Capítulo X

TRANSFORMACIONES QUIMICAS: 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 constituído 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

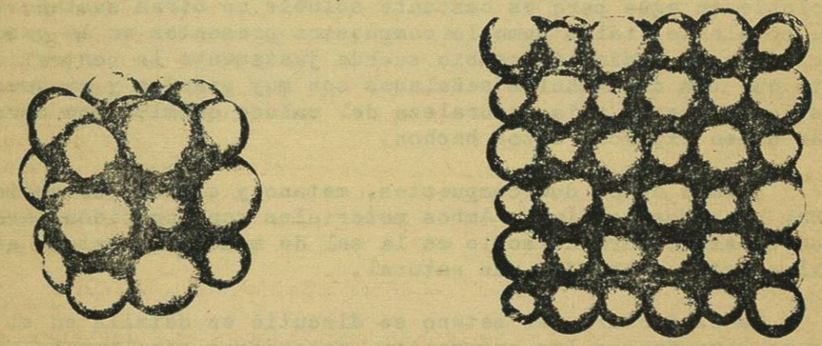

Figura 10-1

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 destruír 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 decloruro 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 cristalen 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.

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
MONTERREY, MEXICO

El estudiante no debe concluír 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 $Ca^{++}(F^{-})_2$ 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 "Insolubles"... 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 $Ca^{++}(F^{-})_2$ es insoluble y $Ag^{+}F^{-}$ y $Pb(F^{-})_2$ 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 constituído 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 un-a 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

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"
MONTERREY, MEXICO

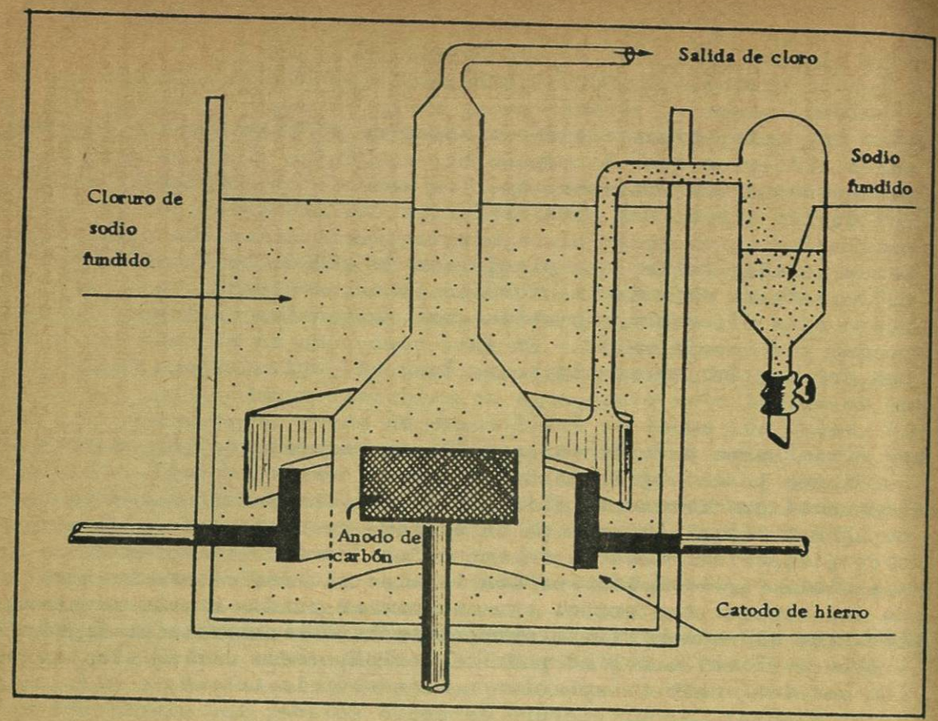

Figura 10-2

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 perden. ¿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:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na^o$$

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 $Ca^{++}(Cl^-)_2$, o cloruro férrico $Fe^{+++}(Cl)_3$, o cualquier otro cloruro iónico, reaccionará en la misma forma. En todos estos casos la reacción es simplemente:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow Ag^+ Cl^-(s)$$

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:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow Ag^+ Cl^-_{(s)}$$

$Ag^+ + SO_4^= \longrightarrow$ no reacciona a menos que se use una gran cantidad de Ag^+.

2) Qué sucedería si se mezclaran soluciones acuosas de nitrato de estroncio $Sr^{++}(NO_3^-)_2$, y sulfato de magnesio, $Mg^{++}SO_4^=$?

Respuesta: Tenemos cuatro iones presentes $Sr^{++}NO_3^-$, Mg^{++}, $SO_4^=$. El nitrato no precipitará con ninguno (ver regla 2). Similar-

mente el sulfato de magnesio ($Mg^{++}SO_4^{=}$) es soluble (regla 5) pero o-- tros sulfatos son insolubles (regla 5) Así, obtendremos un precipitado de Sulfato de estroncio ($Sr^{++}SO_4^{=}$).

$$Sr^{++} + SO_4^{=} \longrightarrow Sr^{++}SO_4^{=}{}_{(s)}$$

3.- Escribir ecuaciones igualadas para mostrar que sucedería si se mezclaran soluciones de los siguientes reactivos:

a) $Na^{+}Cl^{-} + Pb^{++}(NO_3^{-})_2$

b) $Ba^{++}(NO_3^{-})_2 + Na^{+}OH$

c) $(NH_4^{+})_2S^{=} + Fe^{++}(Br^{-})_2$

d) $Mg^{++}SO_4^{=} + Mn^{++}(Cl^{-})_2$

e) $Cs_2 + CO_3^{=} + Ca^{++}(IO_3^{-})_2$ (soluble)

R e s p u e s t a s

a) $2Cl^{-} + Pb^{++} \longrightarrow Pb^{++}Cl^{-}{}_2$ (s)

b) No reacciona a menos que se usen grandes cantidades de $Na^{+}OH^{-}$

c) $Fe^{++} + S^{=} \longrightarrow Fe^{++}S^{=}$ (s)

d) No reacciona

e) $CO_3^{=} + Ca^{++} \longrightarrow Ca^{++}CO_3^{=}$ (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 partícular 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 tempera-- tura dada, cuando se ha efectuado el proceso de disolución, hay menos moléculas del solvente que antes de agregar el soluto. Como una mo-- lécula 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 disminuída; 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).

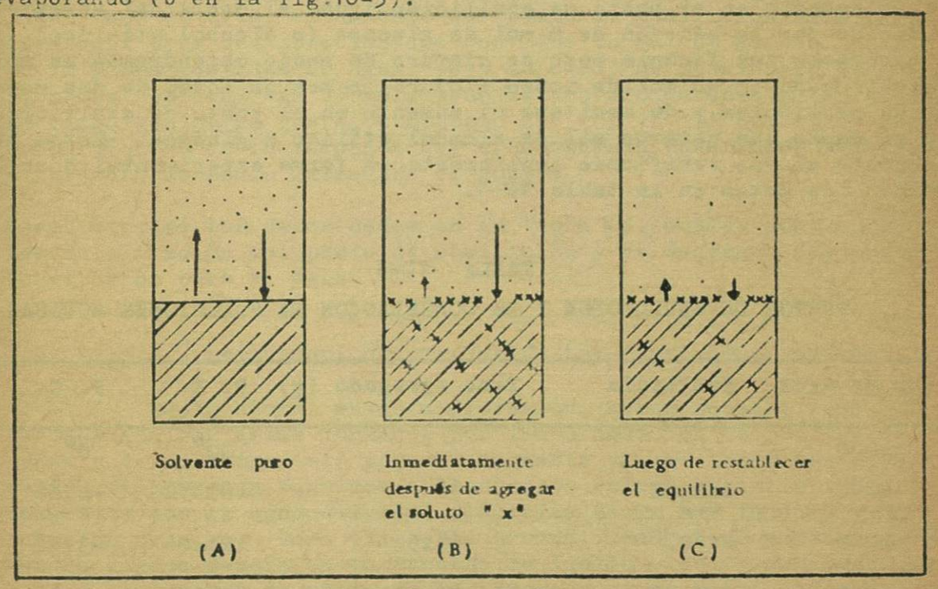

Figura 10-3

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