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 FISICAS 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 substancias 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 adelentar 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 6-8.

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 amarrillo 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 azúl (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 hidrogeno 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.

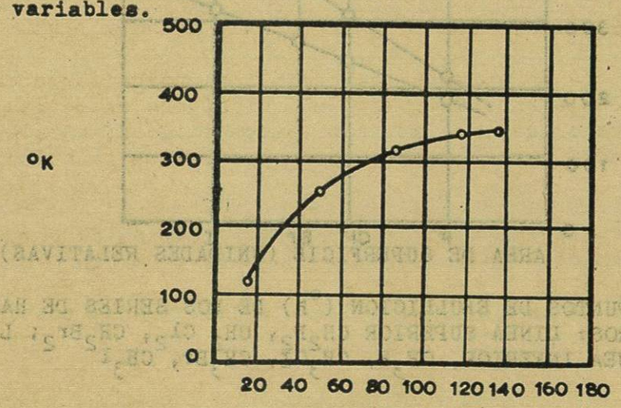


Figura 6a -24

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

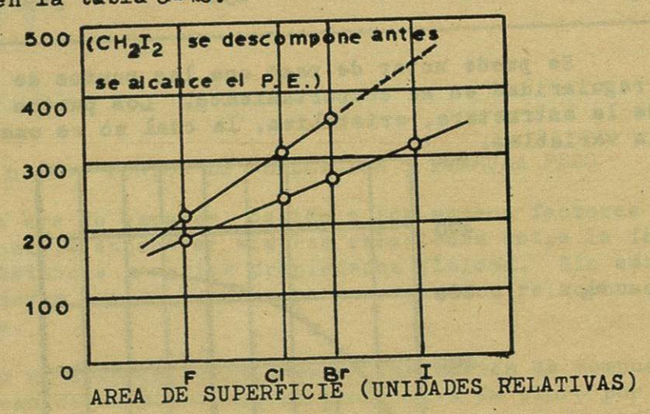
Hay una mejor correlación en una cantidad de compuestos covalentes entre puntos de ebullición y volúmen molecular que entre puntos de ebullición y peso molecular. Sin embargo, el área superficial de la molécula se relaciona más estrechamente con el punto

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 area superficial aumenta, el punto de ebullición también aumenta.

La fig.6a25 muestra que en las dos series de compuestos mencionados, CH_3F, CH_3Cl, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3 , y CH_2F_2, CH_2Cl_2, CH_2Br_2 los puntos de ebullición son directamente proporcional al área superficial.

6-22.- DENSIDAD Y FORMULA PESO

Dentro de un grupo de compuestos estechamente 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 6a11. La densidad también aumenta con el número de los halógenos como se señala en la tabla 6a10.



PUNTOS DE EBULLICION (^oK) 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 6a-11

DENSIDADES DE VARIOS COMPUESTOS HALOGENADOS
(Líquidos)

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

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

LECTURAS SUMPLEMENTARIAS

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)

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
Apdo. 1625 Monterrey

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 sigue: $np_x^2 np_z^1$. 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^-, $SO_3^=$, 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 <u>estructuras</u> de Lewis para el NO_2. Este gas tiene una tendencia a combinarse del siguiente modo:

$$2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \quad \text{(un "dímero")}$$

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) $Ca^{++}O^= + P_2O_5 \longrightarrow (Ca^{++})_3\ (PO_4^{\equiv})_2$

(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.

$$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

(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:

$$P_4 \xrightarrow{O_2} P_4O_6 \xrightarrow{O_2} P_4O_{10}$$

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 construír 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