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.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

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 adelente para producir el dióxido de carbono descrito por

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

Para que continué 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 núcelos, mientras que en el primero hay sólo cuatro. Esto significa que aunque el dióxido es una buena disposición para logar 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 representa 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 impresiónante 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:

$$2H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

o alternativamente

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = H_2O$$

¿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 puras 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 amoníaco 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, amoníaco, 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 amoníaco? La energía de sublimación del grafito es de 171.7 Kcal/mol de carbono.

Cuando sube la temperatura de una muestra de amoníaco, 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 amoníaco se usa industrialmente como un método conveniente para obtener hidrógeno impuro. Su gran ventaja reside en el hecho que el amoníaco 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 átomicos 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, contruído en forma dis-

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.

6-7- 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 X 1 y 6 = 3 x 2. Quizás esto no se nota sólo, sino siguen 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 x 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 siete.

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

$$1s^2 2s$$

para el berilio la disposición de los electrones es:

$$1s^2 2s^2$$

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

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p$$

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

H	is
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 uno 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 direcciónes 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.

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 (trituración 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 creer ésto? 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 3,5g/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.