

ÍNDICE

Prólogo	25
---------------	----

PARTE 1.^a: PRINCIPIOS DE QUÍMICA

TEMA 1. El átomo mecano-cuántico	29
1.1. Introducción	31
1.2. Orígenes de la teoría cuántica	31
1.2.1. Dualidad onda-partícula. Relación de De Broglie.	31
1.2.2. Principio de incertidumbre de Heisenberg	32
1.3. Ecuación de Schrödinger	33
1.4. El átomo de hidrógeno	35
1.4.1. Números cuánticos	35
1.4.1.1. El número cuántico principal, n	35
1.4.1.2. El número cuántico secundario, l	36
1.4.1.3. El número cuántico magnético, m	36
1.4.1.4. El número cuántico de espín, s	37
1.5. Orbitales atómicos	37
1.5.1. Orbitales s	38
1.5.2. Orbitales p	39
1.5.3. Orbitales d	40
1.6. Átomos polieletrónicos	41
1.7. Estructura electrónica de los átomos	44
1.8. Tabla periódica	47
1.9. Configuración electrónica y tabla periódica	50
1.10. Propiedades periódicas	54
1.10.1. Radio atómico	54
1.10.2. Energía de ionización	55
1.10.3. Afinidad electrónica	57
1.10.4. Electronegatividad	59
Ejercicios de autoevaluación	60
Solución a los ejercicios de autoevaluación	61

TEMA 2. Enlace químico	65
2.1. Concepto de enlace y teoría de Lewis	67
2.2. Enlace iónico	69
2.2.1. Formación de un enlace iónico	69
2.2.2. Redes iónicas	70
2.2.3. Energía y enlace iónico	71
2.2.4. Cálculo de energías reticulares: ciclo de Born-Haber	73
2.2.5. Propiedades de los compuestos iónicos	75
2.3. Enlace covalente	76
2.3.1. Características del enlace covalente	76
2.3.1.1. Enlaces covalentes sencillos y múltiples	79
2.3.1.2. Representación de las fórmulas de Lewis	80
2.3.1.3. Carga formal y estructuras de Lewis	82
2.3.1.4. Enlace deslocalizado: estructuras de resonancia	83
2.3.1.5. Excepciones a la regla del octeto	85
2.3.2. Enlace covalente y estructura molecular	86
2.3.2.1. Modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)	86
2.3.2.2. Teoría del enlace de valencia	95
2.3.2.3. Teoría de orbitales moleculares	101
2.4. Enlace metálico	110
2.4.1. Modelo del mar de electrones	110
2.4.2. Teoría de orbitales moleculares de los metales. Teoría de bandas	111
Ejercicios de autoevaluación	115
Solución a los ejercicios de autoevaluación	116
 TEMA 3. Disoluciones. Propiedades coligativas	 121
3.1. Tipos de disoluciones y forma de expresar su concentración	123
3.2. Solubilidad. Soluciones saturadas	126
3.3. Factores que afectan a la solubilidad	127
3.3.1. Interacciones soluto-disolvente	127
3.3.2. Soluciones iónicas	129
3.3.3. Efecto de la temperatura	131
3.3.4. Efecto de la presión	133
3.3.5. La ley de distribución o reparto	134
3.4. Propiedades coligativas de las disoluciones	135
3.4.1. Presión de vapor. Ley de Raoult	135
3.4.1.1. Destilación fraccionada	138
3.4.1.2. Mezclas azeotrópicas	139
3.4.2. Elevación del punto de ebullición	140
3.4.3. Descenso del punto de congelación	141
3.4.4. Presión osmótica	142
3.5. Propiedades coligativas de las soluciones iónicas	145

Ejercicios de autoevaluación	146
Solución a los ejercicios de autoevaluación	147
TEMA 4. Cinética y equilibrio químico	151
4.1. Velocidad de reacción	153
4.2. Influencia de la concentración en la velocidad de reacción. Leyes de la velocidad y orden de reacción	156
4.3. Modelos de la cinética química	162
4.3.1. Teoría de las colisiones	162
4.3.2. Teoría del estado de transición o del complejo activado	164
4.4. Factores que influyen en la velocidad de reacción	165
4.4.1. Velocidad de reacción y temperatura: Ecuación de Arrhenius	165
4.4.2. Catalizadores y velocidad de reacción	167
4.5. Mecanismos de reacción	168
4.5.1. Ley de velocidad y mecanismo de reacción	169
4.6. Concepto de equilibrio químico	172
4.7. La constante de equilibrio	174
4.7.1. Equilibrios entre gases. La constante de equilibrio K_p	177
4.7.2. Equilibrios heterogéneos	178
4.8. Predicción de la dirección de una reacción. Cociente de reacción	178
4.9. Factores que afectan al equilibrio químico. Principio de Le Chatelier	179
4.9.1. Efecto de la temperatura	179
4.9.2. Efectos de un cambio en la concentración de reactivos o productos	180
4.9.3. Efecto de un cambio de presión	181
4.10. Cálculos en problemas de equilibrio	182
Ejercicios de autoevaluación	183
Solución a los ejercicios de autoevaluación	185
TEMA 5. Equilibrios en disolución acuosa	189
5.1. Equilibrios ácidos-base	191
5.1.1. Introducción al concepto de ácidos y bases	191
5.1.2. Fuerza relativa de los ácidos y de las bases	194
5.1.3. Autoionización del agua	196
5.1.4. Soluciones de ácidos y bases fuertes	197
5.1.5. Concepto de pH de una solución	198
5.1.6. Soluciones de ácidos y base débiles	200
5.1.6.1. Equilibrio de la ionización de ácidos débiles	200
5.1.6.2. Ácidos polipróticos	203
5.1.6.3. Equilibrio de la ionización de bases débiles	204
5.1.6.4. Relación entre K_a y K_b	205

5.1.7.	Propiedades ácido-base de las soluciones de sales.	206
5.1.8.	Efecto del ión común	208
5.1.9.	Soluciones amortiguadoras	210
5.1.10.	Curvas de titulación ácido-base	212
5.2.	Equilibrios de solubilidad	214
5.2.1.	La constante del producto de solubilidad, K_{ps} . . .	215
5.2.2.	Relación entre solubilidad y K_{ps}	216
5.2.3.	Factores que afectan a la solubilidad	217
5.2.3.1.	Efecto del ión común	217
5.2.3.2.	Solubilidad y pH	218
5.2.3.3.	Formación de iones complejos	219
5.2.4.	Precipitación y separación de iones	222
5.2.4.1.	Precipitación fraccionada	223
	Ejercicios de autoevaluación	224
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	225
TEMA 6.	Termodinámica química	231
6.1.	Introducción	233
6.2.	Naturaleza de la energía	234
6.2.1.	Energía interna	235
6.2.2.	Variación de energía, calor y trabajo	235
6.3.	Calor de reacción	236
6.4.	Entalpía y variación de entalpía	237
6.4.1.	Entalpía	238
6.4.2.	Relación entre entalpía y energía interna	239
6.5.	Ecuaciones termoquímicas	240
6.6.	Calorimetría	241
6.6.1.	Capacidad calorífica y calor específico	241
6.7.	Ley de Hess	243
6.8.	Entalpías estándar de formación	245
6.9.	Procesos espontáneos	247
6.10.	Entropía y segunda ley de la termodinámica	247
6.11.	Entropía estándar y tercera ley de la termodinámica	250
6.12.	Energía libre y espontaneidad	253
6.13.	Energía libre y temperatura	254
6.13.1.	Cálculo de la variación de energía libre a varias temperaturas	255
6.14.	Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio	256
	Ejercicios de autoevaluación	259
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	260
TEMA 7.	Electroquímica	263
7.1.	Reacciones de oxidación-reducción	265
7.2.	Pilas galvánicas	267
7.3.	Fuerza electromotriz	269
7.4.	Potenciales estándar	270

7.5.	Constante de equilibrio y fem	274
7.6.	Efecto de la concentración sobre la fuerza electromotriz.	275
7.6.1.	Ecuación de Nernst	276
7.6.2.	Medida del pH	277
7.7.	Celdas voltaicas comerciales	278
7.7.1.	Baterías primarias	279
7.7.2.	Baterías secundarias	280
7.7.3.	Celdas de combustible	281
7.8.	Celdas electrolíticas	282
7.8.1.	Electrólisis de sales fundidas	282
7.8.2.	Electrólisis acuosa	284
7.8.2.1.	Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl	285
7.8.3.	Aspectos cuantitativos de la electrólisis	286
	Ejercicios de autoevaluación	287
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	288

PARTE 2.^a A: QUÍMICA INORGÁNICA DE INTERÉS INDUSTRIAL

TEMA 8.	El hidrógeno	297
8.1.	El hidrógeno en la naturaleza	299
8.2.	Isótopos del hidrógeno	300
8.3.	Propiedades del hidrógeno	300
8.4.	Métodos de obtención de hidrógeno	301
8.5.	Síntesis industrial del hidrógeno	302
8.5.1.	Reformado del gas natural y de las fracciones ligeras del petróleo (Naftas) con vapor de agua	303
8.5.2.	Gasificación del carbón con vapor de agua	303
8.5.3.	Reacción de vapor de agua con hierro al rojo	304
8.5.4.	Electrólisis industrial del agua	304
8.6.	Aplicaciones industriales del hidrógeno	307
8.7.	El hidrógeno como vector energético	308
8.8.	Hidruros. Sus tipos	311
8.9.	El agua	313
8.9.1.	Estructura y propiedades del agua	314
8.9.2.	El agua en la naturaleza	315
8.10.	Tratamientos del agua para consumo humano y para usos industriales	315
8.10.1.	Eliminación de las partículas en suspensión	315
8.10.2.	Dureza de un agua	316
8.10.3.	Métodos de ablandamiento de agua para usos industriales	317
8.10.4.	Desinfección de aguas para consumo humano	318
	Ejercicios de autoevaluación	319
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	320

TEMA 9. Elementos no metálicos de los grupos VII A y VI A	325
9.1. Características generales de los halógenos	327
9.2. Fuentes. Preparación y propiedades de los halógenos	327
9.3. Síntesis industrial del cloro	330
9.3.1. Electrólisis de cloruro sódico fundido	331
9.3.2. Electrólisis de cloruro sódico en disolución (Método del cloro-sosa)	331
9.4. El cloro en la industria. Aplicaciones	333
9.5. Halogenuros de hidrógeno. Síntesis y aplicaciones	334
9.6. Ácido clorhídrico. Síntesis y aplicaciones industriales	335
9.7. Óxidos. Oxiácidos y oxisales de los halógenos de interés industrial	335
9.8. Características generales de los elementos del grupo VI A.	338
9.9. El oxígeno: Métodos de obtención y aplicaciones industriales	339
9.10. Ozono y medioambiente	340
9.11. El azufre: estado natural. Métodos de preparación y aplicaciones	342
9.12. El ácido sulfihídrico y los sulfuros metálicos	343
9.13. Óxidos y oxiácidos de azufre	344
9.14. Ácido sulfúrico: síntesis industrial	345
9.14.1. Método de las cámaras de plomo	346
9.14.2. Método de contacto	346
9.15. Propiedades y aplicaciones del ácido sulfúrico	347
9.16. Contaminación atmosférica por óxidos y oxiácidos de azufre. Método de control	349
Ejercicios de autoevaluación	350
Solución a los ejercicios de autoevaluación	352
TEMA 10. Elementos no metálicos de los grupos V A y IV A	357
10.1. Características generales de los elementos del grupo V A.	359
10.2. Nitrógeno. Estado natural. Ciclo del nitrógeno	360
10.3. Obtención industrial del nitrógeno: Licuefacción-destilación del aire	361
10.4. Aplicaciones del nitrógeno	364
10.5. El amoníaco: Estructura. Síntesis y aplicaciones industriales	365
10.5.1. Síntesis industrial del amoníaco	365
10.5.2. Aplicaciones del amoníaco	366
10.6. Óxidos del nitrógeno: Síntesis y aplicaciones contaminación atmósfera por óxidos de nitrógeno (NO_x)	367
10.7. Ácido nítrico. Síntesis y aplicaciones industriales	368
10.7.1. Síntesis industrial del ácido nítrico	369
10.7.2. Propiedades y aplicaciones	371
10.8. Fósforo: Métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones	371

10.8.1.	Síntesis industrial del fósforo	371
10.8.2.	Propiedades y aplicaciones	372
10.9.	Óxidos y oxiácidos y oxisales del fósforo	372
10.9.1.	Síntesis del ácido fosfórico. Fosfatos y superfosfatos	373
10.10.	Características generales de los elementos del grupo IV A.	374
10.11.	El carbono en la naturaleza	375
10.12.	Óxidos del carbono. Efectos sobre el medio ambiente ..	378
10.12.1.	Óxidos de carbono	378
10.12.2.	Efectos sobre el medio ambiente	380
10.13.	Ácido carbónico. Carbonatos y bicarbonatos: síntesis y aplicaciones industriales	381
10.13.1.	Síntesis industrial del carbonato y del bicarbonato sódico (Proceso Solvay)	382
	Ejercicios de autoevaluación	383
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	385
TEMA 11.	Elementos semimetales de los grupos IV A y III A	389
11.1.	Introducción	391
11.2.	Características generales de los semimetales del grupo IV A	392
11.3.	Silicio. Métodos de síntesis y aplicaciones	392
11.4.	Dióxido de silicio: Preparación. Propiedades y aplicaciones	394
11.4.1.	Sílice fundida	395
11.4.2.	Fibra de vidrio de sílice	396
11.4.3.	Humo de sílice	396
11.4.4.	Gel de sílice	397
11.5.	Silicatos naturales. Propiedades y aplicaciones	397
11.6.	Vidrios. Composición y fabricación	398
11.6.1.	Vidrios comerciales y especiales	398
11.6.2.	Fabricación de los vidrios	400
11.7.	Materiales cerámicos y refractarios	401
11.7.1.	Materiales cerámicos tradicionales	402
11.7.2.	Materiales refractarios	403
11.7.3.	Materiales cerámicos avanzados	404
11.7.4.	Proceso de fabricación de materiales cerámicos.	405
11.8.	Características generales de los elementos del grupo III A.	406
11.9.	Boro. Estructura. Síntesis y aplicaciones	407
11.10.	Compuestos de boro de interés industrial	409
	Ejercicios de autoevaluación	411
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	412
TEMA 12.	Metales. Procesos metalúrgicos. Metales representativos. Grupos I A, II A, III A y IV A	417
12.1.	Clasificación de los metales en el Sistema Periódico y propiedades generales de los metales	419

12.2.	Los metales en la naturaleza	422
12.3.	Metalurgia: Procesos de obtención de los metales	423
12.3.1.	Concentración de la mena	423
12.3.2.	Reducción del mineral	425
12.3.3.	Refino y purificación de los metales	429
12.3.4.	Criterios de pureza	430
12.4.	Conservación de los recursos metálicos	430
12.5.	Características generales de los elementos del Grupo I A.	432
12.6.	Fuentes. Métodos de obtención y aplicaciones de los metales alcalinos	433
12.7.	Compuestos de sodio y de potasio de interés industrial	435
12.8.	Características generales de los elementos del Grupo II A.	436
12.9.	Fuentes. Métodos de obtención y aplicaciones de los metales alcalinotérreos	437
12.9.1.	Magnesio. Metalurgia del magnesio	438
12.9.2.	Calcio	439
12.10.	Compuestos de magnesio y de calcio de interés industrial.	440
12.11.	Materiales de construcción	442
12.11.1.	La cal como conglomerante	443
12.11.2.	El cemento Portland	444
12.11.3.	El yeso	448
12.12.	Características de los metales del grupo III A	449
12.13.	Aluminio fuentes y métodos de obtención	449
12.13.1.	Metalurgia del aluminio	449
12.13.2.	Propiedades y aplicaciones industriales	452
12.14.	Compuestos de aluminio de interés industrial	453
12.15.	Características de los metales del grupo IV A	454
12.16.	Plomo. Síntesis. Propiedades y aplicaciones	455
12.17.	Compuestos de plomo de interés industrial	456
	Ejercicios de autoevaluación	457
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	458
TEMA 13.	Metales de transición. Corrosión metálica	463
13.1.	Clasificación de los metales de transición	465
13.2.	Propiedades generales de los metales de transición	466
13.3.	Titanio: Fuentes y métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Compuestos de interés industrial	466
13.4.	Cromo: Fuentes y métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Compuestos de interés industrial	468
13.5.	Manganeso: Fuentes y métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Compuestos de interés industrial	470
13.6.	El hierro y sus compuestos	471
13.6.1.	Metalurgia del hierro	472
13.6.2.	Manufactura de aceros	474
13.6.3.	Clasificación de los aceros	476
13.6.4.	Compuestos de hierro de interés industrial	477

13.7.	Cobre. Fuentes y métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Compuestos de interés industrial	478
13.7.1.	Metalurgia del cobre	478
13.7.2.	Compuestos de cobre de interés industrial	479
13.8.	Cinc. Fuentes y métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Compuestos de interés industrial	479
13.9.	Definición y tipos de corrosión	481
13.10.	Corrosión seca o gaseosa	482
13.11.	Corrosión electroquímica. Bases de la corrosión electroquímica	484
13.12.	Termodinámica de la corrosión	486
13.13.	Cinética de la corrosión	488
13.14.	Tipos de corrosión electroquímica	489
13.15.	Corrosión por erosión	493
13.16.	Prevención y control de la corrosión	493
13.16.1.	Selección del material	494
13.16.2.	Recubrimientos protectores	494
13.16.3.	Protección mediante diseño	495
13.16.4.	Protección catódica	495
13.16.5.	Protección anódica	495
13.16.6.	Control de los factores ambientales	496
	Ejercicios de autoevaluación	496
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	498

PARTE 2.^a B: QUÍMICA ORGÁNICA DE INTERÉS INDUSTRIAL

TEMA 14.	Principios de química orgánica	505
14.1.	Introducción	507
14.2.	El átomo de carbono	508
14.3.	Hibridación de orbitales	510
14.3.1.	Hibridación sp^3	510
14.3.2.	Hibridación sp^2	512
14.3.3.	Hibridación sp	513
14.4.	Desplazamientos electrónicos en enlaces covalentes	514
14.4.1.	Efecto inductivo (I)	514
14.4.2.	Efecto conjugativo	515
14.4.3.	Efecto de resonancia	515
14.5.	Clasificación de las reacciones orgánicas en función de la naturaleza de los intermedios de reacción	516
14.5.1.	Reacciones homolíticas	516
14.5.2.	Reacciones heterolíticas	517
14.6.	Intermedios en las reacciones orgánicas	517
14.7.	Naturaleza de los reactivos	518
14.8.	Clasificación de las reacciones orgánicas en función del proceso	518

14.8.1.	Reacciones de sustitución	518
14.8.2.	Reacciones de adición	518
14.8.3.	Reacciones de eliminación	519
14.8.4.	Reacciones de condensación	519
14.8.5.	Reacciones de transposición (isomerización) ..	519
14.8.6.	Reacciones de ciclación	519
14.8.7.	Reacciones de aromatización	520
14.8.8.	Reacciones de alquilación	520
14.8.9.	Reacciones de craqueo	520
14.8.10.	Reacciones de polimerización	520
14.8.11.	Reacciones de oxidación-reducción	521
14.9.	Principales funciones orgánicas	522
14.10.	Fenómeno de isomería	523
14.10.1.	Isomería de cadena	523
14.10.2.	Isomería de posición	524
14.10.3.	Isomería funcional	524
14.10.4.	Isomería óptica	524
14.10.5.	Isomería geométrica	525
	Ejercicios de autoevaluación	526
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	527
TEMA 15.	Recursos naturales en la industria de la química orgánica .	529
15.1.	Recursos naturales	531
15.2.	Carbón	532
15.2.1.	Introducción	532
15.2.2.	Origen	532
15.2.3.	Reservas	533
15.2.4.	Estructura	534
15.2.5.	Tipos de carbón	534
15.2.6.	Clasificación	535
15.2.7.	Conversión del carbón. Carboquímica	537
15.2.7.1.	Pirólisis	537
15.2.7.2.	Extracción con disolventes	538
15.2.7.3.	Hidrogenación (liquefacción)	538
15.2.7.4.	Gasificación	541
15.2.8.	Aplicación del gas de síntesis	541
15.3.	El petróleo	542
15.3.1.	Introducción	542
15.3.2.	Origen	543
15.3.3.	Reservas	543
15.3.4.	Composición	544
15.3.5.	Fracciones petrolíferas	546
15.3.6.	Refino del petróleo	547
15.3.6.1.	Fraccionamiento el crudo	548
15.3.7.	Procesos de conversión. Petroleoquímica	550
15.3.7.1.	Craqueo	550

19.2.2.	Nomenclatura	667
19.2.3.	Propiedades físicas y químicas	668
19.2.4.	Métodos de obtención	669
19.2.4.1.	De laboratorio	669
19.2.4.2.	Industrial	669
19.2.4.2.1.	Metilaminas	669
19.2.4.2.2.	Hexametilendiamina	669
19.2.4.2.3.	Hexametilentetramina	669
19.2.4.2.4.	Anilina	670
19.3.	Otros compuestos nitrogenados	670
19.3.1.	Sales de diazonio	670
19.3.1.1.	Propiedades químicas	670
19.3.2.	Colorantes azoicos	671
19.3.3.	Amidas	672
19.3.3.1.	Estructura. Nomenclatura	673
19.3.4.	Amidas de interés industrial	673
19.3.4.1.	Acrilamida	673
19.3.4.2.	Urea	674
19.3.5.	Polímeros nitrogenados	674
19.3.5.1.	Poli(acrilamida)	674
19.3.5.2.	Poli(amidas) de síntesis	675
19.3.5.2.1.	Nylon	675
19.3.5.2.2.	Perlón	675
19.3.5.2.3.	Poli(amidas) aromáticas	676
19.3.5.3.	Amino-resinas (aminoplastos)	676
19.3.5.4.	Isocianatos	679
19.3.5.5.	Uretanos	679
19.3.5.5.1.	Poli(uretanos)	680
19.3.6.	Nitrilos	681
19.3.6.1.	Acrilonitrilo	681
19.3.7.	Materiales compuestos de matriz orgánica	682
19.3.7.1.	Introducción	682
19.3.7.2.	Tipos de matrices	682
19.3.7.3.	Tipos de refuerzos	683
19.3.7.4.	Estructuras sandwich	684
19.4.	Compuestos con azufre	685
19.4.1.	Introducción	685
19.4.2.	Tipos de compuestos	686
19.4.3.	Ácidos sulfónicos	687
19.4.4.	Sulfonamidas	687
19.4.5.	Detergentes	688
19.4.5.1.	Fenómeno de detergencia	688
19.4.5.2.	Historia de los detergentes sintéticos (syndets)	690
19.4.5.3.	Clasificación de los detergentes de síntesis	691

15.3.7.2. Reformado catalítico	552
15.3.7.3. Reformado con vapor	552
15.4. Gas natural	552
15.4.1. Reservas	554
15.4.2. Tratamientos previos	554
15.4.3. Utilización del gas natural	554
15.4.4. Procesos de conversión. Reformado con vapor	555
15.5. Pizarras y arenas bituminosas	555
15.5.1. Pizarras bituminosas	555
15.5.2. Arenas bituminosas	556
15.6. Biomasa	556
15.6.1. Introducción	556
15.6.2. Biomasa vegetal	557
15.6.2.1. Transformaciones sobre la biomasa	558
15.6.3. Cultivos energéticos	560
15.6.4. Biocombustibles	560
15.6.4.1. Bioalcohol	560
15.6.4.2. Biodiesel	561
Ejercicios de autoevaluación	563
Solución a los ejercicios de autoevaluación	563
TEMA 16. Hidrocarburos	565
16.1. Introducción	567
16.2. Parafinas o alcanos	567
16.2.1. Nomenclatura. Radicales importantes	567
16.3. Olefinas o alquenos	569
16.3.1. Nomenclatura	569
16.4. Acetilénicos o alquinos	570
16.4.1. Nomenclatura	570
16.5. Naftenos	570
16.5.1. Estructura y nomenclatura	570
16.6. Aromáticos	571
16.6.1. Estructura del benceno	571
16.6.2. Nomenclatura	573
16.7. Propiedades físicas de los hidrocarburos	574
16.8. Reactividad de las parafinas	575
16.8.1. Combustión	575
16.8.2. Craqueo	575
16.8.3. Isomerización	576
16.8.4. Halogenación	576
16.8.5. Nitración	576
16.9. Reactividad de las olefinas	576
16.9.1. Reacciones de alquilación	577
16.9.2. Reacciones de polimerización	577
16.10. Reactividad de los alquinos	580
16.10.1. Reacciones de polimerización	580

16.10.2.	Reacciones de vinilación	581
16.11.	Reactividad de los hidrocarburos aromáticos. Sustitución electrófila aromática	582
16.11.1.	Sulfonación	583
16.12.	Parafinas de mayor interés	583
16.12.1.	Metano	583
16.12.2.	Etano	584
16.12.3.	Propano	584
16.12.4.	Éter de petrolero	584
16.12.5.	Nafta	584
16.12.6.	Aceites de parafina	585
16.12.7.	Parafina	585
16.12.8.	Gasolinas	585
16.12.9.	Gasóleo	586
16.12.10.	Lubricantes	586
16.13.	Olefinas de mayor interés	587
16.13.1.	Etileno	587
16.13.2.	Propileno	587
16.13.3.	Butenos	587
16.13.4.	Butadieno	588
16.13.5.	Isopreno	588
16.13.6.	Plásticos de poliolefinas	588
16.13.7.	Cauchos de poliolefinas	592
16.14.	Acetilénicos de mayor interés	594
16.15.	Naftenos de mayor interés	594
16.15.1.	Ciclohexano	594
16.16.	Aromáticos de mayor interés	595
16.16.1.	Benceno	595
16.16.2.	Tolueno	596
16.16.3.	Xilenos	596
16.16.4.	Etilbenceno	596
16.16.5.	Cumeno	597
16.16.6.	Naftaleno	597
16.16.7.	Antraceno	597
	Ejercicios de autoevaluación	597
	Solución a los ejercicios de autoevaluación	598
TEMA 17.	Derivados halogenados	601
17.1.	Introducción	603
17.2.	Halogenuros de alquilo	604
17.2.1.	Clasificación y nomenclatura	604
17.2.2.	Propiedades físicas	605
17.2.3.	Propiedades químicas	605
17.2.4.	Métodos de obtención	606
17.2.4.1.	Laboratorio	606
17.2.4.2.	Síntesis industrial	606

17.2.5. Productos de interés industrial	607
17.2.5.1. Cloruro de metilo	607
17.2.5.2. Cloruro de metileno	608
17.2.5.3. Cloroformo	608
17.2.5.4. Tetracloruro de carbono	608
17.2.5.5. Cloruro de etilo	608
17.2.5.6. 1,2-dicloroetano	608
17.2.5.7. Bromuro de metilo	609
17.2.5.8. 1,2-dibromoetano	609
17.2.6. Antiincendios	609
17.2.7. Anestésicos y transportadores de oxígeno	610
17.3. Halogenuros de arilo. Halogenuros de vinilo	610
17.3.1. Introducción	610
17.3.2. Clasificación y nomenclatura	610
17.3.3. Propiedades físicas	611
17.3.4. Propiedades químicas	611
17.3.5. Métodos de obtención	612
17.3.5.1. De laboratorio	612
17.3.5.2. Industrial	612
17.3.6. Productos de interés industrial	612
17.3.6.1. Clorobenceno	612
17.3.6.2. Cloruro de vinilo (VC)	612
17.3.6.3. Tricloroetileno y tetracloroetileno	613
17.3.6.4. Cloropreno	613
17.3.6.5. Tetrafluoroetileno	614
17.3.7. Polímeros halogenados	614
17.3.7.1. Poli (cloruro de vinilo)	614
17.3.7.2. Poli (tetrafluoroetileno)	614
17.3.7.3. Neopreno	615
17.3.8. Insecticidas	615
Ejercicios de autoevaluación	616
Solución a los ejercicios de autoevaluación	617
TEMA 18. Compuestos oxigenados	619
18.1. Alcoholes	622
18.1.1. Introducción	622
18.1.2. Clasificación y nomenclatura	622
18.1.3. Propiedades físicas	624
18.1.4. Propiedades químicas	625
18.1.5. Métodos de obtención de alcoholes	626
18.1.5.1. Métodos de laboratorio	626
18.1.5.2. Métodos industriales	626
18.1.6. Productos de interés industrial	628
18.1.6.1. Metanol	628
18.1.6.2. Etanol	628
18.1.6.3. Isopropanol	629

18.1.6.4.	Etilenglicol	630
18.1.6.5.	Glicerina	630
18.2.	Fenoles	630
18.2.1.	Introducción	630
18.2.2.	Nomenclatura	631
18.2.3.	Propiedades físicas y químicas	631
18.2.4.	Métodos de obtención	632
18.2.4.1.	Formación del ácido sulfónico y posterior fusión con álcali a 350 °C	632
18.2.4.2.	Formación de cumeno y posterior oxidación	632
18.2.4.3.	Cloración del benceno y posterior hidrólisis	633
18.2.5.	Productos de interés industrial	633
18.2.5.1.	Fenol	633
18.2.5.2.	Cresoles y xilenoles	633
18.2.5.3.	Bisfenol A	633
18.2.5.4.	Otros derivados	634
18.2.6.	Resinas fenólicas	634
18.3.	Éteres	636
18.3.1.	Introducción	636
18.3.2.	Clasificación y nomenclatura	637
18.3.3.	Propiedades físicas y químicas	637
18.3.4.	Productos de interés industrial	638
18.3.4.1.	Éter etílico	638
18.3.4.2.	Metil-tercbutil-éter	638
18.3.4.3.	Tetrahidrofurano	638
18.4.	Epóxidos	639
18.4.1.	Introducción	639
18.4.2.	Nomenclatura	639
18.4.3.	Propiedades físicas y químicas	639
18.4.4.	Productos de interés industrial	640
18.4.4.1.	Óxido de etileno	640
18.4.4.2.	Óxido de propileno	640
18.4.5.	Resinas epoxi	640
18.5.	Compuestos carbonílicos	642
18.5.1.	Introducción	642
18.5.2.	Nomenclatura	642
18.5.3.	Propiedades físicas y químicas	643
18.5.3.1.	Reacciones de oxidación	643
18.5.3.2.	Reacciones de polimerización	644
18.5.4.	Métodos de obtención	645
18.5.4.1.	Síntesis de laboratorio: aldehídos y cetonas	645
	a) Formaldehído metanal	645
	b) Poli (óxido de metileno)	645

c) Acetaldehído etanal	646
d) Benzaldehído	647
18.5.4.2. Síntesis industrial de cetonas. Compuestos importantes	647
a) Acetona ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$)	647
b) Ciclohexanona	648
18.6. Ácidos carboxílicos	648
18.6.1. Introducción	648
18.6.2. Nomenclatura	648
18.6.3. Propiedades físicas y químicas	648
18.6.4. Compuestos de mayor interés. Síntesis industrial.	649
18.6.4.1. Ácido fórmico (HCOOH)	649
18.6.4.2. Ácido acético ($\text{CH}_3 - \text{COOH}$)	650
18.6.4.3. Ácido butírico ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$) .	650
18.6.4.4. Ácido acrílico ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$)	650
18.6.4.5. Ácidos grasos	651
18.6.4.6. Ácidos dicarboxilados	651
18.6.4.7. Ácido succínico ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$).	651
18.6.4.8. Ácido adípico ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$).	651
18.6.4.9. Ácido tereftálico	651
19.6.4.10. Derivados del ácido carbónico	652
18.7. Ésteres	653
18.7.1. Ésteres naturales	656
18.7.2. Ésteres sintéticos	656
18.8. Jabones	659
Ejercicios de autoevaluación	659
Solución a los ejercicios de autoevaluación	659

TEMA 19. Compuestos con nitrógeno, con azufre y con silicio	661
19.1. Nitrocompuestos	663
19.1.1. Introducción	663
19.1.2. Nomenclatura. Clasificación	663
19.1.3. Propiedades físicas y químicas	664
19.1.4. Métodos de obtención	664
19.1.4.1. De laboratorio	664
19.1.4.2. Industriales	664
19.1.5. Compuestos de interés industrial	665
19.1.5.1. Nitrometano	665
19.1.5.2. Nitroetano	665
19.1.5.3. 2-nitropropano	665
19.1.5.4. Nitroglicerina	665
19.1.5.5. Trinitrofenol	665
19.1.5.6. Dinitrotolueno	666
19.1.5.7. Trinitrotolueno	666
19.1.5.8. Nitrocelulosa	666
19.2. Aminas	666
19.2.1. Introducción	666

19.4.5.4. Formulación de los detergentes de síntesis	694
19.5. Compuestos con silicio	695
19.5.1. Introducción	695
19.5.2. Tipos de compuestos	695
19.5.2.1. Silanoles y siloxanos	695
19.5.3. Siliconas	695
Ejercicios de autoevaluación	697
Solución a los ejercicios de autoevaluación	697

PARTE 3.^a: PRINCIPIOS BÁSICOS DE INGENIERÍA QUÍMICA

TEMA 20. Conceptos básicos de Ingeniería Química	701
20.1. Introducción a la Ingeniería Química	703
20.2. Herramientas básicas	704
20.2.1. Conceptos básicos utilizados	704
20.2.1.1. Reacción química y estequiometría ...	705
20.2.1.2. Reacción química y energía	707
20.2.2. Medidas y propiedades físicas necesarias en el análisis de procesos	710
20.2.2.1. Temperatura y presión	711
20.2.2.2. Caudal y flujos; másico y volumétrico. Velocidad media	712
20.2.2.3. Inflamabilidad y autoignición	715
20.2.2.4. Toxicidad	716
20.2.3. Comportamiento de gases, líquidos y sólidos	716
20.2.3.1. Ecuaciones de estado de los gases ideales y reales	716
20.2.3.2. Presión de vapor y los líquidos	718
20.2.3.3. Cambios de Estado, equilibrio y energía.	719
20.2.3.4. Equilibrio entre fases en sistemas multi-componentes	720
20.3. Procesos en ingeniería	722
20.3.1. Definición del sistema: frontera, entorno	722
20.3.2. Sistemas abiertos o continuos y sistemas cerrados.	723
20.3.3. Conceptos de acumulación, generación y consumo	723
20.4. Balance de materia	723
20.4.1. Ecuación general	723
20.4.2. Planteamiento de balance de materia en procesos sin reacciones químicas	724
20.4.3. Planteamiento de balance de materia en procesos con reacciones químicas	727
20.4.4. Balance de materia en procesos constituidos por subsistemas	732

20.4.5. Balance de materia en procesos con reciclaje, derivación y purgado	733
20.5. Balance de energía	735
20.5.1. Ecuación general	735
20.5.1.1. Formas de la energía. Primera Ley de la Termodinámica	735
20.5.1.2. Energía cinética y potencial	737
20.5.2. Cálculo de cambios de energía interna y entalpía.	737
20.5.3. Balance de energía en procesos sin reacción química	738
20.5.3.1. Balance de energía en sistemas cerrados sin reacción química	739
20.5.3.2. Balance de energía en sistemas abiertos sin reacción química	741
20.5.3.3. Balance de energía en procesos de disolución y mezcla	742
20.5.4. Balance de energía en procesos con reacción química	743
20.5.5. Procesos reales y balance de energía	744
20.6. Control de materia y energía en procesos	745
Ejercicios de autoevaluación	747
Solución a los ejercicios de autoevaluación	748
Glosario	757
Bibliografía	787
Apéndices	791

Tema 7

Electroquímica

OBJETIVOS

- Identificar y ajustar una reacción de oxidación-reducción.
- Describir y esquematizar el funcionamiento de una pila galvánica.
- Escribir la notación de una celda a partir de una reacción y viceversa.
- Describir el electrodo normal de hidrógeno y cómo se establece la tabla de potenciales normales.
- Calcular la fuerza electromotriz a partir de los potenciales estándar.
- Determinar la dirección de espontaneidad de una reacción a partir de los potenciales de electrodo.
- Calcular la variación de energía libre a partir de los potenciales estándar.
- Calcular el valor de la constante de equilibrio de una reacción redox a partir de la fem de la pila.
- Calcular la fem de una celda en condiciones no estándar.
- Diferenciar un proceso electroquímico de un proceso electrolítico.
- Describir el proceso electrolítico de una solución acuosa.

RESUMEN

Este tema se centrado en el estudio de la electroquímica, la parte de la química que estudia la relación entre la electricidad y las reacciones químicas. El tipo de reacciones que intervienen en estos procesos son las reacciones de oxidación-reducción.

Las celdas electroquímicas pueden ser de dos tipos: galvánicas y electrolíticas.

En las pilas galvánicas se hace uso de una reacción química espontánea de oxidación-reducción para generar una corriente eléctrica. En ellas los electrones fluyen a través de un circuito externo del ánodo al cátodo y el origen de la fuerza electromotriz que los mueve es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de la celda. El potencial de la celda en condiciones estándar se conoce como la fem estándar, E_{cel}° . A partir de estos valores se puede establecer la dirección de una reacción redox. E_{cel}° y la constante de equilibrio de una reacción está relacionadas. La ecuación de Nernst relaciona la fem estándar y no estándar de la siguiente forma:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

Las aplicaciones más importantes de este tipo de pilas son las baterías corrientes. Los principios electroquímicos son también la base del fenómeno de la corrosión.

Las celdas electrolíticas son las celdas electroquímicas que utilizan un voltaje externo para desarrollar una reacción no espontánea. El medio que transporta la corriente en una celda electrolítica puede ser una sal fundida o un electrolito en solución. La electrólisis tiene muchas aplicaciones industriales en el depósito de metales y en la obtención de muchos compuestos.

7.1. REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

En el capítulo 5 se vio que las reacciones ácido-base son procesos químicos que transcurren con transferencia de protones. En este capítulo se estudian las reacciones en las que se transfieren electrones de una especie a otra. Son las reacciones de oxidación-reducción (redox) que constituyen la base de la electroquímica. Para establecer si una determinada reacción química es de oxidación-reducción hay que comprobar la variación en el número de oxidación de cada elemento que interviene en la reacción.

El **número de oxidación**, o estado de oxidación de un átomo en una sustancia, se define como *la carga hipotética que se le asigna al átomo mediante unas reglas con la única finalidad de determinar si los electrones se han transferido de un átomo a otro.*

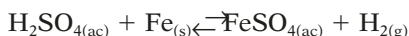
Reglas para determinar números de oxidación

1. El número de oxidación de un átomo en un elemento siempre es cero. Así, cuando los átomos no están combinados con otro elemento, por ejemplo, oxígeno en O_2 , fósforo en P_4 , el Fe en el metal, etc., el número de oxidación es cero.
2. El número de oxidación de un ión monoatómico es igual a su carga. Así, el número de oxidación del ión Ca^{2+} es igual a +2 y el del Cl^- es igual a -1.
3. Algunos elementos tienen el mismo número de oxidación en casi todos sus compuestos.
 - El hidrógeno tiene un número de oxidación de +1 en todos sus compuestos excepto cuando está combinado con un metal que es, -1.
 - El oxígeno tiene un número de oxidación de -2, excepto en los peróxidos en los que el número de oxidación es -1. Por ejemplo H_2O_2 .

- El flúor tiene un número de oxidación de -1 en todos sus compuestos.
4. Los números de oxidación de los restantes elementos se calculan fácilmente a partir de las reglas anteriores teniendo en cuenta que en un compuesto neutro la suma algebraica de los números de oxidación de todos los elementos tiene que ser cero. En el caso de iones poliatómicos el número de oxidación es igual a la carga del ión. Por ejemplo, en el SO_2 , como el número de oxidación del oxígeno es -2 y hay dos átomos, el número total para el oxígeno es -4 y como la suma tiene que ser cero el número de oxidación del azufre será $+4$. En el caso del SO_4^{2-} , como la carga es -2 y el número de oxidación del oxígeno es, $-2 \cdot 4 = -8$, el número de oxidación del azufre en el ión sulfato debe ser $+6$: $+6 + (-2)4 = -2$.

Por otro lado, la presencia de un elemento no combinado siempre indica una reacción redox porque cuando se combina para formar un compuesto siempre hay transferencia de electrones y por tanto un cambio en su número de oxidación.

Consideremos la siguiente reacción redox en la que los números de oxidación que cambian son los del H y Fe:



El hierro cambia de 0 a $+2$ y el hidrógeno de $+1$ a 0 , luego el Fe pierde dos electrones a medida que el $\text{Fe}_{(\text{s})}$ se transforma en Fe^{2+} y estos dos electrones son aceptados por los dos átomos de hidrógeno. Hay una especie que gana electrones y otra que los pierde es por tanto una reacción redox. En una reacción redox ambos procesos siempre van juntos.

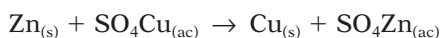
De acuerdo con el concepto de número de oxidación, un elemento es **oxidante** cuando disminuye su número de oxidación, es decir se reduce, en nuestro ejemplo el H. El agente oxidante quita electrones a otra sustancia y los adquiere él mismo. **Reductor** es el elemento que aumenta su número de oxidación y se oxida en el proceso, reductor es el agente que cede electrones al oxidante. En el ejemplo anterior el agente reductor es el Fe.

Con frecuencia las reacciones redox son complicadas para ajustar ya que, además de obedecer la ley de conservación de la masa, la ganancia y pérdida de electrones debe ser la misma. Por ello es conveniente seguir siempre un procedimiento sistemático que facilite el proceso. Para las reacciones que tienen lugar en disolución acuosa el método más apropiado es el **método del ión-electrón** que consiste en dividir primero la ecuación global en dos semirreacciones una para la oxidación y otra para la reducción y ajustarlas por separado, después se combinan para obtener la ecuación redox global ajustada. Teniendo en cuenta que el número de electrones que se ganan en la reacción de reducción tiene que ser el mismo que el número de electrones que se pierden en la reacción de oxidación.

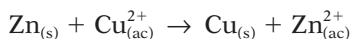
7.2. PILAS GALVÁNICAS

Una celda voltaica o galvánica es un dispositivo formado por dos semiceldas que están conectadas por un circuito externo a través del cual se realiza la transferencia de electrones. En cada una de las semiceldas tiene lugar una semirreacción de la reacción redox global. El nombre de estas celdas se debe a dos físicos italianos, Alexandro Volta (1745-1827) y Luis Galvani (1737-1798). Alexandro Volta, a principios del siglo XIX construyó la primera serie de celdas electrolíticas con discos de zinc y cobre introducidos en un electrolito (agua salada). Posteriormente, Volta demostró que podían utilizarse cualquier par de metales y otros electrólitos para formar una pila.

Una reacción espontánea puede ser la que se lleva a cabo cuando una tira de zinc se introduce en una solución acuosa de sulfato de cobre. Se transfieren electrones del metal Zn al ión Cu^{2+} y se forman iones Zn^{2+} y cobre metálico. Durante el proceso se puede observar que el color azul de la solución que contiene iones Cu^{2+} va desapareciendo a medida que desaparecen los iones coloreados Cu^{2+} del medio de reacción y se va depositando cobre metálico sobre la tira de zinc. Al avanzar la reacción el zinc se disuelve y la temperatura aumenta. La reacción redox espontánea que resume el proceso es:



si se expresan sólo las sustancias que se transforman:



Se puede observar que el zinc cede dos electrones al ion Cu^{2+} , que los capta y forma cobre metálico. La pila basada en ésta reacción es la **pila de Daniell** en honor a su inventor. En este ejemplo, como la transferencia de electrones tiene lugar por el contacto directo en la solución, no se puede detectar la transferencia de electrones de una sustancia a otra, pero si el zinc metálico y los iones Cu^{2+} no están en contacto directo y se obliga a los electrones a pasar desde el Zn al Cu^{2+} por un circuito externo (un alambre que conecte los dos metales) se genera una corriente eléctrica útil a partir de una reacción química.

En la figura 7.1 se puede observar un esquema basado en la reacción anterior. En la celda de la derecha se encuentra una tira de metal (Cu) sumergida en una solución de una sal de cobre (CuSO_4) y en la celda de la izquierda una tira de zinc sumergida en una solución de ZnSO_4 . Los dos metales sólidos que están conectados por un circuito externo se llaman electrodos, electrodo de cobre y electrodo de zinc, respectivamente. Los electrones fluyen de un electrodo a otro a través del circuito externo en el que se intercala un voltímetro para leer el potencial de la celda. Cuando se oxidan los átomos de Zn, los electrones salen de ellos y, a través del alambre, llegan al electrodo de cobre, donde reducen los iones Cu^{2+} de la solución. El electrodo en el que ocurre la oxidación, es decir, se pierden electrones, es el **ánodo**, es el polo negativo, en este caso el electrodo de Zn, mientras que el electrodo donde tiene lugar la reducción, es decir, donde llegan los electrones es el **cátodo** o polo positivo.

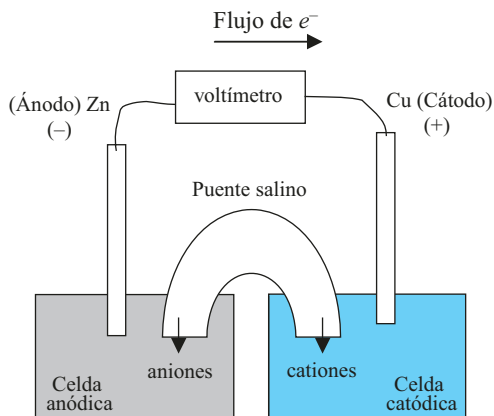
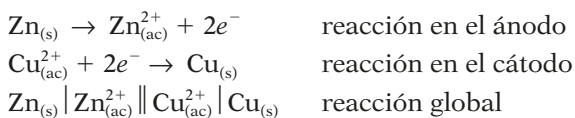


Figura 7.1. Celda galvánica de Zn/Cu.

En la celda que se representa en la figura 7.1 las reacciones que tiene lugar son:

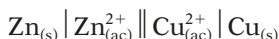


Si sólo ocurriera el flujo de electrones, al emigrar los electrones, la concentración de iones Zn^{2+} en la celda del ánodo aumentaría acumulándose una carga positiva en la solución a medida que se va disolviendo el electrodo de zinc. En la celda del cátodo sin embargo, al reaccionar con los iones Cu^{2+} , se forma cobre metálico que se deposita (el peso del electrodo de cobre aumenta) y además la concentración de Cu^{2+} disminuye en la solución por lo que la solución se hace menos positiva. Esta acumulación de cargas que se produce en los dos compartimentos haría que el flujo de electrones se detuviera en poco tiempo. Para que la celda siga en funcionamiento se debe neutralizar la acumulación de carga positiva en el ánodo añadiendo iones negativos y la disminución de carga positiva en el cátodo añadiendo iones positivos. No obstante el flujo de iones debe producirse sin que se mezclen las dos soluciones que contienen los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} ya que si contactaran, por ejemplo los iones Cu^{2+} con el electrodo de Zn metal, podría realizarse la reacción directamente sin generarse corriente eléctrica por lo que la celda galvánica dejaría de funcionar. Para evitar la acumulación de carga y que las soluciones se mezclen, se separan las soluciones por un tabique poroso o se conectan las dos semiceldas por un **puente salino** (más utilizado).

El puente salino consiste en un tubo en U que contiene un electrolito en un gel (para evitar que se derrame), por ejemplo KCl, KNO_3 o NaNO_3 , cuyos iones no reaccionan con los otros iones de la celda o con el material de los electrodos. El puente salino permite el flujo de iones pero impide la mezcla de las soluciones y a medida que se produce la oxidación y la reducción en los respectivos electrodos los iones del puente salino emigran para neutralizar la carga en las semiceldas. Los aniones van hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

La figura 7.1 puede resumir el proceso químico que se lleva a cabo en una celda voltaica de forma general, en ella se señala el signo de los electrodos, el movimiento de los electrones a través del circuito externo y el sentido del flujo de iones en las soluciones.

En general la descripción de una reacción cualquiera que transcurre en una celda galvánica se puede esquematizar de una forma práctica y rápida. La celda galvánica descrita anteriormente, formada por dos semiceldas de Zn-ión Zn y Cu-ión Cu, se simboliza de la siguiente forma:



En esta notación el ánodo o electrodo negativo, en el que ocurre la oxidación, siempre se escribe a la izquierda y el cátodo o electrodo positivo, en el que ocurre la reducción, a la derecha. Las dos rayas verticales indican la presencia de un puente salino o un tabique poroso. Una raya vertical separa las distintas fases de las sustancias que intervienen en las reacciones de los electrodos. Observe que los terminales están en los extremos ($\text{Zn}_{(s)}$ es el terminal del ánodo y $\text{Cu}_{(s)}$ es el terminal del cátodo) y los respectivos electrólitos en el centro (Zn^{2+} es el electrolito anódico y Cu^{2+} es el electrolito catódico). Además del estado físico de las distintas sustancias que intervienen, para especificar completamente una celda galvánica se debe señalar también la concentración de las soluciones o iones y las presiones de los gases, excepto en el caso de sustancias sólidas cuya concentración se considera igual a la unidad. La notación para la pila de Daniell quedaría así:



7.3. FUERZA ELECTROMOTRIZ

A lo largo del capítulo se ha visto que los electrones fluyen de manera espontánea a través del circuito externo. Ahora veremos cual es la fuerza electromotriz que empuja a los electrones en su movimiento. La fuerza electromotriz, fem, se produce por la diferencia de energía potencial entre los dos electrodos y los electrones se mueven de manera análoga a como lo hace el agua desde un punto de mayor altura a otro de altura menor. El trabajo realizado para mover el agua de un punto a otro depende de la masa (volumen) del agua y de la diferencia de altura. De manera similar una carga eléctrica se mueve espontáneamente de un punto de mayor potencial (ánodo) a otro de potencial más bajo (cátodo) y el trabajo necesario para mover la carga a través del conductor depende de la carga total (número de electrones) y de la diferencia de potencial. La diferencia de potencial, se mide en voltios, V, que es la unidad del sistema internacional para la diferencia de potencial y se suele denominar fuerza electromotriz, E o voltaje de la pila. El trabajo eléctrico efectuado al mover una carga es:

$$\text{Trabajo eléctrico} = \text{carga} \cdot \text{diferencia de potencial}$$

La carga eléctrica se mide en culombios, C, y el trabajo en julios, luego, julios = culombios · voltios. El número de culombios por mol de electrones es el **faraday, F**, en honor de Michael Faraday, que es una unidad de carga igual a 96.485 C y que se redondea normalmente a 96.500 C.

$$\begin{aligned} \text{Carga de un mol de electrones} &= \\ &= \left(\frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ electrones}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\text{electrón}} \right) = 96.500 \text{ C/mol } e^- \end{aligned}$$

El trabajo eléctrico que una pila puede efectuar se puede expresar:

$$W = n \cdot F \cdot V$$

donde n es el número de moles de electrones transferidos en la reacción global, F es la constante de Faraday y V es la diferencia de potencial.

7.4. POTENCIALES ESTÁNDAR

De la misma manera que la reacción global se efectúa en la celda en semirreacciones separadas, una de oxidación y otra de reducción, su fuerza electromotriz, E_{celda} , se puede considerar como la suma algebraica de dos potenciales parciales asignados cada uno a una semirreacción, denominados potencial de reducción y potencial de oxidación:

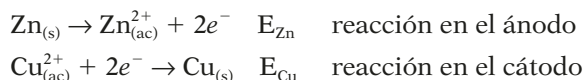
$$E_{\text{celda}} = E_{\text{red}} + E_{\text{ox}}$$

El potencial de reducción es una medida de la capacidad de la especie como oxidante, es decir para captar electrones, y, por convenio, el potencial asociado con cada electrodo se ha elegido como el potencial de reducción. Pero como una reacción de oxidación se puede considerar la inversa de su reacción de reducción, el potencial de oxidación de una reacción de oxidación es igual a menos el potencial de reducción de la reacción inversa:

$$E_{\text{ox}} (\text{para una semirreacción}) = -E_{\text{red}} (\text{para la semirreacción inversa})$$

Esto significa que en la práctica sólo es necesario tabular el valor de uno de los potenciales de semirreacción (por convenio es el potencial de reducción).

Para la celda Zn-Cu, descrita anteriormente, las semirreacciones son:



Se puede observar que la primera reacción es una oxidación luego el potencial de esta semirreacción a partir de los potenciales tabulados es $-E_{\text{Zn}}$ y la segunda una reducción por tanto:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}} + (-E_{\text{Zn}}) = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

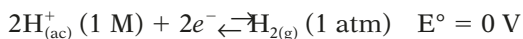
De manera que el potencial de una celda voltaica se puede obtener por la diferencia entre dos potenciales de reducción, uno asociado al cátodo y otro al ánodo.

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

La fuerza electromotriz de una celda voltaica depende de las reacciones específicas que se realizan en el cátodo y en el ánodo, de la concentración de los reactivos y productos y de la temperatura, pero al ser una propiedad intensiva no depende de la cantidad de materia. Por eso cuando una ecuación se multiplica por algún factor, el valor de la fem no se altera. Para su tabulación por acuerdo internacional, se definen unas condiciones estándar: 1 M para las concentraciones de solutos y 1 atm de presión para los gases; la temperatura siempre se especifica, normalmente 25 °C. En estas condiciones la fuerza electromotriz se llama **fuerza electromotriz estándar o potencial de electrodo estándar**, E_{celda}° . El superíndice de grado (°) indica condiciones estándar.

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

En una celda voltaica lo que se mide es una diferencia de potencial entre los electrodos, no es posible medir el potencial de un electrodo solo. Para determinar el valor de E° de un electrodo estándar lo que se hace es escoger una semirreacción como estándar y comparar todas las demás con ella. La reacción de referencia escogida para comparar los potenciales de electrodo es la que ocurre en el **electrodo estándar de hidrógeno**, que es la reacción de reducción de $\text{H}_{(\text{ac})}^{+}$ a $\text{H}_{2(\text{g})}$ realizada en condiciones estándar y a la cual se le asigna un potencial estándar de reducción de 0 voltios:



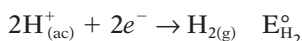
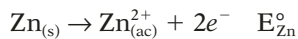
El electrodo estándar de hidrógeno en el que se realiza esta reacción de referencia consiste en un alambre de platino conectado a una lámina del mismo metal recubierta de negro de platino (platino finamente dividido) sumergida en una solución ácida (1 M). La lámina de platino sirve como superficie inerte donde se realiza la reacción y el platino cataliza la semirreacción pero no participa en ella. El electrodo está encerrado en un tubo de vidrio por el que hace burbujear una corriente de hidrógeno gaseoso a 1 atm de presión (figura 7.2).

Cuando el electrodo estándar se combina en una celda con otra semirreacción, la medida del voltaje de esta celda es la diferencia de potencial entre los dos electrodos y como el potencial de electrodo del hidrógeno ya hemos dicho que es 0, por definición, el voltaje de la celda da el voltaje del otro electrodo. De manera que, establecido el electrodo de referencia, se puede medir el potencial de electrodo estándar para otros electrodos.

Veamos como se puede obtener el potencial de electrodo estándar, E° , para el electrodo de zinc. Para ello se conecta un electrodo estándar de zinc (en el que la concentración de iones Zn^{+} es 1 M) con el electrodo de hidrógeno, que es el electrodo de referencia, y se cierra el circuito con un puente salino. Al medir la fem de la celda con un voltímetro se obtiene 0,76 V. Después de un tiempo se

observa que la masa del electrodo de Zinc ha disminuido, como consecuencia de que se va disolviendo gradualmente a medida que se realiza la reacción, luego el electrodo de zinc debe ser el ánodo, es decir es el electrodo en el que se realiza la oxidación, y el electrodo de hidrógeno el cátodo, en el que produce la reducción.

Las semirreacciones que tienen lugar son:



y como la fem de la pila es:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{red}}^{\circ} + E_{\text{ox}}^{\circ} = E_{\text{H}_2}^{\circ} + E_{\text{Zn}}^{\circ}$$

Sustituyendo:

$$0,76 = 0 + E_{\text{Zn}}^{\circ} \quad \text{de donde } E_{\text{Zn}}^{\circ} = 0,76 \text{ V}$$

y como 0,76 V es el potencial de oxidación del zinc y $E_{\text{ox}} = -E_{\text{red}}$ el potencial estándar del electrodo de Zn (reducción) es $-0,76 \text{ V}$, que es el valor tabulado (ver apéndice).

En el caso de una semicelda de cobre conectada a un electrodo estándar de hidrógeno el voltímetro marca 0,34 V. En este caso se observa que el electrodo de cobre aumenta su masa, luego es que se deposita cobre al reaccionar los iones Cu^{2+} con los electrones, es decir se realiza la reacción de reducción por tan-

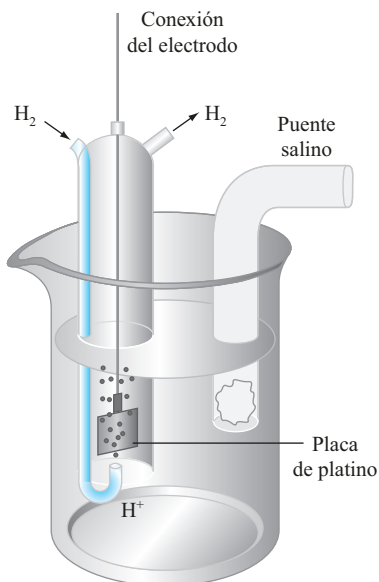
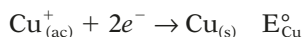
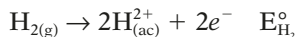


Figura 7.2. Electrodo de hidrógeno.

to en este caso el electrodo de cobre es el cátodo y el electrodo de hidrógeno el ánodo. Las reacciones son:



Al sustituir en

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + E_{\text{H}_2}^{\circ}$$

resulta que

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$$

Procediendo de la misma manera con otros electrodos y el electrodo de hidrógeno se obtiene el potencial de electrodo para una serie de semirreacciones. Luego la fuerza electromotriz de una celda galvánica, construida con electrodos estándar, se puede calcular fácilmente a partir de una tabla de potenciales. En el apéndice se presenta una lista de potenciales de reducción estándar en solución acuosa a 25 °C.

El potencial estándar de un electrodo también se puede determinar si se conoce el potencial estándar de la pila y el potencial del otro electrodo. En la pila de Daniell el potencial estándar de reducción del electrodo de cobre se puede obtener a partir del potencial estándar de la pila que es 1,10 V, y en la que el electrodo de zinc también actúa de ánodo. Por tanto si se sustituye en $E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + E_{\text{Zn}}^{\circ}$ resulta, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 1,10 - 0,76 = 0,34 \text{ V}$.

Es importante insistir en que el signo del potencial normal de electrodo depende de cómo está escrita la reacción (observe que las reacciones de la tabla de potenciales del apéndice son de reducción) y que los potenciales normales de oxidación tienen el mismo valor absoluto pero con el signo cambiado (la reacción es la inversa de la reducción).

Los potenciales estándar son también útiles para determinar la fuerza como oxidante y reductor de las distintas especies. Se puede generalizar que cuanto más positivo es el valor de E_{red}° en una semirreacción mayor es la tendencia del reactivo a reducirse y por consiguiente mayor es su capacidad como oxidante (captar electrones). Así, por ejemplo, el F_2 , que es el oxidante más fuerte y la especie que se reduce con mayor facilidad, presenta los valores más elevados de E_{red}° . Sin embargo, el ión Li^{+} es la especie que se reduce con más dificultad, su potencial estándar es el más bajo y su poder oxidante es el más pobre. Esto favorece, por otro lado, que la reacción inversa, la oxidación de Li metálico a Li^{+} , sea muy favorable y el Li metálico sea el agente reductor más fuerte de la tabla. De manera que se puede generalizar que las sustancias que son agentes oxidantes fuertes se reducen a sustancias que son reductores débiles y viceversa.

Ya se ha dicho que en las celdas voltaicas las reacciones redox transcurren espontáneamente, es decir, cualquier reacción que se utilice para producir una fem debe ser espontánea y la fem de la celda positiva. Por eso a partir de la tabla

de potenciales también se puede pronosticar la dirección de una reacción redox que se lleve a cabo espontáneamente. Para ello, generalizando la ecuación

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

e ignorando el subíndice celda para indicar que no necesariamente es una pila sino que puede ser cualquier reacción redox, se puede escribir:

$$E^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} (\text{reacción de reducción}) - E_{\text{red}}^{\circ} (\text{reacción oxidación})$$

y usando los potenciales estándar tabulados se puede determinar si la reacción es espontánea en la dirección escrita. Un valor positivo de la fem estándar de la reacción indica que la reacción es espontánea tal y como está escrita.

Para la pila de Daniell,

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,10$$

7.5. CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y FEM

En el tema anterior se vio que la variación de energía libre de Gibbs, ΔG , es una medida de la espontaneidad de una reacción, y a lo largo de este mismo tema, que la fem de una reacción redox indica si una determinada reacción es espontánea. Es fácil concluir por tanto que ΔG y E deben estar relacionadas.

El trabajo máximo que se puede extraer de un proceso químico es,

$$W_{\text{máx}} = -\Delta G$$

y para una celda galvánica el trabajo realizado es un trabajo eléctrico

$$W_{\text{máx}} = nFE_{\text{celda}}$$

luego:

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$$

donde n es el número de moles de electrones que se transfieren en la reacción, F la constante de Faraday y E la fuerza electromotriz. Obsérvese que tanto n como F son cantidades positivas, luego un valor positivo de E da lugar a un valor negativo de ΔG , y recuérdese que tanto un valor positivo de E como un valor negativo de ΔG indican que la reacción es espontánea. Cuando los reactivos y productos están en condiciones estándar se escribe:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{celda}}^{\circ}$$

La medida de la fem de una celda da otra forma de obtener la constante de equilibrio a partir de la ecuación anterior. Combinando

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{celda}}^{\circ}$$

y

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

se obtiene:

$$nFE_{\text{celda}}^{\circ} = RT \ln K$$

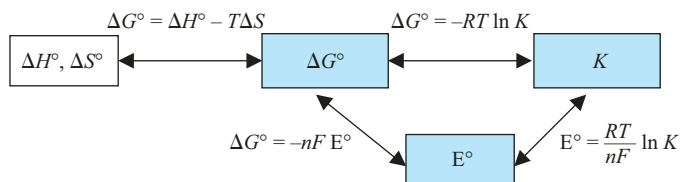
de donde:

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{2,303 RT}{nF} \log K$$

Sustituyendo R (8,31 J/K · mol) y F (96.500 C) a 25 °C tenemos:

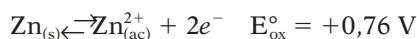
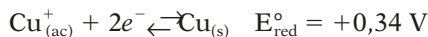
$$E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log K$$

La relación entre la constante de equilibrio, la variación de energía libre y la fem se resume en el esquema siguiente:



7.6. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ

La fem de una pila depende entre otros factores de la concentración de los iones y de las presiones de los gases que intervienen en la reacción. Por eso cambia al variar las concentraciones en el transcurso de la reacción. Cuando aumenta la concentración de los reactivos aumenta también la fem mientras que, cuando aumenta la concentración de los productos la fem disminuye. La aplicación del principio de Le Chatelier permite deducir esta dependencia. Veamos la pila de zinc y cobre que en condiciones estándar (1 M) tiene un potencial de +1,10 V. Si consideramos los equilibrios:



cuando la concentración de Cu^{2+} desciende por debajo de 1 M el primer equilibrio por el principio de Le Chatelier se desplaza hacia la izquierda, la tendencia a que se produzca la reducción disminuye y por tanto el potencial (E_{red}°) también. Lo mismo ocurre en el caso de Zn, si la concentración de Zn^{2+} aumenta por encima de 1 M el segundo equilibrio se desplaza hacia la izquierda y el potencial (E_{ox}°) disminuye. De manera que al avanzar la reacción $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{ac})}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$ como aumenta la concentración de Zn^{2+} y disminuye la de Cu^{2+} disminuyen E_{red} y E_{ox} y el potencial de la pila ($E = E_{\text{red}} + E_{\text{ox}}$) se hace menor. Finalmente, cuando la reacción llega al equilibrio y no sigue progresando porque las velocidades se igualan en ambos sentidos, el potencial de la celda se hace cero. Por eso, como antes o

después todas las reacciones químicas alcanzan el equilibrio, el voltaje de cualquier pila descende con el tiempo conforme avanza la reacción y se anula cuando se alcanza el equilibrio. Se dice entonces que la pila se ha «agotado».

7.6.1. Ecuación de Nernst

Generalmente las medidas experimentales de potenciales se hace en condiciones no estándar. La relación cuantitativa entre la fem de la celda generada en condiciones no estándar y la concentración de los reactivos fue deducida por el químico alemán Walter Nernst en 1899 y se denomina ecuación de Nernst.

La variación de energía libre, ΔG , se relaciona con la variación de energía libre estándar, ΔG° , (tema 6) por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

En esta expresión, R es la constante de los gases, 8,31 J/mol-K, T es la temperatura absoluta y Q es el cociente de reacción que tiene la misma forma que la constante de equilibrio excepto que las concentraciones no son las del equilibrio, son las que tenga la mezcla de reacción en un instante dado.

Sustituyendo $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ y $\Delta G = -nFE$. Se obtiene:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

y despejando E , se obtiene la ecuación de Nernst:

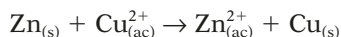
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{o} \quad E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

Si se sustituyen los valores de R y F a 25 °C queda:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

ecuación que permite conocer la fem de una pila en condiciones no estándar si se conoce la concentración de los reactivos y la fem estándar.

Veamos un ejemplo siguiendo con la reacción de la pila de Daniell:



En este ejemplo $n = 2$ (recuérdese que se transfieren dos electrones) y $E^\circ = 1,10$ V a 25 °C. El cociente de reacción es $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ ya que los sólidos puros se excluyen de la expresión de Q . Sustituyendo en la ecuación de Nernst, queda:

$$E = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Si consideramos ahora el caso práctico de una pila que comienza a funcionar en condiciones estándar $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$ y después de un cierto tiempo las concentraciones son: $[\text{Zn}^{2+}] = 1,5 \text{ M}$ y $[\text{Cu}^{2+}] = 0,5 \text{ M}$, entonces,

$$E = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1,5}{0,5} = 1,10 - (0,014) = 1,086 \text{ V}$$

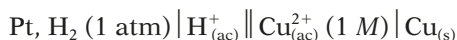
se observa que tal y como se señaló anteriormente el potencial ha disminuido conforme avanza la reacción y la concentración de iones Zn^{2+} va aumentando y la de Cu^{2+} va disminuyendo.

La ecuación de Nernst se puede aplicar a cualquier concentración de iones. El hecho de que E resulte positivo significa que la reacción es espontánea hacia la derecha. Un valor positivo de E mayor que E° indica que la reacción tiene mayor tendencia a realizarse en esas concentraciones que en condiciones estándar. En cambio un valor negativo de E significa que la reacción a esas concentraciones es espontánea en sentido contrario.

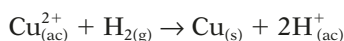
7.6.2. Medida del pH

La medida del pH es otra aplicación importante de la ecuación de Nernst. El pH de una solución se puede obtener midiendo la fem de una celda adecuada y aplicando la ecuación de Nernst. Para ello consideremos una solución de ensayo cuyo pH se quiere determinar. La celda se compone de la siguiente manera: la solución de ensayo se usa como electrolito para el electrodo de hidrógeno y a este electrodo de hidrógeno se le conecta un electrodo estándar de cobre.

La celda obtenida es la siguiente:



la reacción de la celda es



y la ecuación de Nernst para esta reacción es:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]\text{P}_{\text{H}_2}}$$

Como la concentración de Cu^{2+} es 1 M y la presión del H_2 es 1 atm , sustituyendo resulta que la fem de esta celda depende de la concentración de ión H^+ :

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log [\text{H}^+]^2 \quad \text{o} \quad E = E^\circ - 0,0592 \log [\text{H}^+]$$

y como $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, queda:

$$E = E^\circ + 0,0592 \text{ pH}$$

por tanto la fem de la celda es proporcional al pH. La medida de la fem de la celda permite determinar el pH de la solución donde está inmerso el electrodo de hidrógeno.

Un pH-metro es un instrumento basado en una celda en la que el electrodo de hidrógeno, que es engorroso de manejar, se ha sustituido por un *electrodo de vidrio*. El electrodo de vidrio consiste en un alambre de plata recubierto de AgCl e inmerso en una solución de HCl diluido. La solución del electrodo se separa del tubo de ensayo por una membrana de vidrio y la fem producida en la celda dependerá de la concentración de ión H^+ que exista en la solución que se introduzca. El electrodo de vidrio es un ejemplo de un electrodo de *ión selectivo*. Actualmente en el mercado se encuentran electrodos que son sensibles a un determinado ión, por ejemplo, K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , etc.

7.7. CELDAS VOLTAICAS COMERCIALES

Las celdas voltaicas son muy comunes en el mercado por ser los instrumentos más cómodos para obtener corriente eléctrica de poca intensidad (baterías). Cualquier reacción redox espontánea puede servir como base para una celda voltaica pero no todas son rentables. Las celdas con puente salino permiten comprender bien el funcionamiento de las celdas voltaicas pero no son comerciales, porque el flujo de los iones es limitado y disminuye la corriente.

Las baterías pueden clasificarse en primarias o secundarias dependiendo de si pueden recargarse después de ser usadas. En las baterías primarias los reactivos se van consumiendo al producir corriente y pasado un tiempo se agotan y no es posible regenerarlos por lo que hay que desecharlas. En cambio, una batería secundaria (también llamada acumulador o batería recargable) utiliza una reacción electroquímica en la que sí se pueden regenerar los reactivos mediante el paso de una corriente eléctrica en sentido contrario a la que produce la misma pila y por tanto se pueden recargar. En condiciones favorables se pueden recargar muchas veces. Otro tipo de celdas comerciales son las celdas de combustible cuya diferencia con las anteriores consiste en que trabajan con un suministro continuo de los reactivos desde el exterior.

Por otro lado, las reacciones que tienen lugar en las celdas voltaicas son fuente de electricidad pero los principios electroquímicos en que se fundamentan son la base también de los procesos de corrosión, que en este caso se convierten en reacciones indeseadas. El problema de la corrosión y su control se analizará en temas posteriores.

7.7.1. Baterías primarias

Una de las baterías primarias más usadas es la **pila seca**, conocida también como **pila de Leclanché**, en honor a su inventor quién la patentó en 1866. Du-

rante mucho tiempo ha sido la principal fuente de energía para linternas, juguetes, etc. Esta celda consiste en una lámina de zinc como ánodo, que es a su vez el recipiente, un cátodo formado por una varilla de grafito situada en el centro y, en el espacio comprendido entre el cátodo y el ánodo, un electrolito que es una pasta húmeda de MnO_2 , NH_4Cl , ZnCl_2 y carbón (fig.7.3). Todo ello se protege y se sella con una capa exterior de cartón o metal. El voltaje inicial de la celda es 1,5 V, pero disminuye a medida que se utiliza. El voltaje es el mismo sea cual sea su tamaño, lo que ocurre es que cuanto mayor sea el tamaño de la pila, al contener más cantidad de reactivos, mayor es la cantidad de corriente que puede producir.

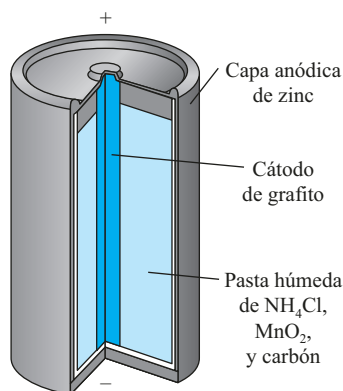
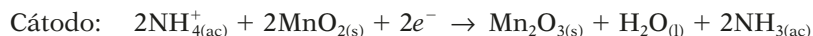
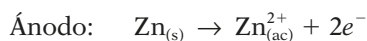


Figura 7.3. Pila seca de Leclanché.

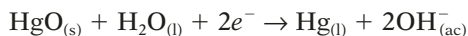
Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son complejas y generalmente se presentan como:



A medida que se forma el amoniaco, este reacciona con los iones Zn^{2+} formando un ión complejo zinc-amoniaco ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]_{(ac)}^{2+}$) que evita que se acumule el amoniaco gaseoso. No obstante, un inconveniente de esta pila es que si se produce una descarga rápida, el amoniaco producido en la reacción catódica no reacciona con la velocidad suficiente con los iones Zn^{2+} y se acumula, disminuyendo el voltaje. Otra desventaja de esta batería es que se produce una reacción directa entre el electrodo de zinc y los iones amonio, por lo que se agotan paulatinamente aunque estén almacenadas. Se puede alargar su vida activa guardándolas a baja temperatura (4°C) ya que disminuye la velocidad de la reacción. La pila seca de Leclanché no se puede recargar debido a que no se conoce un mecanismo adecuado para romper el ión complejo zinc-amoniaco formado.

Una **pila seca alcalina** es similar a la celda anterior pero en ella el electrolito de NH_4Cl se ha sustituido por KOH . Esta celda presenta frente a la de Leclanché la ventaja de que no se forman gases y la producción de corriente no decae, conservando un voltaje útil durante más tiempo.

Otra pila primaria es la **batería de mercurio** en la que el agente oxidante es el óxido de mercurio y el agente reductor sigue siendo el zinc metálico. La reacción de reducción en el cátodo es:



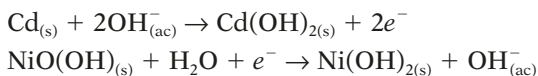
El voltaje de esta batería es de 1,35 V y presenta la ventaja de que no se producen productos gaseosos y es de tamaño muy pequeño por lo que se usa en relojes, calculadoras, etc. Tiene el inconveniente de que una vez agotada el mercurio es tóxico y debe controlarse su desaparición para evitar problemas de contaminación.

La **batería de litio** es una batería primaria en la que el ánodo es de metal de litio y el cátodo varía de unas a otras (MnO_2 , SOCl_2 ,...). Una de las más conocidas es la de litio-yodo en la que el agente reductor es un complejo de I_2 . Esta batería se usa como fuente de energía en los marcapasos cardíacos por su bajo peso (densidad del litio = $0,534 \text{ g/cm}^3$) y porque duran hasta 10 años.

7.7.2. Baterías secundarias

Las baterías secundarias más conocidas son las del níquel-cadmio y los acumuladores de plomo que se utilizan en los automóviles.

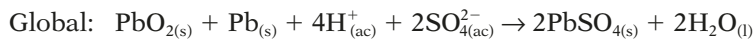
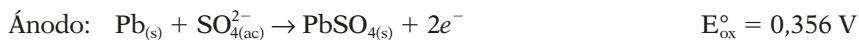
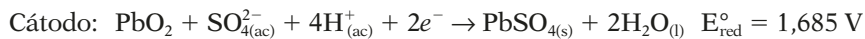
Las **baterías de níquel-cadmio («nicad»)** están formadas por un ánodo de cadmio y un cátodo de un compuesto de níquel, $\text{NiO}(\text{OH})$, y el electrolito es KOH . Las reacciones de las semiceldas son:



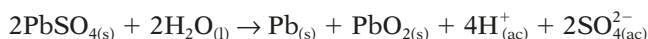
Estas baterías se pueden recargar porque los hidróxidos insolubles producidos en la reacción global permanecen en la superficie de los electrodos. Las baterías nicad son muy utilizadas por su pequeño tamaño y porque son muy ligeras pero además, porque producen un voltaje constante hasta que se descargan totalmente. Tienen el mismo inconveniente que las de mercurio y es que el cadmio es tóxico.

Una nueva batería, en la que se aprovecha la baja densidad del litio y la fuerza reductora de este metal, es la de **ión litio** que genera una gran cantidad de energía por unidad de peso. Se utilizan en ordenadores portátiles, teléfonos, etc.

El **acumulador de plomo** es una batería secundaria que produce una fem de 12 voltios, formada por una serie de seis placas cada una de las cuales produce 2 voltios. Los electrodos de cada celda, entre los que se lleva a cabo la transferencia de electrones, están formados por plomo poroso y PbO_2 , sumergidos en H_2SO_4 , y separados por madera o fibra de vidrio para evitar que contacten. Las reacciones que tienen lugar durante la descarga son:



por lo que el potencial estándar de cada celda es 2,041 V. Durante la descarga cada electrodo se cubre de PbSO_4 y se consume H_2SO_4 por lo que disminuye la concentración de este electrolito y la fem varía. Cuando el acumulador de plomo se ha descargado se recarga con una fuente de energía externa para invertir el sentido de la reacción redox espontánea. La reacción global de carga es:

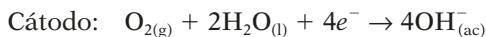


Si la carga se realiza muy rápidamente puede surgir un problema y es que el agua se puede descomponer en H_2 y O_2 . Esta mezcla de hidrógeno y oxígeno en el interior de la batería puede ser explosiva y, además, acorta la vida útil de la batería. El desprendimiento de estos gases arrastra los sólidos depositados en las placas y se depositan como lodos en el fondo de la batería, pudiendo provocar cortocircuitos que la inutilizan. Las baterías nuevas solucionan estos problemas añadiendo calcio metálico al plomo de los electrodos, esta aleación calcio-plomo resiste mejor la descomposición del agua durante la carga.

Los acumuladores de plomo para automóviles son relativamente baratos y duran mucho tiempo pero pesan mucho ya que contienen hasta 20 kg de plomo, necesarios por otra parte para generar el gran número de electrones que se necesitan para arrancar el motor de un coche. Otro problema adicional es la acumulación de plomo que pueden provocar en el medio ambiente si no se reciclan adecuadamente.

7.7.3. Celdas de combustible

La diferencia de una celda combustible con las expuestas anteriormente es que en las celdas de combustible el suministro de reactivos combustibles se realiza continuamente desde el exterior. La celda de combustible más conocida es la que usa hidrógeno y oxígeno como fuente primaria de energía eléctrica y que se utilizó en vuelos espaciales por su bajo peso y su gran eficiencia. La reacción neta de la celda es la oxidación de hidrógeno para dar agua y las reacciones en los electrodos de una celda de combustible $\text{H}_2 - \text{O}_2$ son las siguientes:



En estas baterías el hidrógeno pasa a una cámara en la que el gas entra en contacto con un material de carbón poroso comprimido impregnado de platino, que actúa de catalizador. El oxígeno entra a un electrodo similar donde se reduce a ión hidróxido. El electrolito es una solución acuosa caliente de KOH.

7.8. CELDAS ELECTROLÍTICAS

En el apartado anterior ha debido quedar claro que las celdas voltaicas se basan en reacciones espontáneas de oxidación-reducción a partir de las cuales se puede producir una corriente eléctrica. Ahora veremos el proceso inverso, es decir que es posible utilizar energía eléctrica para llevar a cabo reacciones redox no espontáneas. A este tipo de reacciones se les llama **reacciones de electrólisis** y las celdas donde se realizan **celdas electrolíticas**.

Una celda electrolítica, igual que una celda voltaica, consta de unos electrodos en contacto con un medio conductor y un circuito externo. El electrodo, en el cual se realiza la oxidación, es el ánodo y el electrodo, en el cual se realiza la reducción, es el cátodo. Sin embargo, a diferencia con las celdas voltaicas, el circuito externo se encuentra conectado a una fuente de electrones y normalmente no es necesario un puente salino porque no es preciso separar las reacciones de los electrodos. El medio conductor para ambos electrodos frecuentemente es el mismo y puede ser una sal fundida o una solución acuosa. En la figura 7.4 se presenta un esquema de una celda electrolítica.

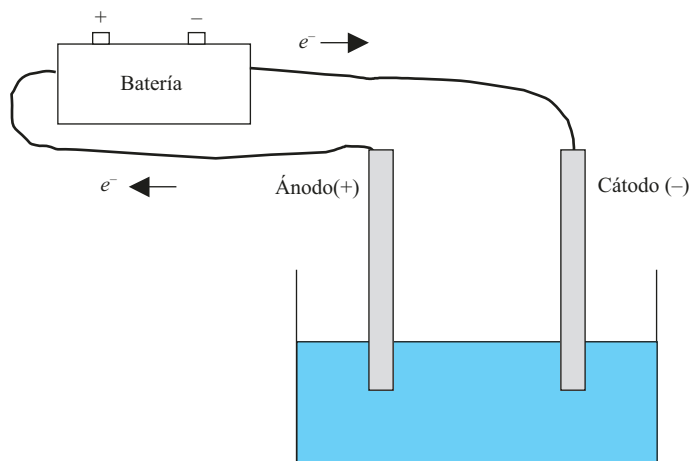
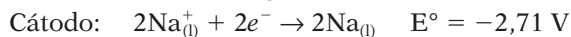
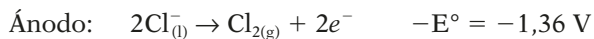


Figura 7.4. Esquema de una celda electrolítica.

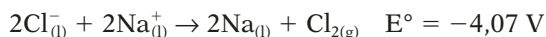
7.8.1. Electrólisis de sales fundidas

La descomposición del cloruro sódico fundido es un ejemplo de reacción que puede realizarse por electrólisis. Supongamos que un par de electrodos inertes conectados a un generador de corriente eléctrica se sumergen en NaCl puro que se ha calentado por encima de su punto de fusión (800 °C) y se ha fundido. Al conectar la batería se introducen electrones por el cátodo y saldrán por el ánodo, y como en el cloruro sódico líquido los iones Na^+ y Cl^- se encuentran libres para moverse, los iones Cl^- se irán al extremo positivo, es decir, al ánodo y

los iones Na^+ serán atraídos por el cátodo o polo negativo. Las reacciones que tienen lugar en los dos polos son:



y la reacción total que tiene lugar en la celda electrolítica es la formación de cloro gas y sodio metálico:



y que como se puede observar es la inversa de la reacción espontánea que ocurre en la naturaleza que es la formación de NaCl a partir de sus elementos.

En la electrólisis de sales fundidas se requiere mucha energía y hay que suministrar a la celda electrolítica un voltaje mayor que el que teóricamente (4,07) se necesita para llevar a cabo la reacción ya que también se consume energía para que se efectúen las reacciones en los electrodos.

Obsérvese que tanto en las pilas galvánicas como en las celdas electrolíticas, el electrodo donde tiene lugar la oxidación es el ánodo y el electrodo donde se desarrolla la reducción el cátodo. Pero en las celdas electrolíticas el cátodo es el polo negativo y el ánodo el polo positivo, mientras que el signo de los electrodos en las celdas voltaicas era el contrario: el cátodo era el polo positivo y el ánodo el negativo. Para evitar confusiones se nombra siempre a los electrodos según la semirreacción que tiene lugar en cada uno de ellos; así, el ánodo siempre es el electrodo donde se produce la oxidación y el cátodo siempre es el electrodo donde se realiza la reducción. Además, el desplazamiento de los iones se produce de la misma forma en las celdas electrolíticas y en las celdas voltaicas. Los iones negativos, Cl^- , se dirigen al ánodo (polo +) y los cationes al cátodo.

En la figura 7.5 se presenta un esquema de la electrólisis del NaCl fundido. Este proceso se utiliza en la obtención comercial de sodio metálico a partir de

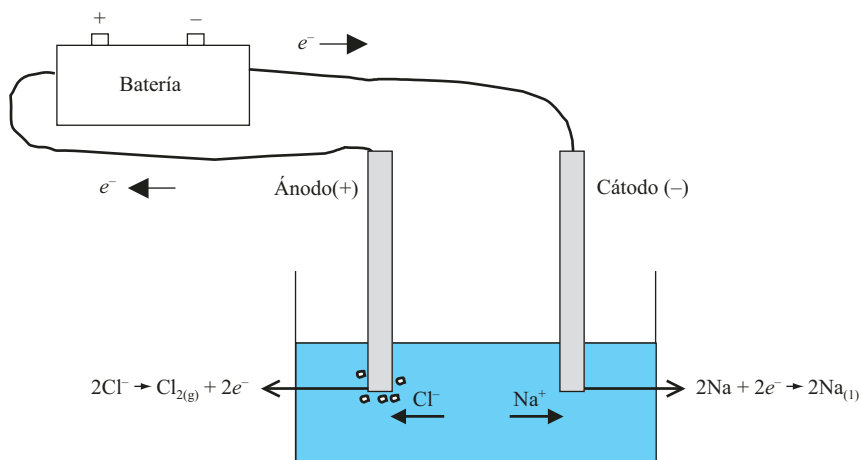


Figura 7.5. Electrólisis del NaCl fundido.