

EXPERIENCIAS DE CATEDRA

Por CARLOS LOPEZ BUSTOS
Catedrático de Física y Química del Instituto masculino de Ciudad Real.

PRESENTO aquí experimentos muy sencillos y asequibles de los cuales se pueden sacar un sinnúmero de consecuencias, algunas de las cuales indico, pero sin pretender haber hecho un estudio exhaustivo de las mismas, pues creo que son prácticamente inagotables.

- * Los hidrácidos y los halógenos.
- * Electrólisis de los cloruros alcalinos.
- * Sodio en el agua.
- * Variación de la resistencia de los conductores con la temperatura.
- * Comportamiento de diferentes lámparas.
- * Reversibilidad de los fenómenos magnéticos.
- * Extracorrientes de apertura y cierre.

LOS HIDRACIDOS Y LOS HALOGENOS

Se coloca en un tubo de ensayo una pequeña cantidad de un fluoruro, en otra de un cloruro, en otra de un bromuro y en otra de un yoduro, y con precaución se va agregando en cada uno ácido sulfúrico concentrado. A primera vista parece que en los cuatro debería haber un intenso desprendimiento gaseoso, debido al FH, al CLH, al BrH y al IH que se producirían en cada uno de los tubos, y que además en este orden disminuiría la intensidad del fenómeno, teniendo en cuenta la volatilidad de los mismos. Sin embargo se observarán dos anomalías para las que debe buscarse una explicación, haciendo ver a los alumnos la necesidad de observar minuciosamente todo cuanto acontece en los laboratorios sin dejar pasar el más insignificante detalle.

1.º Con el fluoruro el desprendimiento gaseoso es muy poco intenso sobre todo comparado con el que se produce con el cloruro, a pesar de que teóricamente el FH debería ser más volátil que el ClH. Aquí se tiene una ocasión para hacer ver las anomalías existentes en las temperaturas de ebullición de los compuestos hidrogenados de los no metales.

V b	VI b	VII b
NH ₃ —33,35°	OH ₂ 100	FH... .. 19,4
PH ₃ —87,70	SH ₂ —60,75	ClH —83,7
AsH ₃ —55	SeH ₂ —41,5	BrH —67
SbH ₃ —18	TeH ₂ —1,8	IH... .. —34,48

Los de los primeros elementos de los grupos V b, VI b, VII b, que deberían ser precisamente los más volátiles, son, por el contrario, los menos. La causa de ello se hará ver que es debida a que sus moléculas se atraen entre sí con fuerzas más intensas que las de Van der Waals. Los electrones no compartidos de los pequeños átomos de F O y N, fuertemente electronegativos, ejercen una fuerte atracción sobre los protones que integran las moléculas, llegándose en el caso del FH a una verdadera asociación molecular, uniéndose unas moléculas con otras por los llamados puentes de hidrógeno FH-FH. En el caso del agua parece que en realidad no hay asociación propiamente dicha, sino una tendencia de las moléculas a formar estructuras más compactas al destruirse, de 0 a 4°, el equilibrio de la estructura sumamente abierta del hielo. En ésta, cada átomo de oxígeno está rodeado tetraédricamente de cuatro hidrógenos: dos ligados por pares de electrones compartidos (enlace covalente) y otros dos por los pares solitarios (enlaces hidrógeno). A su vez, cada hidrógeno de cada grupo H₂O se une a otros O por puentes hidrógeno. En resumen, cada molécula de H₂O se une por cuatro enlaces hidrógeno a otras tantas y así sucesivamente formando un todo continuo, en el que pierden su individualidad.

K	L	M	O	P	
1s ²	2s ² 2p ⁵				○ F
1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁵			○ Cl
1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ⁵		○ Br
1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰	5s ² 5d ⁵	○ I

2.º Se observará además, cómo lentamente en el caso del bromuro y con gran rapidez en el del ioduro, se separan respectivamente bromo (color rojo) y yodo (color pardo, calentando vapores violeta).

De esto también se pueden sacar muchas e interesantes consecuencias; a medida que aumenta el peso atómico de los halógenos aumenta su volumen atómico disminuyendo el grado de electronegatividad, siendo posible relacionar ambos hechos con el número de orbitales ocupados.

	<i>Radio covalente</i>	<i>Electronegatividad</i> (Pauling)
Fluor	0,72 A	4
Cloro	0,99	3
Bromo	1,14	2,8
Iodo	1,33	2,5

La unión de los halógenos con el hidrógeno (elemento más bien electropositivo) irá por ello siendo cada vez menos fuerte. El FH es extraordinariamente estable, sólo por electrólisis podría separarse el F. El ClH es ya menos, y si en el segundo tubo se agrega un oxidante, como el bióxido de manganeso, y se calienta, se apreciará el desprendimiento de cloro. El BrH es poco estable y basta el poder oxidante del sulfúrico para separar el bromo:



El IH es aún menos y no sólo forma SO_2 , sino también otros productos de la reducción más profunda del ácido sulfúrico, azufre y aun SH_2 (de color inconfundible)



Para igualar estas reacciones, como todas las de oxidación-reducción, puede procederse, como veremos, teniendo en cuenta que, puesto que hay elementos que varían en su número de oxidación, a más de la conservación del número de átomos, deberá considerarse la del número de electrones. En las tres, el iodo se oxida de -1 a 0 liberando un electrón; pero en la primera, el S se reduce de 6 a 4 , dos electrones; en la segunda, de 6 a 0 , seis electrones, y en la tercera, de 6 a -2 , ocho electrones. Así es que en el primer caso se oxidarán dos yodos, en el segundo seis y en el tercero ocho, por cada molécula de sulfúrico reducida.

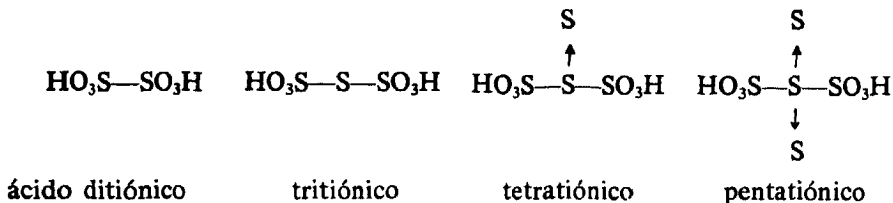
En la *fig. 2* se representa de un modo gráfico convencional estas oxidoreducciones iodo-azufre.

En los procesos antes indicados de reducción del ácido sulfúrico, tam-

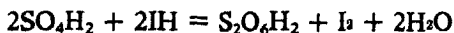
bién se producen pequeñas cantidades de ácido ditiónico y de ácidos poli-tiónicos. Si tenemos en cuenta que en todos ellos el número total de

6			
5	S	S	S
4	↓		
3			
2			
1			
0		↓	
-1	↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
-3	I	I	I
	1*	2*	3*

oxidación de los dos azufres es 10 (5 en cada uno de los extremos pues el de los de la cadena intermedia es cero)



(las flechas indican enlaces de covalencia dativa); es fácil igualar las reacciones correspondientes, que para mayor sencillez supondremos sólo entre el ácido sulfúrico y el iodhídrico:



Para todos los ácidos tiónicos el número total de oxidación es 10, y el de las 2, 3, 4, 5, 6 moléculas de sulfúrico: 12, 18, 24, 30, 66, y, por tanto, el número de átomos de iodo oxidados serán: 2, 8, 14, 20 y 36.

Si en lugar del sulfúrico fuera sulfuroso, con 2, 3, 4, 5, 6 moléculas, los números totales de oxidación serían 8, 12, 16, 20 y 24, lo que explica que el ditiónico se obtenga por oxidación del sulfuroso y los restantes por reducción

$$8 < 10$$

$$12 > 10$$

En fin todo esto puede servir para demostrar la complejidad de los procesos químicos, no tan sencillos como se suele indicar en los libros.

Volviendo a los halógenos se puede hacer ver cómo su unión con el oxígeno, elemento muy electropositivo, va siendo cada vez más fuerte a medida que aumenta su peso atómico y por lo tanto su electronegatividad. El fluor puede decirse que no se combina con el oxígeno, los cloratos, bromatos, etc., son muy inestables, siendo un poco menos los iodatos. Sobre este particular se puede hacer una consideración interesante puesto que relaciona dos asignaturas diferentes; en Mineralogía se aprecia cómo no hay minerales cloratos o bromatos, y si en cambio, sulfatos, carbonatos, etc., y ahora en Química puede darse una idea de la causa de que ocurra esto. Pero aún hay más, los iodatos no constituyen minerales propiamente dichos, pero sí se indican en los libros que en los yacimientos de nitrato sódico existe también en pequeñas cantidades de iodato.

También es ésta una ocasión para que vean los alumnos y comparen los colores del cloro, del bromo y del iodo; observando cómo en dicho orden aumenta su "color". La causa de esto es que las bandas de absorción de los halógenos van aumentando en intensidad y se van corriendo hacia las longitudes de onda mayores a medida que aumenta el número atómico. El cloro absorbe las radiaciones ultravioletas, violetas y azules de la luz blanca, dejando sólo las rojas y verdes, cuya mezcla nos produce la sensación de amarillo verdoso. El bromo absorbe ya una serie del verde, dejando solo; el resto de éste, el amarillo, el anaranjado y el rojo, cuya mezcla resulta rojo parda. El iodo absorbe todo el verde y deja pasar algo de azul, todo el violeta y parte del naranja y del rojo, apareciendo en capas no muy gruesas de color púrpura (mezcla de rojo y violeta). Ambos fenómenos, de aumento de la intensidad y corrimiento hacia el rojo, pueden relacionarse con el número de electrones de los átomos, que aumenta naturalmente con el número atómico.

De un modo aproximado es posible comprobar esto experimentalmente utilizando el espectroscopio. Con objeto de que puedan verlo todos los alumnos a la vez, es preferible proyectar el espectro sobre una pantalla. Si entre el foco y el aparato se coloca el tubo de ensayo en el que se ha producido bromo, se observará cómo quedan sólo en el espectro los tonos amarillos, anaranjados y algunos rojos y verdes.

Para estudiar el color del iodo se calienta un tubo, interpuesto como el anterior, con una pequeña cantidad de iodo, para que sus vapores absorban las radiaciones. Se observará cómo sólo quedan los tonos rojos y violetas (éstos muy débiles).

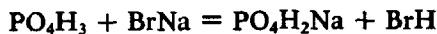
Pero es posible proceder de otra manera que nos permite además ver la influencia del disolvente. Si se disuelve el iodo en cloroformo o en tetracloruro de carbono se obtiene una disolución violeta que en el espectroscopio se comporta igual que los vapores. Obsérvese que estos disolventes no presentan apenas polaridad, y por ello, no ejercen acción sobre las moléculas de I_2 que se conservan como en el caso del vapor.

Por el contrario si se utiliza el alcohol la disolución será parda, dando en el espectroscopio una mezcla de tonos rojos y verdes bastante parecida a la del bromo. En este caso se trata de un disolvente fuertemente polar, su interacción con las moléculas de iodo es mucho mayor, pudiéndose decir que se encuentra el iodo más o menos "combinado" con el disolvente. Incluso hay hasta una regla práctica de análisis para diferenciar las sustancias orgánicas que no llevan oxígeno y por lo tanto son poco polares (hidrocarburos), de las que sí le llevan y sus moléculas son polares (alcoholes, ácidos, etc). El iodo en las primeras da disoluciones violetas y en las segundas pardas.

El hecho de que el cloro sea un gas, el bromo un líquido y el iodo un sólido, se explica teniendo en cuenta que las fuerzas con que se atraen las moléculas Cl_2 , Br_2 e I_2 entre sí, las llamadas fuerzas de Van der Waals, son debidas a la polarización mutua (deformación) de las moléculas que naturalmente será tanto más fácil cuanto mayor sea el número de electrones de los mismos.

Pero todavía se pueden sacar más consecuencias: a las 24 horas es posible apreciar cómo el FH ha corroído más o menos el vidrio del tubo llega incluso a perforarle. Se hará ver que esto no es debido a una mayor fuerza del ácido fluorhídrico (por el contrario es el más débil de los cuatro), sino a una propiedad específica del mismo.

En fin se puede explicar cómo para obtener el BrH y el IH es preciso sustituir el ácido sulfúrico por el fosfórico.



ácido que carece de propiedades oxidantes. Obsérvese que el potencial de la reacción



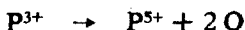
abreviadamente



es $-0,20$ V., mientras que el de la



abreviadamente



es $+0,20$.

Es decir el azufre en grado de oxidación 4 es más notable que en el 6 y el fósforo en el 5 más que en el 3.

El potencial negativo del primer caso indica que la reacción tendrá lugar hacia la izquierda y el positivo de la segunda que tendrá lugar hacia la derecha.

ELECTROLISIS DE LOS CLORUROS ALCALINOS

Puede emplearse un voltámetro de gases de cualquier clase, yo he utilizado uno con electrodos de carbón y en forma de H. Se llena de disolución de ClNa a la que se ha agregado un poco de fenolftaleína y se electroliza utilizando la fuente de corriente continua del Torres Quevedo o más fácilmente con pilas secas de 4,5 V.

Se observa muy bien cómo en el tubo correspondiente al cátodo, donde se descargan los iones H^+ y se desprende por tanto hidrógeno que se acumula en la parte superior (al final de la experiencia puede hacerse

arder); el líquido se va enrojeciendo debido al exceso de iones OH^- que se produce como consecuencia de la descarga de los H^+ . Puede lograrse que quede todo el líquido, hasta el nivel superior, intensamente rojo.

En el otro electrodo el desprendimiento gaseoso, dada la solubilidad apreciable del cloro en el agua y su mayor densidad, es mucho menos intenso y el líquido se va tiñendo de un color débilmente amarillento.

Si se prolonga mucho la operación el color rojo puede pasar por el tubo de comunicación e invadir la zona del ánodo. Esto precisamente puede servir para indicar la necesidad de un diafragma cuando se trata de obtener por electrólisis Cl_2 , NaOH e H_2 . Al mismo tiempo es posible indicar también cómo sin diafragma el cloro reaccionará con el hidróxido sódico originando distintas sales oxigenadas según sea la temperatura; desde el hipoclorito a baja temperatura al perclorato a la más elevada. Estas reacciones por los procedimientos del cambio en el número de oxidación son muy fáciles de igualar y tendremos:



En realidad sólo la primera, a baja temperatura, y la tercera, a alta, tienen interés; pero sirven muy bien como ejemplos de reacciones en las que átomos iguales se oxidan y reducen. En la primera, de los dos cloros inicialmente al nivel de oxidación 0, uno sube a 1 y otro baja a -1 ($1 - 1 = 0$). En la segunda, uno sube a 3 y 3 bajan a -1 ($3 - 3 \cdot 1 = 0$). En la tercera, uno sube a 5 y 5 bajan a -1 ($5 - 5 \cdot 1 = 0$), y en la cuarta, uno sube a 7 y 7 bajan a -1 ($7 - 7 \cdot 1 = 0$).

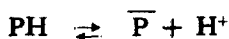
Todo esto nos indica cómo en el cloro, en el bromo y el yodo, la estabilidad de los niveles de oxidación aumenta en el orden 1, 3, 5, 7. Puede indicarse como esto es en realidad sólo un caso particular de un fenómeno muy regular que fue señalado por Luther en 1901, " Cuando los grados medios de oxidación se descomponen espontáneamente en grados superiores e inferiores son más oxidantes que los primeros y menos que los segundos".

SODIO EN EL AGUA

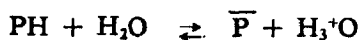
Es muy interesante agregar previamente fenolftaleína al agua y explicar cómo el sodio, más electropositivo que el hidrógeno, le va desplazando dejando como una estela de iones OH^- , que se hace ostensible con el indicador antes mencionado.

También puede observarse aquí el fenómeno de la difusión, pues el color rojo que se va formando en la superficie poco a poco se extiende por toda la masa.

Igualmente es ocasión de dar una breve idea de la teoría de los indicadores. La fenolftaleína, cuya fórmula la representaremos abreviadamente por PH, es un ácido muy débil que se disocia



o bien



con la particularidad de ser las moléculas neutras PH incoloras, y los aniones $\overline{\text{P}}$ de color rojo, pues al disociarse experimenta un cambio en su estructura que se traduce en un cambio de color. Al agregar una base una sustancia aceptora de protones como los iones OH^- , los equilibrios anteriores se desplazan hacia la derecha originándose iones P en cantidad suficiente para que la disolución se coloree de rojo. En su disolución natural no hay suficientes iones $\overline{\text{P}}$ para que presente color rojo.

Por último y entrando en el terreno de la Física, se puede indicar que el color amarillo de las llamas que se originan cuando se inflama el hidrógeno, debido a los vapores de sodio, corresponde a la radiación para la cual el ojo humano presenta mayor sensibilidad.

VARIACION DE LA RESISTENCIA DE LOS CONDUCTORES CON LA TEMPERATURA

La variación de la resistencia de los conductores metálicos con la temperatura puede apreciarse muy bien con un sencillo montaje a base del material del equipo Torres Quevedo. Una lámpara de 12 V se coloca formando circuito con la fuente de corriente continua y los aparatos de medida, uno como amperímetro y otro como voltímetro, colocados correctamente.

Si se va aumentando con mucho cuidado la tensión por medio del transformador variable, de modo que la aguja del voltímetro avance lentamente con velocidad constante, es posible observar cómo la del amperímetro avanza primero rápidamente y luego con gran lentitud, aproximadamente al ritmo de la del voltímetro. El cambio se manifiesta de 1 a 2 V., precisamente cuando el filamento de la lámpara empieza a enrojecerse y como es fácil comprender este comportamiento se debe a la menor resistencia del filamento en frío. Hasta que se alcanza el equilibrio térmico, es decir, cuando tanto calor se produce como se irradia y por ello la temperatura permanece constante, no se cumple la ley de Ohm, puesto que R no es constante siendo función de la temperatura, y ésta del voltaje. Aproximadamente para esta lámpara las resistencias son: en frío, 1 a 2 ohm; en caliente, 10.

Con una lámpara de 60 W 125 V se puede seguir la marcha de la variación de la resistencia con la temperatura en un intervalo más largo, pero teniendo que cambiar los aparatos. De 1 a 3 CV con el montaje anterior, pero el amperímetro en la escala 100 mA, siendo para este intervalo la resistencia de unos 25 ohm. Luego de 3 a 10 V, con el amperímetro en la escala 1 A, aproximándose el valor de la resistencia a los 100 ohm cuando se alcanzan los 20 V.

Como quiera que los aparatos de medida, para corriente continua no pasan de los 10 V, es preciso si se quiere continuar, utilizar corriente alterna y montar un potenciómetro con la resistencia variable de 330 ohm. De este modo es posible observar cómo para más de 100 V, el valor de la resistencia se aproxima al teórico, unos 250 ohm, es decir, aproximadamente diez veces el valor en frío.

Sería muy útil poder hacer experimentos con lámparas de filamento de carbón (semiconductor), cuyo comportamiento es inverso del de los conductores propiamente dichos (metales), ya que disminuye su resistencia con la temperatura; pero la sensibilidad de los aparatos de medida no es suficiente para poder apreciar las variaciones en la pequeñísima intensidad de la corriente que recorre estas lámparas. Sin embargo, es posible apreciar con un montaje semejante, cómo la aguja del amperímetro no comienza a moverse sensiblemente hasta los 60 V (intensidad del orden de 0,05 A que corresponde a una resistencia de unos 1200 ohm), duplicándose la intensidad hacia los 70 V. Con una lámpara de 25 W (filamento metálico) con una resistencia normal semejante a la de filamento de carbón, la corriente de 0,05 A se aprecia ya con tan sólo 20 V.

COMPORTAMIENTO DE DIFERENTES LAMPARAS

Aprovechando el mismo montaje (potenciómetro) es posible hacer un experimento comparativo del comportamiento de una lámpara de filamento de carbón, otra de filamento metálico y otra tercera de neón. Se establecen en el circuito tres derivaciones, cada una con una lámpara, y al ir aumentando la tensión puede apreciarse cómo la metálica es la primera en comenzar a lucir, aumentando la luminosidad de un modo gradual con el voltaje. Igualmente puede apreciarse cómo el comportamiento de la de carbón es semejante, si bien, tarda mucho más en ponerse incandescente, y cómo en cambio, la de neón se enciende bruscamente a unos 100 V. Esto resultaría mucho más interesante si se dispusiera de tres amperímetros suficientemente sensibles colocados en cada uno de los circuitos.

Por lo que se refiere a la lámpara de neón es posible determinar su resistencia antes de que comience a "lucir", empleando corriente continua y el amperímetro con escala 2 mA. En estas condiciones sólo circula una débil corriente que va aumentando con la tensión, es decir, aún no se ha alcanzado la "saturación" (la resistencia es del orden de los 2000 ohm).

Como complemento de todo esto puede dibujarse una gráfica, por ejemplo, de la variación de la intensidad en función de la tensión, con la lámpara de 12 V, para mostrar cómo la ley de Ohm sólo se cumple en determinadas condiciones.

Desde el punto de vista teórico pueden sacarse muchas consecuencias sobre el mecanismo íntimo de la conducción en los metales, en los semiconductores y en los gases (lámpara de neón).

REVERSIBILIDAD DE LOS FENOMENOS ELECTROMAGNETICOS

Como complemento a la práctica "Campo magnético de una corriente" de los métodos *PSSC*, puede hacerse un experimento muy sencillo para demostrar la reversibilidad del fenómeno: Una corriente crea un campo magnético, pero una variación de un campo magnético da origen a una corriente. Basta para ello conectar los extremos del conductor metálico a las placas de desvío vertical de un osciloscopio de rayos catódicos y mover un imán entre los arrollamientos.