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

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^2p^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:

$$Na\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1) \longrightarrow Na\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6) + e$$

y el fluor:

$$F\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^5) + e \longrightarrow F\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6)$$ 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: Escríbase 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^2p^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 NO - NO_2 - ClO_2 - PF_5 - 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 átomico 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°C y un punto de fusión de -272,3°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 1 s 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 ampolletas 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

PROPIEDADES DE LOS GASES ATMOSFERICOS

GAS	Abundancia en Volumen		Peso Mol.	P. F. °K	P. E. °K	Radio At. A°	Distancia interatomica, A°
	Porcentaje	Partes					
N_2	78.03	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.			1.15
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.

$$A : B \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$$

En este caso cada átomo lleva un electrón

$$A : B \longrightarrow A:^{-} + B^{+}$$
$$A : B \longrightarrow A^{+} + :B^{-}$$

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.

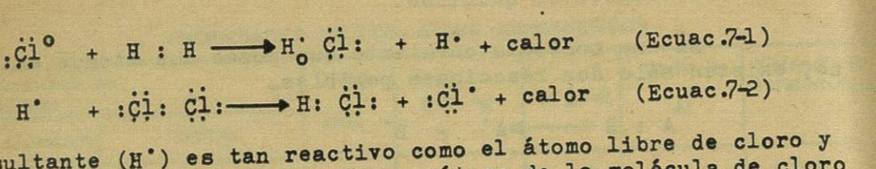
La molécula de hidrógeno contiene dos átomos, cada uno de los cuales ha alcanzado la estructura del helio $1s^2$ y es relativamente poco reactivo. Por otra parte la molécula de cloro contiene dos átomos, cada uno de los cuales tiene la estructura del argón. Si se mezclan los dos gases, ellos no podrían reaccionar. Pero si se introduce un "átomo libre" de cloro en la mezcla se producirá una explosión fuerte con el siguiente resultado.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl$$

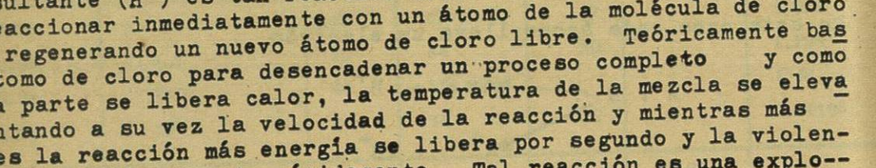
Una reacción extremadamente rápida se efectúa en esta secuencia. Usemos ahora el símbolo: Cl^{o} para representar el átomo de cloro de estructura $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p_x^2\ 3p_z^1$, ya que el electrón no apareado es el responsable de la reacción y veamos qué sucede en

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

el interior de la molécula. Cuando éste átomo de cloro: Cl^{o}, se introduce en el interior de la mezcla y se encuentra rodeado de otras moléculas. Si golpea una molécula de hidrógeno (H : 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 hidrógeno resultante ($H^{\bullet}$) 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 elevará 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.

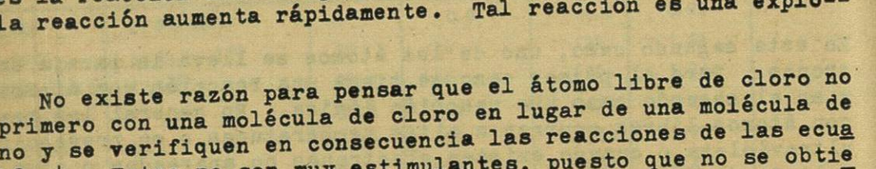


(Ecuac.7-1)

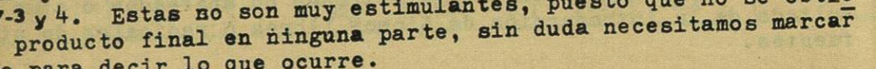


(Ecuac.7-2)

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.

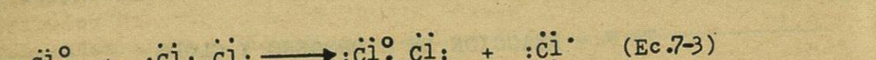


(Ec.7-3)



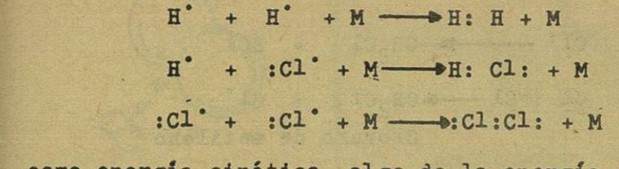
(Ec.7-4)

¿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 :Cl y H hay una probabilidad que las siguientes recombinaciones tengan lugar. Cada una de estas es una reacción frenadora. 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,

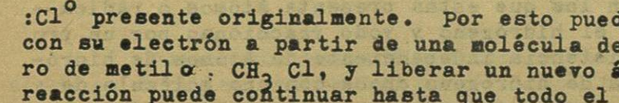


como energía cinética, algo de la energía entregada en la combinación. Si M no está presente, esta energía permanece en la molécula formada y esta se disocia nuevamente con gran rapidez. Se usa M cuando es necesario un "tercer cuerpo".

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 duficiente. 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



$:Cl^{o}$ 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_3 Cl, 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.