frac{\text{Kcal}}{\text{cal}} =$$

19.0 Kcal

7-21.- ENERGIA DE ENLACE

Hemos visto que la formación de una molécula por dos átomos ocurre cuando los orbitales se interpenetran y los átomos se acercan por la atracción del núcleo positivo hacia la nube electrónica nega-

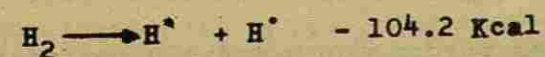
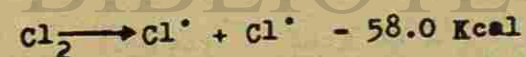
tiva combinada de los dos átomos, esta atracción es contrarrestada por la repulsión y la distancia de equilibrio entre los dos átomos cuando se forma el enlace, es la distancia a la cual la repulsión y atracción se equilibrian mutuamente. Así se forma un enlace covalente y se efectúa un cambio químico. Los cambios químicos ocurren con absorción o liberación de energía. La energía química es la energía asociada a las moléculas debido al estado particular de la combinación química de los elementos pertinentes. Es obvio que para separar átomos unidos por un par de electrones (o más) requerirán trabajo. El término energía de enlace se usa para referirse a la energía necesaria para romperlo y separar los átomos a una distancia infinita uno de otro, de donde se infiere que la misma cantidad de energía (energía de enlace) se liberará cuando los átomos se unan en la formación de un enlace. Las energías de enlace han sido determinadas para partes de átomos que se unen por ellos, que comparten sólo un par de electrones. La utilidad del conocimiento de las energías de enlace se puede demostrar calculando el calor de formación de un compuesto, a partir de sus elementos, como por ejemplo, HCl.



Analícemos los cambios de energía que se producen en esta reacción. La reacción del hidrógeno con cloro se efectúa entre átomos de hidrógeno y átomos de cloro. Por lo tanto, en alguna forma se debe proporcionar energía para romper estos enlaces. (Ver tabla 7-8 para energía de enlace del H - H, Cl - H, y Cl - Cl).

Tabla 7-8
ENERGIAS DE ENLACE

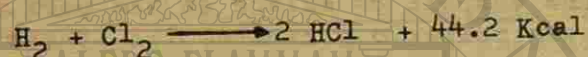
Enlace	Energía de enlace Kcal por mol
H - H	104.2
Cl - Cl	58.0
H - Cl	103.2
O - O	34.9
O - H	110.1
Br - Br	46.1
H - Br	87.4



La formación del enlace H - Cl es exotérmica para formar HCl. Para simplificar el cálculo usaremos dos átomos de hidrógeno y dos átomos de cloro.



Sumando las tres últimas ecuaciones resulta



Así el calor de formación de cloruro de hidrógeno a partir de sus componentes en su estado natural y condiciones standard es 44.2/2 Kcal o aproximadamente 22 Kcal/mol. Estos cálculos se pueden confirmar experimentalmente usando un aparato apropiado.

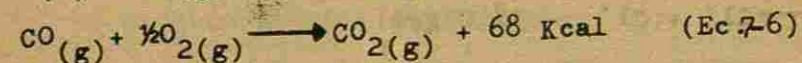
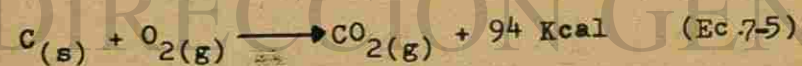
Es importante comprender que la energía química está ampliamente asociada con las energías de enlace - la energía requerida para romper enlaces y la energía desarrollada cuando se forman enlaces. La energía total de una reacción será la suma de las diversas energías requeridas.

7- 22.- LEY DE HESS

Otra aplicación importante de las ecuaciones termoquímicas resulta del hecho que el calor liberado o absorbido durante un cambio químico específico es la misma observada; cualquiera sea el medio en que se realiza la ecuación - esto es, ya sea si se efectúa en una o varias etapas para alcanzar su condición final. Esto fue sugerido primero por G. H. Hess en 1840 y el principio se conoce ahora como ley de Hess. Es muy útil para determinar los calores de reacción, para reacciones que no pueden ser determinadas experimentalmente o bien cuya determinación experimental es difícil. Un ejemplo común se refiere al calor de reacción para el siguiente cambio químico.



En esta reacción no es tan fácil prevenir la formación de CO_2 , sin embargo, el calor de reacción puede calcularse fácilmente a partir de dos reacciones, de donde se determina el calor de reacción.



Las ecuaciones químicas pueden ser sumadas o restadas. Nue-

tro propósito es obtener una ecuación que implique carbono y oxígeno como reactantes y CO como producto. Esto significa que el CO_2 debe eliminarse, lo cual puede hacerse restando la ecuación 7-6 de la ecuación 7-5



reordenando y simplificando los términos



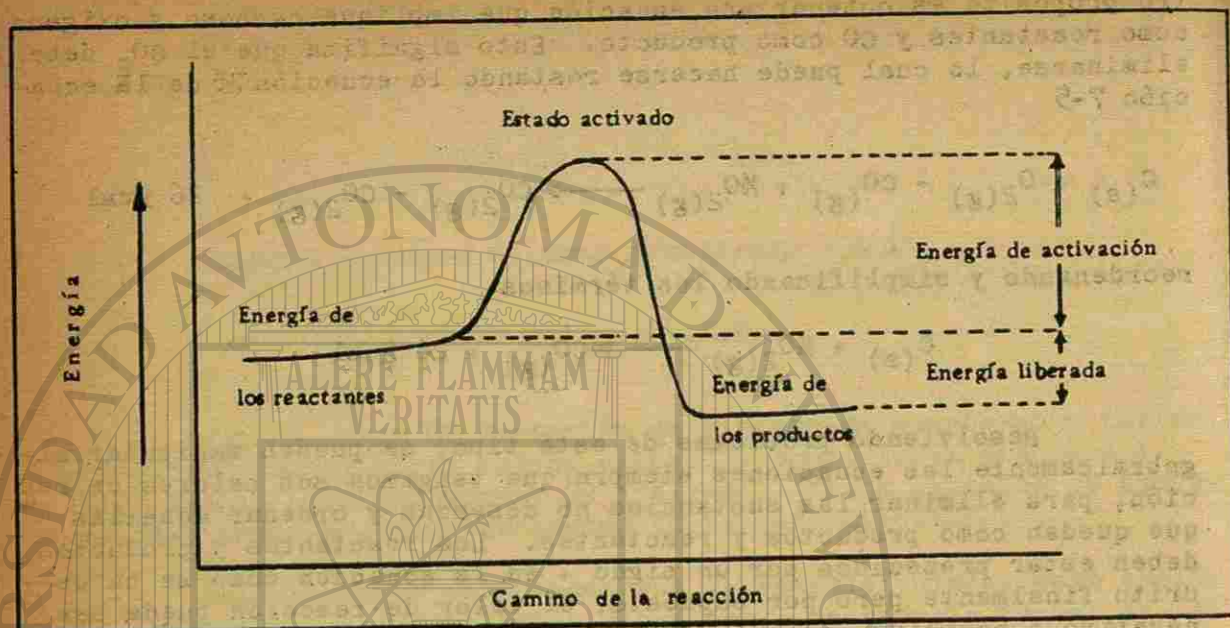
Resolviendo problemas de este tipo, se pueden manipular algebraicamente las ecuaciones siempre que tengamos sus calores de reacción, para eliminar las sustancias no deseadas y ordenar aquellas que quedan como productos y reactantes. Los reactantes y productos deben estar precedidos por un signo + en la ecuación como se ha escrito finalmente pero por supuesto, el calor de reacción puede ser negativo o positivo.

7-23.- ENERGIA DE ACTIVACION

Se considera que antes que dos moléculas puedan reaccionar para sufrir un cambio químico, deben encontrarse en un estado activado de alta energía. No es suficiente que las moléculas reactantes estén juntas para que se efectúe un cambio químico. Esto ha sido demostrado muchas veces. Las moléculas no sólo deben chocar, sino que deben tener bastante energía para que la colisión de lugar a la formación de productos. Aún, aunque la energía de activación esté disponible, la reacción puede no efectuarse a menos que la orientación sea correcta. Para unir dos carros de ferrocarril, una fuerza ejercida a lo largo de la vía hará el trabajo, mientras que la misma fuerza desde lo alto o del lado será perdida. La energía requerida para la reacción se llama energía de activación. El método usual para aumentar las colisiones que tengan la energía de activación requerida, es calentar los reactantes, pero en algunos casos el bombardeo con electrones o con luz, dará la energía de activación necesaria.

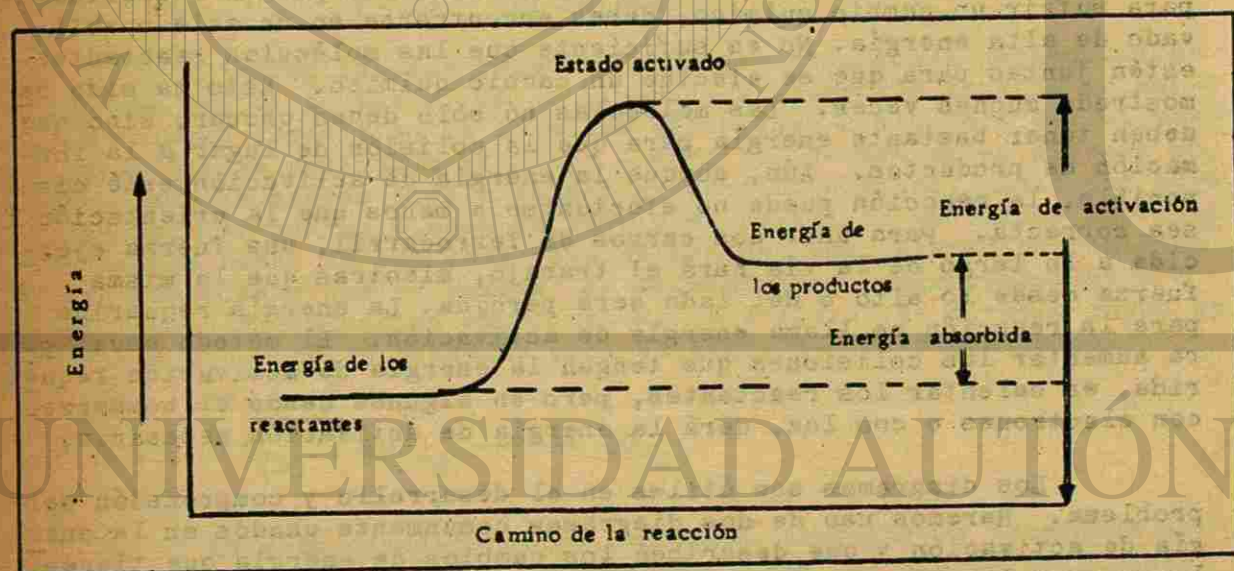
Los diagramas son útiles en el desarrollo y comprensión del problema. Haremos uso de dos diagramas comunmente usados en la energía de activación y que describen los cambios de energía que tienen lugar para las reacciones exo y endotérmicas.

Los diagramas muestran una cuesta en energía, como un obstáculo o barrera que la reacción debe vencer. En el caso de la fig. 7-3 los productos tienen menor energía que los reaccionantes, pero sólo las moléculas de alta energía pueden vencer la cuesta, lo que hemos llamado energía de activación. Una mezcla reaccionante ordinariamente, tiende a enfriarse cediendo calor al medio, pero en este caso, la energía desarrollada suplirá la energía requerida para man-



VARIACION DE LA ENERGIA EN UNA REACCION
EXOTERMICA

Fig. 7-3



VARIACION DE LA ENERGIA EN UNA REACCION
ENDOTERMICA

Fig. 7-4

tener la temperatura constante, o aún para aumentar la temperatura de modo de continuar la reacción a una velocidad medible. Por contraste la fig. 7-4, puesto que la reacción endotérmica absorbe energía, no hay suficiente energía para mantener la reacción a temperatura constante. Esto implica, suministro constante de energía al sistema reaccionante

se debe entregar mayor energía, que la que produce la reacción. Los cambios químicos varían en la cantidad de energía de activación requerida. Las reacciones que se realizan fácilmente están representadas por diagramas con una cuesta o barrera pequeña. Reacciones que tienen alta energía de activación se representarán con una barrera muy alta.

7- 24.- VELOCIDAD DE REACCION

Muchos cambios químicos tomarán lugar lentamente, o bien no tendrán lugar a menos, que existan las condiciones apropiadas, ¿Cuáles son los factores que influyen en la velocidad de las reacciones? Conociéndolos y sabiendo la forma en que afectan la velocidad, se puede a su vez controlar la velocidad de la reacción. Este control es muy importante. Una vez que las reacciones se inician, algunas pueden salirse de control y causar gran daño. Otras en cambio son tan lentas que se debe buscar un medio de acelerarlas, para que valgan la pena, económicamente consideradas. Lógicamente, la naturaleza de los reaccionantes tiene un efecto decisivo.

El sodio reacciona con el agua vigorosamente, mientras el calcio lo hace lentamente. Los otros factores que consideraremos son (A) concentración (B) temperatura (C) tamaño de partículas y (D) catalizadores.

A) C o n c e n t r a c i ó n

Debiera ser aparente, que la concentración de las reactivos es un factor de gran influencia en la velocidad de reacción. Experiencias comunes lo confirman, soplar un trozo de madera que se quema lentamente no tiene otra explicación que aumentar la concentración de oxígeno junto a ella. Si la madera debe arder necesita estar en contacto con el oxígeno y cuanto mayor sea la cantidad de oxígeno mayor contacto existirá entre las moléculas de oxígeno y la madera. El aire tiene aproximadamente un 21% de oxígeno en volumen, es fácil demostrar que la virutilla de acero se quema (oxida) más bien lentamente en el aire, pero si ésta después de calentada se inserta en un depósito de oxígeno puro, el hierro se oxida rápidamente. La mayor concentración de moléculas de oxígeno provee un medio mayor de contacto, que resulta en un cambio químico. Además la reacción es exotérmica lo que mantiene a los reaccionantes a altas temperaturas. La concentración se expresa en moles por litro, siendo importante hacer notar, que la temperatura y presión tendrán que considerarse para que la concentración en moles por litro tenga significado. Un aumento de presión en un gas, aumenta la densidad de la sustancia y por lo tanto aumenta la concentración de moléculas (moles/litro). Así es posible aumentar la concentración de los reaccionantes en el estado gaseoso, sin agregar sustancia.

B) T e m p e r a t u r a

Los reaccionantes ganan energía cinética (energía de movi

miento) cuando se calientan; las moléculas se mueven más rápido, lo que aumenta las colisiones entre moléculas reaccionantes. Además, las colisiones son más violentas y un mayor número de moléculas alcanzan el estado activo; en suma, las colisiones son más efectivas, lo que da por resultado un cambio químico. En el laboratorio se usa calor para acelerar las reacciones. En general un aumento de 10° dobla la velocidad de la reacción química en solución acuosa. Este es un principio grosero, pero indica la efectividad de la energía calórica, en el aumento de la velocidad de las reacciones. Lo mismo es válido para una disminución del calor en cuanto a retardar una reacción rápida.

C) Tamaño de las partículas

Es natural pensar que cuanto más pequeñas las partículas más reactivas serán. Hemos afirmado repetidamente que los reaccionantes deben estar en contacto antes que la reacción se efectúe. Las sustancias finamente divididas ofrecen un área mayor y más oportunidad de contacto. Las explosiones de polvo son ejemplo de los cambios químicos resultantes de la ignición de una mezcla de un material combustible y el aire.

D) Catalizadores y su efecto en la velocidad de reacción.

Es posible cambiar la velocidad de muchas reacciones usando materiales cuya presencia en alguna forma es capaz de variar la velocidad. Tales materiales se llaman catalizadores. Ellos se diferencian en la forma de actuar. En algunos casos funcionan aparentemente sin ningún cambio químico o físico aparente. Refirámonos a los diagramas de energía de activación (fig. 7-5 y 6) para un mejor entendimiento de la forma en que los catalizadores parecen actuar.

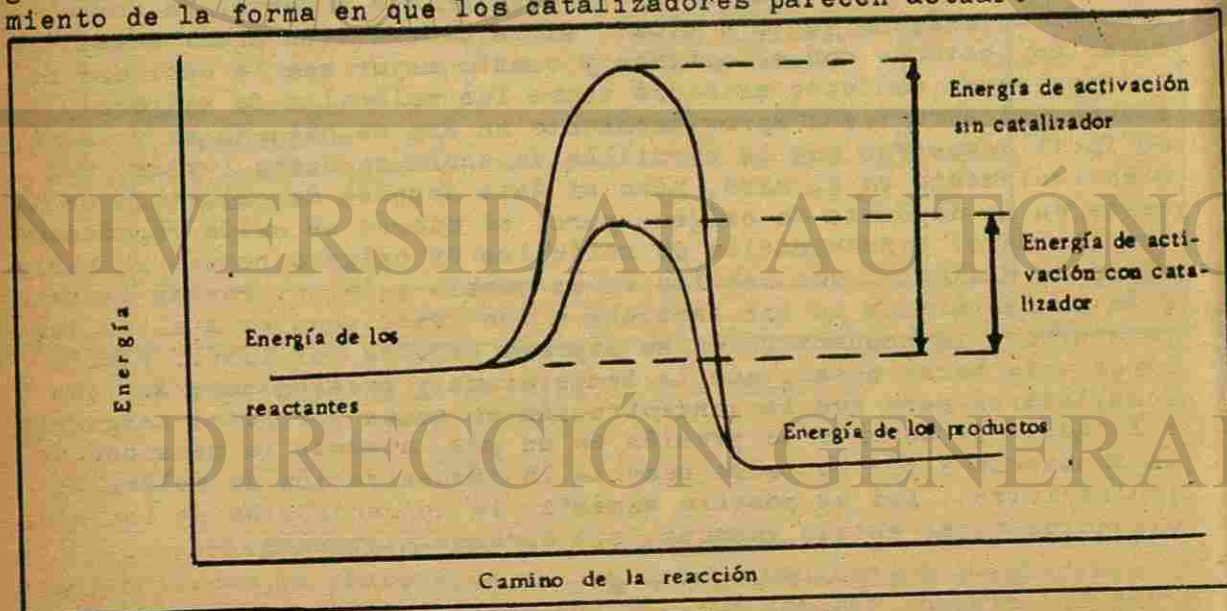


Figura 7-5

Se piensa (caso I fig. 7-5) que el catalizador de algún modo baja la energía de activación para cierta reacción particular. Más moléculas reaccionantes están en la forma activada a una temperatura dada, cuando un catalizador está presente, que en su ausencia y la reacción es más rápida. La velocidad de liberación de oxígeno del clorato potásico aumenta agregando una pequeña cantidad de dióxido de manganeso, el proceso íntimo no se conoce completamente. En otros casos (caso II fig. 7-6) el catalizador reacciona con los reaccionantes para formar un producto intermedio. En efecto, esto puede dividir la energía de activación (cuesta) en dos costas, de modo que la barrera es cruzada por dos enganches, no siendo ni una ni otra de las barreras del enganche tan alta como la original. Este intermediario, puede reaccionar más fácilmente (a una energía de activación más baja) con un segundo reaccionante y posiblemente liberar el catalizador, en este momento o durante una reacción intermediaria consiguiente.

El cambio neto incluye sólo los reaccionantes principales y los productos.

En algunas reacciones el catalizador actúa rompiendo o disminuyendo las fuerzas de unión permitiendo que los átomos se separen uno de otro más fácilmente. Las reacciones de colisión entre las moléculas así debilitadas es más fácil que ocurran. La actividad catalítica es muy importante y un campo de alto interés en investigación. Muchos catalizadores influyen en el camino y velocidad de las reacciones químicas aún en pequeñas proporciones. Esto es particularmente cierto en materiales orgánicos que catalizan las reacciones biológicas. Así la enzima ureasa en concentración de 10^{-9} moles/litro cataliza la descomposición de la urea. El tamaño, estructura y

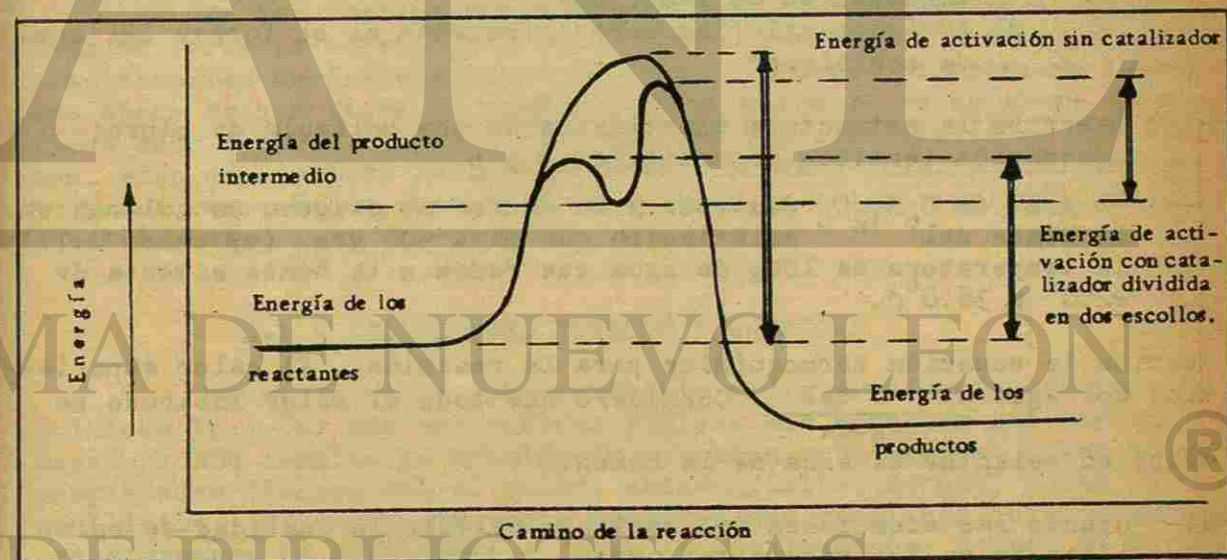


Figura 7-6

modo de acción de muchas enzimas en sistemas vivientes, es un problema de extrema importancia. El conocimiento de procesos enzimáticos

puede conducir al conocimiento de los fenómenos de envejecimiento de los organismos vivos y a un aumento del lapso de vida de los seres humanos.

LECTURAS SUPLEMENTARIAS

Ketelaar, J.A.A., Chemical Constitution: An Introduction to the Theory of the Chemical Bond, El Sevier Publ. Co., Inc., N.Y. (1958)

Pauling, L. Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (N.Y.) (1940)

PROBLEMAS

- 1.-) Sugiera un experimento que demuestre que un cierto grupo de reactivos debe ser activado antes que la reacción ocurra.
- 2.-) Se desea obtener el calor de una pieza de madera ardiendo, en el tiempo más corto posible. ¿Cómo procederá? Dé las razones de su proceder experimental.
- 3.-) El C_2 reacciona con agua (líquida) para formar $C_2(OH)_2$ sólido y $HC \equiv CH$ (gas) El calor de reacción es de 31 Kcal.
 - a) Escriba la reacción Termoquímica.
 - b) ¿Cuántas calorías serán liberadas en la formación de 3 moles de acetileno?
 - c) ¿Cuántas calorías serán liberadas si 2.5 de C_2 se consumen en la reacción?
 - d) ¿Cuántas calorías serán liberadas si se forman 221 grs. de acetileno?
- 4.-) Describa la estructura electrónica de una molécula de cloro, usando los términos de orbitales s y p.
- 5.-) 4½ grs. de $C_6H_{12}O_6$ dextrosa y un exceso de oxígeno se colocan en la bomba del calorímetro que pesa 400 grs. (sp calor 0.11) la temperatura de 100g de agua que rodea a la bomba aumenta de 22.0° a $38.8^\circ C$.

Escriba la ecuación termoquímica para la reacción. El calor específico del agua es $\frac{1 \text{ cal}}{g^\circ C}$. Considere que todo el calor liberado se ocupó en calentar el agua de la bomba.
- 6.-) Usando las ecuaciones del capítulo calcule la cantidad de calor liberada en los siguientes casos:
 - a) 2. g de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$
 - b) 1 mol de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$
 - c) 1 molécula de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$

Capítulo VIII

LA TABLA PERIODICA

En el Capítulo IV construimos la configuración electrónica de los 20 átomos más sencillos, y encontramos que las estructuras electrónicas de estos elementos siguen un modelo base repetitivo.

Más precisamente, digamos que las configuraciones electrónicas de los átomos son una función periódica del número atómico. Esta afirmación es en realidad una forma especial de una de las grandes leyes de la química, la ley periódica.

Establecemos hoy día la ley periódica de la siguiente manera, las propiedades físicas y químicas de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos. Históricamente, a esta importante generalización llegaron independientemente varios químicos de mediados de siglo XX, que estudiaron las variaciones de las propiedades con pesos atómicos crecientes. Los pesos atómicos de los elementos aumentan bastante regularmente con la creciente complejidad de sus átomos, formando una paralela aproximada a la del número atómico creciente, que por supuesto eran desconocidos hace 100 años atrás. Esto permitió a hombres como Lothar Meyer y Dimitri Mendeleff (1869) ver la variación periódica en las propiedades y construir tablas periódicas que fueron las precursoras de las usadas hoy en día.

Se han confeccionado muchas formas de tablas periódicas. Ninguna forma es ideal, pero todas tienen como papel primordial la clasificación de los elementos de acuerdo con sus propiedades. Veamos ahora en qué forma la posición de un elemento de un grupo y período dado refleja, no sólo la configuración electrónica de sus átomos, sino que también las propiedades físicas y químicas del elemento y sus compuestos, que son el resultado de estas configuraciones electrónicas.

8-1.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Ya se ha hecho una distinción entre propiedades físicas y químicas (p.I-6s) Las propiedades físicas son aquellas que pueden observarse sin cambiar la sustancia en otras sustancias. Ejemplos de propiedades físicas son el color, estado físico, dureza, punto de ebullición. En contraste, para observar una propiedad química debe transformarse la sustancia en otra (o por lo menos, correr el riesgo de cambiar la sustancia en otra). Un cambio en las propiedades químicas se lleva a cabo calentando, haciendo la electrolisis o reaccionando con otra sustancia.

Una de las más importantes propiedades químicas de un elemento es su poder de combinación. Esto es, el número de átomos de

puede conducir al conocimiento de los fenómenos de envejecimiento de los organismos vivos y a un aumento del lapso de vida de los seres humanos.

LECTURAS SUPLEMENTARIAS

Ketelaar, J.A.A., Chemical Constitution: An Introduction to the Theory of the Chemical Bond, El Sevier Publ. Co., Inc., N.Y. (1958)

Pauling, L. Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (N.Y.) (1940)

PROBLEMAS

- 1.-) Sugiera un experimento que demuestre que un cierto grupo de reactivos debe ser activado antes que la reacción ocurra.
- 2.-) Se desea obtener el calor de una pieza de madera ardiendo, en el tiempo más corto posible. ¿Cómo procederá? Dé las razones de su proceder experimental.
- 3.-) El C_2 reacciona con agua (líquida) para formar $C(OH)_2$ sólido y $HC \equiv CH$ (gas) El calor de reacción es de 31 Kcal.
 - a) Escriba la reacción Termoquímica.
 - b) ¿Cuántas calorías serán liberadas en la formación de 3 moles de acetileno?
 - c) ¿Cuántas calorías serán liberadas si 2.5 de C_2 se consumen en la reacción?
 - d) ¿Cuántas calorías serán liberadas si se forman 221 grs. de acetileno?
- 4.-) Describa la estructura electrónica de una molécula de cloro, usando los términos de orbitales s y p.
- 5.-) 4½ grs. de $C_6H_{12}O_6$ dextrosa y un exceso de oxígeno se colocan en la bomba del calorímetro que pesa 400 grs. (sp calor 0.11) la temperatura de 100g de agua que rodea a la bomba aumenta de 22.0° a $38.8^\circ C$.

Escriba la ecuación termoquímica para la reacción. El calor específico del agua es $\frac{1 \text{ cal}}{g^\circ C}$. Considere que todo el calor liberado se ocupó en calentar el agua de la bomba.
- 6.-) Usando las ecuaciones del capítulo calcule la cantidad de calor liberada en los siguientes casos:
 - a) 2. g de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$
 - b) 1 mol de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$
 - c) 1 molécula de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$

Capítulo VIII

LA TABLA PERIODICA

En el Capítulo IV construimos la configuración electrónica de los 20 átomos más sencillos, y encontramos que las estructuras electrónicas de estos elementos siguen un modelo base repetitivo.

Más precisamente, digamos que las configuraciones electrónicas de los átomos son una función periódica del número atómico. Esta afirmación es en realidad una forma especial de una de las grandes leyes de la química, la ley periódica.

Establecemos hoy día la ley periódica de la siguiente manera, las propiedades físicas y químicas de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos. Históricamente, a esta importante generalización llegaron independientemente varios químicos de mediados de siglo XX, que estudiaron las variaciones de las propiedades con pesos atómicos crecientes. Los pesos atómicos de los elementos aumentan bastante regularmente con la creciente complejidad de sus átomos, formando una paralela aproximada a la del número atómico creciente, que por supuesto eran desconocidos hace 100 años atrás. Esto permitió a hombres como Lothar Meyer y Dimitri Mendeleff (1869) ver la variación periódica en las propiedades y construir tablas periódicas que fueron las precursoras de las usadas hoy en día.

Se han confeccionado muchas formas de tablas periódicas. Ninguna forma es ideal, pero todas tienen como papel primordial la clasificación de los elementos de acuerdo con sus propiedades. Veamos ahora en qué forma la posición de un elemento de un grupo y período dado refleja, no sólo la configuración electrónica de sus átomos, sino que también las propiedades físicas y químicas del elemento y sus compuestos, que son el resultado de estas configuraciones electrónicas.

8-1.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Ya se ha hecho una distinción entre propiedades físicas y químicas (p.I-6s) Las propiedades físicas son aquellas que pueden observarse sin cambiar la sustancia en otras sustancias. Ejemplos de propiedades físicas son el color, estado físico, dureza, punto de ebullición. En contraste, para observar una propiedad química debe transformarse la sustancia en otra (o por lo menos, correr el riesgo de cambiar la sustancia en otra). Un cambio en las propiedades químicas se lleva a cabo calentando, haciendo la electrolisis o reaccionando con otra sustancia.

Una de las más importantes propiedades químicas de un elemento es su poder de combinación. Esto es, el número de átomos de

otro elemento con los cuales el elemento dado se combinará. Este número determina la fórmula del compuesto resultante. Consideremos las fórmulas de algunos compuestos entre los primeros 20 elementos.

8-2.- COMPUESTOS IONICOS Y ELECTROVALENCIA

Anteriormente vimos que uno de los mecanismos mediante los cuales los elementos se mantienen en combinación, es por formación de un enlace iónico. Un ejemplo típico de una reacción que forma un enlace iónico es la del sodio con el cloro para formar cloruro de sodio. En esta reacción un átomo de sodio pierde un electrón para convertirse en un ión con carga + 1 y un átomo de cloro gana un electrón para formar un ión cloruro de carga, - 1, y los dos se mantienen juntos por la atracción de las cargas opuestas. Como resultado de la pérdida de un electrón por el sodio y la ganancia de un electrón por el cloro, ambos han alcanzado la configuración electrónica estable de 8 electrones en la capa exterior.

El compuesto que se forma, cloruro de sodio, es eléctricamente neutro puesto que la carga del ión sodio equilibra la carga del ión cloro. Expresamos este hecho al escribir la fórmula Na^+Cl^- que demuestra la combinación de un ión sodio con un ión cloro.

Si hubiésemos empezado con magnesio en lugar de sodio, el magnesio habría dado dos electrones para alcanzar la configuración estable (8 en la capa externa) formando un ión con dos cargas positivas.



Habría necesitado en consecuencia dos de los iones cloro con 1 sola carga para equilibrar la carga de un ión de Magnesio y la fórmula para el Cloruro de Magnesio es $\text{Mg}^{++}(\text{Cl}^-)_2$. Nótese que un átomo de cloro toma sólo un electrón, necesita sólo uno para llenar la tercera capa electrónica y rehusa más electrones.

Si examinamos un átomo de oxígeno, vemos que tiene 2 electrones menos que la capa completa del argón, y al combinarse químicamente con el sodio o el magnesio gana dos electrones, formando el ión óxido, O^{--} , con dos cargas negativas. Para formar compuestos neutros, este ión debe equilibrarse con dos cargas positivas. Estas son proporcionadas por dos iones sodio, dando la fórmula $(\text{Na}^+)_2\text{O}^{--}$, por un ión de magnesio de modo que $\text{Mg}^{++}\text{O}^{--}$ es la predicha fórmula del óxido de magnesio.

Una palabra de advertencia debe darse en este punto; pues no es efectivo, como las fórmulas parecen indicar, que un ión particular de magnesio esté unido a un ión particular de oxígeno, ni un ión particular de sodio esté unido a uno particular de cloro. La fórmula de un compuesto iónico debe considerarse como expresando solamente, la razón entre los átomos, tal como uno es a uno, dos es a

uno etc. La estructura de estos compuestos será discutida más adelante (capítulo X) pero puede decirse aquí que los iones están arreglados en un modelo de iones alternativamente positivos y negativos de tal manera que cada ión positivo comparte las cargas de varios iones negativos y cada ión negativo comparte las cargas de varios iones positivos. (fig.8-1).

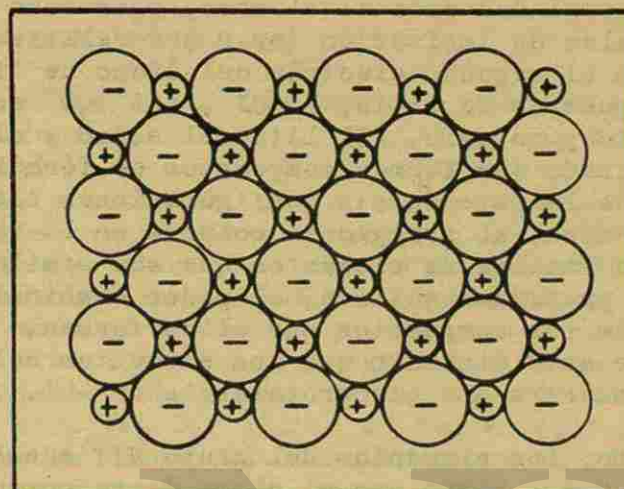


Figura 8-1

UN BOSQUEJO DE UN CRISTAL IONICO

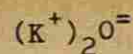
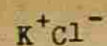
El número de electrones que pierde un átomo de un elemento al formar compuestos iónicos determina el número de cargas del ión positivo formado. Similarmente el número de electrones ganados determina las cargas del ión negativo formado. El número de estas cargas con el signo acompañante se llama la electrovalencia del ión. Así se dice que el Na tiene una electrovalencia de + 1, el magnesio de + 2, el cloruro una electrovalencia de -1, el oxígeno de -2.

Todos los elementos cuyos átomos tienen uno o dos electrones sobre una capa de ocho, tienden a formar iones por la pérdida de electrones, de modo que el potasio se comporta como el sodio y el calcio como el magnesio.



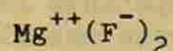
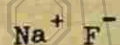
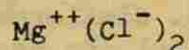
Puesto que la carga del ión del potasio es la misma que la del ión sodio, el número de iones negativos necesarios para formar compuestos neutros es también el mismo y tienen las siguientes fórmulas:



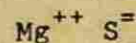
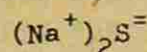
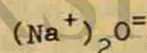


Si recordamos que las propiedades del helio son las de los inertes tal como las del neón y argón, podremos suponer que el elemento siguiente, el litio, tenderá a perder el electrón 2s para formar el ión Li^+ . En realidad este es el caso, pues como lo demuestra la tabla de potenciales de ionización (ap.D) es relativamente fácil remover uno, pero no el segundo electrón del átomo de litio. Las fórmulas de los compuestos de litio, Li^+Cl^- , $(Li^+)_2O^{2-}$ son pues similares a las del sodio y potasio. El litio el sodio y el potasio, de los que se ha demostrado que forman compuestos de fórmulas similares se han agrupado sobre la base de sus configuraciones electrónicas. Así, para estos elementos, el arreglo en columna en la tabla periódica los agrupa en una familia de elementos que son similares en cuanto a esa importante propiedad química, el poder combinatorio, que determina la fórmula de los compuestos que ellos forman. Podemos expresar suscitadamente esto diciendo que los elementos del grupo I en la tabla periódica muestra una electrovalencia de -1.

Similarmente, los elementos del grupo VII muestran una electrovalencia de -1. Hemos visto que el cloro forma compuestos iónicos ganando un electrón para completar la capa de 8. El fluor tiene una configuración electrónica similar a las del cloro, y forma compuestos iónicos del mismo modo, ganando un electrón, para formar el ión F^- . Este se combinará con iones positivos para formar compuestos de fórmulas como las de los compuestos de cloro.



Precisamente así como el oxígeno forma iones de óxido, O^{2-} , ganando dos electrones el azufre que tiene una configuración electrónica similar, gana dos electrones, y forma iones sulfuro, S^{2-} . Tenemos así las correspondientes fórmulas:



De este modo los elementos del grupo VI tienden a formar compuestos con una electrovalencia de -2. El arreglo en la tabla periódica y la numeración de los grupos es tal que la electrovalencia para grupos VI y VII está dada por ocho menos el número del grupo.

Hemos observado que el magnesio y el calcio tienen una electrovalencia de +2, y podríamos esperar que el berilio se compor

te análogamente, para darnos una familia de electrovalencia +2. El Berilio, no obstante, por razones que se discutirán después, frecuentemente se combina formando enlaces covalentes. No obstante el magnesio y el calcio en la tabla periódica, muestran electrovalencias de +2, y de nuevo se logra la separación de los elementos en familias de propiedades químicas semejantes.

8-3.- COVALENCIA

El elemento carbono (Cáp.VIa) generalmente forma compuestos en los que comparte cuatro electrones con cuatro de otros átomos formando cuatro pares compartidos en orbitas sp^3 híbridadas. El número de pares de electrones que un átomo comparte con otros átomos se denomina covalencia del átomo, por lo que el carbono se dice que tiene una covalencia de cuatro. Suponiendo que configuraciones electrónicas similares llevan a conductas similares, predeciríamos que el silicio, que yace justo bajo el carbono en el grupo IV de la tabla periódica también formaría compuestos en los que su covalencia sería de cuatro. Efectivamente este es el caso, forma compuestos de fórmulas SiH_4 y $SiCl_4$ en los cuales se comparten 4 pares de electrones. Así se ilustra la relación de familia entre el carbono y el silicio, (y de los otros elementos del grupo IV).

Los elementos del grupo V tienen tres electrones no apareados en sus capas exteriores y se combinan compartiendo estos pares para formar compuestos con fórmulas tales como NH_3 y PH_3 . Forman una familia de covalencia 3.

El compuesto covalente $SiCl_4$, mencionado anteriormente, demuestra que el cloro forma enlaces covalentes, así como enlaces iónicos. En este compuesto cada átomo de cloro comparte un sólo par de electrones con el átomo de silicio, y se dice que tiene una covalencia de uno. También demuestran una covalencia de uno, otros miembros del grupo VII, de modo que compuestos de fórmulas CF_4 y SiF_4 , análogos al CCl_4 y $SiCl_4$ son bien conocidos.

Similarmente, los elementos del grupo VI, que tienen dos electrones impares, pueden formar compuestos covalentes compartiendo estos con dos electrones de otros átomos. Así forman compuestos covalentes tales como el H_2O y el H_2S en los que su covalencia es dos. Nuevamente aquí las características de familia de los elementos en la misma columna de la tabla periódica se demuestran en la similitud de las propiedades químicas de los elementos como lo reflejan las fórmulas de sus compuestos.

Una covalencia de tres, dos y uno para los elementos del grupo V, VI, y VII no son los únicos valores de covalencia que los elementos de estas familias muestran. En los compuestos PH_3 , H_2S , y HCl hay todavía pares de electrones no compartidos en el fósforo, azufre y cloro que pueden usarse para enlaces con otros átomos que tienen vacantes en las orbitas. Tenemos así fórmulas tales

como la de los ácidos comunes H_3PO_4 , H_2SO_4 , y $HClO_4$, en los cuales la covalencia del fósforo, azufre y cloro es diferente del valor único predicho por la configuración electrónica. Nuevamente aquí, no obstante, hay características de familia de los grupos respectivos, como veremos cuando estudiemos los elementos de números atómicos mayores de 20. (Secc. 8-8 y 9).

Los elementos que encontramos en el grupo III tienen una situación algo semejante a los del grupo II donde el elemento más liviano en la familia forma compuestos covalentes, tales como el BCl_3 , y los elementos más pesados forman compuestos iónicos tales como el $(Al^{+++})_2(SO_4^{--})_3$. Nótese que podemos asociar el número 3 con este grupo, para el valor de la covalencia o electrovalencia positiva.

Se ha observado ya que el helio, neón y argón son inertes a la reacción química y no forman enlaces estables con otros átomos. No muestran electrovalencia ni covalencia, y el único valor que les podemos asignar, si deseamos anotar su electrovalencia o covalencia, es cero.

8-4.- PERIODICIDAD

Si despreciamos por el momento la diferencia entre electrovalencia y covalencia y examinamos simplemente los números que debemos asociar a los diferentes elementos al expresar la razón de los átomos en sus compuestos, encontramos que esta propiedad química es periódica. Dibujemos estos "números de combinación" como una función de los números atómicos. (fig. 8-2) Esta curva demuestra la conducta característica de una función periódica. Al comienzo la

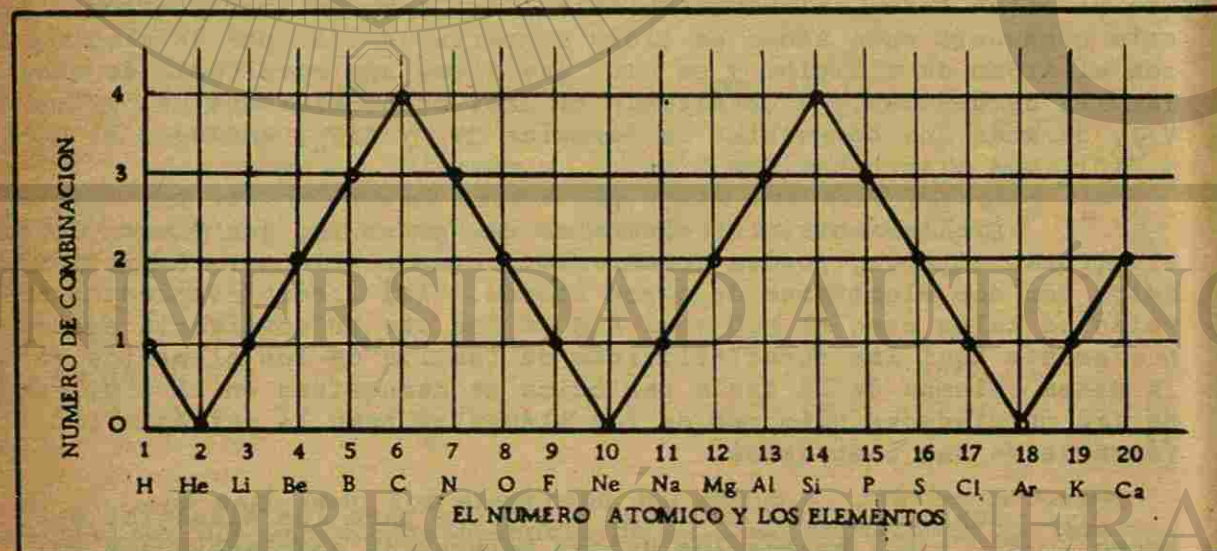


Figura 8-2

NUMERO DE COMBINACIONES EN FUNCION DEL NUMERO ATOMICO DE LOS ELEMENTOS ${}^2\text{He}$ o ${}^{20}\text{Ca}$

curva tiene un valor bajo, (cero), sube a un valor alto, (cuatro), vuelve a un valor bajo, y se repite. Si escogemos puntos en posiciones similares a la curva, obtenemos exactamente las familias que hemos esbozado discutiendo. Así los primeros puntos de la parte que sube de la curva corresponde a aquellos de la familia del Li, Na, K. Los puntos en los máximos corresponden a la familia C - Si etc. Los puntos en la parte descendente inicial de la curva a la familia N - P. Es una ventaja particular de arreglo de la tabla periódica que hace uso de la recurrencia periódica de propiedades similares para separar los elementos en grupos de familias.

Hemos discutido en detalle la recurrencia periódica de una propiedad química. Llegamos ahora a una conducta periódica similar en las propiedades físicas. Históricamente la primera propiedad física para la cual la recurrencia periódica fué demostrada, fué el volumen atómico.

8-5.- VOLUMEN ATOMICO

El volumen atómico se define como el volumen (ml) ocupado por un peso atómico (en gramos) de un elemento sólido. Si nos restringimos a los elementos en sus estados sólidos podemos fácilmente calcular el volumen atómico del sólido en ml dividiendo el peso atómico (en gramos) por la densidad del sólido. Un gráfico del volumen atómico de un elemento sólido respecto al número atómico da una curva como la de la fig. 8-3. Nuevamente aquí notamos la naturaleza periódica del cambio en esta propiedad física. Los puntos sobre partes correspondientes de la curva son aquellos que representan los valores para elementos en las familias separadas de la tabla periódica.

8-6.- TAMAÑO ATOMICO

Si en todos los elementos sólidos, los átomos estuvieran empaquetados exactamente del mismo modo, el volumen atómico estaría determinado solamente por el tamaño de los átomos. Puesto que el empaquetamiento difiere algo de un elemento a otro, no hay una correspondencia exacta sino solamente una aproximada. No obstante, la correspondencia es bastante buena para demostrar que hay un cambio en el tamaño de los átomos, y que este cambio es una función periódica del número atómico. Así, el litio, sodio y potasio, que están en los máximos de la curva son átomos relativamente grandes. Como la carga nuclear incrementa al pasar del litio al boro, los electrones en los átomos son atraídos hacia el núcleo más fuertemente y el tamaño de los átomos decrece. Una disminución similar en tamaño ocurre al pasar del sodio al aluminio, como se refleja en la disminución del volumen atómico. Podemos esperar una disminución continuada en el tamaño de los átomos a medida que la carga nuclear incrementa, en cada fila, del carbón al neón y del silicio al argón, y este es en verdad el caso. Los volúmenes atómicos, no obstante crecen en estas dos regiones, como se ve en la figura. Esto resulta de un cambio en el em-

paquetamiento de los átomos, que da un incremento en el volúmen de una gran masa de átomos, como se mide por los volúmenes atómicos, aunque cada átomo individual se está haciendo más pequeño. Estos efectos de empaquetamiento son también característicos de las respectivas familias, no obstante, de modo que la periodicidad en el cambio del volúmen atómico se observa todavía.

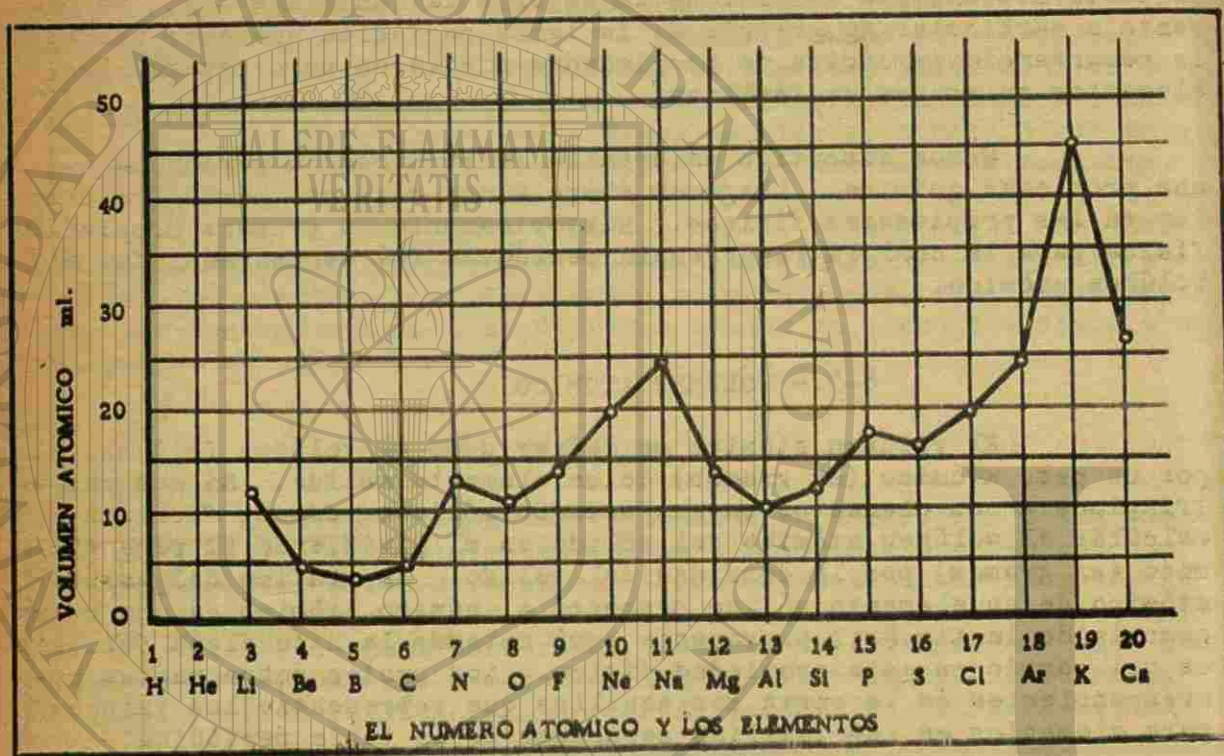


Figura 8-3

VOLUMENES ATOMICOS (ml) DE LOS ELEMENTOS 3 AL 20

8-7.- POTENCIAL DE IONIZACION DE LOS ELEMENTOS DEL 1 AL 20

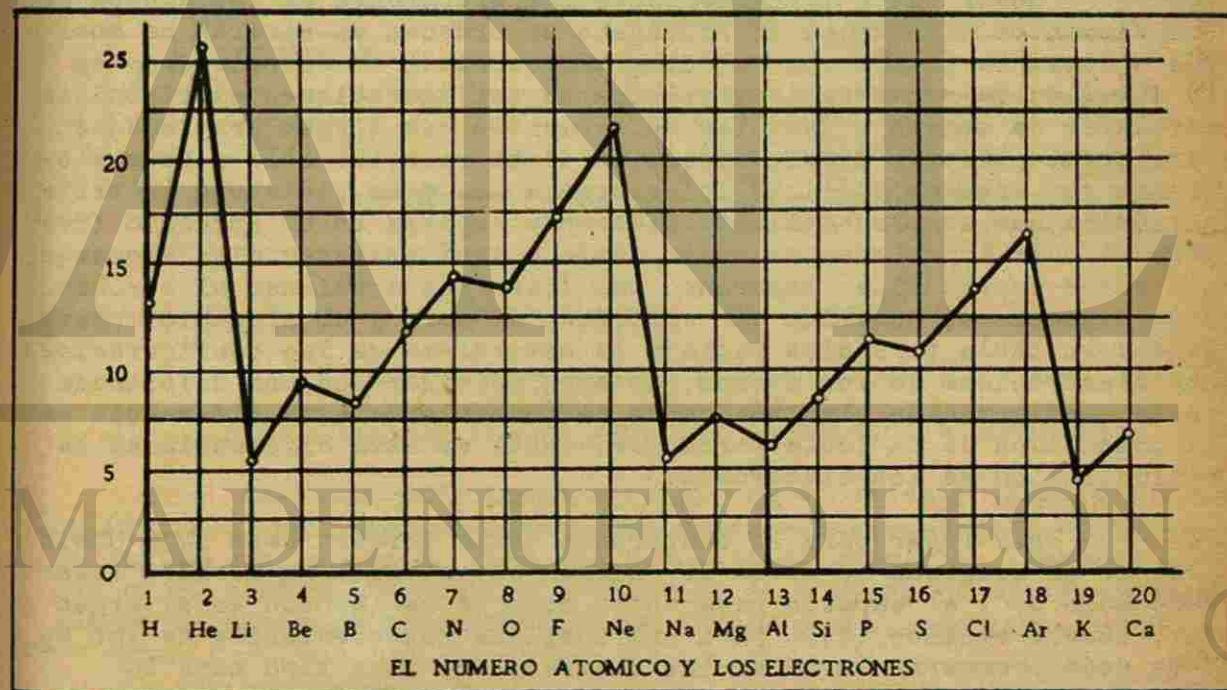
Como un último ejemplo de la periodicidad de las características entre los primeros 20 elementos consideraremos el potencial de ionización. La cantidad de energía necesaria para efectuar una remoción del electrón más desligado de un átomo gaseoso aislado en su estado de más baja energía se llama el primer "potencial de ionización". Un vistazo a los datos en la tabla 8-1 indicará que a medida que la carga nuclear incrementa entre los átomos con un arreglo electrónico exterior similar, los potenciales de ionización incrementarán a causa de la mayor atracción de los núcleos hacia los electrones. Esto se demuestra gráficamente en la fig. 8-4.

Esta fuerza atractiva ejercida por el núcleo de los electrones mantenidos más débilmente está particularmente equilibrada por

Tabla 8-1

PRIMER POTENCIAL DE IONIZACION DE LOS ELEMENTOS 1 a 20

No. At.	Símbolo	P. I. (e.v.)	No. At.	Símbolo	P. I. (e.v.)
1	H	13.6	11	Na	5.1
2	He	24.6	12	Mg	7.6
3	Li	5.4	13	Al	6.0
4	Be	9.3	14	Si	8.1
5	B	8.3	15	P	11.0
6	C	11.3	16	S	10.4
7	N	14.5	17	Cl	13.0
8	O	13.6	18	Ar	15.8
9	F	27.4	19	K	4.3
10	Ne	21.6	20	Ca	6.1



POTENCIAL DE IONIZACION CONTRA NUMERO ATOMICO

las fuerzas repulsivas ejercidas por los electrones más interiores. El electrón a remover está protegido del núcleo por estas capas, y resulta una disminución en el potencial de ionización.

Los gases inertes ocupan una posición máxima en la tabla de los potenciales de ionización, la caída brusca a un valor mínimo para un elemento en el grupo I después de cada gas inerte, está asociado con la adición de un solo electrón s al nivel de energía más alto, este electrón s está mejor que los electrones s en niveles de energía más bajos. El aumento de los elementos del grupo I hasta el grupo VII en cada período es debido principalmente a los efectos de carga nuclear aumentada.

Hay muchos ejemplos adicionales del cambio periódico de las propiedades con un número atómico, aumentado. Algunas de estas propiedades serán discutidas después que consideremos los elementos con números atómicos mayores de 20. No debe suponerse no obstante que todas las propiedades muestran una variación periódica, una que ciertamente no lo hace es el peso atómico. El peso atómico aumenta con el número atómico creciente, (con tres excepciones) como se ve en la tabla periódica en el respaldo del libro, y no muestra una vuelta repetida a valores similares de una función periódica.

8-8.- LOS ELEMENTOS DEL CUARTO PERIODO DE LA TABLA PERIODICA

Hemos visto (secc. 4-8) como los electrones en los átomos de los elementos siguientes de hidrógeno se ordenan en niveles de energía o capas de acuerdo con el diagrama de nivel de energía dado en la fig. 4-7). La recurrencia periódica de configuraciones electrónicas similares da origen a familias de elementos que tienen propiedades similares. Nuestra previa discusión se ha referido sólo a esos elementos con números atómicos inferiores a 21, y un vistazo a la tabla periódica que un procedimiento diferente empieza en el Escandio (Sc) para colocar los elementos en la tabla. Aquí aparecen diez elementos en la cuarta fila, separando las filas que contienen al berilio y al magnesio de aquellas que contienen el boro y el aluminio. Puesto que la tabla periódica refleja la naturaleza de las configuraciones electrónicas de los átomos, podemos adivinar que una diferencia en la configuración electrónica es responsable de esta diferencia en la ordenación de la tabla periódica. ¿Cuál es esta diferencia en la configuración de los electrones?

Hay lugar para 18 electrones en la tercera capa (VIII-12) sin embargo el diagrama de nivel de energía en la fig. 4-15, muestra lugar para sólo 8, y el espacio para estos ocho se ha llenado en el argón (Ar, número atómico 18). Para una completa representación de los hechos debe proveerse lugar en los diagramas de este tipo para 10 electrones adicionales en el nivel de energía de número cuántico 3. Para el hecho de que estos electrones pueden parearse en órbitas, necesitamos cinco órbitas para estos 10 electrones; estas son las órbitas d de la tercera capa, a las que ya se ha hecho mención (Cap. VIa). Estudios de los espectros de los elementos demuestran que las energías de estas órbitas 3d se encuentran entre los niveles 4s y 4p en los primeros 20 elementos, de modo que el diecinueve y vigésimo electrón agregados a la nube electrónica alrededor del núcleo de calcio

aparece en el nivel 4s como ya se ha escrito y no alteran el nivel 3d, que tiene una energía superior (fig. 8-5a).

Las órbitas 3d del calcio se encuentran así, vacías. Los electrones menos fuertemente unidos son los dos electrones 4s, y estos se pierden al formar el ión calcio, Ca^{++} .

Para pasar del calcio (número atómico 20) al escandio (número atómico 21) debemos agregar un electrón más para neutralizar el aumento de una unidad en la carga del núcleo. Este electrón entrará al nivel de energía más bajo disponible para ello, que es ahora el nivel 3d, para dar un átomo con la configuración mostrada en la fig. 8-5b. Nótese que esta configuración es diferente a la de cualquiera de los primeros 20 elementos, en que los electrones están presentes en un nivel de número cuántico principal (aquí, 4a) y en un nivel de número cuántico más bajo (aquí, 3d) pero el nivel de número cuántico más bajo no está completamente lleno.

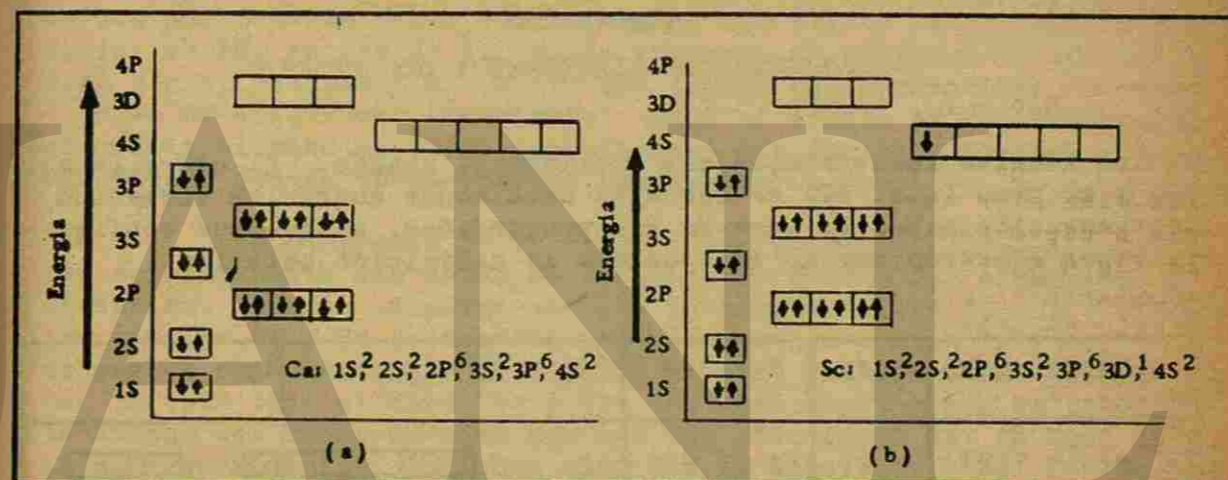


Figura 8-5

CONFIGURACION ELECTRONICA DEL a) CALCIO, b) ESCANDIO

Una situación similar existe en el titanio (número atómico 22) en el cual los 22 electrones están arreglados como se ve en la fig. 8-6 con dos en el nivel 4s y dos en el nivel 3d. Mayores avances en el aumento del número atómico da la configuración electrónica que se ve en forma condensada en la figura 8-7.

Los elementos del 21 al 28, cuyos átomos tienen electrones en un nivel de número cuántico mayor sobre un nivel de número cuántico menor, parcialmente lleno, se llaman elementos de transición. Estos elementos muestran un grupo característico de propiedades. Los elementos metálicos caracterizados (1) por su tendencia a formar una serie de compuestos, en los cuales sus átomos pierden dos electrones para formar iones con carga + 2, y otra serie en la cual pierden 3 electrones para formar iones con carga + 3 y aún otra serie más en

que ellos pierden o comparten otros números de electrones (2) por su tendencia a formar compuestos coloreados, y (3) por su tendencia a formar compuestos coordinados. Están entre estos elementos algunos

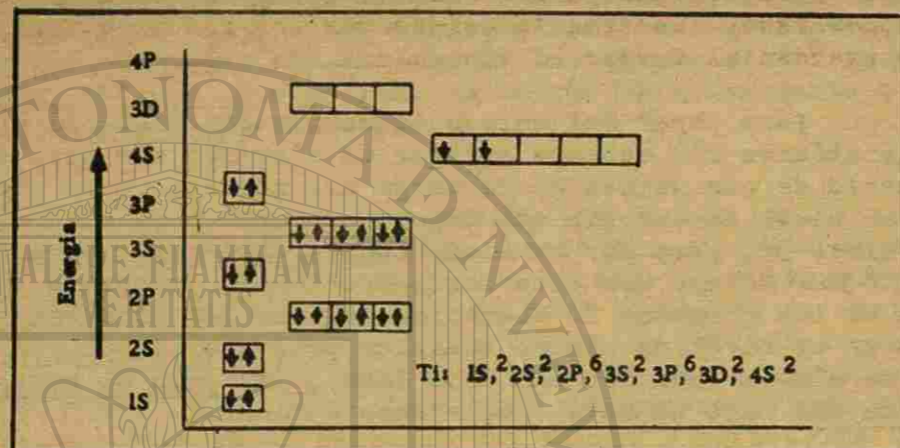


Figura 8-6

CONFIGURACION ELECTRONICA DEL TITANIO

de los metales industriales más ampliamente usados. El cobre (n.a. 29) y el Zinc (n.a. 30) se incluyen usualmente entre los elementos de transición sobre la base de sus propiedades, aunque sus configuraciones electrónicas no se ajustan a la definición anterior.

ELEMENT. AT. NO	1S	2S	2P	3S	3P	3D	4S	4P
Sc 21	2	2	6	2	6	↓	↓	
Ti 22	2	2	6	2	6	↓ ↓	↓	
V 23	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓	↓	
Cr 24	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓ ↓	↓	
Mn 25	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓	
Fe 26	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓	
Co 27	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓	
Ni 28	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓	
Cu 29	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓	
Zn 30	2	2	6	2	6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ ↓	

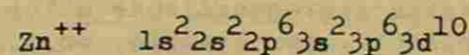
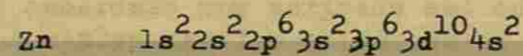
Figura 8-7

CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS ELEMENTOS 21-30

La fig. 8-7, muestra que el zinc, el último elemento de la

lista tiene 10 electrones en la órbita 3d, completando la cuota de 18 con el número cuántico principal 3. La órbita 4s también está llena de modo que el electrón agregado en el galio (n.a. 31) debe ir al nivel de energía alto, 4p. Hay lugar para sus electrones en las tres órbitas 4p que se llenen al pasar del galio al kriptón como se ve en la figura 8-8. Comparando la fig. 8-8 con la fig. 4-15, se ve que los elementos 31-36 tienen una configuración electrónica en los niveles de número cuántico más altos exactamente similar a aquellos de los elementos 5-10 y 13-18. Hay dos electrones en una órbita s, y un número creciente en las órbitas p, hasta un total de seis. Las propiedades de los elementos del galio al kriptón, serán similares a aquellas de los elementos del boro al neón y del aluminio al Argón, de la primera parte de la tabla periódica y agregamos galio a la familia del boro-aluminio, germanio a la familia del carbón-silicio, arsénico a la familia del nitrógeno-fósforo, etc., Puede notarse, no obstante, que los electrones de más afuera de los elementos galio-kriptón yacen sobre una capa de 18 electrones antes que sobre una capa de 8 como para los elementos más livianos. Podemos esperar que esta nube mayor de electrones interiores pueda modificar las propiedades de las series más pesadas hasta cierto grado. El efecto de una gran nube interior de 18, en vez de 8, es más aparente al comparar el cobre y el zinc con el potasio y el calcio que tienen configuraciones correspondientes de electrones exteriores. Aquí el efecto es tan marcado que el cobre y el zinc no están incluidos en las familias Li-Na-K y Be-Mg Ca, puesto que no comparten las semejanzas de familia.

Los diagramas de niveles de energía en la fig. 8-8, reproducen correctamente los datos de los niveles de los dos elementos en discusión. Aunque la carga nuclear incrementa sobre 20, no obstante los niveles 4s y 3d se acercan y finalmente se cruzan (fig. 8-9) de modo que en el momento que se alcanza el zinc (número atóm. 30), el nivel 3d está bajo el nivel 4d y los dos electrones menos estrechamente atados del átomo de zinc son los dos electrones 4s. De aquí que la configuración del átomo de zinc sea la siguiente y del ión de zinc sean las siguientes:



ELEMENTO No. AT.	1S	2S	2P	3S	3P	3D	4S	4P
Ga 31	2	2	6	2	6	10	2	↓
Ge 32	2	2	6	2	6	10	2	↓ ↓
As 33	2	2	6	2	6	10	2	↓ ↓ ↓
Se 34	2	2	6	2	6	10	2	↓ ↓ ↓ ↓
Br 35	2	2	6	2	6	10	2	↓ ↓ ↓ ↓ ↓
Kr 36	2	2	6	2	6	10	2	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓

Figura 8-8

CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS ELEMENTOS 31-36

Entre el calcio y el zinc, los niveles 4s y 3d están tan cercanos que los electrones de los dos niveles 4s y 3d se usan para enlazar. Los elementos entre el calcio y el zinc, los elementos de transición, se caracterizan por exhibir una electrovalencia variable en sus reacciones, por ejemplo.

Cu^+ , Cu^{++} , Ti^{+++} , Ti^{++++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , etc.

8-9.-ELEMENTOS DEL QUINTO PERIODO DE LA TABLA PERIODICA

Los elementos con número atómico mayores de 36, pueden establecerse agregando electrones en los niveles más bajos de energía alcanzables para ellos de la misma manera como se ha ilustrado para aquellos de número atómico bajo 36. Estudios de los espectros demuestran que los niveles de energía varían con el número atómico como se ve en la Fig.8-9. Para los elementos 37 y 38 los niveles 4d son mayores que los 5s, de modo que los electrones entran primero al nivel 5s en el rubidio (Nº. 37) formando dos números adicionales de la familia alcalinos y alcalinos terrosos, con uno y dos electrones en un nivel s sobre una capa de 8. En el ytrio (Nº. 39) la situación es similar a la del escandio de la fila superior y la capa 4d empieza a llenarse. Así el ytrio es el primero de una nueva serie de elementos de transición que se extienden a través del paladio. Si se agrega a esta serie plata y el cadmio, entonces empieza con el indio (Nº. 49) un grupo de los que podríamos llamar "elementos de post-transición", y se completa con el xenon (Nº. 54).

Las energías casi iguales de los niveles 4d y 5s, son tales que entre el ytrio y el paladio algunas veces unos y otros dos electrones aparecen en el nivel 5s, como se ve en la fig.8-2. Las ordenaciones de electrones en estas tablas son aquellas características de los átomos libres de los elementos. En consecuencia, el número exacto en los niveles 4d y 5s no es particularmente interesante para dos químicos, puesto que las energías son cambiadas por la proximidad de otros átomos en la formación de enlaces químicos y los electrones toman diferente distribución correspondiente a los niveles modificados. El átomo libre de paladio, por ejemplo, no tiene electrón no apareado con el cual formar enlaces, como se ve en la tabla. La presencia de otros átomos de paladio, como en un trozo de paladio metálico, modifica en tal forma los niveles de energía que algunos de los electrones de los átomos aparecen en el nivel 5s. La posibilidad de semejante "promoción" de electrones a niveles energéticos mayores en presencia de otros átomos, ya sean de la misma clase o de una diferente, es uno de los rasgos que dan a los elementos de transición las propiedades características mencionadas anteriormente.

8-10.- ELEMENTOS DE LOS PERIODOS SEXTO Y SEPTIMO DE LA TABLA PERIODICA.

Los elementos 55 y 56 pertenecen a los grupos I y II,

con uno y dos electrones, respectivamente, en la órbita 6s. Nuevamente algo diferente ocurre en el elemento 57. Se podría esperar que esto ocurriera donde los niveles 5d empiezan a llenarse empezando una

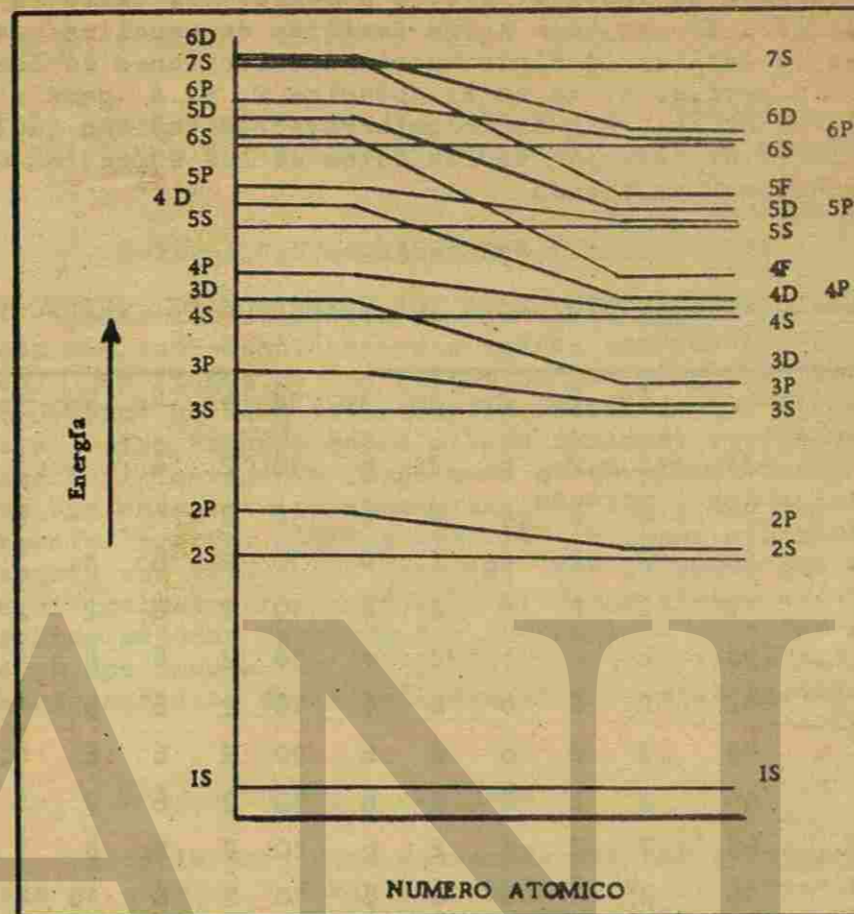


Figura 8-9

CRUZAMIENTO DE LOS DIVERSOS NIVELES DE ENERGIA EN FUNCION DE LOS NUMEROS ATOMICOS

tercera serie de elementos de transición. Ciertamente un electrón entra en el nivel 5d del lantano (Nº. 57) pero un segundo electrón no penetra a este nivel en el elemento 58. En cambio los niveles son ahora tales que el electrón siguiente entra en una de las órbitas del nivel 4f, el cual, hasta este cambio nuclear, ha permanecido vacío, aún que tiene siete orbitales con espacio para 14 electrones ($2 \times 4^2 - 32$), y hemos usado 18 lugares en llenar los niveles 4s, 4p, y 4d, de modo que se han dejado 32-18-14 lugares). Se sigue llenando el nivel 4f en los elementos 58-71, produciendo la llamada "serie lantánida". A continuación del primer miembro, el lantano. Todos estos elementos tienen la misma configuración de los electrones exteriores y en consecuencia tendrán similares propiedades. En consecuencia es tan colocados en un lugar especial en la base de la tabla periódica. Una vez que los niveles 4f se han llenado, los lugares restantes en el nivel 5d empiezan a llenarse en el hafnio (Nº.72). En el oro (Nº.79) el nivel 5d se ha adquirido su cuota completa de 10 electro-

nes, y los elementos restantes del sexto período se forman al llenarse las órbitas 6s y 6p. Así los elementos 72-80 tienen propiedades similares a las de los elementos de transición de las correspondientes filas en los períodos IV y V, y aquellos del talio (N°.81) hasta el radón (N°. 86) se unen a las familias de aquellos que están sobre ellos en la tabla. La distribución de electrones en los elementos del sexto período se ve en el Apéndice E, p. A para el número atómico del 55 al 86. Signos de interrogación indican que hay inseguridad en la interpretación de los datos de los espectros de donde estas asignaciones provienen.

Tabla 8-2

CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS ELEMENTOS DEL QUINTO PERIODO

Elemento	No.At.	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	Sp
Rubidio	37	2	2	6	2	6	10	2	6	-	1	-
Estroncio	38	2	2	6	2	6	10	2	6	-	2	-
Ytrio	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	-
Zirconio	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	-
Niobio	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	-
Molibdeno	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	-
Tecnecio	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1..?	-
Rutenio	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	-
Rodio	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	-
Paladio	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	-
Plata	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	-
Cadmio	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	-
Indio	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
Estaño	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
Antimonio	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
Teluro	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
Yodo	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
Xenón	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

En el séptimo período una situación similar a la de la serie lantánida se produce en el Actinio (N°.89) que contiene un electrón 6d (o posiblemente un electrón 5f) y es seguido en el número 90 por el thorio, que contiene dos electrones 6d. Al ir llenando la órbita 5f, empezando con el protoactinio (N°.91) Se llega a la serie actínica, que termina en el No. 103. Se espera que el elemento número 104 tendrá una configuración similar a la del hafnio,

(No. 72) como se ve a continuación:

At.No. 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f 5g 6s 6p 6d 6f 7s
 104 2 2 6 2 6 10 2 6 10 14 2 6 10 14 - 2 6 2 - 2

Es posible, no obstante, que el electrón No. 104 pueda entrar en el nivel 5g, que tiene nueve órbitas con lugar para 18 electrones ($2 \times 5^2 = 50$; $50 - 32 = 18$).

8-11.-¿CUANTOS ELEMENTOS PUEDEN HABER?

Todos los elementos No. atómicos superior a 83 son radioactivos y sus núcleos espontáneamente sufren cambios hacia otros núcleos estables. Qué átomos de los elementos 104 y subsiguientes sean descubiertos depende no sólo de la configuración de los electrones fuera del núcleo, sino también sobre si sus núcleos, preparados, existan por un tiempo suficientemente largo para observarlos. Puede predecirse que será posible observar los elementos 104, 105 y 106 sin dificultad, y que elementos con No. atómico como 147 (y pesos atómicos del orden de 500) tendrán una existencia efímera. Por supuesto que será un asunto de gran dificultad preparar átomos de estos elementos, puesto que deben buscarse métodos para agregar neutrones y protones a núcleos pesados que ya son inestables sin procesos radioactivos de los que resultan transformaciones de los núcleos de elementos livianos.

8-12.- GRUPOS Y PERIODOS

La tabla periódica es una de las más grandes ayuda memoria que tiene el químico. Tomando ventaja de la recurrencia periódica de propiedades similares, el arreglo de los símbolos para los elementos en la tabla es tal que agrupa los elementos en familias de características similares. Ya hemos visto que elementos como Li, Na, y K en el grupo I forman una familia de elementos que tienen propiedades similares. En particular, los tres tienen una electrovalencia de +1. Estas mismas propiedades encuentran en los elementos más pesados del grupo I, rubidio, cesio y francio, que forman con los tres más livianos una familia de elementos cuya similitud es tan marcada que se les ha dado el mismo nombre, los metales alcalinos. El químico asocia con los metales alcalinos un grupo particular de propiedades, la electrovalencia de +1 es una de estas propiedades, que los pone en un grupo aparte de los otros elementos. Así, no es necesario recordar las propiedades de cada uno de estos elementos separadamente; es posible estudiarlos en grupos de propiedades similares.

La similitud en las propiedades de los elementos es tan grande, y nuestra confianza en la tabla periódica es tal que es posible predecir las propiedades de los elementos que no se han estudiado, si sabemos su posición en la tabla periódica y las propiedades del grupo en el que se encuentra. Por ejemplo, el elemento francio permaneció largo tiempo sin descubrir. Se sabía, no obstante, que si un elemento de

No. atómico 87 se descubría, tendría las propiedades características de una configuración electrónica que lo asignaría a la familia de los álcalis. Usando esta información los químicos sabían que buscar, sabían como llevar a cabo la experiencia que evidenciaría su presencia y el elemento 87 se descubrió finalmente en 1939 como un intermedio-menor inestable en las transformaciones radioactivas.

Así como características de familia son mostradas por los elementos del grupo I, también son mostradas por elementos de los otros grupos. Los elementos restantes en el grupo VII tienen propiedades similares a las del fluor y cloro son llamadas la familia de los halógenos. El berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio, constituyen la familia de los alcalinos térreos, hablamos así también de la familia del nitrógeno del azufre, etc., para indicar los elementos de los grupos V, VI, etc. Las características de familia no son tan marcadas en las filas verticales de los elementos de transición, pero las semejanzas son lo suficiente para servir como útiles ayuda memoria y bases para predicciones.

El término "período" ya se ha usado para designar las filas horizontales en la tabla periódica nuestra habilidad de predicción es mejor si sabemos en qué período está el elemento, así como también en qué familia, puesto que las propiedades dependen en parte del número de capas electrónicas bajo el electrón de más afuera, y este número es característico del período. Los elementos en el primer período no tienen capas entre los electrones exteriores y el núcleo, elementos del segundo período tienen una capa 1s entre sus electrones exteriores y el núcleo, y los elementos del tercer período tienen dos capas, el cuarto período tiene tres: etc.

Examinaremos brevemente unas pocas de las características de la tabla periódica que la hace tan útil ayuda memoria y en la predicción de propiedades.

8-13.- METALES Y NO METALES

Un examen a la tabla periódica demuestra que los elementos no metálicos están agrupados en la esquina superior a la derecha y que los metales ocupan la mayor porción de la tabla, hacia la izquierda más abajo. En general estas dos clases de elementos difieren en que los metales tienen un brillo metálico, son buenos conductores del calor y la electricidad, y pueden dárseles variadas formas. Los no metales, por otro lado, son opacos no conductores y quebradizos, de modo que se rompen si se golpean con un martillo.

Químicamente los metales tienden a entregar electrones para formar iones positivos, mientras, que los no metálicos se vuelven negativos. Puede verse en la tabla periódica, que la mayoría de los elementos son de carácter metálico y que sólo hay unos pocos no metálicos. El número de compuestos iónicos posibles en la naturaleza está limitado por el hecho de que el número de no metales es tan pequeño. Esta

preferencia de la naturaleza por metales antes que no metales da origen a algunas interesantes preguntas.

8-14.- POTENCIAL DE IONIZACION

La facilidad con que un átomo entrega un electrón para formar un ión positivo, puede considerarse como una medida del carácter metálico de un elemento, ya hemos visto que el primer potencial de ionización es una posición periódica del número atómico de los primeros 20 elementos. (fig.8-4) y el gráfico ampliado (fig.8-10) muestra el carácter periódico de esta función para la tabla periódica entera. El gráfico muestra que el potencial de ionización aumenta a través de cada período, correspondiendo a una disminución en el carácter metálico o aumento en el carácter no-metálico. Esto es lo que hubiéramos esperado, puesto que la carga del núcleo va aumentando a lo largo de un período y se esperaría que los electrones se encontrasen unidos más firmemente a medida que es mayor la carga sobre el núcleo. El carácter periódico surge del hecho que pasando del argón, por ejemplo al potasio, hay un repentino salto en la energía de los electrones exteriores a medida que una nueva capa empieza a llenarse (fig.4-7). De aquí que menos energía adicional debe agregarse para sacar un electrón de su alto nivel en el potasio que la que debe usarse para sacar un electrón de su bajo nivel en el argón. Este efecto se observa en la fig.8-10 para cada cambio, de un elemento del grupo 0 a uno del grupo I.

El descenso del potencial de ionización que se observa al pasar del grupo 0 al grupo I, se observa también cuando al eliminar sólo un electrón de un átomo queda una serie completa de orbitales llenos.

El gráfico también muestra que el potencial de ionización decrece al ir bajando por un grupo particular de la tabla periódica. Esto se ve, por ejemplo en los valores de los primeros potenciales de ionización para los metales alcalinos y los alcalinos térreos. (tabla 8-3).

El incremento a través de un período se debe al incremento de la carga nuclear recién discutida. El decremento al bajar por una columna es contrario a lo que podría esperarse, puesto que la carga nuclear también aumenta al bajar la columna. El electrón s en cada elemento siguiente del Litio, no obstante es sacado desde más lejos del núcleo que el electrón 2s en el litio. Este efecto de la distancia mayor desde la cual es atraído el electrón por el núcleo no está completamente compensado por el incremento en la atracción debido al aumento de la carga nuclear.

La tabla 8-3 demuestra que hay un cambio en una propiedad, en este caso, el potencial de ionización al bajar por una columna en la tabla periódica. Este es un cambio ordenado. El potencial de ionización decrece constantemente a medida que se pasa de un elemento al siguiente y no baja y sube desde un valor alto a uno bajo de un modo desordenado. Este cambio desordenado en el potencial de ionización re--

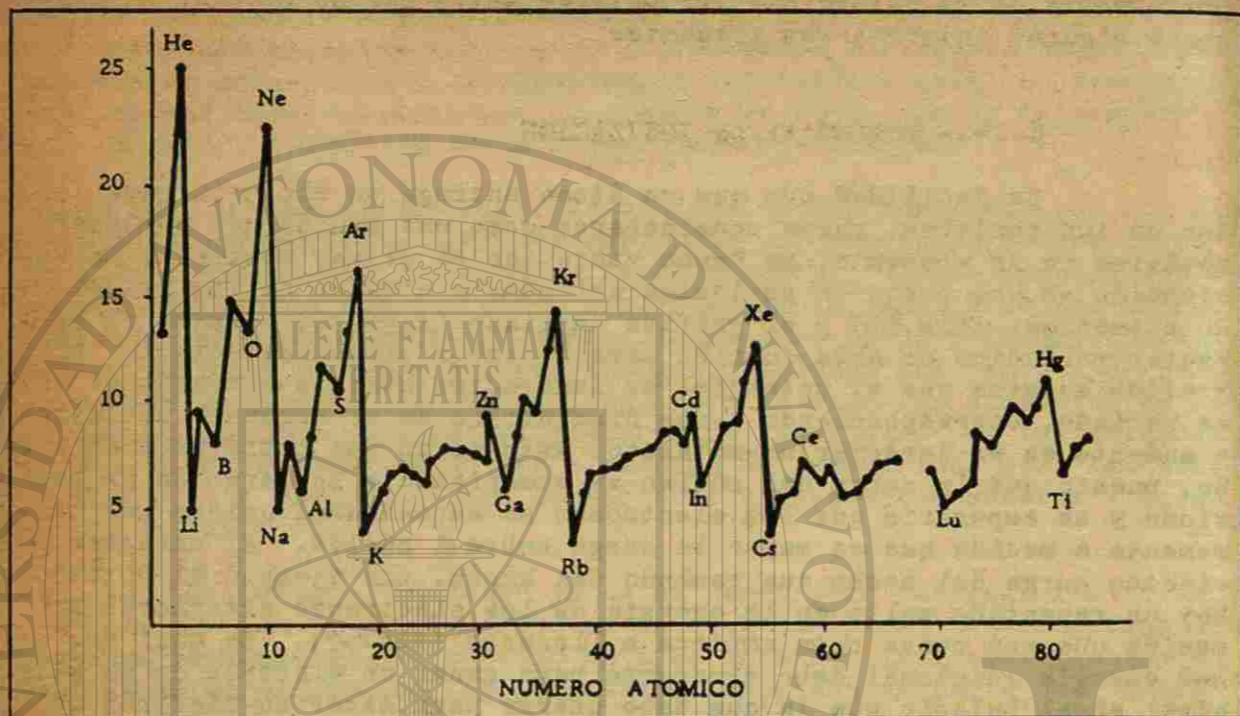


Figura 8-10

PERIODICIDAD DEL PRIMER POTENCIAL DE IONIZACION

Tabla 8-3

PRIMER POTENCIAL DE IONIZACION DE LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINOTERREOS.

Elemento	P. I. (ev)	Elemento	P. I. (ev)
Li	5.4	Be	9.3
Na	5.1	Mg	7.6
K	4.3	Ca	6.1
Rb	4.2	Sr	5.7
Cs	3.9	Ba	5.2
Fr	-	Ra	5.3

fleja un incremento ordenado en el carácter metálico de los elementos al ir bajando por las familias. Ya hemos visto que el berilio tiende a formar enlaces covalentes característicos de muchos compuestos y no metálicos, el bario, un metal mejor, forma sólo iones Ba en sus compuestos. El magnesio, calcio y estroncio se ordenan entre los dos extremos.

Semejante cambio en las propiedades al ir bajando por un grupo en la tabla periódica se encuentra en todos los grupos. El conocimiento de que el cambio es ordenado es de gran importancia al predecir las propiedades de los elementos con los que estamos familiarizados. Supongamos por ejemplo, que no sabemos el potencial de ionización del rubidio pero que conocemos los valores del potasio y del cesio. Podemos estar seguros que el valor del rubidio estará entre el del potasio y cesio, puesto que el cambio debe ser ordenado, y estimaríamos un valor de tal vez 4, 1 e.v. Como se ve en la tabla éste no estaría muy errado.

Otra aplicación del conocimiento de un cambio gradual en las propiedades en una familia radica en la interpretación de una conducta excepcional. Si un cambio no es ordenado debe haber alguna razón por qué no lo es; si podemos encontrar una explicación de por qué no lo es, hemos aprendido algunos hechos adicionales acerca de la forma cómo se comporta la naturaleza. Qué es lo que sucede con el elemento, radio, por ejemplo, que tiene un potencial de ionización mayor que el del bario, en vez de un valor más bajo, cómo se predeciría si el cambio fuese ordenado?

8-15.- SIGNIFICADO DEL TAMAÑO DE UN ATOMO

El efecto de pantalla de las capas electrónicas interiores del átomo al hacer decrecer los potenciales de ionización de los elementos, se agrega al otro efecto de las capas interiores, cual es que el tamaño del átomo aumenta a medida que aumenta el número de capas interiores. En consecuencia, los electrones son "empujados" más y más afuera, haciéndose la atracción del núcleo más y más pequeña. ¿Cómo varía el tamaño de los átomos con su posición en la tabla periódica?

Parece fácil una respuesta cuantitativa a esta pregunta. Podríamos suponer que el tamaño depende de la carga nuclear, puesto que una alta carga nuclear tenderá a acercar los electrones al núcleo. En consecuencia, los átomos de números atómicos mayores serán más pequeños que los átomos de número atómico más bajo.

No obstante, la respuesta no parece tan sencilla cuando recordamos que la atracción del núcleo está modificada por el efecto de pantalla de las capas interiores de electrones y su tendencia a mantener alejados los electrones exteriores del núcleo. Si estos efectos son lo suficientemente importantes, incluso podrían hacer incorrecta nuestra respuesta anterior, de modo que los átomos de carga nuclear más alta serían en realidad más grandes que los átomos de cargas nuclea

res menores. En una ciencia experimental, no resolvemos tales preguntas con argumentos sino con el laboratorio. La solución parece ser medir el átomo, medir su radio o diámetro y averiguar cual de estos efectos opuestos es más importante. Hemos dicho, no obstante, que los átomos son núcleos rodeado de nubes difusas de electrones. ¿Cómo averiguamos donde termina la nube?

Si consideramos la pregunta, veremos que en realidad no estamos tan interesados en averiguar dónde termina la nube de electrones de un átomo aislado, como en averiguar cuánto puede acercarse otro átomo con su nube de electrones y si tal acercamiento puede o no conducir al enlace. Como químicos queremos saber cuán cerca pueden llegar los átomos sin combinarse para formar un compuesto, y cuán cerca se encuentran cuando forman compuestos. Esta distancia entre átomos es una cantidad que podemos medir, porque es efectivamente la distancia entre los centros de las nubes electrónicas, esto es la distancia entre núcleos. Si nos imaginamos átomos esféricos en contacto a lo largo de la línea que une los dos núcleos, luego podemos asignar una porción de esta distancia a un núcleo y la restante al otro. Estas dos distancias serán pues los radios de los dos átomos, que se suponen son esferas. (fig. 8-11) Se presentan aquí varias dificultades. En primer lugar

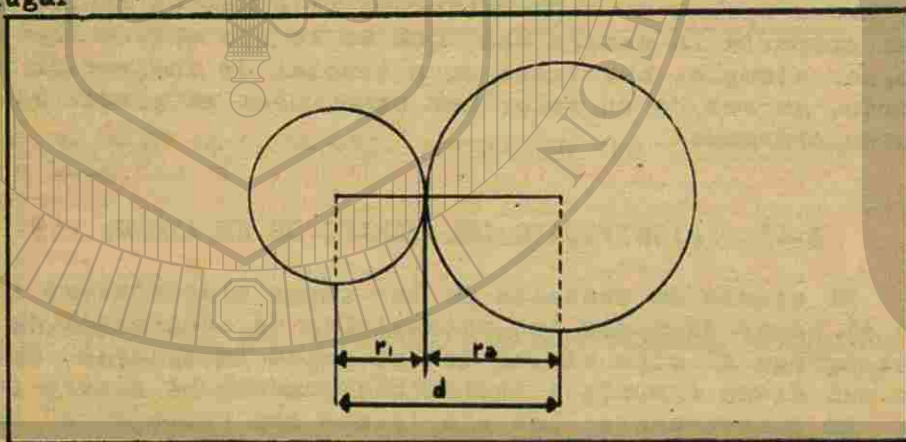


Figura 8-11

DIAGRAMA ILUSTRANDO DOS ATOMOS (ASUMIENDOLOS ESFERICOS) EN CONTACTO, LA DISTANCIA a ES MENSURABLE Y SE DIVIDE ENTRE LOS DOS ATOMOS PROPORCIONALMENTE A LOS RADIOS r_1 Y r_2 , ATOMICOS

la distancia a dependerá de que si los átomos están ligados en un compuesto o no.

Segundo, no hay certeza de que un átomo dado conserve el mismo radio cuando se halle ligado a una clase de átomo que cuando se halle unido a otro tipo de átomo, así que aún puede no ser correcto tratar de asignar un valor particular al radio del átomo combinado. Pueden haber tantos radios para el átomo como compuestos que contengan el átomo. Tercero, aún si el átomo guarda un valor definido para su ra-

dio en la mayoría de los compuestos, como dividiremos la distancia medida a entre los dos átomos.

8-16.- RADIOS DE VAN DER WAALS, COVALENTES Y IONICOS

Afortunadamente el químico tiene a mano una gran cantidad de valores de la distancia a entre varios átomos. Su examen demuestra que pueden establecerse tres grupos de radios de los que pueden obtenerse valores que estén de acuerdo con hechos observados. Un conjunto de radios puede usarse en calcular la distancia entre un átomo en una molécula y el átomo más cercano de otra molécula, cuando las dos moléculas están en contacto; estos son llamados los radio de van der Waals por el químico holandés que trabajó en este campo. Un segundo conjunto consiste en radios que se usan para calcular la distancia entre átomos unido por un enlace covalente, no polar; este se denomina radios de enlaces covalentes. Puesto que sólo enlaces entre átomos de la misma clase son estrictamente no polares, el cálculo de la verdadera distancia entre dos átomos diferentes enlazados por una ligadura polar covalente, requiere la aplicación de una corrección, esta corrección depende de cuan polar es el enlace. El tercer conjunto de radios son aquellos que se usan para calcular la distancia entre iones, se llaman radios iónicos. Estos también requieren modificaciones que dependen del número de iones de cargas opuestas en su vecindad. Sólo en el caso de dos átomos iguales podemos estar seguros que hemos dividido correctamente a entre r_1 y r_2 ; aquí asignamos $\frac{1}{2} a$ para cada átomo. La aplicación de principios coherentes a los datos permite la asignación de grupos de radios, los que al usarse de acuerdo a reglas prescritas que parecen razonables, dan valores de a que están de acuerdo con los hechos. En consecuencia argumentamos que estos valores son verdaderos y los empleamos con confianza.

Debe hacerse énfasis en que en la ciencia muchos valores de cantidades están basados en este principio de acordar con los hechos. A menudo ni siquiera la medida es suficiente para establecerlos con certeza. El examen de gran cantidad de datos nos permite, sin embargo, construir una armazón que esté de acuerdo con tantos hechos conocidos y con tantos resultados experimentales que se elimina toda duda razonable de que la estructura no sea aquella que existe en la naturaleza.

La fig. 8-12 muestra los valores de los tamaños de los átomos calculados a partir de los radios de enlaces covalentes, y los tamaños de los iones calculados a partir de los radios iónicos. En general, el radio de van der Waals es mayor que el radio de enlace covalente, aproximándose al radio iónico para los iones negativos.

Inmediatamente se evidencia en la fig. 8-12 que el tamaño de los átomos en una función periódica del número atómico. Hay una disminución progresiva en el tamaño del átomo en cada período del I al VII. Este es el resultado esperado del incremento de la carga nuclear sin cambios en el número de capas interiores de electrones. De la disminución en el tamaño, resulta un aumento en el potencial de ionización

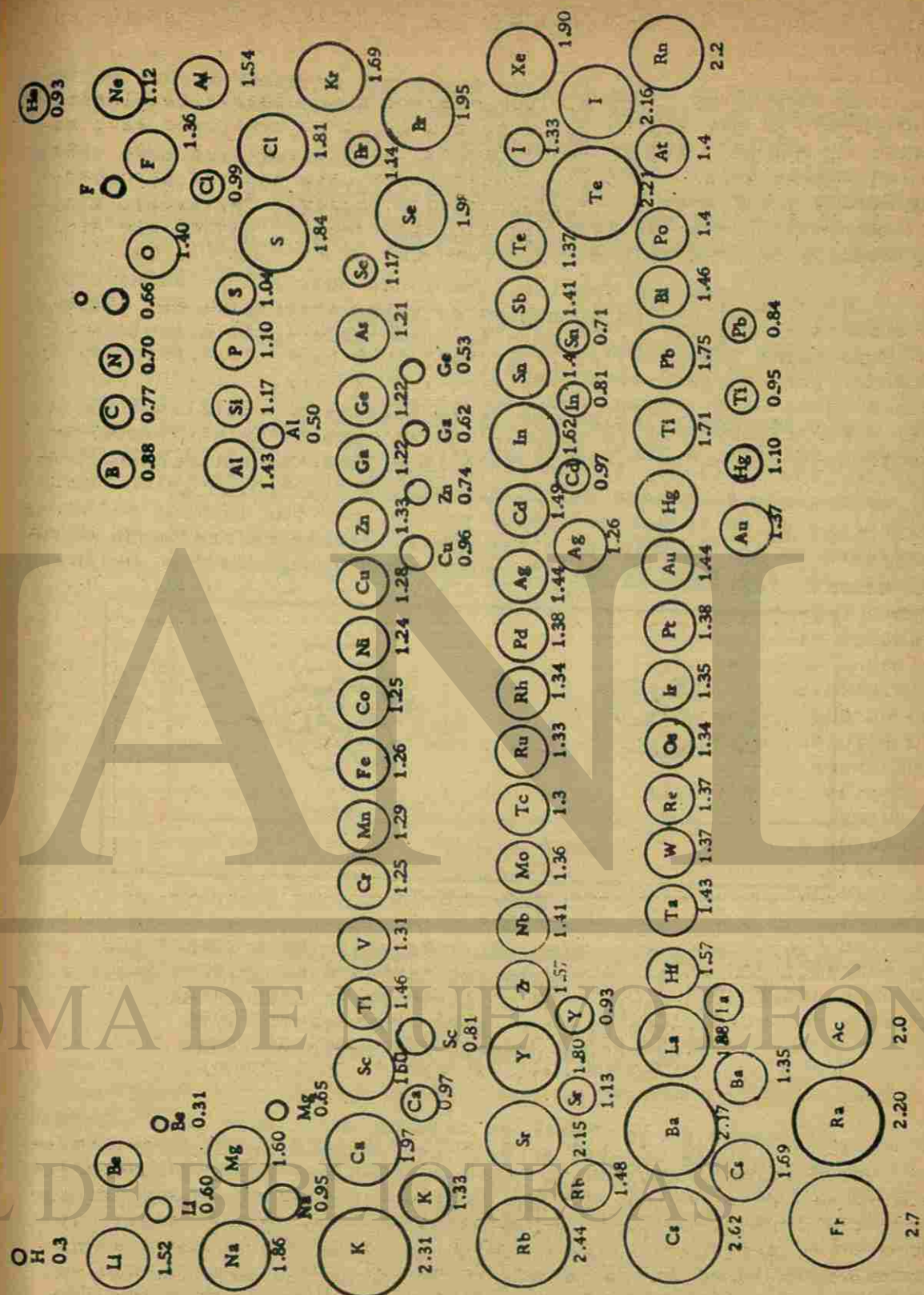
y una disminución en el carácter metálico, que ya ha sido observada. En los elementos de transición de cada período largo, el tamaño no cambia apreciablemente, estando el aumento en la carga nuclear aproximadamente equilibrado por los electrones agregados en los orbitales *d*. El efecto de la carga nuclear aumentada no obstante es suficiente para hacer que los átomos inmediatamente siguientes a los elementos de transición, con una capa interior de 18 electrones, sean mucho más pequeños que átomos en el mismo período que tienen uno o dos electrones sobre una capa de 8. (compare, por ejemplo, la Ag con el Rb, el Zn con el Ca, tanto para los átomos libres como para los iones positivos).

Dentro de una familia, los átomos aumentan el tamaño a medida que aumenta el número atómico, esto indica que el efecto expansivo de las capas interiores que intervienen es tal, como para sobrepasar el efecto de contracción de la carga nuclear aumentada. Esto también se refleja en la disminución, en las familias, del potencial de ionización; el electrón que debe salir está más lejos del núcleo en los átomos más pesados de la familia y se requiere menos energía para sacarlo.

Los lantánidos que no aparecen en la fig. 8-12, muestran una ligera disminución en el tamaño con número atómico creciente. Esto se debe al aumento de la carga nuclear sin la introducción de capas de electrones intermedias y hace que los elementos que los siguen sean más pequeños de los que podría esperarse en la base de los cambios en los primeros períodos. Así el Hf no es significativamente más grande que el zirconio, etc. Esto se refleja también en los potenciales de ionización que tienden a ser más altos para los elementos del sexto período siguientes a los lantánidos, que el potencial correspondiente a los miembros de las familias colocadas en el quinto período. Esto parece ser la razón porque el potencial de ionización del Radio (Tabla 8-3 no está de acuerdo con el cambio ordenado de los potenciales de ionización en la serie de los alcalinos térreos. Hay un aumento mucho mayor en la carga nuclear al pasar del bario al radio que al pasar del estroncio al bario, aunque en cada caso el número de capas electrónicas está aumentada sólo en 1. Este gran aumento en la carga nuclear tiende a mantener el átomo pequeño, y el electrón exterior no se saca tan fácilmente del Radio, como podría haberse esperado según la tendencia del potencial de ionización observados para los miembros más livianos de la familia de los alcalinos térreos.

8-17.- EFECTOS DE LOS TAMAÑOS IONICOS EN LAS PROPIEDADES

La comparación de los tamaños de los iones con los tamaños de sus átomos, como se ve en la fig. 8-12, demuestra que los iones negativos son más grandes que los átomos de los que provienen, y que los iones positivos son más pequeños. La carga nuclear al sujetar a los electrones adicionales agregados para formar iones negativos, relaja su retención sobre los otros electrones y toda la capa externa del átomo se expande. Inversamente en un ión positivo la carga nuclear no tiene tantos electrones que sostener como en el átomo y afirma su reten-



ción en los electrones restantes, con una consecuente disminución en el tamaño.

El efecto de carga nuclear aumentada se observa fácilmente en la disminución del tamaño de iones con el mismo número de electrones fuera del núcleo. Así el radio de los iones S, Cl, K, Ca, Sc todos los cuales tienen ocho electrones en la capa externa pero cargas nucleares que aumentan, disminuyen en el orden 1.84, 1.81, 1.33, 0.97, 0.81 Å a medida que la carga nuclear aumenta. Un cambio similar se observa en otros casos tales como Cu⁺, Zn⁺⁺, Ga⁺⁺⁺, Ge⁺⁺⁺⁺

Al bajar por una familia, los iones muestran un aumento en el tamaño con el aumento en el número de capas interiores del mismo modo que lo hacen los átomos. Esto es observable en el aumento en el orden F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ y Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺.

Los tamaños relativos de iones negativos y positivos es de importancia particular en el modo en que se empaquetan al formar compuestos iónicos sólidos. Así un ión grande puede acomodar más iones de un tamaño dado alrededor de sí, que un ión pequeño, y la estructura cristalina de un compuesto iónico para el cual los tamaños relativos son aquellos de la fig. 8-13a va a ser probablemente diferente de aquella en la cual los tamaños relativos son como los de la fig. 8-13b.

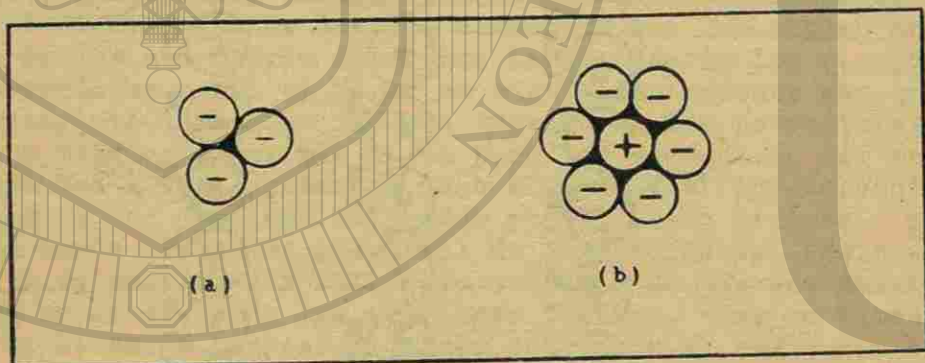


Figura 8-13

VARIACION EN EL TAMAÑO DEL EMPAQUETAMIENTO CUANDO LOS IONES SON a) DE TAMAÑO MUY DISTINTO b) DE TAMAÑO CASI IGUAL. EN EL RESTO DE LA ESTRUCTURA DEBEN EXISTIR CARGAS SUFICIENTES PARA HACER DEL CRISTAL UNA ENTIDAD NEUTRA.

El tamaño de los iones es también importante para determinar si verdaderamente existen en realidad compuestos iónicos de ciertos elementos. Hemos notado que los compuestos de berilio son principalmente covalentes. La figura 8-12 demuestra que el ión Be sería muy pequeño; en contacto con un ión negativo estarían tan cerca al núcleo de electrones exteriores del ión negativo estarían tan cerca al núcleo del berilio que serían arrastrados lejos de la fuerza atractiva del núcleo de cloro hacia el berilio. Esto representaría la formación de

un enlace covalente polar, puesto que el cloro no sería llamado ión porque su núcleo no ejercería completo control sobre los electrones exteriores.

8-18.- ELECTRONEGATIVIDAD

La electronegatividad es una medida de la tendencia de un átomo para atraer suficientes electrones hacia sí para formar un enlace. Así, determina la naturaleza del enlace formado entre dos átomos de diferente electronegatividad.

Para comprender como resulta esto, consideremos un par de átomos cada cual con un orbital que contenga sólo un electrón, situados a corta distancia, uno del otro. Saquemos cada uno de los electrones no pareados. Tenemos ahora dos iones A y B (fig. 8-14) con una carga de +1, cada uno con un orbital vacío que tiene lugar para un par de electrones. Ahora devolvamos los dos electrones a este arreglo. Pueden suceder cuatro cosas:

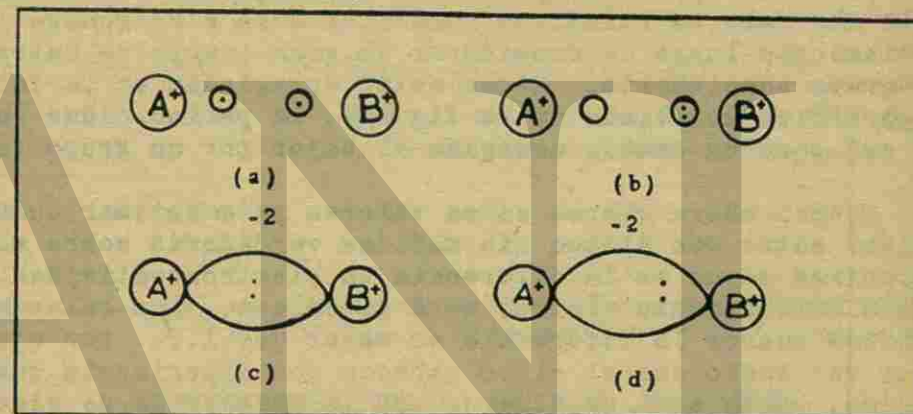


Figura 8-14

EL DIAGRAMA INDICA EL RESULTADO DE DEVOLVER DOS ELECTRONES A IONES POSITIVOS QUE CONTENGAN ORBITALES VACIOS a) NO HAY ENLACE b) ENLACE IÓNICO c) ENLACE COVALENTE d) ENLACE COVALENTE POLAR.

- (1) Cada electrón puede volver a su lugar original. Esto correspondería a la no formación de enlace, (fig. 8-14a) y no sería probable para dos átomos cada uno con un electrón no pareado, a la distancia supuesta.
- (2) Ambos electrones podrían entrar al orbital de B formando un ión negativo y dejando A como un ión positivo. Esto correspondería a la formación de un enlace iónico (fig. 8-14b) y ocurriría si la atracción de B para los electrones (su electronegatividad) fuese mayor que la electronegatividad de A.
- (3) Los dos átomos podrían compartir igualmente los dos electrones. Esto correspondería a la formación de un enlace covalente no polar, (fig. 8-14c) que se esperaría si los dos átomos tuvieran la misma electronegatividad.
- (4) Los dos átomos podrían com--

partir los dos electrones, pero B tendría mayor control sobre ellos que A. Esto representaría la formación de un enlace covalente polar, (fig. 8-14d) y ocurriría si la electronegatividad de B fuese mayor que la de A pero no lo suficientemente grande como para tomar los electrones completamente y formar un enlace iónico como en la fig. 8-14b)

Es evidente, a partir de nuestra discusión en otras secciones de este capítulo que átomos pequeños atraerán electrones con más fuerza que átomos más grandes y se esperará que tengan electronegatividades mayores. Similarmente, para átomos de más o menos el mismo tamaño, la electronegatividad será más grande para carga nuclear mayor. Además, será más fácil atraer suficientes electrones para formación de enlaces si sólo un electrón se necesita para formar una capa estable, que si se precisan dos o tres; de modo que se esperarán electronegatividades mayores, por ejemplo, para el grupo VII que para los elementos del grupo VI. El tamaño, carga y características de grupo son justamente las consideraciones que será necesario dar a las electronegatividades para tener una conducta periódica, aumentando hacia la derecha de la tabla periódica y decreciendo hacia la izquierda. Nuevamente ha sido posible dar valores relativos numéricos a la electronegatividad de muchos elementos luego de considerar un gran cuerpo de datos y confección un grupo consistente. Estos están arreglados en la forma de una tabla periódica abreviada en la fig. 8-15, la periodicidad se reconoce también así como un cambio ordenado al bajar por un grupo familiar.

Pueden ahora usarse estos valores para estimar cuán polar será un enlace entre dos átomos sin medidas verdaderas sobre el compuesto. Mientras mayor es la diferencia en electronegatividad, más polar (lo más cercanamente iónico) será el enlace. Los enlaces se consideran iónicos cuando la diferencia es mayor que 1.7. Por ejemplo en el compuesto del sodio con el cloro sabemos por experiencia que el enlace es iónico. Esto está de acuerdo con la diferencia de electronegatividad que es $3.0 - 0.9 = 2.1$ que es mayor que 1.7; similarmente para el cloruro de berilio la diferencia es sólo 1.5, ($3.0 - 1.5$), y reconocemos, de acuerdo con la experiencia que el cloruro de berilio es covalente.

Tal vez debiera hacerse énfasis en que las electronegatividades son números sencillos para anotar una gran cantidad de datos en un espacio pequeño. El enlace, en el cloruro de sodio no es iónico porque la diferencia en electronegatividad es mayor que 1.7 por experiencias se encuentra que el enlace es iónico. Este hecho se anota en la tabla de electronegatividad asignando valores consistentes a las electronegatividades las que referidos a los datos experimentales de los que provienen, se ve que indican compuestos iónicos cuando la diferencia es mayor de 1.7. En otras palabras obtenemos más de nuestra tabla de lo que fué anotado en ella en base a experiencias originales.

8-19.- FAMILIAS Y COMPUESTOS

La utilidad de la tabla periódica no termina con la anotación y las predicciones de las propiedades de los elementos libres.

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.3	1.7	1.8	2.1	2.5
Cs	Ba					
0.7	0.9					

Figura 8-15

ELECTRONEGATIVIDAD DE LOS ELEMENTOS (Escala de Pauli)

Los compuestos también demuestran características de familia y sus propiedades cambian de la manera ordenada ya observada para las propiedades de los elementos libres. Muchos ejemplos de este tipo serán ilustrados en las últimas partes de este libro, y sólo uno se dará aquí. La tabla 8-4 da los puntos de fusión de los compuestos de los metales alcalinos con los halógenos.

La tabla muestra el cambio ordenado de los puntos de fusión compuestos de cada uno de los metales con los elementos del grupo VII a medida que bajamos por el grupo. Sería fácil entonces predecir los puntos de fusión de uno de estos compuestos si se supieran los puntos de fusión de uno de sus vecinos. Si se mira las filas, antes que a las columnas en la tabla, se vé que los puntos de fusión de los compuestos de litio son, para cada halógeno, más bajos que lo que se supondría de la tendencia en los valores respectivos para los otros metales-hay apartamiento del orden regular. Nuevamente aquí aprendemos algo sobre la naturaleza cuando buscamos una explicación razo-

nable para este apartamiento. Encontramos la respuesta, en el tamaño extremadamente pequeño del ión de litio, lo que le hace difícil, en sólidos, empaquetar los aniones alrededor suyo de una manera estable. Esta dificultad en el empaquetamiento, se refleja en la facilidad con que el arreglo en los cristales se rompe por el calor en el proceso de fusión. Una explicación similar servirá para el punto de fusión más bajo del yoduro de sodio, nuevamente aquí los iones de yodo son mucho más grandes que los de sodio de manera que no pueden acomodarse a su alrededor fácilmente. En el caso del sodio, el fluor, el cloro y el bromo son pequeños en comparación con el tamaño del ión de sodio de manera que no surgen dificultades en el empaquetamiento, pero el ión de litio es tan pequeño que surgen dificultades con todos los iones negativos.

Tabla 8-4

PUNTOS DE FUSIÓN DE LOS HALUROS ALCALINOS EN °C

	Litio	Sodio	Potasio	Rubidio	Cesio
Fluoruro	870	992	880	760	684
Cloruro	613	801	776	715	646
Bromuro	547	755	730	682	636
Ioduro	446	651	723	642	621

LECTURA SUPLEMENTARIA

- Campbell, J.A., "Atomic Size and the Periodic Table", J. Chem. Ed., 23, 525 (1946).
- Coryell, C.D., "The Periodic Table: the 6d - 5f Mixed Transition Group", J. Chem. Ed., 29, 62 (1952).
- Glocker, G. and Popov, A.I., "Valency and the Periodic Table", J. Chem. Ed., 28, 212 (1951).
- Longuet Higgins, H. C., "A Periodic Table", J. Chem. Ed., 34, 30 (1957).
- Luder, W. F., "Electron Configuration as the Basis of the Periodic Table" J. Chem. Ed., 20, 21 (1943).
- Sanderson, R.T., "Electronegativities in Inorganic Chemistry" J. Chem. Ed., 29, 539 (1952); 31, 2, 238 (1954); 32, 140 (1955); 33, 443 (1956); 36, 507 (1959).
- Strong, F.C. III, "The Atomic Form. Periodic Table", J. Chem. Ed., 36, 344 (1959).
- Swinehart, D.F., "The Building - Up Principle and Atomic and Ionic Structure", J. Chem. Ed., 27, 622 (1950).
- Walker, W. R. and Curthoys, G.C., "A New Periodic Table Based on the Energy Sequence of Atomic Orbitals", J. Chem. Ed., 33, 69 (1956).

PROBLEMAS

- Indicar la composición de los núcleos y la configuración electrónica de un átomo de el elemento con No. atómico 22 y peso atómico 48; No. atómico 48 y peso atómico 112; No. atómico 82 y peso atómico 207; No. atómico 82 y peso atómico 208.
- Un átomo neutro de un elemento tiene la configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Dé el mayor número posible de cantidades a partir de las informaciones dadas:
 - Peso atómico.
 - No. atómico.
 - No. total de s electrones.
 - No. total de p electrones.
 - No. total de d electrones.
 - No. de neutrones en el núcleo.
- ¿Cuál es la relación entre pesos atómicos y No. s atómicos Explícar.

- 4.- ¿Qué discrepancias encuentra cuando se lleva a un gráfico las diversas propiedades de los elementos en función del número atómico?
- 5.- En general ¿Cómo varían las propiedades de los elementos dentro de un grupo? ¿dentro de un período?
- 6.- ¿Debe tener suficiente información en la tabla periódica para escribir correctamente las configuraciones electrónicas de la mayoría de los elementos sin consultar el cuadro? Practique con los siguientes elementos: a) No. 16; b) No. 22; c) No. 28; d) no. 33; e) No. 36.
- 7.- El hidrógeno es a menudo colocado junto con los metales alcalinos y los halógenos, justique esta colocación.
- 8.- Clasifique los siguientes elementos como metal o no metal: a) potasio; b) arsénico; c) aluminio; d) xenón; e) bromo; f) silicio; g) fósforo. ¿Podría colocar cualquiera de éstos en ambos grupos? Explique.
- 9.- Dadas las propiedades físicas y químicas del magnesio. Escribir las fórmulas de los óxidos, cloruro, hidruro y sulfuro.
- 10.- Preparar una tabla de las configuraciones electrónicas de los metales alcalinos. ¿En qué difieren? ¿En qué se asemejan?
- 11.- Bosquejar dos métodos para determinar los pesos atómicos de los elementos.
- 12.- ¿Qué ión podría esperarse que sea el mayor de los siguientes? ¿Por qué? a) Fe^{++} o Fe^{+++} b) Mn^{++} o Mn^{+4} c) Ti^{+4} o Zr^{+4} d) Zr^{+4} o Hf^{+4}
- 13.- Haga una lista de las propiedades químicas y físicas del carbono. ¿Qué elementos presentan propiedades semejantes? Explique.
- 14.- Discuta cuán efectivo puede ser cada uno de los siguientes para aumentar la vida de un filamento de tungsteno en una ampolleta. ¿Cuál sería el menos efectivo y por qué? a) nitrógeno; b) argón; c) helio; d) cloruro; e) hidrógeno.
- 15.- En base a sus posiciones en el cuadro periódico prediga todo lo que pueda acerca de las propiedades químicas del francio y del astatinio. ¿que podría esperar de los prop. del astatiuro de francio?
- 16.- Prediga los prop. de los elementos 106, 110, 115, y 118.
- 17.- ¿Qué predicciones podrían hacerse acerca de la fórmula empírica, el calor, la solubilidad, el gusto y el punto de fusión del compuesto que se formaría al reaccionar el cloro con el elemento 119?
- 18.- Un ión sodio y un átomo de neón tienen el mismo número de electrones hasta qué punto son ambos similares en relación a otras propiedades.

Capítulo IX

METALES Y ALEACIONES

9-1.- CONTRASTE ENTRE ENLACES METALICOS Y COVALENTES

La mayor parte de nuestra discusión previa del comportamiento químico y físico ha sido limitada a aquellos compuestos cuyos átomos constituyentes se mantienen unidos por pares de electrones en enlaces covalentes. Hemos visto que es la atracción mutua del par de electrones cargados negativamente por el par cargado positivamente del núcleo lo que determina la fuerza del enlace covalente. Ahora volvamos nuestra atención a un grupo de sustancias en las que los átomos se mantienen unidos, no en pares sino por la atracción mutua entre un gran número de electrones hacia un gran número de núcleos cargados positivamente. Este grupo de sustancias incluye los metales y los compuestos entre metales. A causa de esta diferencia en el enlace, estos materiales exhiben propiedades que son completamente diferentes de aquellas, de compuestos de enlace covalente. Este contraste en las propiedades se ilustra en la tabla 9-1.

Cuando se compara hierro con cloruro de hidrógeno, está claro que el comportamiento en la fusión y ebullición es completamente diferente. No sólo son las temperaturas a las cuales funde y hierve mucho más altas para el metal que para el compuesto covalente, sino que el rango líquido es más amplio para el metal como regla general un metal puede ser líquido en un rango de temperatura de más o menos 1000° C. Por otra parte la sustancia covalente típica tiene un rango de líquido en un intervalo de temperaturas de unos pocos grados, unos cien o doscientos grados.

Una sustancia tal como el diamante también parece ser muy diferente del cloruro de hidrógeno respecto a los cambios de estado. No sin razón hemos ya considerado el diamante como un ejemplo de material unido por enlaces covalentes. En este caso es verdad que el punto de ebullición es alto (cerca de los 3500°C) Experimentalmente se ve difícil producir carbono líquido a presiones ordinarias. Si el líquido existe debe ser sólo para un rango de temperatura relativamente pequeño.

9-2.- PROPIEDADES CARACTERISTICAS DE LOS METALES

Debe notarse que un punto de fusión alto o un rango de líquido extenso, no es solamente para los metales. Los compuestos iónicos que serán considerados en el capítulo siguiente tienen también puntos de fusión y ebullición altos y rangos de líquidos amplios, pero como veremos, tienen propiedades que los distinguen de los metales y los compuestos covalentes. Una propiedad característica de los metales es su alta opacidad a la luz visible. Esto los distingue de los

- 4.- ¿Qué discrepancias encuentra cuando se lleva a un gráfico las diversas propiedades de los elementos en función del número atómico?
- 5.- En general ¿Cómo varían las propiedades de los elementos dentro de un grupo? ¿dentro de un período?
- 6.- ¿Debe tener suficiente información en la tabla periódica para escribir correctamente las configuraciones electrónicas de la mayoría de los elementos sin consultar el cuadro? Practique con los siguientes elementos: a) No. 16; b) No. 22; c) No. 28; d) no. 33; e) No. 36.
- 7.- El hidrógeno es a menudo colocado junto con los metales alcalinos y los halógenos, justique esta colocación.
- 8.- Clasifique los siguientes elementos como metal o no metal: a) potasio; b) arsénico; c) aluminio; d) xenón; e) bromo; f) silicio; g) fósforo. ¿Podría colocar cualquiera de éstos en ambos grupos? Explique.
- 9.- Dadas las propiedades físicas y químicas del magnesio. Escribir las fórmulas de los óxidos, cloruro, hidruro y sulfuro.
- 10.- Preparar una tabla de las configuraciones electrónicas de los metales alcalinos. ¿En qué difieren? ¿En qué se asemejan?
- 11.- Bosquejar dos métodos para determinar los pesos atómicos de los elementos.
- 12.- ¿Qué ión podría esperarse que sea el mayor de los siguientes? ¿Por qué? a) Fe^{++} o Fe^{+++} b) Mn^{++} o Mn^{+4} c) Ti^{+4} o Zr^{+4} d) Zr^{+4} o Hf^{+4}
- 13.- Haga una lista de las propiedades químicas y físicas del carbono. ¿Qué elementos presentan propiedades semejantes? Explique.
- 14.- Discuta cuán efectivo puede ser cada uno de los siguientes para aumentar la vida de un filamento de tungsteno en una ampolleta. ¿Cuál sería el menos efectivo y por qué? a) nitrógeno; b) argón; c) helio; d) cloruro; e) hidrógeno.
- 15.- En base a sus posiciones en el cuadro periódico prediga todo lo que pueda acerca de las propiedades químicas del francio y del astatinio. ¿que podría esperar de los prop. del astatiuro de francio?
- 16.- Prediga los prop. de los elementos 106, 110, 115, y 118.
- 17.- ¿Qué predicciones podrían hacerse acerca de la fórmula empírica, el calor, la solubilidad, el gusto y el punto de fusión del compuesto que se formaría al reaccionar el cloro con el elemento 119?
- 18.- Un ión sodio y un átomo de neón tienen el mismo número de electrones hasta qué punto son ambos similares en relación a otras propiedades.

Capítulo IX

METALES Y ALEACIONES

9-1.- CONTRASTE ENTRE ENLACES METÁLICOS Y COVALENTES

La mayor parte de nuestra discusión previa del comportamiento químico y físico ha sido limitada a aquellos compuestos cuyos átomos constituyentes se mantienen unidos por pares de electrones en enlaces covalentes. Hemos visto que es la atracción mutua del par de electrones cargados negativamente por el par cargado positivamente del núcleo lo que determina la fuerza del enlace covalente. Ahora volvamos nuestra atención a un grupo de sustancias en las que los átomos se mantienen unidos, no en pares sino por la atracción mutua entre un gran número de electrones hacia un gran número de núcleos cargados positivamente. Este grupo de sustancias incluye los metales y los compuestos entre metales. A causa de esta diferencia en el enlace, estos materiales exhiben propiedades que son completamente diferentes de aquellas, de compuestos de enlace covalente. Este contraste en las propiedades se ilustra en la tabla 9-1.

Cuando se compara hierro con cloruro de hidrógeno, está claro que el comportamiento en la fusión y ebullición es completamente diferente. No sólo son las temperaturas a las cuales funde y hierve mucho más altas para el metal que para el compuesto covalente, sino que el rango líquido es más amplio para el metal como regla general un metal puede ser líquido en un rango de temperatura de más o menos 1000°C . Por otra parte la sustancia covalente típica tiene un rango de líquido en un intervalo de temperaturas de unos pocos grados, unos cien o doscientos grados.

Una sustancia tal como el diamante también parece ser muy diferente del cloruro de hidrógeno respecto a los cambios de estado. No sin razón hemos ya considerado el diamante como un ejemplo de material unido por enlaces covalentes. En este caso es verdad que el punto de ebullición es alto (cerca de los 3500°C) Experimentalmente se ve difícil producir carbono líquido a presiones ordinarias. Si el líquido existe debe ser sólo para un rango de temperatura relativamente pequeño.

9-2.- PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LOS METALES

Debe notarse que un punto de fusión alto o un rango de líquido extenso, no es solamente para los metales. Los compuestos iónicos que serán considerados en el capítulo siguiente tienen también puntos de fusión y ebullición altos y rangos de líquidos amplios, pero como veremos, tienen propiedades que los distinguen de los metales y los compuestos covalentes. Una propiedad característica de los metales es su alta opacidad a la luz visible. Esto los distingue de los

TABLA 9-1
COMPARACION DE LAS PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS METALICOS Y COVALENTES

Elemento o Compuesto	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Potencial de Ionización (ev)	Transmisión de la luz
Na	97.5	914	0.97	5.12	Opaco
Mg	650	1126	1.74	7.61	Opaco
Fe	1535	2800	7.86	7.83	Opaco
Mg ₂ Cu	558	-	-	-	Opaco
HCl	-112	-83.7	1.19(lf.)	13.8	Transparente
SO ₂	-72.7	-10.0	1.43(lf.)	13.1	Transparente
S ₂ Cl ₂	-80	138	1.69(lf.)	-	Transparente

compuestos iónicos y covalentes sencillos los que con algunas excepciones son transparentes aunque algunos sean coloreados. No obstante, puede llegarse a la opacidad de otras maneras. La mayoría de los compuestos sólidos aparecen opacos cuando se hallan finamente divididos. Esta hoja de papel debe principalmente su opacidad al hecho que es una mezcla de una variedad de sustancias, la mayoría de las cuales están formadas por átomos unidos por enlaces covalentes. En los metales, el comportamiento común, es ser opacos, sólo capas más delgadas que 10^{-5} cm. transmitirán la luz visible.

Otra manera en que difieren los metales de otros materiales es en la baja resistencia (conductancia alta) al paso de la corriente eléctrica. La opacidad y conductividad altas son consecuencias directa del enlace en los metales. La tabla 9-2 hace un paralelo entre las propiedades físicas de metales y no-metales.

Tabla 9-2

PROPIEDADES FISICAS DE METALES Y NO - METALES

METALES	NO-METALES
Opacos excepto en capas delgadas	Transparentes o Translúcidos
Lustres metálico, reflejando luz	Apariencia opaca
Densidad alta	Densidad baja
Punto de fusión alto	Punto de fusión bajo
Maleables y dúctiles	Quebradizos
Alta resistencia a la tensión	Baja resistencia a la tensión
Buen conductor del calor	Mal conductor del calor
Buen conductor de la electricidad	Mal conductor de la electricidad.

No todos los metales presentan todas estas propiedades. Por ejemplo, aunque comúnmente hemos asociado una densidad alta con los metales, los metales de la familia alcalina tienen densidades relativamente bajas; el litio, sodio y potasio son lo suficientemente livianos para flotar en el agua. Tampoco tienen todos los metales puntos de fusión altos; todos los metales alcalinos, salvo el litio funden bajo el punto de ebullición del agua, y el mercurio es líquido a temperatura ambiente. No obstante, los metales de transición tienen densidades y puntos de fusión altos de modo que hablando de los metales como de una clase, les asignamos estas propiedades haciendo algunas excepciones.

Las propiedades que hacen útiles a los metales en el comercio son frecuentemente aquellas de maleabilidad, ductibilidad, conductividad y una alta resistencia a la tracción. Estas propiedades permiten que se dé a los metales forma y se les convierta en alambre sin que se rompan y contrastan marcadamente con la fragilidad de los no-me-

tales y la facilidad con que pueden ser quebrados en pedazos. Nuevamente hay excepciones a estas características generales. El bismuto metálico es completamente quebradizo, por ejemplo, un trozo de plomo puede partirse con las manos.

Las propiedades de tener brillo que llamamos metálico, y de ser buen conductor del calor y la electricidad, son comunes a casi todos los metales. Si los metales con los que estamos familiarizados no presentan una apariencia brillante, significa generalmente que la superficie está cubierta con algún material extraño o ha sido corroida de modo que se ve un compuesto tal como el óxido. Cuando esta capa se saca con un pulido, encontramos debajo el metal brillante. La propiedad de tener brillo es un carácter tan distintivo de los metales que cuando ocasionalmente encontramos una modificación de un no-metal que es brillante, decimos que tienen apariencia "metálica".

El brillo y la alta conductividad distinguen a los metales de los compuestos iónicos y covalentes así como de los no-metales. Los compuestos iónicos se hacen conductores de la electricidad cuando se funden, pero la conductividad de una fusión iónica es mucho menor que la de una barra de metal de la misma sección. Más aún, la conducción de la electricidad por un metal no va acompañada por ningún cambio en el metal salvo un alza en la temperatura; mientras que la conducción de una sal fundida va siempre acompañada por reacciones químicas en los puntos en que la corriente entra y sale de la sal.

9-3.- ESTRUCTURA CRISTALINA: EMPAQUETAMIENTO CERRADO

El examen del cristal metálico demuestra que en la mayoría de los casos los átomos están ordenados en alguno de los modelos de empaquetamientos tridimensionales, que permite a cada átomo tener tantos vecinos cercanos como sea posible o en un modelo ligeramente diferente pero conexo. El orden del "empaquetamiento cerrado" es aquel en que un número dado de esferas iguales ocuparán el mínimo de volumen. Es mejor mostrar esto con bolas, pero un grupo de monedas también resultan útiles y tienen la ventaja que no ruedan. Si colocamos un grupo de esferas (o monedas) sobre la mesa de modo que estén en contacto, obtendremos un orden como el de la fig. 9-1. Habrá una serie de depresiones entre ellas utilizable para la siguiente capa. Cada depresión es exactamente igual a la otra en esta etapa. Sólo depresiones alternadas como las marcadas con puntos en la fig. 9-1 pueden usarse, puesto que las esferas son demasiado grandes para ponerlas en cada depresión (espacio vacío). Esta ordenación será como el de la fig. 9-2 cuando la segunda capa sea colocada. Una vez que la primera esfera ha sido colocada en la segunda capa todas las otras posiciones están determinadas. Cuando se empieza la construcción de la tercera capa, resulta que hay dos clases diferentes de depresiones disponibles. Una esfera puede ir a la depresión marcada a, directamente sobre la primera capa, o a la depresión marcada b, para cubrir los agujeros que han dejado la primera y segunda capas. La tercera es entonces igual a la primera, si se usan las depresiones a, pero la cuarta capa es

igual a la primera si se usan las depresiones b. La primera ordenación usando depresiones a en la cual las capas repiten "ABABAB" es llamada empaquetamiento hexagonal cerrado. La segunda ordenación u-

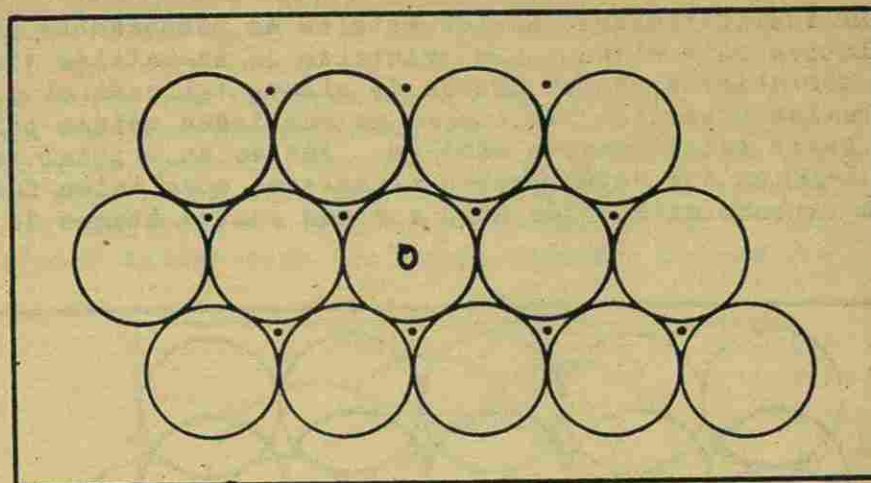


Figura 9-1

ESFERAS O MONEDAS EN EMPAQUETAMIENTO CERRADO

ando "depresiones b" es llamado estructura cúbica de caras centradas y repite en el orden ABCABC. En ambos, cada esfera está en contacto con doce otras, seis de las cuales están en la misma capa horizontal tal como aquellas alrededor del átomo Q en la figura 9-1. Tres están encima y las otras debajo y se dice que cada esfera tiene un número de coordinación de 12, esto es, doce vecinos inmediatos. Además en la estructura cúbica de caras centradas aparecen ordenaciones hexagonales alrededor de una esfera central en los planos diagonales de nuevo con tres esferas en un lado de un plano y tres en el otro. En el hecho la remoción de unas pocas esferas externas dará una ordenación piramidal, tal como, una pila de naranjas en una frutería.

Cerca de cincuenta elementos metálicos cristalizan en una u otra de estas estructuras apretadas. No se sabe que es lo que determina que un metal dado escoja una forma o la otra. La Estructura cúbica de caras centradas están representadas por plomo, plata, platino, oro, aluminio, cobre, estroncio, níquel. Las estructuras de empaquetamiento hexagonal son características del berilio, magnesio, cesio, circonio, y Hafnio. Algunos metales tales como calcio, cobalto, y lantano cristalizan en una de las estructuras, bajo ciertas condiciones y en la otra forma en condiciones diferentes.

9-4.- ESTRUCTURAS CRISTALINAS: RED CUBICA DE CUERPO CENTRADO

El tercer modelo mostrado por los metales es la estructura cúbica de cuerpo centrado ilustrado en la fig. 9-3. Esta no es una or

denación apretada, puesto que hay espacios abiertos en el cristal cuando se usan esferas de igual tamaño. Cada esfera tiene 8 vecinos inmediatos y 6 vecinos un poco más lejos, se dice generalmente que su número de coordinación es $(8 + 6)$.

El empaquetamiento en los metales es responsable de sus densidades relativamente altas. Los cristales de no-metales tienen una estructura más abierta ya que muchos de ellos, tal como el I_2 , tienen moléculas reales presentes las cuales se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals relativamente débiles. Aún en un cristal como el diamante (fig. 6-22) en que están presentes enlaces covalentes fuertes cada átomo de carbono está unido sólo a otros cuatro átomos de carbono.

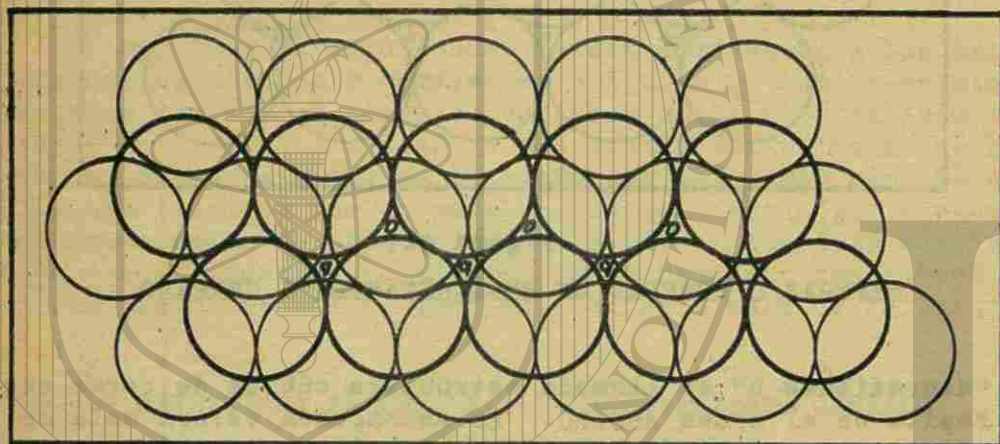


Figura 9-2

DOS CAPAS DE ESFERAS O MONEDAS EN PAQUETAMIENTO CERRADO.

Tal ordenación es mucho más efectiva para llenar espacio que aquella en la cual cada átomo está rodeado por otros 12 átomos. Por consiguiente la masa por unidad de volumen o densidad, es generalmente baja para los no metales.

9-5.- ENLACE METALICO

Es evidente que el enlace que mantiene unido a estos átomos debe ser diferente del enlace en sustancias covalentes, dado que los átomos metálicos no tienen suficientes electrones en la última capa como para formar enlaces de pares de electrones con 12 átomos adyacentes ni con 14 $(8+6)$. Los átomos metálicos tienen sólo unos pocos electrones en sus capas más externas, sin embargo, algunas características generales del enlace en los metales puede inferirse a partir de sus propiedades físicas. Así, la mayoría de los metales son resistentes, es necesario una fuerza considerable para romper un metal estirándolo, esto indica que fuerzas atractivas muy poderosas operan a

través del cuerpo del alambre metálico. Al mismo tiempo un alambre metálico puede doblarse sin perder su resistencia. La mayor parte de los metales no son quebradizos. Las fuerzas entre los átomos metálicos deben operar aún cuando un trozo metálico está deformado y los átomos se han desplazado unos a otros; por lo tanto, el enlace entre metales requiere que hayan fuerzas que extiendan en todas direcciones cada átomo. La única fuente de esta fuerza en los metales, como para todas las fuerzas que implican un enlace químico, es la atracción electrostática. La descripción detallada del enlace metálico no ha sido aún desarrollada, pero un esquema útil es aquel en el que nos imaginamos que los electrones externos de cada átomo han sido removidos para formar iones positivos y que los electrones se han diseminado entre los átomos para actuar como una carga negativa difusa que anula la re-

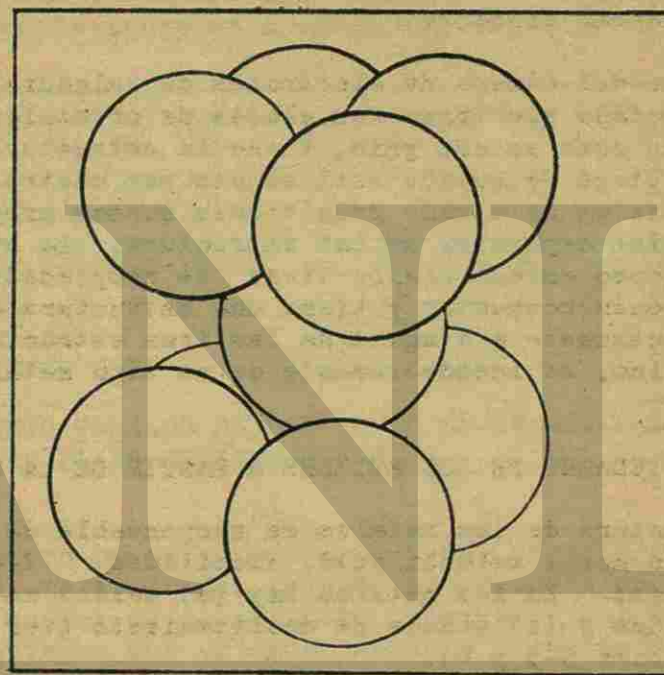


Figura 9-3

MALLA O RED CUBICA DE CUERPO CENTRADO

pulsión entre los iones positivos y mantiene junto los cristales.

Es correcto imaginar los electrones como si estuvieran libres para moverse en la estructura entre los iones; los electrones en la capa de valencia no están unidos a ningún ión ni pares de iones individuales; pertenecen al cristal como un todo y no a cualquier porción de él. Esto es válido sólo para los electrones externos. Los electrones en las capas interiores permanecen unidos a sus núcleos individuales y en su mayor parte no contribuyen al enlace metálico.

La importancia de la observación que las características metálicas son mostradas sólo por aquellos elementos cuyos átomos tienen pocos electrones en la capa de valencia puede hacerse notoria al con-

siderarse la estructura del primero y del último elemento en el grupo IV de la tabla periódica. El carbono forma cristales con la estructura del diamante en los cuales cada átomo está unido a otros cuatro por enlaces covalentes fuertes. Los cuatro electrones de valencia por átomo se usan para formar pares con un electrón de cada uno de los otros cuatro átomos de carbono. El carbono en forma de diamante no muestra ninguna característica metálica. El plomo, el último elemento en el grupo IV tiene las características de un metal y cristaliza en el retículo cúbico de caras centradas características de los metales. La razón de la diferencia es que en el plomo con la estructura electrónica $6s^2 6p^2$, los dos electrones $6s$ se mantienen firmemente unidos al núcleo por la alta carga nuclear y el enlace implica solo los 2 electrones p no apareados. Esta disminución de 4 a 2 en el número de electrones disponibles para ser usados hace que el plomo cristalino sea metálico en relación al diamante.

El efecto del número de electrones de valencia se ve también en el caso del estaño que forma dos clases de cristales sólidos, uno de estos conocido como estaño gris, tiene la estructura del diamante en la cual cada átomo de estaño está sujeto por cuatro enlaces covalentes; los cristales de estaño gris tienen muchas propiedades no-metálicas que podrían esperarse de tal estructura. La otra forma cristalina conocida como estaño blanco tiene las propiedades del metal, es brillante, y un buen conductor y tiene una estructura que, aún cuando no se amolda exactamente a ninguna de las tres estructuras cristalinas que hemos discutido, es indudablemente de un tipo metálico.

9-6.- PROPIEDADES DE LOS METALES A PARTIR DE LA ESTRUCTURA

La estructura de los metales es responsable de muchas de las propiedades tales como: maleabilidad, ductilidad, flexibilidad, elasticidad y tenacidad. En los metales hay (a) enlace no direccional, (b) espacios vacíos y (c) planos de deslizamiento (ver cristal de empaquetamiento, sección 9-3 y 4).

Cuando la superficie de un metal se examina al microscopio, lo que parece ser una superficie lisa, homogénea, aparecerá como un mosaico de cristales, llamados frecuentemente granos. Los granos limítrofes son realmente separaciones de pequeños cristales del metal. Por control cuidadoso de la temperatura en el propio medio ambiente, es posible hacer monocristales de muchos metales a partir de sus productos fundidos. Los mono-cristales de metales no tienen las mismas propiedades que trozos de metales no tratados. El mono-cristal puro es más blando y tiene conductividad térmica y eléctrica más alta. Los granos limítrofes están ausentes y la facilidad de pasaje de electrones es por lo tanto máximo. La resistencia a la tensión sería grande en un mono-cristal porque los agujeros e irregularidades en la red cristalina son muy pocos.

El mono-cristal tiene una estructura reticular próxima a la ideal, mientras que el metal ordinario envolvería espacios vacíos y

uniones irregulares de la red con los granos limítrofes.

La flexibilidad de un mono-cristal desplazaría algunos átomos por lo que se forman nuevos granos. El metal ya no sería un mono-cristal y luego sería más duro que al comienzo. Por esta razón de flexibilidad un trozo de alambre ordinario se hace más duro en el punto del doblés y rara vez es posible volverlo a su forma original. En cambio se dobla en un lugar nuevo. Trabajando (martillando o estirando) un metal se destruye algunos de los planos de deslizamiento y el metal se hace más duro que antes para deformarlo.

La estructura de los metales contribuye a la facilidad con la cual pueden deformarse. En un grupo de iones metálicos, un ión se parece a su vecino, y es posible cambiar iones alrededor de la cantidad de electrones sin perturbar notablemente el enlace. Supongamos p. ej. que el grupo de iones en A en la fig. 9-4 se mueve a la posición B.

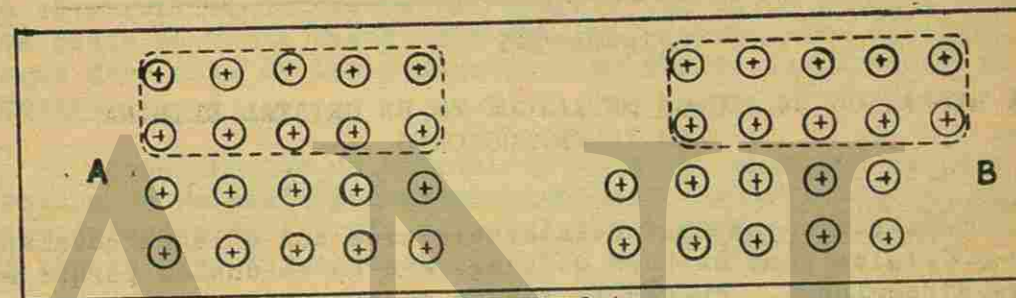


Figura 9-4

DESPLAZAMIENTO FORZADO DE LOS IONES DE UN METAL O A LO LARGO DE UN PLANO DESLIZAMIENTO.-

En el cuadro no se ha cambiado nada, excepto en las aristas del cristal; en el interior del cristal el ambiente de cada ión metálico es el mismo que el de la posición original. Los iones metálicos fácilmente entregan sus antiguos enlaces y forman nuevos enlaces fuertes en las nuevas posiciones a que se han desplazado. Esta es una diferencia notable entre el enlace no direccional de metales y la valencia directa en moléculas covalentes. El desplazamiento en la fig. 9-4 sugeriría también por que los metales son dúctiles. El roce continuado a través de planos de deslizamiento permitiría al metal es tirarse en alambres sin romperse.

La fig. 9-5 demuestra los estados iniciales y finales de una deformación, pero no describe los estados intermedios. No debe suponerse que el set completo de iones se mueve en conjunto simultáneamente de un lugar a otro, por el contrario un ión se mueve a la vez y el movimiento de dislocación a través del cristal se realiza más o menos gradualmente. La mayoría de los cristales en este aspecto presenta imperfecciones y habría lugar disponible en la red cristalina donde los iones se pierden o forman planos extras de iones que perturban la regularidad. La deformación del cristal es entonces algo más fácil en estos casos, por que la deformación misma puede servir para "orde-

nar" el modelo cristalino a través de estas deformaciones (fig.9-5).

La deformación de trozos nativos de un metal es más complicada que esto ya que un trozo de un metal es generalmente formado por muchos cristales y parte de los cambios en la forma tienen que ver con el deslizamiento de los cristales más bien que con la deformación de los cristales mismos.

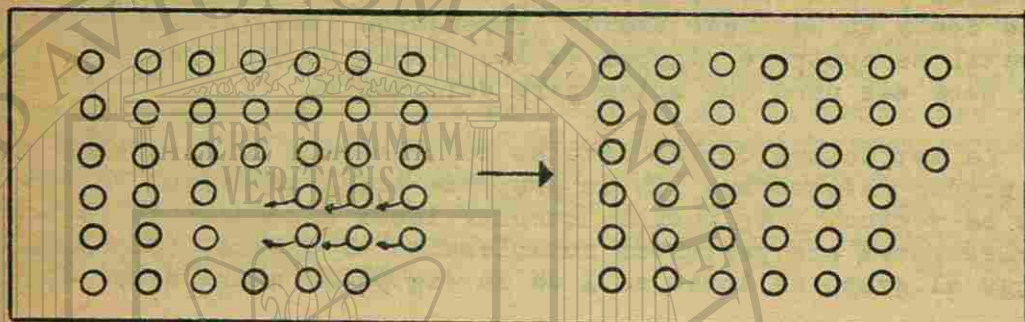


Figura 9-5

LA MIGRACION DE ATOMOS METALICOS EN UN CRISTAL ELIMINA LAS IMPERFECCIONES

Diamantes y compuestos intersticiales con enlaces covalentes (sección 9-6) tales como carburo de tungsteno no se doblan porque el enlace es direccional. Cuando la fuerza se transmite al sistema rígido no hay plano de deslizamiento por lo que las capas de los átomos no pueden moverse una sobre otra.

Los metales tienen generalmente alta elasticidad. Si la fuerza es pequeña los átomos se desplazan sin movimiento por todo el plano de deslizamiento y los átomos vuelven a su posición original cuando la fuerza se quita para rehacer la malla perfecta. Esto da cuenta de la elasticidad. Mayor desplazamiento produce una deflexión, no vuelve a su forma original cuando la fuerza cesa.

Las irregularidades en los granos limítrofes son generalmente puntos débiles. La corrosión en los metales ordinariamente comienza en tales puntos. Los monocristales son notablemente menos susceptibles a la acción corrosiva del aire o de los productos químicos.

9-7 NIVELES DE ENERGIA EN METALES

En las secciones anteriores de este libro se han discutido la separación de las energías de los electrones en átomos aislados en diversos niveles de energía permitidos, así también los electrones de valencia en cristales metálicos tienen ciertos niveles de energía. La diferencia entre átomos aislados y aquellos de un cristal, es que los átomos en un cristal metálico están estrechamente relacionados por los electrones de átomos adyacentes para interferir unos con otros. Esto significa que los niveles de energía de los átomos individuales ya no coinciden, pero son ligeramente diferentes.

Esto resulta en bandas de niveles de energía extremadamente juntas, las cuales son características del cristal como un todo más bien que de átomos individuales. Las distintas bandas pueden anularse entre ellas o distanciarse mucho, o pueden superponerse dependiendo de los elementos que componen el cristal.

Cada nivel de energía dentro de una banda tiene espacio para dos electrones de acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli y completa desde el nivel más bajo de energía hacia arriba con la cantidad suficiente de electrones de valencia para dar el número apropiado de estos por átomos. Podemos imaginar entonces, una realización de la estructura electrónica de un cristal exactamente en la misma forma que construimos las configuraciones electrónicas de los elementos en la tabla periódica en el capítulo a IV. La dificultad está en que el rango de energía en una banda, la separación de las bandas entre ellas, y la posible traslación de las bandas, depende tanto de la ordenación en el cristal, así como del elemento presente, de modo que esta realización no es tan simple como en la primera discusión. Este punto de vista puede, sin embargo, usarse para discutir algunos rasgos generales de los conductores metálicos comparados con los aisladores.

Consideremos un cristal de un metal alcalino que tiene un electrón de valencia por átomo. Asociado con este cristal habrá un grupo de bandas de energía para los electrones de valencia, que podríamos representar muy esquemáticamente en la fig.9-6.

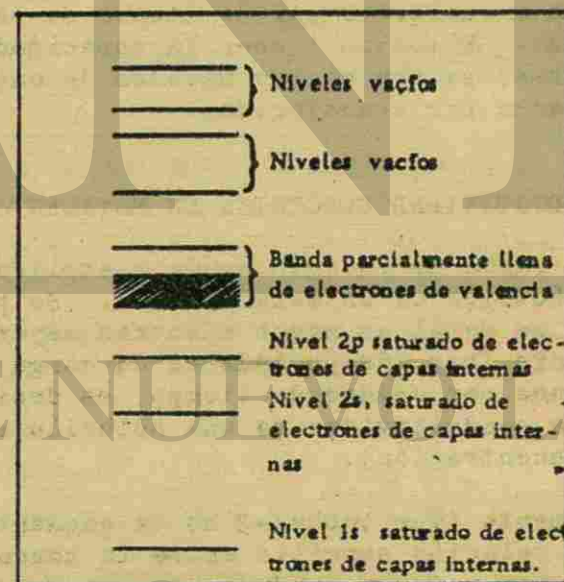


Figura 9-6

ESQUEMA DE NIVELES DE ENERGIA EN SODIO METALICO

Cada banda tiene espacio para dos electrones por átomo, por lo tanto para un metal alcalino, la banda más baja estaría medio llena como se ha indicado. Los metales alcalinos son conductores, e in

terpretamos la conductividad diciendo que hay un número de espacios vacíos en la banda en los cuales los electrones pueden moverse con muy poco gasto de energía. La posibilidad de moverse a niveles de energía desocupados permite un flujo de electrones que medimos como una corriente.

9-8.- NIVELES DE ENERGIA EN AISLADORES

En contraste al comportamiento de un metal alcalino, un aislador tiene sus bandas de energía completas, por lo que no hay niveles desocupados disponibles para que ellos entren. El diagrama del nivel de energía puede imaginarse parecido al de la figura 9-7 en la cual las bandas más bajas están completas y la brecha de energía entre esta y la próxima banda es demasiado grande para permitir que los electrones entren y no hay conductividad. Esto es exactamente lo que sucede en el caso del diamante. En esta substancia hay dos bandas ubicadas a baja energía (una de las cuales es muy angosta) cada una de la cuales toma por átomo dos electrones de spin opuesto.

Estas están justamente llenas por cuatro electrones de valencia. Los niveles de energía próximos están mucho más altos, separándose de niveles más bajos por lo que se llama a veces una zona "vedada". Corrientemente las energías no son suficientes para mover los electrones a través de estas zonas vedadas dentro de los niveles más altos, y el cristal no es conductor. Nótese que de acuerdo a esta teoría los electrones en el diamante también pertenecen al cristal como un todo más bien que a cualquier par de átomos de carbono y se mueven alrededor del cristal. Ellos no tienen la capacidad de actuar como electrones conductores, ya que no hay niveles de energía vacíos disponibles a los que puedan ser transferidos.

9-9.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN METALES

La imagen de banda de energía ayuda a explicar la variación de la conductividad eléctrica de un metal a otro. Se puede suponer que la conductividad de un metal es mayor mientras mayor sea el número de electrones de valencia (hay más portadores de carga presentes y la cantidad de carga llevada por unidad de tiempo, es decir, la corriente, es mayor, tal como la conductividad de una solución salina aumenta con el aumento de la concentración).

Experimentalmente (ver tabla 9-3 no se encuentra que este sea el caso; no hay una relación sencilla entre la conductividad y el número de electrones; los mejores conductores son monovalentes - los metales alcalinos, cobre plata y oro. La razón de esto es que una banda de energía ordinariamente no contribuye a la conductividad, de modo que el diagrama de nivel de energía para un metal trivalente podría parecerse a la figura 9-8.

La conductividad atómica es medida aquí por la suma de la co--

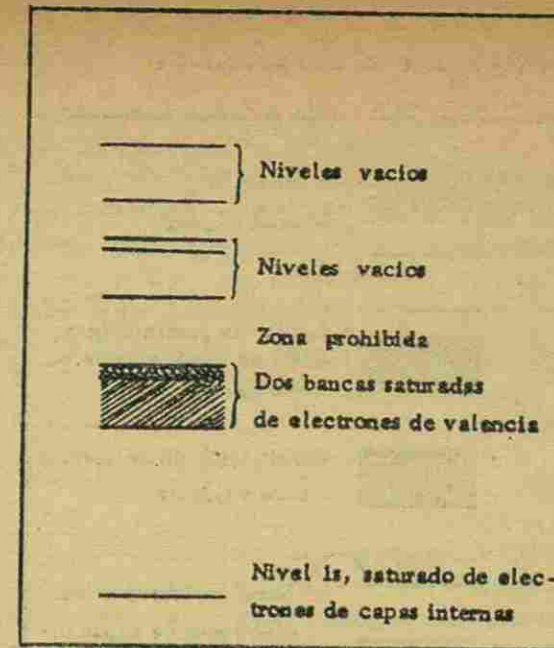


Figura 9-7

ESQUEMA DE LOS NIVELES DE ENERGIA EN EL DIAMANTE

Tabla 9-3

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE METALES

Metal	Conductancia Atómica	Metal	Conductancia Atómica	Metal	Conductancia Atómica
Li	1.53	Mg	3.22	Pb	0.92
Na	5.29	Ca	2.46	Ti	(0.3)
K	6.50	Sr	0.72	V	(0.7)
Rb	4.85	Ba	(0.35)	Cr	2.99
Cs	3.90	Al	3.83	Mn	0.66
Cu	4.56	In	1.91	Fe	0.80
Ag	7.00	Th	0.98	Co	0.71
Au	4.55	Sn	1.25	Ni	0.96

rriente eléctrica que fluye cuando se aplica un micro-volt a un trozo de material de un centímetro de grueso y largo suficiente para tener un peso en gramos numéricamente iguales al peso atómico. Los va

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEÓN
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
Calle 1625 MONTERREY N.L.

lores dados en paréntesis son calculados.

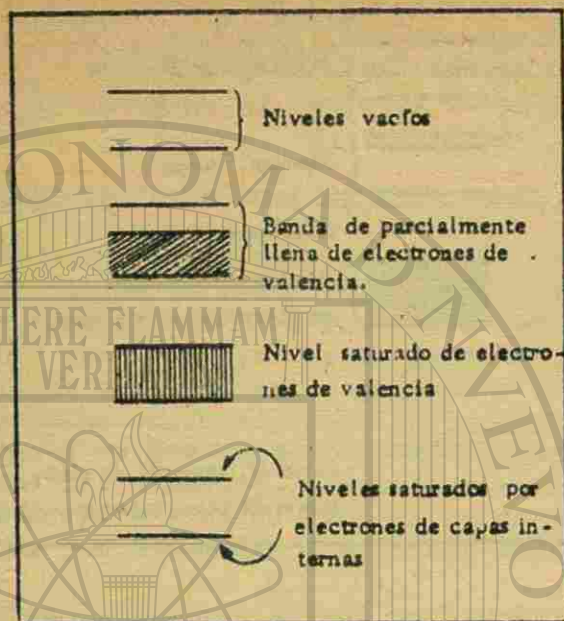


Figura 9-8

NIVELES DE ENERGÍA EN UN METAL TRIVALENTE, SOLO LOS ELECTRONES EN LAS BANDAS PARCIALMENTE LLENAS SON ELECTRONES DE CONDUCCION

La figura 9-8 no explica un argumento completo porque si la situación fuera semejante a la del cuadro, los metales divalentes tales como el calcio, no serían conductores. Pero en metales con más de un electrón de valencia las bandas de energía frecuentemente se trasladan, de modo que la porción más baja de una banda es menor que la porción más alta de otra. Esto correspondería al diagrama de la fig. 9-9. Puesto que los niveles se completan en el orden en que aumenta la energía, algunos electrones se mueven en la banda superior antes que la más baja se llene completamente y desde luego, en ambas bandas, la superior y la inferior se completan juntas. Esto deja niveles vacíos en la parte superior de la banda más baja y por supuesto, muchos niveles en la banda superior para que los electrones entren y participen en la conducción.

Cuando la temperatura de un metal aumenta, la conductividad decrece. Esto parece contradictorio a primera vista, porque un aumento de la temperatura significa un aumento de energía. Puede entonces esperarse más electrones en la banda de conducción a altas temperaturas que a bajas y como resultado una más alta conductividad. Los iones metálicos sin embargo, en la red también obtienen energía y empiezan a vibrar. Esto los mueve, desde su ordenamiento regular en la red e interfieren con el movimiento sencillo de los electrones en el cristal. Una analogía muy imperfecta, pero suficiente, es aquella de caminar entre sillas cuando estas están ordenadas en líneas, en primera

instancia (temperaturas bajas) y la de caminar entre ellas cuando se encuentran en desorden (alta temperatura). Algunas veces esto se expresa como una "colisión" entre los electrones y los iones que están fuera de posición, pero esto no muestra un cuadro correcto. Más bien es una interacción del campo eléctrico debido a los iones con el del electrón, y el campo debido a los iones se distorsiona por su movimiento. El cálculo demuestra que la distorsión varía con la temperatura en tal forma que hace que la conductividad sea inversamente proporcional a la temperatura absoluta, como se encontró experimentalmente.

9-10.- SEMI CONDUCTORES

Hay un grupo de sustancias de conductividad más baja que los metales, los semi conductores, en ellos la conductividad crece con el aumento de la temperatura. Para estas sustancias hay un aumento en el número de cargas transportadas a medida que varía la temperatura.

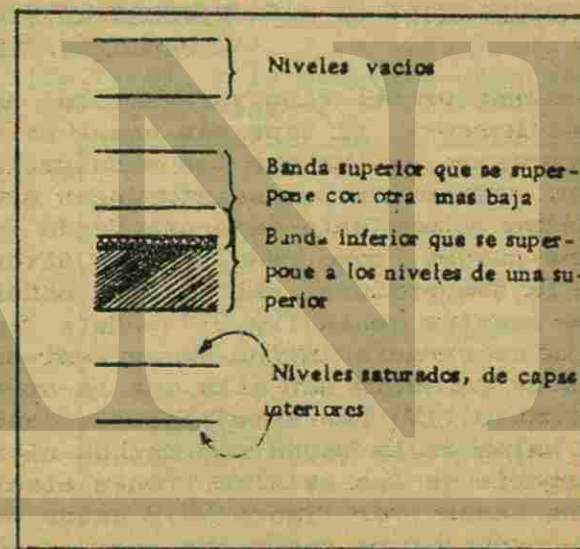


Figura 9-9

SUPERPOSICION DE LAS BANDAS EN LOS METALES

Supongamos que la zona vedada en una sustancia es muy angosta, como muestra la figura 9-10, entonces podría ser posible para un electrón obtener energía suficiente para saltar a través de esta brecha, desde una banda completa a una banda vacía. Esto dejaría un nivel vacío en la banda, la que estaba originalmente completa, en el cual otros electrones podrían moverse y aún más, los electrones en la banda originalmente vacía tendrían muchos niveles disponibles para ellos. Debido a esto observaríamos conductividad. Cuando elevamos la temperatura, más y más electrones obtendrían bastante energía para entrar en la banda de conducción y la conductividad aumentaría.

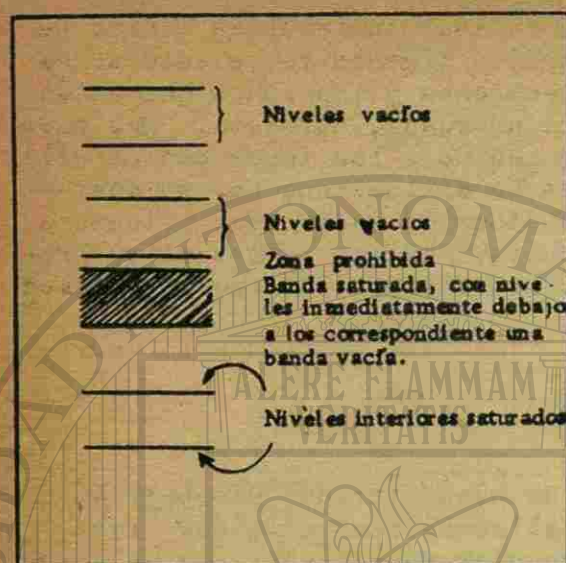


Figura 9-10

BANDAS DE ENERGIA EN UN SEMI CONDUCTOR

Un semi-conductor del tipo ya descrito, se llama a veces "semi-conductor intrínseco". El tipo más usual de semi-conductividad está asociado a impurezas, en las que las sustancias conductoras son generalmente pobres. Estas impurezas introducen niveles de energía adicionales. Si estas están justo bajo una banda vacía, los electrones de las impurezas pueden, como resultado al obtener energía calórica cuando se eleva la temperatura, saltar a la banda vacía y hacerse conductores como se muestra en la fig.9-11. Este tipo de distribución del nivel de energía es característico de un semi-conductor, en el cual la impureza es de valencia más alta que la otra sustancia, como arsénico (V) en germanio (IV). Los electrones de conducción estarían en los niveles más bajos de la banda con muchos niveles disponibles sobre ellos. La mayoría de los metales tienen electrones en los niveles más bajos de una banda (ver figura 9-8) y estos electrones de conducción en el semi-conductor se comportan como aquellos en los metales.

Los niveles de impureza también pueden estar justo sobre una banda completa en el semi-conductor como en la fig.9-12, lo que podría representar un caso en el cual la impureza es de valencia baja; como galio (III) en germanio (IV). En este caso la energía calórica puede permitir la entrada de un electrón al nivel de la impureza. Este electrón no tendrá un gran conjunto de niveles desocupados al cual dirigirse y no sería un electrón de conducción. Sin embargo, el traslado del electrón desde la banda completa deja un nivel desocupado en esa banda y como resultado la conducción puede ahora tener lugar. La conductividad sin embargo, tendría diferentes características, puesto que el nivel desocupado está próximo a la parte superior de la banda, en lugar de la parte inferior, como en el otro tipo de semi-conductores (y en metales). Debería notarse que el cambio en la conductividad con la temperatura es mucho más grande para un semi conductor que

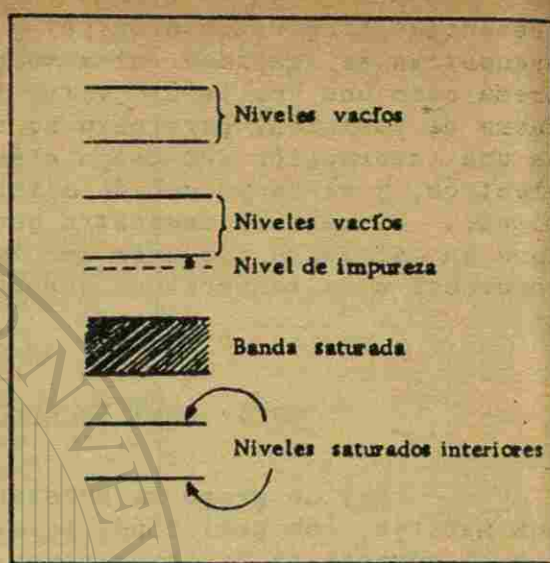


Figura 9-11

NIVELES DE ENERGIA EN UN SEMI CONDUCTOR TIPO "n"

para el metal puro.

La combinación de los dos tipos de semi-conductores se usa para hacer transistores.

9-11.- BRILLO METALICO

La poca distancia de los niveles de energía dentro de las bandas en los metales da cuenta también de su apariencia brillante. Los metales reflejan la luz que incide sobre ellos. Energéticamente esta reflexión significa que los metales son capaces de absorber energía luminosa que en ellos incide, y que reemiten de la misma forma. Este proceso es sencillo en los metales, porque los electrones pueden moverse fácilmente desde un nivel a un nivel más alto y luego vuelve a caer a un nivel más bajo con emisión de energía. Más aún los pasos de energía son de todos los tamaños, por lo que todas las longitudes de onda pueden absorberse y emitirse. Excepto en el caso del cobre y oro, no hay selectividad apreciable de la longitud de onda en el comportamiento hacia la luz visible, y la luz blanca se refleja como luz blanca, la verde como verde, y la amarilla como amarilla, etc., Pocos metales, realmente son coloreados.



Figura 9-12

NIVELES DE ENERGIA EN SEMI CONDUCTORES DE TIPO "p"

9-12.- ALEACIONES

La mayoría de las sustancias metálicas que se encuentran en artículos comerciales no son metales puros, sino mezclas de ellos llamadas aleaciones. En general, las aleaciones difieren de los metales puros en que son más duras, tienen conductividad eléctrica más bajas, tienen puntos de fusión más bajos y algunas pueden ser más resistentes.

tes a la corrosión. El metalúrgico selecciona mezclas de metales, los cuales mejorarán cualquier propiedad que él desee para un uso particular. Por ejemplo, puede querer hacer una hoja afilada separadora de caminos: aquí se desea la dureza y la capacidad para resistir al desgaste. También puede querer hacer un alambre de alta resistencia para usarlo en un tostador eléctrico o una espita de punto de fusión bajo para usarla en un sistema irrigador, etc. El número de aleaciones posibles es enorme, porque podemos tener mezclas de dos, tres, cuatro y muchos más metales (tabla 9-4). La relación de las propiedades de las aleaciones con su composición no se comprende bien; se necesita mucha investigación adicional.

La consideración de la estructura de un metal sugiere por que las aleaciones son, en general, más duras que los metales puros. Supongamos en la figura 9-2, que uno de los átomos en la segunda capa es más grande que todos los otros. Entonces los planos de deslizamiento bajo y sobre ese átomo serían más difícil para deslizar que si todos los átomos fueran del mismo tamaño. Una impureza (aleación), luego, tendería a endurecer un metal. Agregando bastantes átomos del nuevo metal pueden destruirse los planos de deslizamiento o darle una nueva forma.

9-13.- SOLUBILIDAD DE METALES EN METALES

Ya que las aleaciones son comúnmente hechas fundiendo metales y solidificando esta fusión comenzamos la discusión con mezclas líquidas de metales. Los metales líquidos pueden ser solubles o insolubles entre ellos, como algunos líquidos orgánicos, alcohol y agua son solubles, mientras otros, como gasolina y agua son insolubles. El caso usual, para metales, es tener pares, los cuales son solubles entre sí, a temperaturas donde ambos son líquidos, en todas las proporciones, pero hay unos pocos pares, particularmente cuando uno de los metales es talio o plomo, los que sencillamente forman dos capas cuando se les mezcla.

El uso comercial de esta insolubilidad se hace para purificar plomo. Cuando primero se prepara el mineral de plomo, el plomo se contamina con otros metales tales como plata, y oro, los que son solubles en plomo. El zinc sin embargo, no es soluble en plomo y la plata y oro son más solubles en zinc que en plomo. La purificación del plomo puede llevarse a cabo agitando el zinc fundido con el plomo impuro fundido. Las impurezas metálicas se disuelven en el zinc y cuando se detiene la agitación, el zinc se va a la parte superior y flota como una sobre el plomo, igual como la gasolina flota sobre el agua. Las dos capas pueden separarse y el zinc destilado deja libre la plata y el oro.

9-14.- ALEACIONES EUTECTICAS

Cuando una mezcla líquida de dos metales se enfría, varios fenómenos pueden observarse, dependiendo de los metales y de las proporciones de los dos en la mezcla.

Uno de los tipos más sencillos del comportamiento es éste en el que uno de los metales cristaliza hacia afuera de la solución enfriada como una sustancia pura (o muy cercana a la pureza). Este comportamiento es similar a éste que sucede cuando una solución de un sólido en agua se enfría; el hielo puro cristaliza en el refrigerante. Así como el punto de congelación de la solución acuosa es más bajo que el del agua pura, así también el punto de congelación de la solución de un metal soluto en un metal solvente es más bajo que el punto de fusión (punto de congelación) del metal solvente puro. La cantidad en la cual el punto de congelación se baja, depende de la concentración de la solución, otra vez, como la solución acuosa.

Como un ejemplo podemos considerar los puntos de fusión de las aleaciones de zinc y cadmio, los que se grafican como función de la composición de la aleación (fig. 9-13). El punto de fusión del zinc es 419°C . Si se disuelve algo de cadmio en el líquido el punto de fusión bajará, de modo que, al decir 30% de cadmio se baja a 362° . En forma similar el punto de fusión del cadmio (321°C) se baja disolviendo zinc en él, así que con 10% de zinc en el cadmio baja a 288° . La adición de más zinc al cadmio o más cadmio al zinc baja aún más el punto de fusión, hasta que finalmente se llega a un punto, 82,1% de cadmio en zinc, donde el líquido se satura con ambos metales en el punto de congelación y ambos solidifican juntos. La temperatura más baja posible para una mezcla líquida de zinc y cadmio es 264° , y esto es posible sólo cuando la mezcla contiene 82,1% de cadmio y 17,9% de zinc. La composición que tiene el punto de fusión más bajo se llama composición eutéctica y la temperatura a la cual funde se llama temperatura eutéctica. Una mezcla de ésta composición tendrá un punto de congelación definido, tal como sería el caso para un material puro. Cuando sucede la congelación los cristales separados generalmente descienden finalmente divididos en una mezcla íntima; los usos de la mayoría de las aleaciones eutécticas se basan frecuentemente en la uniformidad obtenida de esta estructura granular fina. Desde el punto de vista del enlace, sin embargo, los sólidos eutécticos no tienen diferencia con los metales puros, ya que son simplemente mezclas de cristales. Alguno de los otros tipos de aleaciones son más interesantes.

9-15.- SOLUCIONES SOLIDAS, REEMPLAZABLES

En muchos casos, enfriando una mezcla líquida de metales, no resulta la cristalización de un metal puro, sino más bien la formación de una solución sólida. Una solución sólida tiene características parecidas a aquellas de las soluciones líquidas: tiene una composición variable, es homogénea y las partículas del soluto están distribuidas al azar entre las partículas del solvente. Para soluciones sólidas metálicas las partículas son átomos (o iones) y se admiten dos tipos diferentes. En soluciones sólidas reemplazables un átomo de un metal toma el lugar de un átomo del otro metal y este reemplazo es al azar, no en orden, tal como aparece el reemplazo de cada segundo átomo o cada tercer átomo (ver fig. 9-14).

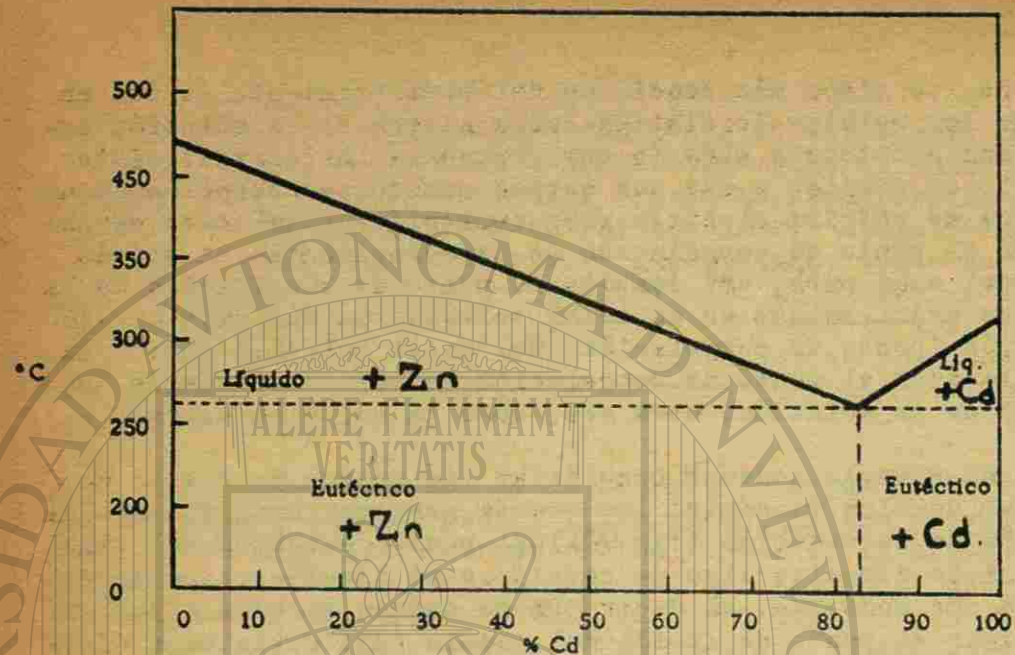


Figura 9-13

PUNTOS DE FUSION DE DIVERSAS ALEACIONES ZINC-CADMIO

9-16.- SOLUCIONES SOLIDAS.- INTERSTICIALES

Las soluciones sólidas intersticiales son aquellas formadas cuando pequeños átomos se fijan en los espacios entre los átomos metálicos más grandes en la red, otra vez al azar (fig.9-15). No todos los espacios entre las esferas son del mismo tamaño, como puede verse en el modelo de la estructura metálica, así que sólo algunos son bastante grandes para aceptar un átomo extraño, los espacios del tamaño requerido se distribuyen en un modelo, ordenadamente a través del cristal.

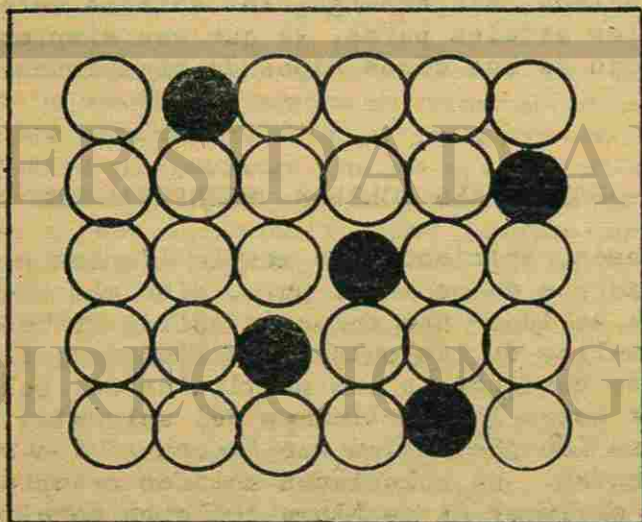


Figura 9-14

SOLUCION SOLIDO EN DOS DIMENSIONES

Cuando todos los espacios que pueden llenarse están completos la proporción de átomos intersticiales para átomos solventes, es una definida. Cementita Fe_3C , se encuentra en algunos aceros, es un compuesto intersticial. Tiene una estructura, la que ya no es al azar, sino ordenada, con los átomos de hierro y carbono en un modelo definido.

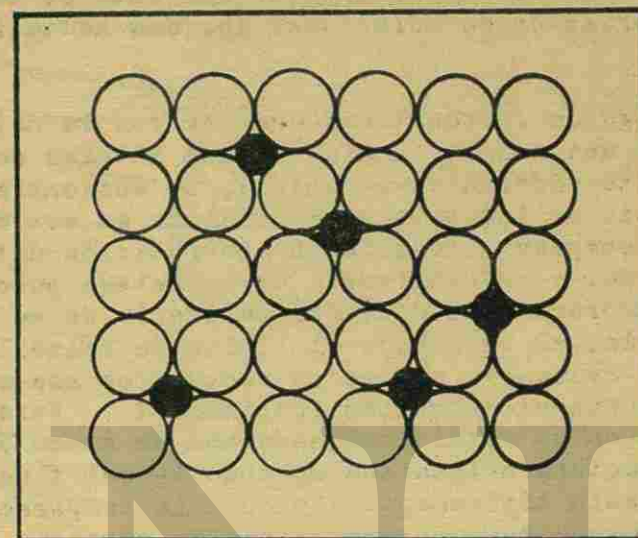


Figura 9-15

SOLUCION SOLIDA INTERSTICIAL EN DOS DIMENSIONES

Es evidente que las soluciones sólidas intersticiales pueden formarse sólo cuando los átomos intersticiales son bastante pequeños para ajustarse en los espacios. Esto no implica la observación que sólo algunos de estos pequeños átomos aparecen en las soluciones sólidas intersticiales, mientras que otros igualmente pequeños, no. Los elementos que lo forman son hidrógeno, boro, carbono, nitrógeno y oxígeno y la capacidad para hacerlo parece estar en conexión con la facilidad de formación de alguna cosa que lo asemeje al enlace covalente. Las propiedades de las aleaciones resultantes son tales como para indicar enlace covalente del diamante y tipo arena, puesto que las aleaciones intersticiales típicas son duras, tienen puntos de fusión altos y conductividades eléctricas bajas (tabla 9-15).

9-17.- FACTORES QUE INFLUYEN EN EL REEMPLAZO DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS

De un modo u otro un par de metales formaría soluciones sólidas reemplazables, esto parece depender de tres factores. El primero de estos tiene que ver con los tamaños relativos de los átomos. En el cuadro en la figura 9-14, puede verse que un átomo de un metal debe tomar el lugar de otro átomo. Si el primer átomo fuera demasiado grande, esto requeriría una expansión de la red para acomodarlo; si fuera

demasiado pequeño, la distorsión en la regularidad de la red sería demasiado grande para permitir el reemplazo. El examen de soluciones sólidas conocidas indica que en ninguno de ellos hay una diferencia de tamaño más grande que un 15% entre los dos tipos de iones o átomos. Esto no significa que las soluciones sólidas se formen siempre si la diferencia de tamaño es menor que 15% hay aparentemente otros factores, los cuales pueden prevenir su formación. Sin embargo, si la diferencia de tamaño es más grande que 15% esto es sólo suficiente para prevenir la formación de soluciones sólidas mediante el reemplazo de átomos.

El segundo factor tiene que ver con la naturaleza química del metal. Si una mezcla fundida de dos metales de electronegatividad notablemente diferentes se enfría, se encuentra frecuentemente que un compuesto de los metales cristaliza en vez de dar una solución sólida. Este compuesto tendría una composición definida, un punto de fusión definido, y cristalizaría en un estado puro del fundido, lo mismo que el cloruro de sodio, cristalizaría de su solución en agua cuando se enfría, el agua bajo el límite de solubilidad del cloruro de sodio. Hay evidencia que estos compuestos son en efecto más semejantes a los compuestos iónicos (capítulo X). Para aquellos que tienen dos átomos en un metal combinado con un átomo del otro, tal como Mg_2Sn , la estructura cristalina es como la del fluoruro de calcio, CaF_2 , un compuesto típicamente iónico. La comparación de los puntos de fusión de compuestos intermetálicos de magnesio con los metales del grupo IV muestra un descenso a medida que se desciende en la familia, como si el primer compuesto Mg_2Si , tuviese enlaces mucho más próximos a los iónicos que el último Mg_2Pb . Del mismo modo, si se compara el Mg_3Sb_2 con Zn_3Sb_2 , el primero tiene un punto de fusión mucho más alto que el segundo, como debería esperarse de la mayor electronegatividad natural del zinc. El compuesto Mg_3Sb_2 se aproximaría al enlace iónico y tiene el punto de fusión alto característico de la mayoría de las sustancias iónicas; el Zn_3Sb_2 por otra parte, con dos elementos de electronegatividad cercanas entre ellos es un sistema mucho menos estable y tiene un punto de fusión más bajo. El compuesto $MgCu_2$ usado como agente endurecedor en las aleaciones de aluminio, puede ser un compuesto en el cual el enlace es parcialmente iónico.

El tercer factor que influye en la formación de soluciones sólidas reemplazables trata de la razón de electrones de valencia a átomos en la mezcla. Si el factor tamaño es favorable y si las electronegatividades no son diferentes la razón electrón-átomo parece ser la cantidad que determina la solubilidad. La operación de este factor puede verse por comparación en la tabla de solubilidades (tabla 96)

Si consideramos que cada átomo de cobre o plata presenta un electrón de valencia en la red, cada dos átomos de zinc o cadmio, cada tres átomos de galio, aluminio o indio y cada cuatro átomos de silicio, puede calcularse la razón de electrones a átomos en la solución sólida saturada. El valor obtenido es cercano a 1.4 en todos los casos y sugiere que la solubilidad es determinada por el número de

TABLA 9-5

ALGUNAS SOLUCIONES SOLIDAS INTERSTICIALES: CARBUROS, NITRUROS
BORUROS

	Razón entre los radios de N, C o B y los radios del metal	Densidad (g/ml.)	P. F. (°C)	Dureza (Diamante = 10)
TiN	.49	5.2	3220	8 - 9
ZrN	.45	6.9	3255	8 ⁺
VN	.53	5.6	2570	9 - 10
TaN			3360	8 ⁺
TiC	.53		3410	8 ⁺
ZrC	.48		3805	8 - 9
VC	.58			9 - 10
WC	.55		3140	9 ⁺
TaC	.53		4150	9 ⁺
TiB ₂		4.0		9 ⁺
ZrB ₂		5.64		
VB ₂		5.28		8
WB			3195	
WB ₂		10.77		9 ⁺
TaB ₂		11.0		9 ⁺

electrones en la red. Es como si hubiera un cierto número de niveles de energía por átomo para llenarse de electrones y la estructura del metal sería indiferente a la fuente de estos electrones, pero rehusa adoptar un valor mayor de 1.4 en el promedio por cada átomo. Todas estas soluciones sólidas tienen los átomos dispuestos en una estructura cúbica de caras centradas y la razón electrón - átomo de 1.4 parece ser el número máximo de electrones aceptados para este tipo de red.

Tabla 9-6

SOLUBILIDADES DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS (APROXIMADAS)

	Porcentaje atómico del primer elemento.	Razón electrón: átomo
Zinc en cobre	39	1.39
Cadmio en plata	43	1.43
Galio en cobre	21	1.42
Indio en plata	20	1.40
Aluminio en cobre	21	1.42
Aluminio en plata	21	1.42
Silicio en cobre	12	1.36

9-18.- RAZONES DE HUME - ROTHERY

Cuando la razón electrón a átomo aumenta de este valor de 1.4 la estructura al azar de una solución toma una estructura ordenada, el cubo de cuerpo centrado. Esta estructura parece asociarse con una razón electrón - átomo de 1.5, y las mezclas de metales parecen contener compuestos de tales fórmulas como: Cu_5Zn_8 , Ag_3Al , Cu_5Sn , Cu_3Ga . Estos "compuestos" aún son buenos conductores y tienen naturaleza metálica, sin embargo su existencia indica algunas reglas de enlace. Desgraciadamente, la explicación completa de estas reglas aún no está disponible para nosotros sino que permanece como materia de investigación posterior.

La explicación parece relacionarse con el hecho que cuando hay un cambio de una razón electrón - átomo a otro la estructura varía. Este cambio en la estructura resulta de una reordenación de las bandas de los niveles de energía en el metal; por lo tanto, se pueden colocar más electrones en las bandas de más baja energía en una estructura que en la otra. El estado más estable es aquel de energía más baja y el sistema adopta entonces la estructura que le permitirá acomodar el mayor número de electrones, con el menor aumento de energía. Una situación algo análoga podría ser la que resulta al agregar átomos de cloro al fósforo. El tricloruro de fósforo PCl_3 , tiene una estructura piramidal. El intento de agregar dos cloro más para formar PCl_5 , resultaría de una alta energía si los tres átomos de cloro del PCl_3 permanecieran en sus posiciones originales. De aquí que la estructura se reordena a la forma de bipirámide triangular cuya

característica es su más baja energía.

Las razones electrón - átomo 1.4 y 1.5 a 1 no son sólo las más importantes. La estructura de razón 21/13 es común, correspondiendo a Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, o Cu_5Cd_8 . Además otro grupo tiene la razón electrón - átomo de 7/4. Estas razones electrón - átomo de 2.5 a 1.21 a 13 y 7 a 4 (o 21: 14, 21: 13 y 21: 12) se refieren a menudo a las razones de Hume-Rothery, y las aleaciones correspondientes a éstos algunas veces se llaman fases de Hume-Rothery, después del científico que primero investigó su significado.

LECTURAS SUPLEMENTARIAS

- Campbell, J. A., "Some Simple Solid State Models", J. Chem. Ed., 34, 210 (1957).
- Clapp, L. B., "Science and Human Want", "American Scientist", 46, 176 (1958).
- Fernelius, W. C. and Robey, R.F., "The Nature of the Metallic State", J. Chem. Ed., 12, 53 (1935).
- Gibb, T.R.P., Jr., and Bessow, H. "Construction of Crystal Models from Styrofoam Spheres", J. Chem. Ed. 34, 99 (1957).
- Honig, J. M., "Imperfections in Crystals", J. Chem. Ed., 34, 224 (1957).
- Kenney, M. E. and Skinner, S.M., "Hollow Lantern Slides Illustrating Crystal Structure", J. Chem. Ed., 36, 495 (1959).
- Lefever, R.A., "An Introduction to the Electron Theory of Metals", J. Chem. Ed., 30, 486 (1953).
- Sanderson, R. T., "An Electronic Distinction between Metals and Non Metals", J. Chem. Ed., 34, 229 (1957).

PROBLEMAS

- 1.- Definir los términos maleabilidad y brillo. Por qué los metales generalmente muestran las características anteriores y los no metales no?
- 2.- Definir, describir o discutir un semi - conductor.
- 3.- Usando un manual, buscar informaciones sobre la conductividad del cobre y germanio con cambios en la temperatura. Valorar su información y formular una conclusión e interpretarla.

- 4.- Explicar la diferencia entre metales y aisladores sobre las bases de ordenación de electrones.
- 5.- Usando un diagrama de nivel de energía, explicar por qué el bario con un orbital completo de electrones s es un buen conductor.
- 6.- En vista de las discusiones de los capítulos 6 y 9, explicar el hecho que el grafito es opaco mientras el diamante es transparente, y también el hecho que el grafito es un conductor eléctrico, mientras el diamante es un excelente aislador.
- 7.- ¿Sugieren los datos de la tabla 9-3 que la conductividad es un fenómeno periódico? Reordene los datos para demostrar su conclusión.
8. La conductividad eléctrica de un metal a la forma líquida es substancialmente menor que la del mismo metal al estado sólido. ¿Cómo ajustaría esto con el cuadro de la estructura del metal?

A P E N D I C E F

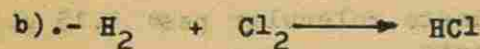
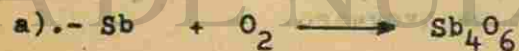
PROBLEMAS PARA EL CAPITULO V

- 1.- Nombre los elementos que corresponden a los siguientes símbolos: Fe, S, Cu, Ca, Cl, Bi, F, Sb, Au, Al,
- 2.- Dar los significados para la lista de símbolos: 2O y O₂; 8S y S₈.
- 3.- ¿Cuáles son los significados de las siguientes fórmulas: a) H₂O, b) 2HCl, c) Na⁺Cl⁻, d) Mg⁺⁺(Cl)₂.
- 4.- Explicar qué significa la siguiente ecuación:

$$\text{Zn} + \text{S} \longrightarrow \text{ZnS} + h\nu$$
- 5.- Escriba una ecuación química para cada una de las siguientes reacciones: a) Oxido de mercurio (I) reacciona para dar mercurio más oxígeno, cuando se calienta.
 b) Carbono más oxígeno reacciona para dar dióxido de carbono más calor.
 c) Clorato de sodio más calor reacciona para dar cloruro de sodio más oxígeno.
 d) Nitrógeno más hidrógeno reacciona en presencia de un catalizador para dar amoníaco.
- 6.- Explique por qué la siguiente expresión no está de acuerdo con la ley de conservación de masa:



- 7.- Iguala las siguientes expresiones para hacer las ecuaciones:



- 4.- Explicar la diferencia entre metales y aisladores sobre las bases de ordenación de electrones.
- 5.- Usando un diagrama de nivel de energía, explicar por qué el bario con un orbital completo de electrones s es un buen conductor.
- 6.- En vista de las discusiones de los capítulos 6 y 9, explicar el hecho que el grafito es opaco mientras el diamante es transparente, y también el hecho que el grafito es un conductor eléctrico, mientras el diamante es un excelente aislador.
- 7.- ¿Sugieren los datos de la tabla 9-3 que la conductividad es un fenómeno periódico? Reordene los datos para demostrar su conclusión.
8. La conductividad eléctrica de un metal a la forma líquida es substancialmente menor que la del mismo metal al estado sólido. ¿Cómo ajustaría esto con el cuadro de la estructura del metal?

A P E N D I C E F

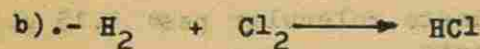
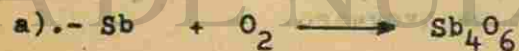
PROBLEMAS PARA EL CAPITULO V

- 1.- Nombre los elementos que corresponden a los siguientes símbolos: Fe, S, Cu, Ca, Cl, Bi, F, Sb, Au, Al,
- 2.- Dar los significados para la lista de símbolos: 2O y O₂; 8S y S₈.
- 3.- ¿Cuáles son los significados de las siguientes fórmulas: a) H₂O, b) 2HCl, c) Na⁺Cl⁻, d) Mg⁺⁺(Cl)₂.
- 4.- Explicar qué significa la siguiente ecuación:

$$\text{Zn} + \text{S} \longrightarrow \text{ZnS} + h\nu$$
- 5.- Escriba una ecuación química para cada una de las siguientes reacciones: a) Oxido de mercurio (I) reacciona para dar mercurio más oxígeno, cuando se calienta.
 - b) Carbono más oxígeno reacciona para dar dióxido de carbono más calor.
 - c) Clorato de sodio más calor reacciona para dar cloruro de sodio más oxígeno.
 - d) Nitrógeno más hidrógeno reacciona en presencia de un catalizador para dar amoníaco.
- 6.- Explique por qué la siguiente expresión no está de acuerdo con la ley de conservación de masa:



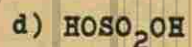
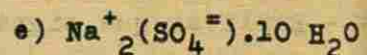
- 7.- Iguala las siguientes expresiones para hacer las ecuaciones:





8.- Distinguir entre peso molecular y fórmula peso.

9.-Cuál es la fórmula peso de:



10.-¿Cuál es la diferencia entre fórmulas empíricas y moleculares?

11.- Explique por qué el agua oxigenada no puede tener la fórmula empírica para el agua.

12.- ¿Cuál es la composición porcentual de $\text{Ca}^{++} \text{CO}_3^{--}$?

13.- ¿Cuál es la composición porcentual de $\text{Cu}^{++} \text{SO}_4^{--} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?

14.- ¿Cuál es la composición porcentual de $(\text{Na}^+) 4\text{P}_2\text{O}_7^{--}$?

15.- ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto que tiene la composición porcentual carbono 80%, hidrógeno 20%? (CH_3).

16.- ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto en el problema 15? Tiene un peso molecular de 30. (C_2H_6).

17.- Calcular la fórmula empírica de un compuesto que contiene 43.67% de fósforo y 56.33% de oxígeno.

18.- Calcular el peso de un átomo de plata a partir de su peso atómico expresado en gramos y del número de Avogadro.

19.- Una muestra 0.02 molar de un compuesto molecular pesa 1.15 g. Calcular el peso molecular del compuesto.

20.- ¿Qué peso de $\text{Mg}^{++}\text{O}^{--}$ se producirá quemando 1.75 gramos de magnesio?

21.- Se mezclan 5 gramos de H_2 con 75 gramos de O_2 y se hace pasar una descarga eléctrica a través de la mezcla. ¿Cuánta agua se forma?

22.- Si se mezclan 5 gramos de hierro con 5 gramos de azufre y calentamos, ¿Cuánto FeS resultará?

23.- Se da una muestra de 100 gramos la que tiene 41% de oxígeno y 59% de sodio, ¿Cuántas moles de oxígeno se obtienen cuando el compuesto se calienta?

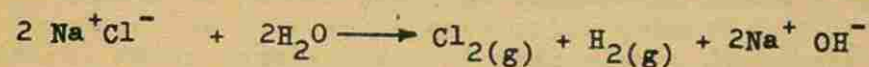
24.- ¿Cuánto gas CO_2 por volumen (litros) se producen a partir de 4.8 g de carbono?

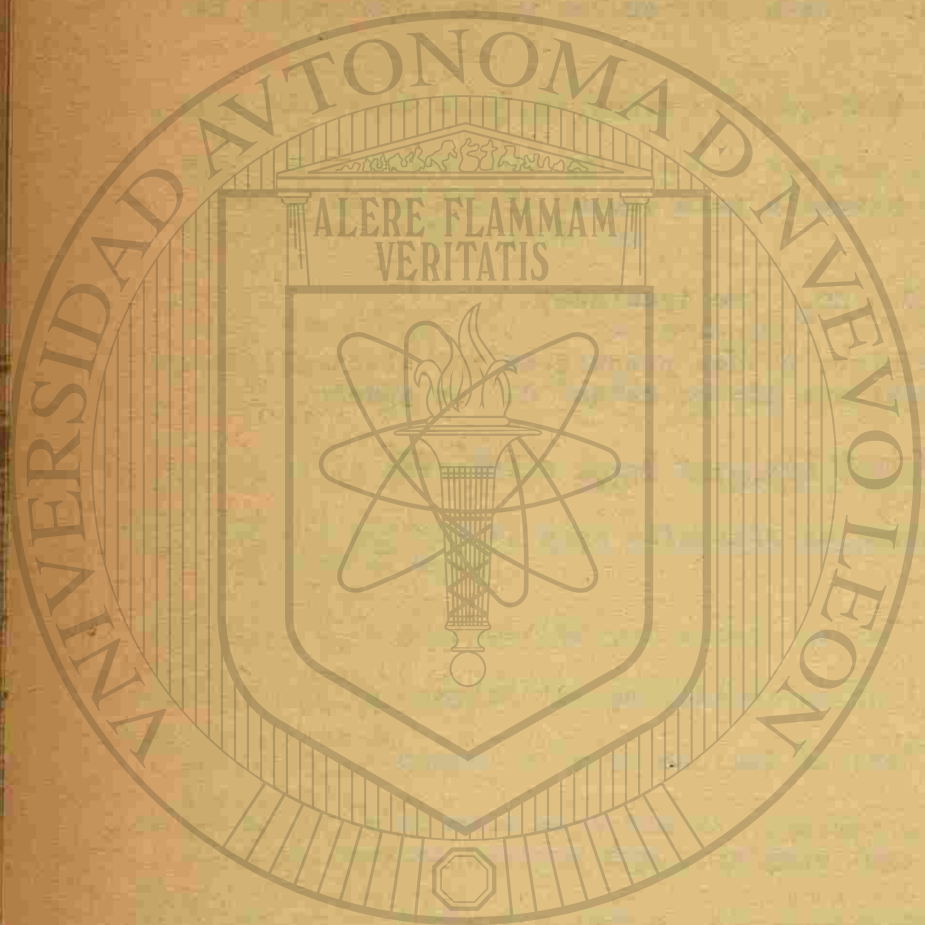
25.- ¿Cuántos litros de hidrógeno se necesitan para hacer 100 litros de gas amoníaco?

26.- ¿Cuánto oxígeno se necesita para quemar 15 litros de metano (CH_4)?



27.- ¿Cuántos litros de cloro pueden producirse por electrolisis de una solución que contiene 585 g. de $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ en agua?:





Capítulo X

TRANSFORMACIONES QUÍMICAS: SISTEMAS IONICOS

10-1.- ESTRUCTURAS DEL CLORURO DE SODIO Y METANO

En el capítulo VI discutimos las propiedades de los compuestos covalentes. En estos compuestos la unión entre los átomos es el resultado del comportamiento de pares de electrones lo que, como hemos visto, da origen a compuestos de punto de fusión y ebullición, bajos. En el capítulo IX sobre metales examinamos compuestos de un tipo de enlace químico netamente diferente.

Existe un tercer grupo de compuestos cuyas propiedades difieren tanto de los compuestos covalentes como de los metales; en esta categoría están comprendidos un gran número de compuestos iónicos. Las propiedades de un compuesto iónico tipo, como el cloruro de sodio, se aclaran por comparación con un compuesto covalente como el metano. Mientras a la temperatura ambiente el metano es un gas, el cloruro de sodio Na^+Cl^- , es un sólido. El punto de ebullición del metano es -161°C mientras que el del Na^+Cl^- es 1430°C . Si enfriamos metano hasta formar un sólido, los cristales así formados son bastante blandos, en cambio, los cristales de Na^+Cl^- son duros y quebradizos y al romperse lo hacen a lo largo de una superficie plana. El metano es casi insoluble en agua pero es bastante soluble en otras sustancias de enlace covalente, tales como los compuestos presentes en la gasolina. Con el cloruro de sodio, en cambio sucede justamente lo contrario. Es evidente que las diferencias señaladas son muy grandes y si nuestras teorías con respecto a la naturaleza del enlace químico son correctas ellas deben explicar estos hechos.

Usemos estos dos compuestos, metano y cloruro de sodio, para probar nuestras teorías. Ambos materiales son conocidos para todos ustedes, el cloruro de sodio es la sal de mesa y el metano es el principal constituyente del gas natural.

La estructura del metano se discutió en detalle en el capítulo VI y no repetiremos los argumentos, recordemos simplemente que en metano el átomo de carbono está unido en forma covalencial con cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno y de modo tal que las distancias entre los átomos de hidrógeno sea la mayor posible; esto se consigue en una disposición tetrahédrica. En esta molécula cada átomo ha alcanzado la configuración del gas inerte más próximo y la atracción residual entre moléculas es escasa. En el cloruro de sodio, los átomos han perdido o ganado electrones para alcanzar la configuración del gas inerte más cercano y entonces tenemos iones, ión sodio, Na^+ , y ión cloro Cl^- . Podríamos esperar entonces fuertes atracciones entre dos de tales iones de carga opuestas, de modo que espontáneamente ten

drían que juntarse. Pero, tal como un imán no atrae una limadura de hierro, sino todas las que están en la vecindad, así también el ión sodio positivo, atraerá iones cloruros negativos hasta que esté completamente rodeado por ellos. El tamaño de un ión sodio es tal, que justo seis iones cloruro pueden rodearlo. Al mismo tiempo el ión cloruro está atrayendo iones sodio positivos desde todo el espacio y los iones cloruro quedan rodeados por seis iones sodio. De acuerdo con esto podríamos esperar que el cloruro de sodio estuviera constituido de iones positivos y negativos dispuestos en forma alternada en tres dimensiones, tal como se ve en la figura 10-1.

Si esta figura es correcta (y parece ser razonable) podría uno preguntarse ¿Cuál es la molécula del cloruro de sodio? ¿Dónde empieza y donde termina? La respuesta debe ser que no tiene mucho sentido hablar de una molécula de cloruro de sodio y de cualquier otro compuesto iónico; en cierto modo, todo el cristal gigante es una sola "molécula" gigante. Es mejor que consideremos tales sustancias iónicas como grandes conjuntos de iones positivos y negativos dispuestos apretadamente y esta disposición dependerá de la carga de los iones y de sus tamaños relativos.

10-2.- RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES FISICAS

Hemos llegado ciertamente a "cuadros" totalmente diferentes para el metano y para el cloruro de sodio. Ahora, la prueba real sería ver si las propiedades físicas de estas sustancias son las que podríamos esperar sobre la base de las estructuras que hemos postulado.

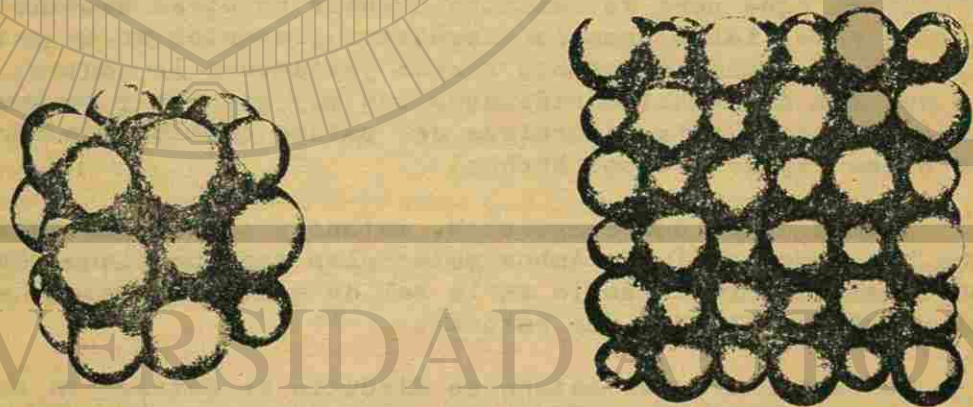


Figura 10-1

CRISTAL DE CLORURO DE SODIO

Consideremos primero el punto de ebullición, aclarando desde el principio lo que entendemos por punto de ebullición. Lo habíamos definido antes como la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a la presión sobre el líquido. Esta no es una definición muy útil aquí, de modo que miremos un poco más a fondo lo que sucede cuando hervimos una sustancia: ésta se convierte en un gas

y las partículas quedan muy separadas unas de otras. Existen fuerzas que mantienen juntas las partículas en el estado sólido o líquido así es que debemos suministrar energía suficiente para vencer estas fuerzas de atracción. Si agregamos calor aumentamos la energía cinética de las partículas de modo que, podríamos decir que, una sustancia hierve cuando las fuerzas de dispersión debidas al movimiento de las partículas, se hacen mayores que las fuerzas atractivas que mantienen juntas las partículas. Encontramos así la respuesta a bajo punto de ebullición del metano: las fuerzas de atracción entre las moléculas del metano son muy débiles. El alto punto de ebullición del cloruro de sodio, refleja el hecho de que las partículas son aquí iones cargados unidos fuertemente unos a otros.

Un argumento muy semejante puede usarse para explicar por qué los cristales del metano son blandos y los del cloruro de sodio son duros. Si aplicamos presión a un cristal de metano podemos destruir el cristal con facilidad porque las fuerzas intermoleculares son débiles, lo opuesto en cambio, es válido para el cloruro de sodio. Si hacemos una fuerte presión sobre un cristal de cloruro de sodio este se romperá en una forma tal que los pedazos expongan superficies planas. La razón de este rompimiento a lo largo de superficies planas es que cuando rompemos un cristal iónico, estamos separando iones positivos de negativos. Esto requiere energía y, la cantidad más pequeña de energía se requeriría si separamos el menor número de iones. Esto sucederá si el corte es a lo largo de un plano en lugar de una superficie irregular de mayor área. De aquí, que tengamos cortes precisos, limpios, planos en cristales iónicos.

Debe notarse que propiedades tales como altos puntos de ebullición y fusión, dureza y tendencia a romperse a lo largo de superficies planas son el resultado de la estructura de las sales y no debidas solamente a la presencia de iones. Cualquier otra sustancia que tenga una estructura similar debiera comportarse en forma similar, haya iones o no. Un buen ejemplo es la hermosa forma del carbono llamada diamante. Aquí, de nuevo, cada cristal es una molécula gigante en que cada átomo está unido con todos sus vecinos inmediatos a través de todo el cristal en tres dimensiones. En este caso sin embargo, el enlace entre los átomos es covalente y no hay iones presentes.

10-3 SOLUBILIDAD DE COMPUESTOS IONICOS EN AGUA

Hay, en todo caso, algunas propiedades que dependen de la existencia de iones. Hemos notado que el cloruro de sodio al igual que muchos compuestos iónicos (sales) es bastante soluble en agua. La mecánica de la disolución de sales será discutida en detalle en el capítulo XIII. Aquí basta decir que en el proceso de solución cada ión queda rodeado por moléculas de agua, se dice que estos iones están hidratados. La energía resultante de la formación de estos hidratos es suficiente para vencer la mayor parte de la energía que mantiene los iones en el cristal, de modo que se produce la disolución. En el caso del diamante, esta energía de hidratación no existe y los cristales no se disuelven, tampoco lo hace el metano aún cuando la energía que mantiene unidas sus moléculas es bastante pequeña.

El estudiante no debe concluir sin embargo, que por el hecho de que una sustancia iónica, el cloruro de sodio, sea soluble en agua, todas las otras sales también lo sean. Debiera ser bastante obvio de nuestra experiencia en el laboratorio, que sales como el cloruro de plata Ag^+Cl^- y el fluoruro de calcio $\text{Ca}^{++}(\text{F}^-)_2$ no son muy solubles en agua. Ustedes debieran esperar todas las posibilidades, desde sales extremadamente solubles hasta justamente lo contrario. En la brillante sátira de George Orwell, Granja de animales, ésta dice: "Todos los animales creados son iguales... pero algunos son más iguales que otros". También veremos nosotros que muchas sales son "In solubles"... pero algunas son más insolubles que otras.

En el capítulo XIII se dará una explicación del por qué muchas sales son relativamente solubles en agua, pero esta teoría no nos capacita para predecir el grado de solubilidad en todos los casos. Ustedes muy bien podrían preguntarse ¿Qué hay de malo en esta teoría que no puede ser usada para hacer predicciones? La respuesta es que hay una serie de cosas incorrectas en ellas, pero no sabemos muy bien cuales son. Extendiendo el tratamiento elemental dado en el capítulo XIII un químico puede encontrar tres o cuatro buenas razones acerca de por qué una sal debiera ser soluble en agua. Desafortunadamente, también podría encontrar tres o cuatro razones acerca de por qué debiera ser insoluble. Los autores de este libro esperan sinceramente que uno o más de sus lectores podrán hacer algún día contribución a resolver este problema y los muchos cientos de otros problemas no resueltos en química.

No podemos esperar por estas explicaciones y lo más que podemos hacer hasta que estas sean formuladas es postular algunas generalizaciones que nos ayuden a recordar los hechos, generalizaciones que, esperamos, no tengan muchas excepciones. Algunas de estas reglas simples se dan a continuación:

1.- Todas las sales de amonio (NH_4^+) y de los metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , y Rb^+) son solubles en agua.

2.- Todos los nitratos son solubles en agua.

3.- Todos los haluros (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) son solubles en agua con la excepción de aquellos de Ag^+ , Hg_2^{++} y Pb^{++} . Nótese sin embargo que $\text{Ca}^{++}(\text{F}^-)_2$ es insoluble y Ag^+F^- y $\text{Pb}(\text{F}^-)_2$ son solubles.

4.- Todos los hidróxidos (OH^-) son insolubles excepto aquellos de los metales alcalinos y del amonio (NH_4^+)

5.- Todos los sulfatos (SO_4^{--}) son solubles excepto los de Ba^{++} , Sr^{++} , y Pb^{++}

6.- Todos los carbonatos (CO_3^{--}) y fosfatos son insolubles excepto los de los metales alcalinos y de amonio.

7.- Todos los sulfuros son insolubles excepto los de los metales alcalinos y amonio como también los de Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} .

10-4.- CONDUCTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS IONICOS

Anteriormente hicimos notar el contraste entre la conductividad eléctrica de los compuestos covalentes y de los metales por medio de datos que mostraban que los compuestos covalentes aún en estado líquido tienen muy poca conductividad mientras que los metales son excelentes conductores de la corriente eléctrica aún como sólidos. Las sales sólidas tales como el cloruro de sodio, son también pobres conductores pero el material fundido es un buen conductor. Aquí hay de nuevo otra diferencia notable entre sustancias iónicas y sustancias unidas covalencialmente. En este caso como en el caso de la solubilidad, el factor importante no es tanto la estructura como la presencia de iones.

Hemos descrito un metal como constituido por un gran número de "iones positivos flotando en un mar de electrones". Estos electrones no están firmemente unidos a ningún ión particular de modo que si empujamos los electrones en un extremo de un pedazo de alambre de cobre, otros electrones serán empujados fuera del otro extremo. En otras palabras el metal conduce la electricidad o permite que el flujo de electrones se efectúe. En sustancias unidas covalencialmente, tales como el metano, los electrones estarían ocupados en sujetar los hidrógenos al carbono y no podrían ser empujados tan fácilmente como en los metales; tales compuestos no conducen la corriente eléctrica. En forma similar, en el cloruro de sodio sólido, los electrones están firmemente sujetos al núcleo implicado y no pueden moverse. Cuando fundimos el cloruro de sodio, no estamos proporcionando electrones que se muevan libremente, sino estamos suministrando iones de libre movimiento que pueden llevar la corriente de un electrodo a otro. Si armamos un aparato como el ilustrado en la figura 10-2, con electrodos sumergidos en cloruro de sodio fundido y conectamos la corriente, suceden una serie de cosas que consideradas en conjunto, dan el efecto neto del transporte de cargas eléctricas a lo largo del circuito. Este transporte de carga produce lo que conocemos como corriente eléctrica. La forma en que se transporta esta carga es diferente en las diferentes partes del circuito, si una parte de él es una sal fundida. En los alambres la carga es transportada por el movimiento de los electrones; en la sal fundida, la carga es transportada por el movimiento de iones. El cambio de electrones a iones, como los transportadores de carga, sucede en la superficie de los electrones y está siempre acompañado por un cambio químico. Veamos que sucede en el caso particular del cloruro de sodio fundido.

Como nuestra fuente de potencial eléctrico empuja electrones hacia un electrodo, dicho electrodo se hace negativo y atrae los iones positivos de sodio que se mueven libremente. Estos iones sacan electrones del electrodo, los que son repuestos por nuestra fuente de corriente eléctrica. Al mismo tiempo, los iones cloruro negativos, se mueven desde el electrodo negativo hacia el positivo. Al llegar a él pueden cederle electrones. El resultado neto es que los electrones son sacados de un electrodo y cedidos al otro y la carga ha sido transferida a través de la sal fundida. Los portadores de esta carga

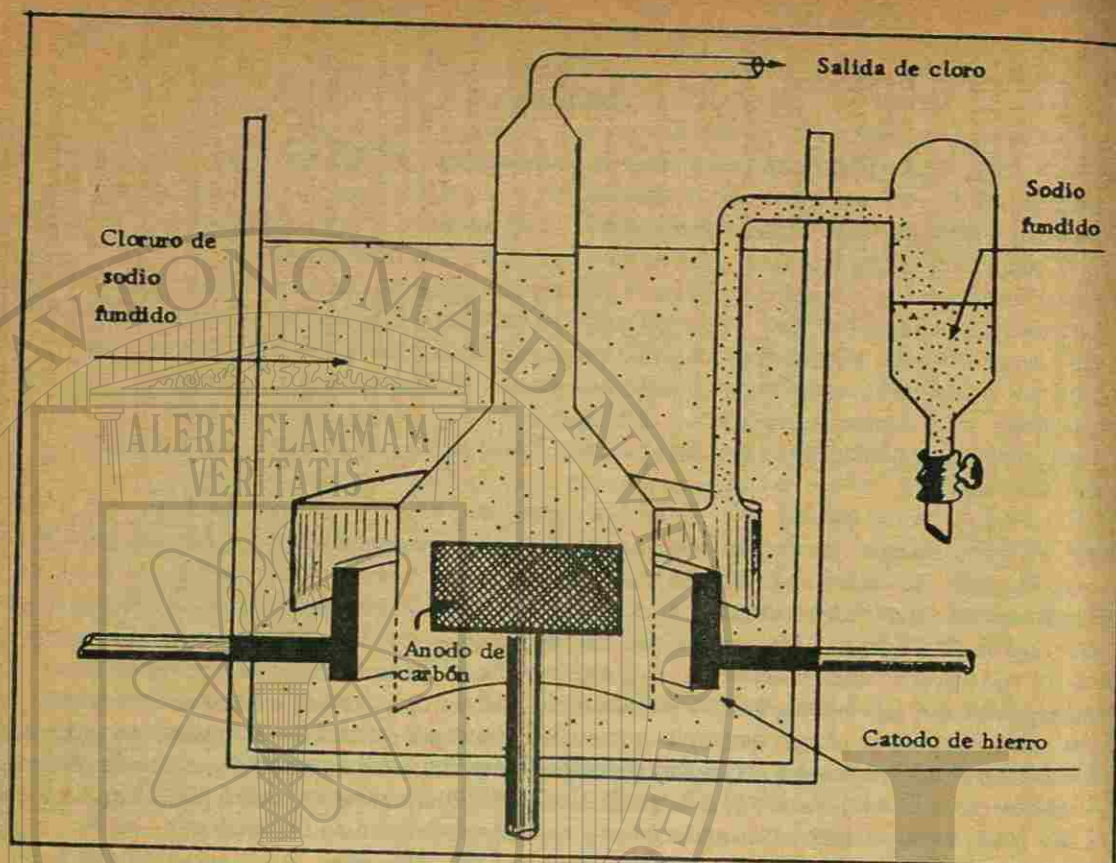


Figura 10-2

ELECTROLISIS DE CLORURO DE SODIO FUNDIDO PARA LA PRODUCCION DE SODIO Y CLORO

han sido los iones en la sal fundida. En la sal sólida, por supuesto, los iones no se pueden mover libremente y de aquí que el sólido es un conductor pobre.

Pero en este proceso los iones de sodio ganan electrones y los iones cloruro los pierden. ¿Qué se hacen entonces estos electrones? Un ión sodio es simplemente un átomo de sodio que ha perdido un electrón de tal modo que si recupera ese electrón se convierte nuevamente en un átomo de sodio. Así, en el electrodo negativo tiene lugar una reacción química en la que los iones sodio son convertidos en sodio metálico. Esto es:



Todo este proceso se conoce como electrolisis y será discutido con detalle más adelante.

10-5.- PROPIEDADES: IONES VERSUS MOLECULAS

Debemos mencionar otra diferencia entre sustancias iónicas y covalenciales; el amoníaco y el agua, contienen ambos hidrógeno uni-

do covalencialmente, sin embargo, el primero es una base y el segundo es neutro. El ácido iodhídrico es un agente reductor, el agua no lo es. El sodio metálico formará fácilmente hidrógeno a partir del agua pero no a partir de amoníaco líquido. El tricloruro de fósforo, PCl_3 , reacciona fácilmente con el agua, en cambio, el tetracloruro de carbono no. Podrían citarse muchísimos ejemplos más, pero creemos que el punto está ya claro: las propiedades químicas que podrían esperarse de una sustancia covalencial son propiedades moleculares (es decir, de toda la molécula) y no necesariamente, aquellas de los componentes atómicos individuales. Pero, en las sales, las propiedades químicas de la sustancia son las propiedades químicas de los iones. En otras palabras, si el cloruro de sodio reacciona con el ión plata para formar un precipitado, de cloruro de plata, así también el cloruro de calcio $\text{Ca}^{++}(\text{Cl}^-)_2$, o cloruro férrico $\text{Fe}^{+++}(\text{Cl}^-)_3$, o cualquier otro cloruro iónico, reaccionará en la misma forma. En todos estos casos la reacción es simplemente:



y la fuente de Ag^+ puede ser cualquier compuesto iónico de plata. La situación es exactamente la misma que si comenzamos con soluciones acuosas de sales, porque en la solución tenemos todavía los mismos iones presente, simplemente, están más separados.

10-6.- SEPARACION DE IONES

El comprender lo anterior, junto con el conocimiento de nuestras pocas reglas empíricas de solubilidad, un número sorprendentemente grande de hechos químicos cae dentro de un esquema razonable. Probemos con unos pocos problemas.

1) Se supone que una sustancia puede ser o cloruro de sodio o sulfato de sodio. ¿Cómo podría decirnos cuál es?

Respuesta: Disuélvala en agua y agregue una solución que contenga trazas de iones plata (por ejemplo Ag^+NO_3^- disuelto en agua). Un precipitado indicaría que la sustancia original era cloruro de sodio:



$\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{--} \longrightarrow$ no reacciona a menos que se use una gran cantidad de Ag^+ .

2) Qué sucedería si se mezclaran soluciones acuosas de nitrato de estroncio $\text{Sr}^{++}(\text{NO}_3^-)_2$, y sulfato de magnesio, $\text{Mg}^{++}\text{SO}_4$?

Respuesta: Tenemos cuatro iones presentes $\text{Sr}^{++}\text{NO}_3^-$, Mg^{++} , SO_4^{--} . El nitrato no precipitará con ninguno (ver regla 2).³ Similar-

mente el sulfato de magnesio ($Mg^{++}SO_4^{--}$) es soluble (regla 5) pero otros sulfatos son insolubles (regla 5) Así, obtendremos un precipitado de Sulfato de estroncio ($Sr^{++}SO_4^{--}$).



3.- Escribir ecuaciones igualadas para mostrar que sucedería si se mezclaran soluciones de los siguientes reactivos:

- $Na^+ Cl^- + Pb^{++}(NO_3^-)_2$
- $Ba^{++}(NO_3^-)_2 + Na^+ OH^-$
- $(NH_4^+)_2 S^{--} + Fe^{++}(Br^-)_2$
- $Mg^{++}SO_4^{--} + Mn^{++}(Cl^-)_2$
- $Ca^{++} + CO_3^{--} + Ca^{++}(NO_3^-)_2$ (soluble)

R e s p u e s t a s

- $2Cl^- + Pb^{++} \longrightarrow Pb^{++}Cl_2^- (s)$
- No reacciona a menos que se usen grandes cantidades de $Na^+ OH^-$
- $Fe^{++} + S^{--} \longrightarrow Fe^{++} S^{--} (s)$
- No reacciona
- $CO_3^{--} + Ca^{++} \longrightarrow Ca^{++}CO_3^{--} (s)$

10-7.- PUNTOS DE EBULLICION Y PUNTOS DE CONGELACION DE LAS SOLUCIONES

Es tiempo ya que prestemos un poco más de atención a las soluciones de sustancias iónicas. Hemos dicho que la solución de una sal en agua no cambia los iones sino simplemente los separa. Estos iones al ser separados pueden moverse libremente y el hecho que las soluciones acuosas de sales son buenos conductores, de la corriente eléctrica no debe sorprendernos. Las propiedades de estas soluciones son las de los iones presentes. Lo que es más sorprendente es que hay algunas propiedades físicas de las soluciones que dependen no de la clase de partículas del soluto (ya sean moléculas o iones) sino solamente del número de tales partículas presentes.

Dichas propiedades incluyen la elevación del punto de ebullición el descenso del punto de congelación y el cambio en la presión osmótica de la solución.

Veamos brevemente el argumento para la elevación del punto de ebullición porque lo que digamos aquí puede ser aplicado a las otras propiedades físicas con igual facilidad. Recordemos nuevamente que el punto de ebullición de un líquido es aquella temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a la presión existente sobre el líquido. Si a un líquido puro agregamos algún soluto no volátil, las partículas de dicho soluto se disuelven y distribuyen uniformemente en el líquido. Algunas de las moléculas de este soluto no volátil ocuparán parte de la superficie del líquido. A una temperatura dada, cuando se ha efectuado el proceso de disolución, hay menos moléculas del solvente que antes de agregar el soluto. Como una molécula del solvente no puede escapar a la fase gaseosa hasta que haya alcanzado la superficie del líquido, esto significa que la velocidad de escape de las moléculas del solvente está disminuida; pero la velocidad de regreso al líquido de las moléculas de solvente vaporizado (condensación) no ha sido alterada ya que la superficie total sobre la que se efectúa la condensación no ha sido alterada. Por lo tanto, se estarán condensando más moléculas del solvente que las que se están evaporando (b en la fig.10-3).

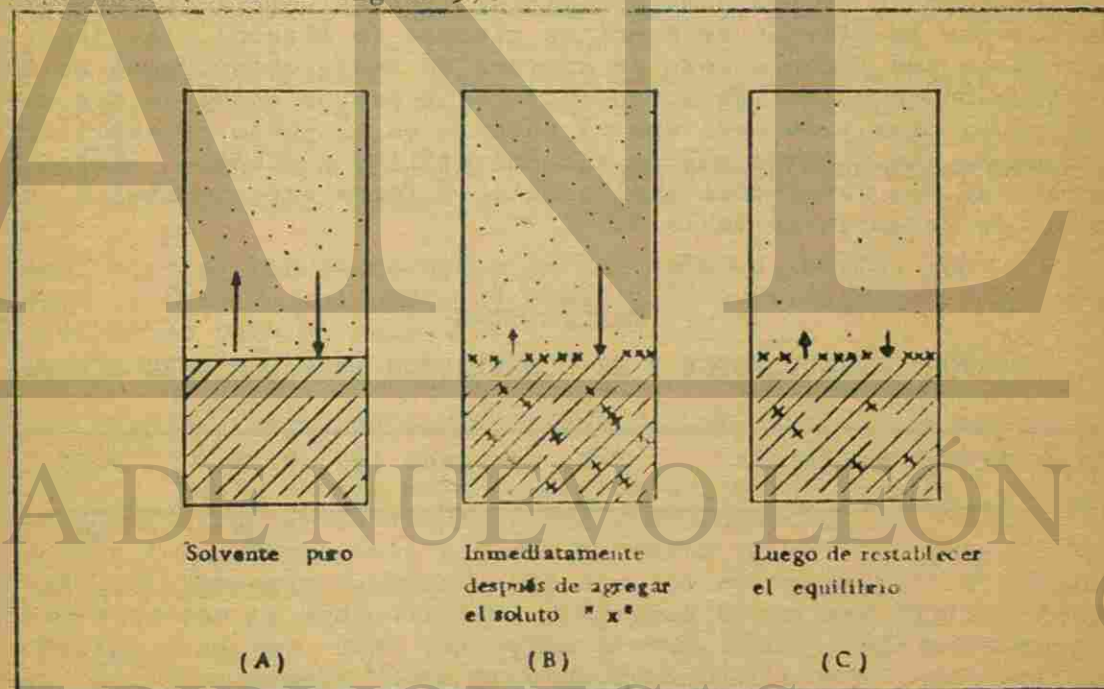


Figura 10-3

EL EFECTO DE AGREGAR MOLECULAS DE SOLUTO "x" SOBRE EL PUNTO DE EBULLICION DE UN LIQUIDO.

Como resultado la concentración de moléculas de solvente en el vapor disminuye y de aquí que disminuye la velocidad de condensación

(hay menos moléculas de vapor para condensarse) hasta que se restablezca nuevamente el equilibrio (C en la figura 10-3). Por lo tanto, a una temperatura dada la presión de vapor de una solución es más baja que la del solvente puro. De aquí se deduce que la temperatura requerida para elevar la presión de vapor hasta igualar la presión existente sobre el líquido, será mayor que para el solvente puro. Es decir, el punto de ebullición de una solución de un soluto no volátil es mayor que el del solvente puro. Un argumento similar nos llevaría a la conclusión que el punto de congelación de una solución es más bajo que el del solvente puro.

Debemos hacer notar que el argumento anterior está basado solamente en el número relativo de partículas disueltas y no en la clase de ellas. Esto nos llevaría a concluir que si a un peso dado de solvente agregamos un mol de alcohol etílico (C_2H_5OH), el aumento en el punto de ebullición será exactamente el mismo que si agregamos un mol de glucosa ($C_6H_{12}O_6$). Es interesante hacer notar que el alcohol etílico puro congela a $-112^\circ C$ mientras que la glucosa pura congela (o funde) a $+146^\circ C$. Vemos claramente que esta diferencia en el punto de congelación no tiene efecto alguno sobre la forma en que estas sustancias alteran el punto de ebullición de una solución acuosa. La adición de un mol de glucosa al mismo peso de solvente causaría un aumento en el punto de ebullición igual al doble del aumento producido por la adición de $\frac{1}{2}$ mol de glucosa (o alcohol etílico). Si agregamos una fórmula peso de cloruro de sodio obtendremos un mol de iones sodio y un mol de iones cloruro, o sea un total de dos moles de partículas y de aquí que el aumento en el punto de ebullición sea el doble que para un mol de alcohol etílico o glucosa. Estas predicciones se han verificado ampliamente en forma experimental como lo indican los datos en la tabla 10-1.

TABLA 10-1

PUNTOS DE EBULLICION Y DE CONGELACION DE SOLUCIONES ACUOSAS

Peso de agua	Sustancia	Peso agregado (g)	P. E.	P. C.
1000			100°	0°
1000	C_2H_5OH	46	100.52	-1.86
1000	Na^+Cl^-	58.5	101.04	-3.72
1000	$C_6H_{12}O_6$	180	100.52	-1.86
1000	$Ca^{++}(Cl^-)_2$	111	101.56	-5.58

Tabla 10-2

CONSTANTES DE PUNTOS DE CONGELACION Y PUNTOS DE EBULLICION

	P.C.	K_{PC}	P. E.	K_{PE}
Acido acético	16.7	3.9	118.5	3.07
Acido sulfúrico	10.5	6.81	-	-
Benceno	5.5	5.12	80.15	2.53
Naftaleno	80.2	6.9	218.0	5.65
Alcanfor	178.4	40.	208.25	5.95

Los experimentos que utilizan este fenómeno son usados a menudo para determinar el peso molecular de un soluto no ionizado, o bien si el soluto es una sal de fórmula empírica conocida, se puede determinar el número de iones presentes por fórmula peso del compuesto. Así, si se disuelve un mol gramo de cloruro de sodio en una cantidad dada de agua, el aumento del punto de ebullición será el doble que aquel para una solución que contiene un mol de alcohol etílico en la misma cantidad de agua, pero sólo $\frac{2}{3}$ de aquel para una solución que contenga una fórmula peso de cloruro de calcio (en gramos). La razón reside en que el compuesto $Ca^{++}(Cl^-)_2$ introduce el triple de partículas en la solución que el compuesto covalente, mientras que el cloruro de sodio introduce el doble.

Ejercicio: De los datos dados en la tabla 10-1, ¿cuáles son las constantes de elevación del punto de ebullición y de descenso del punto de congelación para el agua?

10-8.- ESTRUCTURA CRISTALINA EN LOS COMPUESTOS IONICOS

Hasta ahora, en esta discusión, hemos supuesto que los compuestos iónicos están formados por una ordenación de partículas cargadas y desde luego esto parece razonable ya que los iones están presentes siempre que fundimos o disolvemos estos cristales tal como se demuestra por la conductividad eléctrica de la sal fundida y de la solución de ella. Pero existe la probabilidad que los iones se forman de alguna manera en el proceso de fusión o de disolución. Esto parece improbable en vista de la dureza y otras propiedades del cristal, pero la duda aun queda en pie. ¿Hay alguna evidencia directa de la presencia de iones en el cristal?

Los experimentos más significativos que demuestran la presencia de iones están basados en las observaciones de lo que sucede cuando se hace incidir rayos X en el conjunto de partículas en el

crystal. Si las partículas (que pueden ser átomos combinados en moléculas gigantes como en el diamante, átomos combinados en moléculas covalentes más pequeñas, o iones) están ordenadas en una estructura, se alinearán en planos paralelos. Esto es difícil de visualizar en tres dimensiones, pero en una distribución bidimensional como en la fig. 10-4, mostrará filas de átomos tal como vemos filas de árboles en un bosque plantado. Habrá una serie de filas (o planos cuando se trata de tres dimensiones) dependiendo de como miremos el cristal. A los rayos X estos planos se ven como superficies reflectantes, sin embargo, como hay muchos de ellos, las reflexiones desde un plano interferirán con las reflexiones de los planos adyacentes paralelos, salvo que el ángulo sea el preciso.

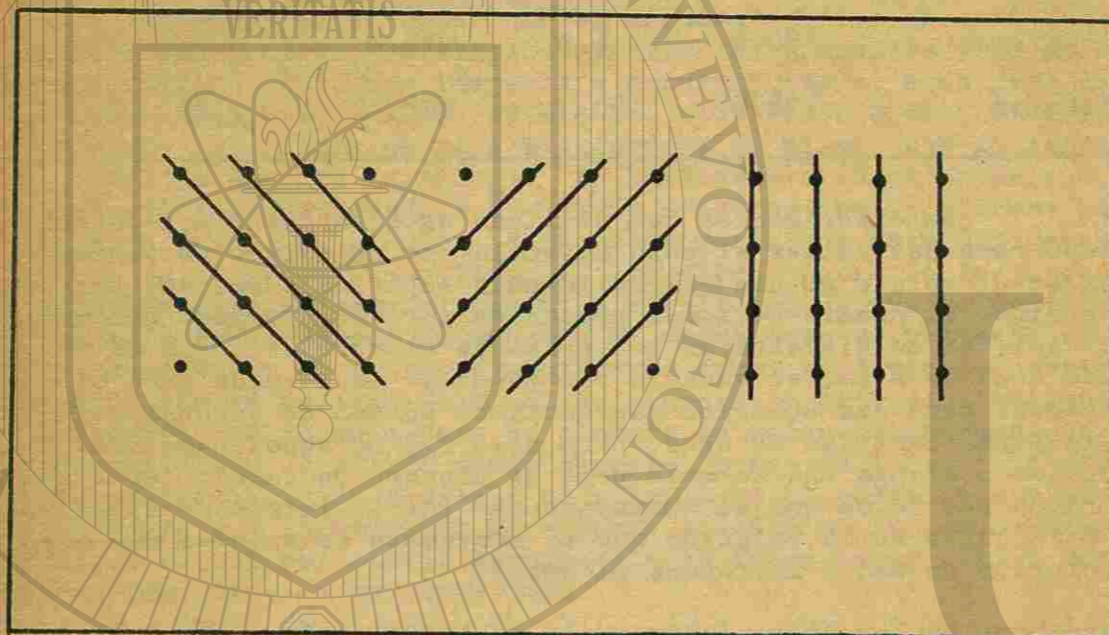


Figura 10-4

ALINEACIONES EN UN CRISTAL BIDIMENSIONAL. EN LOS CRISTALES VERDADEROS EXISTIRAN PLANOS PARALELOS CONTENIENDO LOS ÁTOMOS.

Midiendo el ángulo de reflexión, podemos entonces medir las distancias entre planos paralelos adyacentes. Se dice que los planos son idénticos cuando contienen el mismo número y la misma clase de partículas. Es esta característica de la reflexión de los rayos X la que nos permite medir distancias entre partículas en un cristal.

Por ejemplo, hemos afirmado repetidamente que en el cristal de cloruro de sodio, cada ión sodio está rodeado por seis iones cloruro y cada ión cloruro por seis iones sodio. En dos dimensiones esto da una imagen como en la fig. 10-5, y podemos señalar planos idénticos. Los planos verticales aaaa son idénticos porque contienen números iguales de iones sodio y cloruro, los planos bbbb son idénticos porque contienen solamente iones cloro, los planos cccc son idénticos

porque contienen solamente iones sodio y los planos dddd son idénticos porque contienen igual número de iones sodio y iones cloruro.

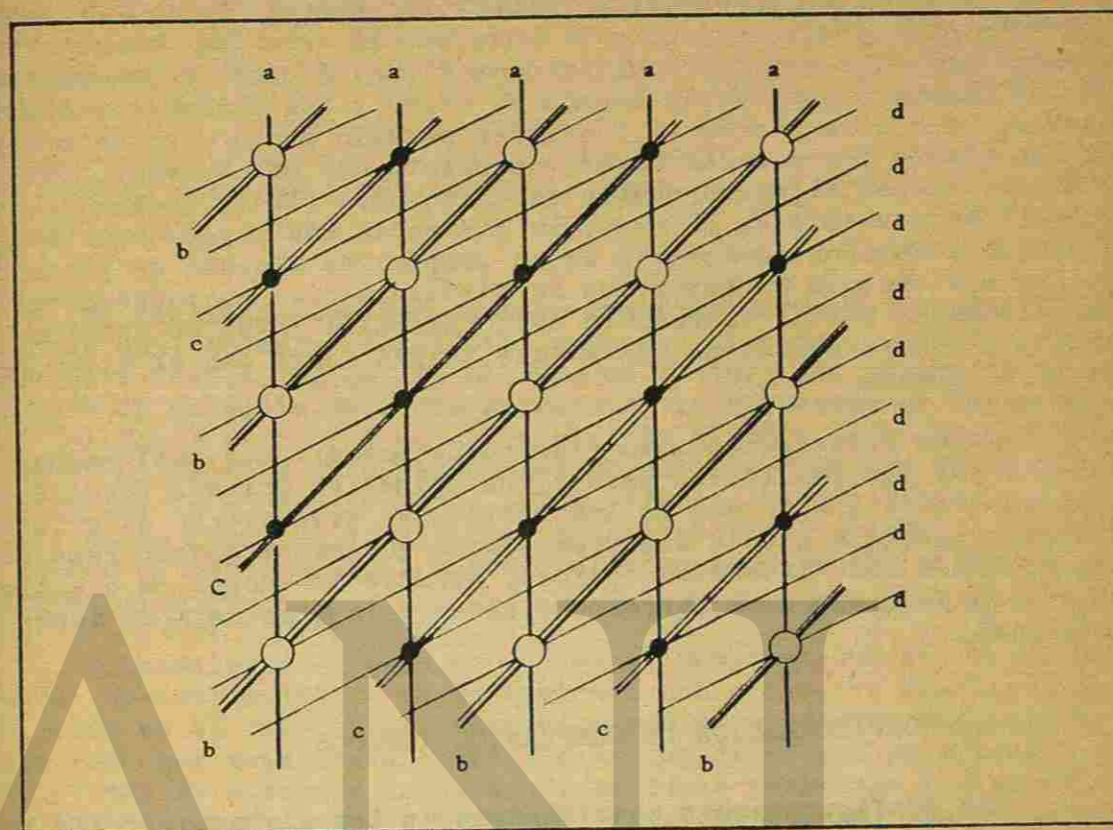


Figura 10-5

ALGUNOS PLANOS PARALELOS EN UN CRISTAL DE CLORURO DE SODIO

Muchos otros planos idénticos podrían mostrarse. Todas estas distancias de a-a, de b-b, de c-c y de d-d pueden medirse, junto con muchos otros en el cristal tridimensional. Si colocamos sodio y cloro a estas distancias medidas, podemos calcular el volumen que contendrá un número dado de átomos de sodio y cloro. Conociendo los pesos atómicos del sodio y cloro puede calcularse un valor para la densidad del cloruro de sodio que confirma nuestro esquema del ordenamiento en un cristal de cloruro de sodio.

10-9.- EVIDENCIA DE LA EXISTENCIA DE IONES EN CRISTALES

Estas mediciones, sin embargo, no demuestran que el cristal contiene iones y no átomos. El mismo resultado se obtendría si hubieran átomos de sodio y cloro en el cristal. Los planos marcados aa, bb, cc, etc. serían en todo caso idénticos. Hay otra característica importante de los rayos X. La radiación electromagnética de alta frecuencia no puede distinguir entre núcleos de diferentes masas, sino sólo

entre partículas que tengan diferente número de electrones. Por lo tanto, cuando examinamos cloruro de potasio en un haz de rayos X podríamos decidir si tenemos iones o átomos presentes. El cloruro de potasio tiene la misma disposición estructural que el cloruro de sodio y si miramos a él desde un ángulo de modo que miremos los planos b y c, encontraremos que estos son diferentes si hay átomos presentes puesto que los planos b contendrán átomos de cloro y los planos c átomos de potasio. Por otra parte, si los iones potasio y cloro están presentes los planos b y c serán idénticos puesto que ambos iones, potasio y cloro, tienen el mismo número de electrones (18). Se ha encontrado en realidad que este es el caso; la distancia más larga observable entre planos idénticos adyacentes en un cristal de cloruro de potasio mirado desde el ángulo correcto, es la distancia b-c; no podemos encontrar la distancia b-b ni tampoco la c-c. La única forma en que los planos b y c pueden ser idénticos es que tengan iones con el mismo número de electrones.

Estas observaciones en cloruro de potasio son confirmadas ampliamente por los resultados para otros cristales que nos permite estimar el número de electrones de las partículas presentes en el cristal. Estas sustancias, que tienen las propiedades que hemos citado como correspondientes a las sustancias iónicas, siempre se encuentra que tienen un número de electrones correspondientes a la presencia de iones en el cristal.

10-10.- FORMACION DE COMPUESTOS IONICOS

Las configuraciones electrónicas de los elementos y sus lugares en el cuadro periódico han sido estudiadas en el capítulo IV. Aquellos elementos que se presentan en el cuadro periódico justo antes que un gas inerte, pueden alcanzar la configuración de dicho gas inerte ganando electrones y formando iones negativos. Un ejemplo es el cloro, que tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ este átomo puede transformarse en un ión cloruro que tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (Cl^-), por ganancia de un electrón. En la misma forma, cualquiera de los elementos del grupo VII puede, ganando un electrón, convertirse en un ión de carga -1; dicho ión tiene la configuración del gas inerte correspondiente.

En el extremo opuesto del cuadro periódico, en el grupo I, aparecen los elementos que están justo después de un gas inerte. Estos pueden alcanzar la configuración de un gas inerte perdiendo un electrón y formando un ión positivo. Un ejemplo es el sodio que tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ que puede formar un ión sodio (Na^+) perdiendo el electrón $3s^1$. La configuración del ión sodio es $1s^2 2s^2 2p^6$, la que es idéntica con la del gas inerte neón.

En los párrafos precedentes hemos discutido la formación de iones sin especificar el origen o el destino del electrón que es adquirido o perdido. Pero como los electrones no son creados ni des-

truidos en las reacciones químicas, debemos dar cuenta de ellos. Podemos hacer esto considerando que en la reacción entre sodio y cloro un electrón que originalmente estaba en la cercanía de un núcleo de sodio, está asociado ahora más estrechamente con el núcleo de cloro. Esta reacción podría representarse, en primera aproximación, por la ecuación siguiente, en que los electrones periféricos están representados por puntos:

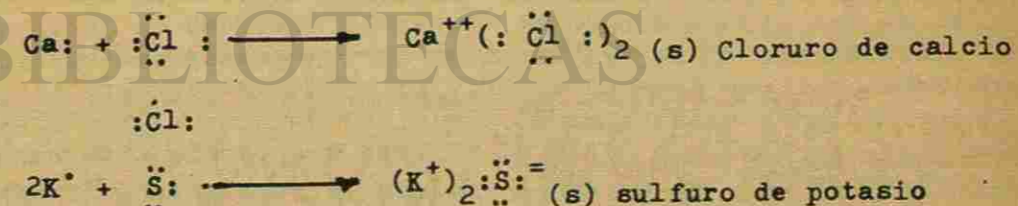


En realidad, tenemos aquí la reacción de un metal sólido, el sodio con un compuesto covalencial gaseoso, el cloro, para formar una sustancia iónica típica, el cloruro de sodio. Así solamente el símbolo para la molécula de cloro representa la situación en forma adecuada. Ya hemos visto que en un cristal de cloruro de sodio hay una colección de núcleos de sodio cargados positivamente que se mantienen juntos por la atracción mutua de un enjambre de electrones. El cloruro de sodio resultante, debe sus propiedades a la atracción mutua de millares de iones sodio y cloro, tal como se discutió antes en el capítulo.

Debe hacerse énfasis en que en el compuesto un ión sodio determinado no está sujeto a un determinado ión cloro, en realidad, la disposición en el cristal de cloruro de sodio es tal que cada ión está encerrado por seis iones cloro y cada ión cloro por seis iones sodio. El cristal es entonces un agregado de iones positivos y negativos, los que se mantienen juntos por fuerzas electrostáticas. La formación de tales agregados, mediante la pérdida de electrones por un elemento y la ganancia de electrones por otro resulta en un enlace iónico. La "fuerza motriz" en la reacción proviene de la energía liberada en la formación de un agregado.

Nótese que no es correcto usar el término enlace iónico en el sentido de conectar dos átomos como lo hace el enlace covalente. Las fuerzas electrostáticas que mantienen juntos los compuestos iónicos son no direccionales y difusas, en el sentido que se ejercen a través de todo el agregado cristalino.

Existen muchos compuestos iónicos como el cloruro de sodio. Los elementos más electronegativos del grupo VII y VI forman iones positivos por ganancia de electrones; los elementos menos electronegativos I y II pierden electrones para formar iones positivos. Ejemplos:



10- 11.- REACCIONES ENTRE METALES Y NO METALES

Consideremos en conjunto la reacción entre un elemento metálico y uno no metálico para formar un compuesto iónico. ¿Estamos ahora en una posición que nos permita dar cuenta de los cambios que se producen en las propiedades características? Ciertamente que la diferencia entre reaccionantes y producto es dramática. Veamos simplemente como sustancias diferentes parecen completamente no relacionadas. Para "ver" la relación consideremos un ejemplo específico.

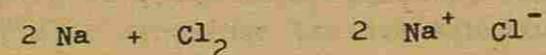
Cuando el sodio metálico reacciona con el no metal cloro, el producto de la reacción es cloruro de sodio; las propiedades de los reaccionantes y producto aparecen en la tabla 10-3. Ya hemos visto en el capítulo IX que podemos dar cuenta de muchas de las propiedades de un metal considerándolo como un sistema de iones positivos mantenidos por un gas de electrones. Las fuerzas de agregación son poderosas como lo indica la magnitud del calor de vaporización. Sin embargo, el gas de electrones permite una cierta movilidad de los iones positivos de modo que el sólido es maleable. Estos electrones no ocupan posiciones fijas dentro del cristal metálico sino que están relativamente libres.

Ahora cuando los átomos de cloro entran al metal, el gas de electrones se fija en los átomos de cloro. La remoción de un electrón de un ión cloruro es difícil, además los iones Cl^- son grandes y pesados de modo que los electrones otrora libres, no pueden ya moverse fácilmente. Los intentos de deformar un cristal de cloruro de sodio lo rompen, antes de doblarlo. En la misma forma, la conductividad eléctrica del sodio sólido cae prácticamente a cero cuando se forma cloruro de sodio. Otro resultado del aprisionamiento de los electrones libres en el metal, por los iones cloro es el cambio de un sólido opaco a un sólido transparente.

Para ver como difiere la densidad del cloruro de sodio de la densidad de los reaccionantes, es necesario arreglar las cifras. Los datos de densidad dados en la tabla 9-3 están en gramos por mililitro. Pero las densidades de sodio y cloro sin reaccionar no pueden agregarse aritméticamente salvo que coloquemos magnitudes apropiadas en el denominador de cada fracción de densidad, ya que para sumar fracciones debemos tener la misma cantidad en el denominador. Podríamos obviar esta dificultad convirtiendo cada densidad en lo que se llama volumen atómico, que se calcula dividiendo el peso atómico por la densidad. En nuestro caso el volumen atómico quedará expresado en mililitros. Para el cloro, el volumen atómico será más representativo al de los átomos mismos si se usa la densidad de la forma sólida. El cloro sólido tiene una densidad de 1.9 gramos por mililitro lo que da un volumen atómico de 18.7 ml. mientras que para el sodio metálico el volumen atómico es 23.5 ml. Estos dos volúmenes dan un volumen total de 42.2 que sería el volumen que podría esperarse de 58.5 gramos de Na^+Cl^- si el sodio y cloro se combinaran sin cambio alguno. Pero esto significa una densidad calculada para la sal de 1.39. El

valor medido es de 2.16 g/ml por lo que concluimos que la reacción entre sodio sólido y cloro sólido signifique una reducción considerable en el volumen.

Estos datos de densidad sugieren entonces que la reacción procede de reactivos con



estructuras flojas a un producto con estructuras rígidas y compactas. Es posible medir los radios de los átomos y iones incluidos (Ap. D)

Tabla 10-3

	Sodio	Cloro	Cloruro de sodio
Color	Plateado	amarillo verdoso	incolore
Transmisión de la luz	opaco	transparente	transparente
P.F., °C	97.9	-102	801
P.E., °C	882.9	-34.6	1430
Densidad, g/ml, 0°C 1 atmos.	0.98	0.0032	2.163
calor de vaporización Kcal/mol.	26.0	4.420	
calor de disociación Kcal/mol.	0	56.9	180.4
Conductancia eléctrica a 25°C	excelente cuerpo	0	0 cara
Estructura cristalina a 25°C	cúbico centrado	gas	cúbica [®] centrada

tales tamaños están dados generalmente en unidades Angstrom (\AA), donde una unidad Angstrom es la cien millonésima parte de un centímetro ($1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm.}$) Los valores medidos están dados en la tabla 4. Para estas comparaciones se ha escogido el radio de van der Waal en lugar

del radio covalente anotado en la figura 8-12. Para el cloruro de sodio el tamaño atómico promedio está entre los valores del covalente y del de van der Waal. Claramente estos datos son también consistentes con nuestros análisis de los datos de densidad. En efecto, uno concluye que la reacción considerada es un procedimiento para obtener los electrones más cercanos al núcleo. Encontramos aquí que el ión sodio puede tener electrones más cercanos a él cuando están presentes iones cloro que cuando átomos de sodio están cerca de otros átomos de sodio. Que el $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ resultante sea una sustancia dura y quebradiza parece ahora una necesidad.

Tabla 10-4

RADIO DE ALGUNAS PARTICULAS

	\AA
Na	1.86
Cl	1.86
Na^+	0.95
Cl^-	1.81

Si los datos de densidad para una gran variedad de cloruros metálicos son examinados, se encuentra que el rango de valores es algo limitado. Como un ejemplo la tabla 10-5 presenta datos para las densidades de la mayor parte de los metales sólidos del cuarto período, junto con las densidades de los correspondientes cloruros sólidos. Con la excepción del cloruro de potasio todos los compuestos citados son bicloruros.

Tabla 10-5

DENSIDAD DE LOS METALES DEL 4o. PERIODO Y SUS CLORUROS

	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Densidad del metal	0.86	1.55	5.96	7.1	7.2	7.86	8.9	8.90	8.92	7.14
Densidad del cloruro	1.99	2.15	3.23	2.75	2.98	1.93	3.36	3.54	3.05	2.91

Si aún otros cloruros se incluyen en la lista el cuadro no cambia sustancialmente. Nótese que los valores extremos para los cloruros difieren en un factor menor que dos, mientras que las correspondientes densidades de los metales cubren un rango mayor que un factor de diez. Esto sugiere que la densidad de un cloruro metálico es sustancialmente independiente de la densidad del metal a partir del cual se forma. Las implicaciones de estas relaciones se dejan al lector como un problema a desarrollar.

10-12.- FORMACION DE COMPUESTOS EN LOS ELEMENTOS DE TRANSICION

En los ejemplos dados en la sección 10-11 cada uno de los iones mostrados tiene la configuración electrónica de un gas inerte. Esta no es sin embargo, la única configuración que resulta cuando se forman iones. Los numerosos elementos de transición en el cuadro periódico forman iones que no tienen las configuraciones de un gas inerte.

Los elementos que tienen pocos electrones en el nivel de energía por encima de una envoltura d llena o parcialmente llena tienden a perderlos y hay un cierto grado de estabilidad en la envoltura llena de electrones d . Esta estabilidad no es tan grande como aquella de la configuración de un gas inerte y así, la facilidad con que se forman iones Ca^{++} es mayor que la facilidad con que se forman iones Zn^{++} .

En los elementos de transición los electrones en los orbitales d y s tienen casi la misma energía y estos elementos forman iones de más de una clase. Así además del ión cromo (II) Cr^{++} , el cromo forma un ión de carga +3 y el hierro forma tanto iones ferrosos Fe^{++} como férricos Fe^{+++} . Los iones de los elementos de transición tales como los de cromo y hierro, tienen orbitales incompletos, particularmente en la subcapa d y tienden a formar iones complejos tales como el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$ reaccionando con grupos que pueden suministrar electrones a orbitales incompletos en el nivel energético d y otros.

Que un átomo forme un ión particular o no, dependerá de la estabilidad de la estructura iónica que puede formar y del tamaño del átomo y su número atómico. La distancia promedio de los electrones de valencia al núcleo determina el tamaño del átomo y su número atómico. En la formación de cationes una vez que se ha perdido un electrón, los electrones que quedan se mantienen más firmemente y no se pierden con facilidad. En la formación de aniones la carga positiva del núcleo atómico puede ser capaz de mantener uno o dos electrones extra; mientras más pequeño es el átomo más fácilmente pueden ser mantenidos los electrones extra.

10-13.- IONES POLIATOMICOS

Hasta ahora todos los iones que se han discutido han sido iones simples que contienen sólo un átomo. Hay sin embargo, una serie de iones usuales que son poliatómicos. Por ejemplo, el nitrógeno forma dos iones usuales de naturaleza poliatómica: estos son el ión amonio (NH_4^+) y el ión nitrato (NO_3^-). El azufre forma también varios iones poliatómicos, tales como el ión sulfato (SO_4^{2-}). El oxígeno forma el ión hidronio, H_3O^+ , el carbono el ión carbonato CO_3^{2-} etc. En estos iones los átomos están unidos unos con otros por enlaces covalentes firmes y la carga iónica está distribuida en todo el ión. El enlace entre los átomos es suficientemente fuerte de modo que en la mayor parte de las reacciones químicas los átomos no se separan unos de otros, sino que actúan como una unidad en la misma forma que un ión simple actúa como una unidad. El ión hidronio en solución acuosa es una excepción a esto, por razones que serán discutidas más adelante (cap. XII).

10-14.- REACCIONES IONICAS Y ENERGIA

Cuando se examina un número de sistemas diferentes que contienen iones y sustancias metálicas o covalentes, se encuentra que en algunos casos hay reacción y en otros no. Así, si una solución acuosa que contiene Ag^+ , se mezcla con cobre metálico, tiene lugar una reacción, mientras que usando Pb^{++} en lugar de Ag^+ no hay reacción. Un examen de la reacción de Ag^+ con cobre revela la formación de cristales de plata metálica mientras que el cobre insoluble se disuelve formando iones cuprosos. Mediante mediciones cuantitativas se llega a la conclusión de que por cada ión Cu^{++} formado, precipitan dos átomos de plata. Este cambio químico puede expresarse mediante la ecuación:



El lector debiera darse cuenta de lo que se implica acerca de las cargas que aparecen en la ecuación, ¿Es ésta implicación consistente con lo que podríamos esperar basados en la naturaleza de la carga eléctrica? Sería igualmente correcto escribir:



¿Cómo podríamos organizar el conocimiento acerca de las reacciones de un ión y un elemento? Ciertamente sería útil si se pudiese elaborar un esquema en que no solamente se compararán los trozos de información del laboratorio, sino que también permitiera afirmaciones seguras sobre combinación de sustancias que no hayan sido hechas antes. Se ha presentado ya un esquema general en el Cap. VII; este esquema está basado en el concepto de cambio de energía libre. Desde ese punto de vista sería correcto decir que una mezcla de Ag y Cu^{++} tiene

una energía libre más alta que una mezcla de Ag^+ y Cu . En la misma forma una mezcla de Pb^{++} y Cu deberá tener una energía libre más baja que una mezcla de Pb y Cu^{++} .

Con este concepto de energía podríamos predecir que una mezcla de Pb y Cu^{++} debiera reaccionar así:



Esta última reacción se produce de acuerdo a lo que esperábamos.

¿Podemos asignar valores numéricos a la energía libre? En el capítulo VII se hizo notar al pasar (10-7-3) que la energía eléctrica es una forma de energía libre. Toda puede convertirse en trabajo útil. Este hecho puede formar la base de un método para la determinación de energía libre aplicable al tipo de reacción química que se discute ahora. Para soluciones acuosas que contienen iones, se pueden hacer conexiones eléctricas de modo que la reacción química tiene lugar con la energía química potencial convertida a energía eléctrica. Se establece una conexión eléctrica introduciendo dos electrodos que, en el caso más simple, pueden estar hechos de los mismos metales reaccionantes. Así, para los sistemas $\text{Ag}-\text{Ag}^+$ y $\text{Cu}-\text{Cu}^{++}$ una lámina de plata pura y una lámina de cobre forman electrodos efectivos.

Si ponemos una solución acuosa de iones plata y cobre en un recipiente con láminas de cobre y plata metálicos (fig. 10-6) no se obtiene una cantidad significativa de energía eléctrica, más bien la lámina de cobre reacciona con los iones plata estén presente o no los dispositivos para medir la electricidad producida. Nuestra finalidad puede ser lograda sólo si separamos los reactivos unos de otros y los conectamos eléctricamente. Esto puede hacerse.

El electrodo de plata metálica se coloca en un vaso que contenga una solución de ión plata (preparada quizás disolviendo Ag^+NO_3^- en agua). El electrodo de cobre metálico se coloca en un vaso que contiene una solución de iones Cu^{++} (CuSO_4 en agua). Ahora, si los dos electrodos se conectan a un dispositivo para medir energía eléctrica, nada sucede (fig. 10-7). Es necesario completar el circuito de modo que la electricidad pueda fluir en forma completa en un ciclo cerrado. Para hacer esto tenemos que conectar las dos soluciones sin mezclarlas directamente. Una forma simple de hacer esto es poner ambas soluciones en el mismo recipiente pero separadas por una pared de arcilla porosa (fig. 10-8). La otra forma es colocar la solución y el electrodo en un recipiente de arcilla porosa parcialmente sumergido en el otro recipiente. Dispositivos como estos son llamados celdas.

Ahora sí, la electricidad fluye y el electrodo de plata se hace más pesado, mientras que el electrodo de cobre se hace más livia

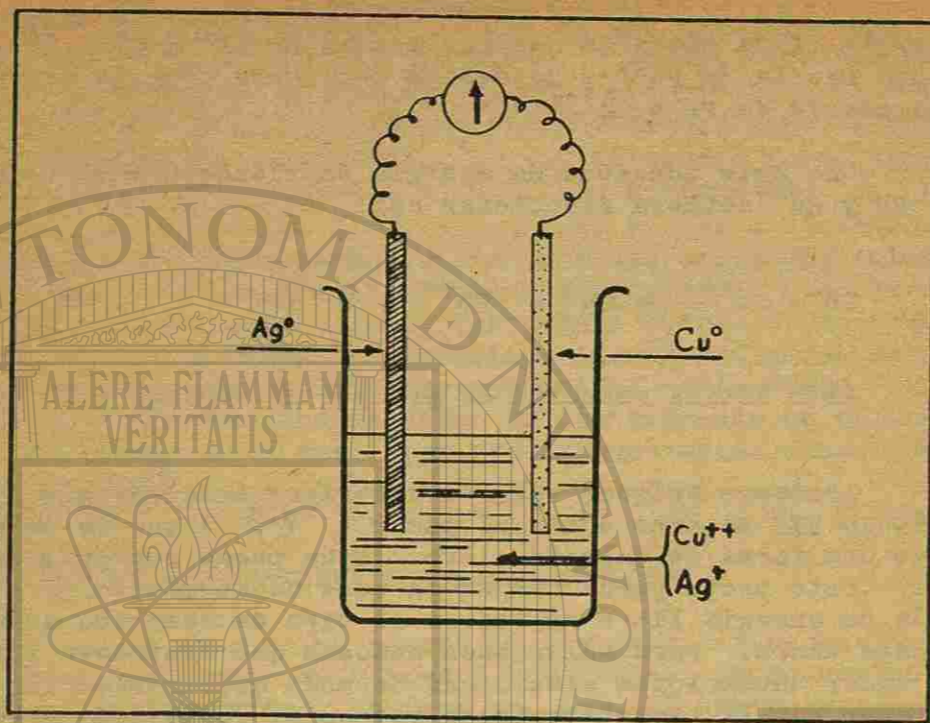


Figura 10-6

PRIMERA CELDA ESQUEMATICA PARA LA MEDIDA DE LA ENERGIA LIBRE

no. Con aparatos de medida adecuados puede medirse la energía eléctrica total y relacionarla con el peso de plata depositada o con el cobre disuelto. Es, sin embargo, más simple y más seguro, medir la presión eléctrica o voltaje, lo que puede hacerse con un voltímetro. A partir del voltaje la energía que puede producirse se calcula fácilmente. Al multiplicar la cantidad de carga eléctrica transferida por mol de metal reaccionante, por el voltaje, se obtiene la energía por mol. Esta energía puede ser expresada en calorías por mol y es energía libre.

En la reacción que estamos considerando como ejemplo,



la disminución de la energía libre medida es 10.66 kcal/mol de Ag o, por supuesto, 21.32 kcal/mol de Cu.

Si mediciones similares fuesen hechas para el sistema plomo-cobre, el descenso de la energía libre resultaría ser 21.34 kcal/mol de Cu.

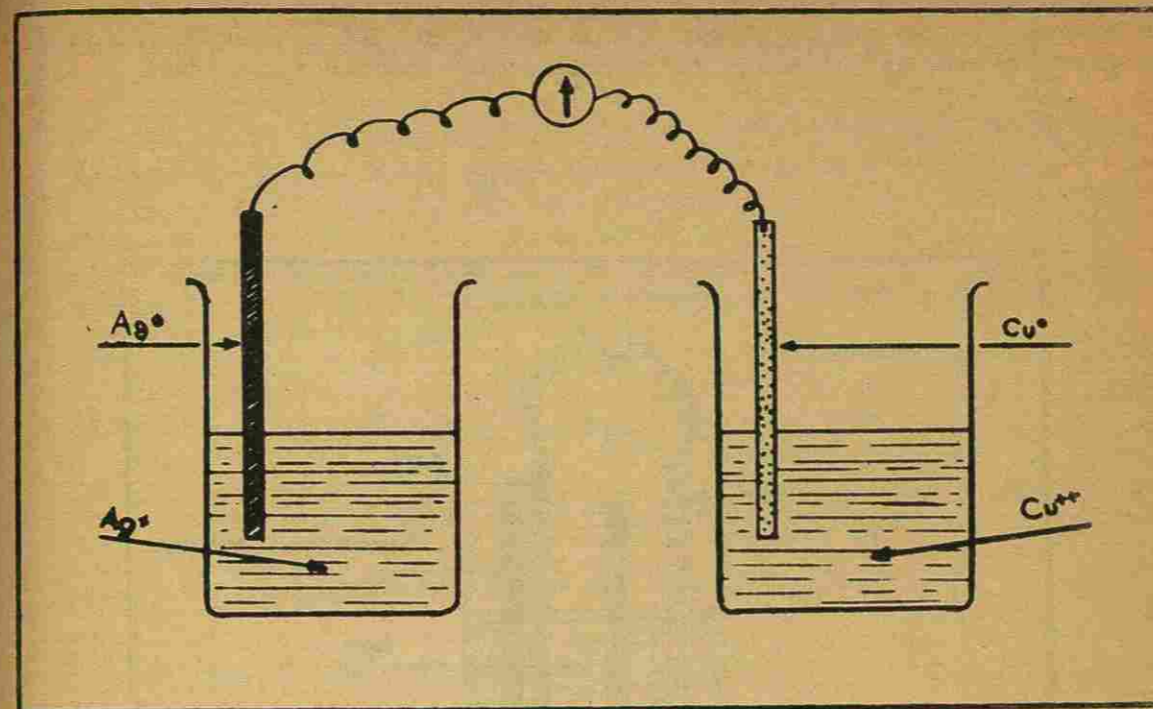


Figura 10-7

SEGUNDA CELDA ESQUEMATICA PARA LA MEDIDA DE LA ENERGIA LIBRE



Tales datos pueden ser tabulados para cualquier sistema de celdas, pero para propósitos de comparación es mejor tabular datos para cada sustancia en una reacción con una sustancia standard. Así, para la plata la reacción tabulada es



mientras que para el plomo es:



El uso del hidrógeno como una sustancia standard está basada sólo en conveniencias experimentales y aparte de esto es completamente arbitrario. La tabla 10-6 da una lista de valores para una serie de sustancias en relación al hidrógeno.

La interpretación de la tabla puede aclararse mejor por medio de ejemplos. En primer lugar encontramos Ba, Ba⁺⁺; 134.0 Kcal/mol. Esto significa que en la reacción representada por la ecuación,

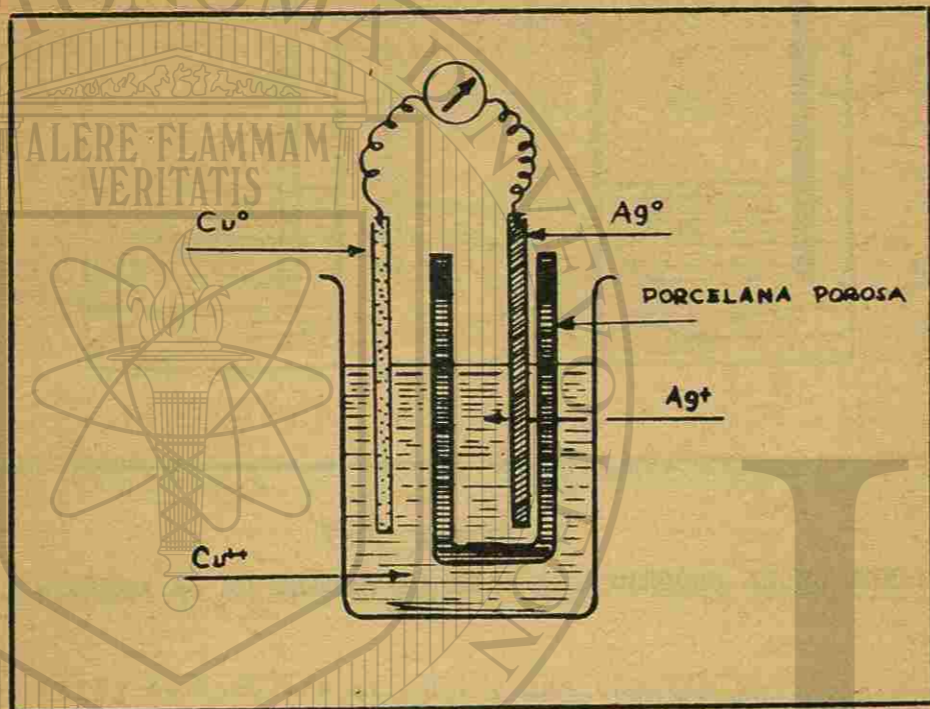


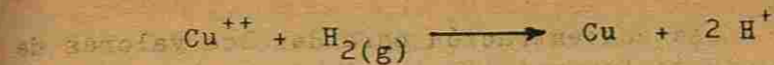
Figura 10-8

CELDA PARA LA MEDIDA REAL DE ENERGIA LIBRE

la energía libre de los productos es menor que la energía libre de los reaccionantes en 134.0 kcal por mol de Ba. Una disminución de la energía libre significa por supuesto que la reacción se desarrolla sola, por sí misma, y eso es lo que en realidad sucede. Más abajo en la tabla encontramos: Cu, Cu⁺⁺; 15.53 Kcal/mol. Esto se refiere a la reacción



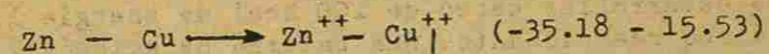
para la cual la energía libre de los productos es menor que la de los reaccionantes en 15.53 Kcal/mol. En tal caso la reacción no se desarrollará en el sentido que se escribió, sino más bien en el sentido opuesto.



Si esto fuese todo lo que la tabla revelase, sería de un valor bastante limitado. Las ecuaciones químicas pueden, sin embargo, ser adicionadas y sustraídas para derivar ecuaciones correspondientes a otras reacciones. Tal como se combina las ecuaciones también pueden combinarse las energías libres y la energía libre resultante nos dice cuando la ecuación derivada representa un cambio químico que puede efectuarse. Por ejemplo:



Sustrayendo la segunda ecuación de la primera.



Reordenando para eliminar los signos menos.

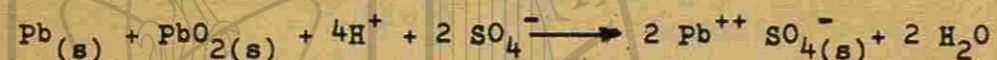


Esto nos dice que el zinc reacciona con el ión cobre (II) para dar productos de energía libre menor en 50.71 kcal por mol de zinc. La reacción debiera desarrollarse por sí misma y trabajos de laboratorio confirman esta conclusión. El estudiante, fácilmente puede desarrollar otros ejemplos.

En forma grosera, estos cambios de energía libre son comparables a las energías de ionización discutidas en el capítulo IV. Esta es una comparación grosera sin embargo, porque las energías de ionización se miden para átomos aislados. En la tabla los datos se refieren a sistemas presentes en el agua, de modo que las reacciones entre iones y el agua contribuye a los cambios de energía total observados. Debemos mencionar otra característica adicional de la tabla. Investigaciones sobre los cambios de energía que acompañan a una reacción química revelan que la magnitud de la energía está en parte determinada por la concentración de cada uno de los componentes de la reacción. Especificar entonces valores particulares en la tabla, implica que se consideren valores particulares de concentración. Los químicos concuerdan en seleccionar valores de concentración unitaria como valores para esta tabla. Hay desde luego, diferentes maneras de especificar cual es la unidad y nosotros la tomaremos como uno molar: un mol de material disuelto en agua suficiente para formar un litro de solución. Cada uno de los materiales solu-

bles entonces, debe estar a esa concentración para dar los valores de energía indicados. Por supuesto los metales insolubles y los precipitados no pueden variar fácilmente la concentración y se usan sin especificar la concentración; el hidrógeno gaseoso tiene que estar a la presión de una atmósfera. Especificaciones más precisas de la concentración se referirán en "actividad" unitaria, pero esto tendrá que dejarse para cursos futuros o lecturas adicionales fuera de este curso.

El hecho que los cambios de concentración produzcan cambios en la energía libre no debe sorprender, por lo menos si alguna vez han tratado de hacer partir un auto con una batería descargada. La batería de plomo común es un ejemplo para convertir energía química en energía eléctrica. La reacción química es:



Dicha celda puede desarrollar cerca de 100 kcal de energía libre por mol de plomo metálico reaccionante. Una batería de automóvil de 6 volts con una capacidad de 100 amper hora debiera desarrollar cerca de 500 kcal de energía libre. La razón más corriente para que una batería se gaste es la reducción en la concentración del ión sulfato por precipitación como sulfato de plomo. A medida que esta concentración baja la energía libre también disminuye. La pérdida de ión hidrógeno producirá igualmente el mismo fenómeno.

Muchos de los llamados "rejuvenecedores" de baterías hacen uso de esta relación entre energía libre y concentración. Estos materiales son comúnmente sulfatos de sodio o magnesio que se emplean disolviéndolos en la solución de la batería. Presumiblemente el lector verá que efecto se producirá. Su limitación será también aparente.

10-15.- ELECTROLISIS

La energía libre ha sido definida como la energía completamente disponible para realizar trabajo útil. Si realmente significa esto, es claro entonces que una parte del trabajo útil será producir un cambio químico. Así, estamos justificados en esperar que cualquiera de las reacciones que se describen en la tabla 10-6 como produciendo energía libre debieran ser capaces de invertirse si al sistema se le suministrara energía libre desde una fuente externa. Cuando esa energía se suministra desde un sistema eléctrico, el proceso se llama electrolisis.

Como ejemplo podríamos tomar un electrodo de cobre en una solución molar de iones cobre y un electrodo de hidrógeno en una solución uno molar de iones hidrógeno y conectamos esta celda a una fuente de energía eléctrica, por ejemplo un motor generador y desa-

rellar la reacción para producir sobre.



Tal ordenamiento consumirá 15.53 kcal por mol de cobre depositado. Por supuesto hay algunos problemas menores. Como fluye electricidad a través de dicha celda algo de energía eléctrica es convertida a energía térmica. Este es solamente un ejemplo del hecho bien conocido que todo conductor de la electricidad tiende a calentarse más que el medio que lo rodea. Además no siempre es posible en la práctica asegurar que solamente se producen las reacciones deseadas. Suponiendo que estas dificultades puedan ser superadas o corregidas, entonces se mantienen las relaciones cuantitativas entre el cambio químico y cambio eléctrico. Nótese sin embargo, que las dificultades son siempre tales como usar más energía que la cantidad tabulada pero nunca menos.

Una gran variedad de reacciones químicas son efectuadas usando energía eléctrica, siendo quizás las más familiares al estudiante las llamadas galvanoplastia. Los metales como cobre, níquel, plata, oro, cromo y estaño son electrodepositados en solución. En la mayoría de los casos varias complicaciones llevan a un mayor consumo de energía que el predicho por las tablas de datos de energía libre.

La preparación industrial de un número de sustancias importantes hace uso de celdas eléctricas. Entre estas podemos mencionar la separación del magnesio a partir de cloruro de magnesio fundido, sodio y cloro de la sal fundida, hidrógeno y cloro de soluciones cloruro de sodio, igualmente hidróxido de sodio, clorato (I) de sodio y clorato (III) de sodio. Todos estos procesos industriales son efectuados en términos de varios cientos de toneladas de material por año. Otro proceso aún mayor está representado por la producción electrolítica de aluminio. Esto es efectuado en un líquido producido por disolución de óxido de aluminio en criolita fundida, Na_3AlF_6 , a una temperatura de alrededor de 1000°C .

10- 16.- NUMERO DE OXIDACION

Se introdujo la discusión acerca de compuestos iónicos considerando la formación de iones sodio y cloro a partir de sodio metálico y moléculas de cloro respectivamente. Podríamos haber considerado igualmente la formación de iones magnesio y iones óxido, como en la ecuación siguiente:



En cada uno de estos ejemplos los electrones originalmente en el átomo metálico, han quedado inmovilizados por el átomo no metálico.

Cuando el magnesio se combina con el oxígeno para formar óxido de magnesio decimos que el magnesio se ha oxidado. Cuando el magnesio reacciona con el cloro para formar cloruro de magnesio, se forman iones Mg^{++} que son en todo sentido idénticos con aquellos presentes en el óxido de magnesio. Así, puesto que el átomo de magnesio le sucede lo mismo en las dos reacciones podemos decir que también en el segundo caso el magnesio se ha oxidado.

Tomemos dos ejemplos más. El hidrógeno reacciona con el oxígeno para formar agua.



y es correcto llamar oxidación del hidrógeno al proceso. Si esto se compara con la ecuación para la reacción del hidrógeno con cloro.



Vemos nuevamente una similitud entre ambas. En ambos casos cada átomo de hidrógeno ha formado un enlace covalente con otros átomos. Desde el punto de vista del hidrógeno, por lo tanto las dos reacciones son las mismas y si llamamos a la primera una oxidación, debemos llamar también oxidación a la segunda.

Cuando comparamos la oxidación del hidrógeno sin embargo, con la oxidación del magnesio, la situación parece diferente. En un caso se forma un compuesto covalente y en el otro un compuesto iónico; parece entonces poco prudente llamar a ambas por el mismo nombre. Resulta sin embargo, que es conveniente y útil tener un término general que se refiera a ambos tipos de reacción; de aquí que los químicos hayan inventado una definición que se aplique a las cuatro reacciones y que cubra también otros casos aparte de las reacciones de simple combinación entre los elementos. Esta definición está basada en el concepto de un cambio en el número de oxidación.

El número de oxidación de un elemento en un compuesto es la carga, positiva o negativa que uno asignaría a los átomos de ese elemento en el compuesto, si todos los enlaces fuesen electrovalenciales. Sabemos perfectamente que todos los enlaces no son electrovalenciales algunos son covalenciales. Esto es arbitrario y simplemente por conveniencia los tratamos, en base a su número de oxidación, como si fueran electrovalentes. Para obtener un grupo de números arbitrarios, necesitamos establecer un grupo de reglas. En el compuesto agua, si supongamos para el hidrógeno un número de oxidación + 1 y para el oxígeno un número de oxidación - 2, los dos átomos de hidrógeno tendrían un estado de oxidación total de $(+1) \times 2 = +2$; esto sumando algebraicamente (teniendo en cuenta los signos positivos y negativos) al estado de oxidación del átomo de oxígeno (- 2) da cero $(+2 + 2 = 0)$. Esto sería justamente en el caso si los átomos de hidrógeno en el

Tabla 60-6
ALGUNOS CAMBIOS EN LA ENERGÍA LIBRE STANDARD a 25 C

Sistema	Energía libre (Kcal/mol)
Ba, Ba ⁺⁺	-134.0
Mg, Mg ⁺⁺	-108.0
Al, Al ⁺⁺⁺	-117
Na, Na ⁺	- 62.59
Mn, Mn ⁺⁺	- 54.4
Zn, Zn ⁺⁺	- 35.18
Fe, Fe ⁺⁺	- 20.30
Cd, Cd ⁺⁺	- 18.58
Ni, Ni ⁺⁺	- 11.53
Sn, Sn ⁺⁺	- 6.275
Pb, Pb ⁺⁺	- 5.81
Fe, Fe ⁺⁺⁺	- 2.53
H ₂ , 2 H ⁺	- 0.0
Sb, Sb ⁺⁺⁺	- 0.65
Cu, Cu ⁺	- 12.00
Cu, Cu ⁺⁺	15.53
Ag, Ag ⁺	18.43
Br, ½ Br ₂	24.57
Cl, ½ Cl ₂	31.35
Hg, Hg ⁺⁺	39.38
H ₂ O, ½ O ₂ + 2H ⁺	56.8
F ⁻ , ½ F ₂	66.08
Pb, Pb ⁺⁺⁺⁺	72.30

agua fueran iones H^+ (lo que no son) y si el oxígeno fuese un ión O^- (y no lo es) y si estos "iones" estuvieran combinados en un compuesto que fuese eléctricamente neutro y sin carga. El ejemplo del agua puede extenderse dando las siguientes reglas para el cálculo de los números de oxidación.

- 1.- Todas las sustancias elementales (tales como O_2 , N_2 , S_8) tienen números de oxidación cero.
- 2.- La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos de cualquier compuesto neutro debe ser cero. En cualquier ión la suma algebraica debe igualar la carga del ión.
- 3.- Se concluye que el oxígeno en todos los compuestos, salvo en los peróxidos, tiene un número de oxidación - 2; en los peróxidos el número de oxidación es -1.
- 4.- En todos los compuestos a excepción de los hidruros metálicos, el número de oxidación del hidrógeno es + 1; en los hidruros es -1.
- 5.- Los metales del grupo I tienen, en todos los compuestos, números de oxidación + 1, los metales del grupo II tienen número de oxidación + 2 y los metales ligeros del grupo III tienen números de oxidación + 3.
- 6.- En compuestos binarios con metales, los números de oxidación de los elementos del grupo VII son - 1.

10-17.- APLICACION DE REGLAS PARA LOS NUMEROS DE OXIDACION

Con las reglas dadas arriba, podemos calcular los estados de oxidación de elementos en compuestos si conocemos sus fórmulas. Esto es particularmente fácil para compuestos que contengan sólo dos elementos.

Ejemplo 1.

La fórmula del óxido de magnesio es $Mg^{++}O^-$, luego el magnesio tiene un número de oxidación + 2. Aún si no supiéramos que el compuesto es iónico podríamos haber calculado el número de oxidación a partir de la fórmula usando las relaciones:

$$y - 2 = 0, y = + 2$$

Mg

O

Ejemplo 2.

La fórmula del cloruro de hidrógeno es HCl . Luego el número

de oxidación del cloro en este compuesto es -1 (ver regla 4 para el H).

Ejemplo 3.

La fórmula del dióxido de carbono es CO_2 , luego, en este compuesto el número de oxidación del carbono es + 4 puesto que el oxígeno es + 2 (ver regla 3).

Ejemplo 4.

La fórmula del tetracloruro de carbono es CCl_4 , luego, el número de oxidación del carbono en este compuesto es + 4 puesto que el del cloro es -1 (regla 6).

Ejemplo 5.

La fórmula del metano es CH_4 , luego el número de oxidación del carbono en este compuesto es - 4 si el del hidrógeno es + 1 (regla 4).

Si examinamos los números de oxidación del azufre en H_2S , SO_2 y SO_3 vemos que ellos son -2, + 4 y + 6 respectivamente. Para el azufre, como para muchos otros elementos un conocimiento de los diversos estados de oxidación es útil porque diferentes números de oxidación corresponden a tipos de enlace algo diferentes. Para el grupo de compuestos en que el azufre tiene un número de oxidación dado hay propiedades físicas y químicas características que lo colocan aparte de los grupos en que el azufre tiene otro número de oxidación y es conveniente discutir estas características para tal grupo, tal como discutíamos las características del grupo de elementos que constituyen una familia en el cuadro periódico.

10-18.- NOMENCLATURA DE STOCK

Este método para clasificar compuestos por la magnitud del grado de oxidación de un elemento central es bastante útil. Por esta razón un químico alemán, Alfred Stock, desarrolló un sistema para nombrar compuestos basado en el número de oxidación. Este sistema ha sido usado en este libro.

Los nombres antiguos de los compuestos estaban frecuentemente basados en conceptos inadecuados de que compuestos eran posibles. En gran parte el sistema de Stock se aparta de esas dificultades y presenta un sistema razonablemente unificado.

10-19.- NUMEROS DE OXIDACION EN COMPUESTOS TERNARIOS

Si tres o más elementos se combinan en un compuesto cuya fórmula se conoce, el número de oxidación, de cualquiera de ellos puede

ser calculado si los números de oxidación de todos los otros son conocidos. Por ejemplo en el ácido sulfúrico sabemos los valores del hidrógeno y oxígeno y calculamos que el del azufre debe ser + 6.

$$(2x + 1) + y + (4x - 2) = 0, y = +6$$

El ácido sulfúrico entonces pertenece al mismo grupo de compuestos azufrados que el trióxido de azufre (SO_3), con un número de oxidación seis y estos dos pueden ser discutidos juntos en forma conveniente. En realidad los dos compuestos están relacionados químicamente puesto que el ácido sulfúrico puede ser formado por la reacción de trióxido de azufre con agua.



Nótese que en esta reacción no hay cambio en el número de oxidación en ninguno de los átomos comprometidos.

En forma similar el azufre tiene el mismo estado de oxidación en el dióxido de azufre que en el ácido sulfuroso y estos dos compuestos están químicamente relacionados en la reacción de dióxido de azufre, con agua.



Como un ejemplo adicional de un compuesto ternario, consideremos el perclorato de potasio $KClO_4$. A partir de las fórmulas HBr (o HCl) y KBr podemos referir el potasio al standard (hidrógeno, + 1) y mostrar que el potasio debe tener un estado de oxidación + 1. (Esto concuerda con su electrovalencia, regla 5) entonces

$$+1 + y + (4x - 2) = 0, y = +7$$

No hay compuestos del cloro con números de oxidación mayores que +7, ni tampoco de azufre con números de oxidación mayores que +6. Esto nos presenta otra regla útil, cual es que el número máximo de oxidación de un elemento es el mismo que el número de su grupo en el cuadro periódico. Las principales excepciones a esta regla son que no hay compuestos oxigenados en que el oxígeno tenga un número de oxidación + 6, ni tampoco compuestos fluorados de + 7.

Se observa también que para muchos elementos los números de oxidación asociados con distintos tipos de compuestos estables difieren unos de otros en dos unidades. Así el cloro en sus compuestos presenta números de oxidación de - 1, + 1, + 3, + 5 y + 7; el azufre - 2 + 2, + 4 y + 6. Hay sin embargo, muchas excepciones a esta regla tal como se muestra en el gráfico de los estados de oxida-

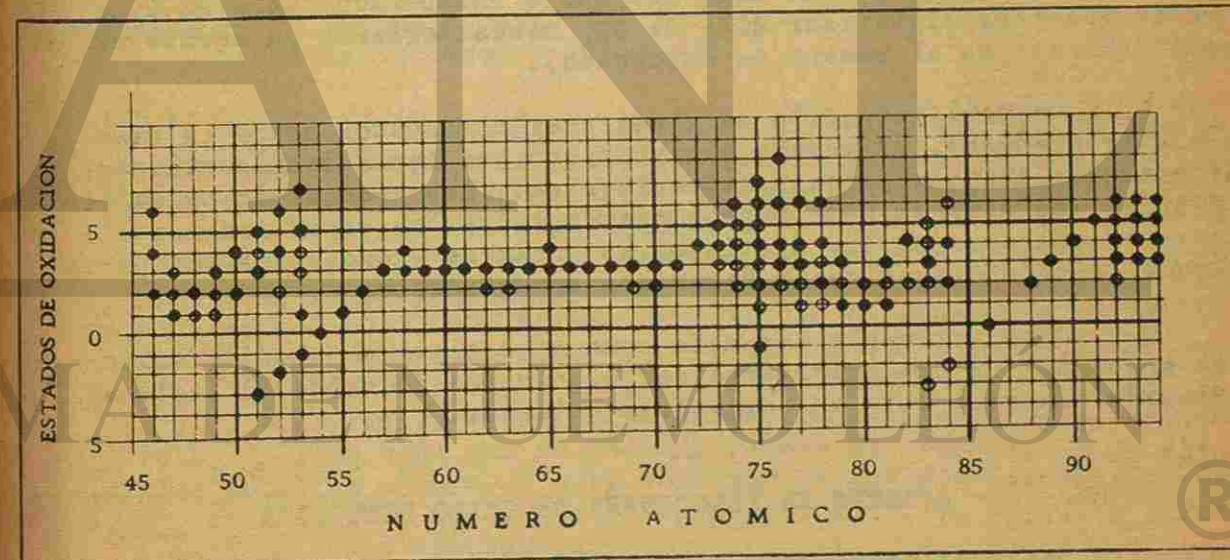
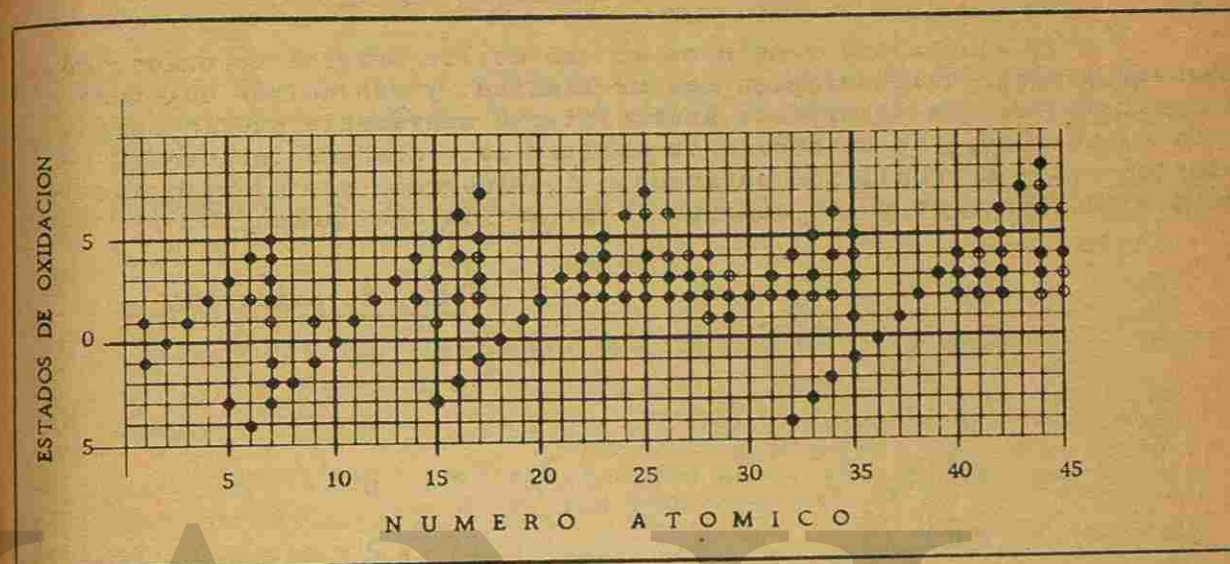


Figura 10-9

ESTADOS DE OXIDACION. CIRCULOS ABIERTOS INDICAN ESTADOS DE OXIDACION DE POCA IMPORTANCIA OBTENIBLES EN PRESENCIA DE AGUA. (SACADOS DE "FUNDAMENTAL CHEMISTRY" DE H. G. DEMING. PUBLICADO POR JOHN WILEY).

ción (figura 10-9).

10- 20.- DIFICULTADES CON LOS NUMEROS DE OXIDACION

Aunque hemos señalados el uso de los números de oxidación para clasificar compuestos, su uso es limitado y aún quizás engañoso algunas veces. Es importante hacer incapié nuevamente que la asignación de un número de oxidación es arbitraria. Conduce incluso en ciertos casos a resultados curiosos. Consideremos por ejemplo los diversos clorometanos y los números de oxidación del carbono:

	No. de oxidación
CH ₄	- 4
CH ₃ Cl	- 2
CH ₂ Cl ₂	0
CHCl ₃	+ 2
CCl ₄	+ 4

Seguramente que esto parece algo extraño e inesperado, pero es útil sugerir que para sintetizar CCl₄ de CH₄ necesitaríamos un agente oxidante (Aumento en el número de oxidación).

Nuestra intención es clasificar compuestos sobre la base de sus propiedades. El método más poderoso que hemos considerado está basado en consideraciones estructurales. Los números de oxidación son demasiado simples como para contener todas las variaciones que pueden encontrarse en las distintas estructuras y que ellos fallen en algunos casos no es entonces demasiado sorprendente.

Considerémosla entonces como un esquema de clasificación algo grosero. Un uso importante de los números de oxidación está relacionado con el ajuste en ecuaciones químicas.

10- 21.- AJUSTES EN REACCIONES DE OXIDO REDUCCION

Las tres ecuaciones del comienzo de la sección 10-16 muestran que los aumentos del número de oxidación para el magnesio y el hidrógeno han sido acompañados por disminuciones equivalentes en el número de oxidación del oxígeno y del cloro.



El número de oxidación del oxígeno cambió de 0 a -2 y el del cloro de 0 a -1. Esta disminución en el número de oxidación se llama reducción. Ambos cambios deben ser considerados con respecto al signo algebraico del número de oxidación; así un cambio del número de oxidación de -3 a -2 es un aumento y por lo tanto una oxidación; tal como sería un cambio de +2 a +3. Esto se ilustra en el siguiente diagrama.

Oxidación: un aumento hacia un número de oxidación más positivo

... - 4 - 3 - 2 - 1 0 + 1 + 2 + 3 + 4 ...

Reducción: una disminución hacia un número de oxidación más negativo

Cuando un elemento sufre una oxidación se dice que se ha oxidado; se reduce cuando sufre una reducción.

Las ecuaciones muestran además que la oxidación y la reducción se presentan juntas. Siempre que un elemento se oxida otro se reduce y hablamos de reacciones óxido reducción (algunos químicos transponen las palabras separadas por un guión y en una elisión bárbara, hablan de reacciones "redox", pero el alivio que esto da a los músculos de la lengua escasamente justifica tal mutilación de las sonoras derivaciones griegas y latinas).

Las tres ecuaciones ilustran un importante hecho adicional acerca de las reacciones de óxido reducción, el cual es que, en una ecuación igualada para una reacción de óxido-reducción, el aumento en el número de oxidación debe igualar a la disminución total del número de oxidación. Así, en la reacción del cloro con el magnesio, el aumento total en el número de oxidación es +2 (de 0 a +2 para 1 átomo de magnesio) y la disminución total en el número de oxidación es 2 (de 0 a -1 para cada cloro o -2 para los dos átomos de cloro). Luego, un aumento total de 2 es igual a la disminución total de 2. En forma similar en la reacción magnesio oxígeno el aumento total es +4 (0 a +2 para cada uno de los dos átomos de magnesio) y la disminución total es -4 (0 a -2 para cada uno de los dos átomos de oxígeno).

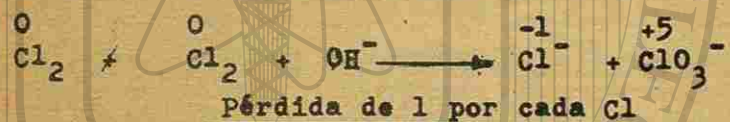
Esto nos conduce a un segundo uso importante del concepto de número de oxidación: ayudar en el arreglo de las ecuaciones. La ecuación para una reacción de óxido-reducción puede ser igualada ajustando los coeficientes en la ecuación de modo que el aumento total en números de oxidación iguale a la disminución total en el número de oxidación. Esta posibilidad proviene del hecho que en reacciones químicas, las cargas eléctricas, los números de átomos y la

En este caso necesitamos sólo las tres primeras etapas del proceso de igualación puesto que no hay cargas eléctricas comprometidas. Nótese el número de oxidación fraccionario en este ejemplo, una imposibilidad manifiesta en términos de átomos y sin embargo, a través de su uso la ecuación puede ser balanceada. Esto recalca la utilidad de nuestro sistema de contabilidad puramente formal para los números de oxidación. Aplicando un conjunto de reglas en el orden correcto, podemos igualar la ecuación sin tener informaciones detalladas acerca de las estructuras de las especies moleculares comprometidas. El número de oxidación fraccionario en el Fe_3O_4 existe ya que este compuesto es en realidad una mezcla equimolar³ o asociación de Fe_2O_3 y FeO , compuestos en que el Fe tiene estados de oxidación de +3 y +2 respectivamente. En realidad, la ecuación puede ser balanceada escribiendo Fe_2O_3 , FeO en lugar de Fe_3O_4 .

d) Algunas veces la misma sustancia sufre oxidación y reducción en un cambio químico, como sucede con el cloro en la reacción siguiente:



una ayuda en la contabilidad en estos casos es escribir dos veces la sustancia que se oxida y se reduce:



Ganancia de 5 por cada Cl

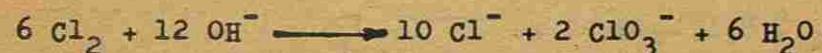
Tendría que haber cinco veces tantas moléculas de Cl_2 ganando electrones como perdiéndolos y por lo tanto:



Para igualar eléctricamente, agregar 12 OH^- al lado izquierdo,

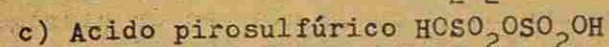
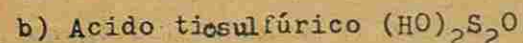
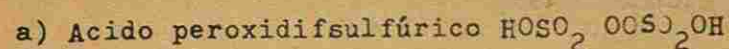


Puesto que muestras designaciones de cloro ha de ser reducido y cloro ha ser oxidado fue puramente arbitraria, debiéramos combinar los coeficientes del cloro. Finalmente 6 H_2O son necesarios en la derecha para balancear los 12 H de la izquierda.



d) Los sólidos generalmente se quiebran en ángulos definidos.

8.- Dé las estructuras de Lewis para:



9.- El elemento A (número atómico 13) debiera combinarse con el elemento B (N.A. 17) para formar. ¿Cuáles de los siguientes compuestos? (a) AB_3 , (b) A_3B_7 , (c) AB_5 , (d) A_3B , (e) A_5B .

10.- El dióxido de carbono se agrega a una solución de hidróxido de calcio hasta que se forma un precipitado que luego se redissuelve. ¿Está el calcio presente en cualquier forma? Discuta la concentración de iones calcio y la concentración de iones hidróxido. ¿Se produciría algún cambio si se agrega HCl ? Explique.

11.- Prediga si las siguientes reacciones uno formales serán conductores buenos, pobres o no conductores de la electricidad: a) $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ b) CH_3COOH c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

12.- ¿Por qué el azúcar se disuelve en agua y no en benceno? ¿Sucederá lo mismo con el cloruro de sodio? ¿Qué tipos de sustancias se disolverán en benceno pero no en agua? Dé un ejemplo.

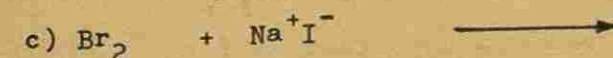
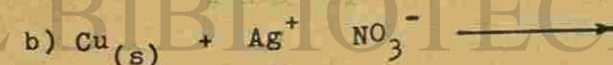
13.- La molécula de ozono contiene tres átomos de oxígeno dispuestos en una cadena doblada; los dos enlaces en la molécula son equivalentes. Dibuje el mayor número posible de estructuras de Lewis para la molécula de O_3 . Sería posible que todas estas estructuras estén contribuyendo a las características de la molécula de O_3 . Explique.

14.- Explique los hechos siguientes:

a) Una solución acuosa de HCl es conductora de la electricidad, mientras que una solución bencénica de HCl no conduce.

b) Cuando $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ se agrega a una solución acuosa de un cloruro salino se forma un precipitado, pero no cuando se agrega a un clorato.

15.- Escriba ecuaciones iguales para los siguientes procesos y explique por qué deben desarrollarse en la dirección indicada: ®



16.- Escriba las reacciones de electrodo para las electrolisis de:

- a) Agua
 b) Na^+Cl^- , fundido
 c) Na^+Cl^- , acuoso (concentrado)

17.- Se encuentra que el metal X es incapaz de generar hidrógeno gaseoso al estar colocado en una solución de cloruro de hidrógeno donde la concentración de ión H^+ es uno molar. Cuando un trozo de metal X se coloca en una solución uno molar de iones Cu(II) , precipita cobre metálico. ¿En qué lugar está colocado el metal X en la tabla 10-6.

18.- Estime aproximadamente la cantidad de energía disponible cuando el X^{++} de la pregunta 17 reacciona con Zinc metálico.

19.- ¿Cuál de las sustancias anotadas en la tabla 10-6 es capaz de convertir ión fluoruro en fluor libre? ¿Qué otras sustancias se comportan en la misma forma?

20.- De acuerdo a la tabla 10-6 ¿puede producirse Br_2 libre a partir de bromuro de sodio usando iones Fe(II) ? Anote los cálculos.

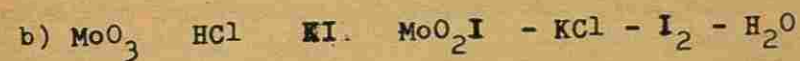
21.- ¿Cuál es la relación de energía en la producción de cloro libre a partir de cloruro de sodio con bromo?

22.- Compare las propiedades de metales, sales fundidas y soluciones acuosas de sales. Cite sus diferencias y semejanzas.

23.- Asigne números de oxidación a cada elemento de los siguientes compuestos

- | | | |
|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| a) C_2H_2 | (d) NH_3 | (j) $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ |
| b) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | (e) N_2O | (k) $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ |
| c) $(\text{OH})_2\text{CO}$ | (f) NO | (l) AlCl_3 |
| | (g) NO_2 | (m) $\text{Ni(NH}_3)_4\text{Cl}_2$ |
| | (h) N_2O_3 | (n) P_4S_2 |
| | (i) N_2O_5 | (o) K_2PtCl_6 |
| | | (p) H_2SO_5 |
| | | (q) Fe_3O_4 |

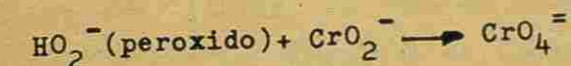
24.- Complete el balance de la siguientes ecuaciones usando solamente números enteros para coeficientes:



25.- Iguale las siguientes:
 (a) En solución ácida:



(b) En solución básica:





APENDICE A

MEDIDA

Medir es una operación básica en todos los experimentos químicos. Para medir cualquier cantidad, uno debe tener algo para medirla - un "patrón de comparación" - y una técnica apropiada para comparar lo desconocido con el patrón.

Por cientos de años el hombre usó patrones de comparación burdos y comunes al hacer medidas. La longitud, por ejemplo, era medida en términos de la anchura de un dedo pulgar humano (una pulgada), la distancia entre la punta de la nariz y las puntas de los dedos con el brazo extendido (una yarda) o la longitud del paso de un hombre (una milla = mil pasos; en latín "milla" significa "mil").

El actual sistema inglés de medir, aunque ahora basado en patrones más precisamente definidos, es el descendiente directo de los patrones antiguos y flexibles. Los primeros patrones aún son convenientes, pero las dimensiones de un hombre no son siempre las mismas a lo largo del tiempo o de persona a persona. Para medidas apropiadas uno necesita patrones apropiados y fijos.

A-1. Sistema Métrico

Durante el pasado siglo XIX fué inventado en Francia un nuevo sistema de medida, llamado sistema métrico. El patrón de longitud fué relacionado con las dimensiones de la tierra más que con las dimensiones de un hombre. Las unidades en este sistema fueron definidas de tal suerte que resultaban relacionadas unas con otras por múltiplos de diez, esto es, resultó dentro del sistema decimal de contar. Además, se hizo el intento de establecer una relación simple entre las unidades de longitud, volúmen y masa. El patrón de longitud, el metro, fué definido como una diezmillonésima de la distancia del ecuador al polo norte, sobre un meridiano. La distancia que se creyó correspondiente a esta definición fué señalada sobre una barra de una aleación de platino-iridio, para los propósitos de comparación. Posteriormente, medidas más precisas mostraron que el metro no era exactamente una diezmillonésima de la distancia del polo al ecuador. Por lo tanto, el metro es definido ac-

tualmente como la distancia entre dos líneas sobre la barra de metal. Este metro - patrón se guarda en el Bureau Internacional de Pesas y Medidas en la ciudad de Sevres, Francia. En años recientes un patrón de longitud aún más exacto ha estado siendo usado: La longitud de onda de una de las líneas en el espectro del mercurio. El metro puede ser definido como un múltiplo de esta longitud de onda.

En la tabla A-1, son comparadas las unidades del sistema métrico con las unidades correspondientes en el sistema de inglés.

TABLA A-1
Comparación de algunas unidades de medida del sistema métrico y el inglés

Medida	Métrico	Inglés	Comparación
Longitud	Metro	Yarda	1.00 Mts. = 1.09 yardas
Volúmen	Litro	Cuarto	1.00 Litros = 1.06 cuartos (U.S.)
Fuerza	Newton	Poundal	1.00 Newton = 7.02 Poundals
Masa	Kilogramo	Libra	1.00 Kilogramos = 2.20 Libras.

Actualmente el sistema métrico se usa en todos los países para los trabajos científicos y en la mayoría de los países para medidas comerciales. Para trabajos científicos el sistema es frecuentemente llamado "sistema m.k.s.". Las letras, m, k y s significan metros, kilogramos y segundos: Las unidades de la longitud, la masa y el tiempo.

A-2 Ventajas y desventajas de los dos sistemas

El sistema métrico tiene algunas ventajas sobre el sistema inglés. En primer lugar es adecuado respecto al sistema decimal de contar. En segundo lugar existe una relación decimal simple entre las unidades de longitud, volúmen y masa. En otras palabras, el sistema es enteramente consistente.

El sistema inglés, por otra parte, no es adecuado con

respecto al sistema de contar. Existe, igualmente, una variedad de unidades de medida que no tienen una relación simple de unas con otras.

Es interesante notar que el sistema Británico de moneda es adecuado con respecto al sistema Inglés de medidas (un chelín = 12 peniques; un pié = 12 pulgadas; y una docena = 12 unidades). Por otra parte, la moneda de los Estados Unidos, basada en el sistema decimal, no tiene una relación simple con el sistema inglés de medidas usadas comercialmente en este país.

Una ligera ventaja del sistema inglés sobre el sistema decimal es que en el primero la unidad de longitud puede ser dividida en más fracciones de números enteros que en el último. Así, 1/2, 1/3, 1/4 y 1/6 de pié son todos números pares de pulgadas. Sin embargo, únicamente 1/2 y 1/5 de metro son números pares de centímetros.

A-3 Medidas en el sistema métrico

A. Longitud

Algunos de los múltiples y sub-unidades del metro se consiguen más abajo. Los prefijos que se aplican aquí a la palabra metro, también pueden ser aplicadas a las otras unidades del sistema

1,000,000,000 de metros	=	1 gigámetro
1,000,000 de metros	=	1 megámetro
1,000 metros	=	1 kilómetro
10 metros	=	1 decámetro
0.1 metros	=	1 decímetro
0.01 metros	=	1 centímetro
0.001 metros	=	1 milímetro
0.000001 metros	=	1 micrómetro

Para convertir del sistema inglés de longitud al sistema métrico, o viceversa, es conveniente recordar los siguientes datos:

1.00 pulgadas = 2.54 centímetros

1.00 metros = 39.37 pulgadas

Una relación más inexacta es: un centímetro es un poco menos que la mitad de una pulgada y un metro es aproximadamente una yarda.

B. Area

El area en el sistema métrico es expresada como milímetros cuadrados (como mm^2), centímetros cuadrados (cm^2), metros cuadrados (m^2), etc.

Para convertir areas en los dos sistemas, puede ser usada la siguiente relación:

1.00 pulgadas² = 6.45 cm^2

1.00 metros² = 1.20 yardas²

C. Volúmen

En el sistema métrico, el volúmen puede ser expresado como milímetros cúbicos (mm^3), centímetros cúbicos (cm^3), metros cúbicos (m^3), etc. Igualmente, el volúmen puede ser expresado en litros (lts), o en mililitros (mls). El litro es definido como el volúmen que ocupa un kilogramo de agua a 4°C.

Los mililitros y los centímetros cúbicos son casi idénticos en volúmen. La diferencia (0.028%) es tan pequeña para la mayor parte de los fines que puede ser despreciada. Sin embargo, para todo trabajo preciso es necesario conocer que 1.00000 ml = 0.999972 cm^3 .

Las siguientes relaciones entre el sistema métrico y el sistema inglés son de utilidad:

1.00 litros = 1.06 cuartos (U.S.)

1.00 galones (U.S.) = 3.78 litros

D. Masa y peso

La masa de un objeto es una propiedad física del objeto

que no cambia. Su peso es la fuerza ejercida sobre ese objeto debida a la atracción gravitacional de la tierra y es una cantidad variable puesto que la fuerza gravitacional varía de lugar en lugar sobre la superficie de la tierra. La medida de la masa de un objeto comunmente se hace comparándolo, en una balanza, con las masas de otros objetos de masa conocida (usual, o erroneamente, llamadas pesos). El patrón internacional de la masa, el kilogramo, al cual todos los conjuntos de masas restantes están relacionados, es un cilindro de aleación de platino-iridio que se guarda, junto con el metro-patrón, en Sevres, Francia.

Este kilogramo-patrón fué diseñado para que tuviera la misma masa que un litro de agua medido a 4°C temperatura a la que la densidad del agua es la mayor. Medidas subsecuentes han revelado que la masa de un litro de agua medidos a 4°C es en efecto 1.000027 Kg. en comparación con el cilindro de Sevres.

E. Temperatura

La temperatura en el sistema métrico es medida en grados Celsius (centígrados). El grado Celsius fué definido originalmente como 1/100 de la diferencia entre el punto de congelación y el punto de ebullición del agua, medida a una atmósfera de presión (Ver A-4, B, abajo). El cero en esta escala es la temperatura de una mezcla equilibrada de hielo y agua, y los 100° es la temperatura del agua en su punto de ebullición. El grado usado en la escala Kelvin, o absoluta, es la misma medida que el grado centígrado, pero es definido de un modo diferente (ver Sec.5-10). En este sistema, que es de lo más útil para describir sistemas químicos, el punto triple del agua es definido como 273.16°. El punto triple del agua es la temperatura a la cual el hielo, el agua y el vapor de agua están en equilibrio sin condiciones adicionales de presión. En esta escala, el punto de congelación normal del agua es aproximadamente 273.15°.

En seguida se muestra una comparación de las tres escalas comunes de temperatura:

	Punto de congelación del agua	Promedio de temperatura ambiente	Punto de ebullición del agua
Celsius (C)	0°C	20°C	100°C
Kelvin (K)	273°K	293°K	373°K
Fahrenheit (F)	32°F	68°F	212°F

Es conveniente recordar que las escalas Celsius y Fahrenheit coinciden a -40°.

Para conversiones entre los dos sistemas la información siguiente es útil. Nueve grados Fahrenheit son lo mismo que cinco grados Celsius, así:

$$\begin{aligned} 1.00 \text{ grados Celsius} &= 1.80 \text{ grados Fahrenheit} \\ 1.00 \text{ grados Fahrenheit} &= 0.555 \text{ grados Celsius} \end{aligned}$$

A-4 Combinación de unidades

A. Densidad

La densidad es la masa de una substancia en un volumen dado:

$$D = \frac{M}{V}$$

Una combinación de unidades de masa y volumen dan más dimensiones de la densidad. En el sistema métrico, la densidad comúnmente se expresa como gramos/cm³.

B. Presión

La presión tiene las dimensiones de fuerza por unidad de área. La unidad de fuerza en el sistema métrico es el newton; un newton es definido como la fuerza que imprime a un kilogramo-masa una aceleración de un metro por segundo al cuadrado.

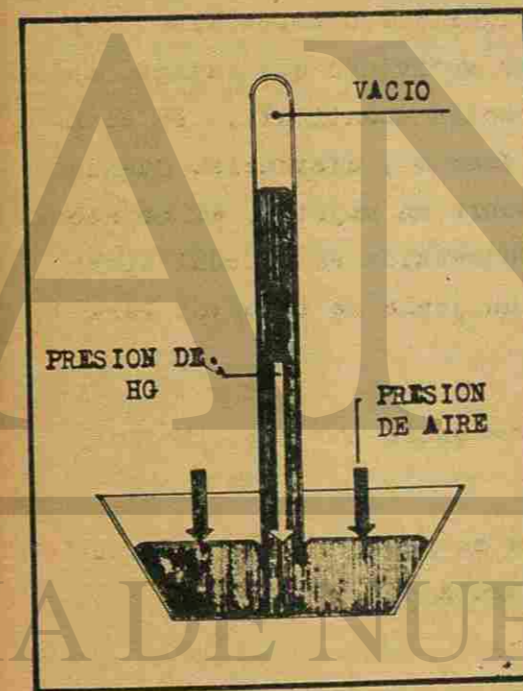
$$\begin{aligned} F &= Ma \\ 1 \text{ newton} &= 1 \text{ kg} \left(\frac{1 \text{ metro}}{1 \text{ seg}^2} \right) \end{aligned}$$

Puesto que la unidad de área es el metro cuadrado, la pre

sión se indica en unidades de newtons por metro cuadrado. Las siguientes son algunas de las unidades que pueden ser usadas para expresar las dimensiones de la presión:

$$P = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} = \frac{\text{newtons}}{\text{metros}^2} = \frac{\text{kg} \left(\frac{\text{m}}{\text{seg}^2} \right)}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg}}{(\text{m})(\text{seg}^2)}$$

La presión atmosférica comúnmente se mide con el uso de un barómetro de mercurio (fig. A-1). La presión del aire sobre el mercurio en el recipiente abierto es suficiente para soportar la columna de mercurio en el tubo cerrado y el vacío, por lo tanto, es igual en magnitud a la presión que ejerce esta columna de mercurio en su base.



La densidad del mercurio es 1.355 x 10⁴ kg/m³. Una columna de mercurio de un metro de alto que tiene una área seccional de un metro cuadrado tiene, por lo tanto, una masa de 1.355 x 10⁴ Kg. La fuerza total debida a la gravedad que ejerce esta columna de mercurio sobre la base que la soporta es:

$$\begin{aligned} F &= ma = 1.355 \times 10^4 \text{ kg} \times 9.80 \text{ m/seg}^2 \\ &= 1.328 \times 10^5 \text{ newtons} \end{aligned}$$

donde 9.80 m/seg² es el valor usualmente empleado para la aceleración debida a la gravedad.

Figura A-1
BAROMETRO DE MERCURIO

Se observa que la atmósfera al nivel del mar soporta una columna de mercurio de aproximadamente 76 cm de altura. Para establecer una unidad de medida fácilmente reproducible una atmósfera de presión ha sido definida como la presión que soporta una columna de mercurio

rio de 0.760 metros de alto. Tal columna de mercurio de 1.00 m^2 de sección transversal ejerce una fuerza total de:

$$0.760 \text{ m} \times 1.328 \times 10^5 \frac{\text{newtons}}{\text{m}} = 1.01 \times 10^5 \text{ newtons}$$

sobre la base que lo soporta. La presión de la columna de mercurio (y la de la atmósfera-patrón) es, por lo tanto 1.01×10^5 newtons por metro cuadrado. Por conveniencia, las presiones de los gases frecuentemente se expresan en términos de altura de una columna de mercurio que soportaría la presión del gas. Las unidades de longitud empleadas en tales casos son, comúnmente, centímetros o milímetros aunque algunas veces se encuentran otras unidades.

C. Trabajo

El término "trabajo" algunas veces es confuso porque tiene, a la vez, un significado común y un significado específico. Comúnmente es usado para describir cualquier actividad que fatiga, tal como empujar una pared. Pero para la aplicación cuantitativa en ciencia, el trabajo se define en términos de fuerza y distancia. Cuando una fuerza constante de un newton opera sobre un objeto y el objeto se mueve una distancia de un metro en la dirección en la cual opera la fuerza, se ha hecho un newton-metro o un joule de trabajo. Para el caso descrito:

$$\text{Trabajo} = \text{fuerza} \times \text{distancia}$$

$$\text{Joules} = \text{newton-metros}$$

si el cuerpo sobre el cual opera la fuerza no se mueve en la dirección de la fuerza, no se ha hecho ningún trabajo.

D. Energía

La energía es un término que generalmente incluye trabajo. Las dimensiones del trabajo y la energía son, por lo tanto, las mismas, esto es, newton-metros o joules. El trabajo que se hace al levantar una masa contra la fuerza gravitacional puede ser recuperado al permitir que la masa regrese a su posición más baja original. La capacidad de un objeto para hacer un trabajo, debido a que está en

movimiento, es llamada energía cinética.

Si el trabajo es hecho contra una fuerza de fricción no se almacena en forma de energía potencial, sino en vez de esto, se produce calor. Se ha mostrado experimentalmente que el trabajo puede convertirse, cuantitativamente en calor, y que el calor, por lo tanto, tiene las mismas dimensiones que la energía.

Antes de que pudiera ser establecida una relación eficiente entre el trabajo mecánico y el calor, fué necesario adoptar una unidad de medida para el calor. Una unidad que ha sido comúnmente usada es la caloría. La caloría fué definida como la cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de un gramo de agua pura de 14.5°C a 15.5°C . Esta definición es conveniente puesto que las cantidades de calor frecuentemente son medidas en calorímetros de agua.

La cantidad de trabajo mecánico necesario para producir una cantidad de calor ha sido determinada experimentalmente. Sobre el supuesto de que la energía se conserva, se han establecido las siguientes relaciones:

$$1 \text{ caloría} = 4.185 \text{ joules}$$

$$1 \text{ joule} = 0.239 \text{ calorías}$$

A-5 Medida de la electricidad

Una carga eléctrica ejerce una fuerza sobre otros cuerpos "cargados". Esta fuerza puede ser medida, y la unidad de carga eléctrica se define en términos de esta fuerza. La unidad m.k.s. de carga es el coulomb el que se define como la carga que ejerce sobre un punto de carga idéntico, a una distancia de un metro, de fuerza de 8.9876×10^9 newtons.

Puesto que las cargas se repelen unas con otras, es evidente que moviendo una carga positiva de prueba a una posición cercana a una carga positiva fija, es evidente que se requiera que un trabajo sea hecho. El trabajo hecho por coulomb de carga sobre la

carga de prueba (fig. A-2) contra las fuerzas de los coulombs, al

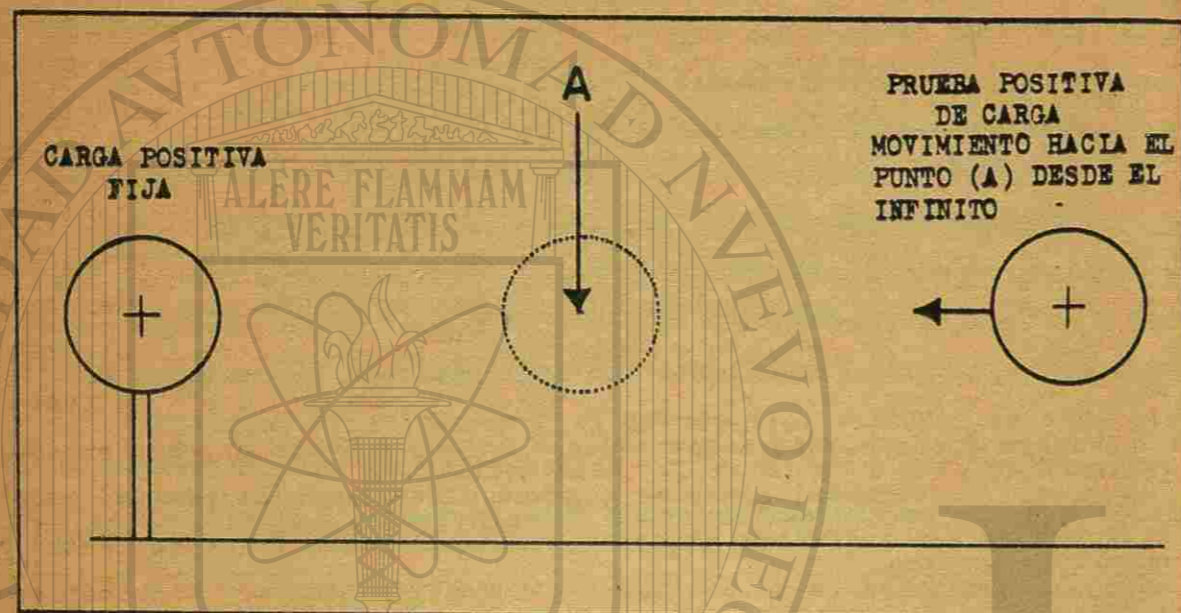


Figura A-2
INSTRUMENTO ESQUEMATICO PARA MEDIR EL TRABAJO HECHO CONTRA FUERZA EN COULOMBS.

traerla desde el infinito hasta el punto A en el campo eléctrico es el potencial en el punto A. La carga de prueba tiene en el punto A una energía potencial eléctrica equivalente al producto del potencial en A y la magnitud de la prueba. Las unidades para el potencial son los voltios. Moviendo un coulomb de carga a través de una diferencia de potencial de un voltio requiere o produce un joule de energía o trabajo.

$$\text{joules} = \text{voltios} \times \text{coulombs}$$

Quando dos puntos de diferente potencial están unidos por un material capaz de conducir electricidad, la carga se moverá de un punto al otro, de tal manera que la energía potencial del sistema decrece. Tal flujo de la carga es llamado corriente eléctrica y es medido en coulombs por segundo o amperios.

$$\text{amperios} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

El decremento en la energía potencial eléctrica de una carga de prueba positiva, en cuanto se mueve de un punto de mayor potencial a otro de menor, es análogo al decremento en la energía potencial gravitacional de un objeto cuando se mueve de una posición más alta a otra más baja en el campo gravitacional. Algunos experimentos han establecido que la energía perdida por la carga eléctrica aparece como calor y que esta conversión de la energía potencial eléctrica en calor es cuantificada a temperaturas moderadamente bajas. Si un coulomb de carga cae a través de una diferencia de potencial de un voltio, entonces se genera un joule de calor (recuérdese: 1 joule = 0.239 calorías) puesto que es conveniente determinar experimentalmente las diferencias de potencial y las corrientes, esta relación se emplea frecuentemente en la calibración de calorímetros.

Para varios fines es conveniente medir o expresar el trabajo o la energía en términos de la carga en un electrón más que en términos de coulomb. Experimentalmente, la carga en un electrón ha sido determinada como 1.60×10^{-19} coulombs. Por lo tanto, el trabajo hecho al mover un electrón a través de una diferencia de potencial de un voltio es 1.6×10^{-19} joules, y frecuentemente se le da el nombre de un electrón voltio.

$$(e.v) 1 \text{ electrón voltio} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ joules}$$

$$(m.e.v.) 1 \text{ millón de electrón voltios} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ joules}$$

A-6 Medidas de los números - potencias del diez

Muchos de los cálculos en los trabajos científicos requieren del uso de números grandes o pequeños, cuando se trabaja a la manera usual, hacen los cálculos incómodos. En lugar de usar la notación común para tales números, es mucho más conveniente escribirlos como potencias del diez. Algunos ejemplares de la notación de potencias del diez se tiene en la tabla A-2.

Tabla A-2

Números según la notación común y como potencias del diez

Notación común	Notación de potencias del diez
1,000,000,000	1.0×10^9
1,000,000	1.0×10^6
1,000	1.0×10^3
0.001	1.0×10^{-3}
0.000001	1.0×10^{-6}
0.000000001	1.0×10^{-9}

Los siguientes son algunos ejemplos de cantidades escritas en la notación común y en la notación de potencias del diez.

Velocidad de la luz

300,000,000 m/seg.

3.0×10^8 m/seg.

Número de partículas en un mol

602,400,000,000,000,000,000,000

6.024×10^{23}

Masa de un electrón

0.000 000 000 000 000 000 000 000 91 gr.

9.1×10^{-28} gr.

A-7 Incertidumbres al medir

Sin importar que tan finos sean los instrumentos con los cuales llevamos a cabo cualquier medida, hay siempre alguna incertidumbre en el valor que obtenemos. El límite de la precisión con la que podemos hacer cualquier medida está determinado por el instrumento de medir que utilizemos. Así, lo delgado de la punta de un lápiz, medido con una escala graduada en milímetros, puede ser estimado únicamente con una aproximación máxima de una décima de milímetro, sin ningún grado de precisión. Un micrómetro puede hacer posible el estimar lo delgado de la punta hasta una aproximación máxima

de una centésima de milímetro. Ninguno de estos instrumentos de medir permite hacer mediciones con la precisión de un angstrom.

Al hacer una serie de medidas de una misma cantidad, generalmente no obtenemos el mismo valor en cada una de las lecturas o de las medidas. Por ejemplo, si se utilizan pesas analíticas (masas) para pesar un frasco en una balanza analítica, se pueden obtener los siguientes valores en las lecturas sucesivas:

25.1364 gr.

25.1362 gr.

25.1366 gr.

25.1364 gr.

Así, no postularemos que el frasco cambie de peso, sino más bien que hay cierta incertidumbre en nuestras observaciones. El promedio de estas cuatro observaciones es de 25.1364 gr., pero el rango es de 0.0004 gr. Nosotros podemos expresar esto escribiendo el valor promedio como 25.1364 ± 0.0002 gr. El " ± 0.0002 gr." indica que nuestro valor para el peso es preciso con una incertidumbre de 0.0002 gr.

No podemos estar seguros de lo preciso del valor 25.1364 gr., a menos que conozcamos algo acerca de la precisión de las pesas analíticas que fueron usadas. Supongamos por ejemplo que se usó una pesa de 100 mg. al pesar y que esta pesa actualmente pesó únicamente 95 mg. Si todas las otras pesas fuesen precisas, el peso preciso o correcto del frasco sería de 25.1414 ± 0.0002 gr., más bien que 25.1364 ± 0.0002 gr. La diferencia entre estos dos valores, 0.005 gr., es el error al medir el peso del frasco.

Es claro que la precisión en una medición requiere del uso de patrones bien definidos. Las pesas analíticas deben, por lo tanto, estar estandarizados frente a algunas pesas patrones. El patrón definitivo es el kilogramo internacional.

Es importante utilizar los términos precisión, cuidado, incertidumbre y error propiamente. La precisión en una medición tiene una cierta cantidad de incertidumbre. El cuidado tomado al hacer

la medición de algo está sujeto a cierta cantidad de error.

A-8 Figuras significativas

En A-7, la precisión en la medición fué indicada usando ± 0.0002 gr. después del número 25.1364 gr. el Número de dígitos solos puede, así, ser usado para indicar la precisión con que fué hecha la medición. A menos que se especifique otra cosa, el último dígito en una cantidad se supone como resultado de la imprecisión experimental. Así, si escribimos el peso como 25.1364 gr. postulamos que es conocido como algo a precisar dentro del rango de los 25.135 gr. y 25.137 gr. Por lo tanto, incluimos un dígito incierto. Los dígitos que usamos en un número, son llamados las figuras significativas en el número. Se debe tomar gran cuidado de no confundir se o confundir a quien lea las notas de los cálculos, consignando más dígitos de los justificados.

La notación de potencias del diez permiten la escritura de las figuras significativas. Si escribimos el número de partículas en un mol con todos los ceros, como anteriormente, queremos decir con esto que estamos ciertos del número consiguiendo después del último cero. Pero nosotros no estamos cierto de esto - los datos no tienen esa precisión. Al escribir con notación científica 6.24×10^{23} , la figura implica que nosotros tenemos seguridad del 6.02 e incertidumbre acerca del cuatro en el tercer lugar decimal. Esta implicación es propia.

Cuando se llevan a cabo cálculos, el número de figuras significativas en la respuesta al cálculo no deberá ser mayor que el número de figuras significativas en el menos preciso de los valores usados en el cálculo. Así, en la suma de los siguientes pesos:

7.053	gr.
30.1	gr.
8.04	gr.
.03	gr.
45.223	gr.

La respuesta no se debe reportar como 45.223 gr., sino más bien como 45.2 puesto que el valor menos preciso, 30.1, es incierto en el primer lugar decimal.

Precauciones similares se deben tomar al restar, multiplicar y dividir. Supongamos por ejemplo que estamos determinando el volumen de un sólido rectangular y que hemos obtenido la medida de los lados, según los siguientes valores:

Ancho	12.5 cm.
Largo	41.3 cm.
Alto	6.2 cm.

El número obtenido al multiplicarlos es $3.200.750 \text{ cm}^3$.

41.3	516.25
12.5	6.2
2065	103250
826	309750
413	3200.750
516.25	cm^2

Es obvio, según la discusión que se ha hecho de la suma, que debemos abandonar los últimos dos dígitos, sin embargo, esto nos proporciona una imagen errónea de la precisión del valor del volumen. Si consideramos el por ciento de incertidumbre en cada medida encontramos lo siguiente:

Valor	Incertidumbre	Porcentaje de incertidumbre
12.5 cm.	± 0.1 cm.	$\frac{0.1(100)}{12.5} = 0.8\%$
41.3 cm.	± 0.1 cm.	$\frac{0.1(100)}{41.3} = 0.2\%$
6.2 cm.	± 0.1 cm.	$\frac{0.1(100)}{6.2} = 1.6\%$

El número que usamos para expresar el volumen del sólido rectangular, debería expresar el hecho de que la medida menos precisa tiene una incertidumbre de 1.6%. Hacer esto significa que únicamente deberíamos emplear los primeros dos dígitos, 32, que indican un por ciento de incertidumbre de 3.1% ($1/32(100) = 3.1\%$). La notación de potencias del diez nos ayuda a expresar este valor propiamente. El volumen debería ser expresado $32 \times 10^2 \text{ cm}^3$ o como $3.2 \times 10^3 \text{ cm}^3$.

APENDICE B

NOMENCLATURA DE COMPUESTOS POR EL SISTEMA STOCK

Aunque muchos compuestos químicos tienen nombres triviales, algunos de ellos han sido usados por cientos de años, muchas sustancias son nombradas por los químicos en una de las dos maneras - por el sistema clásico o por el sistema Stock. En el antiguo sistema clásico, el cual aún está en uso, los nombres de compuestos son dados agregando varios prefijos y sufijos a los nombres de ciertos elementos en compuestos. Por ejemplo, en el sistema clásico, el compuesto con la fórmula FeO es llamado óxido ferroso. Aquí el sufijo "oso" es agregado a la raíz de la palabra en latín que significa "Fierro". Otro óxido de fierro, Fe₂O₃ (nombre trivial: hematita), es llamado óxido férrico en el sistema clásico.

Proporcionando nombres los cuales podrían indicar mejor las fórmulas de los compuestos, el sistema Stock fué recomendado en 1940¹⁾ por la Union Internacional de Química Pura y Aplicada. En este sistema, el cual es ahora usado por muchos científicos, números Romanos reemplazan algunos de los prefijos y sufijos. Así, en el sistema Stock, FeO es llamado óxido de fierro (II), y Fe₂O₃ es llamado óxido de fierro (III)

Los números Romanos en esos nombres indican el estado de oxidación del fierro en una manera menos ambigua que con los sufijos oso e ico en los nombres clásicos antiguos.

Algunos ejemplos de compuestos nombrados por el sistema antiguo y por el nuevo sistema Stock aparecen en la tabla B-1

En 1940 el sistema Stock fué recomendado para compuestos

1) Jorissen, W.P.; Bassett, H.; Damiens, A.; Fichter, F.; and Remy, H., J. Am. Chem. Soc., 63, 889 (1941).

Tabla B-1

Fórmulas y nombres de algunos compuestos de metales con no metales

Fórmula	Nombre antiguo	Nombre Stock
CuCl ₂	Cloruro cúprico	Cloruro de cobre (II)
Cu ₂ O ₃	Trióxido de cobre	Oxido de cobre (III)
CuO	Oxido cúprico	Oxido de cobre (II)
Fe ₃ O ₄	Tetróxido de trifierro (óxido de fierro magnético)	Oxido de fierro (II,III)
Pb ₃ O ₄	Tetróxido de plomo	Oxido de plomo (II,II,IV)
MnCl ₂	Cloruro manganoso	Cloruro de manganeso (II)
MnCl ₃	Cloruro mangánico	Cloruro de manganeso (III)
MnCl ₄	Tetracloruro de manganeso	Cloruro de manganeso (IV)
Mn ₂ O ₅	Pentóxido de manganeso	Oxido de manganeso (V)
Mn ₂ O ₇	Heptóxido de manganeso	Oxido de manganeso (VII)

Tabla B-2

Fórmulas y nombres de algunos compuestos de no metales con no metales

Fórmula	Nombre antiguo	Nombre Stock
N ₂ O	Oxido nitroso	Oxido de nitrógeno (I)
NO	Oxido nítrico	Oxido de nitrógeno (II)
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	Oxido de nitrógeno (IV)
N ₂ O ₄	Tetróxido de nitrógeno	Dímero del óxido de nitrógeno (IV)
N ₂ O ₅	Pentóxido de nitrógeno	Oxido de nitrógeno (V)
Cl ₂ O	Monóxido de cloro	Oxido de cloro (I)
ClO ₂	Dióxido de cloro	Oxido de cloro (IV)

binarios (dos elementos) de metales con no metales. Ha sido sugerido ²⁾ recientemente que el sistema Stock puede extenderse y usarse para nombrar los compuestos de no metales con otros no metales. Los compuestos que aparecen en la tabla B-2 son nombrados por el sistema antiguo y por el nuevo sistema Stock.

Un método para nombrar iones complejos fué sugerido por Werner, y sus modificaciones incluyen números romanos indicando el estado de oxidación del metal, es conocido como el sistema Stock-Werner.

Este sistema fué incluido en las recomendaciones de 1940 ¹⁾. Para construir el nombre de un anión complejo el cual contiene un átomo de un metal como átomo central, el primer paso es indicar el número de átomos o grupos de átomos coordinados con el metal usando un prefijo (mono, di, tri, tetra, etc.). Segundo, los grupos coordinados son nombrados llevando la terminación "-o" (NO₂⁻, nitro; Cl⁻, cloro; CN⁻, ciano; H₂O, acuo; etc.) ³⁾. Finalmente, el metal es nombrado, y en el anión, es dado el sufijo "ato", y el número de oxidación es indicado por un número romano. Por ejemplo, el ión, Fe(CN)₆⁼ es llamado ión hexacianoferrato II. Algunos ejemplos de aniones complejos en el nombre antiguo y la nomenclatura de Stock-Werner son dados en la tabla B-3.

Tabla B-3

Fórmulas y nombres de algunos aniones complejos

Fórmula	Nombre antiguo	Nombre Stock-Werner
Fe(CN) ₆ ⁼	Ión ferricianuro	Ión hexacianoferrato (III)
Fe(CN) ₆ ⁼	Ión ferrocianuro	Ión hexacianoferrato (II)
PtCl ₄ ⁻	Ión cloroplatinato	Ión hexacloroplatinato (II)
Au(CN) ₂ ⁻	Ión cianaurito	Ión dicianaurato (I)
Zn(OH) ₄ ⁼	Ión zincato	Ión tetrahidroxozincato (II)

2) Brasted, Robert C., J. Chem. Ed., 35, 136 (1958). Reprinted in CBA Supplementary Readings, page 48.

3) La excepción es NH₃ la cual es llamada "amina" en iones complejos.

Cationes complejos son nombrados primero usando el prefijo que indica el número de grupos complejos, segundo nombrando el grupo o grupos complejos y luego agregando el nombre del metal sin sufijo. Ejemplos son dados en la tabla B-4.

Tabla B-4

Fórmulas y nombres de algunos cationes complejos

Fórmula	Nombre antiguo	Nombre Stock-Werner
Cu(H ₂ O) ₄ ⁺⁺	Ión tetrahidrocúprico	Ión tetraacuocobre (II)
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ión complejo de plata amoníaco.	Ión diaminplata (I)

Se ha sugerido ²⁾ que el sistema Stock-Werner de nomenclatura puede extenderse a oxianiones. En este sistema los nombres de todos los oxianiones podrían terminar en ato, y el estado de oxidación de el átomo central podría ser indicado por números romanos. Algunos oxianiones y sus nombres son dados en la tabla B-5

Tabla B-5

Nombres sugeridos para algunos Oxianiones

Fórmula	Nombre antiguo	Nombre Stock sugerido
NO ₂ ⁻	Ión nitrito	Ión nitrato (II)
NO ₃ ⁻	Ión nitrato	Ión nitrato (V)
SO ₂ ⁻	Ión sulfoxilato	Ión sulfato (II)
SO ₃ ⁼	Ión sulfito	Ión sulfato (IV)
SO ₄ ⁼	Ión sulfato	Ión sulfato (VI)

APENDICE C

Absorción y Emisión de luz por la materia

Toda la materia cuando se calienta a una temperatura suficientemente alta, emite energía en forma de radiación (luz).

Cerca de 500°C el sólido empezará a emitir un fulgor rojizo, y un poco encima de los $1,000^{\circ}\text{C}$ emite una luz blanca brillante. Un ejemplo común de este fenómeno es la lámpara incandescente en la cual se calienta un filamento de tungsteno hasta el rojo blanco, por medio de la resistencia al paso de un chorro de electrones (corriente eléctrica). En este instrumento la energía eléctrica se convierte, principalmente, en energía térmica, pero en parte se convierte en la energía radiante de la luz visible.

Cuando un rayo de luz pasa a través de una rendija, el rayo se convierte en un filete de luz. Si la línea cae sobre una pantalla o sobre una película fotográfica la imagen de la rendija aparece como una línea. Si se coloca un prisma en el camino de la luz entonces el filete pasa a través de él y la posición de la línea sobre la pantalla cambia. La cantidad de cambio depende del color de la luz. Cuando se examina la luz que proviene de un cuerpo caliente, según esta manera, produce una variación continua de colores de tal suerte que la línea se abre en una banda con colores que van del rojo al violeta (como en un arcoiris) o una serie de líneas separadas, sobre la pantalla, separadas unas de otras por áreas oscuras. A lo primero se le llama un espectro continuo, mientras que a lo segundo se le llama un espectro discreto o lineal. El aparato por medio del cual la luz se descompone en colores es llamado espectroscopio. Cuando se usa el ojo humano para detectar la luz, las observaciones únicamente pueden cubrir la porción visible del espectro. Películas fotográficas o fotoceldas sensitivas para las otras porciones del espectro, hacen posible extender el análisis a un rango más amplio de la radiación. La figura C-1 es un diagrama de una forma simple de este instrumento.

Se pueden obtener resultados similares cuando una rejilla

de difracción se sustituye por el prisma. Una rejilla de difracción consiste en una placa con líneas finas y muy cercanas. Estas líneas forman unas rendijas muy cercanas. Cuando un filete de luz pasa a través de ellas o se refleja en ellas, se descompone en su espectro. El espectroscopio puede ser construido con un prisma o con una rejilla de difracción.

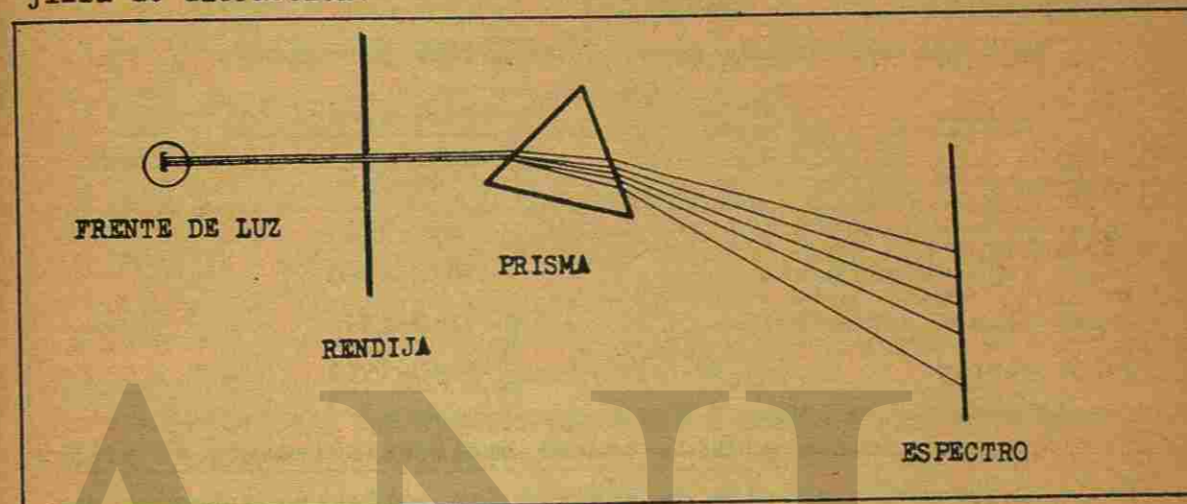


Figura C-1
Diagrama de un espectroscopio simple.

Al discutir un espectro lineal es importante recordar que las líneas se originan en el instrumento. De hecho, son imágenes de la rendija a través de la cual pasa el rayo de luz. El átomo emite un color o colores discretos de luz, más que una línea. Veremos que una afirmación aún mejor es que los átomos emiten una energía particular de luz. Que el color o la energía aparezcan como líneas se debe a la disposición del aparato de medir.

Virtualmente todos los sólidos y líquidos a altas temperaturas emiten espectros luminosos en los cuales la intensidad de un color particular depende de la temperatura. Así, hablamos de algo que se calienta hasta un calor rojizo, hasta un calor rojo brillante, hasta un calor blanco, etc. Las relaciones aproximadas se indican en la tabla C-1, entre el color y la temperatura de un objeto caliente.

Aunque ocasionalmente las líneas espectrales discretas pro

vienen de sólidos o líquidos calientes, más frecuentemente se las encuentra en gases a altas temperaturas. Es la observación y la explicación de los espectros lineales de moléculas y átomos gaseosos la que conduce a una comprensión de la estructura molecular y atómica.

Tabla C-1
Relación aproximada entre temperatura y color

Color	Temperatura °C
Calor rojizo	500-750
Calor rojo brillante	850-950
Calor rojo amarillento	1050-1150
Calor blanco incipiente	1250-1350
Calor blanco	1450-1550

Antes de que podamos atacar satisfactoriamente el problema de la absorción y emisión de luz por las moléculas y los átomos, debemos considerar la naturaleza de la luz misma. Todo lo que descubrimos acerca de cualquier cosa en la naturaleza, depende de la pregunta que hagamos. Un buen investigador, en cualquier disciplina intelectual, es primeramente un inteligente productor de preguntas y después un inteligente intérprete de respuestas. Sucede que nuestra comprensión de la luz depende grandemente de las preguntas y experimentos que realicemos. Cuando nos contentamos con explorar los efectos producidos por un rayo de luz que se mueve en el espacio o sufre interacciones con otro rayo de luz, debemos concluir que la luz se describe mejor como un movimiento ondulatorio tal como el ilustrado en la figura C-2. Un movimiento ondulatorio tal como el ilustrado puede ser caracterizado por tres cantidades: 1. Longitud de onda (la distancia entre máximos o mínimos sucesivos) 2. Frecuencia (el número de oscilaciones por segundo) y 3. Velocidad.

Estas tres cantidades no son independientes, sino que están relacionadas por la ecuación

$$c = \lambda \nu$$

dónde

c = velocidad (m/seg.)
 ν = frecuencia (1/seg.)
 λ = longitud de onda (m)

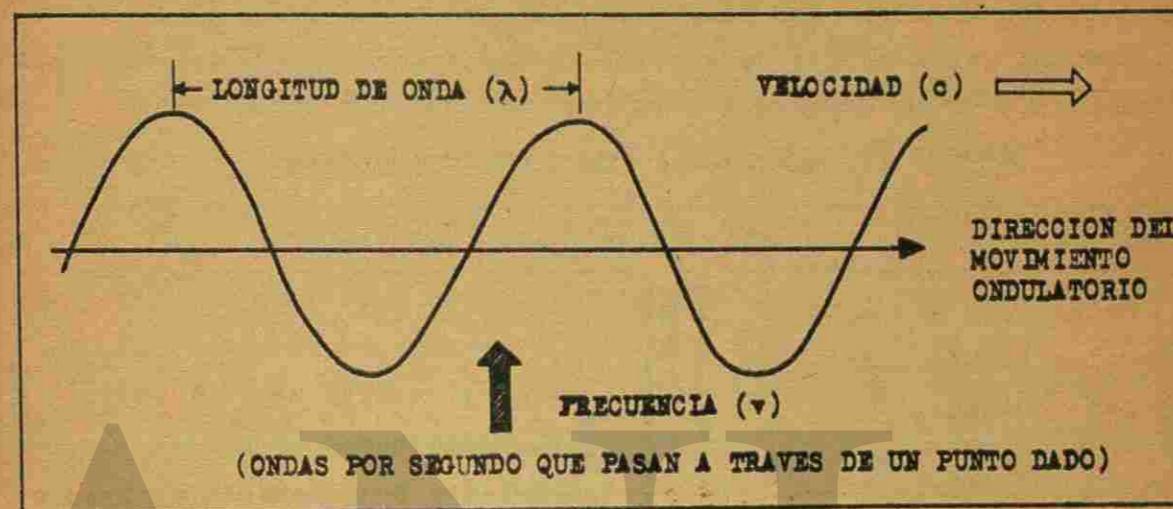


Figura C-2

La luz puede describirse como movimiento ondulatorio

Uno de los fundamentos de la física es el supuesto de que en el vacío la velocidad de la luz tiene un valor constante. Determinaciones experimentales de esta constante dan un valor de 2.99793×10^8 m/seg. o aproximadamente 3.00×10^8 m/seg. Nótese que las relaciones entre longitud de onda y frecuencia son recíprocas. La luz que tiene una longitud de onda larga tiene una frecuencia baja; inversamente, la luz con una longitud de onda corta debe tener una alta frecuencia.

La figura C-3 es un diagrama del espectro electromagnético. El término "electromagnético" es usado debido a que se puede demostrar que un rayo de luz está asociado con un campo magnético y uno eléctrico variables. La luz en el sentido amplio se extiende desde la región de alta frecuencia de los rayos x, a través del ultravioleta, lo visible, y el infrarrojo hasta la región de las

ondas de radar y radio. La luz visible para el ojo humano ocupa sólo una pequeña parte del espectro. Debido a la longitud de onda de la luz visible, generalmente se mide con unidades considerablemente menores que el metro. La unidad angstrom, que es igual a 10^{-10} m (también 10^{-8} cm.), es una unidad conveniente. Cuando se expresan unidades angstrom las longitudes de onda de la luz visible se extienden desde 4000 Å en el violeta hasta cerca de 7500 Å al final del rojo en el espectro.

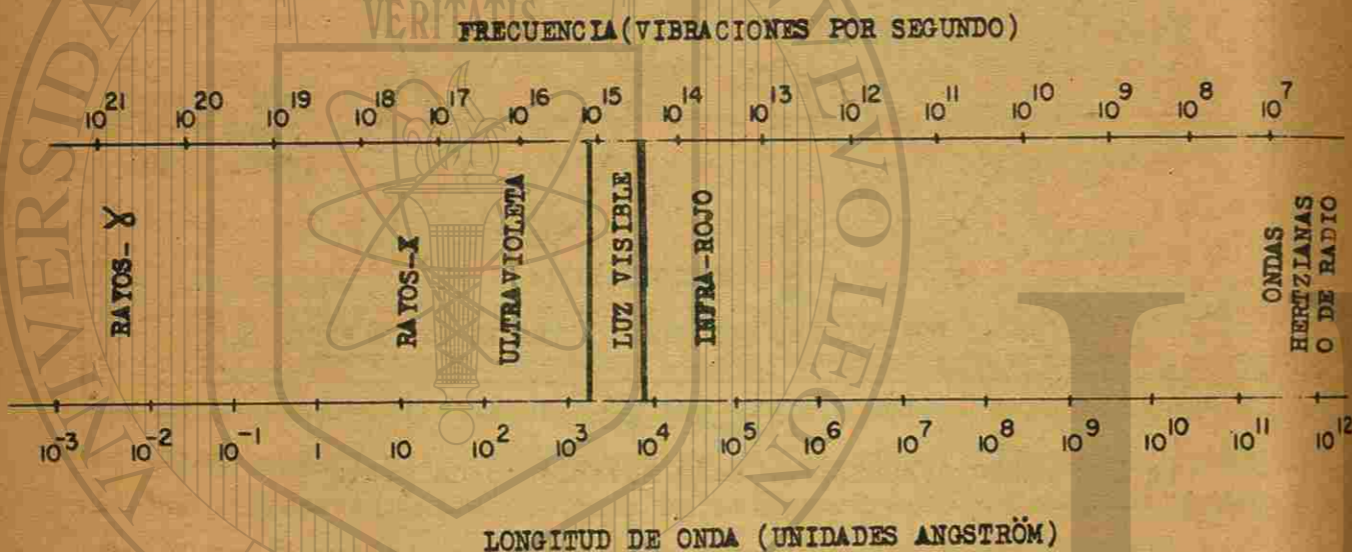


Figura C-3
Las ondas de luz varían de longitud de onda. La luz visible tiene longitudes de onda entre 4000 Å (violeta) y 7000 Å (rojo)

Aunque el concepto ondulatorio de la luz proporciona una imagen muy satisfactoria de la propagación de la luz y de la interacción de los rayos de luz, este concepto falla completamente cuando preguntamos acerca de la interacción de la luz con la materia. Aquí se necesita una imagen enteramente nueva. Los físicos alemanes Planck y Einstein sugirieron que la energía en un rayo de luz es proporcional a la frecuencia de la luz y que ésta energía estaba contenida en paquetes llamados fotones. La ecuación que relaciona esta energía de un fotón con la frecuencia de la luz es

$$E = h \nu$$

donde

ν = frecuencia (1/seg.)

h = constante Planck (6.62×10^{-34} joules seg.)

Se encuentra que cuando la luz interacciona con materia interacciona un fotón a la vez. Esto es equivalente a decir que un rayo de luz no sólo está compuesto de ondas, sino de proyectiles (fotones) los que pegan o no pegan en el blanco.

Estos modelos aparentemente divergentes de la naturaleza de la luz, pueden ser reconciliados, por contradictorias que parezcan, si recordamos que la longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia. En longitudes de onda grandes la cantidad de energía que lleva cada fotón es muy pequeña, y el efecto medible de la luz está determinado por la suma del comportamiento promedio de los fotones individuales. Así, la imagen ondulatoria predice correctamente el comportamiento, puesto que la onda representa el comportamiento medio de los fotones. En longitudes de ondas cortas correspondientes a la luz visible o al ultravioleta, llega a ser posible detectar la llegada de unos cuantos fotones y las características de los fotones individuales llegan a ser importantes. Así, la teoría de partículas representan muy bien la interacción de los fotones donde las energías de los fotones son suficientemente altas para ser detectadas por nuestros experimentos. Debe señalarse que la luz no solo al comportarse de determinados modos es pensada como consistiendo en ondas, y en otros casos como si consistiera en partículas, también se comporta de algunas maneras que sugieren que consiste en ondas.

Ahora queremos retornar a nuestra consideración de los espectros discretos y la información que puede ser obtenida de ellos. La fig. C-4 es una reproducción del espectro visible del hidrógeno. El aspecto más notable de los espectros discretos de átomos y moléculas es su discreción. La aparición de ciertas frecuencias únicamente, más que un espectro continuo de frecuencias, implica que en el átomo únicamente hay ciertos niveles de energía permitidos y que la luz emitida por el átomo corresponde a las diferencias de energía

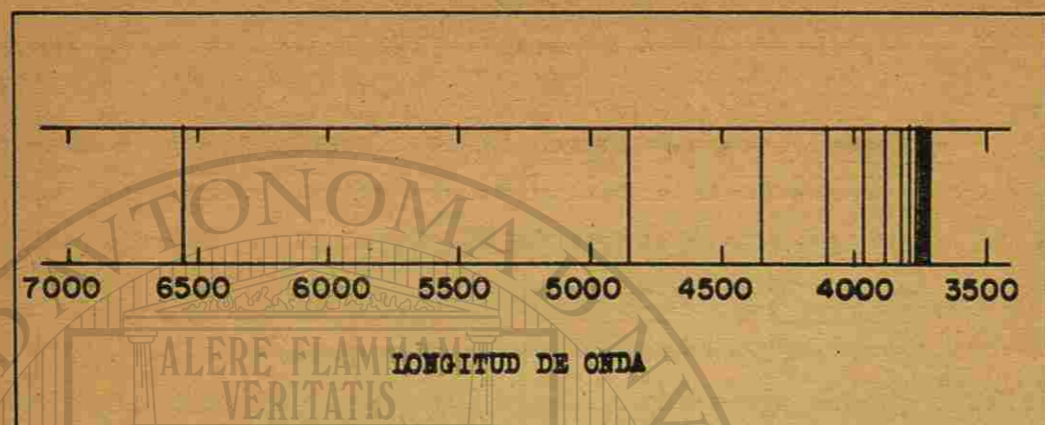


Figura C-4
Espectro visible del hidrógeno

entre estos niveles permitidos. Esta inferencia se refuerza por la observación posterior de que si la luz que contiene un espectro continuo de frecuencias se pasa a través de un modelo del mismo gas a temperatura ambiente, la luz es absorbida a frecuencias idénticas a aquellas que fueron emitidas por el gas caliente. El percatarse de que había electrones en los átomos que tenían estos ciertos niveles de energía permitida y que la energía era emitida o absorbida únicamente cuando un electrón se movía de un nivel de energía a otro, condujo a los modelos orbitales y de nubes con carga de los capítulos IV y VII.

Para el átomo de hidrógeno el número cuántico principal cambia cuando el electrón brinca de un nivel permitido de energía a otro. Una representación esquemática de niveles de energía y transiciones posibles para el átomo de hidrógeno se da en la fig. C-5.

El diagrama de nivel de energía para un átomo que contiene únicamente un electrón es particularmente simple porque para un valor dado del principal número cuántico n , todos los valores l (s, p, d, etc.) resultan en el electrón que tiene la misma energía. Cuando más de un electrón está asociado con un núcleo atómico, la energía no depende del número cuántico azimutal, l , como hemos visto en la fig. 7-1. Podemos ver mejor de la fig. C-5 que los niveles de energía llegan a estar más cercanos en cuanto el número cuántico princi

pal aumenta y se funden juntos a una energía de cerca de 13.6 ev.

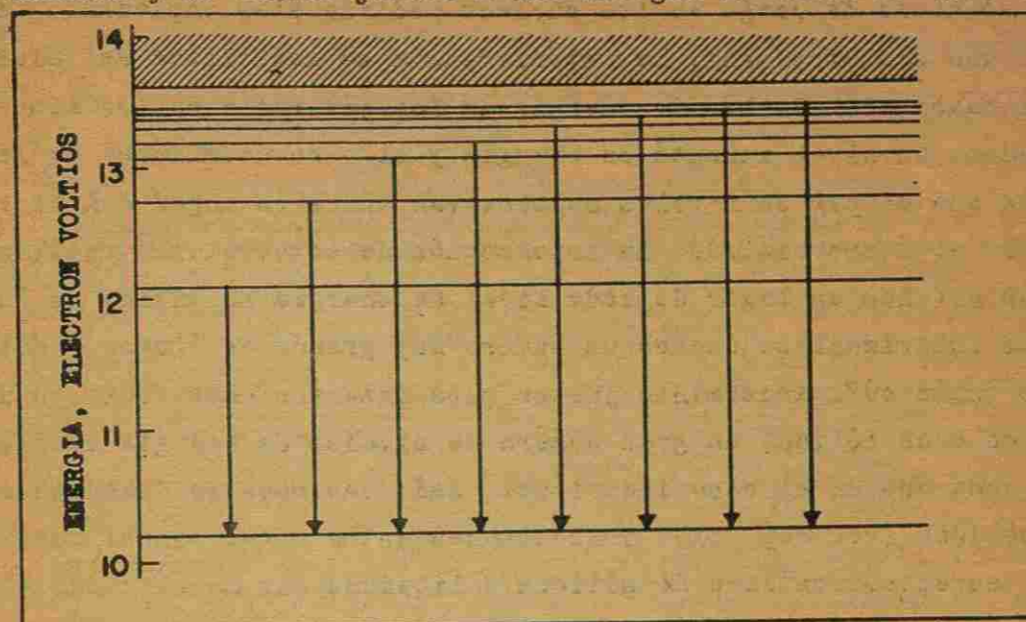


Figura C-5
Representación esquemática de niveles de energía y transición de electrones para el átomo de hidrógeno

Esta energía corresponde a la energía de ionización del átomo de hidrógeno. En este punto ha sido añadida suficiente energía al electrón para removerlo completamente de la influencia del núcleo positivo. Puesto que arriba de esta energía los niveles de energía permitidos están infinitamente juntos, las transiciones permitidas en esta región resultan ser observadas en un espectro continuo. Así, si investigamos el espectro entero de un átomo o una molécula, encontramos espectros discretos (transiciones de electrones dentro del átomo o la molécula) y espectros continuos del átomo o la molécula.

Los espectros continuos observados en átomos y moléculas aislados son el resultado, como era de esperarse, de niveles de energía que están infinitamente cercanos. Gran número de átomos o moléculas en fases condensadas pueden tener niveles de energía muy cercanamente espaciados, sin proceso de ionización. Esto viene a cuento porque en tanto que la distancia entre dos átomos disminu

ye, las nubes de carga en los núcleos individuales empiezan a interferir uno con otro. Así, la interferencia se manifiesta así misma en un cambio de niveles de energía de los que tenía en los átomos aislados. Un nivel aumenta en energía y el otro disminuye, de tal suerte que un par de niveles se observan ahora en lugar del nivel solo en el átomo aislado. La interacción de estos átomos resulta en dos niveles en lugar de cada nivel de energía permitido de los átomos individuales. Cuando un número muy grande de átomos o moléculas están suficientemente juntos para interactuar, como en un líquido o un sólido, un gran número de niveles de energía resulta para cada uno en el caso individual. Así, hablamos de "bandas" en los sólidos (ver cap. IX). Transiciones entre estas bandas resultan en el espectro continuo de sólidos y líquidos que mencionamos al comienzo de esta discusión.

APENDICE D

Potencial de Ionización de Átomos y Radio Atómico

Números Atómicos	Elemento	Covalencia Radio Atómico (Å)	Potencial de Ionización (Electrón Volts)	Electronegatividad (Escala Pauling)
1	H	0.30	13.60	2.1
2	He	(0.93)*	24.6	
3	Li	1.52	5.4	1.0
4	Be	1.11	9.3	1.5
5	B	0.88	8.3	2.0
6	C	0.77	11.3	2.5
7	N	0.70	14.5	3.0
8	O	0.66	13.6	3.5
9	F	0.64	17.4	4.0
10	Ne	(1.12)*	21.6	
11	Na	1.86	5.1	0.9
12	Mg	1.60	7.6	1.2
13	Al	1.43	6.0	1.5
14	Si	1.17	8.1	1.8
15	P	1.10	11.0	2.1
16	S	1.04	10.4	2.5
17	Cl	0.99	13.0	3.0
18	Ar	(1.54)*	15.8	
19	K	2.31	4.4	0.8
20	Ca	1.97	6.1	1.0

*Valores teóricos entre paréntesis

ye, las nubes de carga en los núcleos individuales empiezan a interferir uno con otro. Así, la interferencia se manifiesta así misma en un cambio de niveles de energía de los que tenía en los átomos aislados. Un nivel aumenta en energía y el otro disminuye, de tal suerte que un par de niveles se observan ahora en lugar del nivel solo en el átomo aislado. La interacción de estos átomos resulta en dos niveles en lugar de cada nivel de energía permitido de los átomos individuales. Cuando un número muy grande de átomos o moléculas están suficientemente juntos para interactuar, como en un líquido o un sólido, un gran número de niveles de energía resulta para cada uno en el caso individual. Así, hablamos de "bandas" en los sólidos (ver cap. IX). Transiciones entre estas bandas resultan en el espectro continuo de sólidos y líquidos que mencionamos al comienzo de esta discusión.

APENDICE D

Potencial de Ionización de Átomos y Radio Atómico

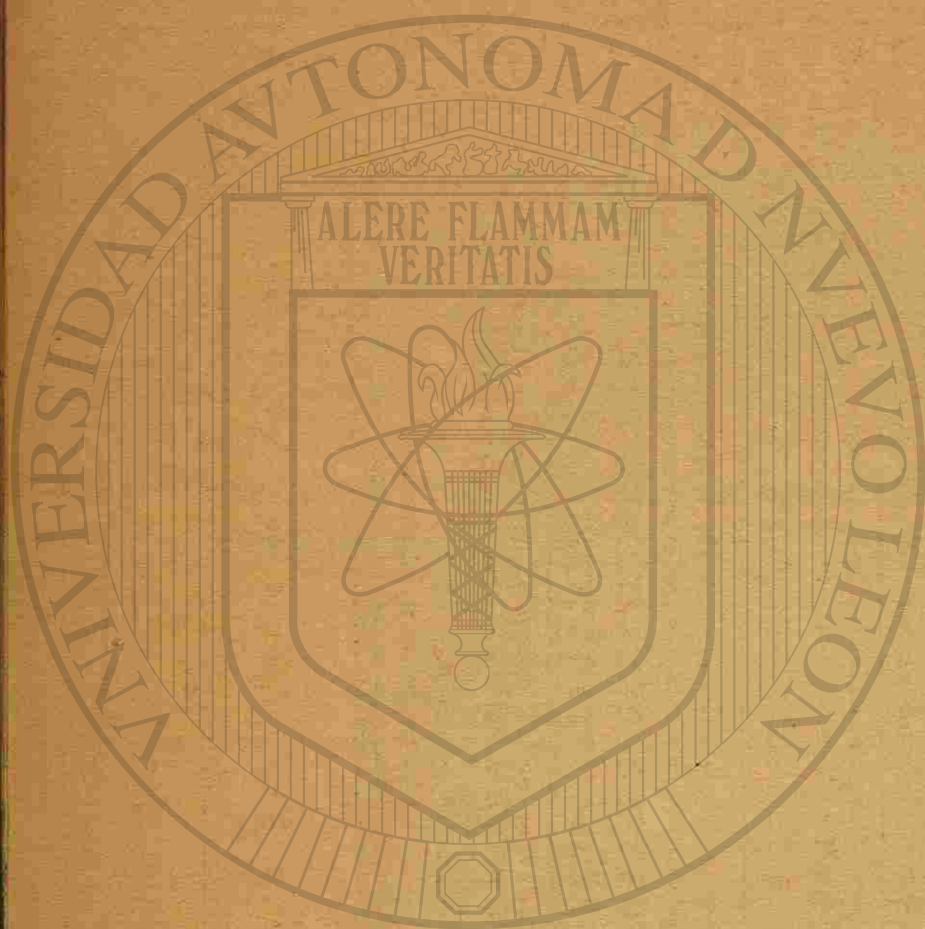
Números Atómicos	Elemento	Covalencia Radio Atómico (Å)	Potencial de Ionización (Electrón Volts)	Electronegatividad (Escala Pauling)
1	H	0.30	13.60	2.1
2	He	(0.93)*	24.6	
3	Li	1.52	5.4	1.0
4	Be	1.11	9.3	1.5
5	B	0.88	8.3	2.0
6	C	0.77	11.3	2.5
7	N	0.70	14.5	3.0
8	O	0.66	13.6	3.5
9	F	0.64	17.4	4.0
10	Ne	(1.12)*	21.6	
11	Na	1.86	5.1	0.9
12	Mg	1.60	7.6	1.2
13	Al	1.43	6.0	1.5
14	Si	1.17	8.1	1.8
15	P	1.10	11.0	2.1
16	S	1.04	10.4	2.5
17	Cl	0.99	13.0	3.0
18	Ar	(1.54)*	15.8	
19	K	2.31	4.4	0.8
20	Ca	1.97	6.1	1.0

*Valores teóricos entre paréntesis

APENDICE E
Configuración de los Electrones en los Elementos

Núm. Atómi- co	Elemen- tos	1		2		3		4			5			6			7
		s	s p	s p d	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s							
1	H	1															
2	He	2															
3	Li	2	1														
4	Be	2	2														
5	B	2	2 1														
6	C	2	2 2														
7	N	2	2 3														
8	O	2	2 4														
9	F	2	2 5														
10	Ne	2	2 6														
11	Na	2	2 6	1													
12	Mg	2	2 6	2													
13	Al	2	2 6	2 1													
14	Si	2	2 6	2 2													
15	P	2	2 6	2 3													
16	S	2	2 6	2 4													
17	Cl	2	2 6	2 5													
18	Ar	2	2 6	2 6													
19	K	2	2 6	2 6		1											
20	Ca	2	2 6	2 6		2											
21	Sc	2	2 6	2 6	1	2											
22	Ti	2	2 6	2 6	2	2											
23	V	2	2 6	2 6	3	2											
24	Cr	2	2 6	2 6	5	1											
25	Mn	2	2 6	2 6	5	2											
26	Fe	2	2 6	2 6	6	2											
27	Co	2	2 6	2 6	7	2											
28	Ni	2	2 6	2 6	8	2											
29	Cu	2	2 6	2 6	10	1											
30	Zn	2	2 6	2 6	10	2											
31	Ga	2	2 6	2 6	10	2 1											
32	Ge	2	2 6	2 6	10	2 2											
33	As	2	2 6	2 6	10	2 3											
34	Se	2	2 6	2 6	10	2 4											
35	Br	2	2 6	2 6	10	2 5											
36	Kr	2	2 6	2 6	10	2 6											
37	Rb	2	2 6	2 6	10	2 6	1									1 ...?	
38	Sr	2	2 6	2 6	10	2 6	2									2 ...?	
39	Y	2	2 6	2 6	10	2 6	1	2								2 ...?	
40	Zr	2	2 6	2 6	10	2 6	2	2								2 ...?	
41	Nb	2	2 6	2 6	10	2 6	4	1								2 ...?	
42	Mo	2	2 6	2 6	10	2 6	5	1								2 ...?	
43	Tc	2	2 6	2 6	10	2 6	6	1 ...?								2 ...?	
44	Ru	2	2 6	2 6	10	2 6	7	1								2 ...?	
45	Rh	2	2 6	2 6	10	2 6	8	1								2 ...?	
46	Pd	2	2 6	2 6	10	2 6	10									2 ...?	
47	Ag	2	2 6	2 6	10	2 6	10	1								2 ...?	
48	Cd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2								2 ...?	

Núm. Atómi- co	Elemen- tos	1		2		3		4			5			6			7
		s	s p	s p d	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s						
49	In	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 1							
50	Sn	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 2							
51	Sb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 3							
52	Te	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 4							
53	I	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 5							
54	Xe	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6							
55	Cs	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		1					
56	Ba	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		2					
57	La	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6	1						
58	Ce	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		2			2 ...?		
59	Pr	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		3			2 ...?		
60	Nd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		4			2 ...?		
61	Pm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		5			2 ...?		
62	Sm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		6			2		
63	Eu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		7			2		
64	Gd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6	1				2		
65	Tb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		9			2 ...?		
66	Dy	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 ...?		
67	Ho	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		11			2 ...?		
68	Er	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		12			2 ...?		
69	Tm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		13			2		
70	Yb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		14			2		
71	Lu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6	1				2		
72	Hf	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		2			2		
73	Ta	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		3			2		
74	W	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		4			2		
75	Re	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		5			2		
76	Os	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		6			2		
77	Ir	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		7			2		
78	Pt	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		9			1		
79	Au	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			1		
80	Hg	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2		
81	Tl	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 1		
82	Pb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 2		
83	Bi	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 3		
84	Po	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 4 ...?		
85	At	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 5 ...?		
86	Rn	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 6		
87	Fr	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 6	1 ...?	
88	Ra	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 6	2 ...?	
89	Ac	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 6	1 ...?	
90	Th	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10			2 6	2 ...?	
91	Pa	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	2		2 6	1 ...?	
92	U	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	3		2 6	1 ...?	
93	Np	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	4		2 6	1 ...?	
94	Pu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	5		2 6	1 ...?	
95	Am	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	7		2 6	2 ...?	
96	Cm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	7		2 6	1 ...?	
97	Bk	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	8		2 6	1 ...?	
98	Cf	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	9		2 6	1 ...?	
99	E	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	10		2 6	1 ...?	
100	Fm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	11		2 6	1 ...?	
101	Mv	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6	10	2 6		10	12		2 6	1 ...?	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LOS ELEMENTOS QUIMICOS
Sus pesos atómicos y números atómicos

Nombre	Símbolo	Número	Peso
Actinio	Ac	89	(227)
Aluminio	Al	13	26.98
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.76
Argón	Ar	18	39.944
Arsénico	As	33	74.91
Astatinio	At	85	(210)
Azufre	S	16	32.066
Bario	Ba	56	137.36
Berilio	Be	4	9.013
Berkelio	Bk	97	(249)
Bismuto	Bi	83	209.00
Boro	B	5	10.82
Bromo	Br	35	79.916
Cadmio	Cd	48	112.41
Calcio	Ca	20	40.08
Californio	Cf	98	(249)
Carbono	C	6	12.011
Cerio	Ce	58	140.13
Cesio	Cs	55	
Cinc	Zn	30	65.38
Circonio	Zr	40	91.22
Cloro	Cl	17	35.457
Cobalto	Co	27	58.94
Cobre	Cu	29	63.54
Cromo	Cr	24	52.01
Curio	Cm	96	(245)
Disproσιο	Dy	66	162.51
Einstenio	Es	99	(251)
Erbio	Er	68	167.21
Escandio	Sc	21	44.96

Nombre	Símbolo	Número	Peso
Estaño	Sn	50	118.70
Estroncio	Sr	38	87.63
Europio	Eu	63	152.0
Fermio	Fm	100	(253)
Fluor	F	9	19.00
Fósforo	P	15	30.97
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157.26
Galio	Ga	31	69.72
Germanio	Ge	32	72.60
Hafnio	Hf	72	178.50
Helio	He	2	4.003
Hierro	Fe	26	55.85
Hidrógeno	H	1	1.0080
Holmio	Ho	67	164.94
Indio	In	49	114.82
Iridio	Ir	77	192.2
Kripton	Kr	36	83.80
Lantano	La	57	138.92
Litio	Li	3	6.940
Lutecio	Lu	71	174.99
Magnesio	Mg	12	24.32
Manganeso	Mn	25	54.94
Mendelevio	Md	101	(256)
Mercurio	Hg	80	200.61
Molibdeno	Mo	42	95.95
Neodimio	Nd	60	144.27
Neón	Ne	10	20.183
Neptunio	Np	93	(237)
Niobio	Nb	41	92.91
Niquel	Ni	28	58.71
Nitrógeno	N	7	14.008
Nobelio	No	102	(253)

Nombre	Símbolo	Número	Peso
Oro	Au	79	197.20
Osmio	Os	76	190.2
Oxígeno	O	8	16.00000
Paladio	Pd	46	106.4
Plata	Ag	47	107.88
Platino	Pt	78	195.09
Plomo	Pb	82	207.21
Plutonio	Pu	94	(242)
Polonio	Po	84	210
Potasio	K	19	39.100
Praseodimio	Pr	59	140.92
Prometio	Pm	61	(145)
Protactinio	Pa	91	231
Radio	Ra	88	226.05
Radón	Rn	86	222
Renio	Re	75	186.22
Rodio	Rh	45	102.91
Rubidio	Rb	37	85.48
Rutenio	Ru	44	101.1
Samario	Sa	62	150.35
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.09
Sodio	Na	11	22.991
Talio	Tl	81	204.39
Tántalo	Ta	73	180.95
Tecnesio	Tc	43	(99)
Teluro	Te	52	127.61
Terbio	Tb	65	158.93
Terbio	Tb	22	47.90
Titanio	Ti	22	47.90
Torio	Th	90	232.05
Tulio	Tm	69	168.94
Tungsteno	W	54	183.92
Uranio	U	92	238.07

CAPITULO III

III-1 - 16

ELECTRONES, PROTONES Y SUSTANCIAS QUIMICAS.....	III-1
Electricidad Positiva y Negativa.....	III-1
Interacción de Cargas Eléctricas.....	III-2
Corrientes Eléctricas y Partículas Cargadas.....	III-4
Corriente, Voltaje y Energía.....	III-5
Flujo de la Electricidad a Través de los Gases.....	III-5
Corriente Eléctrica a Partir de Objetos Calentados.....	III-7
Corriente Eléctrica Desde Objetos Iluminados.....	III-8
Electrones.....	III-8
Cargas Positivas.....	III-9
Energía de Ionización.....	III-13
¿Qué es un Atomo?.....	III-15

CAPITULO IV

IV-1 - 24

ESTRUCTURAS A PARTIR DE ELECTRONES Y PROTONES.....	IV-1
Modelos Mentales.....	IV-1
Principio de Exclusión de Pauli.....	IV-2
Suposiciones Acerca de los Electrones en los Atomos.....	IV-3
Suposiciones Acerca de los Protones en los Atomos.....	IV-3
Un Modelo para el Hidrógeno.....	IV-4
El Núcleo del Atomo.....	IV-4
Energía de Ionización para el Hidrógeno.....	IV-5
Moléculas de Hidrógeno.....	IV-7
Enlaces Covalentes.....	IV-10
Atomos de Helio.....	IV-11
Barreras de Energía.....	IV-11
Puntos de Ebullición.....	IV-12
Neón.....	IV-12
Moléculas Isoelectrónicas.....	IV-14
Fluor.....	IV-17
Sodio.....	IV-18
Enlace Metálico.....	IV-20
Enlace Iónico.....	IV-21
Tipos de Enlace.....	IV-22

CAPITULO V

V-1 - 23

PROCESOS DISGREGATIVOS.....	V-1
Difusión de Gases.....	V-1
Efusión de Gases.....	V-2
Densidad de los Gases.....	V-4
Un Modelo para los Gases.....	V-5
Aplicación del Modelo a la Densidad del Gas.....	V-6
Aplicación del Modelo a la Difusión.....	V-6
Aplicación del Modelo a la Efusión.....	V-7
Hipótesis de Avogadro.....	V-8
Presión de los Gases.....	V-9
Temperatura de los Gases.....	V-11
Número de Atomos en una Molécula.....	V-12
Pesos Atómicos.....	V-14
Pesos Atómicos por Espectroscopia de Masas.....	V-15
Pesos Atómicos de la Composición Química.....	V-15
Isótopos.....	V-15
Masa de los Atomos - Neutrones.....	V-16
Cálculo Molecular.....	V-17
El Mol.....	V-17
Sólidos Cristalinos.....	V-18
Modelos Cristalinos.....	V-18
Sublimación.....	V-18
Velocidad de Sublimación.....	V-19
Un Modelo para Sólidos.....	V-20
Líquidos.....	V-20
Fuerzas de Van Der Waals.....	V-21
Fuerzas Polares.....	V-22
Orden Versus Desorden.....	V-23

CAPITULO VI

VI-1 - 14

PROPIEDADES Y CAMBIOS QUIMICOS.....	VI-1
Algunas Sustancias con Bajos Puntos de Ebullición.....	VI-2
Reacción del Metano con el Oxígeno.....	VI-5
Dióxido de Carbono a Partir de Metano.....	VI-8

Los Elementos del Cuarto Período de la Tabla Periódica...	VIII-10
Elementos del Quinto Período de la Tabla Periódica.....	VIII-14
Elementos de los Períodos Sexto y Séptimo de la Tabla Periódica.....	VIII-14
¿Cuántos Elementos Pueden Haber?.....	VIII-17
Grupos y Períodos.....	VIII-17
Metales y no Metales.....	VIII-18
Potencial de Ionización.....	VIII-19
Significado del Tamaño de un Atomo.....	VIII-21
Radio de Van Der Waals, Covalentes y Iónicos.....	VIII-23
Efectos de los Tamaños Iónicos en las Propiedades.....	VIII-24
Electronegatividad.....	VIII-27
Familias y Compuestos.....	VIII-28

CAPITULO IX IX-1 -29

METALES Y ALEACIONES.....	IX-1
Contraste entre Enlaces Metálicos y Covalentes.....	IX-1
Propiedades Características de los Metales.....	IX-1
Estructura Cristalina: Empaquetamiento Cerrado.....	IX-4
Estructuras Cristalinas. Red Cúbica de Cuerpo Centrado...	IX-5
Enlace Metálico.....	IX-6
Propiedades de los Metales a Partir de la Estructura.....	IX-8
Niveles de Energía en Metales.....	IX-10
Niveles de Energía en Aisladores.....	IX-12
Conductividad Eléctrica en Metales.....	IX-12
Semi Conductores.....	IX-15
Brillo Metálico.....	IX-17
Aleaciones.....	IX-17
Solubilidad de Metales en Metales.....	IX-18
Aleaciones Eutécticas.....	IX-18
Soluciones Sólidas, Reemplazables.....	IX-19
Soluciones Sólidas, Intersticiales.....	IX-20
Factores que Influyen en el Reemplazo de las Soluciones Sólidas.....	IX-21
Razones de Hume - Rothery.....	IX-24

CAPITULO X X-1 - 43

TRANSFORMACIONES QUIMICAS: SISTEMAS IONICOS....	X-1
Estructuras del Cloruro de Sodio y Metano.....	X-1
Relación entre la Estructura y las Propiedades físicas... cas...	X-2
Solubilidad de Compuestos Iónicos en Agua.....	X-3
Conductividad de los Compuestos Iónicos.....	X-5
Propiedades: Iones Versus Moléculas.....	X-6
Separación de Iones.....	X-7
Puntos de Ebullición y Puntos de Congelación de las Soluciones.....	X-8
Estructura Cristalina en los Compuestos Iónicos.....	X-11
Evidencia de la Existencia de Iones en Cristales.....	X-13
Formación de Compuestos Iónicos.....	X-14
Reacciones entre Metales y no Metales.....	X-16
Formación de Compuestos en los Elementos de Transición	X-19
Iones Poliatómicos.....	X-19
Reacciones Iónicas y Energía.....	X-20
Electrólisis.....	X-26
Número de Oxidación.....	X-27
Aplicación de Reglas para los Números de Oxidación...	X-30
Nomenclatura de Stock.....	X-31
Números de Oxidación en Compuestos Ternarios.....	X-31
Dificultades con los Números de Oxidación.....	X-34
Ajustes en Reacciones de Oxido Reducción.....	X-34
Apéndice A - Sistemas de Medición.....	A-1
Apéndice B - Nomenclatura de Compuestos por el Sistema Stock.....	A-16
Apéndice C - Absorción y Emisión de luz por la materia.....	A-20
Apéndice D - Potencial de Ionización de Átomos y Radio Atómico.....	A-29
Apéndice E - Configuración de los Electrones en los Elementos.....	A-30

TABLA PERIODICA

I II III IV V VI VII VIII O

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be																	10 Ne
11 Na	12 Mg																	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
87 Fr	88 Ra	<small>VER. ABALJO. 57-71.</small> <small>V. 88. ABALJO. 89.</small>																

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

