

LECCIONES DE

QUIMICA

GENERAL

A mis alumnos,

los que desde el año de 1935
escuchan mis modestas leccio-
nes y a los que siguen escu-
chándolas.

El autor

Esta obra ha sido registrada
en el Ministerio de Educaci-
ón y se ha hecho el depósito
de acuerdo con la Ley.-

A MANERA DE PROLOGO

Veinte años de ejercicio en la cátedra de Química General y algunos también en la de Analítica, no habían estimulado en mí la redacción de un breviario siquiera de Química. Mientras fueron los alumnos poco numerosos, con las notas tomadas por ellos, que alguna vez mimeografiaron con mi autorización y hasta con mi ayuda económica, creí que tenían bastante. El resto la hacía el profesor y los pocos textos aprovechables en la Biblioteca. Las condiciones han cambiado en los últimos tres años y pienso que mis alumnos merecen la edición de las presentes lecciones.

Las razones que justificarían este esfuerzo abundan. No hay textos en español, de Química General, apropiados para el nivel y para la extensión del Curso que dictamos en la Universidad y al alcance de los recursos económicos de nuestros estudiantes, por lo general, modestos. Si estos textos existen no han llegado a nuestras librerías.

Los textos norteamericanos, además de estar en una lengua extranjera, presentan la dificultad de ser, en general, voluminosos y de mucho contenido, si se trata de un buen texto, o de expresión común y poco científica, si se trata de obras introductorias. Se sabe que cada Profesor, después de una larga experiencia, ha llegado a dominar con mayor propiedad ciertos temas, los ha seleccionado por considerarlos de los más instructivos y cómodos para las demostraciones, con los recursos que posee su laboratorio; en fin, ha elaborado un método que le es caro, todo lo cual es difícil de encontrar, como lo desearía, en texto alguno. Al cabo, termina uno por hacerse su propio texto. Esta es, sin duda, una razón más para estas Lecciones.

Ninguna originalidad podría hoy reclamarse para un texto de enseñanza, en cuanto a su contenido. Por lo que respecta a la selección del material, su ordenación y su distribución y el método para las explicaciones, todavía los profesores suponen que se puede ser un poco particular, si no original. Me atrevo a reclamar un poco de esa particularidad, porque en los numerosos textos consultados no la he encontrado de modo total. Uso en estas lecciones el método de unidad completa. Un tema, por ejemplo, el estado gaseoso, la reacción química, etc., es tratado hasta agotamiento. Si sobre él se vuelve en otros temas, es sólo para señalar relaciones, muy ligeramente. Acepto que el método tiene sus dificultades: todos las tienen. Pero me ha dado resultado y por eso lo conservo y uso en este opúsculo.

No obstante que la materia ha sido tratada muchas veces, la redacción de este trabajo ha sido apresurada, hecha bajo la presión del comienzo de curso, desbordada la matrícula y apremiado por otras contingencias. No ha habido tiempo para las correcciones que hubieran sido de desear. Ruego, por tanto, a los estudiantes y lectores, que tengan la gentileza de hacerme las observaciones pertinentes, sobre la redacción, lapsus de la mente o de la imprenta, etc., en la seguridad de que les estaré reconocido. Si algún mérito tuviera este esfuerzo, es el de que con él he pretendido ayudar al estudiante.

INTRODUCCION

Idea general de la Química.- La Química como ciencia y como arte.- Las ramificaciones de la Química.- La Química General y su propósito.- Vinculaciones entre las diferentes ramas y entre la Química y otras ciencias.- Instrucción previa que se exige al estudiante.

La realidad u objetivo que la Química estudia, como ciencia, es la MATERIA. Pero también la Física estudia la materia. Y muchos aspectos de ella son estudiados por la Biología, la Mineralogía, aún por la Filosofía. Lo que caracteriza, en verdad, una ciencia, no es el objeto que ella estudia, sino el aspecto particular de ese objeto que ella investiga y dilucida. Así, a la Química le interesa, y estudia, todas aquellas transformaciones que alteran la identidad de la materia, que modifican su composición íntima. Cuando, por ejemplo, ocurre en un motor, la explosión de una pequeña cantidad de "gasolina" o nafta, dos tipos de fenómenos se producen: la conversión del combustible en gas y el calentamiento y la expansión de los productos finales, forman un conjunto de alteraciones que no interesan a la Química sino apenas como auxiliar del cambio más fundamental, que es la combustión u oxidación violenta de los hidrocarburos, la cual sí es capital y de exclusivo interés para la Química. Pero como una ciencia no se limita sólo a la descripción objetiva de los fenómenos, sino que tiene que explicarlos y esclarecer los orígenes, causas, procesos y condiciones vinculadas a ellos, puede vislumbrarse cuán extensa y laboriosa es la tarea de la Química. Habrá de determinar cuál es la composición de la materia, la naturaleza de sus componentes, las propiedades de éstos, catalogarlos, compararlos y, además de estudiar los procesos, ordenar las ideas y reunir en postulados y leyes, los resultados de la total investigación.

Los objetos y muchos de los fenómenos que estudia la Química son tan viejos como la Creación misma. Algunos son de orden natural, como la acción de ciertos agentes atmosféricos sobre las rocas, la putrefacción, la oxidación de los metales al aire libre. Otros son llamados artificiales porque resultan de una acción intencional: la cocción del barro en la alfarería, la combustión de la madera en un horno o la fabricación de un colorante en las industrias modernas. Se dirá que muchas actividades y hasta industrias (vidrios, vinos, drogas, etc.), nacieron antes que la ciencia que hoy las explica y las auxilia. En efecto, siempre los hechos, aún los muy ordenados y eficaces como son los de las artes o artesanías, han precedido a las ciencias. Es que existen las artes químicas o Tecnología química, como se dice hoy, y la Ciencia química. Hubo artesanía desde el comienzo de la Humanidad. Pero los progresos de la industria, su gigantesco desarrollo y sus beneficios al alcance de casi todos, data sólo de los tiempos en que la respectiva ciencia se puso al servicio incondicional de ella.

Tan vasto y variado es el panorama de la Química, tan múltiples y específicos los distintos aspectos de la materia que estudia dentro de la finalidad ya indicada, que ha sido necesario dividir el campo en áreas determinadas para cumplir con mejores logros los estudios. El criterio de ciencia exclusiva y de tecnología, hace que la Química Industrial forme un conjunto en cierto modo, diferenciado de la Química teórico-descriptiva. Pero cada uno de estos sectores se subramifica a su vez. Si de un lado tenemos, por ejemplo, la Petroquímica, la química de los colorantes, la farmacéutica, la de los plásticos, etc., del otro tendremos la Química Inorgánica, la Orgánica, la General, etc. Este tipo de división es hoy común a toda tarea científica y, gracias a él, es posible la extensión ilimitada del conocimiento humano. El dan origen a la formación de los "especialistas" en los distintos campos del saber. Sin embargo, la ramificación y la diversidad apuntadas no deben hacer perder de vista la verdad fundamental de que la Química es UNA, y por tanto deben correlacionarse las divisiones, que sólo son hechas como un medio para el avance. Los nexos entre las diferentes químicas son fuertes e indispensables. Y no es menos cierto y capital el reconocimiento de los vínculos, en algunos casos, de la fusión que existe entre la Química con otras ciencias. Especialmente la Física debe considerarse como vinculada estrechamente a la Química, a tal punto que existen los estudios, los tratados y la asignatura de Física-química. En suma, las ciencias que se llamaron naturales tienden todas, en sus cúspides, a formar un conjunto sintético, cada vez más armónico y universal.

La rama a que pertenece este curso y estas lecciones se llama, con toda propiedad, Química General. En su forma más avanzada se la llama también, Química teórica y, a veces, Física-química. Mientras que la Química Inorgánica hace especial énfasis en la descripción de las especies, sus propiedades y sus transformaciones posibles; que la Química Orgánica estudia de modo particular los compuestos del carbono; que la Analítica se ocupa esencialmente de la identificación y de la composición de la materia; la Biológica, de las sustancias en relación con los organismos vivos, etc., la Química General prescinde, un tanto, de las especialidades y se dedica al estudio de los fenómenos en sí mismos: analiza los procesos, las condiciones que los rigen, deduce las leyes generales, las expresiones matemáticas, y formula las verdades comunes o básicas para todos los aspectos de la química. Así, en todos los campos de la Química se hace presente el fenómeno de la reacción, de la actividad de los elementos, de la disociación, de las leyes de la composición, de la energía, de la estructura de la molécula y del átomo, de los efectos de la concentración y de la temperatura, de los estados físicos, del fenómeno eléctrico y de muchos otros. Es razonable, entonces, que reunir en un solo cuerpo de estudios todo ese material, el de los fenómenos genéricos, para que sirvan de objeto a una rama de la Química. Ello no significa que se haga de ésta una rama abstracta, puesto que ella sólo tiene un sentido y un valor si se la refiere a la materia y a los cambios de ésta. De allí que la química General sea, en cierto modo, una ciencia especulativa, pero también una ciencia eminentemente experimental.

Por lo que acabamos de decir, se colige que el alumno, al emprender el estudio de la Química General, debe poseer un mínimo de conocimientos de la Química Inorgánica o descriptiva. No se puede estudiar las generalizaciones y los fenómenos relativos a determinados sujetos, sin antes poseer el conocimiento de esos sujetos y esos fenómenos. Por eso se exige al matriculado en este curso, por lo menos un año de Química Inorgánica y algo de la Orgánica. Y por eso también, es indispensable, que él posea los conocimientos de Física y de Matemáticas de un buen Liceo, ya que estas asignaturas son auxiliares insustituibles para entender las explicaciones de la Química General.

CAPITULO I

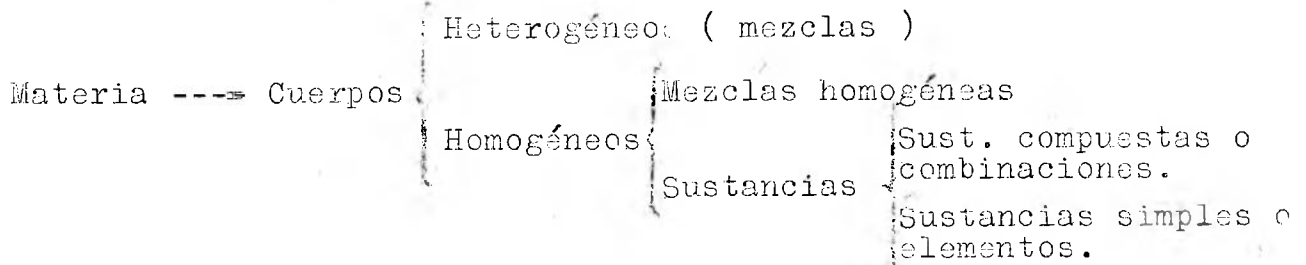
Idea general de la materia en la naturaleza

Caracteres generales de la materia.- Los estados y las formas en que se presenta en la naturaleza.- Mezclas y sustancias: caracteres de unas y otras.- Sustancias compuestas y sustancias simples.

Las mejores autoridades en Física y en Química han vacilado siempre y evitan dar una definición de lo que es la materia. Expresiones de cierta validez, pero no comprensivas, son las de "lo que constituye la naturaleza de los cuerpos", "lo que ocupa un espacio y tiene una masa", etc. No puede decirse que la masa está constituida por la materia? Acaso la noción de "espacio" no está formada por la aparente ausencia de materia? No intentemos adentrarnos en consideraciones que nos llevan fuera del orden de estas lecciones. Todos estamos familiarizados con esta realidad a la que llamamos materia y tenemos una idea de ella aunque no podamos definirla claramente. Fácil es percibir que ella, en realidad, ocupa un espacio, posee la gravedad y por tanto una masa y una inercia. Sabemos que esos atributos varían con el grado de agregación, es decir, si ella se presenta en forma más o menos compacta. De este grado, cuando él se presenta con cierta constancia, hemos derivado la noción de los estados físicos de la materia y hablamos del estado gaseoso, del estado sólido o del estado líquido.

La materia se nos presenta generalmente en cantidades limitadas, formando lo que se llama un cuerpo (trozo de roca, porción de tierra, pedazos de un árbol, cierta cantidad de una sal, etc.). Si observamos algunos de estos cuerpos, advertimos que unos presentan en su estructuración, un aspecto heterogéneo, como las rocas o el agua de un charco, y otros ofrecen una apariencia uniforme, como la sal refinada o el agua de la pluma. Cuando el cuerpo es heterogéneo a simple vista, o con un pequeño aumento visual, decimos que es una mezcla. Cuando el aspecto es a todas luces homogéneo, dos posibilidades pueden presentarse: el cuerpo es una mezcla homogénea, como el aire, la leche acabada de ordeñar, la orina, el agua de mar, una aleación o una solución cualquiera. El cuerpo puede ser una sustancia, como el hierro metálico, el cloruro de sodio, el agua pura. Se caracterizan las mezclas porque en ellas los componentes son siempre más de uno, se hallan en número y proporción no constantes, pueden separarse por medios mecánicos o físicos con relativa facilidad y en su formación o descomposición no interviene o interviene poco la energía. En la sustancia (o compuesto químico), puede entrar uno solo o algunos componentes; en este último caso los componentes son relativamente pocos, se hallan en número y proporciones siempre constantes y la formación o descomposición de ellos exige siempre el empleo de energía en cantidades relativamente grandes. Si la sustancia consta de un solo componente (oro, mercurio, oxígeno, por ejemplo), se dice que es una sustancia simple o elemento; si consta de más de un componente (agua, cloruro de sodio, amoníaco, por

ejemplo), se dice que la sustancia es un compuesto o combinación. Lo anteriormente expuesto puede resumirse en el siguiente cuadro:



Para concluir esta breve presentación de la materia, diremos que mientras que las mezclas constituyen en nuestro planeta un número enorme y casi indefinido, las sustancias compuestas conocidas no llegan al millón (alrededor de 700.000), y las sustancias simples o elementos, escasamente llegan a 100, ocho de los cuales constituyen el 98% del globo terráqueo y el resto de los elementos, de los cuales algunos NO EXISTEN EN FORMA NATURAL, forma sólo el 2%.

CAPITULO II

Aislamiento de las sustancias

Utilidad de la separación de las sustancias, para la ciencia y para la industria.- Métodos mecánicos, físicos y químicos para las separaciones.- Los resultados.

Es extremadamente raro que la naturaleza nos presente las sustancias químicas en su estado puro. De las mezclas que ella nos ofrece, sólo algunas tienen usos directos. Tanto la industria como la ciencia tienen absoluta necesidad de separar los elementos o las sustancias compuestas, ya sea de los minerales y de las gangas que acompañan a éstos, ya sea de las mezclas homogéneas en que se encuentran, ya sea un elemento del otro cuando forman parte del mismo compuesto. Extraer el hierro de las piritas o de los carbonatos, separar el oxígeno del aire, retirar el cloruro de sodio del agua de mar, los aceites y drogas de las plantas, etc., son operaciones de aislamiento de las sustancias. Sólomente en estado puro puede la ciencia estudiar las propiedades de una sustancia, la proporción de sus componentes, etc. También la industria exige a menudo un gran estado de pureza o por lo menos la eliminación de ciertos componentes que desnaturalizan las propiedades de los materiales que ella necesita. De allí que haya-mos de revisar, siquiera ligeramente, los procedimientos y operaciones para el aislamiento de las sustancias. Estas operaciones van, desde una simple concentración, hasta el aislamiento del compuesto y finalmente del elemento que interesa. Veamos las principales:

Un tratamiento mecánico es casi siempre indicado al principio. Escogimiento a la mano, en la mina, de los trozos de material que acusan mayor contenido del compuesto que interesa, seguido luego de trituración gruesa y tamizaje, forma esta fase.

Separación basada en las diferencias de densidades: El material pulverizado es sometido a una corriente de aire, que hace volar lejos las partículas livianas y no afecta la caída de las pesadas. Puede también el polvo agitarse con un líquido de densidad apropiada (agua, benzeno, etc.), en donde las partes pesadas se depositan rápidamente y las livianas, en suspensión, son eliminadas. El uso sucesivo de líquidos con densidades distintas puede perfeccionar la separación hasta un grado conveniente. ☞

La atracción electromagnética y electrostática puede ser un buen auxiliar para separar ciertos materiales (hierro, óxido de plomo, respectivamente, son así concentrados).

Uso de la tensión superficial: Una mezcla de sulfuro de zinc (blenda), y arena echada sobre el agua se separa, yéndose la arena al fondo y quedando el sulfuro a flote, pues éste no se moja debido a la gran tensión superficial del agua respecto del mineral. Una modificación de este procedimiento es la de agitar el líquido con aire y alguna sustancia apropiada (aceite de eucalipto, por ejemplo), que aumenten el factor de la tensión superficial. El método se llama de flotación. El permite, por ejemplo, separar la galena (mineral de plomo) de la blenda.

La solubilidad de una sustancia e insolubilidad de otra en un mismo líquido: Una mezcla de cloruro de sodio y de cloruro de plata puede separarse agitándola con agua, que sólo disuelve el cloruro de sodio. Una de limaduras de hierro y polvo de azufre se separa tratándola con bisulfuro de carbono, que sólo disuelve el azufre.

La fusión: Las escorias arenosas de los minerales de hierro se eliminan fundiendo el metal, sobre el cual la escoria flota de modo que puede ser cómodamente separada.

Volatilización: Sustancias que se subliman, como el yodo, sales de amonio, cloruro mercuríco, etc., pueden separarse de otras no volátiles por simple calentamiento a temperatura adecuada, que produzca la sublimación y deje en la vasija los residuos indeseables.

La sedimentación y la decantación son útiles para separar sólidos de líquidos que no los disuelva (clarificación de las aguas) El procedimiento puede ser perfeccionado si se le combina con la centrifugación. Esta última es eficazmente usada por sí sola en ciertas industrias, como la del azúcar.

La cristalización fraccionada puede servir para separar dos sustancias que se hallen disueltas en un líquido con tal que ellas tengan coeficientes de solubilidad distintos. Por ejemplo, si tenemos una solución de cloruro de sodio y cloruro de potasio en una misma porción de agua, cada uno en la proporción de 21% en la solución y a la temperatura ambiente, y enfriamos dicha solución a 0° Centígrado, el precipitado que se forma es clorato de potasio casi totalmente (0.75 g. por 100 cc.). La pequeña canti-

dad de cloruro de sodio que con él precipita puede ser eliminada redisolviendo el sólido en la menor cantidad de agua posible, con ayuda del calor y enfriando de nuevo a 0°. Cuando las ratas de solubilidad a las distintas temperaturas de las dos sustancias, no difieren mucho, las operaciones de disolución y cristalización deben repetirse cierto número de veces. Al final se recoge una de las sustancias en forma de precipitado puro mientras que la otra va quedando en los líquidos madres, con alguna pequeña cantidad de la primera.

La evaporación permite separar en ciertos casos, un sólido de un líquido que no interesa, como en la extracción de la sal común, ya sea utilizando el calor solar ya el de la combustión. Cuando lo que interesa es el líquido, se adapta a la vasija de evaporación un sistema de condensación de los vapores (refrigerante), y se opera entonces lo que se llama una destilación simple.

La destilación fraccionada permite la separación de dos líquidos miscibles, cuando las temperaturas de ebullición de los mismos son notablemente diferentes y que no forman entre sí un compuesto. El alcohol y el agua, el benceno y el éter, ciertas mezclas de carburos, pueden separarse por este método. Se basa en el siguiente principio: a una temperatura dada, los vapores que se desprenden de la mezcla, una vez condensados, arrojan un líquido que es naturalmente, más rico en la sustancia más volátil. Si este líquido se somete a una segunda evaporación y condensación parcial, el nuevo líquido obtenido es todavía más rico en la sustancia más volátil. Se comprenderá que partiendo de una gran cantidad de mezcla original y sometiéndola a una serie de destilaciones parciales o fraccionadas, puede llegarse a obtener una pequeña cantidad del líquido más volátil, en estado puro. La operación se realiza generalmente en forma que economiza labor y combustible, utilizando lo que se llama un alambique compuesto o columna de rectificación. En la industria, esta columna contiene una serie de platos comunicados entre sí por orificios, colocados a distancias adecuadas y superpuestos, que reciben el calor de abajo hacia arriba. Los vapores de la mezcla ascienden también. Sufren ellos una primera condensación y reevaporación en el primer plato, lo mismo que ocurre en el segundo, en el tercero y así sucesivamente. Se comprenderá, que de cada plato se desprenden vapores cada vez más ricos en la sustancia más volátil y que si la columna tiene una buena altura y suficiente número de platos, los vapores del último de éstos será constituido por el líquido más volátil puro. El otro líquido queda distribuido en los platos inferiores y, de seguro, si la alimentación es suficientemente abundante y, mejor, si es continua, se puede recoger en la base de la columna el líquido menos volátil, tan puro como se desee. Este procedimiento se utiliza en el refinamiento del petróleo, de los alcoholes y en general de los líquidos orgánicos. En el laboratorio existen pequeñas columnas de vidrio que trabajan sobre el mismo principio, a veces muy eficaces.

También las sustancias gaseosas pueden separarse entre sí. El oxígeno y el nitrógeno del aire se someten a una condensación o licuación y luego a la destilación fraccionada que ha sido descrita. Muchos otros gases pueden ser tratados de idéntica manera.

Algunas mezclas requieren métodos especiales, como los que siguen:

Método de difusión: Según la Ley de Graham, si en un recipiente tenemos dos gases a la misma presión y los dejamos escapar por un orificio común, las velocidades de escape (de difusión), de ellos son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus densidades. Si se tratara, por ejemplo, de una mezcla de H y O, cuyas densidades están en la relación aproximada de 1 a 16, una simple aritmética nos dirá que el hidrógeno se escapará, en un tiempo dado, con velocidad, y por consiguiente en cantidad, cuatro veces mayor que la del oxígeno. Se comprenderá que una serie de estas operaciones ha de dar como resultado la separación completa de los dos gases. La separación será tanto menos laboriosa cuanto más grande sea la diferencia de densidades.

Algunas sustancias sólidas tienen la propiedad de atraer y fijar ciertos gases, sin producir una real combinación con ellos. El carbón pulverizado es bien conocido por esta propiedad. El fenómeno es muy difundido y se conoce con el nombre de adsorción (distinto de absorción, que es de naturaleza capilar). Parecido a la adsorción es la oclusión, consistente en la fijación de grandes cantidades de gas por un metal, como ocurre en el caso del paladio respecto del hidrógeno (un gramo de paladio puede ocluir casi un litro de H). Mientras que la adsorción es de naturaleza electrostática, en la oclusión ocurre, además, el fenómeno químico, si bien muy inestable, según algunas autoridades.

Un gas puede separarse de otro por simple reacción química. El oxígeno se combina activamente con el fósforo, el cloro con el metal sodio, el amoníaco con el ácido sulfúrico, etc.

Si se trata de separar un elemento de otros, cuando ellos se hallan en el mismo compuesto, el procedimiento es casi siempre de orden químico. En él interviene necesariamente la energía, ya sea en forma de calor o de electricidad y la acción de una o más sustancias extrañas. Por este procedimiento se retira el cloro o el yodo, de sus sales, el hierro de sus óxidos, y en general, los elementos de sus compuestos. Estas observaciones se realizan corrientemente en las industrias y también a menudo en los laboratorios. En éstos, si se opera con fines científicos, la separación o los aislamientos requieren gran refinamiento a fin de obtener un grado de pureza casi absoluta. Cabe advertir que la industria, la medicina y aún el hogar, necesitan frecuentemente sustancias altamente purificadas, por lo cual también la industria produce hoy masivamente sustancias prácticamente puras. Bien conocidas son las casas que han logrado una gran reputación en esta clase de preparaciones.

Como hemos visto, una serie de operaciones adecuadamente seleccionadas y bien realizadas nos pueden conducir, partiendo de materiales informes y mal definidos, a la obtención de una sustancia de composición y propiedades invariables, ya sea compuesta ya sea simple. Son estas sustancias las que entran en la formación de los cuerpos o materiales que de modo espontáneo nos ofrece la naturaleza. La característica principal de estas sustancias es su absoluta homogeneidad y la constancia de esta a través de las alteraciones físicas, a diferencia de las mezclas, las cuales si suelen a veces, presentar homogeneidad, ésta se altera muy fácilmente.

Por eso a las sustancias que resultan de las operaciones de aislamiento acabado, ya sea compuestas o simples, se las ha llamado también especies químicas. Ello significa que se trata de entidades con caracteres constantes y que son los componentes fundamentales de un reino dado de la naturaleza. Especie química, sustancia química o simplemente sustancia, han de considerarse términos sinónimos.

CAPITULO III

La especie química y su caracterización

Ya se ha dicho que la constancia en la composición y las propiedades de un cuerpo, bastan para evidenciar que él constituye una especie química y para identificarla. El problema a veces consiste sólo en comprobar la constancia de las propiedades; en otras se añade la necesidad de determinar la composición. El análisis químico o elemental resuelve la última cuestión. La primera se resuelve mediante las pruebas de las llamadas constantes físicas. Enunciaremos y daremos algunas ideas sobre las principales de estas constantes.

a) La densidad: llamada también masa específica o densidad absoluta. Es la relación entre la masa del cuerpo y su volumen. En nuestro sistema de medidas la masa se expresa en gramos y el volumen en centímetros cúbicos para los sólidos y líquidos; en litros para el estado gaseoso, según convención. Aunque la masa puede determinarse haciendo uso del peso, y en el sistema decimal, ambos se expresan con la misma unidad (gramo), cabe advertir que masa y peso difieren. La masa es una constante, independiente; el peso depende de la gravedad, la cual varía con la latitud y con la altura, por lo cual no es una constante.

Se llama densidad relativa a la razón de la densidad de un cuerpo y la densidad de otro que se toma como patrón. Se ha convenido en que, tratándose de sólidos y líquidos, el patrón sea el agua pura a la temperatura de su máxima densidad (aproximadamente 4° C.). Para los gases se ha estipulado como patrón corriente el aire a 0° y 760 mm de presión. Según convenciones, la masa específica del agua (a 4° C.) es 1 y por lo tanto las densidades relativas de los sólidos y líquidos se expresan con la misma cifra que las densidades absolutas. También, partiendo de las mismas convenciones, la masa y el peso de un mismo cuerpo se expresan con la misma cifra. La unidad de masa en el sistema decimal es el gramo-masa, la de peso es el gramo-peso; la densidad se expresa en gms./cc. La densidad relativa no tiene dimensiones ni unidad. Es un número abstracto.

EJERCICIOS:

Cálculase el peso de los compuestos que siguen, dadas las densidades y las composiciones centesimales de sus respectivas soluciones:

Alcohol, en 375 cc. de una solución de densidad= 0.938 y composición = 40.6 %

Hidróxido de amonio, en 591 cc., densidad= 0.91, composición= 24%.

Acido nítrico, en 1442 cc., densidad = 1.42, comp. = 70 %.

Acido clorhídrico, en 980 cc., densidad = 1.19, comp. = 37%.

Acido acético, en 126 cc., densidad = 1.06, comp. = 49 %.

Acido sulfúrico, en 7 litros, densidad = 1.84, comp. = 96%.

b) Temperaturas de los cambios de estado: Estas con las llamadas temperatura de ebullición, de fusión o liquefacción y de solidificación. Una sustancia pura empieza siempre su cambio de estado y se mantiene durante todo él, a una misma temperatura. Ello se debe a que en todo instante la composición de la sustancia en los estados que se hallan en fase (líquido-vapor o sólido-líquido), es la misma. Cuando se trata de una mezcla, esas composiciones varían con la duración del fenómeno y varía por tanto la temperatura de éste. Algo más se dirá en el estudio particular de las mezclas.

c) Coeficientes de dilatación y de contracción: Se llaman así al incremento o a la disminución de la unidad de medida de la sustancia, por el aumento o disminución de un grado centígrado de temperatura. Como nos enseña la Física elemental, existe la dilatación lineal y la cúbica.

d) Resistencia eléctrica: Para un conductor de composición homogénea y sección constante y para una intensidad dada de corriente, la diferencia de potencial entre dos puntos es proporcional a la resistencia que opone la materia del conductor; de donde se deduce que el factor resistencia en tales condiciones es constante. La unidad de resistencia se llama ohm.

$$\begin{array}{c} \overline{V_1 \text{ conductor } V_2} \\ V_1 - V_2 = RI \\ R = \frac{I}{V_1 - V_2} \end{array}$$

e) Índice de refracción: se llama así a la razón de los senos del ángulo de incidencia y del ángulo de refracción, cuando un rayo de luz pasa de un medio a otro. Esta razón es la misma que la de las velocidades de la luz en los dos medios. Si i es el ángulo del rayo incidente y r el valor del reflejado, el índice n de la sustancia en que la luz se refracta, se expresa por la relación:

$$n = \frac{\text{Sen. } i}{\text{Sen. } r}$$

f) Calor específico: Se llama así a la cantidad de calor (medida en calorías) que se necesita para elevar la temperatura de un gramo de masa del cuerpo dado, en un grado centígrado (de 15 a 16 grados, por ejemplo).

Repetimos que los fenómenos enunciados en los apartes anteriores, se operan siempre en condiciones, o arrojan cifras, que son CONSTANTES cuando la materia de experiencia es una sustancia o especie química. En los casos de mezclas o sustancias más o menos contaminadas, las propiedades no acusan constancia, con la sola y especial excepción de que tratamos en el capítulo siguiente.

CAPITULO IV

Las mezclas

Estudio particular de las temperaturas de solidificación y de ebullición de las mezclas, comparadas con las de las sustancias puras.- Mezclas eutécticas y mezclas azeotrópicas.

Un buen número de mezclas no presentan dificultad alguna para reconocerlas como tales debido a su heterogeneidad visible. Pero tanto en la naturaleza como en las preparaciones artificiales se presenta una gran cantidad de mezclas que, para identificarlas como tales, precisan ser sometidas a algunas de las pruebas indicadas en el capítulo anterior. Sin embargo, al verificar las temperaturas de ebullición y de solidificación de ciertas mezclas especiales, pudiéramos encontrarnos con datos constantes, a pesar de tratarse de mezclas o soluciones auténticas. Conviene, pues, decir lo indispensable acerca de esas mezclas. Veremos, en primer término lo referente a la temperatura de solidificación.

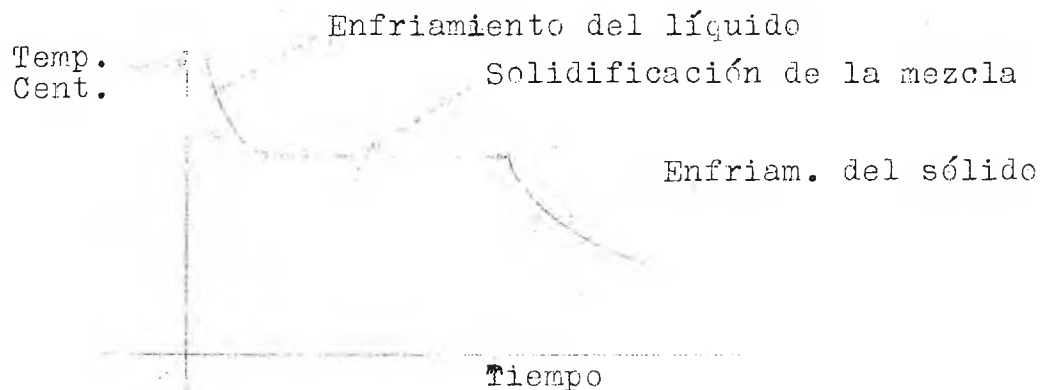


Fig. 1.- Curva correspondiente a una sustancia pura.

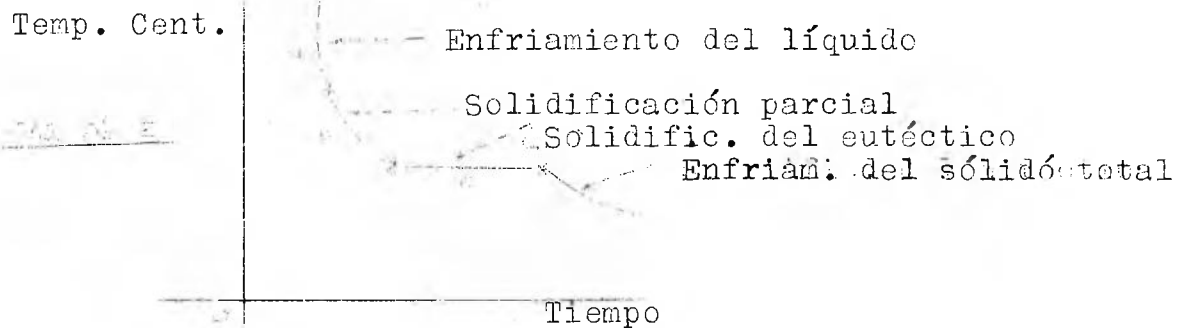


Fig. 2.- Curva correspondiente a una mezcla corriente.

Observando las dos gráficas que preceden, notamos que la de la Fig. 1 tiene tres tramos, a, b y c, mientras que la de la Fig. 2 presenta cuatro. La primera no necesita explicación. En la segunda no hay nada que añadir sobre el tramo a. En cuanto al b, él representa la solidificación de uno solo de los componentes de la mezcla, en la suposición de que ella contiene dos componentes, por ejemplo plomo y estaño. En efecto, la experiencia nos dice que una mezcla en fusión o estado líquido, cuando se enfría comienza a solidificarse depositando uno solo de los componentes, aquel que se haya en mayor proporción en la mezcla. La consecuencia es que que el líquido restante se va empobreciendo sucesivamente de la sustancia que se solidifica y la otra entonces, aumenta proporcionalmente. Así es que, en dos segundos de tiempo sucesivos, la composición del líquido no es la misma, y por lo tanto la temperatura de solidificación no es constante. Eso es precisamente lo que representa el tramo b de la Fig. 2. Pero llega un momento en que la proporción de los componentes forma una mezcla "sui-generis": ella deposita un sólido que tiene la misma composición del líquido! De ese punto en adelante, la temperatura de solidificación será constante hasta que se solidifique el resto de la mezcla. Esta mezcla particularísima, común a componentes que forman entre ellos disolución (mezclas homogéneas), se llama mezcla eutéctica. Pueden estas mezclas estar formadas por dos o más componentes y presentan siempre las siguientes propiedades específicas:

- a) Tienen una composición definida (como si fueran un compuesto químico. La de plomo y estaño, por ejemplo, contiene 63% estaño y 37% plomo). Consecuencia: que componentes dados sólo forman una mezcla eutéctica.
- b) Cuando se solidifican dan un sólido de composición idéntica a la del líquido. Consecuencia: solidifican y funden a una temperatura invariable, como ocurre con los compuestos químicos.
- c) Tienen la temperatura de solidificación o fusión más baja que la de todas las mezclas ordinarias posibles.

de los mismos componentes.

La conducta general, en materia de temperaturas de solidificación de todas las mezclas posibles de dos componentes dados, puede ser representada por una gráfica como la de la Fig. 3, la cual se refiere particularmente a las mezclas estaño-plomo.

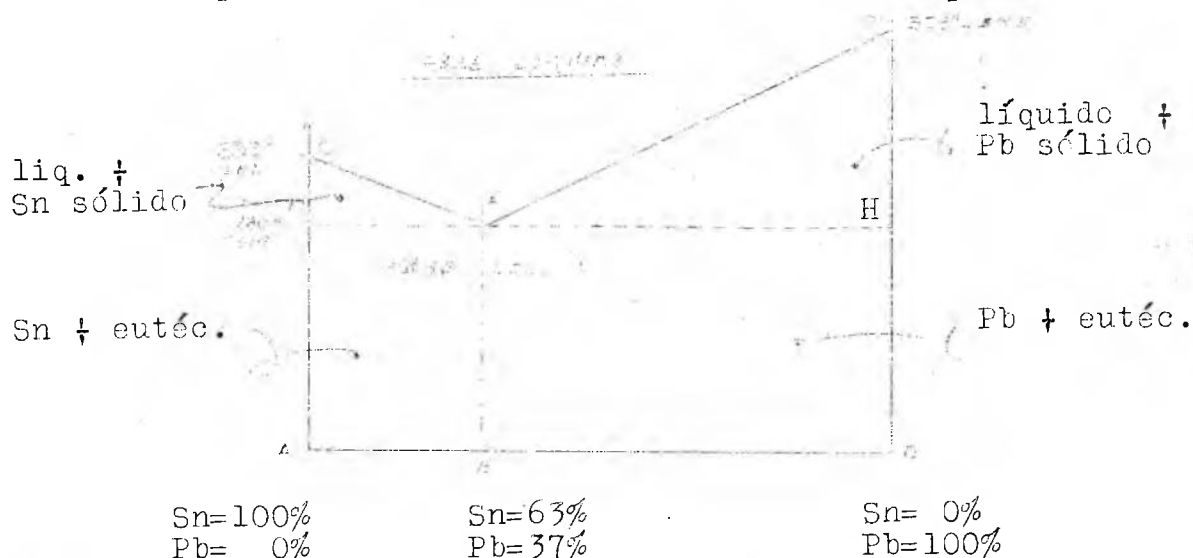


Fig. 3.- Variación de las temperaturas de solidificación de todas las mezclas posibles de Sn y Pb.

La base o segmento A-B representa cien unidades de composición. El punto A corresponde a estaño puro; B a plomo puro. El punto medio del segmento representaría una mezcla a 50% de cada componente. E' señala una mezcla a 63% de estaño y 37% de plomo (composición del eutéctico). CED, las temperaturas de solidificación principiante de cada una de las mezclas. E, la temperatura final de solidificación. Como se ve, es la más baja de todas y corresponde a la del eutéctico. Los demás datos se explican por sí solos.

Las mezclas eutécticas tienen muchas aplicaciones, especialmente en soldaduras mecánicas. Constituyen materiales de puntos de fusión muy bajos, que permiten soldaduras cómodas. En la imprenta se usa un eutéctico de plomo, estaño y antimonio, con punto de fusión cercano a los 100° C.

Ya hemos señalado antes que dos líquidos con grados de volatilidad diferentes pueden separarse de una mezcla por destilación fraccionada, basándose en que los vapores son siempre más ricos que el líquido en la sustancia más volátil. Pero cabe decir que para los efectos de la vaporización, los líquidos suelen también formar mezclas parecidas a las eutécticas, en el sentido de que sus vapores tienen igual composición que el líquido. Como es fácil deducir, esas mezclas tienen una temperatura de ebullición invariable a lo largo de toda la operación y por consiguiente no es posible fraccionarlas. Se da a estas mezclas el nombre de mezclas azeotrópicas.

Los caracteres salientes de estas mezclas son los siguientes:

- a) Tienen una composición definida (como las eutécticas).
- b) Tienen una temperatura constante de ebullición, por cuanto que los vapores tienen la misma composición que el líquido.
- c) Algunas de estas mezclas tienen una temperatura de ebullición máxima, entre las que corresponden a las diferentes mezclas posibles de los componentes dados. Otras presentan, por el contrario, una temperatura que es la más baja de las que corresponden a cualquiera de las mezclas posibles (diferencia con el paralelismo de las mezclas eutécticas).

Habría que señalar, además, que no todas las sustancias miscibles forman este tipo de mezcla. Por ejemplo, el alcohol metílico con el agua no la forma, mientras que el alcohol etílico y el agua sí la dan. Como ejemplo de mezcla azeotrópica con punto de ebullición máximo tenemos la de agua-ácido clorhídrico: como muestra de una con temperatura mínima de ebullición escogemos la agua-ácido fórmico. Las gráficas de las figuras 4, 5 y 6 representan la conducta de tres tipos de mezclas de líquidos: la primera no da mezcla azeotrópica, la segunda forma una con temperatura "máxima" de ebullición, la tercera con una temperatura mínima. Las curvas inferiores señalan la composición relativa de los líquidos con sus temperaturas de ebullición. Las superiores corresponden a las de los vapores. Los puntos intermedios de contacto corresponden a las mezclas azeotrópicas.

Fig. 4.- Gráfica de las mezclas alcohol metílico-agua

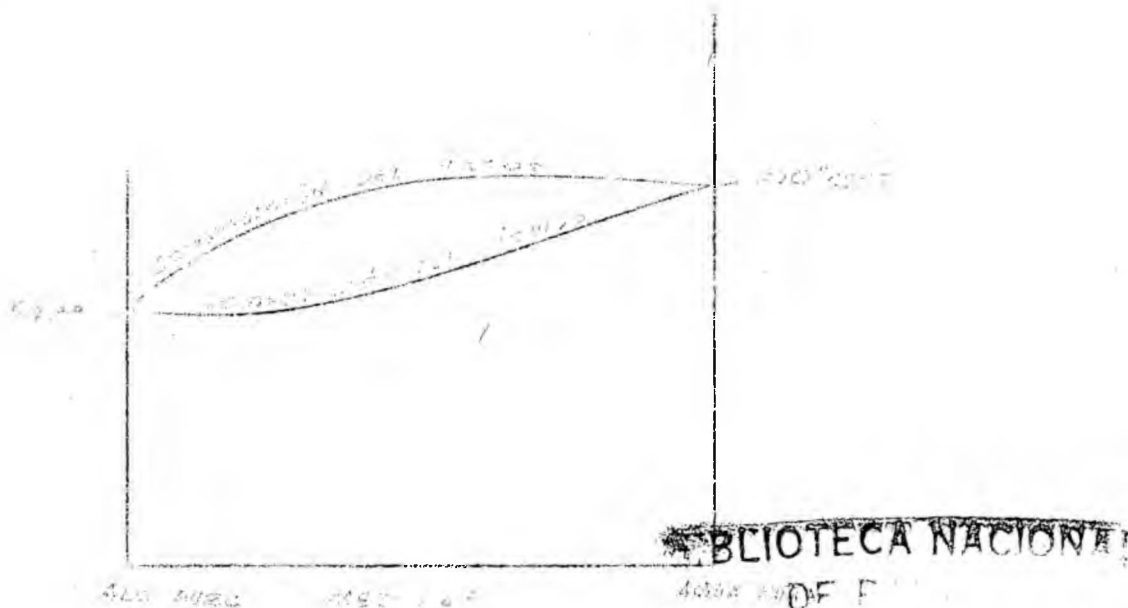




Fig. 5.- Tipo de mezcla azeotrópica con temp. de ebullición máxima. (ácido fluorhídrico-agua)

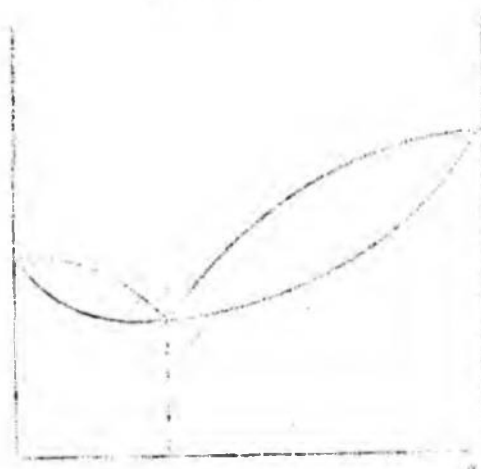


Fig. 6.- Tipo de mezcla azeotrópica con temp. de ebullición mínima. (ácido fórmico-agua)

Las nociones que acaban de darse sobre las mezclas eutécticas y azeotrópicas ilustran sobre las precauciones que deben tenerse cuando se trata de utilizar las constantes físicas; sobre las dificultades para separar ciertas sustancias que se hallan mezcladas y sobre la utilidad de algunas de esas mezclas.

CAPITULO V

El elemento

El concepto de elemento.- Criterio actual.- Elementos naturales y artificiales.- Abundancia e importancia de ellos).

El concepto de elemento sugiere algo fundamental, primero en un orden de ideas, lo más simple, unidad constructiva, nada desintegrable. Existen los elementos del lenguaje, de una estructura mecánica, de la Biología, etc. La Química no es una excepción y tiene también sus elementos, el elemento Químico, tales como el Hidrógeno, el Hierro o el azufre! Después de hacer las separaciones de los componentes de una mezcla obtuvimos sustancias con propiedades constantes y hemos visto que muchas de estas especies pueden ser descompuestas hasta llegar a unas que, por los métodos de la Química,

no pueden ser ya divididas en otras por estar constituidos de una sola clase de materia. A estas sustancias simples las hemos llamado elementos químicos. Para aceptarlos como tales, no hemos necesitado de encerrarlos en una definición no trataremos de hacerlo. El concepto surge claro de las operaciones materiales. Esas sustancias que en la química aparecen como no susceptibles de descomponerse en otras, que poseen propiedades diferenciadas y que por su parte son las unidades con que se construyen los millares de los materiales de la creación, a eso llamamos elementos químicos.

Es claro que el concepto tal como se ha delineado aquí tiene que situarse dentro de ciertos límites. La Química moderna ha revelado que muchas sustancias que a fines del siglo dieciocho se tuvieron como elementos porque en esos tiempos no podían descomponerse, han sido luego fraccionadas y de ellas han salido dos o más elementos. El óxido de calcio, de silicio o de potasio fueron para Boyle y para Lavoisier elementos, de acuerdo con las ideas de la no descomposición que es, precisamente, debida a ellos. Por otra parte, la Física actual nos enseña que los elementos sí pueden descomponerse en partículas más simples, como los electrones, protones y neutrones. Hoy estamos en capacidad de aislar todos los elementos químicos y no se cometen ya los errores del tiempo de Lavoisier. Sabemos, además, que la desintegración del elemento, cuando ocurre naturalmente (como en el radium), no altera visiblemente la naturaleza química de la sustancia básica, por ser sumamente lenta. Cuando la desintegración se verifica artificialmente (bombardeos atómicos), ella da por resultado otros elementos, pero que perecen con relativa rapidez, es decir, no son estables. Por estas consideraciones, seguimos hoy conservando con bastante propiedad el concepto de elemento químico, como esas sustancias simples, fundamentales, permanentes, constituidas por una sola clase de materia química de que hemos hablado.

Los elementos, además de las "constantes físicas", como sustancias que son, tienen otras características más radicales, que las conservan a pesar de cualquier cambio químico, ya sea que se encuentren solos o en combinaciones. El peso atómico, el espectro luminoso o el de rayos X, el número atómico, son estas propiedades. De entre ellas se considera que la más fundamental, la que por sí sola bastaría como criterio para caracterizar el elemento, es el Número Atómico. Se identifica éste, con la cantidad de cargas positivas activas que se hallan en el núcleo del átomo de los elementos y es igual también al número de electrones que forman la "atmósfera" o "corona" del sistema del átomo. Átomos del mismo elemento pueden diferir de peso atómico (se llaman isótopos), pero nunca difieren de Número Atómico. En efecto, hoy sabemos que todos los elementos están formados, en realidad, por mezclas (en proporciones constantes) de átomos con pesos diferentes. El cloro contiene átomos con peso 35, 36 y 37; y por eso el peso atómico que está en la tabla, promedio de ellos, es 35.457. A juzgar por los pesos atómicos habría tres elementos cloro. Pero todos los cloros tienen el mismo Número Atómico, lo cual les confiere a todos las mismas propiedades químicas. De allí que en el criterio actual, los tres cloros forman un solo elemento. Como ya indicamos, se reserva el nombre de :

ISOTOPOS para esas sustancias simples que , con diferentes pesos, tienen un mismo N.A.

La idea de elemento data de la aurora misma de la cultura. Para los primeros filósofos griegos sólo existía un elemento fundamental, que era el agua. Para el período más avanzado de aquella cultura, cuatro eran los elementos: Tierra, Aire, Agua y Fuego. En la primera Edad Media se da importancia a un quinto principio que ya habían sugerido algunos griegos: la esencia.o espíritu material (de donde el término quintaesencia). Es Boyle quien sugiere y Lavciser quien elabora, la idea de elemento que prevalece hasta hoy, enriquecida últimamente con la base del N.A.

Algunos elementos, los que suelen existir en estado libre en la naturaleza, fueron conocidos y usados en la pre-Historia (Oro); otros en los tiempos de las primeras culturas indias, hebreas y egipcias (plata, cobre, hierro, mercurio, azufre, carbón). Los alquimistas prepararon y usaron muchos: arsénico, antimonio, bismuto y otros. En la época moderna aparece el fósforo, se identifican el hidrógeno, el oxígeno y muchos más. La historia de los descubrimientos e identificaciones hoy está, quizás, casi completa, pero continúa. En las últimas décadas apenas si se ha descubierto algún nuevo elemento que existe en la naturaleza (el Hafnio N°72, es uno de ellos). En cambio se han identificado varios que derivan de la descomposición radiactiva de otros elementos (Radón, Promecio, Francio, son algunos), y lo más impresionante, se ha logrado "fabricar" en los últimos lustros una apreciable cantidad de elementos, calificados por eso mismo como elementos artificiales: tales son el Astatio (85), el Tecnecio (43) y los transuránidos, como el Plutonio (94), el Berkelio (97) y los últimos conocidos: el Fermio (99) y el Einstenio (100).

No existe hoy lugar vacío en la serie de los elementos del 1 al 100. Sin embargo, debemos observar que la gran mayoría de los elementos naturales se hallan en cantidades ínfimas sobre nuestro planeta. Por lo demás, la abundancia relativa de los diferentes elementos es muy dispar. El oxígeno constituye, por sí solo, la mitad de la materia terráquea (incluyendo la masa líquida); el Silicio, la cuarta parte; el aluminio un treceavo y el hierro la veinticinco-ava parte. Ocho elementos: A, Si, Al, Fe, Ca, Na, K y Mg, aunque desigualmente, se han apropiado poco más del 97% de la estructura terrestre, mientras el resto de ellos sólo constituyen poco más del 2% de dicha estructura.

Además de la importancia de casi todos los elementos como componentes de las sustancias y materiales que nos rodean, un buen número de ellos tienen un valor incalculable y son responsables del estado actual de nuestra civilización. Sin el hierro, por ejemplo, nos hallaríamos quizá, más de un milenio en retraso. Sin el cobre, el estaño, el aluminio, el níquel, el cromo, el manganeso, quién podría imaginar lo que seríamos ? Metales poco conocidos como el zirconio, el titanio, el iridio, el tungsteno, son cada vez más empleados en los materiales de alta resistencia mecánica y térmica que requiere la aviación. Y qué decir del uranio, del torio y de sus derivados nucleares ? Sencillamente que ellos son responsables de una verdadera nueva era en la civilización y en la cultura.

CAPITULO VI

Leyes de la composición de las sustancias

Ley de conservación de la masa y su importancia en la historia de la Química.- La composición constante de las sustancias.- Las proporciones múltiples.- Las proporciones equivalentes.- La relación de los volúmenes en las combinaciones de sustancias gaseosas.-

Ley de la conservación de la masa:

"La materia no se crea ni se pierde". Este axioma, que hoy corre aún entre el vulgo, fue ignorado por la humanidad durante milenios, y costó para comprobarlo experimentalmente, muchos años de labor cuidadosa. Fue combatido por sabios eminentes como Priestly y Cavendish y sólo vino a admitirse definitivamente, a fines del siglo XVIII.

El significa, en Química, que si un gramo de H se combina con 8 de O, se obtienen exactamente 9 gm. de agua y que si descomponemos estos 9 gm. de agua recuperaremos, sin la menor pérdida, el gm. de H y los 8 de O.

Muchos sabios, antes de Lavoisier, habían tratado de comprobar esta verdad, usando la combustión de sustancias como los metales, el azufre o el fósforo, pero no lograron realizarlo por no acertar a hacer las experiencias en recinto perfectamente hermético, por no saber interpretar los resultados o por no haber podido librarse de la Teoría del "flogisto". Fue el sabio francés Antonio Lorenzo Lavoisier quien no sólo venció aquellos obstáculos, sino que con una lucidez de ideas y preciso lenguaje, impuso su verdad. El principio no sólo es aplicable a la conservación de la masa a través de los cambios químicos sino de toda clase de cambios. Por eso la Ley de Lavoisier, como se la llama, se expresa en una forma genérica así: En un sistema aislado, la masa se conserva, cualquiera sean los cambios físicos o químicos que tengan lugar en él.

Lavoisier llega a resultados brillantes mediante dos virtudes fundamentales: su destreza en la experimentación y su capacidad en la discusión e integración de las ideas. Sirviéronle de base los trabajos sobre la combustión del estaño, del azufre, del hidrógeno, la oxidación del mercurio, la reacción del ácido sulfúrico sobre sales y muchos otros. Como instrumento eficaz utilizó la balanza, después de haberla mejorado notablemente. Su obra es de tal magnitud y claridad, que revoluciona la ordenación de las ideas y da una orientación realmente científica a la Química. Clásicos son sus estudios e interpretación del fenómeno de la combustión, que echa por tierra la Teoría del Flogisto. La precisión con que establece el concepto de elemento y la comprobación de la analogía entre respiración y combustión, se encargan de esto. Da las bases para la nueva nomenclatura, formándose así el lenguaje propio de la Química, inteligible y expresivo, libre de la truculencia y absurda oscuridad con que la alquímica enmascaraba su incapacidad.

Finalmente, con su obra "Tratado elemental de la Química", obra sin precedentes, completa la cadena de méritos que le hacen considerar hoy, sino el único, sí el más grande de los creadores de la Química como una ciencia.

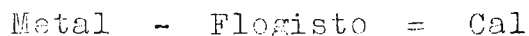
La ley de Lavoisier queda hoy limitada a las condiciones de la experimentación Química, pues según el principio universal de Einstein, la masa puede desaparecer como tal y transformarse en energía. En las reacciones químicas esta transformación, aunque real, no es verificable con nuestras balanzas comunes. Ella se comprueba en los cambios "radioactivos" y se halla expresada en la fórmula

$$E = mc^2$$

en donde E , la energía, equivale al producto de la masa transformada m , por el cuadrado de c , velocidad de la luz en centímetros por segundo!

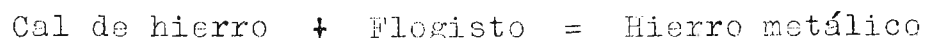
Para comparar con el sistema de ideas que hoy es corriente, damos los términos esenciales de la Teoría del Flogisto, que se considera fundada por Jorge Ernesto Stahl (1666-1734), aunque derivada de ideas alquimistas menos claras.

1) Cuando un elemento, estaño, hierro, carbón o azufre, se quema, un componente se escapa de él, sensible en forma de llama, calor, etc. : el FLOGISTO. El gas que se escapa cuando un metal se disuelve en un ácido es el mismo flogisto. El residuo que queda de la combustión es otro componente de los elementos, el cual se llama CAL. Luego puede escribirse:



El elemento que al quemarse no deja residuo alguno es flogisto puro (como el azufre, el carbón).

2) Cuando a una cal se le devuelve el flogisto, por ejemplo en forma de carbón, se recupera el elemento:



3) El aire es necesario para que el flogisto se escape porque lo aprisiona, convirtiéndose en Aire flogisticado (impropio para nueva combustión).

4) Una objeción grave a la teoría fue la de que un metal, al perder una sustancia como el flogisto, no debía dar por resultado una cal que pesa más que el elemento! La teoría absolvió la cuestión afirmando que el flogisto tiene peso negativo!!

Hoy apenas comprendemos cómo esta teoría haya cautivado la atención, por más de un siglo, de muchos y serios investigadores y que opusiese una encarnizada resistencia a las ideas luminosas de Lavoisier.

Ley de las proporciones definidas:

Por mucho tiempo se creyó que las proporciones de los elementos que entran en una sustancia podían variar, de acuerdo con las

cantidades que de ellos se hicieren entrar en la reacción. Berthollet, sabio francés, fue un recio sostenedor de esta idea. Otros sospechaban que las proporciones debían ser siempre las mismas, tratándose de un mismo compuesto, pues sólo así se explicaba que las propiedades fuesen invariables. La cuestión fue definitivamente esclarecida por el químico francés Jose Luis Proust (1801-1886). En sus manos, 100 gm. de mercurio se combinaban siempre con la misma cantidad de O, a saber, 8 gm. Comprobó también que cada vez que se descomponía el óxido cúprico puro, se encontraban 100 gramos de cobre combinados a 25 gramos de O (o cifra muy próxima). Estas y muchas otras experiencias, con materiales de diversas fuentes, variando intencionalmente las proporciones de los componentes lo convencieron definitivamente de que, para un mismo cuerpo dado, los elementos que entran en él y las proporciones en que ellos se combinan, son siempre los mismos. La Ley de Proust, que así se llama, puede expresarse así: Cuando dos sustancias simples se combinan para formar un compuesto dado, lo hacen siempre en una relación constante. O también: Una sustancia compuesta dada está siempre formada por los mismos elementos, combinados en la misma proporción.

Puede suponerse el alivio que este hallazgo trajo a los experimentadores. Ya no es necesario analizar cada día el agua y el gas carbónico para saber la actual composición. Una sola vez bastaba! Dos elementos dados, para formar un compuesto, no podían combinarse sino de una sola manera; pero nada influía en hacer variar las cantidades de los reactivos o las condiciones de la experiencia (a lo sumo se obtendría otro compuesto, pero nunca el mismo, con diferentes proporciones). La Naturaleza aparecía, pero nunca como una gran artista que nunca se equivocaba, en la pesada de sus materiales para hacer sus compuestos!

Ley de las proporciones múltiples:

En realidad, dos elementos dados, por ejemplo el C y el O, pueden combinarse en diferentes proporciones. Esto no contradice la Ley de Proust, pues cuando ello ocurre, los compuestos que se forman en los dos casos NO SON LOS MISMOS. Tratándose de C y O, los dos compuestos, bien distintos, son el óxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂). Además, sucede que la variación del O, respecto de una misma cantidad de C, se opera en una forma curiosamente SIMPLE, en una proporción de números dígitos. Veamos el cuadro que sigue, sobre la composición de las combinaciones del carbono con el O, las del O y el N. y las del Pb. con el O.

| | <u>C</u> | <u>O</u> | <u>Relación de las masas de O</u> |
|-----------------------------------|-----------|----------|-----------------------------------|
| En CO | 3 | 4 | 1 , 2 . |
| En CO ₂ | 3 | 8 | |
| | <u>Pb</u> | <u>O</u> | |
| En Pb ₂ O ₃ | 207 | 24 | 3 , 4 . |
| En PbO ₂ | 207 | 32 | |

| | | N | O | <u>Relación de las masas de O</u> | | | | |
|----|-------------------------------|---|----|-----------------------------------|---|---|---|---|
| En | N ₂ O | 7 | 4 | | | | | |
| " | NO | 7 | 8 | | | | | |
| " | N ₂ O ₃ | 7 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| " | NO ₂ | 7 | 16 | | | | | |
| " | N ₂ O ₅ | 7 | 20 | | | | | |

Se observa en los cuadros anteriores, que las cantidades de O que en cada caso se combinan a una misma masa del otro elemento, ofrecen entre sí una relación o razón de números simples, 3 a 4, 1 a 2, etc. Este hecho constituye la llamada Ley de las proporciones múltiples o Ley de Dalton, que puede enunciarse en la forma siguiente:

Quando dos sustancias simples se combinan entre sí para formar una serie de compuestos, las distintas masas de una de ellas que se combinan a una misma masa de la otra, escogida libremente, guardan entre sí una relación de números enteros y sencillos.

La ley nos dice que cuando se fija la masa de uno de los componentes (aunque sea arbitrariamente), las masas del otro, que se combinan a la primera, no varían de modo continuo o en proporciones incommensurables. Lo hacen en forma de múltiplos o en relaciones enteras.

Ley de las proporciones equivalentes o de los pesos de combinación.

En los mismos tiempos que se admitían las tres leyes que acabamos de ver, se determinaron los pesos de cada elemento que se combinaban a una misma cantidad de O, por ser este el elemento más frecuente en las combinaciones y porque la escala así encontrada era muy útil para los estudios y cálculos que se hacían a menudo. Primero se usó una base de 100, pero luego se acordó tomar como base 8 partes (gramos) de O. De esta manera se estableció una escala que partía del H con una cifra aproximadamente igual a la unidad. El peso en gramos de cada elemento que se combina a 8 gm. de O se llamó, y se conserva todavía la denominación, peso de combinación de los elementos. Al C se le pudo dar un peso de combinación de 3 (o de 6, según el compuesto que se escogiera); al S, 8; al N, 7; a la Ag, 108; y así sucesivamente.

Continuando el estudio de las composiciones, se comprobó este hecho notable: que cuando dos elementos cualesquiera (por ejemplo, C y S), se combinaban entre sí, se encontraba presente la relación de los pesos de combinación o las de algunos de sus múltiplos. Este hallazgo fue enunciado en 1791 por el químico alemán Jeremías Benjamín Richter (1762-1807), quien dió su nombre a la ley. Veamos, por ejemplo, el caso de C y S. En la combinación

CS₂, la relación de pesos es 3/16. Comprobamos que 3 es p. de c. de C y 16 un múltiplo del del S. En la combinación NH₃, notamos que la relación de pesos entre N y el H es 14 a 3. Ambas cifras son respectivamente múltiplos del p. de c. del N y del H. Podría darse así multitud de ejemplos. La idea así verificada se expresa en la Ley de las proporciones equivalentes o ley de Richter, que puede enunciarse así:

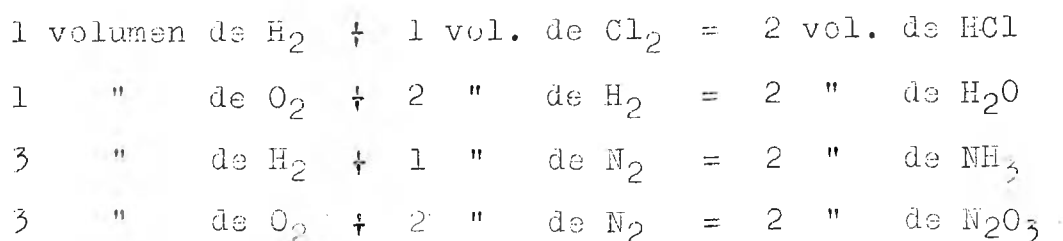
Cada elemento tiene una masa mínima dada (que puede encontrarse experimentalmente: peso de combinación), la cual representa por sí misma, o por uno de sus múltiplos, la masa con que dicho elemento entra en combinación con cualquier otro.

Otro enunciado satisfactorio es el siguiente:

Los elementos se combinan siempre en relación a un peso particular que se puede asignar a cada uno (peso de combinación) o a un múltiplo entero de ese peso.

Ley de las relaciones volumétricas en las combinaciones gaseosas.-

Cuando se hace la síntesis de sustancias gaseosas, que dan un producto también gaseoso, se observa, sin dificultad, que el número de las unidades de volumen de las sustancias en juego, guardan todas entre sí una relación de números enteros, sencillos. Naturalmente, la presión y la temperatura de los gases, al medirlos, deben ser las mismas. Este hecho, de suma importancia en el desarrollo de la Química, fue enunciado la primera vez por el sabio francés, José Luis Gay-Lussac. Los siguientes ejemplos sirven de comprobación:



En cada reacción de las anotadas podemos tomar de dos en dos, cualquiera de las cifras que indican volúmenes y encontraremos que ellas forman una razón de números enteros y simples. Sea que tomemos los volúmenes de los reactantes entre sí o el de cualquiera de éstos con el del producto, la relación es siempre sencilla. Es, por decir lo menos, muy curioso que dichos volúmenes no forman razones inconmensurables. Siempre 1 a 1, 2 a 1, 3 a 2, etc., sin que haya residuos o fracciones. La ley al respecto, llamada de Gay-Lussac, se enuncia así:

La relación de los volúmenes de sustancias gaseosas que entran y que se forman en una reacción química, se puede expresar por números enteros sencillos.

He aquí otro enunciado más explícito:

Los volúmenes de sustancias gaseosas que se combinan entre sí, guardan una razón muy simple de números enteros pequeños, y una razón simple existe también entre cualquiera de esos volúmenes y el del compuesto que se forma.

Las cinco leyes que acabamos de explicar fueron y continúan siendo de un gran valor para fundamentar la ciencia química y también de una utilidad práctica decisiva. De ellas deriva la Química su capacidad para expresarse en ecuaciones y fórmulas, al igual que la física y en un orden parecido al de las matemáticas.

CAPITULO VII

La estructura de la materia

La división de la materia e idea antigua del átomo.- Las ideas de Dalton y sus fundamentos.- Teoría de Dalton y sus relaciones con las leyes ponderales.- Las limitaciones y de Dalton.- Atomo y molécula: La Hipotesis de Avogadro.- La realidad del átomo y de la molécula; algunas características de ellos.

Los constructores, los ingenieros y hasta cualquier lego, distinguen a simple vista dos tipos característicos de estructuras. Una barra de hierro, un muro de cemento armado, representan una estructura continua; un muro de ladrillos, un trozo de madera, el tipo discontinuo. En el primero, los elementos aparecen como fundidos o soldados unos a otros. En el segundo se advierten unidades superpuestas, como son el ladrillo de los muros o la fibra en la madera. Pues bien, esta idea de la continuidad o discontinuidad de la estructura íntima, final, de la materia toda, fue planteada por la mente humana desde el tiempo de los griegos y sólo fue resuelta a principios del siglo XIX.

La idea de que la materia se divide hasta llegar a partículas totalmente invisibles, nació de la observación y no tuvo discusión alguna. Pruebas de la división de orden infinitesimal la tenemos a diario. Si una partícula ínfima de perfume (alcanfor, almizcle, esencias), se difunde sensiblemente en el espacio de una sala; si una traza de fuchsina colora uniformemente un gran volumen de agua; si una gotita de un aceite se distribuye homogéneamente en una extensa superficie de agua formando una capa de 8 a 10 Angström de espesor (1), ha de admitirse necesariamente que ello se debe a la

(1) Un Angström = 10^{-8} cm.

división extrema de las respectivas sustancias. Pero, es que esa división tiene un término o límite? O procede ella en forma ilimitada, de modo que la sustancia se destruye, siquiera temporalmente? La cuestión fue planteada unos 1000 años A.C. Pocos siglos después, fue materia de grandes especulaciones entre los filósofos griegos. La cuestión incluía no sólo la división, sino la misma estructura última de la materia en general, así: si la división es limitada, las partículas finales existen previamente como componentes estructurales de las sustancias. Si la división va hasta el infinito, la materia tendrá necesariamente una estructura continua, no granulada. Entre los sostenedores de la discontinuidad, figuraron en el siglo VI y V A.C., Demócrito, Leucipo y Epicuro (griegos), y Lucrecio entre los romanos (nos lo dice en De Rerum Natura). Aristóteles cuenta entre los que impugnaban la discontinuidad, atraído más por su idea metafísica de la esencia.

Atomo fue el nombre que dieron a la partícula final de la materia y atomistas se llamaron los que propugnaron la idea de la discontinuidad. Pero atomistas y no atomistas no eran experimentadores ni pretendieron basar su pensamiento en la observación, siquiera. Fue el inglés John Dalton (1766-1844) quien, de modo brillante, expuso la teoría de la estructura atómica de la materia (Nuevo Sistema de Filosofía Química, 1808). A diferencia de los griegos, Dalton se basó en la observación y en la experiencia. La conducta de los gases y las leyes de la composición fueron sus fundamentos. Los postulados de Dalton se resumen así:

1) La materia está constituida en última instancia por partículas discretas, separadas entre sí, las cuales conservan las propiedades de la sustancia de que forman parte.

2) Las partículas finales de la materia son indivisibles, por lo cual merecen bien el nombre de ATOMOS (no varían en las reacciones químicas).

3) Los átomos de un mismo elemento son idénticos (peso, tamaño, etc.). La masa es propiedad del átomo.

4) Los átomos de los elementos se combinan entre sí y dan los átomos compuestos (hoy decimos moléculas).

Para Dalton, su teoría del átomo surge de las leyes que hemos estudiado, mediante un razonamiento por demás convincente:

Admitiendo la existencia del átomo (indivisible, permanente), y que la masa es propiedad exclusiva de él, se explica la ley de la conservación de la masa. Adonde quiera que vaya el átomo, cualquiera sea el estado de la materia o el carácter de sus transformaciones, él permanece inalterable y por lo tanto su masa se conserva.

Las proporciones constantes, o definidas, se explican admitiendo que los compuestos resultan de la combinación de un número fijo de partículas (átomos), con sus masas invariables.

La ley de las proporciones múltiples (del mismo Dalton), encuentra una explicación satisfactoria en la existencia del átomo.

Así, por ejemplo, si en el peróxido de nitrógeno (que hoy se escribe NO_2) hay doble proporción de oxígeno que en el óxido nítrico (el cual hoy escribimos NO), es porque, en vez de un átomo se han unido dos de oxígeno al átomo de nitrógeno (o múltiplos enteros de 1 y de 2).

Las proporciones equivalentes de que nos habla Ritcher, se pueden interpretar también por la presencia del átomo. Cualesquiera sean los compuestos, cualesquiera las reacciones, el átomo lleva siempre su peso o masa constante y por consiguiente hay siempre una cifra (peso equivalente o de combinación) que entra en juego, ya por sí misma, ya por un múltiplo.

Las propiedades de los gases, que veremos más adelante, como son la elasticidad, compresibilidad, dilatación, presión, etc., no son difíciles de explicar por la concepción de partículas móviles y de propiedades constantes.

No ha de extrañar que la Teoría de Dalton tuviese algunas lagunas que otros tuvieron que llenar y que algunas de sus afirmaciones han sufrido modificaciones a la luz de descubrimientos más profundos. Hay en Dalton una dualidad que parece contradictoria: el átomo compuesto que él menciona necesariamente tiene que descomponerse cuando la sustancia se escinde para restituir los elementos que la forman. En realidad, no se trata allí de un átomo, sino de otra entidad, la molécula, tal como posteriormente lo sugirió Avogadro. No es cierto, como pensara Dalton, que los átomos comienzan siempre por unirse en la forma más simple. El asignó al agua la fórmula HO , cuando en realidad es H_2O . En otras palabras, no tuvo Dalton atisbo alguno de lo que hoy llamamos valencia o capacidad de combinación de los átomos.

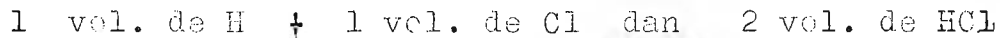
Hallazgo de nuestro siglo es el hecho de que los átomos de un elemento no tienen todos igual masa (existencia de los isótopos) y también el de que los átomos no son indivisibles (desintegraciones nucleares). Sin embargo, y a pesar de las rectificaciones a algunos de sus postulados, la teoría atómica de Dalton introdujo un principio fecundo y un método comprensivo para la explicación de un conjunto de fenómenos, de tal modo que las rectificaciones que se han hecho han dejado en pie, hasta nuestros días, lo esencial de ella: la concepción de una partícula fundamental y su vinculación a los hechos más semeros de la Química.

La cuestión de átomo y molécula tardó más de cincuenta años en dirimirse. Para Dalton el átomo libre era el constituyente de los elementos y el átomo compuesto, el de las combinaciones. El no señaló diferencias determinantes. Previó poco las dificultades que esta suposición podía traer. La confusión se presentó cuando Avogadro enunció su hipótesis, considerada hoy ley fundamental. Avogadro (1776-1856) dió una interpretación a la conducta semejante que presentan todos los gases en condiciones idénticas (aunque sean de masas diferentes) y a la ley de las relaciones volumétricas simples, de Gay-Lussac, afirmando que ello se debía a que iguales volúmenes de distintos gases en condiciones semejantes tenían igual número de partículas. En efecto, parece claro que si un vo-

lumen de H se une exactamente a uno de Cl, sin que sobre nada de uno o de otro y si se admite la idea de Dalton acerca de que las uniones se hacen de átomo a átomo, había que concluir que el número de partículas de H era igual al de Cl. El físico francés Ampère (1775-1836), basándose en las leyes de Boyle y Charles, enunció también una tesis semejante a la de Avogadro, si bien no la llevó a sus últimas consecuencias como éste. En ausencia de la idea de moléculas, tres principios entraban en conflicto:

- 1) La hipótesis de Dalton sobre la indivisibilidad del átomo;
- 2) La ley (experimental) de Gay-Lussac;
- 3) La hipótesis de Avogadro.

La experiencia de Gay-Lussac no podía discutirse, era un hecho:



Dalton afirma que los átomos son indivisibles y Avogadro nos dice que en el volumen (supongamos, 1 lit.) de H hay igual número de partículas que en el de Cl e igual también, en cada uno de los de HCl. Hay una contradicción entre Dalton y Avogadro. Supongamos que sea n el número de partículas en cada volumen.

Según Dalton: $n\text{H} + n\text{Cl}$ deben dar $n\text{HCl}$ (átomos compuestos)

Según Avogadro: $n\text{H} + n\text{Cl}$ dan $2n\text{HCl}$ (porque la experiencia de Gay-Lussac habla de dos vol.)

La contradicción es manifiesta. A menos que cada átomo de H y de Cl se dividan por la mitad, no podemos obtener n partículas para cada uno de los volúmenes de HCl y esto contraría la hipótesis del átomo indivisible. La solución la dió Avogadro con su hipótesis de la molécula. Los gases elementales en juego no existen en estado de átomos libres, dice, sino en unidades de dos átomos asociados. De esta manera, las tesis de Dalton y de Avogadro entran en armonía con la experiencia (Ley de Gay-Lussac).

Es el mismo Avogadro el que da a la partícula por él concebida, el nombre de molécula (1) (su denominación exacta fue molécula integrante mientras que al átomo de Dalton lo llamó molécula elemental). Como se ve, la diferencia entre los dos géneros de partículas es decisiva. Admitiendo la tesis de Avogadro, en el volumen de H lo que hay no es n átomos, sino n moléculas de hidrógeno, lo cual puede representarse por $n\text{H}_2$. En el de Cl habrá $n\text{Cl}_2$ y en cada volumen de HCl hay $n\text{HCl}$, siendo todas las partículas, moléculas, que a su vez están compuestas por átomos. Las ecuaciones de Dalton y Avogadro se confunden en una, sin conflicto alguno ni para los átomos ni para las moléculas:



No obstante la claridad de la explicación y la abundancia de hechos que concurrían a hacerla válida, la hipótesis de Avogadro

(1) Del Latín mole= masa , cule = sufijo diminutivo

se discutíó por unos cincuenta años, hasta que en 1860 fue acogida por el primer congreso de Química, en Karlsruhe, en donde el físico Cannizzaro la presentó.

Aunque en la mayor parte de los casos, los elementos gaseosos o en estado de vapor, existen en forma de moléculas diatómicas, algunos de ellos están constituidos por átomos individuales, es decir, molécula y átomo son en ellos la misma cosa. Tales son los llamados elementos inertes: argón, xenón, criptón, radón, etc. Uno que otro elemento suele, en ciertas condiciones, presentar moléculas con más de dos átomos (S, P, As). Los metales tienen estructuras monocatómicas. Los compuestos, naturalmente, constan del número mínimo de átomos necesarios para que todos los componentes formen parte de su molécula, en las proporciones requeridas.

De lo expuesto se deduce que una molécula es la partícula más pequeña que existe y que puede existir libremente, de una sustancia, sin que ésta pierda su identidad.

El átomo es la unidad constitutiva de la molécula: es la partícula más pequeña del elemento que entra o puede entrar en combinación. El átomo es la unidad de materia elemental que entra en reacción. La molécula, la unidad más pequeña que puede existir, de una sustancia, con todas sus propiedades. Si una sustancia se hace vapor o se disuelve, por lo general se resuelve en moléculas. Pero si ella entra en reacción, son los átomos los que actúan para formar una nueva sustancia.

Aunque el tamaño de las moléculas y los átomos es tan pequeño que no pueden verse ni con el microscopio electrónico (salvo excepciones), la realidad de estas partículas ha entrado en el consenso general y se piensa y se trabaja con ellas como si fuesen entidades familiares. Métodos químicos y físicos abundantes y variados concurren hoy para probarnos no sólo la existencia de ellas, sino características físicas, como el peso, el número, tamaño, formas, relaciones espaciales de los átomos, etc. Por ejemplo, sabemos que el diámetro de un átomo de H es de 10^{-7} mm. Esta dimensión constituye, precisamente, la unidad de medida de magnitudes de este orden (ondas luminosas y otras), y se conoce con el nombre de Angström.

$$1 \text{ Angström} = 10^{-7} \text{ mm.}$$

El tamaño de las moléculas comienza con algunos Angströms y se encuentran algunas de dimensiones gigantes (relativamente hablando), pero todas pueden ser medidas con la misma unidad siempre. El peso del átomo de O es de 26.5×10^{-24} . En una mole de hidrógeno (2.016 gms.), hay 6.022×10^{23} moléculas. Si los átomos de hierro de una cabeza de alfiler se colocaran uno tras otro, formarían una cadena cuya longitud sería unas cincuenta veces la distancia de la tierra a la luna.

Se ha dado el nombre de Número de Avogadro al número de moléculas que hay en un mole de sustancia gaseosa en las condiciones normales, número constante e igual a

$$N = 6.022 \times 10^{23}$$

Este número fue determinado muy aproximadamente, la primera vez, por Joseph Loschmidt (1821-1895), físico alemán y luego se han hecho numerosas determinaciones, utilizando los más variados métodos. El puede deducirse de la teoría cinética de los gases, del movimiento molecular browniano, de la tensión superficial de soluciones diluídas, de procesos radioactivos y muchos más. Todos concuerdan en la cifra dada, lo cual es más suficiente para probar la realidad atómica-molecular.

CAPITULO VIII

Los pesos relativos de los átomos y de las moléculas

Significado y utilidad de los pesos relativos.- Las determinaciones: 1) Uso de la fórmula probable de un compuesto.- 2) Uso del principio de Avogadro.- 3) Uso de La Ley de Dulong y Petit.- Mención de otros métodos.

Del concepto de átomo, partícula elemental combinada y de molécula, partícula unitaria e independiente de sustancia formada, podríamos derivar de un modo sintético (una fórmula) para expresar la composición exacta de una sustancia, A CONDICION de que sepamos cuántos átomos de cada elemento toman parte en la molécula y cuáles son los pesos, absolutos o relativos, de ellos. Estas dos nociones son, pues, capitales para la Química, y de allí que los investigadores trataran de resolverlas con la mayor premura. La cuestión del número de átomos combinados se basa en la valencia o la capacidad de combinación, y ha venido dilucidándose poco a poco, por medio diversos, como veremos más adelante. El asunto de los pesos absolutos de los átomos sólo ha sido aclarado en nuestros días. Pero a falta de estos pesos, verdaderos pesos atómicos, se pudo desde muy temprano determinar los pesos relativos de los átomos, refiriéndolos al peso de uno de ellos, que aunque sin conocerse, permitía establecer la relación consiguiente (en realidad, no necesitamos saber cuál es el peso verdadero de un cuerpo para saber si él pesa dos o tres veces más que otro y para hacer muchos cálculos con esta base). Por eso, los llamados pesos atómicos y pesos moleculares que nos son tan conocidos, no son los pesos reales de los átomos y las moléculas; por lo demás, tan ínfimos, que sería muy incómodo trabajar con ellos; son pesos relativos o comparados, tomando como patrón a uno de ellos. El Hidrógeno, que es el más liviano de todos, fue sugerido al principio y tomado como unidad. Pero en escala que resultaba, el O, elemento muy frecuente en las combinaciones, tendría el peso (fraccionario y molesto) de 15.87. Se prefirió entonces dar al

Oxígeno una cifra exacta de 16, con lo cual al H hubo que asignarle el peso de 1.008. De aquí que el verdadero patrón en la escala actual de los pesos atómicos (relativos) sea el O, con la cifra 16. Pero se dice también que la base es el H con cifra 1.008. Da igual. Puede definirse, pues peso atómico (P.A.) como: el número que indica la relación entre el peso de un átomo de un elemento y el peso de un átomo de hidrógeno. También puede decirse que es el peso relativo del elemento en una escala en que el O tiene la cifra 16. En todo caso, debe tenerse presente que las cifras de los pesos atómicos, son valores abstractos o sea, no expresan unidades de peso de ninguna clase.

Fácil es comprender que si se suman los pesos relativos de todos los átomos que entran en una molécula (lo que se hace si conocemos la fórmula), tendremos el peso el peso relativo de esa molécula o peso molecular (P.M.), referidos también al H. Así, la fórmula del agua es H_2O . Su peso molecular será $2 \times 1.008 + 16 = 18.016$, es decir, que el agua tiene un peso igual a 18.016 veces el peso del H.

La utilidad que prestan los P.A. y los P.M. es incalculable. Toda una matemática aplicada a la industria, a la economía, al laboratorio y a la ciencia misma, ha derivado de ellos. Una rama de la Química se ha constituido así, que se llama ESTEQUIOMETRIA (del griego estequio, elemento o principio y metría, medida). Los numerosos y variados problemas que el alumno debe resolver en el curso le ilustrarán sobre la importancia de este aspecto de la Química.

¿Cómo fue posible establecer los pesos relativos de los átomos, cuando no se conocían ni podían determinarse los pesos absolutos? Hubo que aceptar como valederas algunas hipótesis, hubo que aplicar diferentes métodos, según las sustancias, hubo que hacer muchas rectificaciones, pero los resultados compensaron. Lo explicaremos sumariamente, pues a menudo, todavía, los problemas al respecto se presentan.

1) Uso de una fórmula química, aceptada provisionalmente.

Para Dalton, según su principio de que la Naturaleza procede siempre por el más simple camino, el agua estaba constituida por un átomo de H unido a uno de O. La fórmula debía ser HO. El análisis señalaba una composición de 1 parte en peso de H y 8 de O (por ejemplo, un gramo de H se combina a 8 de O y dan 9 de agua). En otras palabras, el peso de combinación del H es 1, aproximadamente. Es claro que si la unión de átomos es 1 a 1 y sus relaciones de pesos 1 a 8, el átomo de O pesa 8 veces el de H! Pero según Gay-Lussac, la proporción en volúmenes de la combinación es dos volúmenes de H y uno de O y según Avogadro hay igual número de moléculas, y por lo tanto de átomos, en volúmenes gaseosos idénticos de las sustancias. Luego, la fórmula del agua más probable era H_2O (conste que aún no se conocían las valencias). De otra parte, posteriormente se comprobó que el agua se descomponía por el metal K dando H y KOH, es decir, proveyendo dos átomos de H separables. Dos pruebas independientes de que la fórmula del agua

era H_2O . Aceptada esta fórmula última (hasta que se demostrara error), había que descomponer la relación hallada de 1 a 8 del H y el O, así: la parte 1 debe dividirse entre dos átomos de H, y las 8 partes corresponden a un átomo de O. La relación de los pesos atómicos es, pues, 1/2 a 8. Para no usar fracciones, la relación se hace 1 a 16. Luego los pesos atómicos relativos, del H y O son respectivamente, 1 y 16 (exactamente hoy, 1.008 y 16). Se ve claramente, que siempre que pueda establecerse, por algún método, la fórmula de un cuerpo y su composición en peso (esto es, conocer los pesos de combinación), es fácil deducir los pesos atómicos. En otras palabras, si podemos determinar la valencia y el peso de un elemento que se combina a ocho gramos de O, se puede deducir su peso atómico. (Ejercítense al alumno en calcular los pesos relativos del H y del O, si la fórmula del agua fuera H_3O).

2) Uso de la hipótesis de Avogadro.

Recordemos el principio de Avogadro: iguales volúmenes de gases en idénticas condiciones, tienen igual número de moléculas; si se trata de elementos, tienen igual número de átomos. Supongamos que en el platillo de una balanza sensible y bien adaptada, colocamos un litro de N, y en el otro tantos litros de H como sean necesarios para hacer el equilibrio. Digamos que fue preciso colocar 14. Como en cada litro de cualquiera de los dos gases hay igual número de átomos, quiere decir que los de N necesitaron, para ser equilibrados, un número de átomos de H, 14 veces superior. Esto es, que cada átomo de N pesa igual a 14 de H. Dedución: que el peso del átomo de N relativo al de H es 14.

En la práctica es difícil y expuesto a errores la pesada de gases en cantidades grandes. Y, además, no es necesario, para establecer las comparaciones buscadas. Se pueden usar las densidades, cifras que son fáciles de determinar. Por densidad de un gas se entiende el peso de un litro de gas en condiciones normales ($0^{\circ} C$ y 760 mm de presión). Basta, para determinarla, pesar una ampolla sellada, que contenga unos cuantos centímetros cúbicos del gas y se calcula el peso de 1000 cc. O bien, por métodos que la Física ha establecido, determinar la densidad relativa al aire. Se define ésta como la relación de los pesos de volúmenes iguales del gas dado y el aire, o bien, como la relación de las densidades absolutas. Sabiendo que la densidad del aire (peso de 1 lt.), es de 1.293 gm., la densidad absoluta puede deducirse de su densidad relativa, d_a , así:

$$d_a = \frac{D}{1.293}$$

de donde $D = d_a \times 1.293$

Estas fórmulas son aplicables a cualquier gas.

La determinación de los P.A. (o los moleculares), puede simplificarse haciendo uso del siguiente razonamiento. Si tenemos un litro de cada uno de los gases A, B, C, etc., en condiciones semejantes y sus pesos (o sea sus densidades absolutas) son, respecti-

vamente, D_A , D_B , D_C , etc.; puesto que el número de átomos en todos ellos es igual, los pesos atómicos respectivos (A), (B), (C), etc., son entre sí como las dichas densidades. Podemos escribir, pues, que:

$$\frac{(A)}{D_A} = \frac{(B)}{D_B} = \frac{(C)}{D_C}, \text{ etc.} = \text{CONSTANTE.}$$

Si nos limitamos sólo a los gases A y B, podemos escribir:

$$\frac{(A)}{D_A} = \frac{(B)}{D_B}$$

de donde: $(A) = \frac{(B)}{D_B} \times D_A$

Podemos escoger una vez por todas, el gas B, por ejemplo el O, cuya densidad es 1.43 y cuyo P.A. es 16. (Podríamos escoger cualquiera conocido). Entonces, para calcular el P.A. de un gas cualquiera, X, de densidad D, basta aplicar la fórmula:

$$\text{Peso atómico del gas X} = \frac{16}{1.43} \times D_X = 11.2 \times D_X$$

La constante 11.2 es válida para cualquier gas. Es el cociente formado por su peso atómico y su densidad. De modo que, para calcular el peso atómico de cualquier elemento, basándose en el principio de Avogadro, basta multiplicar la densidad del gas o de su vapor, por 11.2.

Podemos también, hacer uso de la densidad relativa al aire, d_a , sabiendo, como ya lo anotamos, que $D = d_a \times 1.293$. La fórmula es entonces:

$$\text{Peso atómico} = 11.2 \times d_a \times 1.293 = \underline{\underline{14.4 \times d_a}}$$

Es obvio que los pesos moleculares de los elementos gaseosos, son el doble de los pesos atómicos, puesto que cada molécula tiene dos átomos: la fórmula para calcularlos viene a ser:

$$\text{P.M.} = 2 \times 14.4 \times d_a = \underline{\underline{28.8 \times d_a}}$$

Esta última fórmula es válida para cualquiera sustancia gaseosa, simple o compuesta, ya que el principio de Avogadro es para todas las sustancias en forma de gas o vapor. Sea M el peso molecular de una sustancia gaseosa compuesta y D_M su densidad. Siendo 32 el peso molecular del O y 1.43 su densidad, podemos escribir:

$$\frac{M}{D_M} = \frac{32}{1.43} = 22.4$$

$$\begin{aligned} \text{de donde,} \quad M &= 22.4 \times D_M \quad (D_M = \text{densidad absoluta}) \\ \text{ó} \quad M &= 28.8 \times d_a \quad (d_a = \text{densidad relativa} \\ &\quad \text{al aire}). \end{aligned}$$

Nótese que la constante 22.4, razón del peso molecular a la densidad, es la expresión de un VOLUMEN. Si el peso molecular se expresara en gramos (32 gramos de O, por ejemplo), el volumen resultante sería dado en litros. 22.4 litros es lo que se llama volumen molar, que veremos con nuevos detalles más adelante.

3) Uso de la ley de Dulong y Petit.- Dos físicos franceses Pierre Louis Dulong (1785-1838) y Alexis T. Petit (1791-1820), descubrieron cierta relación entre los calores específicos y los pesos atómicos de una gran cantidad de elementos, y aunque con la advertencia de que la comprobación sólo se refería a ciertos elementos sólidos y en determinados intervalos de temperatura, formularon la ley que se conoce con el nombre de Dulong y Petit, la cual puede expresarse así: El calor específico de los elementos varía en razón inversa de los pesos atómicos. En otros términos, el producto de la masa atómica por el calor específico del elemento es constante. El valor aproximado de esta constante es 6.4.

$$\begin{aligned} \text{De la ecuacion} \quad M \times c &= 6.4, \\ \text{se deduce que} \quad M &= \frac{6.4}{c} \end{aligned}$$

El calor específico c se determina con relativa facilidad, y con él puede calcularse el peso atómico.

Como se ha dicho, la ley tiene gran limitación; es aplicable sólo a ciertos elementos sólidos, en determinados intervalos de temperatura y aún así el valor del producto Mxc no es rigurosamente constante. Pero con todo, es muy útil, en algunos casos, por su gran aproximación y en otros porque sirve para dirimir la cuestión, cuando los otros métodos plantean el problema de dos posibilidades para dichos pesos. Por ejemplo, en el caso del Indio, se encontró que su peso de combinación es 37.8. Un estudio dudoso de sus propiedades podía colocarlo en el grupo del zinc o del aluminio (es decir, no se estaba seguro si la valencia era 2 ó 3). Se le asignó al grupo zinc, con lo cual su P.A. venía a ser $2 \times 37.8 = 75.6$. Pero luego se encontró que su calor específico es de 0.057. Dividiendo la constante 6.4 por 0.057, se encontró que el P.A. era aproximadamente 113. Este peso lo colocaba definitivamente en el grupo del Al, o sea que su valencia es 3. Multiplicando por esta cifra, el peso de combinación se estableció que el peso era 113.4. Correcciones experimentales posteriores dieron el peso definitivo que hoy tiene, de 114.76. Este ejemplo enseña cuán útil puede ser la ley de Dulong y Petit, cuando se aplica con el criterio debido.

4) Otros métodos. - Existe un grupo de procedimientos para la determinación del P. M. y por lo mismo del P.A. basados en las llamadas leyes de Raoult. Este físico francés estableció que cuando sustancias no electrolíticas se disuelven en un líquido, el descenso de la temperatura de congelación y el aumento de la temperatura de ebullición del solvente serán proporcionales a la concentración molecular del soluto. De aquí se elaboró un método para determinar la fracción de mole disuelta y, conociendo la cantidad de sustancia disuelta, se deducía el peso molecular. Se llamó crioscopía al método basado en el descenso de temperatura de congelación y ebulloscopía, al que utilizaba la elevación del punto de ebullición. Más tarde se introdujeron métodos utilizando la presión osmótica y la depresión del vapor de los líquidos en que se han disuelto sustancias no dissociables, encontrándose que estas variaciones obedecen a las mismas causas que las leyes de Raoult.

Métodos más modernos permiten determinar los pesos atómicos y moleculares. Aparte de las leyes de la electrólisis, existen hoy los que se basan en la espectrografía de masas, en la radioactividad y sus consecuencias, los cuales veremos a su debido tiempo.

Los pesos atómicos de que hemos tratado tienen un patrón ($\theta = 16$), escogido arbitrariamente. Hubiera podido darse al O el valor 100 o cualquiera otro. La ventaja del valor 16 es que él es un número entero y que el H, elemento el más liviano, tiene un valor casi igual a la unidad, en esa escala.

Debe señalarse también, que de las experiencias puede obtenerse para el peso atómico, una serie de valores que son múltiplos de uno que es el más simple. A falta de otro recurso para decidirse, se basará en el criterio de que el P.A. debe ser el más pequeño de los pesos del elemento contenido en una serie de pesos moleculares de distintos compuestos en que se halle dicho elemento. Por ejemplo, tratándose del C, veamos cuáles son los pesos moleculares de distintos compuestos y cuales los pesos de C en ellos:

| <u>Compuesto</u> | | <u>P.M.</u> | <u>P. de C. en un mole</u> |
|---|---------|-------------|----------------------------|
| CH ₄ | metano | 16 | 12 |
| C ₂ H ₆ | etano | 30 | 12 x 2 |
| (C ₂ H ₅) ₂ O | éter | 74 | 12 x 4 |
| C ₆ H ₆ | benceno | 78 | 12 x 6 |

El peso atómico deducido de estos resultados es 12, porque es el más pequeño. Es el peso en el metano. Si se encontrara algún compuesto en que el C tuviera un peso menor, habría que hacer la corrección necesaria. En lo que va de Química, no se ha encontrado ese compuesto y la ciencia no lo prevee.

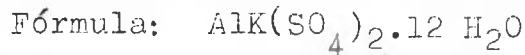
CAPITULO IX

Aplicaciones de los pesos relativos

Los pesos moleculares, derivados de las fórmulas.-
La composición centesimal de las sustancias.- Deter-
minación de las fórmulas.- Problemas relacionados
con las ecuaciones químicas: átomo-gramo y molécula-
gramo.- Equivalente-gramo, sus determinaciones y uti-
lidades.

Las explicaciones y ejercicios contenidos en este capítulo demuestran toda la utilidad de los pesos relativos, ya sea que se tomen ellos en su forma directa, ya que se apliquen a medir con ellos cantidades concretas de las sustancias. Veamos los tipos de problemas que pueden resolverse con la ayuda de esos valores.

Ejemplo: Determinar el P.M. del alumbre potásico.



P.A. : Al = 27 ; K = 39 ; S = 32 ; H = 1 ; O = 16.

P.M. : $27 + 39 + 2 \times 32 + 8 \times 16 + 12 \times 2 + 12 \times 16 = \underline{\underline{474}}$

2) La composición centesimal: En el problema anterior, cuál es el porcentaje de cada componente sobre el peso de la sustancia?

| | | | | |
|----|---|-------------------|---|--------------|
| Al | = | (27 : 474) x 100 | = | 5.7 % |
| K | = | (39 : 474) x 100 | = | 8.2 % |
| S | = | (64 : 474) x 100 | = | 13.5 % |
| O | = | (320 : 474) x 100 | = | 67.5 % |
| H | = | (24 : 474) x 100 | = | <u>5.1 %</u> |

TOTAL.....100.00

3) Determinación de las fórmulas.- Problema: Un óxido de N muestra en el análisis contener 46.7 % de O y 53.3 % de N. Cuál es su fórmula?

En 100 gramos de óxido hay:

Proporción de átomos de N: $53.3 : 14 = 3.3$

Proporción de átomos de O: $46.7 : 16 = 3.3$

Dividiendo por 3.3 se encuentra que la proporción de átomos de N y de O es 1:1. La fórmula que de aquí resulta, NO, es la que se llama fórmula simple. La fórmula real podría ser N₂O₂, N₂O₄, o cualquier otro modelo múltiple. Para dilucidarlo nos falta un dato: el P. M. Supongamos que la experiencia da, como densidad

del gas, relativa al aire, $d_a = 2.08$. Del principio de Avogadro se deduce que

$$P.M. = 28.8 \times 2.08 = 60$$

Si no pesa $14 \neq 16 = 30$; para tener un peso de 60 habrá que tomar tantos átomos de N y tantos de O como 60: 30 = 2, es decir, que la fórmula verdadera del óxido es



Otro ejemplo:Cuál es la fórmula real de un compuesto que tiene la siguiente composición centesimal:

$$C = 42.11\% \quad ; \quad O = 51.46\% \quad ; \quad H = 6.43\%$$

$$\text{Los pesos atómicos son: } C = 12 \quad ; \quad O = 16 \quad ; \quad H = 1.$$

$$\text{Proporción de C en la molécula: } (42.11 : 100) \times 340 = 143.174$$

$$\text{" " O " " " : } (51.46 : 100) \times 340 = 174.964$$

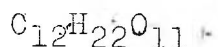
$$\text{" " H " " " : } (6.43 : 100) \times 340 = 21.862$$

$$\text{Nº de átomos de C: } 143.174 : 12 = 11.9$$

$$\text{" " " " O: } 174.962 : 16 = 10.9$$

$$\text{" " " " H: } 21.862 : 1 = 21.86$$

Permitiéndonos redondear cifras, tenemos que la fórmula exacta es:



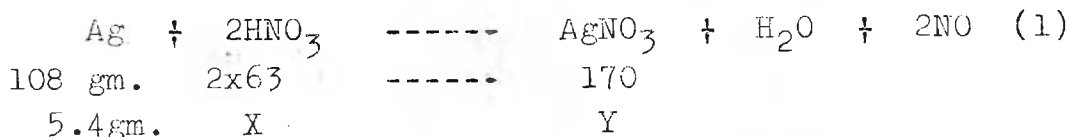
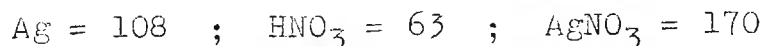
4) Multitud de problemas de orden práctico pueden resolverse con los pesos relativos, si los tomamos para expresar cantidades concretas de sustancias, por ejemplo, gramos, libras, etc. Pueden también, usarse sus múltiplos, sub-múltiplos o fracciones de cualquier clase. Es claro que usando una misma unidad de medida no se alteran los valores relativos. De aquí las dos siguientes definiciones:

ATOMO-GRAMO (A-Gm): es la cantidad de una sustancia simple, en gramos, expresada por su P.A. Un A-Gm. de oxígeno es 16 gms., dos A-Gm de magnesio son $2 \times 24.32 = 48.64$ gramos.

MOLECULA-GRAMO (M-Gm) de una sustancia cualquiera es la cantidad en gramos, de esa sustancia, expresada por su P.M. La M-Gm. del oxígeno es 32 gramos; la de nitrógeno, 28 gramos; la de agua, 18 gms.; la de carbonato de calcio ($CaCO_3$), es 100 gm. La M-Gm. recibe el nombre de MOLE.

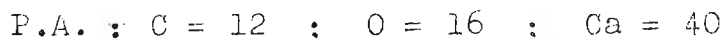
Con estas convenciones y conociendo las ecuaciones que representan las reacciones químicas, se puede resolver cantidad de problemas, como los ejemplos que siguen.

A.- Problema: ¿Qué cantidad de ácido nítrico puro se necesita para disolver completamente 5.4 gms. de plata pura y qué cantidad de nitrato de plata se obtendrá de la reacción ?



$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 \text{ necesario} & : X = (5.4 : 108) \times 63 = 3.15 \text{ gramos} \\ \text{AgNO}_3 \text{ obtenido} & : Y = (5.4 : 108) \times 170 = 8.5 \end{aligned}$$

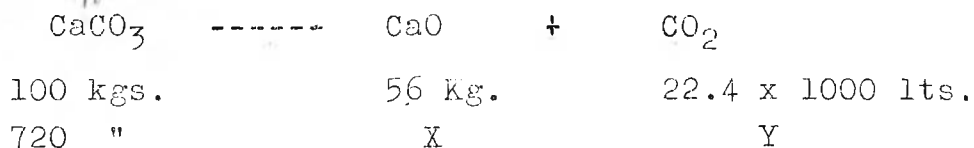
B.- ¿Qué cantidad de cal viva pura, CaO, se obtendrá de 775 Kg. de roca calcárea que contiene 80% de carbonato de calcio, en una calcinación completa. Además, qué volumen de CO₂, en litros, se obtendrá, si de acuerdo con el principio de Avogadro la mole de todo gas en condiciones normales ocupa un volumen de 22.4 litros ?



La cantidad de carbonato de calcio puro en la roca es:

$$(80 : 100) \times 775 = 720 \text{ Kgs.}$$

Ecuación:



$$\text{Cal viva obtenida (CaO)} : (720 : 100) \times 56 = 40.32 \text{ kgs.}$$

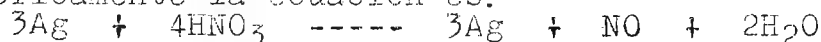
$$\text{Volumen de CO}_2 : (720 : 100) \times 22.4 \times 1000 = 161\,280 \text{ litros.}$$

5) Los equivalentes-gramos: Determinaciones y usos.-

EQUIVALENTE-GRAMO de un elemento es su peso de combinación expresado en gramos, pero refiriéndose al átomo-gramo de hidrógeno para hacerlo más genérico. Se puede definirlo así: El peso en gramos, de un elemento que se combina con, o sustituye a 1.008 gramos de hidrógeno o cantidad equivalente de otro elemento (por ejemplo, 35.5 gms. de cloro).

EQUIVALENTE-GRAMO DE UNA SUSTANCIA cualquiera, es el peso en gramos de esa sustancia que se combina con, sustituye a, o libera un átomo -gramo de hidrógeno (1.008 gms.) o un equivalente -gramo de cualquier elemento. En esta definición se incluyen sustancias compuestas y simples. Así, el equivalente-gramo del H₂O es 18.2-

(1) Teóricamente la ecuación es:



9, porque 9 gramos es la cantidad de agua que libera 1.008 gms. de H (nótese que la molécula-gramo del H₂O tiene dos átomos-gramos de hidrógeno). Al equivalente-gramo se le llama valencia-gramo.

Determinación de los equivalentes-gramos de las sustancias:

A) Elementos: En general, basta observar cualquiera de sus combinaciones con el H y dividir el A-Gm. por el número de átomos-gramos de H liberados cuando aquel se disuelve en un ácido. Puede correctamente, también, dividirse por el número de equivalentes-gramos de oxígeno combinados a un átomo del elemento (equiv-gramo de O = 8 gms.). En fin, es también lícito dividir el A-Gm. del elemento por el número de sus valencias.

Ejemplos:

| <u>Elemento</u> | <u>A-Gm.</u> | <u>Compuesto</u> | <u>Observación</u> | <u>Equiv.-gramo</u> |
|-------------------|--------------|--|--------------------|---------------------|
| S | 32 | H ₂ S | 2 hidrógenos | 32:2= 16 gms. |
| Cl | 35.5 | HCl | 1 hidrógeno | 35.5:1=35.5 " |
| Ca | 40 | CaCl ₂ | 2 cloros | 40:2 = 20 " |
| Cu | 63.5 | CuO | 2 equiv. de O | 63.5:2=32.75 " |
| Mg | 24.32 | Mg + 2HCl--- MgCl ₂ + 2H | 2 valencias | 24.32:2=12.16" |
| Al ⁺⁺⁺ | 27 | | 3 valencias | 27:3 = 9 " |

Observación: Si un elemento suele tener varias valencias, podría surgir la duda sobre cuál de los números de valencias debería tomarse como base. Se ha convenido en tomar el menor.

Ejemplos:

| <u>Elemento</u> | <u>A-Gm.</u> | <u>Compuesto</u> | <u>Observación</u> | <u>Equiv.-gramo</u> |
|-----------------|--------------|---|---------------------------------|---------------------|
| N | 14 | N ₂ O, NO, NH ₃ | La menor valencia es <u>1</u> . | 14 : 1 = 14 gm. |
| Pb | 207 | PbO, Pb ₂ O ₃ , PbO ₂ | La menor valencia es <u>2</u> . | 207: 2 =103.5gm. |

B) Sustancias compuestas.- Los compuestos cuyos equivalentes-gramos se usan comunmente son los ácidos, los hidróxidos y las sales.

Puesto que en ellos hay siempre metales o hidrógeno combinados, basta dividir la M-Gm del compuesto por el número total de valencias aportadas por los hidrógenos o los elementos metálicos (cationes), presentes en la fórmula del compuesto (excepción hecha para sales y compuestos óxido-reductores).

Ejemplos:

| <u>Sustancia</u> | <u>M-Gm</u> | <u>Observación</u> | <u>Equivalente-gramo</u> |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------------------|--------------------------|
| HCl | 36.5 | 1 H combinado | 36.5 : 1 = 36.5 gms. |
| H ₂ SO ₄ | 98 | 2 H combinado | 98 : 2 = 49 " |
| Ca(OH) ₂ | 74 | Ca ⁺⁺ " | 74 : 2 = 37 " |
| Al(SO ₄) ₃ | 342 | 2Al ⁺⁺⁺ = 6 ⁺ | 342 : 6 = 57 " |

OBSERVACION.- En las sales llamadas ácidas (porque llevan uno o dos átomos de H ácido) y en las sales complejas, la operación depende de cuál sea el elemento o radical que interesa. Una vez fijado uno o el otro, la M-Gm. se divide por el total de valencias del elemento o función escogidos. Ejemplos: Si se trata de cloroplatinato de potasio, K₂PtCl₆, el equivalente-gramo en función del potasio se obtiene dividiendo por 2; si interesa el Cl habría que dividir por 6, etc. En el fosfato disódico, Na₂HPO₄, se divide por 2 si se calcula a base del sodio, por 1 si es el H el que interesa y por 3 si se toma el radical ácido como fundamento.

En el caso de los compuestos óxido-reductores, el divisor lo fija el número de valencias que uno de los elementos pierda o gane en la reacción. Puede también decirse que la M-Gm. se divide por el número de electrones transferidos en la reacción. Es lógico, puesto que la óxido-reducción se caracteriza por la transferencia de electrones de un elemento a otro y por cuanto que el equivalente, en general, se refiere al átomo de hidrógeno que, en las reacciones, intercambia siempre un electrón (recordar que también se llama valencia-gramo al equivalente de una sustancia cualquiera). Veamos la siguiente reacción típica de óxido-reducción:



Se observa que en el sulfato ferroso (izquierda), que es el reductor, el Fe es divalente, mientras que en el sulfato férrico (derecha) es tri-valente. El hierro ha ganado una valencia positiva (ha perdido un electrón). Luego el equivalente-gramo del sulfato ferroso, como reductor, se obtiene dividiendo la M-Gm. por 1 (como sal simple habría que haberla dividido por 2, según regla). Por otra parte, en el permanganato de potasio (izquierda), que es el oxidante, el Mn tiene valencia 7⁺, mientras que en sulfato de manganeso (derecha) el Mn tiene sólo valencia 2⁺; ha perdido 5 valencias + (ha ganado 5 electrones). Por consiguiente, para calcular el equivalente-gramo del KMnO₄ como oxidante, hay que dividir su M-Gm. por 5.

El siguiente cuadro presenta los cambios de valencias de algunas de las sustancias oxidantes y reductoras más comunes, y de, por consiguiente, el número por el cual hay que dividir la M-Gm. para obtener el equivalente-gramo respectivo. (El alumno se ejercitará en explicar el cambio de valencia).

OXIDANTES

| <u>Elemento activo</u> | <u>Estado inicial</u> | <u>Estado final</u> | <u>Cambio de valencia</u> |
|------------------------|---|---------------------|---------------------------|
| N | HNO ₃ | NO ₂ | 1 |
| N | HNO ₃ | NH ₃ | 8 |
| Mn | KMnO ₄ | MnSO ₄ | 5 |
| Cr | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 2 CrCl ₃ | 6 |
| Cl | KClO ₃ | KCl | 6 |
| O | H ₂ O ₂ | 2 H ₂ O | 2 |

REDUCTORES

| | | | |
|----|--------------------------------|---|---|
| S | H ₂ S | S | 2 |
| S | H ₂ S | H ₂ SO ₄ | 8 |
| S | H ₂ SO ₃ | H ₂ SO ₄ | 2 |
| Fe | FeSO ₄ | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 1 |
| O | H ₂ O ₂ | O ₂ | 2 |

Las soluciones valoradas: Los equivalentes-gramos de las sustancias (por el mismo hecho de serlo), cuando reaccionan entre sí, lo hacen en forma perfectamente balanceada. Un equivalente-gramo de NaOH (40 gm.) reaccionan exactamente con uno de H₂SO₄ (49 gms.) o uno de H₃PO₄ (32.6 gms.), sin que sobre o falte uno de los dos. Lo mismo puede decirse de los múltiplos o las fracciones idénticas de ellos. En cuanto a las M-Gms., ellas reaccionan totalmente en cantidades que son inversamente proporcionales al número de equiv.-gramos que cada mole contiene. Por ejemplo, 5 moles de KOH reaccionan cuantitativamente con una de H₃PO₄, porque en esta última sustancia hay tres equiv.-gms. y en la primera sólo hay uno. Esta propiedad permite preparar soluciones que reaccionan entre sí cuantitativamente, según volúmenes que se pueden prever, de acuerdo con los equivalentes o moles que hayamos disuelto en la unidad de capacidad, por ejemplo, el litro.

Definiciones:

Solución molar: es la solución que contiene una mole de sustancia por litro de solución. Si la solución contiene por litro dos, tres, x moles, se le llamará solución dos, tres o x moles, molar

Si contiene 0.1, 0.3, 0.01, etc., moles, la solución será deci., tres deci., centi-molar, etc.

Solución normal: se llama a la que contiene un equivalente-gramo de sustancia por litro. Puede prepararse soluciones quinto, decicenti-, mili-normales, etc., y también dos, cinco ó 10 normales, como en el caso de las molares.

No es extraño hablar de solución molar: es la solución que contiene una mole de sustancia en 1000 gms. de solvente.

La frase normalidad de una solución se refiere a la concentración de ella en términos de equivalente-gramo por litro, sus múltiplos o submúltiplos.

Soluciones de idéntica normalidad se corresponden en las reacciones, volumen por volumen. Soluciones de diferentes normalidades se corresponden por volúmenes que son inversamente proporcionales a las concentraciones (se dice también inversamente proporcionales a sus títulos o a sus normalidades).

Ejercicios.-

- 1) Cuál es la concentración, en gramos por litro, de una solución 5-molar de H_2SO_4 ? P.M. de $H_2SO_4 = 98$.

Concentración: $98 \times 5 = 490$ gms. por litro.

- 2) Cuál es la normalidad en sulfato de cobre con cinco moléculas de agua, de una solución que contiene 25 gms. de sal por litro? P.M. de $CuSO_4 = 250$.

Como aquí el metal cobre tiene 2 valencias, el equivalente-gramo de dicha sal es:

Equiv.-gramo = $250 : 2 = 125$ gms.

Normalidad = $25 : 125 = \underline{\underline{0.2 \text{ normal}}}$

- 3) Cuál es la concentración, en gramos por litro, de una solución de $KMnO_4$, si en la reacción pasa el Mn heptavalente a divalente? P.M. de $KMnO_4 = 158$.

Concentración: $158 : 5 = 31.6$ gramos por litro.

- 4) En el problema 2, cuál es la normalidad de la solución en términos de cobre puro, Cu ? Cu = 63.5.

El equiv.-gramo del Cu es : $63.5 : 2 = 31.75$ gms.

Una mole de sulfato (250 gms.) contienen 63.5 de Cu
25 gms. " " " X

Cantidad de cobre puro disuelto : $X = (25 : 250) \times 63.5 = 6.35$ gm.

Normalidad en Cu: $6.35 : 31.75 = \underline{\underline{0.2 \text{ normal}}}$

Este resultado era de esperarse: la normalidad de la solución del metal o del ácido de una sal no pueden ser diferentes de la normalidad respecto de la sal misma.

- 5) Cuál es la normalidad de una solución de NaCl que contiene 100 gm. por litro? P.M. de Na Cl = equiv.-gramo= 58.5 gms.

$$\text{Normalidad de la sol.} = 100 : 58.5 = 1.7 \text{ normal}$$

- 6) Cuántos litros de solución N/5 de un hidróxido se necesitan para neutralizar exactamente 3 litros de una solución molar de H_3PO_4 ?

Considérese que 1 litro de solución molar de H_3PO_4 equivale a una solución 3 N del mismo. Por consiguiente, para equiparar el número de equiv.-gramos de las dos soluciones, el volumen de la más débil tiene que ser inversamente proporcional al de la más fuerte. Si 3N es el título de la solución ácida, 1/5N el de la solución de hidróxido, 3 litros el volumen de la primera y X el de la segunda, debe existir la relación:

$$\frac{3 \text{ lts.}}{X \text{ lts.}} = \frac{1/5 \text{ N}}{3 \text{ N}} = \frac{1}{15}$$

de donde $X = 45$ litros.

Respuesta: Se necesitan 45 litros de la solución de hidróxido para neutralizar tres litros de la solución de ácido.

Molaridad común de algunas soluciones comerciales

| <u>Sustancia</u> | <u>Densidad</u> | <u>Molaridad</u> |
|---------------------|-----------------|------------------|
| Acido clorhídrico | 1.19 | 12 |
| " sulfúrico | 1.84 | 18 |
| " fosfórico | 1.70 | 15 |
| " nítrico | 1.42 | 15 |
| " acético | 1.55 | 25 |
| Hidróxido de amonio | 0.91 | 15 |

CAPITULO X

Clasificación de los elementos

Necesidad de una clasificación en toda ciencia.- Los precursores en la clasificación química.- Los realizadores.- Las propiedades periódicas.- La ley y la Tabla de Mendelejeff.- Ventajas y defectos.- Las tablas modernas y utilidades de ellas.

Una ciencia no lo es en realidad sino cuando se haya acumulado un gran número de datos e informaciones sobre los materiales que ella pretende estudiar y cuando esas relaciones permiten llevar a cabo una ordenación racional de dichos materiales. En la Química, tal ordenación apareció lógicamente, cuando se conoció un número suficiente de elementos y sus propiedades y, en particular, sus pesos atómicos.

Semejanzas impresionantes como las que existen entre el azufre, el selenio y el oxígeno, el calcio, bario y estroncio, el cloro, el bromo y el yodo, fueron de las primeras en ser notadas y relacionadas con ciertas particularidades de los P.A. En 1829 Döbereiner (J.W.), señaló algunos de estos grupos, que llamó tríadas o TRIADAS, así como la relación que se observaba entre los pesos atómicos y la gradación en las propiedades. He aquí algunas de sus tríadas:

| <u>Tríadas</u> | <u>P. A.</u> | <u>Diferencias entre P.A. sucesivos</u> |
|----------------|--------------|---|
| Cl | 35.5 | 44.4 |
| Br | 79.9 | 47 |
| I | 127.6 | |
| S | 32.1 | 46.9 |
| Se | 79 | 48.6 |
| Te | 127.6 | |
| Ca | 40.1 | 47.5 |
| Sr | 87.6 | 49.8 |
| Ba | 137.4 | |

De Chancourtois, en 1863, expuso la idea de que "las propiedades de los elementos son las propiedades de sus pesos" y que si estos se tomaban como base para ordenar aquellos existía una repetición de propiedades. En 1864, John R. Newlands expuso una corta demostración de este principio. Excluyendo el H, logró hacer series paralelas de siete elementos cada una, siguiendo el orden de

los P.A. y mostró que cada elemento de una serie presentaba propiedades muy semejantes al que le servía de par en la otra. Visto de otro modo: partiendo de un elemento dado y ascendiendo en el orden de los P.A., al cabo de ocho lugares se encontraba otro elemento en el que ciertas propiedades se repetían, se donde su enunciada ley de las octavas (por semejanza con las octavas musicales).

| | | | | | | |
|----|----|----|----|---|---|----|
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| K | .. | .. | . | | | |

Nótese, en efecto, que en las dos series anteriores, partiendo del Li, ocho lugares adelante se halla el sodio y ocho más después, el K, los tres de propiedades en extremo semejantes. Si se parte del B, una "octava" después se halla el Al, con semejanzas notables.

Infelizmente, después del K las semejanzas no coincidían con las octavas y abundaban los casos realmente dispares (Mn y N, por ejemplo). Esta contrariedad inicial, unida a la frialdad y hasta la ironía con que los colegas de Newlands recibieron sus comunicaciones, indujéronle a abandonar sus búsquedas, que no andaban mal orientadas.

La idea de los P.A. como eje directivo y la recurrencia de las propiedades, que fue obra de los precursores ya mencionados, debía encontrar dos mentalidades brillantes que construirían sobre esas bases la clasificación que hoy tenemos: se trata de Lothar Meyer, alemán, y Dimitrij Mendelejeff, ruso. Independientemente el uno del otro elaboran un postulado y de él derivan una clasificación, cuyas semejanzas impresionan, por cuanto los dos investigadores se ignoraban mutuamente. Mendelejeff publica su primera comunicación en 1869, Lothar Meyer en 1870. Aunque se ha probado que éste tenía sus sistema ya en el papel desde 1868, y atendiendo a que Mendelejeff publicó un nuevo trabajo, mucho más comprensivo, en 1871, la posteridad ha acordado a éste, el mérito de designar con su nombre este descubrimiento. No reduce esto el reconocimiento que se hace a la memoria de Lothar Meyer por esta y otras obras suyas.

Como sus precursores, Mendelejeff sienta como base, la sucesión de los P. A. y la recurrencia o periodicidad de las propiedades. De entre éstas, él anota: la valencia, el volumen atómico (átomo-grano/densidad), la temperatura de fusión y de ebullición, las formas cristalinas, la densidad, la actividad y conducta química. Modernamente se han adicionado propiedades como la del radio atómico, potencial de ionización, magnetismo, y otras.

Mendelejeff excluye de serie al H y los dos primeros períodos son, en número y en elementos, los mismos que los de Newland. Pero la tercera serie la hace consistir de los elementos conocidos entonces, que van del K al Er, es decir un período más largo que el anterior. Es en este período donde el sabio se revela.

Para hacer coincidir elementos semejantes, se salta algunos espacios y afirma que faltan elementos por descubrir para llenar esos vacíos. Es el caso del escandio, germanio, galio y otros, que fueron descubiertos viviendo todavía Mendelejeff. El Fe, Co y Ni, que no tienen parecido en las series precedentes, los coloca en un grupo marginal (el VIII) y con el resto del período hace un sub-período que coloca en las mismas cajillas que encierran a la primera parte, pero en ángulos diagonales opuestos. Por último, viola osadamente el principio de la sucesión de los P.A. para respetar la de las propiedades y coloca al Co antes del Ni y más adelante al Te antes del I. La disposición del tercer período modeló la de los que siguieron. Para esta época sólo se conocían unos 68 elementos. Faltaban grupos enteros, como el de los gases nobles y las "tierras" raras. Era natural que la Tabla de Mendelejeff fuera incompleta desde este punto de vista. Pero ello se compensaba con la fuerza del principio y los de la disposición para aprovecharlo éste. (1)

El sistema se basa en la llamada Ley periódica o de Mendelejeff y éste la enunció nítidamente: " Si se ordenan todos los elementos según sus pesos atómicos, se obtiene una repetición periódica de las propiedades". Se la denuncia también así: Las propiedades de los elementos son una función periódica de sus pesos atómicos.

Del arreglo de los elementos para mostrar la verdad de la ley resulta un cuadro sugestivo y útil, la Tabla Periódica de los Elementos. Los renglones (horizontales) señalan los períodos. Las columnas (verticales) muestran los grupos. Dentro de una columna aparecen dos series verticales, una sobre el margen izquierdo, la otra ligeramente a la derecha: son los sub-grupos o familias. Dos familias, por ejemplo, la del K y la de la Ag, tienen poco de común entre sí, pero se asemejan más entre ellas con el grupo siguiente. El grupo corresponde a una valencia dada. Las valencias positivas van de uno a 8, siguiendo los grupos. La electronegativa "aumenta" en sentido inverso. Es obvio que un sitio o cajilla del cuadro coincide con un conjunto de propiedades y que las de los cuadros adyacentes difieren poco. Así, los elementos que rodean al S, por ejemplo, difieren menos de él que los que están más lejos. Por eso Mendelejeff pudo pronosticar las propiedades de algunos de los elementos que habrían de llenar las cajillas que él dejaba vacía. Compárese su previsión con lo que se encontró después, respecto del germanio, (eka-silicio, para Mendelejeff).

Previsto por Mendelejeff

P.A., 72
Peso específico, 5.5
Dará un óxido XO_2
Color gris oscuro

Comprobado después

P.A., 72.6
Peso específico, 5.36
Dió el óxido GeO_2
Color blanco grisáceo

(1) Agréguese "recursos".

Los ácidos le atacarán ligeramente; los álcalis no

HCl ni soluciones de KOH lo atacan. Agua regia, álcali fundido sí.

La acción del sodio sobre el fluoruro doble de K y X, dará éste.

La acción del sodio sobre el GeK_2F_6 da el Ge.

El ácido será refractario y tendrá peso específico de 4.7.

El óxido GeO_2 es refractario y tiene un peso específico de 4.703.

El sistema de Mendelejeff trajo ventajas trascendentales entre las que conviene señalar:

a) Convenció a todos de que había, al fin, un orden posible y un principio racional para el estudio del inmenso material químico. La periodicidad llevada a sus mejores consecuencias abrieron un camino. Era, por decirlo así, el espaldarazo final dado a la Química para acreditarla como Ciencia.

b) Estimuló vivamente la investigación. La tabla imponía la obligación de rectificar algunos P.A., lo cual fue hecho y excitaba también la búsqueda de los elementos pronosticados. El descubrimiento de muchos de ellos se debió a este impulso saludable.

c) Desde el punto de vista práctico y educativo, la tabla reduce los esfuerzos mentales para captar una información estadística. Es mucho más cómodo estudiar el conjunto de los elementos por grupos, por asociación de propiedades, por las relaciones entre ellos, que recordar las características de cada uno, como si fuesen entes inconexos. El sitio en la tabla da de golpe un gran número de datos sobre el elemento.

Algunas objeciones se hicieron a la clasificación de Mendelejeff: Se deben a anomalías o dificultades que hubo que tolerar en gracia del sintetismo a que aspiraba el sistema.

Una era la de que el H no encontraba un sitio adecuado y quedaba fuera de serie. Su valencia positiva de 1 lo colocaba en el grupo del litio, pero no es un metal. A veces es electronegativo, como el cloro, sin imitar a éste en lo demás.

A este respecto debe señalarse que William Prout, médico inglés, había sugerido, y algunos defendieron su hipótesis, que el H debía considerarse como materia constituyente de los átomos de los demás elementos, y que según eso los pesos atómicos de éstos deberían ser dados por números enteros. Quizá Mendelejeff, por esto, encontró fuera de orden el aislamiento del H. Por lo demás, la Física moderna ha demostrado que el protón, núcleo de hidrógeno, es un constituyente de los núcleos de todos los átomos.

La periodicidad en función rigurosa de los P.A. no se cumple en Mendelejeff, pues como se ha visto, él traspone como el I y Te, el Co y el Ni, y siguiendo su ejemplo, se traspusieron más tarde el A y K. El criterio del Número atómico, mucho más fundamental que el P.A., da una razón contundente a esas trasposiciones.

La ubicación de un elemento no da cuenta de las varias valencias que poseen algunos, ni siquiera a veces, de la principal, como en el caso del Cu, cuya valencia más común es 2+ y sin embargo se le coloca en el grupo I. Las numerosas valencias del Cl o del Mn no se deducen de su ubicación en un solo sitio de la tabla. En general, los elementos se clasifican según su máxima valencia, en un solo lugar. La estructura del átomo hoy conocida justifica esta disposición y aclara por otros métodos lo de las valencias variables.

Si por una parte el grupo de los elementos inertes pudo encontrar una columna adecuada, la del grupo 0, el conjunto de los elementos raros, descubiertos también con posteridad a la tabla, presentó seria dificultad para el encasillamiento. El Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y semejantes, a juzgar por sus propiedades deben colocarse todos en el grupo III (entre La y Hf). Otros, como el Th, Pa, U y los transuránidos, están en el mismo grupo a continuación del Ac. Para satisfacer este requerimiento o habría que dar una forma incómoda a la tabla o, como se ha convenido más comúnmente, los dos grupos mencionados se colocan fuera, en un cuadro especial, con los nombres respectivos de serie lantánida y serie actínida.

En los tiempos que corren se han propuesto muchos modelos de la tabla que intentan salvar las incomodidades de la de Mendelejeff y dar también las informaciones que la ciencia ha acumulado. El modelo más interesante es el llamado sistema de períodos largos o forma alargada. En él, a diferencia del sistema corto, o clásico, hay 18 columnas en vez de 9. Los períodos son simples y los grupos también, lo que constituye otra diferencia. Pero, como en el sistema "corto", los lantánidos y actínidos forman cuadro separado.

En verdad, que una tabla pudiera incluir todos los elementos en forma simple y sin cuadros extras, debería tener 32 columnas, ya que es éste el número de elementos con que cuenta el mayor de los períodos. Naturalmente, habría muchos espacios en blanco y no presenta ventaja alguna. Por lo demás, una tabla corta, manejable, rica de información adicional, como es el modelo de Hubbard, satisface razonablemente las exigencias de un curso introductorio como el presente. Es la tabla de Mendelejeff puesta al día.

Observando la tabla periódica podemos reparar en algunos rasgos salientes y útiles, además de los ya expuestos.

En los grupos (verticales) compuestos de dos sub-grupos, se ha convenido en llamar familia A a la de la izquierda y B a la de la derecha. Los elementos A forman la primera parte del período; los B, la última parte. Entre las dos debe considerarse como la parte central los elementos del grupo VIII, llamados metales o tríadas de transición (por sus propiedades intermediarias). Este grupo VIII con los I-B y subsiguientes forman los grupos de metales pesados.

Las familias A de los grupos I y II son metales ligeros (al-

gunos, como el Li, Na y K, flotan en el agua). La familia I-A es conocida como de los metales alcalinos (cal, ceniza). Los del sub-grupo II-A se les llama alcalinotérreos. En el grupo, se halla la familia de los halógenos (formadores de sal). VII-B

Las familias de extrema izquierda son fuertemente electro-positivas; las B de extrema derecha son electronegativas. El grupo O se acostumbra ponerlo en la margen izquierda a veces, en la derecha otras y con frecuencia se le pone en las dos. Representan elementos desprovistos de energía química, se les llama inertes. Los elementos del centro son anfotéricos: son electropositivos a veces, y electronegativos otras (C, Sn, P).

A medida que en una columna se desciende, el carácter metálico se acentúa. Compárese, por ejemplo, el Cl con el Br y el I: o bien el N con el P y Sb.

Entre los metales, el carácter electropositivo aumenta al descender en la columna (salvo excepciones explicables). Así Cs es más activo que el K y éste más que el Na. Entre los elementos electronegativos, dicha actividad decrece al descender en la columna. El Cl, por ejemplo, es más activo que el I.

Explicaciones adicionales para comprender y utilizar mejor la clasificación periódica, serán dadas al estudiar las configuraciones internas de los átomos.

CAPITULO XI

El estado gaseoso de la materia

Consideraciones generales y caracteres particulares del estado gaseoso.- Condiciones y medidas aplicables a los gases.- Leyes relativas al estado gaseoso: Boyle, Charles. Ecuación general.- Dalton, Graham, Avogadro.- Limitaciones de las leyes de los gases. Teoría cinética-molecular de los gases.-

Existe un buen número de elementos, de combinaciones y de mezclas naturales o artificiales de sustancias cuyo estado físico corriente o intencionado es el estado gaseoso. Por esta razón, quien estudia la materia en general tiene que conocer las particularidades que se refieren al estado gaseoso.

El estado físico de los cuerpos se haya condicionado por el distanciamiento o estado de agragación de las moléculas, lo cual se debe a causas más íntimas de las que no trataremos por ahora.

Si las moléculas se encuentran muy próximas las unas de las otras, de modo que las fuerzas atractivas (cohesión) de ellas establecen una red y las obligan a un equilibrio, cesa todo desplazamiento, ocupan puntos simétricos unos respecto de otros y la energía en ellas se manifiesta por impulsos vibratorios. El estado físico correspondiente de la materia es entonces, el estado sólido, mientras existen las causas determinantes del equilibrio. Cuando la energía molecular es suficientemente grande para vencer con exceso la cohesión y obligar a las moléculas a independizarse las unas de las otras, éstas adquieren velocidades de desplazamiento que las obligan a viajar libremente mientras no haya obstáculos que las detengan. El estado de desagregación que existe entonces constituye la forma gaseosa de la materia. Cuando la energía de que dispone la molécula es suficiente para romper la cohesión pero no para motivar la independencia o alejamiento completa de ellas y lo motiva sólo parcialmente, existe el estado líquido. En este caso las moléculas se desplazan las unas respecto de las otras en todas direcciones pero la gravedad que se ejerce en ellas, las retiene contra el fondo del recipiente. Algunas pocas logran evadirse, constituir atmósfera gaseosa pero muchas de éstas vuelven a la forma de que provienen; esto constituye el estado líquido de la materia. Se desprende de lo último, que el estado líquido es un estado intermedio entre el sólido y el gaseoso.

Algunas propiedades generales que caracterizan al estado gaseoso son:

- 1) Los gases tienen una densidad muy pequeña comparada con la de los otros estados. No debe pensarse por esto, que el peso de la molécula gaseosa tiene que ser necesariamente menor que el de las moléculas del estado líquido o sólido. El peso de una molécula de una sustancia dada es constante, hállese ésta en estado sólido, líquido o gaseoso. Por lo demás, una molécula de CO_2 en estado de gas pesa más que la de agua en forma líquida y que la de fluoruro de litio LiF sólido. La menor densidad de los gases se debe al menor número de moléculas en un espacio dado.
- 2) Los gases son fácilmente compresibles, por la misma razón apuntada de las distancias intermoleculares. La fuerza de un niño puede reducir a la mitad el volumen de una masa dada de un gas contenida en cilindro, empujando un pistón bien adaptado a él. Es lógico que a medida que se reduce el volumen el gas ofrezca una mayor resistencia, porque los espacios entre las moléculas disminuye y se acerca a los espacios propios de los estados líquidos o sólidos.
- 3) Los gases se mezclan entre sí y tienden a formar cuerpos de apariencia y composición homogénea. Ello se debe a los desplazamientos de las moléculas y velocidades de éste, resultantes de la energía almacenada en cada partícula. Por la misma razón, los gases se expanden indefinidamente si el volumen del recipiente se incrementa.
- 4) Los gases ejercen una presión o fuerza contra las paredes del recipiente que los contiene, homogénea y en todas direcciones. Se explica ella por los golpes de las moléculas contra dichas paredes

y porque los movimientos se producen al azar en todas direcciones, de donde resulta un promedio de los esfuerzos que es la causa de la presión.

5) Cuando a un gas se le suministra energía en forma de calor, el volumen aumenta si no se opone resistencia alguna o la presión aumenta si se mantiene el volumen constante. Ello es resultado del provisionamiento de energía por parte de la molécula.

Las condiciones que hay que tener en cuenta cuando se trata de gases, así como las medidas que se usan para determinarlas, son las siguientes:

El volumen: es el espacio total del recipiente que contiene el gas. La unidad normal (standard) de volumen para los gases es el litro. Suelen usarse el metro cúbico (igual 1000 lts.) y el centímetro cúbico.

La masa: que a menudo se identifica con el peso. Es la resultante o suma de las masas de las moléculas que ocupan un volumen dado de la sustancia gaseosa. La unidad es el gramo. La masa de un volumen dado depende lógicamente del número de moléculas (puesto que la masa de ellas es constante), es decir, de la concentración. Si la temperatura se mantiene constante, la masa varía con la presión, que hace variar directamente la concentración molecular.

La densidad: es la cantidad de masa por unidad de volumen. Como en el caso de la masa, varía, ella varía con la presión. Como la unidad de volumen es el litro y la de masa es el gramo, la densidad se expresa en gramos por litro. Específicamente, se llama DENSIDAD NORMAL al peso de un litro de gas medido a la temperatura de 0° y a 760 mm. de presión. Se dice también que está la densidad absoluta en condiciones normales (abreviado: c/n).

Densidad relativa: es la razón del peso de un volumen de un gas y el peso de un volumen igual de otro que se toma como patrón, en las mismas condiciones de presión y de temperatura. Por conveniencia, se toma como volumen el de un litro y como condiciones las normales, de resulta que la densidad relativa de un gas respecto de otro es igual a la razón de sus densidades normales.

Los patrones usuales para las densidades son: el aire, con peso 1.293 gms. por litro y el hidrógeno de peso 0.08987 gms. por litro. El aire se usa en los problemas comunes, el H en experiencias científicas o comparativas.

Presión de un gas es la presión que sus moléculas ejercen sobre las paredes del recipiente que lo contiene. Ya hemos indicado que se debe a los choques de las moléculas. La presión de un gas es uniforme en todos los puntos del espacio que encierra el recipiente.

La unidad de medida de la presión es la atmósfera, llamada así porque equivale a la presión media del aire, en tiempo de

repose, al nivel del mar y a la temperatura de 0° C. Esta presión equilibra y por lo tanto es igual a la presión de una columna de mercurio de 760 mm. de alto sobre un centímetro cuadrado de superficie.

En la práctica, para presiones poco mayores de la "atmósfera" o menores que ésta, se usa, como medida, la altura de la columna barométrica en milímetros (se entiende, de mercurio).

Las propiedades de los gases son regidas por los factores presión y temperatura y en forma que la conducta de ellos ha sido formulada matemáticamente, constituyendo cada fórmula la expresión de una ley.

- 1) LEY DE BOYLE O DE MARIOTTE: Se refiere a la compresibilidad, y se enuncia así: "A temperatura constante, el volumen de una masa de gas, es inversamente proporcional a la presión".

Si V' y P' son el volumen y la presión de una masa dada de gas y hacemos variar su presión a P, sin alterar la temperatura, las siguientes relaciones pueden escribirse:

$$\frac{V'}{V} = \frac{P}{P'} \quad \text{ó} \quad \frac{P}{V'} = \frac{P'}{V} \quad \text{ó} \quad P'V' = P''V'' = \dots PV = \text{Const.}$$

Estas funciones pueden representarse gráficamente en la figura 7 y 8.

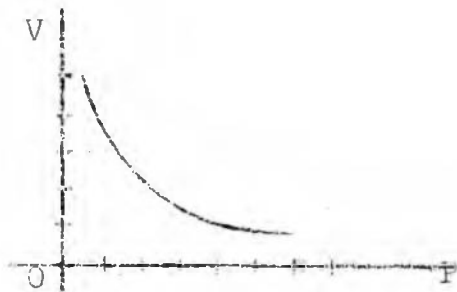


Fig.- 7

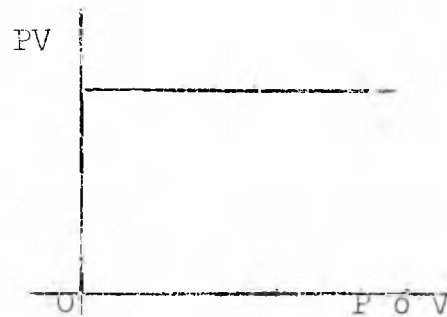


Figura 8

Problema típico: La masa de un gas es introducida en un cilindro con pistón hermético y se observa que cuando el volumen es de 80cc. la presión mide 760 mm. Sin que cambie la temperatura ni la masa del gas, retiramos el pistón hasta que la presión baje a 400 mm. Cuál será el nuevo volumen?

Según Boyle, el producto PV no varía. Luego,

$$80 \times 760 = 400 \times V$$

El nuevo volumen es : $V = 80 \times 760 : 400 = \underline{\underline{152 \text{ cc.}}}$

Esta ley fue comprobada y enunciada independientemente en Inglaterra por Roberto Boyle y en Francia por el abad Mariotte, por lo que se la llama a veces ley Boyle-Mariotte.

2) LEY DE CHARLES O DE GAY-LUSSAC: Trata de la dilatación o expansión de los gases cuando se eleva en ellos la temperatura.

Charles, físico francés, comprobó en 1787 que todos los gases, cuando se mantiene la presión constante, se dilatan, por cada grado centígrado que la temperatura se eleve, $1/273$ del volumen que la masa de gas ocupa a 0° . Esta dilatación es regular y si el gas se enfría la contracción de volumen es de igual magnitud. Gay-Lussac enunció este hecho en forma de ley, en 1802, después de obviar la dificultad que presentaba la escala centígrada de temperatura, con sus expresiones "negativas". Por eso se llama también, ley de Gay-Lussac. La forma distinta de expresar la temperatura se basa en la energía que ella provoca en las moléculas, que parte de un punto que puede suponerse 0 y crece indefinidamente. De allí la noción de Temperatura absoluta. Una escala basada en este principio fue propuesta en 1848 por Lord Kelvin, la cual ha sido aceptada y se designa hoy con su nombre.

La noción de Temperatura Absoluta, su escala y la relación con la escala centígrada, se entenderá con el siguiente razonamiento: Si disponemos de una masa de gas a la temperatura de 0°C . y la calentamos o enfriamos en 1°C ., su volumen aumenta o disminuye en $1/273$ y el nuevo volumen, que llamaremos V_1 , será:

$$V_1 = V_0 \pm \frac{V_0}{273}$$

El aumento o disminución de volumen será 2, 3, 4 ...t 273avos de V_0 si el aumento o disminución de temperatura es 2, 3, 4...t $^{\circ}\text{C}$. Para t grados de variación el volumen V_t final será:

$$V_t = V_0 \pm \frac{V_0 \times t}{273}$$

La ecuación puede simplificarse así:

$$V_t = V_0 \left(1 \pm \frac{t}{273} \right) = \frac{V_0}{273} (273 \pm t)$$

La expresión entre paréntesis, como se ve, tiene un valor 0 cuando la temperatura sea a -273°C . y aumenta indefinidamente cuando la temperatura se eleva. Es, pues, una función lineal, continua, que representa la temperatura del cuerpo, siempre con valores positivos. La temperatura así convenida es lo que se llama Temperatura Absoluta y se la representa por la letra A o más comunmente por T.* Por tanto, la transformación de grados centígrados en absolutos o viceversa, se hace mediante la fórmula:

$$T = 273 - t$$

Ejemplos:

* También por la letra K (de Kelvin).-- El 0 absoluto o Kelvin corresponde exactamente -273.16°C .

| <u>Escala centígrada, t</u> | <u>Escala absoluta, T</u> |
|-----------------------------|---------------------------|
| - 273 | 0 |
| - 100 | 173 |
| 0 | 273 |
| 100 | 373 |

Matemáticamente, para una temperatura de -273° C. (0° abs.), el volumen se hace 0 y estaríamos tentados a deducir que la materia desaparece. No es así. La ley de conservación de la materia no puede sufrir esta excepción. Ciertamente el volumen en estado gaseoso se hace prácticamente nulo, pues a temperaturas cercanas al 0 absoluto, todos los gases se vuelven líquidos o sólidos o entran en un estado molecular de reposo en que la energía calorífica es nula. Se considera por eso que el 0 absoluto es el límite inferior de temperaturas y en efecto, los métodos más perfectos para producir frío han logrado acercarse a él en fracciones de milésimo, pero no realizarlo en forma absoluta.

Podemos ahora entender a cabalidad la ley de Charles, como la enuncia Gay-Lussac: A presión constante, el volumen de una masa de gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Si designamos por V' el volumen a la temperatura absoluta T' y V es el volumen a una temperatura cualquiera T , se obtiene la relación matemática:

$$\frac{V}{V'} = \frac{T}{T'} \quad \text{ó} \quad \frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \quad \dots = \text{constante}$$

La representación gráfica es la de una recta que se interrumpe antes del 0 absoluto por la licuación o solidificación, tal como ya lo indicamos.

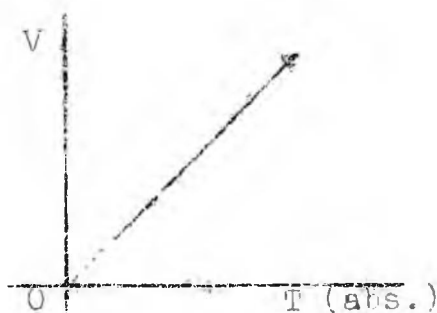


Figura 9.- Ley de Charles.

Aplicación a problemas: Si tenemos 10 litros de gas a la temperatura de 0° C. y 760 mm. de presión, cuál será el volumen si se eleva su temperatura a 100° C, manteniendo la presión constante?

Transformemos en Absolutas las dos temperaturas centígradas:

$$0^{\circ}\text{C.} = 273^{\circ} \text{ A.} \quad ; \quad 100^{\circ}\text{C} = 273 + 100 = 373^{\circ} \text{ A.}$$

Solución:

$$\frac{V}{373} = \frac{10}{273}$$

$$V = 10 \times \frac{373}{273} = 13.6 \text{ litros.}$$

Importante: Un corolario de la ley que estamos estudiando, comprobado por la experiencia, es el de que, si el volumen se mantiene constante cuando la temperatura se eleva, la presión aumenta en razón directa de la temperatura absoluta. Las fórmulas anteriores son, pues, aplicables a los cálculos de presión cuando el volumen se mantiene constante.

Ecuación general del estado gaseoso: El volumen de una masa gaseosa puede simultáneamente, ser sometido a la variación de los factores determinantes, presión y temperatura. En este caso las dos leyes estudiadas se cumplen conjuntamente y el enunciado siguiente es válido: Los volúmenes de una masa de gas son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas e inversamente proporcionales a las presiones. Las dos fórmulas respectivas pueden combinarse para dar una, que se llama fórmula o ecuación general de los gases.

Sean V' , P' y T' las condiciones iniciales de una masa de gas y V el volumen que resulta al someterlo a una presión P y a una temperatura T .

Según Boyle, si T' se conserva, al pasar la presión de P' a P , obtendríamos un volumen que llamaremos V_i (volumen intermedio, que no es V , desde luego).

De la ecuación de Boyle $PV_i = P'V'$
se deduce: $V_i = \frac{P'V'}{P}$

Según Charles, si el volumen V_i , a la presión P (ahora constante) pasa de T' a T , se obtiene el volumen V .

De la ecuación de Charles $\frac{V}{T} = \frac{V_i}{T'}$
se deduce: $V = V_i \times \frac{T}{T'}$; pero $V_i = \frac{P'V'}{P}$

Por consiguiente: $V = V' \times \frac{P'}{P} \times \frac{T}{T'}$

Obsérvese que V' , P' , T' , son las cantidades iniciales que tienen valores numéricos, fijos. Podemos suponer, para simplificar, que se trata del volumen de una mole. Según eso, la expresión

$$\frac{V'P'}{T'}$$

tiene un valor constante, para una masa dada de gas. Se acostumbra designarla por la letra R. La fórmula combinada que da V, se resuelve, pues, en:

$$V = \frac{R}{P} \times T$$

de donde: $\frac{PV}{T} = R = \text{Constante}$

Se deduce de esta fórmula que si una masa de gas es sometida sucesivamente a las presiones P', P'', ...P, y respectivamente a las temperaturas T', T'', ...T, se tiene:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} = \frac{P''V''}{T''} \dots = R = \text{constante}$$

El valor de R depende de las unidades de medidas.

Aplicación: Tenemos 100 cc. de un gas a la temperatura de 27°C. y 725 mm. de presión. Cuál será el volumen en condiciones normales ?

27° C. = 273 + 27 = 300° A. ; P. normal = 760 mm; T. normal=273A.

Según la fórmula última, $\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$, tenemos que:

$$\frac{V \times 760}{273} = \frac{100 \times 725}{300}$$

$$V = 100 \times \frac{725 \times 273}{760 \times 300} = 86.8 \text{ c.c.}$$

Observación: es obvio que la incógnita pudiera ser P o T.

Fórmula general del estado gaseoso: La fórmula $V = \frac{R}{P} \times T$, puede ponerse en la forma

$$\underline{\underline{PV = RT}}$$

Esta ecuación lleva el nombre de fórmula o ecuación del estado gaseoso.

LEY DE DALTON SOBRE LAS MEZCLAS DE LOS GASES: Se refiere esta ley al modo cómo se distribuyen los gases en una mezcla. La dedujo Dalton del estudio de los gases que componen el aire, en particular N, O y el vapor de agua. Como estos gases tienen densidades distintas, existía la duda de si los gases más pesados se concentraban en el fondo de los recipientes y los más livianos en la parte superior. Dalton comprobó que no era así; que por el contrario, todos los componentes de una mezcla de gases se distribuyen homogéneamente en el espacio de los recipientes. En el aire o en un volumen de gases con gran dimensión vertical, la mezcla

se enrarece hacia la parte superior, pero sin que varíe la proporción de los componentes. Según Dalton, la conducta de los componentes de una mezcla no es afectada por el hecho de formar una mezcla. La ley se basa particularmente en el factor presión y se expresa así:

La presión ejercida por una mezcla de gases que no reaccionan entre sí, es la suma de las presiones que ejercería cada uno de los gases, si se encontrara ocupando separadamente el volumen del recipiente.

De esta ley, que recibe también el nombre de ley de las presiones parciales, se deducen hechos simples, como éstos:

- 1) Las presiones parciales son proporcionales a las concentraciones moleculares, es decir, al número de moléculas o moles, en el recipiente.
- 2) Las presiones son proporcionales a los volúmenes que los componentes ocuparían si se les reduce a la presión de la mezcla.
- 3) La recíproca de estos dos postulados es también cierta.

Aplicaciones: La ley de Dalton permite resolver los siguientes tipos de problemas:

- 1) Si tenemos un volumen de aire a la presión de 763 mm., el cual ha sido recogido a la temperatura de 30° C. y en condiciones de máxima humedad, cuál es la presión verdadera del aire, considerado seco, a la misma temperatura ?

Para resolver este problema consideramos que el agua se evapora a todas las temperaturas y que a cada una de ellas se produce una presión máxima de vapor que se llama también, tensión acuosa. Existen tablas que dan, para cada temperatura, el valor de la tensión correspondiente. A la temperatura de 30° C. esa tensión o presión de vapor es 31.5 mm. de mercurio. De modo, pues, que la presión del aire seco en el problema que se estudia, es la diferencia de la presión total y la máxima del vapor de agua:

$$P = 763 - 31.5 = 731.5 \text{ mm.}$$

La tensión acuosa se designa comúnmente por la letra F. Debe tenerse muy en cuenta este factor en la solución de los problemas en que se aplican las leyes de Boyle y Charles, cuando se trata de gases recogidos por desplazamiento del agua o de un líquido cualquiera. En tales casos, el gas se halla saturado por el vapor del líquido usado.

- 2) Si las presiones parciales del N y del O son entre sí, aproximadamente, como 1 y 4, cuántos gramos de cada elemento hay en 10 litros de aire seco en condiciones normales ? La densidad del O es de 1.43 y la del N es 1.25(gms./lt.).

Este problema requiere:

- A) Calcular el volumen de cada gas en c/n.
- B) Calcular los pesos de cada gas según sus densidades.

Puesto que los volúmenes a la presión de la mezcla (760 mm) son como las presiones, tenemos:

| | | |
|-----------------------|---------------------------|-----------|
| Volumen de la mezcla: | $1 + 4 = 5$ | (partes). |
| Volumen de O | $: 1/5 \times 10 = 2$ | litros. |
| Volumen de N | $: 4/5 \times 10 = 8$ | litros. |
| Peso del O | $: 1.43 \times 2 = 2.86$ | gramos. |
| Peso del N | $: 1.25 \times 8 = 10.00$ | gramos. |

3) 64 gramos de metano, CH_4 , se hallan ocupando un volumen bajo la presión de 2 libras por pulgada cuadrada. Sin retirarlo, introducimos en el mismo recipiente 256 gramos de oxígeno puro. Cuál será la presión de la mezcla? $CH_4 = 16$; $O_2 = 32$.

Puesto que las presiones son proporcionales al número de moles de cada gas en el recipiente (concentraciones moleculares), debemos saber primero cuántas moles de cada componente hay en él.

| | | |
|----------------------------|----------------|-------|
| Moles de CH_4 presentes: | $64 : 16 = 4$ | moles |
| " " O_2 " : | $256 : 32 = 8$ | moles |

Si 4 moles de CH_4 producen una presión de 2 libras.
 8 " " O_2 " " " " " X "

Presión del oxígeno : $X = 8 : 4 \times 2 = 4$ lb.

Y la presión total de la mezcla es: $4 + 2 = \underline{\underline{6}}$ lb.

LEY DE GRAHAM, SOBRE LA DIFUSION: Por difusión se entiende el desplazamiento o traslación de las moléculas de un gas, de un punto a otro en el espacio. Se debe al continuo movimiento de las moléculas, el cual hace que un frasco con H, por ejemplo, abierto al aire, pierda el poco tiempo parte del hidrógeno y contenga en su lugar, una porción de aire. Graham observó que durante una experiencia sencilla como ésta, la presión en el frasco disminuía, lo cual le hizo pensar que el hidrógeno se escapaba con velocidad mayor que la del aire al entrar. Estudiando la relación matemática de las dos velocidades, comprobó la siguiente ley que lleva su nombre:

La velocidad de difusión de dos gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus densidades. En vez de las densidades podemos usar, en la misma forma, los pesos moleculares, puesto que sabemos que los P.M. son proporcionales a las densidades.

Sean dos gases A y B, cuyos P.M. son M_A y M_B , sus densidades D_A y D_B y sus velocidades de difusión, V_A y V_B . Según la ley de

Graham:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{\sqrt{D_B}}{\sqrt{D_A}} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}}$$

Aplicación: Calcular cómo son entre sí las velocidades de difusión del HCl gaseoso y del NH₃. HCl = 36.5 : NH₃ = 17.

La raíz de 36.5 es aproximadamente 6 y la de 17, aproximadamente igual a 4. Siendo las velocidades inversamente proporcionales a estas raíces, tenemos que

$$\frac{\text{Velocidad de HCl}}{\text{Velocidad de NH}_3} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

La ley de Graham proporciona un método más para la determinación de los P.M. Conociendo el P.M. de uno de los gases y la razón inversa de ellos, es obvio que podemos deducir el P.M. del otro.

Hipótesis o principio de Avogadro: Varias veces hemos aludido a la hipótesis de Avogadro y nos referimos ahora a ella con mayor detenimiento. Según Avogadro (1811): Iguales volúmenes de todos los gases o vapores, bajo idénticas condiciones de presión y de temperatura, contienen idéntico número de moléculas.

Esta hipótesis tuvo inmediata importancia práctica, además de la científica, pues ella procuró un método eficaz para la determinación de P.M. (ver página 31).

Avogadro basó su hipótesis en la aceptación de las leyes que se han expuesto anteriormente sobre los gases, pero particularmente en la de Gay-Lussac: Las sustancias gaseosas se combinan según volúmenes que guardan entre sí relación de números enteros pequeños. Ya hemos visto que de esta hipótesis se concluye que los P.M. son entre sí como las densidades de las sustancias gaseosas.

Otras dos consecuencias de este principio son:

1) El número N de moléculas contenidas en una mole M, de una sustancia (número excesivamente grande), es constante. Si s es el peso real de una molécula (masa infinitamente pequeña), y M la cantidad en gramos expresada por s, tenemos que:

$$N = \frac{M}{s}$$

Siendo M y s constantes, N lo es también. Así pues, el número de moléculas reales en una mole es siempre igual, cualquiera que sea la sustancia. Por eso se llama a ese número, la constante de Avogadro. El valor, lo repetimos, es $N = 6.06 \times 10^{23}$.

2) Una segunda consecuencia del principio de Avogadro es que el volumen de una molécula-gramo de cualquiera sustancia gaseosa en las

mismas condiciones de P y T, es siempre el mismo. La razón es que si una mole de cualquier sustancia tiene siempre el mismo número de moléculas (N, Cte. o N^o de Avogadro), el volumen de esa mole será también constante (en idénticas condiciones). A la presión de 760 mm y a la temperatura de 0° C (273 A.), el volumen de toda mole gaseosa es de 22.414 litros y se llama volumen molar de los gases, abreviadamente V_m. La determinación fue indicada ya (ver página 31). Ella deriva de la conclusión de Avogadro: los P.M. son proporcionales a las densidades.

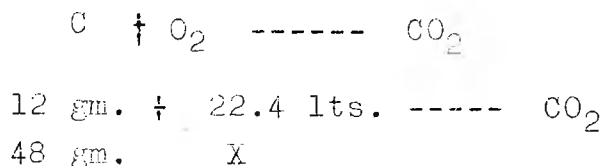
$$\frac{M'}{d'} = \frac{M''}{d''} = \dots \frac{M}{d} = 22.414 \text{ litros.}$$

Puede verificarse tomando como ejemplo las M-Gm. y densidades de las siguientes sustancias:

| <u>Sustancias</u> | <u>Moléculas-Gramo</u> | <u>Densidad</u> |
|-------------------------------|------------------------|-----------------|
| O ₂ | 32 | 1.43 |
| N ₂ | 28 | 1.25 |
| CO ₂ | 44 | 1.96 |
| N ₂ O ₂ | 60 | 2.66 |

La constante 22.4 (o V_m) nos permite ampliar el campo de los problemas de la estequiometría (ver Cap. VIII), resolviendo casos como éste:

Cuántos litros de oxígeno, medidos en c/n., se necesitan para quemar totalmente 48 gramos de carbón puro ?



Vol. de oxígeno requerido: X = 48:12 x 22.4 = 89.6 litros.

Limitaciones de las leyes de los gases: Las leyes que acabamos de ver incluyendo el principio de Avogadro, deben considerarse exactas sólo dentro de ciertas condiciones. En otras lo son con suficiente aproximación para resolver prácticamente los problemas y hay condiciones en que las leyes no tienen valor alguno. Son, como diríamos, leyes "condicionales". No por eso dejan de ser leyes y útiles.

La disparidad entre la fórmula y la experiencia afecta de modo especial a la ley de Boyle, pero la causa, como veremos, influye necesariamente en los demás casos. Dos litros de SO₂ sujetos a 760mm. y 0° C., cuando se les dobla la presión deberían ocupar 1000 centímetros cúbicos y, sin embargo, la experiencia prueba que ocupan 974 cc o sea, que hay una contracción extraña de 26 cc. Desviación análoga, en sentido inverso, ocurre si en vez de comprimirlo, el gas se expande. Las desviaciones son más grandes a medida que la temperatura del gas se acerca a la de la liquefacción y cuando la presión es de varias atmósferas. La consecuencia es, que la fórmula general

de los gases $PV = RT$, no es exacta para todos los gases y para todas las condiciones de un mismo gas. Ella lo es sólo para un estado particular, que llamamos estado ideal o estado de gas perfecto. De allí que la ecuación general se la llame también fórmula ideal de los gases.

Los factores responsables por la anomalía son: las colisiones de las moléculas y la cohesión. Las colisiones o choques de las moléculas crean una resistencia hacia la contracción, mientras que la cohesión o atracción molecular se incrementa a medida que las moléculas se acercan entre sí o disminuyen sus velocidades. Se deduce de ello, que al comprimirse un gas, las colisiones aumentan (el gas se comprime menos de lo que señala Boyle), mientras que la cohesión aumenta, pues las moléculas se acercan más. También una disminución de temperatura, al disminuir la velocidad de las moléculas, permite la mayor cohesión. Variaciones inversas de condiciones provocarán, necesariamente, desviaciones inversas. Como puede verse, los factores colisión y cohesión se oponen entre sí y podría ocurrir que en condiciones particulares se contrabalancearan de modo exacto, pero ello es sólo accidental.

Es obvio que si se desea evitar estos factores o disminuirlos a valores que permitan la aplicación práctica de las leyes, debemos procurar que las concentraciones moleculares sean suficientemente bajas, de una parte, y por otra, que las temperaturas sean razonablemente altas, a fin de que las velocidades moleculares superen, con mucho, a las fuerzas de atracción. Presiones relativamente bajas y temperaturas muy superiores a las de liquefacción del gas, llenan este requerimiento. Naturalmente, cada sustancia o mezcla gaseosa tendrá su propia exigencia.

Gases como el H, el N, el O, el CH₄ o el CO, en condiciones normales, puede decirse cumplen con el estado ideal. Gases como el NH₃, SO₂, el CO₂, que tienen temperaturas de liquefacción relativamente altas, presentan notables desvíos cuando se opera a la temperatura ambiente y presiones superiores a la atmosférica. Sin embargo, a presiones de 100mm. o menos y a temperaturas de 100 o más grados centígrados, la fórmula puede ser aplicada con bastante aproximación, a estos últimos compuestos.

En suma, para ciertos gases la fórmula ideal se cumple aún en las condiciones ambientes y para presiones que no pasen de unas cuantas atmósferas. Otros gases hay que llevarlos a condiciones distintas de las ambientales. En todo caso, es posible encontrar condiciones "ideales" para cada uno de las sustancias gaseosas y, en general, las leyes y fórmulas estudiadas merecen la atención y los usos que se les viene dando.

Van der Waals ha introducido en la fórmula $PV=RT$, factores que contrarrestan los efectos de las colisiones y de la atracción molecular, haciéndola aplicable a muchos casos en que la ecuación ideal no es aplicable. He aquí su fórmula "corregida"

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT$$

Las constantes a y b tienen que ver respectivamente con la cohesión y las colisiones. Berthelot introdujo modificaciones relacionadas con la temperatura. Pero las explicaciones y aplicaciones de estas fórmulas son del dominio de la Física-Química, por lo cual no lo trataremos en este curso.

Teoría Cinética-molecular de los gases.- Al exponer las características generales del estado gaseoso (ver página), hemos aceptado implícitamente que la materia de un gas está dispersa, sus moléculas se hallan relativamente distantes, que se mueven con grandes velocidades, chocan entre sí contra las paredes, produciendo el efecto de la presión, aumentan de velocidad con la temperatura y son perfectamente elásticas. Estas ideas, sus confrontaciones con la experiencia y sus consecuencias, constituyen lo que se conoce por Teoría cinética molecular de los gases, esto es, teoría que considera todas las propiedades y conducta de los gases como consecuencias de estar éstos constituidos por partículas en continuo movimiento.

El movimiento de las moléculas se efectúa en línea recta. Pero ellas chocan unas con otras y de allí ocurren desvíos, también rectilíneos. Las velocidades de moléculas diferentes no son iguales (recordar Ley de Graham). Las velocidades de moléculas semejantes, ni aun en condiciones idénticas, son en todo momento uniformes, debido a las colisiones. Pero es posible y práctico establecer que el conjunto de las variadas velocidades da un promedio constante de velocidad, que puede ser asignado a cada una de las moléculas y servir para los cálculos. Las velocidades de las moléculas pueden ir de unos cuantos a varios centenares y aun miles de metros. A 0° C. una molécula de H viaja una milla (1694 m.) por segundo, la de vapor de agua, poco más de 500 m. y una de vapores de mercurio, 170 m. En su constante recorrido una molécula puede producir un número de colisiones que depende de la concentración y la temperatura del gas: desde algunas centenas de miles a baja presión, a cifras astronómicas para mayores presiones. Entre una colisión y otra, la molécula corre espacios que no van más allá de 1 cm., para las muy bajas presiones, pero puede bajar a sólo unos cuantos diámetros moleculares en condiciones corrientes.

La consecuencia más importante del movimiento de las moléculas es el de la energía cinética que engendran. Esta energía, de acuerdo con la experiencia de la mecánica clásica es:

$$e = 1/2 mu^2$$

En donde m es la masa real de la molécula y u la velocidad media. De aquí se deduce que la energía cinética del total de moléculas contenidas en un volumen dado, si n es el número de ellas, será:

$$E = ne = 1/2 nmu^2$$

La presión de los gases sobre las paredes del continente es la resultante de los choques de las moléculas que llevan esta energía cinética. Dicha presión tiene que ser proporcional al número total de moléculas que golpean en las paredes, a la velocidad y a la masa de ellas.

Si según Boyle la presión de un gas se dobla al reducir el volumen a la mitad, es porque el número de moléculas por unidad de volumen se ha doblado (igual velocidad pero mitad de los recorridos), por lo tanto se ha duplicado el número de choques.

Se ha definido como presión de un gas, a la fuerza que ese gas ejerce por unidad de área y hemos demostrado que el producto de esa presión por el volumen de una masa de gas, es, en general, constante:

$$PV = RT$$

Para una masa cualquiera, compuesta de 2, 3, 5 ó n moles, la constante será 2, 3, 5 ó n veces y la fórmula será:

$$PV = nRT$$

Pv puede ser deducida de la energía total, E, teniendo en cuenta que las dimensiones de un recipiente pueden resolverse en tres y que las moléculas, perfectamente elásticas, no pierden energía al chocar con las paredes. Un desarrollo matemático demuestra que ese producto es:

$$PV = 2/3n \times 1/2mu^2 \quad (1)$$

Es decir, que Pv es igual a los dos tercios de la energía cinética total de las moléculas. Pv, producto de una fuerza por el espacio determinado por una variación cualquiera de V, es físicamente, un trabajo, es decir, energía. De acuerdo con la expresión $PV=RT$ se ve que esa energía sólo depende de T; y de acuerdo con la última de las ecuaciones, depende de u, velocidad de las moléculas, que en última instancia depende también de T. Por eso se dice que el estado energético de un gas depende sólo de la temperatura absoluta. Esta conclusión está de acuerdo con la experiencia y la ley de Charles: a volumen constante la presión es proporcional a T (o el volumen es proporcional a T si P se mantiene fija). (2)

También la ley de Graham, sobre la difusión, coincide con lo que puede deducirse de la teoría cinética molecular. Si disponemos de dos volúmenes iguales de gases distintos en las mismas condiciones de P y T, puesto que ellos tienen igual número de moléculas, las energías son iguales. Esas energías son la suma de la energía cinética de las moléculas, que es la misma para todas. Si m es la masa molecular del primer gas y m', la de una molécula del segundo, y si u y u' son las respectivas velocidades, podemos escribir:

$$1/2mu^2 = 1/2m'u'^2$$

$$\frac{m}{m'} = \frac{u'^2}{u^2}$$

$$\text{de donde, } \frac{u'}{u} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{m'}}$$

- (1) Para obtener este resultado, consultar desarrollo en el texto de Babor, trad. esp. por Manuel Merín, edición 1950. página 36.
(2) En realidad el volumen es proporcional a \sqrt{T} . De las dos últimas

Esta es la ecuación de Graham, puesto que se puede sustituir la razón de las masas moleculares por las densidades respectivas de los gases.

Por último señalaremos que la hipótesis de Avogadro ($N=Cte.$), encuentra amplia confirmación en la teoría cinética. Supongamos dos volúmenes iguales de gases distintos en idénticas condiciones de P y T. Sean N y N' los números de moléculas en cada volumen, m y m' las masas individuales de las moléculas y u y u' , las respectivas velocidades.

Como los estados de energía son iguales, podemos hacer uso de la segunda fórmula de la página 61 y escribir:

$$N \times \frac{1}{2}mu^2 = N' \times \frac{1}{2}m'u'^2$$

Las expresiones subrayadas son iguales y constantes, porque son la energía cinética de dos moléculas distintas en igualdad de condiciones de P y T. Luego, para que la ecuación exista, es necesario que N sea igual a N' , lo cual es, precisamente, el postulado de Avogadro.

De lo anterior se deduce que la concepción cinética-molecular de los gases es un principio fundamental, puesto que ella interpreta o explica los hechos en que se fundan las leyes de los gases.

CAPITULO XII

La licuación de los gases y algunos caracteres del estado líquido

- 1.- Licuación y energía.- La experiencia común.- Trabajos de Faraday y de Andrews: Temperatura, presión, volumen críticos.- La producción de bajas temperaturas.- Las industrias frigoríficas.-
- 2.- El estado líquido, estado intermedio.- La cinética de los líquidos.- Tensión superficial, evaporación, ebullición, tensión de vapor.- La energía y los cambios de estado.-

(2) ecuaciones se deduce que $nRT = \frac{2}{3} n \times \frac{1}{2} mu^2$, de donde

$$u^2 = \frac{3RT}{m}$$

$$y \quad u = \sqrt{\frac{3R}{m}} \times \sqrt{T}$$

Como $\frac{3R}{m}$ es constante, llamémosla K, tenemos que U(velocidad

Cuando un volumen de gas es sometido a un aumento de presión, lo que hacemos es acercar sus moléculas. Cuando lo enfriamos, lo que hacemos es retirar energía a las mismas. Si un incremento indefinido de estos dos cambios se mantiene, el resultado es que la atracción molecular o fuerza de cohesión puede llegar a superar la energía cinética que mantenía las moléculas en movimiento y por lo tanto, en libertad. Las moléculas se agregan unas a otras y constituyen el estado líquido.

Unos gases se licuan con sólo comprimirlos a la temperatura ambiente (NH_3 , CO_2), otros con sólo enfriarlos suficientemente a la presión corriente (vapor de agua, ácido nítrico, etc.) y otros necesitan la acción doble de la presión y de bajas temperaturas, muy pronunciadas en algunos casos. La condensación del vapor de agua sobre las paredes de un vaso que contiene hielo es el ejemplo más común de licuación de un gas.

Fue Van Helmont el primero que condensó gases e hizo observaciones. De él tenemos los términos gas y vapor. Aunque no existe diferencia fundamental entre uno y otro, llamamos vapor a un gas cuando la sustancia que lo forma existe corrientemente en estado líquido (vapores de alcohol, de agua, de benceno). Reservamos el nombre de gas propiamente a las sustancias que corrientemente existen bajo esta forma: aire, hidrógeno, óxido de carbono.

Faraday, físico inglés, emprendió en 1823 el primer estudio sistemático de la licuación de los gases. Para aplicar el doble efecto de la presión y el enfriamiento, imaginó un tubo doblado en forma de V; colocaba dentro el gas, sellaba el tubo y lo calentaba en uno de sus extremos, mientras que el otro se mantenía sumergido en una mezcla refrigerante de hielo y sales. Así logró licuar el cloro, el dióxido de azufre, el dióxido de carbono, el amoníaco, ácido sulfhídrico y otros tantos. Pero no tuvo éxito con gases tales como el H, O, N, CO, NO, CH_4 y muchos otros, que él llamó gases permanentes.

Otro físico, Andrews, posteriormente (1869-1872), determinó, con precisión, las condiciones necesarias para licuar un gas. De sus experiencias concluyó que un gas no puede licuarse bajo ninguna presión, por elevada que sea, si no ha sido previamente enfriado por debajo de una temperatura determinada, la cual llamó temperatura crítica de ese gas. Ligeramente por debajo de esta temperatura, el gas se licúa a una determinada presión mínima, que Andrews llamó la presión crítica del gas. De modo que podríamos definir la temperatura crítica como la máxima temperatura a la cual puede licuarse un gas, y presión crítica, como la mínima presión que ha de ejercerse sobre un gas enfriado a su temperatura crítica, para licuarlo. Existe también el concepto de volumen crítico, que es el volumen que ocupa un litro de gas (algunos especifican lcc.), medido en condiciones normales, cuando se le somete a las condiciones críticas de P y T. Existe también el concepto de densidad crítica, que por sí mismo se define y punto crítico que es el estado del gas bajo las condiciones críticas de P y T.

(2) molecular) = $R\sqrt{T}$. Podemos, pues, escribir que,

$$V = k\sqrt{T}$$

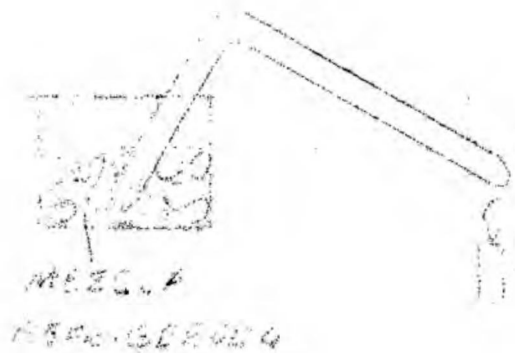


FIG. 13
TIPO DE FARGOBY
PARA LA LICUACIÓN
DE LOS GASES

El estudio de las condiciones críticas de los gases fue hecho por Andrews, con el CO_2 . Para ilustrarlo, basta observar la red de isotermas (1) de la figura 11. La isoterma 13.1 muestra que cuando la P aumenta, el gas sigue aproximadamente la ley de Boyle hasta F' , en donde la licuación comienza. Esta se produce con la disminución de volumen $F'G'$ y de ahí en adelante, el efecto de la presión sobre el volumen, apenas sensible, está representado por el resto de la curva. La isoterma 20.0 nos dice que a esta temperatura, la misma cantidad de gas sufre, por efecto del aumento de presión, disminución parecida a la anterior, pero que el volumen de líquido obtenido es menor. La isoterma 31.1 muestra que a esta temperatura no existe el segmento debido a la licuación. Apenas un punto de inflexión aparece, F , en donde debió comenzar el cambio, y luego la curva continúa con inclinación parecida a la primera parte. Si se observa el aspecto del gas en experiencia, se notará que no se suceden fases distintas, gas-líquido, como anteriormente. El gas no se licúa, en efecto, de esta temperatura en adelante, por más que se aumente la presión. 31.1 $^{\circ}\text{C}$. es la temperatura crítica del CO_2 . Si la experiencia se repite a la temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$., se obtiene la isoterma extrema de la derecha, cuya forma nos dice que allí se cumple idealmente la ley de Boyle y que el gas está muy por encima de la T_c .

Las experiencias que dejamos comentadas pueden hacerse en las cámaras vacías de sendos barómetros, introduciendo en ellas cantidades iguales de CO_2 . Sumergiendo cada tubo en un baño a la temperatura escogida y hundiendo el tubo en el mercurio, obtenemos las condiciones deseadas y los resultados son bien visibles.

(1) Isoterma: registro de un fenómeno ocurrido a una temperatura constante.

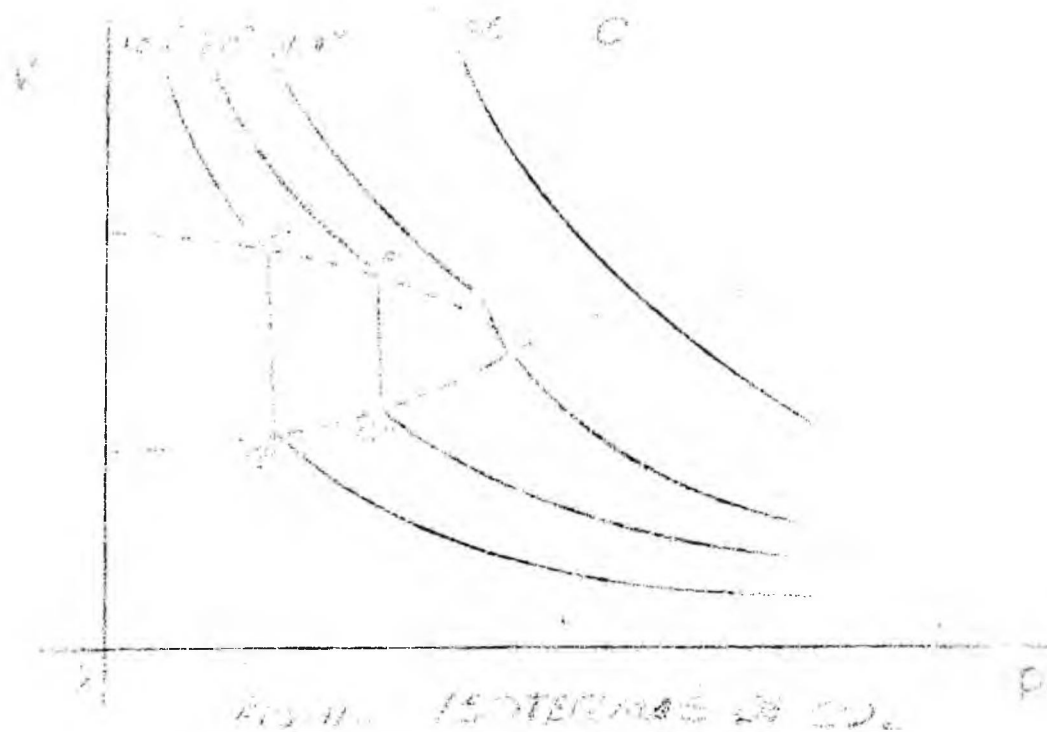


FIG. 12 - CÁMERA BAROMÉTRICA PARA INVASIÓN

Algunas temperaturas y presiones críticas, según las tablas internacionales

| <u>Sustancia</u> | <u>Temp. crítica</u> | <u>Presión crítica</u> |
|------------------|----------------------|------------------------|
| Helio | - 267.9° C | 2.26 atm. |
| Hidrógeno | - 239.9° C | 12.8 " |
| Nitrógeno | - 147.1° C | 33.5 " |
| Oxígeno | - 118.8° C | 49.7 " |
| Metano | - 82.5° C | 45.8 " |
| Dióxido de C | 31.1° C | 73.00 " |
| Amoniaco | 132.4° C | 111.5 " |
| Eter | 193.8° C | 35.5 " |
| Agua | 374° C | 217.7 " |

La producción de bajas temperaturas.- Donde quiera que un fenómeno se produce, con absorción de calor, si no se aprovisiona de una fuente externa, con la misma velocidad del consumo, el sistema se enfría, su temperatura desciende. Todos estamos familiarizados con el "fresco" que produce la evaporación del alcohol sobre la piel o con el enfriamiento del vaso de agua cuando en ella se disuelve "sal de frutas". El fenómeno de dispersión o alejamiento de las moléculas, unas de otras, en los ejemplos citados, es la causa de la absorción de calor. De allí que las disoluciones y la evaporación de ciertas sustancias fueran los primeros recursos de los experimentadores para producir bajas temperaturas. Debe advertirse que los fenómenos inversos, la cristalización de una sal, la condensación de un vapor o la compresión de un gas, liberan calor y por consiguiente elevan la temperatura si se le almacena.

Quando un gas se expande por aumento de volumen (retirando el pistón de un cilindro, por ejemplo), si el cambio se produce con suficiente lentitud y el calor de fuera compensa la absorción, no se produce cambio de temperatura. La expansión no da lugar a la compensación, o si el sistema está totalmente aislado, el consumo de energía calórica produce un descenso de la temperatura en el sistema. La expansión se llama, entonces, adiabática.

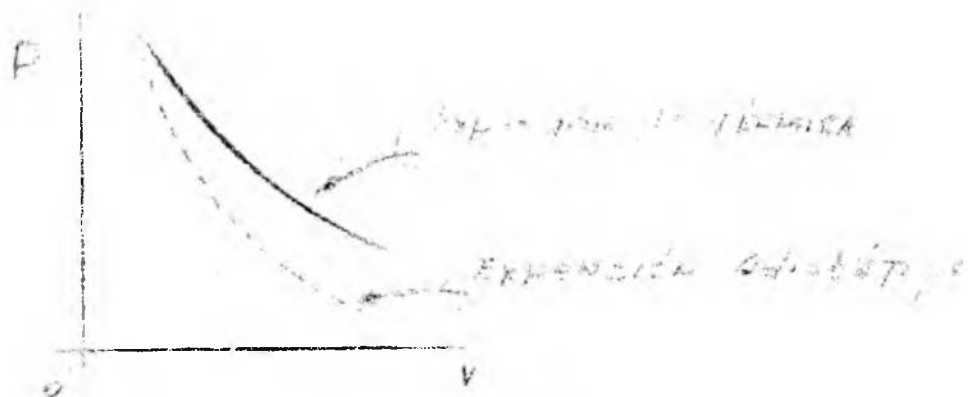


FIG. 12.-GRÁFICOS DE EXPANSIÓN DE UN MISMO GAS

La cantidad de calor (energía, trabajo en general), consumido por una cantidad de gas al expandirse es igual a la que se produce en el fenómeno inverso de una compresión equivalente, con reservas que no es del caso detallar. La experiencia (1), puede verificarse dejando transvasar el gas de un recipiente hacia otro en que se ha hecho previamente el vacío, siendo los dos de igual volumen. La comunicación se hace por medio de un tubo fino y los dos recipientes se hallan en un termostato. Cada frasco lleva un termómetro en el interior. El agua del termostato lleva también termómetros y se la mantiene en continuo movimiento. Al comienzo de la operación el frasco de donde el gas se escapa acusa un ligero descenso de temperatura y el otro un ascenso. Pero pronto el equilibrio se establece y se comprueba que la temperatura del termostato no ha variado.

(1) Simplificada, para ilustración.

El resultado de esta experiencia es lo que se llama el efecto Joule-Thompson y prueba lo dicho al comienzo.

Si el gas de un depósito aislado, al escaparse, se le obliga a hacer un trabajo adicional, las calorías que emplea es ese trabajo, se añaden a las de la expansión y el descenso de temperatura será entonces, mayor.

Los principios que acaban de exponerse sirven hoy para la producción de bajas temperaturas. Ellos, auxiliados por las altas compresiones, permitieron realizar las temperaturas críticas y por tanto, la licuefacción de gases como el aire, el hidrógeno y el helio, acabando así con los llamados gases permanentes.

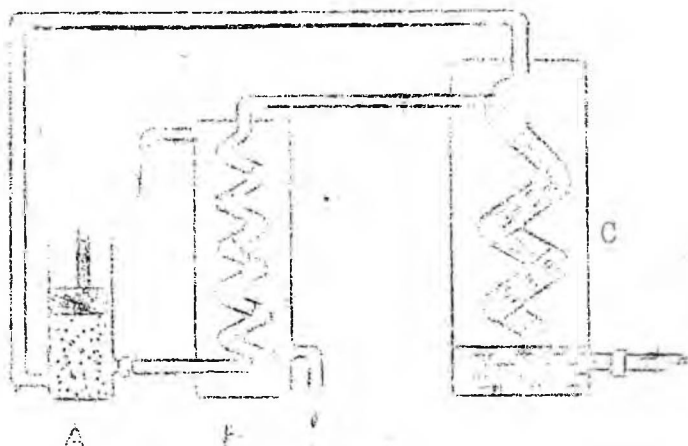


Figura 14.- Aparato para fabricar aire líquido.

- A) Compresor
- B) Refrigerador intercambiador
- c) Escape y licuación

El frío necesario que producen las refrigeradoras domésticas y las cámaras frigoríficas utilizan la evaporación y condensación automática de ciertas sustancias como el anhídrido sulfuroso y el tetrafluoruro de carbono (freones). Pero las temperaturas muy bajas que se requieren para la licuefacción del aire y sus componentes, del hidrógeno, de los gases inertes y otros, se producen sólo a base de la expansión de los gases. La manufactura del aire líquido es típica y para realizarla se conocen varios métodos. Todos se basan en la expansión del aire previamente comprimido, al cual se le ha eliminado el CO₂ y el vapor de agua. El agua producido por la compresión, fenómeno exotérmico, es aprovechado para producir vapor y calefacción por intercambiadores de temperaturas. El aire es luego refrigerado con dióxido de carbono y con aire frío y luego se deja escapar en recipientes apropiados. Como en la alimentación de la planta, la compresión es continua, el escape es continuo y continuo también el descenso de temperatura. Necesariamente llega un momento en que la producción de aire líquido comienza y se continua mientras dure la alimentación. La parte de aire frío que no se condensa vuelve a la compresora y regresa con aire nuevo a los condensadores. Linde, en Alemania, y Claude, en Francia, fueron pioneros de esta industria. En el proceso de Claude se obliga al aire que se escapa a producir un trabajo adicional (mover una máquina), lo cual da mejor rendimiento económico.

2.- El estado líquido y algunas de sus características.- Hemos visto que una relación directa existe entre gases y líquidos, aquellos proviniendo de la evaporación de éstos, los últimos, de una condensación de los primeros. Una relación no menos estrecha existe entre el estado sólido y el líquido. Por esta razón, y porque los líquidos son el medio o seno de multitud de reacciones químicas, revisaremos algunas de las propiedades más salientes del estado líquido.

Mientras que el estado gaseoso se caracteriza por el distanciamiento e independencias de las moléculas y en el sólido todo es orden, cercanía y sujeción de ellas, en el estado líquido suelen existir los dos rasgos anotados: cierta libertad de movimientos a la vez que relativa dependencia y estabilidad de la forma de agregación. La compacta agregación de las moléculas hace que los líquidos sean muy poco "comprimibles", a diferencia de los gases. Todas estas razones hacen que se considere el estado líquido, como intermediario entre los otros dos.

Ciertos líquidos presentan un estado molecular individual, como los gases. Se llaman líquidos normales. En algunos, las moléculas se presentan asociadas, formando como pares y a veces racimos o grupos (como en los sólidos). Se les denomina líquidos asociados. Las asociaciones o grupos pueden considerarse como verdaderos sólidos o cristales disueltos en el resto líquido. De aquí resultan algunas propiedades no muy constantes.

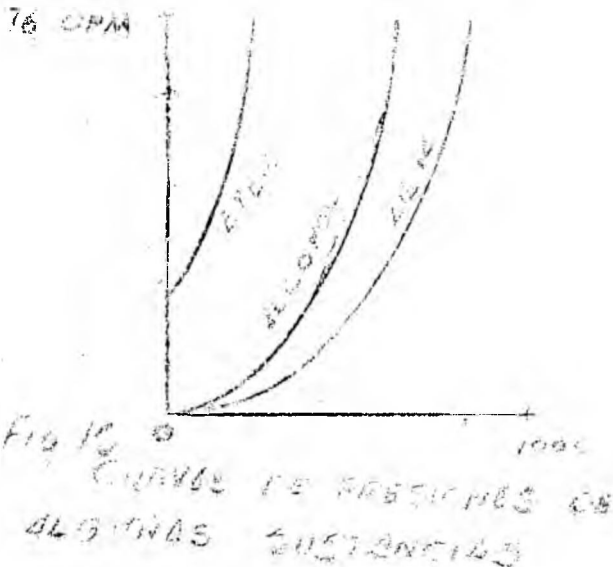
Las moléculas del líquido tienen movimientos de traslación. Pero como se hallan inmediatas unas a otras, existen rozamientos y variaciones en las velocidades. La energía cinética no es constante debido a que el número de colisiones y desvíos son mucho mayores.

La viscosidad o resistencia a fluir se debe a los rozamientos de las moléculas. Nótese que los gases presentan este fenómeno, poco sensible a baja presión: crece con ésta, es notable en los líquidos y muy alta en sustancias semi-sólidas como la miel, los petróleos. La viscosidad crece con el peso molecular y disminuye con la temperatura.

La tensión superficial, fenómeno propio de los líquidos, consisten en una especie de resistencia que ofrece la superficie de ellos a la penetración de cuerpos que no se mojan con facilidad. Una aguja fina untada ligeramente de parafina puede flotar en el agua a pesar de su gravedad, debido a esa tensión de la superficie. Se considera la superficie como formada por una membrana de moléculas más compactas que el resto de ellas, debido a que la atracción o cohesión no se ejerce desde fuera del líquido porque no hay allí moléculas. Toda la atracción se ejerce desde el interior o desde los lados. La atracción en estos sentidos hace que las moléculas se acerquen lo más posible y traten de ocupar el menor espacio. Esta es la razón por la cual una gota de líquido tiende siempre a la forma esférica (una masa ofrece la superficie mínima cuando adopta la forma esférica). Las pompas de jabón adoptan la misma forma y se forman por películas que sólo cuentan unas capas de moléculas. La capilaridad, que nos hace ver subir el agua hasta cierta altura en los tubos estrechos, se debe a que la tensión superficial es rota por la mayor atracción de las moléculas del sólido. El líquido se adhiere a éste, lo moja, y la tensión

empuja entonces, el líquido hacia arriba hasta que el peso de la misma columna hace que se detenga. Cuando el sólido es incapaz de romper la tensión líquida, no hay mojadura y en el tubo se produce una depresión del líquido. Ciertas sustancias, llamadas humectantes, sirven de adherentes entre esa clase de sólidos y los líquidos que no los mojan. El jabón, por ejemplo, entre el agua y la grasa es un buen ejemplo. Esto unido a la acción química de los álcalis, explica la propiedad de "limpiar" de los jabones. Los llamados "detergentes", de la química moderna (como el aerosól), son superiores a los jabones, como humectantes.

La evaporación de los líquidos se debe a que cierta cantidad de moléculas que vienen del fondo llegan a la superficie con energía suficiente para romper la atracción y liberarse en el ambiente que rodea al líquido. La evaporación se halla limitada por el fenómeno inverso: muchas de las moléculas que acaban de escaparse, si ninguna corriente las barre, quedan cercanas al líquido y acaban por volver a él. En un momento dado, un equilibrio se establece entre el número de partículas que se liberan y las que vuelven al líquido. La presión del vapor que en ese momento existe es lo que se llama la tensión de vapor del líquido a la temperatura dada o presión máxima. La cantidad de líquido evaporado aumenta con la superficie expuesta y la temperatura. La velocidad de evaporación por unidad de área depende de la temperatura y del grado de saturación del ambiente. Cuando la presión de vapor ha llegado a su máximo, se dice que el ambiente está saturado respecto del vapor consabido. La relación entre una presión dada y la presión máxima es el grado de saturación. (2) Una serie de cámaras barométricas, sometidas a diferentes temperaturas, y en las cuales se hace llegar sendas porciones de un líquido en estudio, muestra inmediatamente descensos barométricos que son precisamente equivalentes a las presiones máximas de los líquidos a las temperaturas escogidas. Una serie de estas experiencias permite trazar las curvas de presión de vapor de los diferentes líquidos en función de las temperaturas. (Ver figura 15).



La ebullición de un líquido consiste en una evaporación que no sólo es superficial, sino que ocurre de modo tumultuoso en todo el seno del líquido, debido a que la temperatura provee a todas las moléculas de suficiente energía cinética para escapar al estado de gas. Lo que caracteriza el punto de ebullición de un líquido es el hecho de que la presión máxima de su vapor ha llegado a igualar la presión ambiente.

Esta temperatura es típica para cada sustancia. Se dice que ésta es más o menos volátil, según que su temperatura de ebullición sea más o

(2) Tratándose del vapor de agua, se le llama "humedad" o estado "higroscópico".

o menos alta. Se deduce de lo dicho, que la temperatura de ebullición par un mismo líquido es una función de la presión ambiente. En efecto, el agua puede hervir a 80, 50 o menos grados si reducimos la presión del aire circundante (experiencia en las montañas). La aplicación de este principio es la evaporación llamada en el vacío, o a presión reducida.

Los intercambios caloríficos de los líquidos con las fuentes que los rodean tienen sus particularidades y usos muy comunes. Los cambios cinéticos de sus moléculas los hacen aptos para almacenar, transportar y devolver energía calórica. El agua, que tiene altos coeficientes en ese sentido, es un importante agente moderador del clima. La absorción de calor de un líquido se debe: al aumento de velocidad y por tanto de energía cinética, a la disociación de moléculas apareadas, y a la transformación en vapor. Para los dos primeros fenómenos se da un coeficiente común: el calor específico, relación entre el calor absorbido por un gramo de sustancia y el aumento de temperatura. Se llama calor de vaporización al calor necesario para transformar en vapor un gramo de la sustancia a una temperatura dada, bajo la presión atmosférica. Los fenómenos de enfriamiento y de condensación liberan, por unidad de masa de un líquido, las mismas cantidades de calor que absorbieron en el calentamiento y evaporación. Los coeficientes caloríficos no son rigurosamente constantes en todos los intervalos de temperatura, debido a los fenómenos de disociación molecular ya señalados, los cuales difieren según las temperaturas.

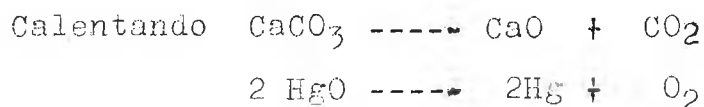
CAPITULO XIII

La reacción química

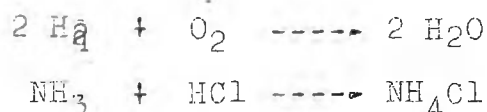
La esencia de la reacción química.- La valencia y los cambios químicos.- La óxido-reducción y las ecuaciones "electrónicas".- La energía y la reacción química: naturaleza, medidas, leyes.- La velocidad de la reacción y sus factores en general.- La catálisis.-

El hecho esencial en un cambio o reacción química es la transferencia de uno o más átomos de una molécula a otra o de una posición a otra en la misma molécula. El resultado de este cambio es que la molécula de donde el átomo parte, la nueva que se forma por advenimiento de él o aquella en que el átomo ha cambiado de posición, desaparecen como tales y dan lugar a la formación de una nueva molécula, es decir, de una sustancia con identidad diferente de la anterior.

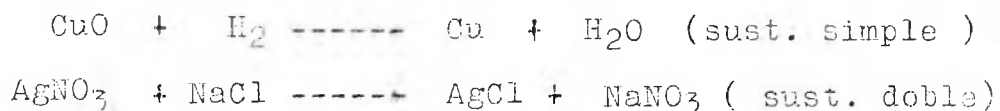
Si en la reacción sólo se produce escape de átomos de una molécula para formar otra más sencilla, se dice que ha ocurrido una reacción de análisis. Ejemplo:



Si del encuentro de átomos que provienen de moléculas distintas resulta la formación de una más compleja que las anteriores, se dice que ha ocurrido una reacción de síntesis:



Es posible un cambio en que concurren los dos anteriores: átomos de la molécula que se "analiza" se combinan entre sí. Aparentemente, unos átomos sustituyen a otros: esta reacción se la designa como analítico-sintética, y más comúnmente, de sustitución.



Los factores responsables inmediatos de la reacción química son dos: la energía sobre la cual nos extenderemos un poco más adelante. El otro es la capacidad de combinación de los elementos, que aunque vinculado también al factor energía, se le trata de modo independiente, bajo el nombre de valencia. Una explicación apropiada de la valencia se dará después de estudiar la estructura del átomo; pero es necesario desde ahora hacer algunos avances sobre ella, si queremos entender el fenómeno de la reacción química por completo.

Cuando un átomo-gramo de un elemento se combina a uno, dos o n átomo-gramo de hidrógeno, se dice que ese elemento tiene una dos o n valencias negativas (Cl en HCl, por ejemplo). Si un átomo de otro elemento se combina a uno, dos o n átomos de Cl (o elemento monovalente negativo), decimos que el elemento en cuestión tiene una, dos o n valencias positivas. De aquí que por mucho tiempo se ha dicho que la valencia de un elemento es el número de átomos-gramos de H, elemento equivalente, que se combinan a ese elemento. En realidad, el número de átomos de H sólo indica el número de valencia, no es la valencia. Un elemento puede ser fuertemente o débilmente valente, con lo que significamos que produce reacciones muy vivas o moderadas. (Los elementos de las familias A, grupos I y II son fuertemente electro-positivos; los de grupo VII familia B, muy electro-negativos). Por último, conviene recordar que un elemento forma combinaciones en que es mono-valente, a veces, mientras que en otras aparece como di-, tri- o n -valentes; además, los hay que en ciertas combinaciones son valentes positivos y en otras valentes negativos. El factor exclusivamente responsable de la valencia de los átomos son los electrones periféricos (en algunos pocos átomos, ciertos

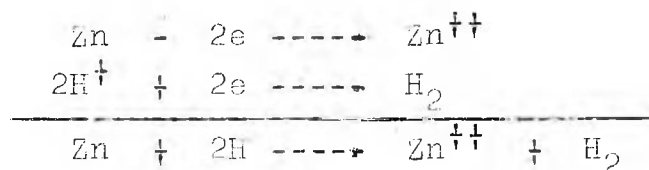
electrones de la órbita subsiguiente también son factores de valencia). En síntesis, todo átomo comprende un núcleo en donde se concentra la masa y las cargas positivas, y una "corona" o atmósfera compuesta de una serie de "capas", a su vez formadas por varias órbitas, en que giran los "electrones", partículas de masa ínfima ($1/1840$ la del H), que llevan sendas cargas unitarias de electricidad cuyo número total iguala al de las cargas positivas del núcleo. Los electrones de la última órbita se llaman de valencia, por ser los vínculos de enlace de los átomos en las moléculas. Ellos explican cómodamente todo lo relacionado con la valencia: Si un átomo en su última órbita recibe uno, dos, n electrones extras, adquiere una dos o n valencias negativas. Si los pierde o transfiere a otro átomo, de hecho le sobran las consiguientes cargas positivas y el átomo se hace mono-, di-, n-valente positivo. Según la violencia o "fuerza" con que el átomo arroja o atrae electrones, así será de fuerte o débil como reactante. Esto basta por ahora para comprender dos cosas: que en una reacción es posible que un átomo actúe con las valencias que ya tiene en función y la reacción es de tipo ordinario; o bien, en la reacción uno por lo menos, de los elementos, eleva o disminuye el número de sus valencias, y la reacción recibe el nombre especial de OXIDO-REDUCCION. Este género de reacción, por sus consecuencias energéticas, es de la más alta importancia y la estudiaremos con detenimiento.

La reacción entre el AgNO_3 y el NaCl de los ejemplos anteriores es de tipo ordinario porque todos los elementos conservan las valencias. Pero en la del CuO y el H_2 , el Cu^{++} de la izquierda pasa a Cu^0 en la derecha. Ha perdido dos valencias positivas. Por otra parte, el H_2 , en la izquierda, es neutro, tiene valencia 0, y en la derecha aparece combinado al O, es decir, posee dos cada átomo una carga positiva, es mono-valente positivo. En los dos casos ha habido cambio en el número de valencias, en realidad ha habido transferencia de electrones de un átomo a otro. Como puede verse, hay dos resultados en la reacción: un átomo dona, el otro acepta electrones. La actividad de dar recibe el nombre de reducir, el elemento que da es reductor, pero el resultado es que ese elemento se oxida, o sea, incrementa su valencia positiva. La actividad de aceptar electrones es oxidar, el elemento que acepta es oxidante, pero al aceptar electrones el elemento se reduce, o sea disminuye el número de sus valencias positivas. El término reducción se explica porque significa disminución (de valencias positivas). Lo de oxidación se explica sólo porque las primeras y el mayor número de reacciones de este tipo fueron estudiadas en las reacciones del oxígeno. Hoy se conserva el nombre pero se aplica a reacciones que nada tienen que ver con el O.

Las ecuaciones que a la óxido-reducción atañan tiene una notación o escritura particular, a fin de destacar lo esencial, que es el traslado de los electrones, sin que el resto aparezca. Supongamos la reacción entre HCl y Zn . Rutinariamente se escribe:



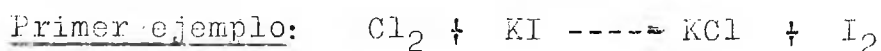
Desde el punto de vista de átomos y electrones, he aquí lo ocurrido:



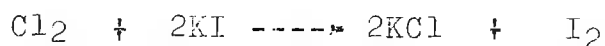
La última ecuación es lo que llama de óxido-reducción o electroquímica. Allí no figura el ión Cl^- pues él no ha variado de valencia. En cambio es manifiesto el balance de los electrones.

A pesar de la simplificación que supone el ejemplo anterior, se acostumbre siempre escribir las ecuaciones de óxido-reducción de modo global, esto es, haciendo figurar todas las moléculas que toman parte en la reacción. Ellas dicen cuáles son las sustancias que entran, las que se forman, las cantidades necesarias, en fin, los datos prácticos de la reacción. Y aunque siempre es un elemento el oxidante o el reductor, se da estos nombres a las sustancias que los contienen. Se llama oxidante al KMnO_4 porque el Mn^{7+} es capaz de aceptar hasta $5e$; o se dice que el H_2S es un reductor porque el S^{2-} es susceptible de dar hasta $8e$, según veremos en ejemplos posteriores.

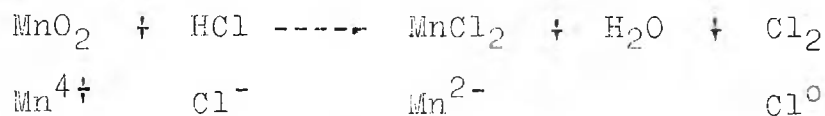
El balance de una ecuación de óxido-reducción se basa en el principio común de que el número de electrones cedidos debe igualar al de los electrones aceptados. Ha de saberse, desde luego, cuáles son los productos de la reacción.



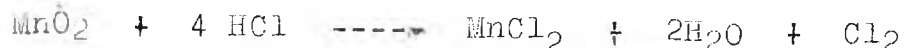
La ecuación no está balanceada. Para hacerlo debe considerarse que un átomo de cloro acepta $1e$ para dar Cl^- y que la molécula tiene dos átomos, o sea que acepta $2e$. Por su parte el ion I^- libera $1e$. Luego para cada Cl_2 se necesitarán 2KI . La ecuación balanceada será pues:



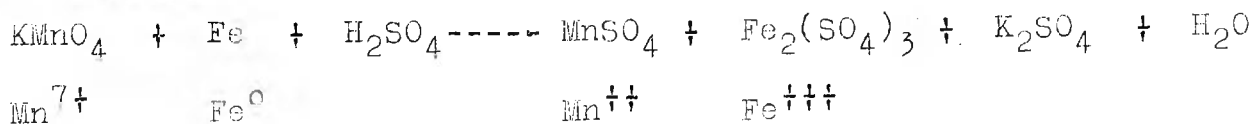
2º ejemplo:



Nótese que el manganeso de izquierda pierde $2+$, ha aceptado $2e$. El ion Cl^- (izquierda) cede $1e$ para dar Cl_2 . Luego por cada Mn^{4+} se requieren 2Cl^- . Pero en el miembro de derecha aparecen en total 4 cloros, dos iones y dos en forma de molécula. Así que por cada MnO_2 se necesitan 4HCl . Si estas cantidades satisfacen a los demás productos de la reacción, ellas son las definitivas (de lo contrario habría que buscar los múltiplos que dieran satisfacción a todos los términos de la ecuación). La ecuación balanceada es, pues:



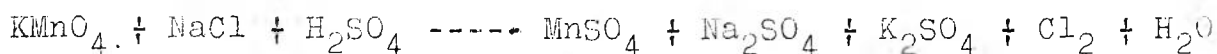
3er. ejemplo:



Se ve que el Mn heptavalente de la izquierda pasa a divalente en la derecha: acepta 5 e. Cada átomo de Fe de la izquierda, neutro, pas a 3 valente (férico) en la derecha. El mínimo común múltiplo de 5 y 3 es 15, que sería el menor número de electrones transferidos. El resultado inmediato es que deben tomarse por lo menos 3KMnO₄ y 5Fe. Pero en la molécula de Fe₂(SO₄)₃ hay 2Fe⁺⁺⁺, que han cedido un total de 6e. Para que haya balance, ⁴debe buscarse el mínimo común múltiplo de 6, 3 y 5, que es 30, en número de electrones que en ⁵totalidad han sido cedidos. El problema se contrae ahora a calcular el número de KMnO₄ necesarios para aceptar 30 electrones, si cada uno acepta 5, y cuántos Fe se necesitan para ceder 30e. si cada uno cede 3. Es obvio que los coeficientes son respectivamente 6 y 10. Se escribe y se balancea parcialmente, dejando el H₂SO₄ para último. La cantidad de éste depende de los iones SO₄⁻⁻⁻ que aparezcan en el miembro de la derecha. Si se hace la suma de ellos se verá que da 24, lo que, de paso, da los iones H⁺ necesarios para formar agua con el oxígeno total del permanganato, o sea, 24H₂O. La ecuación balanceada es:



El alumno se ejercitará a balancear, con explicaciones, la siguiente ecuación:



Además, buscará y colocará los coeficientes de las ecuaciones que se dan enseguida:

- 1) $\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \text{-----} \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{-----} \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{-----} \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \text{-----} 4\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{S}$
- 5) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \text{-----} \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \text{-----} \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- 7) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{-----} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{HNO}_3 + \text{HCl} \text{-----} \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Obsérvese que en las reacciones que preceden se hallan siempre presentes sustancias fuertemente oxigenadas, pero que el elemento

oxidante no es el oxígeno. Su función es, sin embargo, importante, porque a su presencia en las moléculas se debe que ciertos elementos tengan el máximo de sus valencias ocupadas, condición que es necesario para que la sustancia actúe como oxidante. Sustancia con elementos que tienen números de valencia de 5^+ , como los cloratos y nitratos, o de 7^+ como los percloratos y permanganatos, son fuertemente oxidantes. Una sustancia reductora, en cambio, tiene siempre elementos con números bajos de valencia. Mientras más negativa es dicha valencia, más probabilidades tiene de ser un activo reductor el compuesto. El H_2S es un reductor más activo que el KI , porque el S^{--} es más "negativo" que I^- . Algunas sustancias suelen actuar unas veces como oxidantes, otras como reductores: el H_2O_2 , por ejemplo. El O tiene aquí valencia -1 ; si acepta un electrón pasa a O^{--} , actuando como oxidante. Si suelta su electrón pasa a O neutro, actuando como reductor. Generalmente esta propiedad corresponde a sustancias con números intermedio de valencias.

Sugerimos que en este punto el estudiante vuelva a revisar lo dicho a propósito de las soluciones valoradas de oxidantes y reductores. Conviene afirmar la idea de que el equivalente-gramo de estas sustancias se calcula dividiendo la mole por el número de electrones cedidos o aceptados en la reacción. En Química Analítica se tendrán muchas oportunidades para el uso de reductores y oxidantes y será entonces cuando se apreciará toda la importancia de este tipo de reacción.

La energía y la reacción química.- Todo cambio en la materia, ya sea de forma, de estado, de naturaleza, implica necesariamente la intervención de una energía. Los cambios químicos confirman esta regla. La combustión, el más vulgar de los cambios químicos, nos dice que en ella se libera una determinada cantidad de calor, de luz, a veces de trabajo mecánico, como en el caso de los motores. Algunas reacciones proveen energía eléctrica, como las que se operan en las pilas y las baterías. Se dice que el calor, la luz, el trabajo mecánico y la electricidad, son formas diversas de la energía, que a fin de cuentas es una. Cuando la energía se libera en la reacción, de modo que puede ser aprovechada, se dice que la reacción es exotérmica. Hay un grupo de reacciones que, contrariamente, consumen o absorben energía y se las llama endotérmicas. La combustión es el tipo más conocido de reacción exotérmica. La formación de bisulfuro de carbono, CS_2 son absorción de calor; la fotosíntesis vegetal con absorción de energía luminosa; la descomposición del agua por la corriente eléctrica, son reacciones endotérmicas.

Una definición de energía, en general, puede ser la siguiente: capacidad de un cuerpo o de un sistema para realizar un trabajo. Trabajo, en su amplia acepción, es sinónimo de energía. Llamamos energía cinética a la que se origina con el movimiento de un cuerpo (la energía librada en un choque de carros es de este origen). Se denomina energía potencial a la que se halla almacenada en un cuerpo por razón de su situación respecto de un nivel dado, o por su estado físico o químico. De esta clase es la energía que libra una caída de agua, la que lleva el vapor de agua a los radiadores para la calefacción y la que libera el carbón al quemarse. Esta última de origen químico o energía intrínseca.

La energía química se debe a las transferencias de los electrones de un átomo a otro. Este fenómeno incluye a veces el ser desprendido de un átomo, trasladado y captado por otro, en forma solitaria, como en las reacciones de óxido-reducción; otras veces el electrón forma parte de un ion y es arrastrado con éste, para ir a formar una molécula neutra, como por ejemplo:



La atracción ejercida por ciertas órbitas de unos átomos sobre determinadas de otras será explicada al hablar de las estructuras. Podemos decir desde ahora que en ciertos casos esa atracción es de tal magnitud, que arrastra electrones o iones de modo violento y al captarlos se libera la energía; estas serían las reacciones exotérmicas. Otras veces la atracción no es suficiente y se necesita suministrar energía para activar a los electrones y que el desplazamiento se produzca; es el caso de las reacciones endotérmicas.

Respecto a la naturaleza misma de la energía, se la considera hoy como transformación de la materia. La equivalencia entre las dos ha sido dada por Einstein en la fórmula universal,

$$E = mc^2$$

que ya hemos mencionado antes. La disminución de masa por este concepto es imposible de medir con nuestros actuales instrumentos y pasa totalmente inapercibida.

La medición de la energía se hace con unidades que tienen denominación especial para cada forma de ella: caloría para el calor, julio para el trabajo eléctrico o mecánico, fotón para la luz, etc. Pero como ya lo indicamos, la energía es una y es natural que haya equivalencias entre cantidades dadas de las distintas unidades. Por ejemplo, una caloría equivales a 4.18 julios e inversamente, 1 julio equivales a 0.24 calorías. Se ha tomado ésta, la caloría, como el patrón de todas las demás. De tal importancia es la forma calórica de la energía, que se ha dado el nombre de TERMODINAMICA el estudio de todas las relaciones cuantitativas de la energía. Se llama TERMOQUIMICA a la parte de la Termodinámica que se relaciona con la energética de las reacciones químicas.

La CALORIA se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua en un grado centígrado. Debería agregarse que "en un intervalo dado de temperaturas", porque la cantidad difiere ligeramente según los intervalos. Entre 0 y 1, 4 y 5, 15 y 16 grados centígrados es constante. Pero en la práctica las diferencias no alteran sensiblemente los resultados, por lo cual se desdénan.

CAPACIDAD CALORIFICA o calor de combustión de una sustancia es la cantidad de calorías liberada por la combustión de un gramo de esa sustancia.

CALOR DE FORMACION de una sustancia es el número de calorías liberadas o absorbidas cuando una molécula-gramo de dicha sustancia se forma a partir de sus elementos.

Para medir la cantidad de calor producida por una reacción, se verifica ésta en el recinto de un calorímetro, se nota la elevación de temperatura y se multiplica ésta por la masa de agua o constante del aparato. Se tiene así la cantidad de calor producida por la fracción de masa de sustancia usada. De allí, por simple aritmética se pasa a la cantidad de calor producida por gramo o por mole, de la sustancia estudiada. El aparato, en síntesis, está formado por una cápsula de metal dentro de la cual se realiza la reacción. La cápsula (o bomba) se halla sumergida en una masa de agua, a la cual comunica el calor desarrollado. El recipiente que contiene el agua está térmicamente aislado, para lo cual descansa en puntas de corcho. Una cámara de aire lo separa de otra de agua que sirve como "testigo" y por último una envoltura de corcho o fieltro lo protege de los cambios exteriores. Agitadores y termómetros completan el aparato.

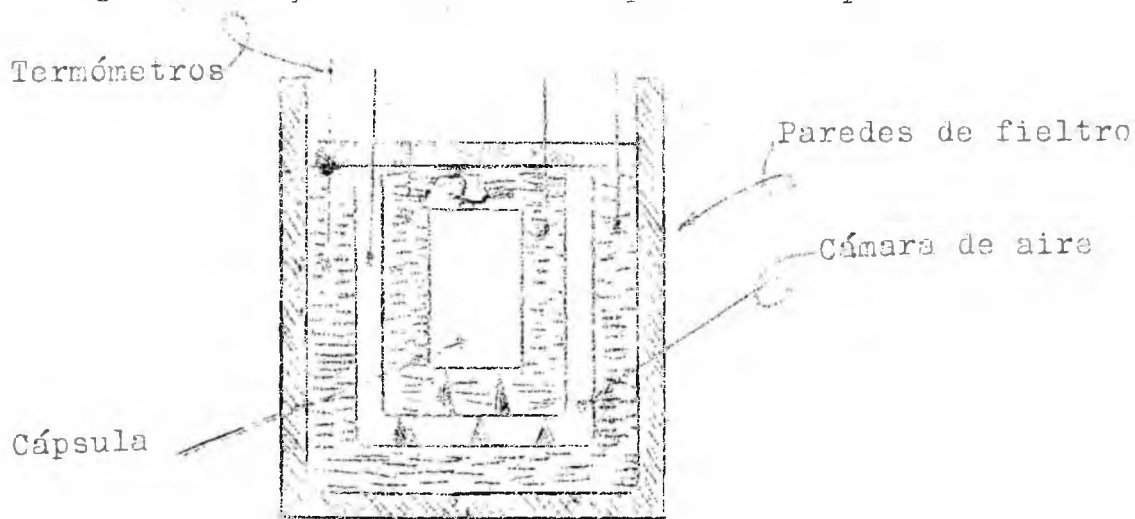


Fig. 16- Esquema de un calorímetro

Ejemplos de problemas que pueden resolverse en termoquímica:

- 1) En un calorímetro cuya masa de agua es de 1250 gramos, 0.1 gramos de una sustancia al quemarse, ha elevado la temperatura en 0.27°C . Cuál es la capacidad calorífica de la sustancia?

$$\text{Calor producido por 0.1 gms.: } 0.27 \times 1250 = 337.5 \text{ cal.}$$

Capacidad caloríf. (calorías gramo):

$$337.5 : 0.1 = \underline{3375 \text{ calorías}}$$

- 2) Qué cantidad de carbón se necesita para evaporar 1000 Kg. de agua a 100°C , si la capacidad calorífica es de 7000 cal/gm.; 40 % es el rendimiento de la caldera y cada gramo de agua consume 536 cal. para evaporarse?

Calor que se necesita: $1000 \times 1000 \times 536 = 536\ 000\ 000$ calorías.

Calor disponible por gm. de carbón: $\frac{40}{100} = 7000 = 3500$ "

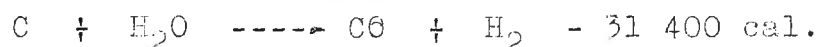
Carbón necesario: $536\ 000\ 000 : 3500 = 15\ 314\ 285$ calorías.

Las ecuaciones termoquímicas nos permiten expresar las relaciones entre las masas de los componentes de una reacción y las cantidades de calor puestas en juego y nos indican si esas cantidades son liberadas o consumidas. La costumbre más corriente es la de que si una reacción produce calor, la cantidad de ésta se pone al final de la ecuación con signo positivo:



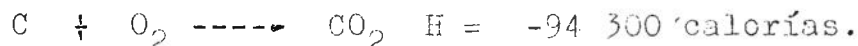
Esta ecuación nos dice que al oxidarse totalmente 12 gramos de C, o al formarse 44 gramos de CO_2 , 94300 calorías se liberan.

En las reacciones endotérmicas se afecta con el signo menos la cantidad de calor consumido. Ejemplos:



Esta ecuación indica que la reacción es endotérmica y que el consumo de calor, por mole, es de 31 400 cal.

Sin embargo, advertimos que existe otra manera de escribir las ecuaciones, razonable por cierto, que hacemos conocer, pero no practicamos en el curso. En este sistema se pone de manifiesto la elevación o el descenso del nivel energético, y por tanto hay que invertir el uso de los signos. La combustión del C se representa así:



En las reacciones que dan productos gaseosos, éstos realizan un trabajo mecánico de acuerdo con la fórmula $PV = RT$. En estos casos la cantidad de trabajo W debe ser agregada a la de calor y la energía E será:

$$E = Q + W$$

Las leyes de la Termoquímica pueden reducirse esencialmente a dos:

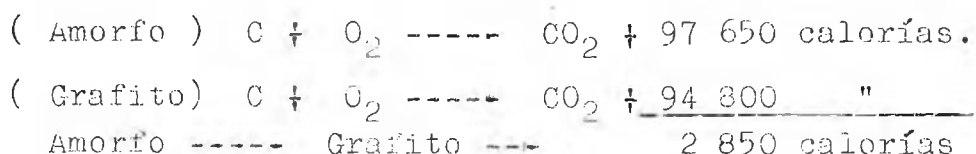
- 1) La cantidad de calor que se requiere para descomponer una sustancia es igual a la que ella liberó en su formación. Puede llamarse a este principio ley de las equivalencias de los procesos inversos. Fue ya enunciada por Lavoisier y Laplace y constituye, en realidad, un caso particular de la ley general de la conservación de la energía.

Según esta ley, para descomponer CO_2 en sus elementos, es preciso suministrar a la mole 94 300 cal. (la reacción será endot.), porque esa fue la cantidad de calor que liberó en su formación.

- 2) La cantidad de calor emitida durante la formación de una canti-

dad determinada de sustancia, es la misma, tanto si la reacción se cumple de modo directo o si ésta se hace por etapas, si toma un tiempo corto o se realiza lentamente. Se la conoce también por ley de Hess, por haberla formulado este físico en 1840. Se la llama, además, ley "del estado inicial y del estado final", pues lo que ella dice es precisamente que la energía liberada en una reacción sólo depende del estado inicial y el estado final del sistema.

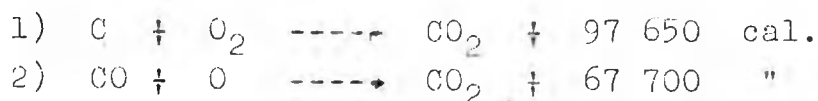
La ley de Hess procura un medio para el cálculo de calores de formación de sustancias que presentan dificultades o imposibilidad para la determinación directa. Por ejemplo, el grafito es una sustancia natural que el laboratorio no reproduce. Se ha formado a partir de carbón amorfo, exotérmicamente. Para determinar el calor de formación del grafito, hacemos uso de la combustión de carbón y del grafito separadamente, observamos sus calores de combustión y la diferencia es el calor de transformación del uno en otro.



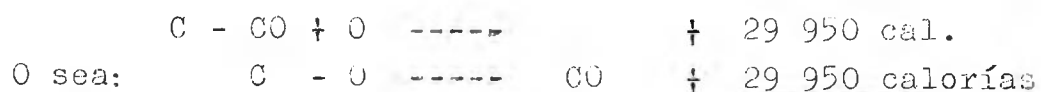
Según Hess, sea que el carbón se queme directamente o que se transforme primero en grafito y luego éste se queme, el calor de formación de CO_2 debe ser 97 650 cal. Luego, si la combustión del grafito solo da 94 800 cal., es porque en la formación de éste se liberó la diferencia, 2850 cal.

La combustión del C cristalizado en forma de diamante da 94 300 calorías ; de donde se deduce que la transformación carbón-diamante libera 3350 calorías.

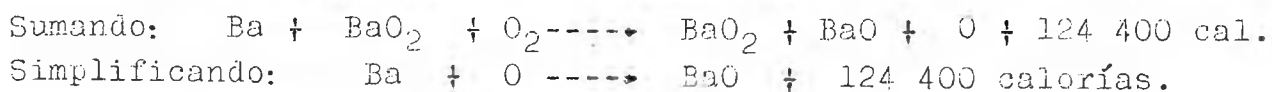
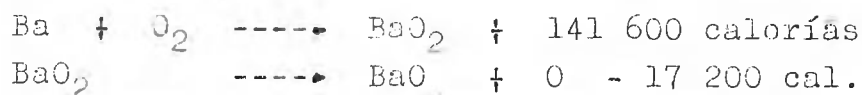
El calor de formación del CO puede ser determinado con este método.



Sustrayendo (2) de (1)



Por una operación análoga podemos determinar (indirectamente) el calor de formación del óxido de bario BaO .



Es fácil comprobar que en la oxidación directa la cantidad de calor es precisamente 124 400 calorías.

Una consideración que se deriva de la ley de Hess es la de que la energía intrínseca de un cuerpo no es algo de carácter absoluto, como no lo es la energía potencial de una masa de agua colocada a cierta altura. Así como en ésta la energía depende de la diferencia de niveles entre los cuales el agua desciende, en química la energía depende del punto de partida y del término de la reacción. Generalmente existe un término al cual podemos asignar un valor (relativo) de cero, como el nivel del mar para las alturas. Se sospecha que un cuerpo en ese estado no es capaz de producir energía. Al carbón amorfo, al diamante, al CO, les reconocemos valores decrecientes de energía intrínseca. Al CO₂ no le asignamos ninguno hasta ahora.

Podríamos también deducir que un elemento tiene menos energía intrínseca a medida que posee un grado mayor de oxidación. El cloro elemento posee, en efecto, mayor energía que el cloro en Cl₂O, y éste mayor que el ClO (la regla no se aplica, naturalmente, a las oxidaciones endotérmicas).

Además de las dos leyes explicadas, hay un principio en termoquímica que permite prever en cierto modo, cuál es el producto que puede obtenerse, cuando dos o más componentes de un sistema son capaces de dar más de un resultado. Es el principio de Berthelot, que se enuncia así:

"Todo cambio químico que se produce sin intervención de energía extraña tiende a la producción del cuerpo que libera la mayor cantidad de calor".

Se le llama también principio del trabajo máximo.

Sea por ejemplo el sistema C + O. Como se sabe, él puede dar CO ó CO₂. En presencia de oxígeno suficiente y sin que intervenga calor o enfriamiento de fuera, según Berthelot la reacción tenderá, espontáneamente, a producir CO₂, porque éste produce más calor que CO (97 650 y 29 950 calorías, respectivamente).

Velocidad de la reacción química.- Desde el punto de vista teórico, la velocidad de una reacción nos ilustra acerca de la naturaleza de las sustancias y de las condiciones que afectan un proceso químico. Desde el ángulo práctico, ella es factor que cuenta en la economía de las empresas industriales, ya que de ella depende el rendimiento práctico de una producción. Se entiende por velocidad de una reacción la cantidad de moles por litro transformada en la unidad de tiempo. Ella puede medirse por la cantidad de una de las sustancias "primas" que desaparecen o por la de una de las que se forman en la reacción. (1)

(1) Según esta definición, puede calcularse la velocidad dividiendo la cantidad de sustancia transformada en un tiempo dado por el número de segundos en que se formó. Aun tomando un tiempo muy corto, el resultado es sólo aproximado. La expresión exacta es la "derivada" de la concentración en un momento dado respecto

Se ha observado que en una reacción influyen , como factores comunes de la velocidad, los siguientes:

- a) La naturaleza de las sustancias que entran como materias "primas" en la reacción o "reactantes".
- b) La temperatura a la cual se verifica la reacción.
- c) El estado de división de los reactantes.
- d) La catálisis.
- e) La concentración.

a) Por naturaleza de una sustancia queremos significar la actividad química con que ella se conduce frente a otra y que depende de sus propiedades intrínsecas. Sabemos, por ejemplo, que los elementos alcalinos reaccionan con rapidez y hasta con violencia frente a los halógenos, pero que entre ellos existen diferencias notables. El oxígeno actúa con velocidades diferentes al combinarse con los elementos de un mismo grupo: rápidamente con el fósforo, lentamente con el antimonio. Metales hay que con el oxígeno se combinan con rapidez (K, Ca), otros con lentitud (Fe, Cu) y otros que no se combinan (Au, Cr). Ya hemos señalado que el sitio que ocupa un elemento en la tabla periódica es una buena guía para conocer su "actividad" respecto de otro.

b) La temperatura afecta decisivamente la velocidad de la reacción. La combustión del carbón en un horno es muy lenta cuando se le enciende y se acelera a medida que la combustión avanza, debido a la elevación de la temperatura. Se sabe que la velocidad de una reacción puede elevarse dos y hasta tres o cuatro veces por un aumento de 10 grados Centígrados. Algunas reacciones requieren temperaturas muy altas para que su velocidad sea sensible. Por ejemplo, la disociación del CuO empieza sólo a los 1000 grados. La del agua tiene una velocidad muy moderada a los 1300 grados y sólo es capaz de descomponer completamente a la temperatura del arco (\approx 800 grados).

La explicación es la de que un aumento de temperatura provoca, en los medios fluidos, un aumento en la velocidad de las moléculas y por lo tanto el número de colisiones moleculares en la unidad de tiempo. Concurre también el aumento en la "actividad" química de las sustancias reaccionantes o sea, en la energía atómica o eléctrica.

Debe tenerse presente que un aumento indefinido de temperatura puede producir efectos contraproducentes. Temperaturas elevadas pueden destruir o inhibir agentes catalizadores de la reacción que interesa.

c) El estado de división afecta la velocidad por cuanto que ésta depende del número de colisiones. Los sólidos presentan entre sí, áreas de contacto mucho más pequeñas cuando forman trozos grandes que

(1) del tiempo. Si c es la concentración y t el tiempo, la verdadera velocidad sería $v = -dc/dt$ (cuociente diferencial). Las ecuaciones de este tipo no son propias de un curso introductorio.

cuando se les ha triturado o se les ha pulverizado. El estado ideal de la división sería seguramente el de la dispersión molecular, es decir, el estado de disolución o el gaseoso. Así se explica el efecto decisivo de la humedad en la verificación de muchas reacciones, por ejemplo, en las que producen las sales efervescentes al echarse en el agua.

d) La catálisis merece detenida consideración. Consiste en la aceleración notable (sorprendente a veces), que en la velocidad de una reacción, produce el contacto de las sustancias reaccionantes, con una tercera, que recibe el nombre de catalizador. El caso más conocido es el de la descomposición del clorato de potasio al calentarlo en presencia de Bióxido de manganeso. El clorato, calentado sólo, funde a los 350°C. y se descompone mucho después, a los 500 grados. En presencia de una décima parte de bióxido de manganeso, comienza a liberar oxígeno desde los 150, aún en estado sólido. Antes del advenimiento de la electricidad, el alumbrado público se hacía con mecheros de gas. Para no tener que encender cada mechero, cada noche, con intervención de operarios, se colocaba en cada surtidor de los quemadores, una espongita de platino, que cataliza la combinación de los gases H y CH₄ con el O del aire y el encendido se hacía automático.

Resumamos los hechos principales de la catálisis y algunas de sus interpretaciones:

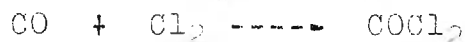
- 1) La cantidad de catalizador necesaria para una reacción es mínima y no guarda proporción con la acción que produce.
 - 2) El catalizador se encuentra, después de la reacción, intacto en su naturaleza química, como si no tomara parte en la reacción.
 - 3) No aporta al sistema energía alguna (o tan ínfima que carece de valor). Por lo tanto no modifica el rendimiento de la reacción.
 - 4) No provoca una reacción que sin él no es capaz de producirse.
 - 5) Hasta cierto punto, son "específicos": una sustancia que cataliza una reacción no es necesariamente catalizadora de otras.
 - 6) Existen catalizadores "antagónicos" o "inhibidores".
- Como ejemplos de catálisis daremos: La acción del níquel o del cobalto reducidos en la hidrogenación de aceites para transformarlos en grasa (reacción de Sabatier).

La acción del platino o del óxido de hierro, u óxido de vanadio, para la oxidación de SO₂ ----- SO₃.

La oxidación del HCl por el O, catalizada por el cloruro cúprico, CuCl₂.

La catálisis del NH₃ sintético por el hierro granulado.

El carbón de madera cataliza la reacción:



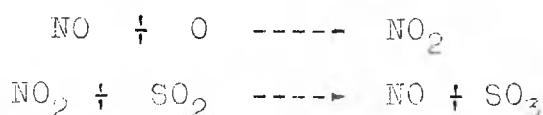
Existen conjuntos o sistemas de sustancias que son capaces de producir una reacción, pero que se mantienen en reposo, sin verificarse, hasta que un agente extraño la provoca, realizándose entonces, la reacción, hasta el límite. Una mezcla de H y O puede existir in-

definidamente, hasta que una chispa o un catalizador de platino inicien la explosión. Esos sistemas han recibido la denominación de inestables o también de metastable. Son parecidos al estado de un camión sobre una pendiente, parado por la acción de los frenos. Si se rompen éstos o si se introduce entre ellos y la rueda un aceite fino, el estado de equilibrio se rompe y no hay manera de restablecerlo. Una acción comparable a esta es la que harían los catalizadores: soltar los frenos, eliminar el roce de las moléculas, activar en alguna forma la dinámica de ellas. Para ello suelen actuar de varios modos. Hasta ahora se admiten dos hipótesis:

1) La formación de productos químicos intermedios, entre el catalizador y alguna de las sustancias reaccionantes, el cual entra inmediatamente en combinación con la otra sustancia, liberando al catalizador.

2) La acción superficial o sea la adsorción o fenómeno de atracción electrónica de las moléculas del catalizador, para formar también compuestos o concentraciones inestables, capaces de reaccionar rápidamente.

Un ejemplo de "compuesto químico intermediario" es la acción de NO en la oxidación de SO₂ para dar SO₃, en la fabricación del ácido sulfúrico:



Se llama también catálisis homogénea a este tipo, por cuanto que en ella existe sólo una fase, la gaseosa en este caso, y el catalizador (NO) está homogéneamente distribuido en la mezcla.

Un ejemplo de catálisis de superficie o de adsorción la tenemos en otro método de la misma industria del ácido sulfúrico. El catalizador (óxido vanádico, por ejemplo) adsorbe sobre la superficie el oxígeno; de hecho, lo concentra, la temperatura se eleva, la energía electrónica aumenta, en fin, el átomo de oxígeno se activa, entra en reacción con el SO₂ y forma el SO₃, el cual se disuelve o difunde en los gases restantes. Se llama también catálisis heterogénea a esta que se opera por un cuerpo que forma fase distinta a la de las sustancias reaccionantes.

En la práctica ocurre a veces que un catalizador de tipo heterogéneo cesa de actuar en un momento dado. Se debe a que la superficie se ha cubierto de la sustancia formada, por no difundirse. O bien, a la presencia de alguna sustancia extraña, paralizante o intoxicante, que inutiliza al catalizador, cubriéndolo superficialmente (el As sobre el Pt, por ejemplo). Estos "envenenamientos", que se denominan a veces catálisis negativas, se evitan mediante la acción de activadores, como la presencia del óxido de aluminio en el catalizador de hierro, para el amoníaco sintético. Lavar con ácido el platino, lo activa, eliminando las trazas de As-que a veces lo paraliza.

Señalaremos que en la biología actúan multitud de catalizadores, llamados diastasas, fermentos, etc., que tienen una importancia única en los procesos vitales. La respiración, la digestión, la putrefacción, todo proceso químico-biológico, está regido por acciones catalíticas. Considérese no más, la formación del ácido clorhídrico del estómago y compáresele con los métodos de laboratorio, en que la acción violenta del ácido sulfúrico concentrado es necesaria. Concluiremos en que la catálisis es realmente un fenómeno milagroso.

CAPITULO XIV

El factor concentración en las reacciones químicas

La ley de acción de masas y condiciones en que opera.- Reacciones reversibles y equilibrio química.- Fórmulas de equilibrio y sus aplicaciones.- Leyes del desplazamiento del equilibrio y sus utilidades.

El factor concentración, que fue enunciado en el capítulo anterior, es de tal magnitud e importancia, que lo consideramos digno de figurar en capítulo especial.

Puesto que las reacciones tienen lugar entre los átomos y ello sucede sólo cuando las moléculas se encuentran o chocan entre sí. Es obvio que la velocidad de una reacción aumenta cuando el número de moléculas en un volumen dado, es mayor. Si una corriente de aire "aviva" una llama, es porque el número de moléculas de oxígeno aumenta sobre una área dada del brasero. El ácido clorhídrico concentrado libera más hidrógeno reaccionando con un pedazo de zinc, que un ácido diluido. Estos dos ejemplos, casi vulgares, ilustran el efecto de la concentración molecular en la velocidad de una reacción. La concentración molecular se refiere claramente al número de moléculas por unidad de volumen; prácticamente hablando, al número de moles por litro. No debe confundirse con la simple concentración en gramos de sustancia por volumen.

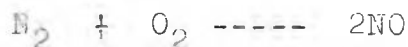
Como resultados de investigaciones sobre esta materia, dos químicos noruegos, Guldberg y Waage, seguramente movidos por las sugerencias precursoras de Wilhelmy y de Berthelot, formularon en 1867 la generalización conocida como la ley de acción de masas o de Guldberg y Waage, que ellos mismos enunciaron así:

"La velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las masas activas de las sustancias reaccionantes."

El concepto de masa activa, para G. y W. idéntica a lo que hemos enunciado como concentración molecular. Así que, el enunciado de la ley puede ser también éste:

La velocidad de una reacción es proporcional a la concentración molecular de cada una de las sustancias reaccionantes.

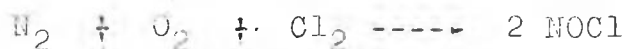
Admitimos la observación de G. y W., de que todo sistema de sustancias tiene un "coeficiente" de afinidad que le es propio y que es constante para una temperatura dada. Con esta constante y las concentraciones respectivas, es posible formular matemáticamente la expresión que nos da el valor de la velocidad de una reacción en un momento dado. Tratemos de expresar mediante fórmula esa velocidad.



Si designamos por C_{N_2} la concentración molar del nitrógeno, por C_{O_2} la de oxígeno, k la constante de "afinidad" y v la velocidad de reacción, tendremos:

$$v = k \times C_{N_2} \times C_{O_2}$$

Si fueran tres o más, las sustancias reaccionantes, la velocidad es proporcional al producto de las tres o más concentraciones. Supongamos factible la reacción:



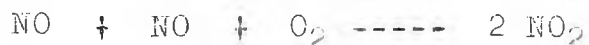
Usando la notación anterior, tendremos:

$$v = k \times C_{N_2} \times C_{O_2} \times C_{Cl_2}$$

En el ejemplo anterior las tres moléculas actúantes son de diferentes sustancias. Podría presentarse el caso en que de las tres dos fueran idénticas y una diferencia. La fórmula es homóloga de la anterior, pues para el efecto podría escribirse la ecuación con todos sus términos separados. Así la ecuación:



puede presentarse como:



y la fórmula que expresa la velocidad sería:

$$v = k \times C_{NO} \times C_{NO} \times C_{O_2} = C_{NO}^2 \times C_{O_2}$$

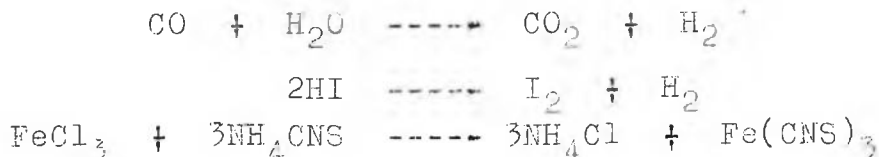
En general, una reacción de la forma:



tiene una velocidad que se expresa por la fórmula:

$$v = k C_A^m \times C_B^n$$

Ejercicios: Escribir las fórmulas de equilibrio de las ecuaciones siguientes:



Corolario: Tratándose de sustancias gaseosas, podemos substituir las concentraciones moleculares por las presiones, pues sabemos que ellas son entre sí proporcionales. Si P_{N_2} y P_{O_2} son las respectivas presiones en la ecuación:

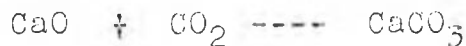


la velocidad puede expresarse por

$$v = k \times P_{N_2} \times P_{O_2}$$

Sistemas homogéneos y heterogéneos: Insistimos en distinguir las dos formas en que suelen presentarse los conjuntos o mezclas de sustancias: los que tienen forma homogénea, o como decimos también, de una sola fase y los que tienen forma heterogénea o con mas de una fase. El aire, el agua de mar, son sistemas homogéneos, con una sola fase gaseosa el primero, con una líquida el segundo. Hay varios componentes en cada uno, pero en el mismo estado. Un trozo de zinc sumergido en ácido clorhídrico, una atmósfera de CO_2 reaccionando sobre cal viva (CaO) sólida, son ejemplos de sistemas heterogéneos.

Se hace la distinción precedente para dejar establecido que la ley de acción de masas no puede ser aplicable a los sistemas heterogéneos en su conjunto. La razón es que no es posible determinar en un momento cuál es exactamente la concentración molar de un sólido frente a un gas o frente a un líquido o la de éste frente a un gas. La irregularidad de las superficies, los factores de adsorción, las corrientes, etc., lo impiden. Pero, es posible aplicar siempre la ley a la fase que lo permite. En el sistema



podemos decir que en todo momento la velocidad de la reacción de formación de CaCO_3 es proporcional a la concentración de CO_2 , lo cual es cierto, aunque las concentraciones de CaO y de CaCO_3 aparezcan como constantes. Esto es lo que se hace y escribimos:

$$v = k \times \text{CO}_2$$

La velocidad es una variable: Las concentraciones de las sustancias que reaccionan en un sistema, necesariamente disminuye con el tiempo, pues van apareciendo como tales. Por consiguiente, la velocidad, que depende de esas concentraciones, disminuye de un momento a otro. La velocidad no es, pues, constante. En cuanto a k , ella aparece de igual valor que v cuando se hacen las concentraciones iguales a la unidad. Pero no coinciden con la experiencia en esos casos, por lo cual debe calcularse mediante una integración que no cabe dentro de estas lecciones. (1). La constante k , además de ser válida sólo para un conjunto de sustancias reaccionantes determinado, lo es también, de modo exclusivo, para una temperatura definida. Si la condición de temperatura varía, la constante es otra. Por eso a cada constante hay que indicarle su temperatura, y en las ecuaciones hace, poniendo a k una t subscripta, así: k_t . Esto significa que el valor de k es el correspondiente a la temperatura t .

Reacciones reversibles y la noción de equilibrio químico.-

La experiencia nos enseña que cuando una mezcla de H y O se enciende, la reacción continúa por sí mismo hasta cuando una de las sustancias haya sido totalmente combinada. Lo mismo ocurre si una solución de ácido se agrega a una de hidróxido de amonio, una de cloruro de sodio a una de nitrato de plata. Estas reacciones que van hasta el final se dice que son completas, totales, cuantitativas o irreversibles. Pero en otros juegos de sustancias la reacción se detiene, por lo menos en la práctica o, aparentemente, antes de que cualquiera de las ellas se haya agotado.

La velocidad parece llegar a cero antes de que la reacción se complete. Se dice de estas reacciones que son incompletas, limitadas o reversibles. Cuando, por ejemplo, en un recinto hermético, se calienta a una determinada temperatura una cantidad de carbonato de calcio, la descomposición se produce sólo hasta que el CO_2 liberado llega a una presión dada, que es característica de la temperatura escogida. Cuando en recinto idéntico, se calientan cuatro volúmenes de HCl y uno de O_2 a $340^\circ C.$, aproximadamente, un 20 % de HCl y de O quedan sin combinarse. La reacción que constituye el proceso Deacon para preparar Cl_2 , se escribe:



Las dobles medias flechas han sido adoptadas para indicar esta particularidades de tales reacciones.

La reversibilidad de estas reacciones, según lo prueba la experiencia, se debe a que los productos formados a expensa de las sustancias iniciales, reaccionan entre sí y reconstituyen aquellas. La reacción regresa, diríamos en lenguaje corriente. Como reacción, este proceso inverso tiene también en todo momento su velocidad. Bien claro es que, mientras la velocidad de la reacción directa (la que va de izquierda a derecha en la ecuación) disminuye con el tiempo

(1) Para un sistema dado, el cálculo de las velocidades (y sus aplicaciones), se reduce a la determinación de la constante.

po (pues la concentración disminuye), la velocidad de la reacción inversa (derecha a izquierda), que comienza en cero aumenta con el tiempo. Un momento llega necesariamente en que las dos reacciones tienen igual velocidad y en adelante el sistema no avanza ni retrocede: se ha constituido un equilibrio, el cual se mantiene, y depende sólo de la temperatura. Se deduce que en un momento dado, la velocidad de reacción del sistema es la diferencia de las velocidades de las reacciones opuestas. Pueden definirse, pues, como reacciones reversibles, aquellas en las cuales los productos formados reaccionan entre sí para reconstruir los originales. El equilibrio que se establece cuando las velocidades de las reacciones inversas se igualan, no es un equilibrio estático, sino dinámico, pues las reacciones de sentido opuesto continúan, pero sus velocidades son iguales.

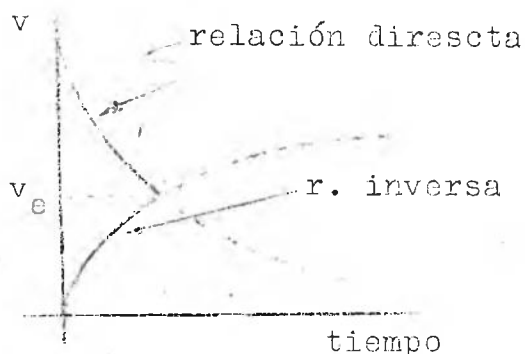


Fig. 17.- Equilibrio químico.

De la ley de Guldberg y Waage podemos deducir la fórmula que determina la condición de equilibrio, en función de las concentraciones a una temperatura dada. Tomemos la ecuación del proceso Deacon, designemos por v_1 la velocidad de la reacción directa, v_2 la de la reacción inversa, k_1 y k_2 , las constantes respectivas:

$$v_1 = k_1 \times C_{\text{HCl}}^4 \times C_{\text{CO}_2}$$

$$v_2 = k_2 \times C_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times C_{\text{Cl}_2}^2$$

Como la condición de equilibrio es que v_1 sea igual a v_2 , podemos escribir

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times C_{\text{Cl}_2}^2}{C_{\text{HCl}}^4 \times C_{\text{CO}_2}} = \frac{k_2}{k_1} = K_t$$

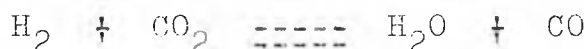
k_1/k_2 , razón de dos constantes, es también una constante. Si la designamos por la mayúscula K , podremos escribir la ecuación como lo dejamos hecho, indicando t la temperatura a que se refiere el equilibrio de la reacción. En general, si tenemos una reacción de la forma:



la fórmula que da la condición de equilibrio a una temperatura dada, t , será

$$\frac{C_{\text{D}}^p \times C_{\text{E}}^q}{C_{\text{A}}^m \times C_{\text{B}}^n} = K_t$$

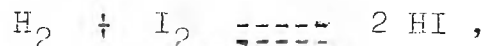
Esta fórmula nos dice que en el momento del equilibrio a la temperatura t , existe una relación numérica entre las concentraciones de las sustancias presentes en el sistema (remanentes de las sustancias originales y sustancias o productos formados) y que la sustancia de esa relación se mantiene a pesar de que por cualquier medio se aumente o disminuya cualquiera de las concentraciones. Si por ejemplo, una vez establecido el equilibrio, añadiéramos intencionalmente una pequeña cantidad de la sustancia A, automáticamente una parte de ella se combinaría con B para dar D y E. Los aumentos de A, D y E serían tales que compensarían en la fórmula la disminución de B y el valor de la razón K_t , no variaría. Igual fenómeno ocurriría si aumentáramos o si disminuyéramos cualquiera otra de las concentraciones. Y como dijimos en el corolario, las presiones pueden reemplazar a las concentraciones si se trata de un sistema homogéneo gaseoso. Obsérvese bien, que si variamos una cualquiera de las concentraciones, en el nuevo estado de equilibrio aparecerán nuevos valores de todas las concentraciones. Lo que se conserva es el valor de la razón o sea el valor de K_t . Haber ilustra esta afirmación con la reacción:



En la experiencia se dan valores diferentes a las concentraciones iniciales de H_2 y de CO_2 , y se observa que el valor de K es siempre de 1.60 (ver edición española 1953, página 249). Se concluye también, que mientras el sistema permanezca aislado y la temperatura constante, todas las concentraciones de las sustancias permanecerán constantes. Además, ya se advirtió que la presencia de un catalizador hará que se llegue más rápidamente al equilibrio, pero no alterará en nada los valores de la fórmula.

Como ejemplos de los problemas que pueden presentarse tenemos:

- 1) Calcular el valor de la constante K , en la reacción:



si partiendo de 0.32 moles de H_2 y 0.32 moles de vapores de I_2 , en un volumen de 10 litros, encontramos en el equilibrio 0.07 moles de cada una de las sustancias iniciales.

En primer lugar, observemos que según la ecuación, por cada mole de hidrógeno y de yodo que desaparecen se forman 2 de HI. La aritmética nos dice que $0.32 - 0.07 = 0.25$, son las moles de yodo y de hidrógeno que han desaparecido. Por lo tanto, la cantidad de moles de HI formadas será $2 \times 0.25 = 0.5$ moles. Para encontrar los valores de las concentraciones de todas estas sustancias al final, deben dividirse las respectivas cantidades de moles, por 10 litros.

La fórmula de equilibrio es:

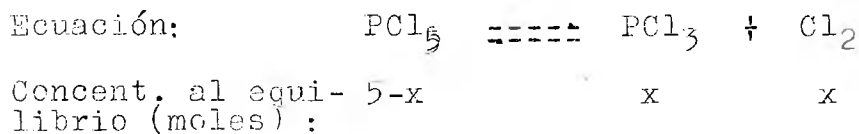
$$\frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \times C_{\text{I}_2}} = K$$

Sustituyendo por los valores de las concentraciones y resolviendo tendremos:

$$\frac{25 \cdot (0.5/10)^2}{(0.07/10)(0.07/10)} = 50$$

Luego, el valor de la constante K en la reacción es 50.

2) Cuál es la cantidad de PCl_3 y Cl_2 que se forman al disociarse PCl_5 , partiendo de 5 moles por litro, si la constante de equilibrio a la temperatura dada es de 21.6?



Se supone que x es la cantidad de moles de PCl_5 transformada y como por cada mole de esas aparecen una de PCl_3 y una de Cl_2 , al final habrá x moles de c/u. de estas dos sustancias. Las concentraciones tienen los mismos valores que el número de moles, porque el volumen es 1 litro.

La fórmula de equilibrio es :

$$\frac{C_{\text{PCl}_3} \times C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{PCl}_5}} = 21.6$$

Sustituyendo por los valores, tendremos:

$$\frac{x^2}{5 - x} = 21.6$$

La expresión se resuelve en una ecuación de segundo grado de la forma:

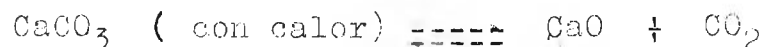
$$x^2 + 21.6x - 108 = 0$$

La solución da para x un valor de 4.15 moles.

Las reacciones completas o irreversibles pueden ser mejor comprendidas a la luz de las que acabamos de ver, es decir, de las reversibles. Si en la reacción irreversible los productos que se forman no reconstruyen prácticamente las formas iniciales, es porque las concentraciones de ellos no llegan seguramente, a los valores necesarios para que la velocidad de la reacción inversa logre igualar a la velocidad de la reacción directa. Esto es así, en efecto, y se debe a que los productos se eliminan del medio, a medida que se producen. Resulta, pues, que un sistema puede ser reversible o irreversible, según sea posible o no que los productos de la reacción directa se mantengan y acumulen en el medio, para reaccionar entre ellos.

Los siguientes casos ilustran y son aplicaciones de este principio.

1) Si se calcina el CaCO_3 en un recipiente abierto, el CO_2 que se forma se escapa y su concentración no llega a motivar una velocidad de reacción inversa apreciable. La diferencia de las velocidades de las reacciones opuestas favorece la directa y todo el carbonato se descompone. Pero si la descomposición se produce en recinto hermético, el CO_2 se acumula y su concentración llega a producir una reacción de sentido inverso con velocidad equivalente a la de la reacción directa. Recordar que la ecuación es:

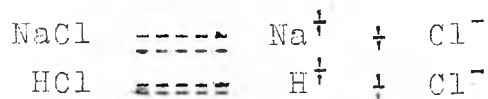


2) La formación de sales insolubles en un medio, explica bien la irreversibilidad de la respectiva reacción. Por el hecho mismo de la precipitación, los productos formados no reaccionan con la velocidad necesaria para equiparar el rendimiento al de la reacción directa. Sea la reacción:



El producto AgCl es prácticamente insoluble (1.5×10^{-4} gms/100). Esta concentración es ínfima comparada con las de los iones plata y cloro, durante la reacción y por eso la reacción directa tiene que ir hasta el fin.

3) La precipitación de una sal que se halla disuelta en un medio, cuando se agrega una sustancia que contenga uno de los iones de la sal, es posible. Si a una solución de NaCl en agua, agregamos HCl concentrado, obtenemos un precipitado de NaCl pura (método eficaz para separar, de una mezcla de sales, una de ellas. Aquí la reacción tiene lugar entre los iones. La sal disuelta se halla disociada en sus iones:



Como puede verse, el ion Cl^- aumenta su concentración con la adición de HCl y necesariamente la reacción inversa tiene que producirse para que la constante (constante de disociación) se mantenga. Los aumentos y disminuciones de las concentraciones pueden ser indicados en la fórmula de equilibrio por medio de flechas, haciendo de mayor tamaño la que indica el cambio intencional. Por ejemplo:

$$\frac{C_{\text{Na}} \times C_{\text{Cl}}}{C_{\text{NaCl}}} = K$$

Este efecto de un ion sobre la sal que lo contiene es lo que se llama efecto de ion común, muy utilizado en química analítica.

4) Las reacciones de iones que dan una molécula no disociables son necesariamente reacciones irreversibles, por cuanto la velocidad de disociación es, prácticamente, nula comparada con la de combinación. Por eso la neutralización, que es la combinación del ion H^+ con OH^-

para formar agua, es una reacción completa (es la reacción de los ácidos con las bases). Ella se representa así:



Se sabe que el agua es un producto prácticamente no disociado ($= 10^{-7}$).

Resumiendo los casos anteriores, diremos que una reacción será irreversible cuando los productos de la reacción directa se eliminan, al menos como formas activas, ya sea por escape de ellos en estado de gases, ya por precipitación debido a la insolubilidad, ya sea por constituir productos no disociables.

El desplazamiento del equilibrio.- Destaquemos dos afirmaciones hechas anteriormente: El cambio de una de las concentraciones en un sistema equilibrado, altera los valores de las otras, aun cuando no altera el valor de la constante K; y un cambio de temperatura altera el valor de las concentraciones, y además, hace variar el valor de K. En uno u otro caso hay desajuste de valores en los términos del equilibrio. Decimos que éste se desplaza de las condiciones originales. Decimos que éste se conoce con el nombre de desplazamiento del equilibrio. De las leyes de la termoquímica y de la de acción de masas, podemos decir cuál es el sentido o dirección en que ese desplazamiento se produce y podemos también prever cuáles son las condiciones en que los mejores rendimientos de una reacción se produce. Hemos visto en detalle, cómo y en qué sentido, la variación de una concentración afecta el equilibrio. Veamos ahora cómo lo hace un cambio de temperatura. Consideremos las dos reacciones siguientes, una exotérmica, la otra endotérmica, cada una en sistema separado:



Según la Termoquímica, la reacción inversa en (1) es endotérmica, y la inversa de (2) es exotérmica. Si los dos sistemas se hallan en equilibrio, un aumento de temperatura produce en cada uno un efecto diferente: en (1) el aumento de calorías favorece la reacción que las consume: la de derecha a izquierda. En (2) también favorece a la reacción que consume calorías, que es aquí la de izquierda a derecha. Este es un caso particular de un principio genérico que se aplica por igual a los cambios físicos. Por ejemplo, en el estado de equilibrio entre un líquido y su vapor, al aumentar la temperatura, las calorías suministradas tienden a ser empleadas en la evaporación de nueva cantidad de líquido. Un enfriamiento del sistema se traduce en condensación del vapor, que es el medio de proveer calorías, a fin de intentar el mantenimiento del equilibrio. Hay, en todo caso, una reacción del sistema para tratar de conservar el estado vigente de equilibrio (la naturaleza aborrece los cambios, decían los antiguos). A veces lo logra, en cierto modo (caso de variación de las concentraciones), a veces no, como cuando varía la temperatura. Aquí no sólo se desplazan las concentraciones, sino la razón de ellas, la constante.

Van't Hoff, físico holandés, estudió estos efectos de la temperatura y formuló la ley que lleva su nombre y que se enuncia:

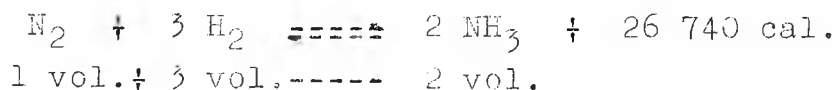
"Cuando se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, éste se desplaza en el sentido que absorbe calor e, inversamente."

Van't Hoff limita su ley al efecto de temperatura. Pero hemos visto que además, el número de moléculas (concentración) y la presión (o el volumen), son también condiciones de equilibrio. Para comprender todos los factores e indicar los sentidos de desplazamientos de los equilibrios, el químico francés Henry Le Chatelier enunció en 1884 su principio, llamado también ley de Le Chatelier o principio de la mínima acción que dice:

La variación de un factor cualquiera que afecte un sistema en equilibrio provoca en él un cambio que trata de contrarrestar la variación del factor mencionado.

Como hemos dicho, comprende este principio los cambios de temperatura, presión, etc., así como abarca los sistemas o cambios físicos, químicos o de otra índole. Un aumento de temperatura provoca un cambio que consume calor (Van't Hoff), uno de concentración motivará un cambio que la reduce, etc.

Para ver el valor práctico del principio, indagemos cuáles son las condiciones de temperatura y presión en que puede obtenerse el mejor rendimiento en la síntesis del amoníaco:



La reacción es exotérmica. Al equilibrio, si bajamos la temperatura, provocamos el cambio que libera calor, es decir, la síntesis de NH_3 , lo cual buscamos. En una síntesis completa (lo que deseáramos), 4 volúmenes de componentes pasan a dos volúmenes de NH_3 , si la presión se mantiene constante, de tal modo que si mantenemos el volumen del recipiente (.4 litros, por ejemplo), constante, las concentraciones de N y de H disminuyen y la reacción se detiene. Es claro que para prolongar la reacción de síntesis conviene aumentar la presión a medida que el proceso se verifica. En suma, pues, la síntesis de NH_3 , para su mejor rendimiento, requiere aumento de presión y disminución de temperatura. Sin embargo, la temperatura no debe ser tan baja pues con ello se reduce la "actividad" de los gases reaccionantes. Hay que buscar una temperatura que concilie las exigencias del caso. En uno de los procesos industriales se ha encontrado como óptimas condiciones, 400 grados C. y 100 atmósferas de presión.

OBRAS CONSULTADAS

La lista de obras que damos nos ha servido de guía por lo cual dejamos constancia de nuestro reconocimiento para los autores. Estas obras servirán para completar las informaciones que ha de poseer el alumno y que no hemos podido incluir en nuestras lecciones. Exortamos a los estudiantes del curso a que se familiaricen con uno o varios de los textos anotados.

- BABOR JOSEPH A.- Química General Moderna.- Traducido al español edición Manuel Marín, Barcelona.
- BRISCOE HERMAN T.- The Structure and properties of matter.- McGraw-Hill Book Co., New York.
- CHAPIN AND STEINER.- Second Year College Chemistry.- John Wiley and Sons Inc., New York.
- DEMING HORACE D.- Química General.- Trad. esp., Editorial Hispano-Americana, México.
- GETMAN F., DANIELS F.- Outlines of Theoretical Chemistry.- John Wiley and Sons Inc., New York.
- LAMIRAND J., BRUNOLD G.- Cours de Chimie pour les Classes de Mathématiques.- Masson et Cie., Paris.
- MOORE F., HALL, W. T., - A history of Chemistry.- McGraw-Hill Book Co., New York.
- MOELLER THERALD.- Inorganic Chemistry, an advanced Textbook.- John wiley and Sons, Inc.- New York.
- MELLOR J. W.- Modern Inorganic Chemistry.- Longmans, Green and Co., London.
- PARTINGTON J. R.- A Textbook of Inorganic Chemistry.- Mac Millan and Co., London, New York.
- SANDERSON, R. T.- Introduction to Chemistry.- John Wiley and Sons, Inc., New York.
- STEINER L., CAMPBELL J. A.- General Chemistry.- Mac Millan Co., New York.
- WEEKS MARY ELVIRA.- Discovery of the Elements.- Journal of Chemical Education, Easton, Pa.
- WIBERG EGON.- Química Inorgánica Moderna.- Traducido del español por Manuel Marín, Barcelona.

BIBLIOTECA NACIONAL DE PANAMA



3 4189 00068 7555