del radio covalente anotado en la figura 8-12. Para el cloruro de sodio el tamaño atómico promedio está entre los valores del covalente y del de van der Waal. Claramente estos datos son también consistentes con nuestros análisis de los datos de densidad. En efecto, uno concluye que la reacción considerada es un procedimiento para obtener los electrones más cercanos al núcleo. Encontramos aquí que el ión sodio puede tener electrones más cercanos a él cuando están presentes iones cloro que cuando átomos de sodio están cerca de otros átomos sodio. Que el $Na^+ Cl^-$ resultante sea una sustancia dura y quebradiza parece ahora una necesidad.

Tabla 10-4

RADIO DE ALGUNAS PARTICULAS

	Å
Na	
Cl	1.86
Na^+	0.95
Cl^-	1.81

Si los datos de densidad para una gran variedad de cloruros metálicos son examinados, se encuentra que el rango de valores es algo limitado. Como un ejemplo la tabla 10-5 presenta datos para las densidades de la mayor parte de los metales sólidos del cuarto período, junto con las densidades de los correspondientes cloruros sólidos. Con la excepción del cloruro de potasio todos los compuestos citados son bicloruros.

Tabla 10-5

DENSIDAD DE LOS METALES DEL 4o. PERIODO Y SUS CLORUROS

	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Densidad del metal	0.86	1.55	5.96	7.1	7.2	7.86	8.9	8.90	8.92	7.14
Densidad del cloruro	1.99	2.15	3.23	2.75	2.98	1.93	3.36	3.54	3.05	2.91

Si aún otros cloruros se incluyen en la lista el cuadro no cambia sustancialmente. Nótese que los valores extremos para los cloruros difieren en un factor menor que dos, mientras que las correspondientes densidades de los metales cubren un rango mayor que un factor de diez. Esto sugiere que la densidad de un cloruro metálico es sustancialmente independiente de la densidad del metal a partir del cual se forma. Las implicaciones de estas relaciones se dejan al lector como un problema a desarrollar.

10-12.- FORMACION DE COMPUESTOS EN LOS ELEMENTOS DE TRANSICION

En los ejemplos dados en la sección 10-11 cada uno de los iones mostrados tiene la configuración electrónica de un gas inerte. Esta no es sin embargo, la única configuración que resulta cuando se forman iones. Los numerosos elementos de transición en el cuadro periódico forman iones que no tienen las configuraciones de un gas inerte.

Los elementos que tienen pocos electrones en el nivel de energía por encima de una envoltura d llena o parcialmente llena tienden a perderlos y hay un cierto grado de estabilidad en la envoltura llena de electrones d. Esta estabilidad no es tan grande como aquella de la configuración de un gas inerte y así, la facilidad con que se forman iones Ca^{++} es mayor que la facilidad con que se forman iones Zn^{++}.

En los elementos de transición los electrones en los orbitales d y s tienen casi la misma energía y estos elementos forman iones de más de una clase. Así además del ión cromo (II) Cr^{++}, el cromo forma un ión de carga +3 y el hierro forma tanto iones ferrosos Fe^{++} como férricos Fe^{+++}. Los iones de los elementos de transición tales como los de cromo y hierro, tienen orbitales incompletos, particularmente en la subcapa d y tienden a formar iones complejos tales como el $Fe(CN)_6^{\equiv}$ reaccionando con grupos que pueden suministrar electrones a orbitales incompletos en el nivel energético d y otros.

Que un átomo forme un ión particular o no, dependerá de la estabilidad de la estructura iónica que puede formar y del tamaño del átomo y su número atómico. La distancia promedio de los electrones de valencia al núcleo determina el tamaño del átomo y su número atómico. En la formación de cationes una vez que se ha perdido un electrón, los electrones que quedan se mantienen más firmemente y no se pierden con facilidad. En la formación de aniones la carga positiva del núcleo atómico puede ser capaz de mantener uno o dos electrones extra; mientras más pequeño es el átomo más fácilmente pueden ser mantenidos los electrones extra.

10-13.- IONES POLIATOMICOS

Hasta ahora todos los iones que se han discutido han sido iones simples que contienen sólo un átomo. Hay sin embargo, una serie de iones usuales que son poliatómicos. Por ejemplo, el nitrógeno forma dos iones usuales de naturaleza poliatómica: estos son el ión amonio (NH_4^+) y el ión nitrato (NO_3^-). El azufre forma también varios iones poliatómicos, tales como el ión sulfato ($SO_4^=$). El oxígeno forma el ión hidronio, H_3O^+, el carbono el ión carbonato $CO_3^=$ etc. En estos iones los átomos están unidos unos con otros por enlaces covalentes firmes y la carga iónica está distribuída en todo el ión. El enlace entre los átomos es suficientemente fuerte de modo que en la mayor parte de las reacciones químicas los átomos no se separan unos de otros, sino que actúan como una unidad en la misma forma que un ión simple actúa como una unidad. El ión hidronio en solución acuosa es una excepción a esto, por razones que serán discutidas más adelante (cap. XII).

10-14.- REACCIONES IONICAS Y ENERGIA

Cuando se examina un número de sistemas diferentes que contienen iones y sustancias metálicas o covalentes, se encuentra que en algunos casos hay reacción y en otros no. Así, si una solución acuosa que contiene Ag^+, se mezcla con cobre metálico, tiene lugar una reacción, mientras que usando Pb^{++} en lugar de Ag^+ no hay reacción. Un examen de la reacción de Ag^+ con cobre revela la formación de cristales de plata metálica mientras que el cobre insoluble se disuelve formando iones cuprosos. Mediante mediciones cuantitativas se llega a la conclusión de que por cada ión Cu^{++} formado, precipitan dos átomos de plata. Este cambio químico puede expresarse mediante la ecuación:

$$2\,Ag^+ + Cu \longrightarrow 2\,Ag + Cu^{++}$$

El lector debiera darse cuenta de lo que se implica acerca de las cargas que aparecen en la ecuación, ¿Es ésta implicación consistente con lo que podríamos esperar basados en la naturaleza de la carga eléctrica? Sería igualmente correcto escribir:

$$Ag^+ + Cu \longrightarrow Ag + Cu^{++}$$

¿Cómo podríamos organizar el conocimiento acerca de las reacciones de un ión y un elemento? Ciertamente sería útil si se pudiese elaborar un esquema en que no solamente se compararán los trozos de información del Laboratorio, sino que también permitiera afirmaciones seguras sobre combinación de sustancias que no hayan sido hechas antes. Se ha presentado ya un esquema general en el Cap. VII; este esquema está basado en el concepto de cambio de energía libre. Desde ese punto de vista sería correcto decir que una mezcla de Ag y Cu^{++} tiene

una energía libre más alta que una mezcla de Ag^+ y Cu. En la misma forma una mezcla de Pb^{++} y Cu deberá tener una energía libre más baja que una mezcla de Pb y Cu^{++}.

Con este concepto de energía podríamos predecir que una mezcla de Pb y Cu^{++} debiera reaccionar así:

$$Pb + Cu^{++} \longrightarrow Cu + Pb^{++}$$

Esta última reacción se produce de acuerdo a lo que esperábamos.

¿Podemos asignar valores numéricos a la energía libre? En el capítulo VII se hizo notar al pasar (7-3) que la energía eléctrica es una forma de energía libre. Toda puede convertirse en trabajo útil. Este hecho puede formar la base de un método para la determinación de energía libre aplicable al tipo de reacción química que se discute ahora. Para soluciones acuosas que contienen iones, se pueden hacer conexiones eléctricas de modo que la reacción química tiene lugar con la energía química potencial convertida a energía eléctrica. Se establece una conexión eléctrica introduciendo dos electrodos que, en el caso más simple, pueden estar hechos de los mismos metales reaccionantes. Así, para los sistemas $Ag-Ag^+$ y $Cu-Cu^{++}$ una lámina de plata pura y una lámina de cobre forman electrodos efectivos.

Si ponemos una solución acuosa de iones plata y cobre en un recipiente con láminas de cobre y plata metálicos (fig.10-6) no se obtiene una cantidad significativa de energía eléctrica, más bien la lámina de cobre reacciona con los iones plata estén presente o no los dispositivos para medir la electricidad producida. Nuestra finalidad puede ser lograda sólo si separamos los reactivos unos de otros y los conectamos eléctricamente. Esto puede hacerse.

El electrodo de plata metálica se coloca en un vaso que contenga una solución de ión plata (preparada quizás disolviendo $Ag^+NO_3^-$ en agua). El electrodo de cobre metálico se coloca en un vaso que contiene una solución de iones Cu^{++} ($CuSO_4$ en agua). Ahora, si los dos electrodos se conectan a un dispositivo para medir energía eléctrica, nada sucede (fig.10-7). Es necesario completar el circuito de modo que la electricidad pueda fluir en forma completa en un ciclo cerrado. Para hacer esto tenemos que conectar las dos soluciones sin mezclarlas directamente. Una forma simple de hacer esto es poner ambas soluciones en el mismo recipiente pero separadas por una pared de arcilla porosa (fig.10-8). La otra forma es colocar la solución y el electrodo en un recipiente de arcilla porosa parcialmente sumergido en el otro recipiente. Dispositivos como estos son llamados celdas.

Ahora sí, la electricidad fluye y el electrodo de plata se hace más pesado, mientras que el electrodo de cobre se hace más livia

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

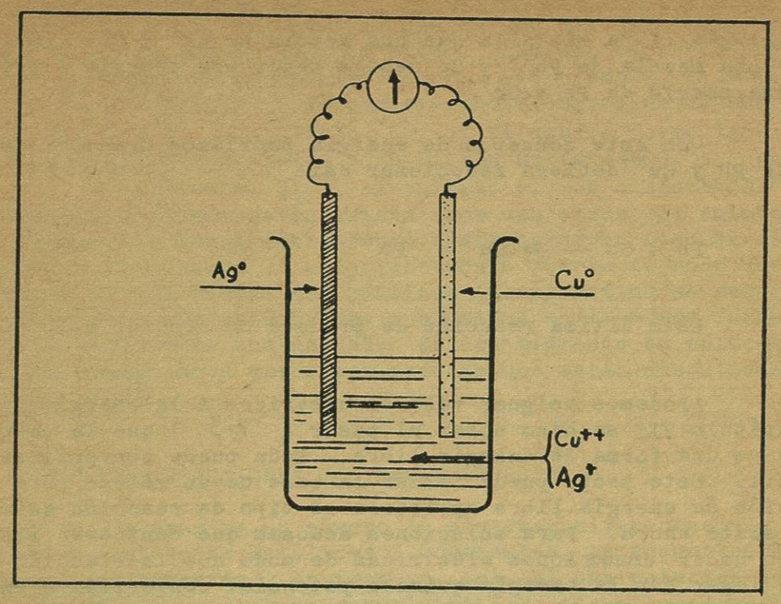

Figura 10-6

PRIMERA CELDA ESQUEMATICA PARA LA MEDIDA DE LA ENERGIA LIBRE

no. Con aparatos de medida adecuados puede medirse la energía eléctrica total y relacionarla con el peso de plata depositada o con el cobre disuelto. Es, sin embargo, más simple y más seguro, medir la presión eléctrica o voltaje, lo que puede hacerse con un voltímetro. A partir del voltaje la energía que puede producirse se calcula fácilmente. Al multiplicar la cantidad de carga eléctrica transferida por mol de metal reaccionante, por el voltaje, se obtiene la energía por mol. Esta energía puede ser expresada en calorías por mol y es energía libre.

En la reacción que estamos considerando como ejemplo,

$$2\ Ag^{+} + Cu \longrightarrow 2\ Ag + Cu^{++}$$

la disminución de la energía libre medida es 10.66 kcal/mol de Ag o, por supuesto, 21.32 kcal/mol de Cu.

Si mediciones similares fuesen hechas para el sistema plomo-cobre, el descenso de la energía libre resultaría ser 21.34 kcal/mol de Cu.

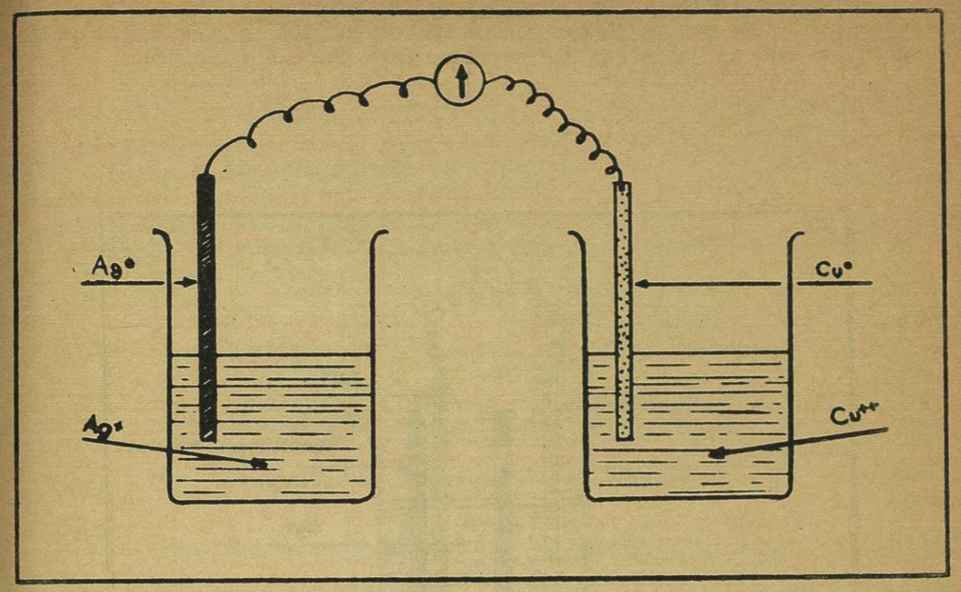

Figura 10-7

SEGUNDA CELDA ESQUEMATICA PARA LA MEDIDA DE LA ENERGIA LIBRE

$$Pb + Cu^{++} \longrightarrow Pb^{++} + Cu$$

Tales datos pueden ser tabulados para cualquier sistema de celdas, pero para propósitos de comparación es mejor tabular datos para cada sustancia en una reacción con una sustancia standard. Así, para la plata la reacción tabulada es

$$2\ Ag + 2\ H^{+} \longrightarrow 2\ Ag^{+}\quad H_{2(g)}$$

mientras que para el plomo es:

$$Pb + 2\ H^{+} \longrightarrow Pb^{++} + H_{2(g)}$$

El uso del hidrógeno como una substancia standard está basada sólo en conveniencias experimentales y aparte de esto es completamente arbitrario. La tabla 10-6 da una lista de valores para una serie de substancias en relación al hidrógeno.

La interpretación de la tabla puede aclararse mejor por medio de ejemplos. En primer lugar encontramos Ba, Ba^{++}; 134.0 Kcal/mol Esto significa que en la reacción representada por la ecuación,

$$Ba + 2\,H^{+} \longrightarrow Ba^{++} + H_{2(g)}$$

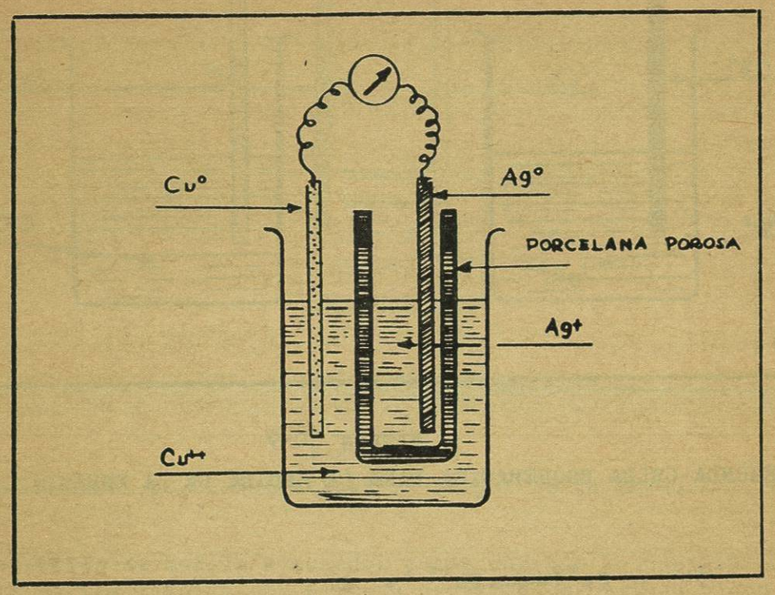

Figura 10-8

CELDA PARA LA MEDIDA REAL DE ENERGIA LIBRE

la energía libre de los productos es menor que la energía libre de los reaccionantes en 134.0 kcal por mol de Ba. Una disminución de la energía libre significa por supuesto que la reacción se desarrolla sola, por si misma, y eso es lo que en realidad sucede. Más abajo en la tabla encontramos: Cu, Cu^{++}; 15.53 Kcal/mol. Esto se refiere a la reacción

$$Cu + 2\,H^{+} \longrightarrow Cu^{++} + H_{2(g)}$$

para la cual la energía libre de los productos es menor que la de los reaccionantes en 15.53 Kcal/mol. En tal caso la reacción no se desarrollará en el sentido que se escribió, sino más bien en el sentido opuesto.

$$Cu^{++} + H_{2(g)} \longrightarrow Cu + 2\,H^{+}$$

Si esto fuese todo lo que la tabla revelase, sería de un valor bastante limitado. Las ecuaciones químicas pueden, sin embargo, ser adicionadas y sustraídas para derivar ecuaciones correspondientes a otras reacciones. Tal como se combina las ecuaciones también pueden combinarse las energías libres y la energía libre resultante nos dice cuando la ecuación derivada representa un cambio químico que puede efectuarse. Por ejemplo:

$$Zn + 2\,H^{+} \longrightarrow Zn^{++} + H_{2(g)} \quad (-35.18 \text{ kcal})$$

$$Cu + 2\,H^{+} \longrightarrow Cu^{++} + H_{2(g)} \quad (+15.53 \text{ kcal})$$

Sustrayendo la segunda ecuación de la primera.

$$Zn - Cu \longrightarrow Zn^{++} - Cu^{++} \quad (-35.18 - 15.53)$$

Reordenando para eliminar los signos menos.

$$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu \quad (-50.71 \text{ kcal})$$

Esto nos dice que el zinc reacciona con el ión cobre (II) para dar productos de energía libre menor en 50.71 kcal por mol de zinc. La reacción debiera desarrollarse por si misma y trabajos de laboratorio confirman esta conclusión. El estudiante, fácilmente puede desarrollar otros ejemplos.

En forma grosera, estos cambios de energía libre son comparables a las energías de ionización discutidas en el capítulo IV. Esta es una comparación grosera sin embargo, porque las energías de ionización se miden para átomos aislados. En la tabla 10-6 los datos se refieren a sistemas presentes en el agua, de modo que las reacciones entre iones y el agua contribuye a los cambios de energía total observados. Debemos mencionar otra característica adicional de la tabla. Investigaciones sobre los cambios de energía que acompañan a una reacción química revelan que la magnitud de la energía está en parte determinada por la concentración de cada uno de los componentes de la reacción. Especificar entonces valores particulares en la tabla, implica que se consideren valores particulares de concentración. Los químicos concuerdan en seleccionar valores de concentración unitaria como valores para esta tabla. Hay desde luego, diferentes maneras de especificar cual es la unidad y nosotros la tomaremos como uno molar: un mol de material disuelto en agua suficiente para formar un litro de solución. Cada uno de los materiales solu-