(hay menos moléculas de vapor para condensarse) hasta que se resta-- blezca nuevamente el equilibrio (C en la figura 10-3). Por lo tanto, a una temperatura dada la presión de vapor de una solucion es mas baja que la del solvente puro. De aqui 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 concluír 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°C mientras que la glucosa pura congela (o funde) a + 146°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 ½ 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 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 104, ¿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 formen 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 pié. ¿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

cristal. 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.

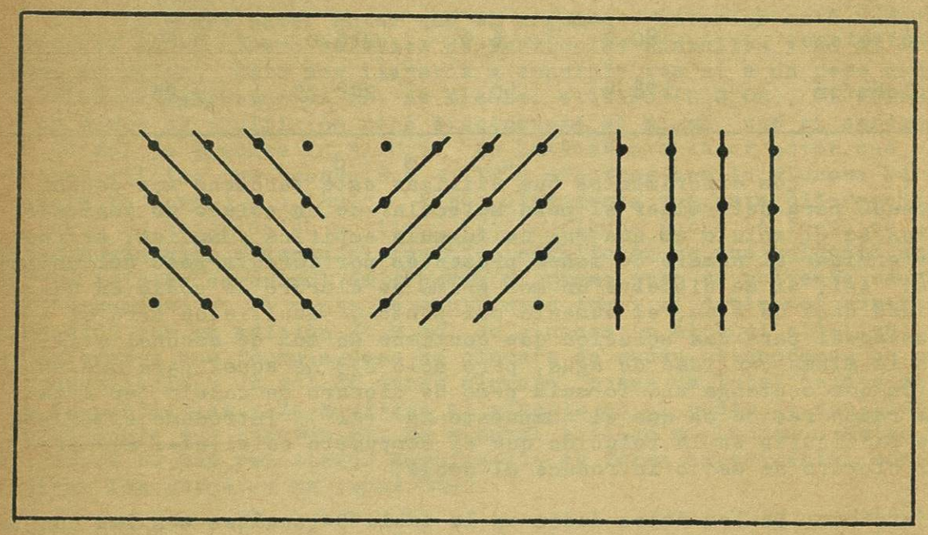


Figura 10-4

ALINEACIONES EN UN CRISTAL BIDIMENSIONAL. EN LOSCRISTALES VERDADEROS EXISTIRAN PLANOS PARALELOS CONTENIENDO LOS ATOMOS.

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.

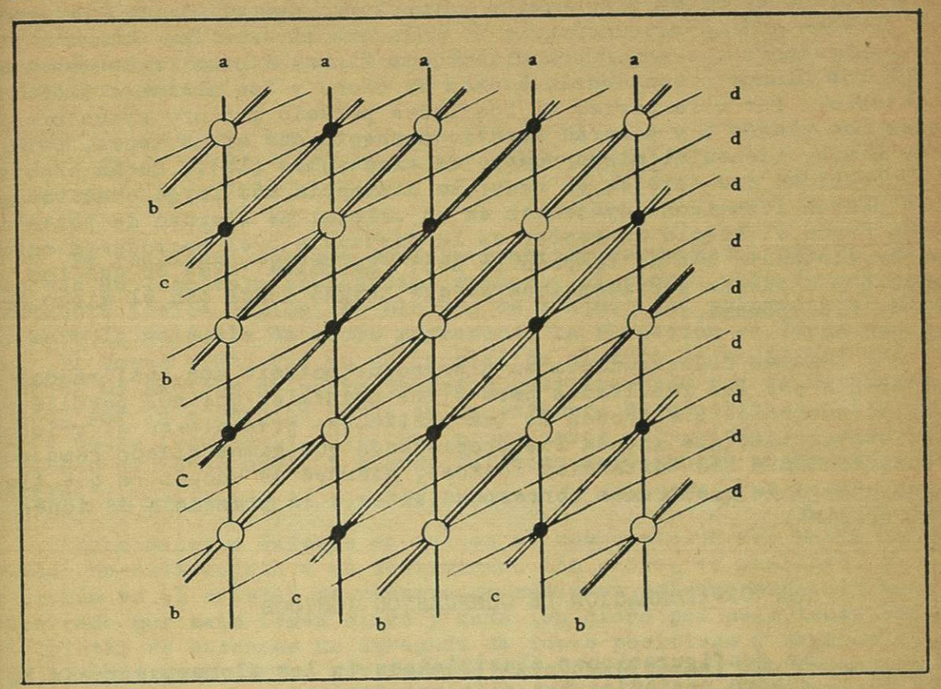


Figura 10-5

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 electromegnética de alta frecuencia no puede distinguir entre núcleos de diferentes masas, sino sólo

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

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.

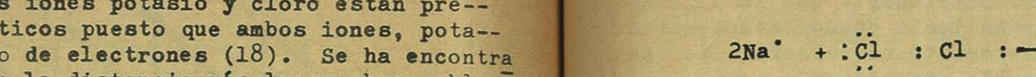
Estas observaciones en cloruro de potasio son confirmadas ampliamente por los resultados para otros cristales que nos permite estimar el número de electrones de las partículas presentes en el cristal. Estas sustancias, que tienen las propiedades que hemos citado como correspondientes a las sustancias 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 destruídos 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:



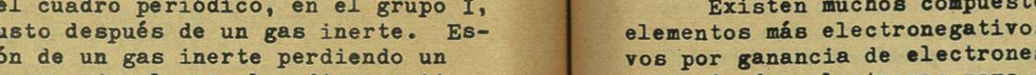
$$2Na^{\bullet} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \ Cl: \longrightarrow 2Na^+ + 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

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:



$$Ca: + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Ca^{++}(:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:)_2\ (s)$$ Cloruro de calcio

$$2K^{\bullet} + \ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}: \longrightarrow (K^+)_2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}:^{=}\ (s)$$ sulfuro de potasio

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 volúmen atómico, que se calcula dividiendo el peso atómico por la densidad. En nuestro caso el volúmen atómico quedará expresado en mililitros. Para el cloro, el volúmen 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 concluímos 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

$$2\ Na + Cl_2 \qquad 2\ Na^+\ Cl^-$$

estructuras flojas a un producto con estructuras rígidas y compactas. Es posible medir los radios de los átomos y iones incluídos (Ap. D)

Tabla 10-3

	Sodio	Cloro	Cloruro de sodio
Color	Plateado	amarillo verdoso	incoloro
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	0	0
Estructura cristalina a 25°C	cúbito cuerpo centrado	gas	cúbica cara centrada

tales tamaños están dados generalmente en unidades Angstrom (Å), donde una unidad Angstrom es la cien millonésima parte de un centímetro (1 Å = 10^{-8} cm.) Los valores medidos están dados en la tabla 4. Para estas comparaciones se ha escogido el radio de van der Waal en lugar