

2
8

SG
3348

B.P. de Soria



61112328

D-2 928

D-2
928

64

Re 2416

MANUALES TÉCNICOS LABOR

Seria

ELECTROQUÍMICA

Y SUS FUNDAMENTOS FÍSICO - QUÍMICOS

POR EL

Dr. H. DANNEEL

Profesor de la Universidad de Rostock

18.

TOMO II

TRADUCIDO DE LA CUARTA EDICIÓN ALEMANA

POR

D. JOSÉ M.^A DELORME

Ingeniero Industrial

Con 59 figuras



BARCELONA - BUENOS AIRES

EDITORIAL LABOR, S. A.

1929



14
1025

ADDITIONAL NOTES

TO THE

REPORT

ON

THE

PROGRESS

OF

THE

WORK

ÍNDICE DE MATERIAS DEL TOMO II

	Págs.
Introducción.....	1

TERCERA PARTE

ENERGÍA

CAPÍTULO I

Principios fundamentales de Termodinámica.....	5
Principios de la teoría del calor.....	7
Primer principio.....	7
Leyes de los gases.....	14
Segundo principio de la teoría del calor.....	20
Isotermas y adiabáticas.....	20
Ciclo de Carnot.....	23
Energía reducida y entropía.....	30
Teorema de Nernst.....	33
Regla de las fases.....	37

CAPÍTULO II

Energía total, U y Q	44
Acción física del calor sobre los cuerpos.....	46
Calor específico de un cuerpo.....	47
Calor de transformación.....	49
Calor de fusión.....	50
Calor de vaporización.....	50



	Págs.
Entonación térmica de las reacciones químicas.....	52
Calor de disolución.....	56
Calor de hidratación.....	56
Calor de disociación.....	57
Calor de combustión.....	57
Calor de activación.....	61
 CAPÍTULO III 	
Energía y equilibrio.....	63
Fórmula de van't Hoff.....	63
Fórmula de Nernst.....	69
Pilas de concentración.....	74
Pila de líquidos.....	76
 CAPÍTULO IV 	
Potenciales de los electrodos.....	87
Tensión superficial y potencial.....	89
Potenciales individuales.....	91
Electrodos de gas.....	106
Electrodo de oxígeno.....	106
Electrodos de segunda clase.....	109
Oxidaciones y reducciones.....	117
 CAPÍTULO V 	
Elementos galvánicos.....	124
Elementos primarios.....	124
Elemento de combustible.....	126
Elementos metálicos.....	133
Pilas secas.....	135
Acumuladores.....	136
Acumulador de plomo.....	136
Acumulador de ferro-níquel.....	151
 CAPÍTULO VI 	
Aplicación de la medida de la fuerza electromotriz a la Química.....	156

	Págs.
Valoración electrométrica.....	156
Neutralización y constante de disociación.....	159
Electrodo de quinhidrona.....	164

CUARTA PARTE

ELECTRÓLISIS

Introducción.....	169
-------------------	-----

CAPÍTULO I

Polarización.....	173
Polarización de concentración.....	173
Polarización química y sobretensión.....	178
Tensión de descomposición.....	184
Descomposición del agua.....	187
Conductores intermedios.....	190

CAPÍTULO II

Electrólisis.....	192
--------------------------	------------

CAPÍTULO III

Metales.....	198
Separación de metales; resultados experimentales.....	199
Metal e hidrógeno.....	204
Teoría de la separación de los metales.....	204
Aleaciones.....	211
Forma de los precipitados.....	214
Comportamiento de los ánodos metálicos.....	219
Fenómenos anódicos.....	222
Los metales de valencia variable.....	224
Galvanostegia y galvanoplastia.....	228
Procedimientos metalúrgicos.....	232
Oro.....	232
Plata.....	233



	Págs.
Cobre.....	234
Zinc.....	237
Estaño.....	239
Plomo.....	240
Hierro.....	241
Níquel.....	242
Electrólisis de cuerpos fundidos.....	247
Calcio.....	253
Sodio y potasio.....	253

CAPÍTULO IV

Fenómenos que tienen lugar en el electrólito.....	260
Fenómenos de reducción.....	263
Fenómenos de oxidación.....	268
Descomposición del agua por electrólisis.....	276
Reducción y oxidación de materias orgánicas.....	279

CAPÍTULO V

Electrólisis de los cloruros alcalinos.....	288
Reacciones y equilibrios.....	289
Solubilidad de los halógenos.....	291
Relaciones del potencial.....	292
Curvas de potencial anódico.....	301
Obtención de las oxisales del cloro por electrólisis.....	304
Oxisales del bromo y del yodo.....	312
Alcali y cloro.....	314
Procedimiento de las campanas, de Aussig.....	316
Procedimiento con diafragmas.....	318
Procedimiento al mercurio.....	325
Materias primas y productos finales.....	333
APÉNDICE. Electricidad de contacto y corrientes de corriente.....	335
Indice alfabético.....	337

TERCERA PARTE

ENERGÍA



INTRODUCCION

Las variaciones de energía, relacionadas con los fenómenos químicos, nos dan a conocer bajo qué condiciones se verificarán estos fenómenos espontáneamente, y qué cantidad de trabajo pueden producir, o bien qué cantidad de trabajo hay que gastar para que el fenómeno se produzca. Este trabajo puede ser eléctrico, podemos, p. e., obtener Na y Cl₂ a partir del NaCl, o engendrar trabajo partiendo del gas oxhídrico por combinación de H₂ y O₂. Puede ser trabajo de presión: se obtiene trabajo al transformar en vapor una substancia, pudiéndose, por otra parte, combinar, mediante compresión, N₂ y H₂ para dar NH₃. Igualmente puede presentarse en forma de calor desprendido o absorbido en las reacciones; así por medio del calor aplicado a la mezcla de óxido cálcico y carbón, se forma el carburo de calcio. La descomposición de los cuerpos explosivos produce altas temperaturas y considerables presiones, y la acción simultánea de la presión y del calor mantiene fundidos los componentes líquidos de nuestro planeta.

El hombre de ciencia, así como el industrial que se dedican a la Electroquímica, no pueden limitarse al estudio de los fenómenos puramente electroquímicos; sin el conocimiento de las leyes de los gases, de los



fenómenos osmóticos y de la termodinámica, las aplicaciones de aquélla se basarían sólo en un conjunto de recetas o conocimientos empíricos.

La cantidad total de energía de que dispone la Naturaleza es inmensamente grande; a cada cuerpo, a cada masa, le corresponde una cantidad de energía, que, según su posición y otras circunstancias, se manifiesta como libre o ligada, afectando diversas formas, tales como la gravitación, la energía calorífica, eléctrica, química, mecánica, etc. De la energía total del Universo, nosotros, habitantes de la Tierra, sólo podemos apreciar cantidades limitadas, no siéndonos posible tampoco determinar la cantidad total de energía que posee un cuerpo, porque no poseemos medios para privarle de ella por completo; tenemos, pues, que contentarnos con apreciar *diferencias de energía* entre dos posiciones o estados bien definidos, del cuerpo considerado.

La energía química podemos determinarla por diferentes medios:

La *termoquímica* nos permite determinar la energía total de una reacción, pues según nos enseña, cuando no hay producción o absorción de ninguna otra clase de trabajo, la energía química se transforma cuantitativamente en calor, y éste lo podemos medir. La *termodinámica* nos da a conocer la cantidad de trabajo mecánico o eléctrico que puede obtenerse de una reacción. Ambas nos permiten determinar la cantidad de calor o de trabajo correspondiente a un fenómeno químico que se realiza entre ciertos límites, por ejemplo, cuando se fija la cantidad de materia que ha de reaccionar; pero no nos

dicen, si la reacción se produce espontáneamente, con qué amplitud se verifica, es decir, si el fenómeno se detendrá, y en qué momento, al llegar a un cierto estado de equilibrio.

El trabajo producido por un fenómeno que se verifica espontáneamente, disminuye a medida que la acción del fenómeno toca a su fin, porque también la *fuerza impulsora*, que es uno de los factores de intensidad de ese trabajo, disminuye a medida que nos aproximamos al equilibrio hacia el cual tiende el fenómeno. Por consiguiente, si queremos determinar la capacidad de trabajo correspondiente a la acción total del fenómeno, será preciso que conozcamos exactamente su punto final, es decir, la posición de equilibrio, y para ello necesitaremos hacer uso de hechos experimentales y de las leyes que los rigen, tales como la regla de las fases, la ley de la acción de las masas, las fórmulas químicas y electroquímicas de van't Hoff y de Nernst, etc.

La medida de la fuerza impulsora que en un momento dado corresponde al sistema que reacciona, sólo es posible cuando durante la determinación permanece constante la composición del sistema, así como la temperatura, presión, etc., lo cual no se verifica exactamente en la mayor parte de los métodos de determinación. En cambio, los resultados obtenidos por el cálculo no están sujetos a esas causas de error.

Las fuerzas impulsoras que producen el trabajo en la industria electroquímica son: la energía mecánica de los saltos de agua, transmitida en forma de energía eléctrica por el intermedio de las dínamos, la energía producida por la combustión del carbón, la presión del viento, algunas veces, y la capacidad de trabajo del obrero. No entraremos en la descripción de estas distintas fuentes de energía, pero



los siguientes ejemplos permiten formarse idea de su magnitud.

Un hombre, sin el empleo de máquinas ni utensilios, puede producir un trabajo de 12 kilográmetros por segundo, o sea, en una jornada de ocho horas (28 800 segundos) unos 350 000 kgm., que corresponden a 820 kilocalorías, pero si se tienen en cuenta los descansos necesarios que pueden calcularse en un 30 % del tiempo, aquella cifra queda reducida a unas 520 kilocalorías. Un caballo rinde 75 kgm., o sean unos 2 000 000 de kgm. por jornada de ocho horas; esta cifra, en la práctica, se reduce a la mitad.

Un molino de viento moderno, cuya rueda tenga un diámetro d y esté accionada por un viento cuya velocidad sea de 7 m. por segundo, produce, aproximadamente, $\frac{d^2}{13}$ kilovatios; si el diámetro de la rueda es de 7,2 m. por ejemplo, el trabajo producido será de unos 4 kilovatios. — El Rin, en Basilea, tiene un caudal de unos 1300 m.³ de agua por segundo, y existe el proyecto de aprovechamiento de unos 800 m.³; como la altura del salto es de 12,5 m., se podrá obtener una energía de 10 000 000 de kgm. por segundo. El efecto útil de las turbinas modernas es de 85 a 87 % y el de los motores de 96 %, debido a las conducciones, etc.; podemos calcular el rendimiento del conjunto en un 80 %, aunque en los proyectos sólo se acostumbra a evaluar en un 72 %, lo que equivaldría a 7 200 000 kgm. por segundo, y como 1 kgm./seg. equivale a 9,8 vatios, puede calcularse la potencia del salto en unos 75 000 kilovatios, equivalentes a 95 000 caballos-hora o a 17 000 kilocalorías por segundo. La potencia en caballos se obtiene aproximadamente multiplicando por 10 el producto de la altura del salto en metros, por el caudal en m.³, y el número de kilovatios es los $\frac{3}{4}$ del de caballos-hora.

CAPÍTULO I

Principios fundamentales de Termodinámica

El estado de un cuerpo, y por lo tanto la energía que posee, depende de una serie de condiciones particulares o « parámetros », tales como la temperatura, presión, volumen, concentración, energía interna, entropía, etc., así como de su estado magnético, eléctrico y gravimétrico. Un sistema, cuyo estado no varía espontáneamente en un momento dado, se dice que está en *equilibrio*, que puede ser estable cuando, apartándolo de esta situación, el sistema vuelve a recobrar su primitivo estado, como sucede a la superficie horizontal del agua tranquila, e inestable cuando la alteración del equilibrio da lugar a una completa variación en el estado del sistema, como ocurre al tocar una varilla mantenida verticalmente en equilibrio sobre uno de sus extremos ⁽¹⁾. Si apartamos a un cuerpo de su estado de equilibrio, haciendo variar uno de los parámetros, no podrá llevarse a un nuevo equilibrio si no varía al mismo tiempo por lo menos, otro

(1) Para alterar un equilibrio } estable es condición precisa
 } inestable

} consumir trabajo porque la energía potencial del cuerpo se
} sólo un ligero impulso,

encuentra en un } mínimo
 } máximo



parámetro, lo que demuestra que éstos se hallan íntimamente ligados los unos con los otros.

Para llegar a conocer la relación que existe entre dos de estas magnitudes (parámetros), tendremos que hacerlas variar de modo que los demás parámetros permanezcan constantes. Con respecto a la constancia de un parámetro, se dice que una transformación es :

isoterma, cuando la temperatura ⁽¹⁾ T permanece constante ;

isócora, cuando el volumen V permanece constante ;

isopiézica, cuando la presión p permanece constante ;

isoentrópica, cuando la entropía S permanece constante ;

adiabática, cuando no se le cede ni sustrae calor;

cumplida, cuando no hay variación de trabajo ni de calor.

Si designamos por \mathcal{U} la energía total, que según vimos en la página 2 no podemos determinar, la *variación* que experimenta dicha energía total, cuando un sistema pasa de un estado a otro, la designaremos por :

$$\mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_2 = U$$

Del mismo modo, designando por A la *variación* de la capacidad de trabajo, cuyos valores absolutos \mathcal{A}_1 y \mathcal{A}_2 no podemos determinar, tendremos :

$$\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2 = A$$

(1) En lo sucesivo, representaremos por T las temperaturas absolutas (contadas a partir de -273°) y por t las temperaturas centígradas.

Principios de la teoría del calor

Primer principio. — Según vimos en el tomo I, la expresión matemática de la *ley de la conservación de la energía* o primer principio de la termodinámica ⁽¹⁾ es :

$$(1) \quad Q - U = 0; \quad A + q - U = 0,$$

que podemos enunciar, del siguiente modo :

«La pérdida de energía total U , que experimenta un sistema variable, cuando no hay producción de trabajo, es igual a la entonación térmica Q del fenómeno producido ; pero si el sistema produce un cierto trabajo a , éste será equivalente a la disminución de la cantidad de calor desprendido » :

$$Q = a + q$$

Durante mucho tiempo se admitió que en la producción de un fenómeno podemos siempre hacer que la energía U se transforme totalmente en trabajo, en cuyo caso $q = 0$ y $A = U$; lo que sí puede conseguirse es que no se produzca trabajo, es decir, que $U = Q$; se puede también, a expensas de Q , obtener una cantidad de trabajo que puede llegar hasta un máximo ; pero no se puede conseguir que en todos los procesos sea $A = U$ (como veremos después por el segundo principio) ; en general, quedará como resto una fracción de U , que en las sucesivas variaciones del sistema constituirá la energía «latente» o «ligada».

(1) Representamos por Q la «entonación térmica», o cantidad máxima de calor que puede producir una reacción ; una parte de ésta se representará por q . A es el trabajo máximo, y a una cantidad de trabajo cualquiera. — U es negativo, pues lo tomamos del fondo inagotable de la Naturaleza; A es positivo cuando se trata de trabajo producido o ganado, y negativo, si dicho trabajo es consumido o gastado.



Existe, pues, para cada fenómeno, un «trabajo máximo» A , que puede afectar muy distintas formas, y constituye la «energía libre»; pudiendo ser A mayor o menor que U .

A. La fuerza impulsora de una reacción espontánea, que tiende a un equilibrio, y que hace que el sistema se aproxime cada vez más a este equilibrio, no es constante, sino que partiendo de su valor inicial E , disminuye y tiende a cero, a medida que el sistema se aproxima al estado de equilibrio. No hay que confundir la cantidad de energía libre de un sistema con el valor de la fuerza impulsora en un momento dado; si introducimos una pequeña variación en la cantidad de materia que reacciona, es decir, si la incrementamos en dx , la variación correspondiente de la energía libre o transformable en trabajo será $E dx$, y la integral de $E dx$, tomada entre los límites correspondientes al principio de la reacción y al estado de equilibrio, será la energía disponible o capacidad de trabajo A del fenómeno. Si en el curso de la reacción reponemos de un modo continuo los cuerpos que desaparecen, y retiramos también continuamente los cuerpos formados, se tendrá $E = A$, es decir, que la fuerza impulsora de la reacción es igual a la energía que aparece como disponible cuando se ha retirado del sistema un mol del cuerpo formado por la reacción; para n mols será $A = nE$.

Imaginemos dos largos tubos colocados verticalmente, que comuniquen entre sí por medio de un tercer tubo, colocado horizontalmente en su parte inferior, y provisto de una llave de paso; supongamos uno de los tubos lleno de agua y el otro vacío. Si en estas condiciones abrimos la llave de paso, el agua pasará del primer tubo al segundo, con una cierta fuerza impulsora E , cuyo valor depende de la diferencia de alturas del agua en los dos tubos, y cuanto más agua pase al segundo tubo, menor será la diferencia del nivel entre ambos y menor la fuerza E ; cuando los niveles se

igualen será $E = 0$. Si hacemos que en el primer tubo entre tanta agua, como pasa al segundo por la parte inferior, como ocurre en la Industria con la fuerza hidráulica, E será constante, y también lo será el trabajo A producido por una masa de agua igual a la unidad.

En las reacciones químicas se determina U por la entonación térmica Q , y de este modo se evita la influencia que sobre la fuerza impulsora ejerce la aproximación al estado de equilibrio, pues los valores de Q se refieren siempre a un mol, sin tener que preocuparse de que la fuerza impulsora sea o no constante. Así se producen muchos fenómenos en que la entonación térmica es considerable, sin que en ella intervengan variaciones del estado de equilibrio, y sin producción de trabajo exterior; así, la fusión de la nieve consume mucho calor (el llamado calor de fusión del hielo) sin que intervengan variaciones de equilibrio; en la formación del agua $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, se producen siempre 57,3 calorías por mol, independientemente del sentido de la reacción con respecto al equilibrio (V. T. I, pág. 53), es decir, tanto si la fuerza impulsora, y por consiguiente la capacidad de trabajo de la reacción son positivas, como si son negativas.

En todo proceso en que tengan lugar variaciones de los parámetros, temperatura, presión, volumen, concentración, etc., nos interesa conocer, no sólo U , sino también su división en energía libre y calor latente, efectuando estas determinaciones por la vía experimental o por el cálculo. Como la temperatura ejerce notable influencia sobre todos los fenómenos, en particular sobre los eléctricos, mecánicos y magnéticos, necesitamos conocer la dependencia de U y A respecto de T , es decir, los coeficientes de temperatura.

$\frac{dU}{dT}$ y $\frac{dA}{dT}$. Por la medida de las entonaciones térmicas a distintas temperaturas, podemos determi-



nar la relación de la temperatura $\frac{dU}{dT}$ y la variación de la energía total; pero los resultados que proporciona este método experimental son muy reducidos, puesto que no podemos extenderlo a temperaturas muy bajas ni muy elevadas, y además, siendo $\frac{dU}{dT}$ muy pequeño, el valor de U varía poco con la temperatura. Sin embargo, podemos calcular los valores de U correspondientes a todas las temperaturas basándonos en las siguientes consideraciones:

Sea un sistema de capacidad calorífica c , que se halle a la temperatura T_1 , y supongamos que hemos determinado su entonación térmica u dejando transcurrir la reacción a esa temperatura; calentémoslo luego hasta T_2 ; si C es la capacidad calorífica correspondiente al nuevo estado del sistema, la cantidad de calor que le ha sido proporcionada (y por consiguiente, negativa) será:

$$-W_1 = -C(T_2 - T_1)$$

Calentemos hasta T_2 un sistema análogo antes de que se produzca la reacción, y supongamos que hemos gastado:

$$-W_2 = -c(T_2 - T_1);$$

dejemos ahora verificarse la reacción a la temperatura T_2 y sea U la entonación térmica correspondiente. Como hemos partido del mismo estado inicial para llegar al mismo estado final, las dos cantidades de calor $u - W_1$ y $U - W_2$ deben ser iguales, según el primer principio de la termodinámica (principio de la conservación de la energía) y por tanto:

$$u - C(T_2 - T_1) = U - c(T_2 - T_1)$$

de donde:

$$U - u = c(T_2 - T_1) - C(T_2 - T_1)$$

$$U - u = (T_2 - T_1)(c - C)$$

$$y \quad \frac{U - u}{T_2 - T_1} = c - C.$$

Suponiendo que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura, lo que puede admitirse para una diferencia infinitamente pequeña de temperaturas, y sustituyendo $U - u$ por dU y $T_2 - T_1$ por dT , tendremos :

$$(2) \quad \dots \frac{dU}{dT} = c - C$$

es decir, que :

« El coeficiente de temperatura de toda variación de la energía total es igual a la diferencia de las capacidades caloríficas. »

Pero C varía con la temperatura ; por consiguiente, si queremos conocer la forma de la curva que representa las variaciones de U con la temperatura, a partir de $T = 0$ (-273°), tendremos que estudiar en primer término la curva de C para cada uno de los cuerpos que intervienen en la reacción. Muchas determinaciones han sido efectuadas en este sentido ⁽¹⁾, obteniéndose curvas de esta forma f que parten del punto $T = 0$, en que $c = 0$ y ascienden lentamente hasta un punto culminante, terminando asintóticamente en un valor límite, que para casi todos los cuerpos simples es de 6 a 6,4 calorías por mol. La primera parte de la curva obedece a la ley llamada de T^3 , que se representa así : $C_v = 4aT^3$, en que C_v es la capacidad calorífica a volumen constante y a una magnitud que depende del número de vibraciones del átomo correspondiente. Se puede también expresar C por medio de una serie, con potencias crecientes de T :

$$C = a + mT + nT^2 + oT^3 + \dots$$

(1) Gran número de ellas pueden verse en la obra de H. Miething, « Abhandl. d. deutschen Bunsengesellschaft ». Editorial Knapp. Halle, 1920.



en que m, n, o , etc., tienen, para cada átomo o molécula, valores particulares. Si en un conjunto de cuerpos que reaccionan, llamamos $\left\{ \begin{matrix} \Sigma c \\ \Sigma C \end{matrix} \right.$ a la suma de las capacidades caloríficas de los cuerpos que $\left. \begin{matrix} \text{desaparecen} \\ \text{se forman} \end{matrix} \right\}$, obtendremos, después de efectuadas las sustracciones de los factores de T, T^2 , etc., una igualdad de la siguiente forma:

$$\Sigma C - \Sigma c = -\alpha' - \beta'T - \gamma'T^2 - \delta'T^3 - \dots$$

que, teniendo en cuenta la expresión (2) de la página 11, da:

$$(3) \quad dU = \alpha'dT + \beta'TdT + \gamma'T^2dT + \dots$$

é integrando entre cero (-273°) y T , llamando U_0 a la entonación térmica a -273° , y representando por $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$, los factores $\alpha', \frac{\beta'}{2}, \frac{\gamma'}{3}, \frac{\delta'}{4}, \dots$ que resultan de la integración, tendremos:

$$(4) \quad U - U_0 = \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

y diferenciando esta última, se obtiene la fórmula que utilizaremos más adelante:

$$(4a) \quad \frac{dU}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$$

$\frac{dA}{dT}$ puede, evidentemente, determinarse en todos los casos en que sea posible hallar los valores de A a distintas temperaturas; esto ocurre pocas veces, y el cálculo nos enseña que sólo podemos hallar estos valores en intervalos de temperatura restringidos, pero la mayor parte de las veces basta tener una idea de este coeficiente.

Reversibilidad. En el cálculo termodinámico, nos ocupamos solamente de los procesos reversibles; llá-

mase así a todo proceso que, en un momento cualquiera de su curso, puede ser detenido y, empleando la misma cantidad de trabajo suministrada por él hasta el momento considerado, restituído al estado inicial. Para que una transformación se detenga sin consumo de trabajo, es preciso que en todo momento exista equilibrio entre las fuerzas que en ella intervienen; por lo tanto, si un sistema pasa de un estado de desequilibrio a otro de equilibrio, la transformación que sufre es irreversible. Ahora bien; los únicos sistemas que varían espontáneamente son los que no están en equilibrio; por consiguiente, todas las transformaciones que se producen espontáneamente son irreversibles. Una transformación de esta índole es el paso del calor de un cuerpo caliente a otro más frío, que se produce entre cuerpos buenos conductores cuando entre ellos existe una diferencia de temperaturas. Sería reversible el movimiento de dos pesos iguales, fijos a los extremos de un hilo que pasase por la garganta de una polea sin rozamiento; pero como tales poleas no existen, en la práctica, tampoco hay reversibilidad en este caso, porque el rozamiento produce calor y, por consiguiente, diferencias de temperaturas que tienden a igualarse. Nos aproximaremos mucho a la reversibilidad, si hacemos sumamente lento el movimiento de los pesos en el ejemplo anterior, porque en este caso, el rozamiento es muy pequeño. La compresión adiabática (pág. 18) de un gas podría ser reversible si existiesen recipientes completamente impermeables al calor; por la compresión se calienta el gas, y en todo momento existe equilibrio entre la temperatura, la presión y el volumen del mismo; por la dilatación adiabática del gas así comprimido podemos volver al primitivo estado, si la dilatación se efectúa sin rozamiento (durante un tiempo infinitamente grande). La compresión isoterma, en



la cual el calor de compresión pasa al exterior (que está a temperatura constante), también sería reversible si las paredes del recipiente fuesen de una conductibilidad tal, que el calor pasase a través de ellas en un tiempo infinitamente corto; como esto no es posible en la práctica, será condición necesaria efectuar la compresión en un tiempo infinitamente grande.

Un sistema cualquiera (una masa de gas, por ejemplo) está en equilibrio indiferente (o también estable) cuando puede variarse su situación sin necesidad de consumir trabajo, de tal manera que por el cambio se produzca un estado de equilibrio.

Ejemplos: una rueda que pueda girar alrededor de su centro de gravedad, una esfera colocada sobre un plano o flotando en el aire, constituyen casos de equilibrio indiferente, porque cualquier cambio de posición no da lugar a variación alguna de la energía total ni de la potencial.

Leyes de los gases

Como acabamos de ver, los gases pueden dar lugar a transformaciones teóricamente reversibles; por esta razón y a causa de la sencillez de las leyes a que aquellos obedecen, se prestan muy bien al estudio de la Termodinámica, y se utilizan, sobre todo, en la aplicación de los dos principios de la teoría del calor; por este motivo, y teniendo en cuenta que los gases constituyen el fundamento del estudio de la energía electroquímica, conviene ampliar los conocimientos que sobre ellos hemos adquirido en el tomo I.

La fórmula

$$(5) \quad pv = nRT$$

en que $R = 8,316$ julios (vatios por segundo) = 1,985 calorías = 0,08207 litros-atmósfera, se enuncia en la forma siguiente:

«En toda masa de gas en equilibrio natural u obligado, el producto de la presión por el volumen es igual al producto del número de mols n , por la constante gaseosa R y por la temperatura absoluta T .»

La expresión (5) es sólo aplicable con exactitud a los gases perfectos, es decir, a aquellos en que, ni la acción mutua de sus moléculas ni la disociación, ni ninguna otra causa, les obliga a someterse a otra relación distinta entre p , v y T (v. tomo I, pág. 30).

El H_2 se conduce como un gas perfecto, aun a temperaturas muy bajas, así como otros muchos gases a la temperatura ordinaria (los que antes eran llamados gases permanentes, tales como N_2 , O_2 , etc.). No se conducen así la mayor parte de los gases cuando se les somete a altas presiones, así como otros, tal como el NO_2 , que es de color pardo, y que a baja temperatura y alta presión se *polimeriza* transformándose en N_2O_4 incoloro; elevando la temperatura, y disminuyendo la presión se descompone en $N_2O_2 + O_2$; a estos gases no se puede aplicar la fórmula (5), así como tampoco las leyes siguientes.

La siguiente relación

$$(6) \quad A_{\text{isoterma}} = p(v_2 - v_1) = -v(p_2 - p_1)$$

nos dice que: «En la dilatación isoterma e isopiéica de un gas para pasar del volumen v_1 al v_2 se produce, en sentido contrario a la presión atmosférica, un trabajo igual al producto de la presión por el aumento de volumen.» Para que esto se verifique es preciso suministrar al sistema la cantidad de calor equivalente al trabajo A .

«En la variación isoterma e isócara de la presión de un gas para pasar de p_1 a p_2 hay que efectuar un trabajo (negativo) igual al producto del volumen por el aumento de presión». En este caso hay que enfriar



el sistema, de modo que la cantidad de calor que se le sustraiga sea equivalente al trabajo A .

La fórmula logarítmica

$$(7) \quad A_{\text{isoterma}} = RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$dA = RT \frac{dv}{v}$$

se aplica cuando por } de la presión p , el otro pa-
la variación isoterma } del volumen v , el otro pa-
rámetro $\left\{ \begin{matrix} v \\ p \end{matrix} \right.$ varía con arreglo a la fórmula (5). El
trabajo es positivo (o sea, que el sistema lo produce),
cuando el volumen aumenta, es decir, cuando $v_2 > v_1$
y, por consiguiente, $p_1 > p_2$, y negativo si $v_1 > v_2$ y
 $p_2 > p_1$ (véase tomo I, pág. 36).

Otra fórmula es:

$$(8) \quad C_p - C_v = R = 1,985 \text{ calorías.}$$

El calor molecular, o sea la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un mol de un gas, a presión constante, C_p (y por consiguiente con dilatación del gas), excede en 1,985 calorías al calor molecular a volumen constante C_v (1).

Para calentar, a presión constante p , un mol de un gas de T a $T + dT$ necesitamos proporcionarle una cantidad de calor $C_p dT$; el gas se dilatará y su volumen pasará de v a $v + dv$. Si empezamos, al contrario, por calentar el gas a volumen constante, de T a $T + dT$, la cantidad de calor necesaria será $C_v dT$, y si ahora, por medio de una transformación isoterma, lo queremos llevar al mismo estado final que antes, tendremos que dejarle dilatar, suministrán-

(1) Las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante se designan, respectivamente, por c_p y c_v ; los calores moleculares por C_p y C_v .

dole al mismo tiempo calor, pues de lo contrario el gas se enfriaría, y la transformación no sería isoterma. Según vimos en el tomo I, pág. 36, el trabajo producido es :

$$dA = p dv$$

y la dilatación,

$$dv = v \frac{dT}{T}$$

(por consiguiente, el volumen del gas es proporcional a la temperatura absoluta); de las dos fórmulas anteriores deducimos:

$$dA = \frac{pv}{T} dT$$

siendo $\frac{pv}{T} = R$, según la ecuación (5). La (8), dividida por dT , da :

$$C_p dT = C_v dT + R dT.$$

Según la teoría cinética ⁽¹⁾, la razón C_p/C_v no puede ser nunca superior a $5/3$ es decir, que :

$$(9) \quad \frac{C_p}{C_v} = \alpha \leq \frac{5}{3}.$$

El valor $5/3 = 1,667$ sólo se alcanza en los gases monoatómicos, tales como los gases nobles, los vapores metálicos y todos aquellos cuya molécula no se disocia por la acción del calor.

Si disponemos en un calorímetro dos recipientes que comuniquen por medio de un tubo provisto de una llave de paso, estando uno de ellos vacío y el otro lleno de gas, si abrimos la llave de paso, el gas se dilata y llena los dos vasos, sin que el calorímetro acusa variación de temperatura, es decir, que han variado el volumen y la presión del gas, pero no la

(1) Puede consultarse cualquier tratado de Física.

cantidad de calor que contiene; es este un principio experimental de la Termodinámica:

$$(10) \quad \mathfrak{H} = C_v T$$

cuyo enunciado es: « La energía interna de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta, e independiente del volumen y la presión. » Este principio coincide con la igualdad (10), si C_v es independiente de la temperatura, lo cual es bastante exacto entre ciertos límites. Por consiguiente, el gas se enfriará, sólo en el caso de que su aumento de volumen se verifique con producción de trabajo (por ejemplo, si la dilatación tiene lugar en el aire, venciendo la presión atmosférica), y se calentará por compresión cuando para efectuar ésta haya que gastar un trabajo, que será equivalente al calor de compresión.

A toda variación isoterma del volumen es aplicable la ley $pv = \text{const.}$ A las adiabáticas, se aplica la ley de Poisson:

$$(11) \quad p \cdot v^\alpha = \text{const.}$$

Es adiabática ⁽¹⁾ aquella variación del volumen de un gas, que produce, o es producida mediante un trabajo exterior (del mismo sentido o de sentido contrario a la presión atmosférica, o producida por el deslizamiento de un émbolo en un cilindro que contiene el gas), siempre que las paredes del recipiente ocupado por el gas sean impermeables para el calor. En estas transformaciones no sólo varían v y p , sino también T , pues el trabajo producido o consumido por el gas se manifiesta en forma de calor, y las variaciones de temperatura se ajustan a la fórmula $pv = RT$. Si se calienta un gas de T_0 a T_1 , a volumen constante y luego, manteniéndolo a presión constante, se le suministra la misma cantidad de calor, con lo cual ad-

(1) Del griego α , partícula privativa y διαβαίνειν, traspasar.

quiere la temperatura T_2 , relacionando las temperaturas con los calores específicos y con la igualdad $pv = \text{const.}$ por medio de un cálculo que no exponemos aquí, resulta :

$$C_v \ln p + C_p \ln v = C_v \cdot \text{const.},$$

de donde :

$$\ln p + \frac{C_p}{C_v} \cdot \ln v = \ln p + \kappa \cdot \ln v = \text{const.}$$

que es la misma igualdad (11), en la que se han tomado logaritmos.

Si dividimos la fórmula (11) por la (5) y además la (5) elevada a la potencia κ por la (11), referidas todas a un mol ($n = 1$), resulta :

$$(11 \text{ a}) \quad T v^{\kappa-1} = \text{const.}; \quad p^{\kappa-1} = T^{\kappa} \cdot \text{const.}$$

Tomando logaritmos en la primera,

$$\ln T + (\kappa - 1) \ln v = \text{const.}$$

$$\ln v = \frac{\text{const.}}{\kappa - 1} - \frac{\ln T}{\kappa - 1}$$

y por diferenciación,

$$\frac{dv}{v} = - \frac{1}{\kappa - 1} \cdot \frac{dT}{T}$$

Sustituyendo $\frac{dv}{v}$ por $\frac{dA}{RT}$ que le es igual, según la expresión (7) :

$$dA = \frac{RdT}{\kappa - 1}$$

e integrando, entre T_1 y T_2 :

$$(12) \quad A = \frac{T_2 - T_1}{\kappa - 1} \cdot R$$

es decir, que : « En toda variación adiabática de volumen, el trabajo es independiente del volumen y presión, y depende únicamente de la variación de temperatura originada. »

En la dilatación isotérmica, en que $U = 0$, el trabajo correspondiente resulta oculto por el calor tomado del exterior; en la dilatación adiabática, por el contrario, la energía calorífica que posee el gas, rinde en forma de calor el equivalente del trabajo de la dilatación, y por consiguiente, el gas se enfría, y como la energía calorífica de un gas es limitada, pues no puede enfriarse por debajo de -273° , resulta que, aunque pudiera dilatarse indefinidamente, sólo podría producir una cantidad finita de trabajo; en cambio, en la dilatación isotérmica, podríamos obtener una cantidad infinita de trabajo, facilitando al gas una cantidad de calor infinitamente grande. La energía libre de un gas, que, como hemos dicho, es limitada, se expresa por medio de la fórmula (12), que aplicada entre los límites 0 (-273°) y T , nos da:

$$\mathfrak{A} = \frac{RT}{\alpha - 1} = \frac{pv}{\alpha - 1}$$

\mathfrak{A} recibe el nombre de «capacidad de energía del gas».

Segundo principio de la teoría del calor. Este principio, de que ya hemos hablado en el tomo I, parece en muchos casos de difícil comprensión, debido a que se le acostumbra exponer con demasiada rapidez; hoy día, gracias al teorema de Nernst, se ha ido haciendo cada vez más accesible su aplicación a los casos experimentales, llegando a ser como un manantial inagotable para el estudio de la energía química.

Isotermas y adiabáticas. El fundamento del segundo principio lo constituye un ciclo de dilataciones isotérmicas y adiabáticas de un gas perfecto.

En un sistema de coordenadas rectangulares, llevemos en abscisas los valores de v , y en ordenadas los correspondientes de p , según la fórmula $pv = RT$, para una temperatura T_1 ; obtendremos así la curva T_1 de la figura 1, que es una hipérbola equilátera,

cuyas asíntotas son los ejes coordenados ; esta curva representa la variación isotérmica del volumen del gas (a T_1). Si comprimimos el gas en la cantidad dv , a partir del volumen v_1 correspondiente al punto A , la presión pasará de p_1 a $p_1 + dp$, y el trabajo efectuado será $p_1 dv$; este trabajo vendrá representado

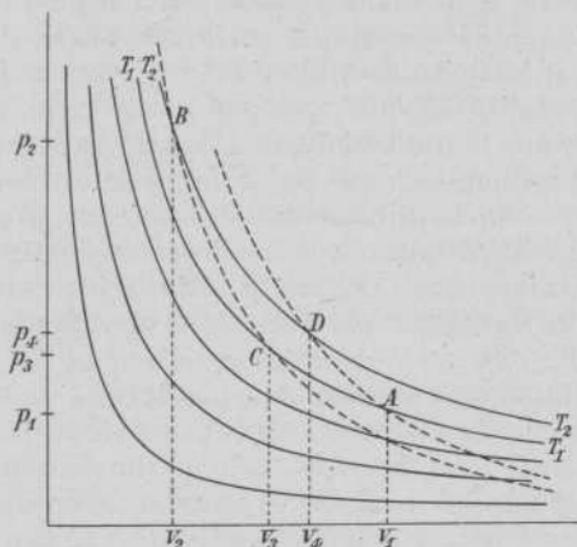


FIG. 1

gráficamente por un rectángulo limitado por el eje de abscisas y la curva T_1 por una parte, y por las ordenadas p_1 y $p_1 + dp$ por otra, siendo, por consiguiente, su área $p_1 dv$ ⁽¹⁾. Por adición de todos los rectángulos infinitamente pequeños obtenidos de igual modo, es decir, por integración de la igualdad $dA = p dv$ entre los límites v_1 y v_3 obtendremos el área de la superficie comprendida entre la parte de curva AC , el eje de

(1) En realidad, esta área es $> p_1 dv$ y $< (p_1 + dp) dv$, pero como dp es infinitamente pequeño, puede despreciarse en presencia de la cantidad finita p_1 y entonces los dos límites son iguales.

abscisas, y las ordenadas correspondientes a v_1 y v_3 ; esta área representa el trabajo efectuado en la compresión isotérmica del gas para reducir su volumen de v_1 a v_3 (1).

Si hacemos disminuir el volumen, a partir de A , sin pérdida de calor, es decir, adiabáticamente, la temperatura se elevará y la presión aumentará con más rapidez que cuando la variación era isotérmica; la curva adiabática así obtenida se eleva desde A por encima de la isoterma T_1 ; si, por el contrario, hacemos aumentar el volumen del gas a partir de A , el enfriamiento producido hace bajar la presión con mayor rapidez que en la dilatación isotérmica, y por lo tanto la adiabática pasará, a la derecha de A , por debajo de la isoterma T_1 . Esta adiabática está representada en la figura por una línea de trazos discontinuos.

A cada temperatura corresponde una isoterma, y en el sistema de coordenadas representado en la figura 1, se puede considerar trazado un número infinito de hipérbolas (de las cuales algunas hemos marcado con letras); por otra parte, a partir de cada punto, se puede construir una adiabática, y suponemos también trazado en la figura (por líneas de trazos) un número infinito de estas últimas curvas, cada una de las cuales va pasando hacia la derecha por debajo de las isotermas, y hacia la izquierda por encima, es decir, que cada adiabática corta una sola vez a cada isoterma. Puede pasarse de un punto a otro del sistema por variación adiabática e isotérmica del volumen, es decir, recorriendo siempre arcos de estas curvas. El trabajo consumido para pasar adiabáticamente de A a D reco-

(1) Para mayor sencillez, nos referimos a un mol; de otro modo, habría que multiplicar todos los valores de RT por el número de moles.

riendo la curva de trazos, es según la igualdad (12):

$$A = R \frac{T_2 - T_1}{\alpha - 1}$$

y está representado por la superficie $v_1 A D v_4$.

Ciclo de Carnot. Hagamos recorrer a un mol de un gas un ciclo completo, para lo cual, a partir de A , en que el estado del gas está definido por v_1 , p_1 y T_1 (figura 1), efectuemos la compresión isotérmica hasta C , definida por v_3 , p_3 y T_1 , y comprimámoslo ahora adiabáticamente de C a B , en que los parámetros son v_2 , p_2 y T_3 ; en estas dos compresiones hemos consumido las cantidades de trabajo respectivas A_1 y A_2 que, por consiguiente, son negativas; dejemos ahora que se efectúe la dilatación isotérmica del gas desde B hasta D , cuyos parámetros son v_4 , p_4 y T_2 , y continuemos la dilatación, pero adiabáticamente desde D hasta A , siendo los trabajos producidos por estas dos dilataciones A_3 y A_4 respectivamente. El gas ha vuelto, pues, a su primitivo estado; su energía libre, por consiguiente, no ha variado y según el primer principio debemos tener: $A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0$, siempre que no se produzcan otras variaciones simultáneamente con las variaciones de energía del gas. Pero, como veremos en seguida, si bien el estado del gas no ha variado, se ha producido una variación en el circuito, siendo preciso calcular la energía correspondiente.

Sea un gas cuyo estado está determinado por los parámetros v_1 , p_1 y T_1 , correspondientes al punto A ; para la compresión isotérmica de A a C , supongámoslo contenido en un cilindro del material mejor conductor del calor, en cuyo interior hay un émbolo cuyo movimiento es suficientemente lento (infinitamente lento), para que el calor de compresión

del gas pase totalmente al exterior; el cilindro está rodeado de una mezcla de sal, hielo y agua, cuya temperatura T_1 es constante, e inferior a cero; de este modo, el calor de compresión transformará en agua una cantidad de hielo proporcional a su calor de fusión, y así habremos llevado el gas al estado correspondiente a C_3 cuyos parámetros son v_3, p_3, T_1 . Llevemos ahora el cilindro a un espacio privado de aire, o envolvámoslo en un material de conductibilidad calorífica nula, y comprimamos el gas adiabáticamente, hasta que alcance la temperatura $T_2 = 0^\circ\text{C}$, con los correspondientes parámetros v_2 y p_2 que determinan el punto B . Introduzcamos ahora el cilindro en agua con hielo, cuya temperatura $T_2 (= 0^\circ\text{C})$ es constante y dejémosle dilatar isotérmicamente; el trabajo producido consume calor del líquido exterior, y una parte del agua se congela; el gas se encuentra en el estado correspondiente al punto D , con los parámetros v_4, p_4 y T_2 ; finalmente, dejemos efectuarse la dilatación adiabática hasta volver al punto inicial A con los parámetros v_1, p_1 y T_1 ; el gas posee ahora la misma cantidad de calor y de energía que al principio, pero el medio exterior ha recibido calor en la primera transformación (isotérmica) y lo ha perdido en la tercera (también isotérmica); el fenómeno es exactamente el mismo que se produciría por el transporte de una cantidad de calor Q de la segunda mezcla frigorífica (que está a $T_2 = 0^\circ\text{C}$), a la primera (cuya temperatura T_1 es $< 0^\circ$).

Todo movimiento de calor, debido a una diferencia de temperaturas, es un fenómeno que se produce espontáneamente y que puede rendir trabajo, como toda diferencia del potencial. Las cuatro transformaciones de que nos venimos ocupando, consumen o producen las siguientes cantidades de trabajo, calculables por las fórmulas (7) y (12):

Consumido en la variación isoterma de A a C :

$$A_1 = - RT_1 \ln \frac{v_1}{v_3}$$

Consumido en la variación adiabática de C a B :

$$A_2 = - \frac{R}{\kappa - 1} (T_2 - T_1)$$

Obtenido en la variación isotérmica de B a D :

$$A_3 = + RT_2 \ln \frac{v_4}{v_2}$$

Obtenido en la variación adiabática de D a A :

$$A_4 = + \frac{R}{\kappa - 1} (T_2 - T_1)$$

La suma es :

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = RT_2 \ln \frac{v_4}{v_2} - RT_1 \ln \frac{v_1}{v_3}$$

(puesto que A_2 y A_4 se destruyen). Según la fórmula (11 a), en los trozos de curvas adiabáticas se debe verificar $Tv^{\kappa-1} = \text{const.}$; por consiguiente :

$$T_1 v_1^{\kappa-1} = T_2 v_4^{\kappa-1} \quad \text{y} \quad T_1 v_3^{\kappa-1} = T_2 v_2^{\kappa-1}$$

de donde resulta :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{v_4^{\kappa-1}}{v_1^{\kappa-1}} = \frac{v_2^{\kappa-1}}{v_3^{\kappa-1}} \quad \text{y} \quad \frac{v_4}{v_2} = \frac{v_1}{v_3}$$

y la fórmula anterior del valor de A se transforma en :

$$(13) \quad A = (T_2 - T_1) \cdot R \ln \frac{v_4}{v_2}$$

El trabajo producido en la variación isotérmica de B a D , es equivalente (según dijimos en la pág. 20) a la cantidad de calor tomada del líquido exterior, que es la misma que podemos considerar transportada

de la mezcla frigorífica con hielo y agua a la que contiene agua, hielo y sal :

$$A_s = Q = RT_2 \ln \frac{v_4}{v_2}$$

y dividiendo por la igualdad (13) :

$$\frac{Q}{A} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

$$A = Q \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

o bien, considerando al fenómeno verificado en el intervalo de temperatura $-dT$ (negativo, por tratarse de un descenso de temperatura) :

$$(14) \quad dA = -Q \frac{dT}{T},$$

es decir, que :

« Cuando una cantidad de calor Q , sufre una disminución de temperatura dT , la máxima capacidad de trabajo del fenómeno es igual a la cantidad de calor reducido, multiplicada por el descenso de temperatura » (véase pág. 30). Puede, pues, ocurrir que sólo una parte del calor se transforme en trabajo útil, no aprovechándose el resto, que llamaremos q ; así tendremos :

$$(14 a) \quad \frac{\text{Trabajo ganado}}{\text{calor desplazado}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{A}{Q}; \quad - \frac{dT}{T} = \frac{dA}{Q}$$

$$(14 b) \quad \frac{\text{Calor absorbido}}{\text{calor desplazado}} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{q}{Q}; \quad \frac{T + dT}{T} = \frac{dq}{Q}$$

$$(14 c) \quad \frac{\text{Trabajo ganado}}{\text{calor absorbido}} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{A}{q};$$

$$- \frac{dT}{T + dT} = \frac{dA}{dq}.$$

De aquí podemos deducir el *efecto útil* μ de las máquinas térmicas; el trabajo será máximo cuando, siendo el fenómeno reversible, no haya pérdidas debidas a resistencias pasivas u otras causas:

$$(15) \quad A_{\max} = Q \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \mu Q$$

y como «entropía» q (calor interno) deja de utilizarse:

$$(15 a) \quad q = Q \frac{T_1}{T_2} = (1 - \mu) Q$$

Cuanto mayor es el descenso de temperatura $T_2 - T_1$, mayor es también el efecto útil. En una máquina de vapor que trabaje con vapor a 100° y condensación a 50° no se aprovecha más que la mitad de la cantidad de calor que el vapor contiene; con vapor a 200° con expansión y temperatura de condensación de 40° , se utilizan los $\frac{1}{5}$. Se trabaja, pues, en condiciones más ventajosas con vapor a alta tensión, con expansión y condensador de agua fría.

No puede existir una máquina cuyo efecto útil sea mayor que $\frac{dT}{T}$, pues en ese caso, con esa máquina se podría efectuar la mitad del ciclo anteriormente descrito, y la otra mitad con una máquina en que el efecto útil μ fuese menor, es decir, que, a pesar de la reversibilidad, obtendríamos por diferentes medios, valores distintos para la energía correspondiente al mismo fenómeno, lo que está en contradicción con el primer principio.

«Todos los ciclos reversibles tienen el mismo efecto térmico útil, y todos los fenómenos que no se efectúan con el máximo efecto útil, son irreversibles».

Las anteriores fórmulas y principios proceden de estudios experimentales: El lago de Constanza con sus $40 \cdot 10^9 \text{ m}^3 = 4 \cdot 10^{13} \text{ kg.}$ de agua podría ceder, al descender de 1° su temperatura, cosa de $4 \cdot 10^{13} \text{ Cal.}$ = 40000 millones de kilovatios-hora. Podría creerse que es posible aprovechar este calor en forma de trabajo,

para mover un buque, por ejemplo, en que el rozamiento debido a la marcha produciría calor, que de esta manera sería devuelto al lago de Constanza, con lo cual todo volvería al mismo estado que antes, salvo el movimiento del buque en sentido horizontal. Esto no está en contradicción con el primer principio de la termodinámica, pero sí lo está con la experiencia, que nos dice que toda diferencia de temperatura se produce a costa de trabajo; así ocurre en las máquinas frigoríficas, que han de consumir trabajo para producir frío. Podemos establecer los siguientes principios:

«Hasta ahora no se ha podido conseguir por ningún medio, sin el empleo de energía extraña, que el calor en reposo (sin diferencias de temperatura) sea transformado en trabajo».

Para hacer producir trabajo a las $4 \cdot 10^{12}$ Cal. del ejemplo anterior, es preciso elevar previamente su temperatura. «No se ha podido en ningún caso, y sin ulteriores compensaciones de energía, transportar calor de un cuerpo frío a otro más caliente.»

«El calor puede producir trabajo únicamente cuando pasa de más elevada a más baja temperatura.»

Sabemos que sólo se verifican espontáneamente los fenómenos que producen trabajo; por consiguiente: «En sistemas igualmente atemperados no pueden producirse espontáneamente diferencias de temperatura (sin comunicarles energía del exterior)».

En lo que antecede hemos evitado el uso de la palabra «imposible» y aun deberíamos limitar los conceptos «nunca», «en ningún caso», etc., pues no conocemos con qué amplitud son aplicables a las dimensiones atómicas las leyes físicas, en particular las de los gases, que han sido establecidas para fenómenos macroscópicos; además, en las Ciencias naturales no existe ninguna imposibilidad, sino una improbabilidad de mayor o menor grado (que puede llegar a ser infinitamente grande). La teoría cinética (v. tomo I, pág. 30), que reposa sobre sólida base, y por medio de la

cual se explican satisfactoriamente las leyes experimentales de los gases, define al calor como la energía cinética media de la molécula gaseosa; por consiguiente, ya que las moléculas del gas tienen movibilidades distintas, no sería imposible que por una causa cualquiera, un cierto número de moléculas más rápidas se acumulasen en un punto determinado de la masa gaseosa, produciéndose así una diferencia de temperaturas; esta «ordenación» será tanto más improbable cuanto mayor sea el número de moléculas rápidas contenidas en un espacio reducido; así, recordando que el número de moléculas por cm^3 es próximamente 10^{24} , comprenderemos que la ordenación es tan improbable, que se acerca mucho a la imposibilidad. Por consiguiente, en la Naturaleza se producirán siempre (tomando la palabra «siempre» con las restricciones antedichas) espontáneamente los fenómenos en que se pase de una «ordenación» a una «inordenación» (o sea, a una igualación o nivelación): «La Naturaleza tiende al paso de una improbabilidad, a una mayor probabilidad».

Según vimos en la página 17, la dilatación de un gas en un recinto en que existe el vacío, no produce ni consume trabajo, y la energía calorífica que contiene, permanece invariable, es decir, que $U = 0$ y $A = 0$. La cantidad de calor permanece también constante cuando la dilatación se efectúa con producción de trabajo, si el gas puede tomar del exterior la cantidad de calor $-q$, equivalente a ese trabajo; tendremos, pues, aplicando la fórmula (7):

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = -q$$

y para una elevación de temperatura de dT :

$$A + dA = R(T + dT) \ln \frac{v_2}{v_1} = -q - dq;$$

por consiguiente:

$$dA = R dT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \frac{dT}{T} \ln \frac{v_2}{v_1} = -dq$$

$$\text{y (16)} \quad T \cdot \frac{dA}{dT} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = -q$$

La variación de la energía total U producida en un fenómeno químico, podemos obtenerla en forma de calor, según vimos en la página 7; éste podemos emplearlo en producir diferencias de temperatura, y por medio de éstas obtener trabajo. Para la transformación de U en A existen las mismas restricciones que para obtener A de una cantidad de calor Q que decrece con la temperatura; de otra manera, se podría imaginar un ciclo en que el trabajo máximo obtenido sería distinto según se escogiese el camino directo de U a A , o bien se pasase de U a Q y de Q a A , lo cual se opone al primer principio de la termodinámica. El calor absorbido q según la igualdad $U = A + q$, podemos obtenerlo de la fórmula (14 c):

$$q = A \cdot \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

o de la (16):

$$q = -T \frac{dA}{dT}$$

y por consiguiente:

$$(17) \quad A = U + T \frac{dA}{dT}$$

de donde:

$$(17 a) \quad \frac{A}{T} - \frac{U}{T} = \frac{dA}{dT}$$

es decir, que: «La diferencia entre el trabajo máximo reducido y la energía total reducida, es igual al coeficiente de temperatura del trabajo máximo.»

Energía reducida y entropía. Cada sistema posee una cantidad U de energía total que depende en cada momento de su situación, y de la cual le podríamos privar en forma de calor Ω si pudiésemos enfriarlo hasta el cero absoluto. Si T es la temperatura del sis-

tema, el cociente $\frac{u}{T}$ recibe el nombre de *energía total reducida*, con respecto a la temperatura; del mismo modo, podemos reducir cualquier cantidad de calor variable, con respecto a la temperatura que tiene en el momento considerado; igualmente $\frac{A}{T}$ es el trabajo máximo reducido, $\frac{q}{T}$ es la diferencia reducida entre U y A , etc. Podemos admitir que si $T = 0^\circ$ (-273°), $U = A$ (lo que es probable, según hemos visto), y se comprende que, si los coeficientes de temperatura de U y A no son siempre los mismos, tampoco se verificará a todas las temperaturas la igualdad $U = A$, y por consiguiente, $\frac{U}{T}$ y $\frac{A}{T}$ variarán de distinto modo; la diferencia reducida entre U y A , o sea $\frac{U - A}{T}$, que es lo mismo que el calor ligado reducido $\frac{q}{T}$, recibe el nombre de *entropía* del fenómeno, que según la fórmula (17 a) es:

$$S = \frac{U - A}{T} = \frac{q}{T} = - \frac{dA}{dT}$$

La entropía de un fenómeno puede ser considerada como la diferencia entre los valores absolutos de las dos entropías del sistema, antes y después de verificarse el fenómeno, de la misma manera que consideramos a U como la diferencia de dos valores absolutos de u , es decir que, $S = S_1 - S_2$. Los valores de S son igualmente parámetros que definen un estado del sistema juntamente con la presión, el volumen y la temperatura, y por consiguiente, para que S varíe ha

de variar al mismo tiempo, por lo menos, otro de estos parámetros.

Hemos visto que en un ciclo completo la suma de todas las cantidades de calor, así como de trabajo, es igual a cero; esto se verifica en todo ciclo reversible, y es también cierto para la entropía; esto constituye un carácter de reversibilidad, pudiendo decirse, por lo tanto, que:

«Un ciclo es reversible cuando la suma de los calores reducidos que en él se desprenden y absorben es igual a cero.» En todo fenómeno o transformación, la suma de las cantidades de calor absorbido y desprendido, es independiente del modo como se verifica (o del camino seguido). En toda transformación irreversible que recorre un ciclo y no puede alcanzar el trabajo máximo debido a rozamientos o defectos del dispositivo empleado, tales como aislamiento imperfecto que da lugar a diferencias de temperatura y pérdidas de calor, la entropía es siempre > 0 , y los fenómenos secundarios irreversibles que se producen simultáneamente tienden a aumentar la entropía. Y como todos los fenómenos de la Naturaleza transcurren de un modo irreversible, de aquí se deduce el siguiente notable principio: «La entropía del Universo tiende hacia un *máximum*.»

Este principio nos augura un triste futuro; según él, la nivelación general de la energía y del calor nos llevaría a un caos en que no habría diferencias de temperatura ni energía potencial, y la desaparición del calor haría cesar la vida. Pero esto no está de acuerdo con la experiencia, pues como la entropía viene actuando desde un tiempo infinitamente grande, en la época actual el Universo ya tendría que estar privado de energía: por consiguiente, el principio de la entropía y demás fórmulas y principios de la Termodinámica, deben tener un límite en su aplicación al Universo. Boltzmann enunció a este propósito el siguiente principio: Nada es imposible, sino a lo sumo muy improbable; un hecho infinitamente improbable puede convertirse en probable si se

cumplen un número infinito de circunstancias; así, a pesar de toda probabilidad en contra, en la infinidad del espacio y del tiempo se pueden reunir y acumular en algún punto cantidades de energía que hagan surgir esporádicamente mundos provistos de ella.

Teorema de Nernst ⁽¹⁾

Si determinamos U por medio de la entonación térmica de una reacción, en la ecuación (17) existen dos incógnitas, A y $\frac{dA}{dT}$. Necesitamos, pues, conocer dos de las tres magnitudes que figuran en aquella ecuación, o, lo que es lo mismo, establecer una relación en que, conociendo U , podamos hallar los valores de A a todas las temperaturas. Si conocemos las capacidades caloríficas a todas las temperaturas de todos los cuerpos que intervienen en la reacción, por medio de la ecuación (2) obtendremos $\frac{dU}{dT}$, pero necesitamos una relación entre $\frac{dU}{dT}$ y $\frac{dA}{dT}$. Esta la estableció Nernst en forma de postulado, y ha sido sometida a numerosas comprobaciones que aumentan considerablemente su grado de probabilidad.

Respecto de la fórmula (17) conocemos dos casos límites: Si $U = 0$, $A = T \cdot \frac{dA}{dT}$, lo que se verifica en los gases perfectos y en las disoluciones diluídas; si $\frac{dA}{dT} = 0$, $A = U$, lo que tiene lugar en los fenómenos puramente mecánicos. Nernst admite que todo siste-

(1) Véase la obra de NERNST «Grundlagen des Wärmesatzes», Knapp-Halle, 1918.

ma, a temperatura suficientemente } elevada tiende
 al } primer caso límite ; lo que significa que la tem-
 segundo } peratura normal de la Tierra puede considerarse como
 elevada para los gases (con respecto a su naturaleza
 química) y como baja para los cuerpos sólidos.

En la página 12 establecimos la fórmula :

$$(4) \quad U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

y teniendo en cuenta la (17), resulta :

$$A - T \frac{dA}{dT} = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots$$

multiplicando por $\frac{dT}{T^2}$ y cambiando los signos :

$$\frac{TdA - AdT}{T^2} = -U_0 \frac{dT}{T^2} - \frac{dT}{T} - \beta dT - \gamma TdT \dots$$

El primer miembro es la diferencial de $\frac{A}{T}$; inte-
 grando, y designando por a a la constante de inte-
 gración :

$$\frac{A}{T} = \frac{U_0}{T} + a - \alpha T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots$$

o bien :

$$(18) \quad A = U_0 + aT - \alpha T^2 - \beta T^3 - \frac{\gamma}{2} T^4 \dots$$

La diferenciación de las fórmulas (4) y (18), da las
 dos siguientes igualdades :

$$(19) \quad \frac{dU}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 \dots$$

$$(20) \quad \frac{dA}{dT} = a - \left(\alpha T + \frac{T}{T} \right) - 2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2 \dots$$

Para $T = 0$ (-273°) tenemos :

$$(19a) \quad \frac{dU}{dT} = \alpha; \quad (20a) \quad \frac{dA}{dT} = a - \alpha + \infty$$

La fórmula (20a) es muy improbable.

Según el postulado de Nernst, para $T = 0$, también son nulos $\frac{dA}{dT}$ y $\frac{dU}{dT}$; por consiguiente, cuando la

temperatura disminuye, los valores de U y de A se aproximan cada vez más el uno al otro, y las curvas correspondientes coinciden en un punto en que ambas son tangentes a una paralela al eje de las T , como se ve en la figura 2, es decir, que :

$$(21) \quad \frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0 \text{ para } T = 0.$$

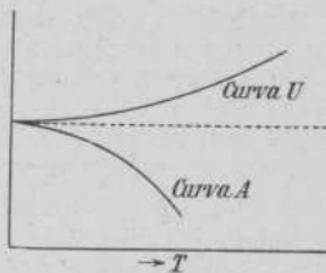


FIG. 2

Teniendo en cuenta las fórmulas (19a) y (20a) se sigue que $a = 0$ y $\alpha = 0$, y para toda otra temperatura:

$$\frac{dU}{dT} = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots \quad \text{y} \quad \frac{dA}{dT} = -2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 \dots$$

y las fórmulas (4) y (18) se convierten en :

$$(22) \quad U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 \dots$$

$$(23) \quad A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots$$

Si sabemos cómo varía con la temperatura el calor específico C de todos los cuerpos que toman parte en la reacción, así como los valores de los coeficientes α' , β' , γ' , δ' ... y por lo tanto α , β , γ , δ ... (pág. 12), podremos hallar los valores de A y de U sin tener en cuenta la constante de integración, que es distinta para cada fenómeno. Además de la ley de T^3 (pág. 11)

y de las fórmulas establecidas para el cálculo de C , existen datos experimentales para muchos cuerpos a temperaturas de 20° en adelante ⁽¹⁾.

Sea, por ejemplo, calcular los valores de U y de A en la reacción: $\text{Ag} + \text{I} = \text{AgI}$. Sean U_0 y U_T , A_0 y A_T las variaciones de la energía total y de la energía libre, respectivamente, a 0° y T . Sean \mathcal{U}_0 y \mathcal{U}_T los valores de la energía total absoluta, a las temperaturas indicadas por los índices, de los cuerpos que intervienen en la reacción, y u su diferencia, de modo que $u_{\text{Ag}} = (\mathcal{U}_T - \mathcal{U}_0)_{\text{Ag}}$ represente la energía total que podemos obtener por el enfriamiento de la plata a -273° ; de un modo análogo $a_{\text{I}} (\mathcal{U}_T - \mathcal{U}_0)_{\text{I}}$ es la energía libre que pierde el yodo por el mismo enfriamiento. Las fórmulas (22) y (23) nos dan:

$$U_T - U_0 = u_{\text{Ag}} + u_{\text{I}} - u_{\text{AgI}} = +\beta T^2 + \gamma T^3 \dots$$

$$A_T - A_0 = a_{\text{Ag}} + a_{\text{I}} - a_{\text{AgI}} = -\beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots$$

En las tablas de Miething, citadas en la nota inferior, se encuentran los siguientes datos para $T = 288$ (15°C):

	Ag	I	$\frac{1}{2}\text{AgI}$
$u =$	1309	1531	1472
$a =$	-1520	-2502	-2303

Por la determinación de la fuerza electromotriz a 15° se encuentra para A el valor 15 700, y se tiene:

$$A_0 = 15700 + 1520 + 2502 - 4606 = 15116 = U_0$$

$$U = 15116 + 1309 + 1531 - 2944 = 15012 \text{ cal.}$$

Los valores de a y de u se obtienen gráficamente por medio de las curvas del calor específico en función de la temperatura.

Por medio de un ciclo isotérmico se demuestra, de acuerdo con el postulado de Nernst, que si $T = 0$,

también son nulos $\frac{dU}{dT}$ y C_p y que, dentro de lo finito,

no existe un cero absoluto de temperatura (éste es

⁽¹⁾ Hild. Miething, «Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhaltes fester Körper», Editorial Knapp-Halle, 1920; esta obra contiene tablas para los valores de $U - U_0$ y $A - A_0$, así como los calores específicos aún a bajas temperaturas, lo que facilita mucho los cálculos.

el llamado tercer principio de la termodinámica):

«Es imposible hallar un dispositivo o aparato, con el cual se pueda enfriar un cuerpo o sistema hasta la temperatura del cero absoluto (-273°).»

No encaja en los límites de esta obra la exposición de las numerosas aplicaciones y consecuencias del teorema de Nernst; para dar una idea, indicamos algunas cifras a continuación:

Reacción	$U_0 - A_0$	A	U_1	U_2	U_3
$Pb + I_2 = PbI_2$	41874	41220	41960	41850	42034
$Ag + I = AgI$	15228	15715	15169	15100	15014
$Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$	24262	22540	24748	24880	24732
$Hg + AgCl = HgCl + Ag$	332	-530	1382	1427	1270
$Pb + 2HgCl = PbCl_2 + 2Hg$	23597	24020	21940	22070	22159

U_0 (para $T = 0$) se ha calculado por medio del valor de A determinado por la fuerza electromotriz y con ayuda del calor específico, empleando las fórmulas (23) y (4); U_1 por el valor de $\frac{dA}{dT}$ determinado por la fuerza electromotriz y A por la fórmula (17), U_2 por medio de la Termoquímica y U_3 por variación de la cantidad de calor, los tres últimos a la temperatura ambiente. La concordancia es muy satisfactoria.

Regla de las fases

En el tomo I vimos un medio para venir en conocimiento de la energía libre, cuando es conocido el estado de equilibrio al llegar al cual la reacción se detiene por sí misma; sobre este particular volveremos a tratar en el capítulo III. Ahora bien; los casos en que la situación de equilibrio se puede determinar analíticamente son raros, y es de gran importancia el conocimiento de la energía libre de todos los fenómenos posibles a todas las temperaturas, o sea de un número incontable de fenómenos. Para simplificar

en lo posible el problema, es preciso aplicar leyes que permitan efectuar agrupaciones, y una muy importante es la *Ley de las fases*, de Gibbs.

La Ley de las fases rige el estado de equilibrio de los sistemas heterogéneos que constan de varias fases, formados por cuerpos sólidos, líquidos y gaseosos; para que un sistema así constituido esté en equilibrio, es preciso que lo esté cada una de las fases respecto a sí misma y con las demás. Una fase está en equilibrio cuando la temperatura, la presión y el volumen (o la concentración c) se relacionan entre sí de tal modo, que no se produce espontáneamente ninguna variación, y si la provocamos por cualquier medio, el sistema vuelve al estado primitivo. La expresión matemática $F(t, c, p) = 0$ de este equilibrio indica que cada uno de los tres parámetros es función de los otros dos y de ninguna otra magnitud variable; de suerte que si varía un parámetro, tiene que variar también, por lo menos, uno de los otros dos, lo que da lugar a un nuevo estado de equilibrio.

Si, en un vaso cerrado, se pone en contacto con agua una mezcla de NaCl y KBr tendremos cuatro fases: las dos sales en estado sólido, la disolución con los iones K^+ , Na^+ , Cl^- y Br^- , y un espacio saturado de vapor de agua. Si admitimos la formación de KCl y NaBr (en estado sólido), las fases serán seis; un sistema formado de igual modo por tres sales, tendría once fases; con cuatro sales, dieciocho, etc. Sin embargo, una somera observación de lo que sucede en la Naturaleza nos prueba que las cosas no pasan de este modo, pues si así fuese sería imposible la existencia de un simple yacimiento geológico. La experiencia nos dice, y la Termodinámica demuestra, que con n cuerpos puede haber a lo sumo $n + 2$ fases en equilibrio (en general solamente $n + 1$); así, pues, las cuatro sales NaCl, NaBr, KCl y KBr no pueden co-

existir con la disolución y la fase gaseosa, sino tan sólo dos de ellas, pues el sistema formado por los tres cuerpos, agua, KBr y NaCl sólo forma en general cuatro fases, a las que puede agregarse una más a una cierta temperatura, por la formación de hielo.

He aquí la demostración: Cada fase, por sí misma en equilibrio, obedece a una ecuación $F(p, v, T) = 0$ (que en el caso del vapor de agua sería $pv - RT = 0$) homogénea, con tres variables o incógnitas, y por consiguiente, atribuyendo valores arbitrarios a dos de ellas, podremos determinar la tercera; tendremos, por lo tanto, dos «libertades». Si tenemos las tres fases, hielo, agua y vapor, en equilibrio, procedentes de un solo cuerpo, el agua, teniendo las tres igual presión y temperatura, sólo los volúmenes podrán ser distintos, y tendremos las tres ecuaciones:

$$F_1(T, p, v_1) = 0 \quad F_2(T, p, v_2) = 0 \quad F_3(T, p, v_3) = 0$$

para el hielo para el agua para el vapor

Los índices de las F indican que las tres ecuaciones son distintas. La fórmula de la energía libre en el paso de una fase a otra (que es igual a cero cuando las tres fases están en equilibrio), contiene asimismo las variables T , p y los volúmenes, lo que nos da otras tres ecuaciones ⁽¹⁾,

$$F_4(T, p, v_1 v_2) = 0; \quad F_5(T, p, v_2 v_3) = 0; \quad F_6(T, p, v_3 v_1) = 0$$

cada una de las cuales se deduce matemáticamente de las otras dos, de suerte que estas tres equivalen en realidad a dos ecuaciones distintas; tenemos, pues, en conjunto, cinco ecuaciones con las cinco incógnitas p , T , v_1 , v_2 , v_3 ; el sistema es, pues, determinado, y no podemos cambiar ninguna variable sin que el equilibrio varíe cualitativamente; tenemos, pues, tres fa-

(1) Dos sistemas en equilibrio, el uno respecto al otro, tienen el mismo «potencial termodinámico».

ses y ninguna «libertad». Si elevamos la temperatura o la presión, el hielo se funde y quedan sólo dos fases; las funciones F_1 , F_4 y F_6 no intervienen, quedando por lo tanto tres ecuaciones con cuatro variables, de las cuales podemos escoger una libremente, con lo que quedarán determinadas las otras tres; tendremos, pues, dos fases y una libertad. Así se demuestra para todo sistema, cualquiera que sea su composición, que *la suma de las libertades y las fases es siempre igual a $n + 2$* . El número de fases puede, a lo sumo,

ser igual a $n + 2$; esto se verifica sólo en un punto invariable, determinado por una cierta temperatura, presión y concentración $\left(\frac{1}{v}\right)$.

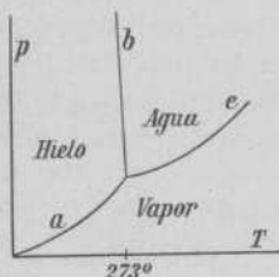


FIG. 3

Sirva de ejemplo el diagrama de las fases del agua, que es de gran importancia industrial.

A 0° , «el punto triple», pueden coexistir en contacto unos con otros, los tres cuerpos, hielo, agua y vapor. El espacio sobre el agua y el hielo, tanto en el caso de que en él exista el vacío, como si está ocupado por otro gas (aire, por ejemplo), contiene 4,84 mgr. = 0,269 milésimas de mol de vapor de agua, y como a la presión atmosférica 1 mol de un gas ocupa un espacio de 22,41 litros, al número 0,269 le corresponde una presión de 0,00603 atmósferas = 4,58 mm. de mercurio. Si elevamos la presión, permaneciendo $T = 0^\circ$ (273°), se funde el hielo y el vapor se condensa; nos encontramos en el espacio marcado «agua»⁽¹⁾, en la figura 3, con dos libertades y una sola fase (total $n + 2$); podremos, pues, escoger arbitrariamente dos de los parámetros T , p , v y el tercero quedará determinado. Si hacemos bajar la presión llegaremos al espacio «vapor» (el agua y el hielo se vaporizan totalmente), en que también hay una fase y dos libertades; llegaremos al espacio «hielo» haciendo bajar la temperatura a presión constante. Si hacemos bajar la temperatura y la presión, de modo que estén en una relación fija

(1) La figura 3 es esquemática y las curvaturas son exageradas.

la una con respecto a la otra ⁽¹⁾, a cada temperatura corresponderá una presión determinada, y el vapor y el hielo podrán coexistir; si unimos los puntos que están sujetos a esta relación tendremos la «curva de sublimación»; si la temperatura desciende, baja también la tensión del vapor del hielo y tenemos sólo una libertad.

Si a partir del punto triple elevamos la presión y hacemos bajar la temperatura, de modo que por cada incremento de presión de un kilo por cm^2 la temperatura T descienda en $0,075^\circ$, tendremos la curva a del punto de fusión del hielo, que une los puntos en los cuales coexisten el hielo y el agua; cuanto mayor sea la presión, más bajo será el punto de fusión del hielo ⁽²⁾.

En los fenómenos que dependen de dos factores, uno de intensidad y otro de capacidad, *la influencia del factor de intensidad es tal, que el factor de capacidad se mantiene lo más bajo posible*; es decir, que los fenómenos en que tiene lugar una disminución de volumen, como la fusión del hielo, son favorecidos por la presión en cambio, la presión dificulta aquellos en que hay aumento de volumen, como la vaporización. Los fenómenos en que se desprende calor se producen con tanta menor facilidad cuanto más alta es la temperatura, y lo contrario sucede a aquellos que se producen con absorción de calor. Este principio es también aplicable a los equilibrios; así la combinación de H_2 y O_2 para formar H_2O es tanto más incompleta cuanto más elevada es la temperatura; la electricidad pasa a través de un cuerpo tanto más fácilmente cuanto menor es el potencial de éste, y el calor, cuanto más baja es su temperatura. (Con las palabras facilidad y dificultad queremos significar menor o mayor consumo de trabajo.) Aplicado al calor este «principio de Le Chatelier» es una expresión cualitativa del segundo principio de la termodinámica.

Si elevamos la temperatura a partir del punto triple, tenemos la curva de presión del vapor c , cada uno de cuyos puntos obedece a una relación determinada entre la temperatura y la presión del vapor, aumentando ésta cuando aquélla aumenta; se establece equilibrio cuando las pre-

(1) Existe, para el hielo, una fórmula bien comprobada, que da la curva de sublimación, es decir, la relación entre p y T a lo largo de dicha curva.

(2) Esto hace posible el patinar. Al describir una curva la superficie del patín en contacto con el hielo es, próximamente, $\frac{1}{2}$ cen-

siones alcanzadas en el espacio que queda por encima del agua son las indicadas en la siguiente tabla:

t	P		mgH ₂ O por l.	t	P	
	Atm.	mm Hg			Atm.	mmHg
- 10	0,0026	1,97	2,36	50	0,12	92
0	0,006	4,60	4,85	100	1	760
+ 10	0,012	9,16	9,36	200	154	11700
+ 20	0,023	17,40	17,25	365	200	15200

Si a partir de 90° se construye una curva llevando en abscisas las presiones p se obtiene la curva del punto de ebullición, con una libertad que separa los espacios «agua» y «vapor»; a 100° tendremos el punto de ebullición en que la presión del vapor es igual a la atmosférica, y aumentando la temperatura llegaremos a un punto independiente de las circunstancias exteriores, que es el «punto crítico» para $t = 365^\circ$ y $p = 200$ atmósferas, en que desaparece la diferencia entre líquido y vapor.

Como el agua se conducen casi todos los cuerpos, incluso los cuerpos simples, pero algunos tienen el punto de ebullición a la presión atmosférica, más bajo que el punto de fusión; éstos se subliman sin fundirse; pero como su punto de fusión varía poco con la presión mientras que el punto de ebullición se eleva, a altas presiones conseguiremos que el cuerpo se funda primero y hierva después.

Respecto de los sistemas con dos componentes, nos limitaremos a estudiar el equilibrio entre el agua y una sal, o sea la solubilidad, que es de suma importancia en toda industria química. El KCl y el H₂O pueden a lo sumo, presentar cuatro fases: sal sólida, hielo, disolución y vapor, sin ninguna libertad; las cuatro fases pueden coexistir en un solo punto, a $-11,1^\circ$ con una presión de vapor de 1,79 milímetros de mercurio y una concentración de 24,6 gr. de KCl en 100 de agua. Este es el llamado «punto cuádruple invariante», en que no se puede variar ningún parámetro sin que desaparezca una fase. Del punto cuádruple arrancan

tímetro cuadrado y la presión unos 150 kg. por cm², con lo que el hielo se funde a unos -10° bajo el patín; pero si el frío es muy intenso, en vez de rayar el hielo, el patín no hace más que resbalar.

cuatro curvas: *La de la presión del vapor* (con la temperatura en abscisas y la presión en ordenadas), que viene colocada debajo de la del agua pura, porque la disolución de la sal disminuye la tensión del vapor de agua. *La curva de ebullición* (con la temperatura en ordenadas y la presión o el contenido de sal en abscisas); sabemos que el punto de ebullición de un disolvente aumenta con la cantidad de sal disuelta, y este aumento es para el agua de $5,2^{\circ}$ por mol de cuerpo en disolución (v. tomo I, pág. 62). *La curva de solubilidad*, con la temperatura en abscisas y la concentración de la disolución saturada como ordenadas, que no es más que la representación gráfica de los coeficientes de temperatura de la solubilidad; este coeficiente es distinto según las sales: para el NaNO_3 es positivo, casi nulo para el NaCl y negativo para el cromato cálcico; según el principio de la página 41, el calor de disolución será negativo en el primer caso, nulo en el segundo y positivo en el tercero. *La curva del punto de congelación* se construye llevando en abscisa la concentración, y en ordenada el punto de congelación; el punto de congelación del agua desciende en $1,86^{\circ}$ por cada mol de sal disuelta.

Nos limitamos a estas ligeras indicaciones sobre la esencia de la ley de las fases, cuya importancia y aplicaciones no serán nunca bastante ponderadas. Se aplica, en general, a las disoluciones, a las mezclas de líquidos, a los cuerpos fundidos, a las disociaciones por vía seca, etc.; ella nos explica la sedimentación y la formación de los depósitos de sal procedentes de los mares, en los tiempos primitivos, así como la solidificación de la corteza terrestre. A esta regla se sujetan las disoluciones de los metales, la formación de las aleaciones, los diversos fenómenos que se producen durante la solidificación de los metales, la fabricación de las distintas clases de hierros industriales, etc., y con respecto a la energía química, es un auxiliar poderoso en aquellos casos en que no podemos aplicar el segundo principio de la termodinámica y nos muestra el estado final a que tienden los fenómenos que a ella se sujetan.

CAPÍTULO II

Energía total, U y Q

La entonación térmica es la única magnitud de energía de las reacciones químicas que siempre, y con relativa facilidad, podemos determinar; ella nos da a conocer, en la mayor parte de los casos, el sentido en que se verifica la reacción, y muchas veces, los límites impuestos por el segundo principio de la teoría del calor. La entonación térmica se relaciona con la energía libre por medio del teorema de Nernst, de modo que la segunda puede calcularse conociendo la primera.

Para determinarla es preciso que la reacción se verifique sin sustraer trabajo, y medir la cantidad de calor desarrollado, que nos da la variación de la energía total U en Cal. ⁽¹⁾, que designaremos siempre por Q . Si U es negativo (es decir, si la energía total disminuye), se calienta el sistema reaccionante o el espacio que le rodea, y se enfría, por el contrario, si U es positivo; en el primer caso, Q es positivo (se desprende calor), y negativo en el segundo ⁽²⁾.

Para medir el valor de Q se efectúa la reacción adiabáticamente en un vaso cerrado, y se observa el aumento

⁽¹⁾ En lo sucesivo expresaremos las cantidades de calor correspondientes a las reacciones en « kilocalorías » o calorías grandes (Cal.), que son mil veces mayores que las calorías-gramo (cal.).

⁽²⁾ $Q - U = 0$ ó $U - Q = 0$.

de temperatura en esta especie de calorímetro. En la práctica se introduce el calorímetro en un recipiente mayor y entre ambos se coloca agua, cuya temperatura se observa, antes y después de la reacción (t_1 y t_2); conociendo la capacidad calorífica C del vaso y la del agua, que se determinan muy fácilmente por medio de una reacción de entonación térmica conocida, tendremos: $Q = C (t_2 - t_1)$. Si la reacción produce al mismo tiempo trabajo, hay que tener cuidado de que esta energía quede en el calorímetro, o bien de calcular la cantidad de calor equivalente para agregarla al valor de $C (t_2 - t_1)$. Se puede efectuar la determinación de tal manera que se obtengan al mismo tiempo la energía libre y la ligada: sea, por ejemplo, la reacción que se produce en un elemento galvánico que colocamos dentro de un calorímetro, y cuyo alambre exterior introducimos en otro; este último calorímetro nos dará la cantidad de calor en que se ha transformado el trabajo eléctrico en el alambre y según sea positiva o negativa la diferencia $U - A$, se calentará o se enfriará el primer calorímetro; si e es la fuerza electromotriz e i la intensidad de la corriente, ei será el trabajo eléctrico; si llamamos r_i y r_a , respectivamente, a las resistencias de las partes introducidas en el primero y en el segundo calorímetro, el trabajo será $i^2 \cdot (r_i + r_a)$, del cual sólo la parte $i^2 r_a$ se determina en el segundo calorímetro; tendremos, pues, que determinar previamente r_i , para tener $i^2 r_i$. Si en una reacción se desprende un gas, habrá que calcular el trabajo producido por el aumento de volumen (v. página 16) y agregarlo a la entonación térmica hallada.

Una importante tarea en los problemas técnicos consiste en establecer el balance calorífico completo de un proceso químico, para lo cual hay que considerar: 1.º, la acción del calor sobre los cuerpos (elevación de temperatura, capacidad calorífica); 2.º, absorción de calor por fusión, vaporización, reacciones endotérmicas, etc.; 3.º, calor desprendido en las reacciones exotérmicas, y 4.º, influencia de la temperatura sobre la marcha de la reacción. La determinación exacta del calor suministrado o del enfriamiento de una reacción ofrece, a menudo, grandes dificultades.

des ⁽¹⁾; recordemos, a este efecto, que en la teoría del calor hay que distinguir diferentes magnitudes: temperatura (factor de intensidad), cantidad de calor (factor de capacidad) y energía calorífica ⁽²⁾.

Acción física del calor sobre los cuerpos

La adición o sustracción del calor se manifiesta sobre todo por variaciones de temperatura; pero la elevación de temperatura no es una función sencilla de la cantidad de calor suministrado ⁽³⁾ porque siempre, juntamente con el fenómeno principal, tienen lugar otros secundarios que absorben calor. Así sucede en la dilatación de un gas, cuyo trabajo en contra de la atmósfera da lugar a absorción de calor; lo mismo pasa cuando varía la constitución de la molécula, como sucede al agua, en que la descomposición de su molécula compleja $(H_2O)_x$ en moléculas sencillas H_2O aumenta con la temperatura, así como al variar las vibraciones internas de los átomos; el calor específico de los cuerpos varía también con la temperatura, así como la capacidad calorífica. También son fenómenos secundarios la variación del estado físico, la fusión, vaporización, las transformaciones alotrópicas (como el azufre rómbico, que a $95,6^\circ$ se transforma en monoclinico), que se producen a temperaturas bien

(1) El químico industrial ha de estar en condiciones de poder calcular aproximadamente la cantidad de calor que pasa de un cuerpo a otro, la conductibilidad calorífica, la radiación del calor, gastos de enfriamiento, etc., de cuyas cuestiones no podemos ocuparnos en este lugar.

(2) En el lenguaje usual se emplea con poco discernimiento la palabra *calor*.

(3) Exceptuando el salto de temperatura que denominamos $1^\circ C$, cuyo valor ha sido escogido empíricamente, es decir, sin tener en cuenta las consideraciones teóricas y que con toda seguridad es muy distinto termodinámicamente según sea la porción de la escala termométrica donde se encuentre.

determinadas, por lo regular dependientes de la presión. Estas transformaciones no permiten que la temperatura se eleve; la cantidad de calor que consumen no se manifiesta por variaciones de aquélla hasta que la transformación ha terminado, de modo que mientras dura la transformación, la temperatura permanece constante.

Calor específico de un cuerpo es la cantidad de calor necesaria para elevar en 1°C . la temperatura de 1 gr. del mismo; referida a un átomo-gramo se llama *calor atómico*, y referido a un mol, *calor molecular*, y varía mucho con la temperatura y con el estado físico. Así, es:

A	-200°	0°	15°	100°	200°
para el agua	0,15 (hielo)	1,007	1,000	1,008	0,5 (vapor)
» » vidrio	0,065	0,17	0,17	0,23	0,25
» » aluminio	0,09	0,21	0,21	0,122	0,125

El valor elevado del calor específico del agua guarda relación con la descomposición de la molécula compleja de que antes hablamos ⁽¹⁾. El calor específico de todos los cuerpos, a la temperatura del cero absoluto, parece ser indefinidamente pequeño.

Los calores atómicos son fáciles de comparar en los elementos sólidos. Nulos para $T = 0$, crecen hasta $10-15^{\circ}$ muy lentamente (esto es una consecuencia teórica, pues faltan datos experimentales); a partir de esa temperatura crecen más rápidamente hasta un punto de inflexión, pasado el cual crecen con más lentitud y terminan, la mayor parte asintóticamente, a un valor final de 6 a 6,4 cal. (ley de Dulong y Petit; esto no es más que aproximado, pues el cobalto a 1000° alcanza el valor 12, y en los elementos cuyo peso atómico

(1) Por esto el agua es muy a propósito para la transmisión del calor (calefacción central, refrigeración industrial, etc.).

es inferior a 30 el crecimiento es más lento). Por encima del cero absoluto, y a temperaturas no muy apartadas de él, los calores atómicos son proporcionales al cubo de la temperatura; a más altas temperaturas obedecen a una fórmula que es función del número de vibraciones del átomo.

Los *calores moleculares* de las combinaciones se obtienen, según la ley de Kopp, sumando los calores atómicos de los componentes.

Para este cálculo se toma 6,4 como calor atómico de todos los elementos, excepto $C = 1,8$, $H = 2,3$, $B = 2,7$, $Si = 3,8$, $O = 4,0$, $P = 5,4$, $S = 5,4$, $F = 5,4$. Así obtenemos para el yeso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, el calor molecular 45,0, y el calor específico $45,0 : 172 = 0,261$; experimentalmente se ha hallado 0,259. Inversamente, de los calores moleculares de $CaCl_2$, KCl , $TiCl_4$, $BaCl_2$, $CuK_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ se deduce para el cloro el valor 6,3; para el nitrógeno se obtiene el valor 6, de los compuestos NH_4NO_3 , $AgNO_3$, $K_3Fe(CN)_6$, pero las sales polivalentes como $(NH_4)_2SO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ y otras, dan 3,3, es decir, próximamente la mitad; esto se relaciona probablemente con la cuantivalencia 3 ó 5 del nitrógeno.

Es digno de mención el hecho de que la ley de Kopp sirvió para establecer la fórmula del sublimado $HgCl_2$, en vez de tomar $HgCl$ ó $HgCl_3$.

El calor específico de los líquidos es muy variable; en general está comprendido entre 0,2 y 1,5, sin que hasta ahora se haya encontrado ninguna ley a la cual se sujeten.

El calor específico de los gases tiene para nosotros una importancia especial porque constituye, en cierto modo, el fundamento de la Termodinámica. Los gases tienen dos calores específicos, según se calienten a volume nconstante (y presión variable) o a presión constante (y volumen variable); en este último caso, el gas posee la cantidad de calor correspondiente al trabajo de la dilatación. El calor molecular

{ a presión constante
 { a volumen constante se representa por $\begin{cases} C_p \\ C_v \end{cases}$, y los ca-

lores específicos respectivos por c_p y c_v . (Véase además, sobre el particular, páginas 16 y 17, en especial las fórmulas (8) y (9). El valor $\kappa = 5/3$ corresponde sólo a los gases monoatómicos (gases nobles) y a los vapores metálicos, y cuanto más complicada sea la molécula del gas, más se aproximará κ a la unidad. Los calores específicos de los gases monoatómicos son independientes de la temperatura; pero en los poliatómicos, la influencia de la temperatura es tanto mayor cuanto más compleja es su constitución; así el calor molecular del N_2 , O_2 , CO , HCl varía sólo de 5 a 6,2, entre 0° y 1000° , mientras que el del H_2O , CO_2 , SO_3 varía desde 6,7 hasta casi el doble, entre los mismos límites de temperatura. — Los calores atómicos de los gases monoatómicos son iguales y próximamente la mitad que los de los elementos sólidos; los de los gases biatómicos son alrededor de $1/6$ menores que los de aquellos elementos sólidos:

He	2,93	A	3,0	H	3,0	} calores atómicos.
O_2	4,93	H_2	4,83	N_2	4,88	

He aquí algunos calores específicos:

Cl_2	0,124	SO_2	0,15	O_2	0,218	N_2	0,25	Aire	0,24
CO_2	0,2	CO	0,25	H_2O	0,465	NH_3	0,52	H_2	3,41

El hidrógeno es, pues, el mejor transmisor del calor, por unidad de peso.

Calor de transformación es la cantidad de calor empleada en las transformaciones alotrópicas; así:

Carbón = grafito + 2,85 Cal.; carbón = diamante + 3,55 Cal.; S amorfo = S romb. + 0,9 Cal.; Sn blanco = Sn gris + 9,55 Cal. El estaño blanco posee un potencial electrolítico más elevado que el gris, claro está que por debajo del punto de transformación que es a 20° y a partir del cual el potencial es el mismo. Citaremos también algunas transformaciones isóme-

ras : cianato amónico \rightarrow urea + 8,3 ; cianamida \rightarrow di-
cianamida + 7,1 ; cianamida \rightarrow cianuramida + 15,5 Cal.,
que son de interés en la obtención de la urea, a partir
de la cianamida.

Calor de fusión. Si llamamos r al calor necesario
para fundir un mol de un cuerpo, el coeficiente de
temperatura será, según la fórmula (2) de la página 11 :

$$(2 a) \quad \frac{dr}{dT} = C_l - C_s$$

es decir, igual a la diferencia entre los calores molecu-
lares, en estado líquido (C_l) y en estado sólido (C_s).
Si la fusión se verifica con aumento de volumen, el
punto de fusión se eleva con la presión (en virtud
del principio de la pág. 41) y desciende, por el contra-
rio, si la fusión tiene lugar con disminución de volumen.

Para el agua, aumenta el calor de fusión en 0,5 cal. por
cada grado de elevación de temperatura, y el punto de fusión
desciende en $0,08^\circ$ por cada kilo de presión por cm^2 de hielo.

He aquí algunas cifras de calores de fusión y temperatu-
ras, a la presión normal: Cu 2,75 ($+ 1083^\circ$), Cl 0,81
($- 103,5^\circ$), NaCl 7,2 ($+ 804^\circ$).

Calor de vaporización. En la vaporización, el au-
mento de volumen es grande; la presión, por lo tanto,
lo dificulta, y el punto de ebullición se eleva con la
presión. La temperatura influye mucho en la vapori-
zación; según la fórmula (2) se tendrá

$$(2 b) \quad \frac{d\lambda}{dT} = C_p - C_f$$

(λ calor latente de vaporización) C_f es siempre mayor
que el calor molecular del gas C_p y por consiguiente

$\frac{d\lambda}{dT}$ es siempre negativo; el calor de vaporización dismi-
nuye, pues, cuando la temperatura aumenta. Como en
el punto crítico no existe diferencia entre líquido y va-
por, el calor de vaporización es, por consiguiente, nulo.

Desde el punto de vista termoquímico, en la vaporización hay que distinguir entre el calor que sería necesario para el paso del líquido a vapor a igualdad de volumen, y el calor correspondiente al trabajo de la dilatación del volumen; en el primero hay que distinguir aún una parte (que no se puede separar experimentalmente del calor de vaporización) que, antes de producir vapor, se emplea en la descomposición de la molécula compleja en moléculas sencillas, como $(H_2O)_x = xH_2O$.

En la siguiente tabla figuran las temperaturas de ebullición de algunos cuerpos, en grados centígrados, a la presión de 760 mm. (1 atm.), así como los calores de vaporización λ en cal. por átomo-gramo o mol. De las 538,7 calorías por kilo que necesita el agua, 40,3 se emplean en trabajo referente al volumen, y el resto en la vaporización:

	N ₂	O ₂	Cl ₂	P	S	Hg	HCl	NH ₄ Cl	H ₂ O
t°	-195,7	-183,6	-33,6	287,3	445,0	357,25	-83,5	+350	+100
λ	700	950	2200	4000	11600	13600	3600	38000	10200

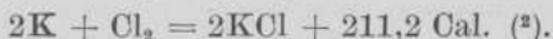
La curva de ebullición del agua, que nos da a cada temperatura la presión del vapor correspondiente, y recíprocamente, a cada presión el punto de ebullición del agua, es de gran importancia en la Industria, especialmente para el cálculo del rendimiento de las calderas de vapor. Con ella se determina la presión que los aparatos habrán de resistir, o la temperatura necesaria para alcanzar una determinada presión. Existen tablas oficiales que dan la presión correspondiente a temperaturas variables de grado en grado, de las cuales extractamos las siguientes cifras:

Presión de vapor del hielo	Presión del vapor de agua								
	t. mm Hg	Atm.	t. mm Hg	kg/cm ²	Atm.	t. kg/cm ²	Atm.		
— 65	0,003	4 10 ⁻⁶	10	9,18	0,0125	0,0121	110	1,46	1,415
— 50	0,034	45 10 ⁻⁶	20	17,40	0,0236	0,0228	150	4,87	4,72
— 20	0,787	1,3 10 ⁻³	50	92,2	0,125	0,121	200	15,84	15,4
— 10	1,974	2,6 10 ⁻³	80	355,5	0,482	0,467	250	42,2	40,8
± 0	4,579	6,04 10 ⁻³	100	760,0	1,033	1,000	300	92,0	89,0
							365	207	200

Entonación térmica de las reacciones químicas

El calor de formación, que nos da idea del valor de U , o sea de la variación producida en la energía total, por la combinación química de los átomos o de otros cuerpos, para formar compuestos, ha sido determinado para gran número de reacciones ⁽¹⁾. Nos limitaremos a algunas cifras que ofrecen regularidad o que son de interés técnico en Electroquímica.

La escritura usual de las reacciones, tal como: $K + Cl = KCl$ no expresa el fenómeno completo, porque todo cambio verificado entre los cuerpos que reaccionan va acompañado de cambios de energía; por este motivo, se introduce en el segundo miembro de la igualdad química un sumando que representa la cantidad de calor desarrollada (positiva) o absorbida (negativa), como por ejemplo:

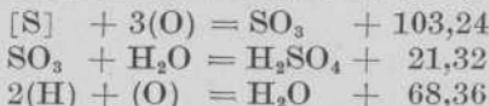


La más importante ley sobre los calores de formación, es la de las *sumas de calor constantes*, idéntica al primer principio de la Termodinámica, aplicado a las reacciones, según el cual U , y por consiguiente la

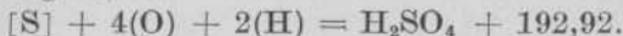
⁽¹⁾ Pueden verse, entre otras, las tablas físicoquímicas de Landolt y Börnstein.

⁽²⁾ En adelante, se entenderá que las calorías corresponden siempre a un mol, lo cual resulta incompleto, porque las cantidades de calor son distintas, según que los cuerpos que intervienen en la reacción sean gaseosos, líquidos o sólidos, o estén en disolución, pues en estos casos interviene el calor de fusión, de vaporización, de disolución, o de variación de volumen. Con el fin de evitar dudas, en las igualdades químicas, encerraremos en corchetes los cuerpos sólidos, los gaseosos en paréntesis ordinarios, y para los líquidos no usaremos paréntesis; para los cuerpos en disolución, agregaremos la partícula *aq* (del latín *aqua*), y la agregación de H_2O , $2H_2O$, nH_2O significa que la sal va unida a 1, 2 ó n mols de agua de hidratación.

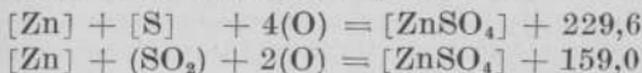
entonación térmica, es independiente de la marcha que sigue la reacción. Las entonaciones térmicas son, pues, aditivas; así sucede en el siguiente ejemplo:



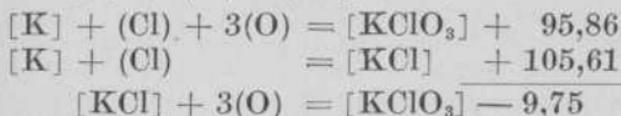
por consiguiente:



La entonación térmica correspondiente a la formación del H_2SO_4 es la misma, tanto si unimos primero el agua al SO_3 , como si oxidamos el SO_2 en presencia de agua, o bien si se forma el H_2SO_4 a partir de sus elementos. He aquí otros ejemplos:



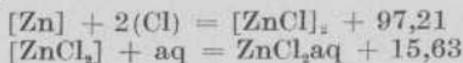
y se tiene: $[S] + 2(O) = (SO_2) + 70,6$ como diferencia.



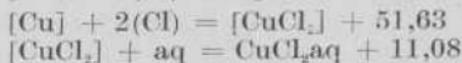
además, $[K] + (Cl) + 3(O) + aq = KClO_3aq + 85,82$; por consiguiente, el calor de disolución del $KClO_3$ es:

$$85,82 - 95,86 = -10,04 \text{ Cal.}$$

Podemos estudiar también la reacción química que se produce en el elemento Daniell. Tanto desde el punto de vista de la aditividad de las entonaciones térmicas, como por el hecho de que el fenómeno sólo se efectúa entre el Zn el Cu y sus iones: $Zn + Cu^{++} = Cu + Zn^{++}$, la entonación térmica calculada para el cloruro es la misma que para el sulfato. Tenemos entonces:



por consiguiente $[Zn] + 2(Cl) + aq = ZnCl_2aq + 112,84$



luego $[Cu] + 2(Cl) + aq = CuCl_2aq + 62,71$

por consiguiente $[Zn] + CuCl_2aq = [Cu] + ZnCl_2aq + 50,13.$

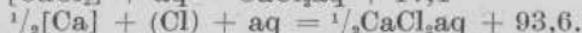
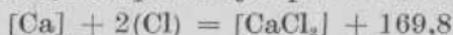
La transformación de calorías en vatios nos da:

$$50,13 \text{ Cal.} = 50,13 \cdot 4189 = 210\,000 \text{ vatios-segundo,}$$

y como un mol de ambos metales bivalentes está unido a una carga de $2 \times 96\,500$ culombios, la fuerza electromotriz de la reacción, o sea del elemento Daniell, es

$$\frac{210000}{193000} = 1,088 \text{ voltios.}$$

La siguiente tabla de entonaciones térmicas de algunas sales haloideas, muestra claramente el carácter aditivo. Las cifras son válidas para el caso, de excepcional importancia desde el punto de vista electroquímico, en que los iones que se encuentran en disolución pierden el carácter iónico para pasar al estado de agregación en que normalmente se encuentran. Estas entonaciones térmicas corresponden a los siguientes fenómenos: desprendimiento de los átomos, del agregado cristalino en que se encuentran los metales sólidos, o del estado molecular en que se encuentran otros, como por ejemplo el Cl, el F, etc., a la temperatura normal; ganancia o pérdida de un electrón, para formar respectivamente un anión o un catión; paso a la disolución (calor de disolución) con revestimiento simultáneo de los iones con moléculas de agua (véase tomo II, pág. 68); reunión de parte de los iones para formar sal no disociada (calor de disociación, equivalente al trabajo de disociación de la sal en el líquido). Las cifras corresponden a la admisión o cesión de un culombio; he aquí un ejemplo de como fueron calculadas:



Las cifras que figuran en la tabla siguiente, en líneas horizontales entre los datos termoquímicos, son las diferencias entre yodo y bromo (15,2), yodo y cloro (26,2), yodo y flúor (39,1), etc. Si de la disolución de un yoduro se desaloja el yodo por medio del cloro, se producen 26,2 Cal., cualquiera que sea el yoduro. Las diferencias de entonaciones térmicas de los metales se obtienen de las de éstos con el H, que figuran en las columnas de la tabla; así, la diferencia entre los valores de U para el Ba y el H es 60,2 Cal. y entre H y Ag, 25,8; por consiguiente, el Ba precipitará Ag de una disolución de sal de plata, con un desprendimiento de 86 Cal. Una tabla en que figurasen todos los aniones y cationes, con los calores de formación de todas las sales sería de mucha utilidad en las aplicaciones y para el control industrial.

	H	$\frac{H}{Li}$	Li	$\frac{H}{Na}$	Na	$\frac{H}{K}$	K	$\frac{H}{Rb}$	Rb	$\frac{H}{Cs}$	Cs	Me- dia
F	52,2	62,8	115,0	57,2	109,4	62,0	114,2	62,1	114,3	65,5	117,7	
F—I	39,1		38,9		39,1		39,2		39,2		39,1	39,1
Cl	39,3	62,9	102,2	57,2	96,5	61,9	101,2	62,1	101,4	65,5	104,8	
Cl—I	26,2		26,1		26,2		26,2		26,3		26,2	26,2
Br	28,3	63,1	91,4	57,4	85,7	62,1	90,4	62,1	90,4	65,5	93,8	
Br—I	15,2		15,3		15,4		15,4		15,3		15,2	15,3
I	13,1	63,0	76,1	57,2	70,3	61,9	75,0	62,1	75,1	65,5	78,6	
Media		[63,0]		[57,2]		[62,0]		[(62,1)]		[(65,5)]		

Los valores para los haluros de Rb y Cs han sido recientemente calculados.

	H	$\frac{Be}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Be$	$\frac{Mg}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Mg$	$\frac{Ca}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Ca$	$\frac{Sr}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Sr$	$\frac{Ba}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Ba$	Media
F	52,2	60,5	112,7	54,2	106,4	54,3	106,5	58,5	110,7	60,1	112,3	
F—I	39,0		39,1		39,1		39,0		39,0		39,1	39,1
Cl	39,3	60,5	99,8	54,2	93,5	54,3	93,6	58,6	97,9	60,2	99,5	
Cl—I	26,2		26,2		26,2		26,1		26,2		26,3	26,2
Br	28,3	60,5	88,8	54,2	82,5	54,4	82,7	58,7	87,0	60,3	88,6	
Br—I	15,2		15,2		15,2		15,2		15,3		15,4	15,2
I	13,1	60,5	73,6	54,2	67,3	54,4	67,5	58,6	71,7	60,1	73,2	
Media		[(60,5)]		[54,2]		[54,4]		[58,6]		[60,2]		

Han sido recientemente calculados los valores BeF_2 , $BeBr_2$, BeI_2 a partir de ecuaciones totales como $Be + 2Cl + aq = Be \cdot + 2Cl' + 99,8$.

	H	$\frac{H}{Tl}$	Tl	$\frac{H}{Ag}$	Ag	$\frac{Cu}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Cu$	$\frac{Zn}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Zn$	$\frac{Cd}{\frac{1}{2}H}$	$\frac{1}{2}Cd$	Me- dia
F	52,2	-0,8	51,4	-25,6	26,6	-7,4	44,8	19,8	72,0	11,6	63,8	
F—I	39,1		39,1		39,2		39,4		41,8		39,9	39,2
Cl	39,3	-0,8	38,5	-26,0	13,3	-7,9	31,4	17,1	56,4	9,9	48,2	
Cl—I	26,2		26,2		25,9		26,4		26,2		24,3	26,1
Br	28,3	-0,8	27,5	-25,8	2,5	-7,8	20,5	17,2	45,5	9,9	38,4	
Br—I	15,2		15,2		15,1		15,1		15,3		14,5	15,2
I	13,1	-0,8	12,3	-25,7	-12,6	-7,7	5,4	17,1	30,2	10,8	23,9	
Media		[(-0,8)]		[-25,8]		[-7,8]		[17,1]				

Entonación térmica del Tl: De la reacción $Tl + O + H = Tl' + OH' = 53,75$ se deduce para $Tl \rightarrow Tl'$ el valor $-0,75$ (para $H = O$) y de los datos conocidos sobre la formación del $TlCl$ se deduce para la misma transformación el valor $-0,8$; este último se usa en el cálculo con las sales de Tl. La entonación térmica del CuI_2 ha sido calculada recientemente. El valor 72 para ZnF_2 es falso, más exacto sería 69,3.

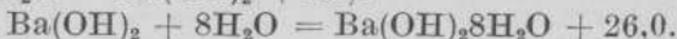
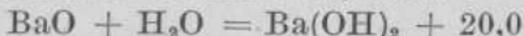
El carácter aditivo de la entonación térmica no es muy aparente al primer golpe de vista, lo cual no es de extrañar si se tiene en cuenta que los potenciales eléctricos son también aditivos y que se trata del mismo fenómeno en ambos casos: el paso de los elementos desde el estado libre a la forma iónica. Las entonaciones térmicas representan las variaciones de la energía total, y los potenciales, las de la energía libre, y como ambas son aditivas, también lo será la entropía, es decir, la energía ligada que viene dada por la expresión $T \frac{dA}{dT}$.

Calor de disolución es la cantidad de calor inherente a la disolución de un cuerpo en gran cantidad de agua. En los gases, cuyo volumen desaparece en la disolución, hay que introducir en los cálculos el trabajo-volumen RT . Todos los gases se disuelven con entonación térmica positiva, así como la mayor parte de los líquidos, pero los sólidos se conducen de muy diversas maneras. He aquí algunos calores de disolución de estos cuerpos:

$\text{AlCl}_3 + 78,8 \text{ cal}$	$\text{CaCl}_2 + 17,5 \text{ cal}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,46 \text{ cal.}$
$\text{MgCl}_2 + 36,0 \text{ »}$	$\text{NaOH} + 10,0 \text{ »}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 1,9 \text{ »}$
$\text{CaI}_2 + 27,7 \text{ »}$	$\text{NaCl} - 1,0 \text{ »}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 18,8 \text{ »}$
	$\text{AgCl} - 16,0 \text{ »}$	

Si se conocen los calores de disolución con distintas cantidades de agua, su diferencia dará el calor correspondiente al fenómeno de la mezcla.

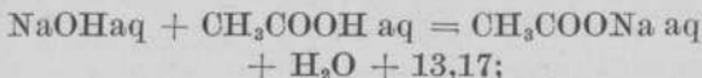
Calor de hidratación es el calor correspondiente a la formación de hidratos, como:



Ya vimos en el tomo I, pág. 76, que el *calor de neutralización* es independiente de la naturaleza del ácido y de la base y que sólo se rige por la reacción $\text{OH}' + \text{H}' = \text{H}_2\text{O} + 13,7 \text{ Cal.}$; viene a ser el calor de disociación negativo del agua. Si en algunos casos se obtiene un valor distinto, esto es debido a fenómenos secundarios, tales como disociaciones, transformaciones mo-

leculares (como sucede con el HCN), o hidratación (como la del NH_3).

El *calor de disociación* aparece cuando por la unión de ácidos o bases débiles se forma una sal muy disociada; en este caso la disociación es más potente que la neutralización, así:



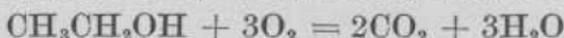
por consiguiente, el calor de disociación correspondiente al ácido acético es $13,7 - 13,17 = 0,53$ Cal. Resulta, pues, que si el ácido acético normal empleado estaba disociado al 5 %/o, las 580 cal. corresponden a 0,95 de mol del ácido, de modo que el calor de disociación de éste será $\frac{580}{0,95} = 610$ cal.; al mismo resul-

tado se llega por la aplicación de la fórmula de van't Hoff empleando las constantes de equilibrio.

El *calor de combustión* consta, en general, de dos sumandos; el primero es el calor necesario para descomponer la combinación en sus elementos (átomos), y el segundo, el calor desarrollado en la oxidación de estos átomos, siendo el calor de reacción del primer fenómeno igual, pero con signo cambiado, al calor de formación del compuesto a partir de sus átomos. Recíprocamente, podemos calcular el calor de combinación, restando del de combustión, el de oxidación. En general no conocemos el calor de combustión de los átomos, pues si bien sabemos que, por ejemplo, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + 22$ Cal., no conocemos las entonaciones térmicas, muy grandes, que los gases encierran a consecuencia de los acoplamientos $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$ y $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$ y que deben oscilar alrededor de 300 Cal.

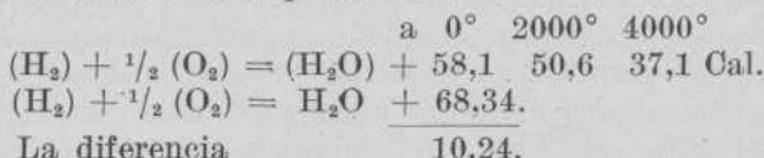
La combustión en la bomba de Berthelot da el calor de combustión a volumen constante, que excede al calor de combustión a presión constante en tantas

veces 5,8 Cal. (*RT*) como indique la diferencia entre el número de moléculas gaseosas formadas por la combustión y el número de moléculas de O_2 que entran en combinación. Así, en la combustión del alcohol:

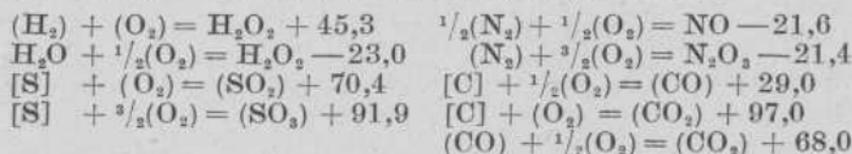


intervienen 3 moléculas de O_2 y se forman por la combustión 5 moléculas gaseosas; la diferencia $5 - 3 = 2$, y el calor de combustión a volumen constante (337,4) excede del calor a presión constante (325,7), en $11,7 = 2 \times 5,8$ Cal. En la apreciación de la calidad de los combustibles se hace uso del calor de combustión a presión constante, puesto que la combustión se ha de verificar en la atmósfera.

Damos a continuación algunos de los calores de combustión más importantes:



es el calor de vaporización del agua por mol.



Calor de combustión de algunos elementos con $\frac{1}{2} O_2$ en Cal.:

2Na 100,3	Zn 85,2	2Cu 42,3	2Hg 22,2
2K 92,0	$\frac{2}{3}Al$ 126,7	Cu 38,0	Hg 21,5
Ca 152,0	$\frac{2}{3}Fe$ 66,0	2Ag 6,5	Pb 50,3
Mg 143,6	Fe 65,7		$\frac{1}{2}Pb$ 31,2

He aquí los calores de combustión por mol expresados en Cal. para algunos otros cuerpos; metano 213,5, acetileno 314, benzol 784, naftalina 1242, alcohol etílico 326, éter 660, azúcar 1350; y por gramo: carne 5,6, grasa 9,5, albúmina 5,8, madera 5, coque 7, alcohol 6, bencina 10,4, petróleo 10,3.

Explosiones. Estos fenómenos son debidos a un aumento de volumen, súbito y muy considerable. Así, el agua encerrada en un recipiente y fuertemente sobrecalentada se evapora con explosión tan pronto como se abre una válvula. En sentido estricto, explosión es la transformación que las mezclas o combinaciones lábiles sufren bajo ciertas influencias, como por ejemplo al ser inflamadas, y en la técnica se utilizan aquellas cuya entonación térmica es considerable y que desarrollan gran cantidad de gases que el calor dilata extraordinariamente.

Una mezcla de H_2 y O_2 en la proporción volumétrica de 2 a 1 (ponderal, de 1 a 8), constituye la conocida mezcla detonante, que no reacciona sin intervención de una energía extraña; pero basta la llama de una cerilla aplicada a un punto de la mezcla para que se inflame, con una entonación térmica de 2800 cal. por gramo. El calor se comunica a las capas próximas inflamándolas, y la inflamación se va así propagando por toda la masa del gas, con una velocidad aproximada de 30 metros por segundo, si la combustión tiene lugar en vaso abierto (inflamación o «deflagración»).

Si la explosión se produce en un vaso cerrado provocándola por medio de la chispa eléctrica, el vaso se rompe; para evitar los peligros de la explosión, puede hacerse la experiencia con burbujas de jabón llenas de la mezcla detonante. Para que se produzca la reacción de una mezcla explosiva se necesita en cada caso una cierta temperatura de inflamación, que para la mezcla de H_2 y O_2 es de 600° a 700° , pero es indiferente que se emplee uno u otro medio para conseguir esa temperatura; sabemos que la compresión de los gases desarrolla calor; por tanto, si comprimimos adiabáticamente la mezcla detonante en que venimos ocupándonos a 40 atmósferas, la temperatura se elevará a 811° y la explosión se producirá. Si se produce la inflamación en un punto determinado de la masa gaseosa (por medio de la chispa eléctrica, por ejemplo), además de la onda calorífica se origina una onda de presión que aumenta la velocidad de la reacción, con lo que la temperatura necesaria para la inflamación es menor; en la mezcla de H_2 y O_2 la velocidad de propagación es de unos 3 000 metros por segundo ⁽¹⁾, es decir, que la inflamación de la masa gaseosa total es casi instantánea. Lo mismo sucede con los explosivos sólidos y líquidos.

(1) Del mismo orden de magnitud que la velocidad del sonido en los metales.

No es el trabajo lo que mayor importancia tiene en los explosivos, sino su potencia, es decir, su capacidad para poner en libertad su energía en un tiempo muy corto; en general, la entonación térmica no es muy considerable (en el carbón de encina 8 000 y en la nitroglicerina 1460 Calorías por kilo). En las explosiones sólo se aprovecha una parte de su energía potencial; en las armas de fuego, no más de $\frac{1}{3}$ y menos aún en las explosiones de barrenos, etc. Además de la entonación térmica, influyen en este fenómeno la cantidad de gases que se originan y la velocidad con que se propaga la reacción a la masa total; de esta última depende la temperatura máxima que da la medida del aumento de presión.

La nitroglicerina, $\text{CH}_2\text{ONO}_2\text{CHONO}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, que es la base de la dinamita, contiene aproximadamente la proporción adecuada de elementos comburentes y de oxígeno; en la explosión de un mol (que pesa 227 gr.) se originan $7\frac{1}{4}$ mols de gases (3 mols de CO_2 , $2\frac{1}{2}$ mols de H_2O , $1\frac{1}{2}$ mols de N_2 y $\frac{1}{4}$ de mol de O_2); el calor producido por la explosión es de 1460 calorías por kilo, la temperatura máxima 3150° , la velocidad de propagación de la onda explosiva es de 5000 m. por segundo y su peso específico es 1,262, es decir, que el volumen de 1 gr. es $0,79\text{ cm}^3$ (1). Los $7\frac{1}{4}$ mols de gas ocupan a 0° un espacio de $7\frac{1}{4} \cdot 22,42 = 172,5$ litros, que para un gr. de explosivo serán 718 cm^3 ; a la temperatura de 3150° , este volumen se elevará a $718(1 + 0,00367 \cdot 3150) = 9000\text{ cm}^3$; por consiguiente, si el volumen permanece fijo a $0,79\text{ cm}^3$, la presión se elevará a $9000/0,79 = 11400$ atmósferas.

Una de las cualidades más importantes de los explosivos es la sensibilidad; no deben inflamarse, ni por un calor moderado, ni por el choque o la percusión, sino por una «inflamación inicial» propia, que depende de la naturaleza de cada uno de ellos. Entre los explosivos «rompedores» (2), merecen citarse el trinitrotolul y el ácido pícrico, que se

(1) Al cociente $\frac{\text{peso de la carga en gramos}}{\text{espacio de combustión en cm}^3}$ se le llama densidad de carga.

(2) Reciben el nombre de explosivos «rompedores», aquellos que adquieren la presión máxima con rapidez extraordinaria; uno de los más potentes es la gelatina explosiva; si representamos por 100 su potencia, la del algodón pólvora será 81, la del trinitrotolul 50, y la de la pólvora negra 6.

distinguen por su insensibilidad a la temperatura, pues explotan por encima de 200°, mientras que otros ya lo hacen de 100° a 120°; aquellos se pueden fundir y llenar con el líquido las granadas, son poco sensibles al choque y a la percusión, pues para que la explosión se produzca necesitan una percusión de 2 1/2 metros-kilogramo en las mismas condiciones en que la nitroglicerina produce explosión a 0,1 metro-kilogramo, y el fulminato de mercurio a 0,05. Para provocar la inflamación se usan cápsulas o pistones de substancias sensibles al choque, como el fulminato de mercurio, que se distingue por el rápido impulso calorífico que comunica al lugar de la detonación, y se les envuelve en substancias de mediana sensibilidad. Mencionaremos, para terminar, un explosivo muy usado en estos últimos tiempos, consistente en carbón finamente pulverizado (hollín, carbón de serrín de madera o corcho, etc.) impregnado con aire líquido.

Calor de activación. En el tomo I, pág. 49, hemos deducido la ley de la acción de las masas, de las velocidades v_1 y v_2 , de una reacción que tiende al equilibrio: $A + B \rightleftharpoons C + D$; dijimos repetidas veces que las velocidades con que los sistemas inestables tienden a su equilibrio pueden ser muy distintas pues si bien hay algunos que lo hacen con explosión, hay sistemas que necesitan miles de años si no se les comunica un esfuerzo inicial, sea éste el calor o la presencia de un catalizador. Así A y B reaccionarán entre sí con distinta velocidad que C y D . Los átomos o moléculas apáticos o perezosos necesitan de un impulso para decidirse a reaccionar; respecto del modo de producir su efecto este impulso inicial, nada sabemos con certeza; probablemente tiene lugar una deformación de los átomos o moléculas, es decir, una variación de las trayectorias electrónicas; tales variaciones suponen un consumo de energía, el *calor de activación*, que es considerable para los cuerpos que reaccionan con lentitud, y menor para los que lo hacen con rapidez, es decir, que es tanto mayor cuanto más inerte o perezoso es el cuerpo.

Si llamamos a , b , c y d a las masas activas de los cuerpos, tendremos :

$$v_1 = k_1 ab \text{ y } v_2 = k_2 cd$$

representando los calores de activación de los cuerpos de referencia por las constantes k_1 y k_2 ,

cuyo cociente $\frac{k_1}{k_2} = K$ da la constante de equilibrio. Si

introducimos estos cocientes en la igualdad (26) (página 64), tendremos :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

y si llamamos q_1 y q_2 los calores de activación de las dos partes reaccionantes, resulta :

$$(24) \quad \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q_1}{RT^2} - \frac{q_2}{RT^2}$$

que es una relación entre los coeficientes de temperatura de las velocidades de reacción, y los calores de activación, cuya diferencia es la entonación térmica de la reacción.

Efectuando dos determinaciones de la constante K a temperaturas distintas se obtienen cifras para los calores de activación. De las consideraciones anteriores se deduce una definición del modo de obrar de los catalizadores: la acción de estos cuerpos tiende a economizar energía de activación, es decir, que en vez de producir un fenómeno que exige un calor de activación considerable, tiende a producir varios fenómenos de menor calor de activación, y que conduzcan al mismo resultado final que aquél. Se deduce también, del principio de Le Chatelier (pág. 41), que en las reacciones rápidas, cuyo calor de activación es menor, el coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción es menor que en las reacciones lentas.

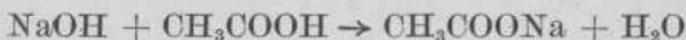
CAPÍTULO III

Energía y equilibrio

Fórmula de van't Hoff

$$(25) \quad A = RT \ln \frac{a^m b^n}{c^o d^q} - RT \ln K$$

Esta ecuación, según vimos en el tomo I, pág. 45, representa el trabajo que una reacción, tal como, por ejemplo :



puede producir hasta llegar a su estado de equilibrio. a , b , c y d son las concentraciones de los cuerpos que reaccionan, m , n , o y q el número de moléculas que intervienen en la reacción (en el ejemplo anterior todas son iguales a la unidad), R es la constante gaseosa y K la constante de equilibrio. La capacidad de trabajo A es, pues, tanto mayor, cuanto más alejada del equilibrio se encuentra la reacción y disminuye a medida que a él se aproxima, hasta llegar a anularse, cuando lo alcanza. Si las masas activas a^m , b^n , c^o y d^q son iguales, o tienen valores tales que la fracción del primer término del segundo miembro de la igualdad (25) sea igual a la unidad, el trabajo será $A = -RT \ln K$, y tendrá valor negativo si $K > 1$; la reacción se verifica entonces en sentido contrario y rinde trabajo positivo. Para determinar la

energía potencial del sistema, necesitamos conocer, además de las concentraciones de que se ha partido, la constante de equilibrio a la temperatura T , y si queremos conocer a fondo la reacción, desde el punto de vista de la energía, tenemos que determinar los valores de la constante de equilibrio a todas las temperaturas, para lo cual podemos hacer uso de la fórmula anterior, juntamente con la

$$(17) \quad A - T \frac{dA}{dT} = U$$

U es igual a la entonación térmica Q ; el valor de A , a temperatura constante, nos viene dado por la fórmula

(25); para hallar $\frac{dA}{dT}$, diferenciaremos la igualdad

$$A = -RT \ln K$$

lo que nos da:

$$dA = -(R \ln K dT + RT d \ln K)$$

$$T \frac{dA}{dT} = -RT \ln K - RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

y sustituyendo en la fórmula (17) donde también se reemplaza A por su valor y U por su igual Q :

$$-RT \ln K + RT \ln K + RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = Q$$

$$(26) \quad \frac{Q}{RT^2} = \frac{d \ln K}{dT}$$

e integrando entre los límites T_1 y T_2 :

$$(27) \quad R \ln \frac{K_1}{K_2} = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

La fórmula (26) muestra la exactitud del principio enunciado en la pág. 41; si K aumenta con la tem-

peratura, de modo que $\frac{dK}{dT}$ sea positivo, la entonación térmica será positiva; lo contrario sucede si K disminuye con la temperatura.

La fórmula (27), llamada «igualdad de las reacciones isócoras», permite calcular la constante de equilibrio a todas las temperaturas, en función de la entonación térmica, si determinamos antes el equilibrio a una temperatura dada.

EJEMPLO 1.º *Vaporización del agua.* La masa activa del agua líquida que se encuentra en una caldera de vapor, es constante durante la vaporización, de modo que en la igualdad, sólo aparece como concentración la densidad del vapor o bien su presión (que le es proporcional). Sean p_1 y p_2 las presiones del vapor a las temperaturas T_1 y T_2 ; $Q = 9700$ cal. por mol es el calor latente de vaporización, que varía poco con la temperatura; la igualdad (27) da:

$$1 \cdot \frac{p_1}{p_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ ó } Q = \frac{1,985}{0,4343} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{p_1}{p_2}$$

en que $R = 1,985$ (v. tomo I, pág. 12) y 0,4343 es el módulo de los logaritmos. A la temperatura de ebullición 100° ($T = 373$) es $p_1 = 1$ atmósfera, y en las tablas se encuentran los siguientes valores para p_2 :

$T =$	273	293	373	473	573
$p_2 =$	0,00602	0,0229	1,00	15,38	88,9 atm.

por tanto, $Q = 10,31 \quad 10,23 \quad - \quad 9,61 \quad 9,55$ Cal. por mol o, por término medio, $Q = 9,92$, valor que concuerda con el que hemos indicado antes, que corresponde a 550 Cal. por kilo.

Para producir, en una caldera, vapor a 200° , a cuya temperatura corresponde la presión de 15,4 atmósferas, podemos seguir dos caminos:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1 a. Calentar de 0° a 100° . | 2 a. Calentar a 200° . |
| 1 b. Vaporizar a 100° . | 2 b. Vaporizar a 200° . |
| 1 c. Comprimir el vapor hasta que su temperatura se eleve a 200° . | |

2 a. La capacidad calorífica del agua entre 0° y 100° es 1,0086, y entre 100° y 200° 1,0248, término medio 1,0167; la calefacción a 200° consume, pu s.....	203,3 Cal.
2 b. El calor latente de vaporización a 200°, según las tablas, es.....	420,3 »
El volumen del vapor de agua no puede calcularse por la fórmula $pv = 0,0821 \cdot T$, porque no se trata de un gas perfecto. A 200°, su volumen específico es 0,124, es decir, que 1 kg. de vapor ocupa un volumen de 124 litros, y el aumento de volumen producido por la vaporización es, por consiguiente, de 123 litros; el trabajo de la dilatación es, pues, $pv = 123 \cdot 15,4 = 1910$ litro-atmósferas 45840 cal.	
Calor necesario para la vaporización de 1 kg. de agua a 200°.....	45,8 » 669,4 Cal.
<hr/>	
1 a. Calefacción del agua a 100°.....	100,9 Cal.
1 b. Calor latente de vaporización a 100°....	495,5 »
Presión 1 atm., volumen específico 1650,5 y por lo tanto el trabajo de dilatación 1649,5 litro-atmósferas.....	39,9 »
Calor necesario para la vaporización de 1 kg. de agua a 100°.....	636,3 Cal.
<hr/>	
1 c. El vapor es comprimido adiabáticamente a 15,4 atm., con lo cual su temperatura se eleva de 100° a 200°, lo que exige, según vimos en la página 19, un consumo de trabajo de $A = \frac{T_2 - T_1}{\alpha - 1} R$, en que $\alpha = \frac{C_p}{C_v} = 1,33$ y,	
por lo tanto, $A = \frac{100}{0,33} \cdot 1,985 = 601,5$ Calorías por mol, o sea por 1 kg. que contiene 55,55 moles.....	33,1 Cal.
Calor necesario para 1 kg. de vapor de agua a 200°.....	669,4 Cal.

Siendo 8 000 Cal. el calor de combustión de 1 kg. de hulla y 636,3 Cal. el calor necesario para obtener 1 kg. de vapor a 100°, resulta que un kilo de aquel combustible puede

producir $8000 : 636,3 = 12,5$ kg. de vapor a 100° ; esta cifra, en las calderas usuales se reduce a 7 u 8 kilos. En las máquinas de vapor ordinarias se necesitan de 4 a 15 kg. de vapor por caballo-hora; la primera cifra, 4 kg., es la corriente en las turbinas de vapor modernas, y para producir esos 4 kg. de vapor a 15 atm. se necesitan consumir, según la cifra anterior, $4 \cdot 670 = 2680$ Cal., equivalentes a $4 \frac{1}{4}$ caballos-hora, es decir, $4 \frac{1}{4}$ veces más que el trabajo que rinde la turbina; por consiguiente, el efecto útil es $23 \frac{1}{2} \%$; teóricamente, el efecto útil de una turbina con vapor a 200° y una temperatura de condensación de 30° es, según lo dicho en la página 27 :

$$\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{170}{473} = 0,36, \text{ ó sea } 36 \%$$

de modo que aun debería aumentarse el rendimiento en un 12 %.

EJEMPLO 2.º *Calor de disolución.* La solubilidad del AgCl ha de determinarse a distintas temperaturas, no siendo suficientes dos determinaciones porque la inexactitud de los resultados está no ablemente influenciada en comparación con el escaso valor que tiene la solubilidad de esta sal. He aquí la marcha que debe seguirse: La constante K , según se vió en el tomo I, pág. 110, es el producto de solubilidad, que en este caso es el cuadrado de la solubilidad hallada. Se divide la diferencia entre dos valores de $1K$ por la diferencia de las temperaturas correspondientes, y si se han efectuado 6 determinaciones de solubilidad se obtendrán 12 valores para $\frac{1K_1 - 1K_2}{t_1 - t_2}$, cuyo término medio es $-0,0933 = \frac{d1K}{dT}$, que sustituido en la fórmula (26) nos da :

$$Q = RT^2 \frac{d1K}{dT} = -1,985 \cdot 85\ 850 \cdot 0,0933 = -15\ 900$$

que es un valor bastante exacto del calor de disolución del AgCl. Hay que hacer observar que estas 15 900 cal. son al suma de los calores de disociación y de disolución. Procediendo de un modo análogo se halla el calor de disolución -5430 Cal. del ácido bórico, que, como sabemos, es débilmente disociable; el cálculo termoquímico da la cifra -5400 .

Ejemplos de estos, en que se determina el equilibrio a diferentes temperaturas, podrían citarse muchos, además de las solubilidades, tensiones de vapor, etc., pero son

contados los casos en que la reacción sea a propósito para formar un circuito que desarrolle fuerza electromotriz.

EJEMPLO 3.º *Equilibrio entre el cloruro y el sulfocianuro de talio* :



Si se pone en contacto el TlCl (que es difícilmente soluble) con disolución de sulfocianuro potásico, para determinar la proporción de sulfocianuro de talio formado, tendremos que :

$$\begin{array}{l} \text{a la temperatura } t = 1 \quad 20 \quad 40^\circ \\ \text{la razón } k = \frac{[\text{Cl}']}{[\text{SCN}']} = 1,74 \quad 1,24 \quad 0,85 \end{array}$$

es decir que, cuando el equilibrio se produce a 20º, por ejemplo, existen en disolución 1,24 veces más iones Cl' que SCN'; a 31º $k = 1$, por consiguiente, el equilibrio existe a esa temperatura, cuando $[\text{Cl}'] = [\text{SCN}']$. Tomaremos, como en el ejemplo anterior, los valores de k , calcularemos

los de $\frac{lk_{31} - lk_t}{31 - t} = -\frac{lk_t}{31 - t}$ y obtendremos, aplicando

la fórmula (27) de la página 64, por término medio — 3510 Calorías para el calor de la reacción, de acuerdo con el resultado obtenido por el cálculo termoquímico :



Si empleando electrodos de amalgama de talio (TlHg) de igual concentración, construimos el elemento galvánico :



llamando x a la razón de las concentraciones de Cl' y SCN' en el elemento, y k a la constante de equilibrio (como anteriormente), la fórmula (25) de la página 63 nos da :

$$A = RT (lx - lk)$$

o en unidades eléctricas (véase tomo I, pág. 124) :

$$E = 0,0002 T (\log x - \log k)$$

Estos circuitos fueron medidos dando a x los valores de 0,84 y 1,52 sucesivamente, y operando a las temperaturas 0,8º, 20º y 40º, podemos disponer el cálculo de k en la siguiente forma :

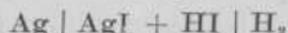
a x =	0,84			1,52		
	0,8°	20°	40°	0,8°	20°	40°
y t =	17,5	10,5	1,0	3,7	-4,8	-14,1
E en milivoltios	0,320	0,179	0,016	0,067	-0,082	-0,225
E : 0,0002T	-0,076	-0,076	-0,076	+0,182	+0,182	+0,182
log x	0,244	0,103	-0,06	+0,249	+0,10	-0,043
su suma, log k	$k_{0,8} = 1,76$		$k_{20} = 1,26$	$k_{40} = 0,89$		
y por término medio :						

cuyos resultados concuerdan con los hallados anteriormente por vía química.

EJEMPLO 4.º Si se agita plata finamente dividida, en una disolución de HI, o si se hace pasar una corriente de H₂ en una disolución de HI con AgI, la reacción tiene lugar hasta que la concentración del ácido yodhídrico es 0,043; a mayor concentración, el H₂ será desalojado por la plata, y lo contrario se verifica si la concentración es menor. En el estudio del equilibrio

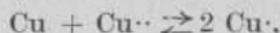


o bien, en forma de elemento galvánico,



hay que tener en cuenta que las masas activas de Ag y AgI son constantes, como cuerpos sólidos depositados que son, y la del H₂ depende de su presión, y al desprenderse en la atmósfera produce el trabajo RT.

Es también digno de mencionar el equilibrio entre los dos grados de oxidación de un mismo metal,



cuyo equilibrio se verifica cuando $\text{Cu}^{\cdot\cdot}/\text{Cu}^{\cdot} = 1,4 \cdot 10^4$, de acuerdo con el resultado obtenido por la determinación de la fuerza electromotriz.

Fórmula de Nernst

La fórmula de Nernst para la fuerza electromotriz de los fenómenos químicos se funda en la aplicación de la ley de los gases, $pv = RT$, a las disoluciones di-

luídas, en que, en vez de la presión del gas, interviene la presión osmótica p , y en vez de volumen gaseoso, el del disolvente que contiene 1 mol de la sal considerada, que es el valor inverso de la concentración molar. La dilución de una disolución produce trabajo, lo mismo que la dilatación de un gas, y por el contrario, si queremos concentrarla tendremos que consumir un trabajo que podemos calcular por distintos métodos.

Podemos concentrar una disolución, privándola de agua por destilación isotérmica; si evaporamos un mol de agua (el volumen $v_f = 0,018$ litros) en un cilindro cerrado, levantando el pistón que lo cierra por la parte superior, teniendo cuidado de que la temperatura permanezca constante, cuando el vapor ha alcanzado a 0° el volumen $v = 22,4$ litros, el trabajo de dilatación es $A = p(v - v_f)$, o bien, como v_f es despreciable con respecto a v , $A = pv = RT$. Aquí no se verifica $A - U = 0$, sino $A - U + \lambda = 0$, en que λ es el calor latente de vaporización (véase pág. 50).

Durante la evaporación isotérmica de un líquido puro, la tensión del vapor es constante, pero esto no sucede cuando se destila el agua de una disolución, porque la disolución se va haciendo cada vez más concentrada y su tensión de vapor es cada vez menor. Si tenemos dos disoluciones desigualmente concentradas de una misma sal, podemos igualar las concentraciones, destilando la más diluída, dejando después dilatarse el vapor (con producción de trabajo), hasta que la presión sea igual a la tensión de vapor de esta disolución, condensándose los vapores en la disolución más concentrada, y continuando así hasta que la concentración sea igual en ambas disoluciones; si conocemos la relación que existe entre la tensión del vapor y la concentración, podremos calcular el trabajo. — Otro método consiste en destilar, por ejem-

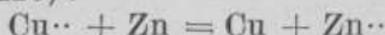
plo, una disolución de HCl y recibir los vapores en otra más diluída del mismo ácido, pero en este caso, también es preciso conocer la relación entre la tensión del vapor y la concentración.

En ambos casos el cálculo es laborioso; es preferible seguir un método más sencillo, basado en la presión osmótica: Sean c_1 y c_2 las concentraciones, que son proporcionales a las presiones osmóticas; el trabajo necesario para pasar de la concentración c_1 a la c_2 es, según la fórmula (7) de la pág. 16:

$$A = RT \ln \frac{c_1}{c_2} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Esta fórmula es aplicable a todas las reacciones electroquímicas, si tenemos en cuenta la siguiente consideración:

En el elemento Daniell, cuya reacción es (véase tomo I, pág. 120):



se superponen los dos fenómenos siguientes:



Para $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ y $\text{Zn}^{\cdot\cdot}$ conocemos las magnitudes de la presión, bajo la forma de presión osmótica, proporcional a la concentración. Ahora bien; los metales sólidos no están constituídos sólo por átomos o agrupaciones atómicas, sino que una parte de ellos se encuentra disociada en iones y electrones; átomos, iones y electrones, puestos en contacto con un disolvente, en el cual puedan difundirse, adquieren una presión, que para los electrones depende de su concentración en el metal, y para los iones de su concentración en la disolución de la sal formada; esta presión es la «tensión de disolución electrolítica» P , del metal, y es diferente para los distintos metales, y así sabemos, por experiencia, que es mayor para el zinc que para el cobre. La ten-

dencia de disolución de los iones es muy pequeña si al mismo tiempo que ellos no se ha desprendido del metal el número correspondiente de electrones, pues de lo contrario, se produce entre el ion separado y el resto negativo que queda en el metal, una enorme fuerza atractiva, debida a la gran capacidad eléctrica de los iones.

Puede ocurrir que, por el contrario, la concentración, y por consiguiente la tendencia de los iones a salir del metal, sea tan pequeña que predomine la acción de la presión osmótica de la disolución, y entonces se unan al metal indicios de iones en tanto lo permita la cantidad de electricidad desarrollada; por consiguiente, sólo podremos conseguir la precipitación de un metal en cantidad apreciable si al mismo tiempo eliminamos de la disolución el exceso de electricidad negativa y llevamos a ella cantidades equivalentes de otros iones metálicos o de iones negativos para que produzcan la descarga eléctrica.

Para todo metal sumergido en un medio que pueda admitir iones metálicos, en cualquier forma que sea, se verifica esto (es decir, el metal se disuelve en el líquido) con el concurso de dos fuerzas: la tensión de disolución P y la presión osmótica p . Si la presión varía de P a p , el trabajo producido será:

$$A = RT \ln \frac{P}{p}$$

positivo si $P > p$ y negativo si $P < p$. Para expresarlo en unidades eléctricas, si E es la fuerza electromotriz y n la cuantivalencia, se tiene (tomo I, pág. 174):

$$(28) \quad E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} = \frac{0,000198}{n} T \cdot \log \frac{P}{p}$$

No es evidente que la presión osmótica sea proporcional a la tensión con la cual un ion disuelto se deposita

sobre un metal. Si nos atenemos a la teoría aplicada en distintas ocasiones, de que todas las sales en disolución se hallan disociadas, y sustituímos, en consecuencia, el concepto de concentración iónica por las concentraciones halladas en la determinación de la conductibilidad, del punto de congelación y de la presión osmótica, observaremos, desde luego, que estos distintos métodos de medida no nos dan exactamente el mismo resultado para la concentración de los iones, y cabe preguntarse si el obstáculo que oponen los iones a la acción electromotriz de su masa activa, por sus acciones mutuas o por su hidratación, no será de un orden de magnitud distinta que el que se manifiesta por el descenso del punto de congelación, por ejemplo. En todo caso, la concordancia entre la fuerza electromotriz observada y la que resulta del cálculo, muestra que no se comete gran error cuando se emplean los valores de la concentración iónica determinados por distintos procedimientos, así como cuando se supone que la presión osmótica es proporcional a la tendencia de los iones a salir de la disolución.

En un elemento galvánico no se verifica el paso de los iones de una fase a otra (por ejemplo, la precipitación de un metal) si no tiene lugar al mismo tiempo el paso de electrones de un electrodo al otro, es decir, si no está cerrado el circuito, y como en un líquido no pueden apenas existir electrones libres, resulta que el intercambio de la electricidad entre los electrodos y el líquido, sólo tiene lugar mediante un intercambio simultáneo de átomos o moléculas; así, en el elemento Daniell



el Zn, en virtud de su elevada tensión de disolución, pasará al líquido en forma de ion, pero sólo lo hará en cantidad apreciable si al mismo tiempo la cantidad equivalente de ion cobre sale de la disolución y se deposita en el polo positivo del elemento en forma de metal, y si el exceso de electrones del electrodo negativo de zinc pasa al de cobre para compensar allí la desaparición de los mismos, es decir, para mante-

ner en ambos metales el equilibrio de disociación :
átomo \rightleftharpoons ion + electrón. En este fenómeno intervienen las cuatro fuerzas siguientes :

las tensiones de disolución las presiones osmóticas
 $Zn \rightarrow Zn^{..} = P_1$ $Zn \leftarrow Zn^{..} = p_1$
 $Cu \leftarrow Cu^{..} = P_2$ $Cu \rightarrow Cu^{..} = p_2$

cuyas fuerzas electromotrices correspondientes son :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{RT}{2} \cdot 1 P_1 & \varepsilon_3 &= \frac{RT}{2} \cdot 1 p_1 \\ \varepsilon_2 &= \frac{RT}{2} \cdot 1 P_2 & \varepsilon_4 &= \frac{RT}{2} \cdot 1 p_2 \end{aligned}$$

sumándolas, teniendo en cuenta el sentido de cada una de ellas :

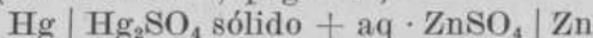
$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4 = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{P_1 \cdot p_2}{P_2 \cdot p_1},$$

que es la fórmula de Nernst, establecida por un método algo distinto al seguido en el tomo I, pág. 126 y siguientes, que a la temperatura ordinaria (15° C. = 288 grados absolutos) es :

$$(29) \quad E = \frac{0,577}{n} \log \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{c_2}{c_1}$$

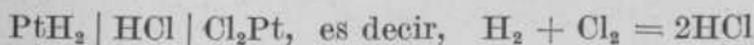
en que c es la concentración iónica, que, como sabemos, es proporcional a la presión osmótica.

Pilas de concentración. El acto de igualarse las concentraciones de dos líquidos puede producir corriente eléctrica. Helmholtz enlazó dos elementos Clarke (véase tomo I, pág. 221).

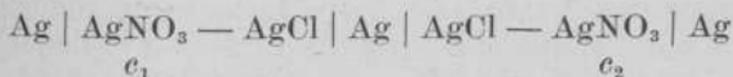


con diferente concentración de $ZnSO_4$ y observó que su fuerza electromotriz no aumentaba, pero aparecía una diferencia de potencial. En el elemento más diluído la corriente iba de derecha a izquierda, el Zn se disolvía y el Hg se precipitaba, sucediendo todo lo

contrario en el elemento más concentrado. El valor de $\log \frac{P}{p}$ era menor para el Zn en el elemento de mayor concentración y mayor para el Hg, pues la presencia de SO_4'' en la disolución, hace disminuir la solubilidad de Hg_2SO_4 , y por consiguiente, la concentración de los iones Hg_2^{2+} (es decir, p) disminuye. El aumento de $\frac{P}{p}$ para el Zn y su disminución para el mercurio obran en el mismo sentido sobre la fuerza electromotriz, y esta última puede calcularse por el método descrito en la página 70; éstas son las llamadas «pilas de concentración sin transporte». Supongamos, por vía de ejemplo, que en uno de los elementos tenemos 0,8 mols de agua por 1 mol de ZnSO_4 , y en el otro 9,2 mols de agua por 1 de ZnSO_4 ; el cálculo da una diferencia de 0,1158 voltios y la determinación experimental de 0,1154. Siguiendo el segundo de los métodos indicados en la página 70, fundado en la tensión del vapor de los cuerpos disueltos, el resultado concuerda con la determinación experimental, en lo que se refiere a la dependencia de la fuerza electromotriz con respecto a la concentración del H_2SO_4 en el acumulador de plomo; lo mismo sucede en la pila

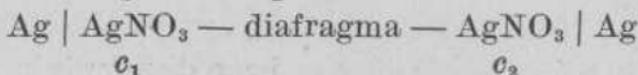


con respecto a la concentración, o sea con respecto a la tensión de vapor del HCl. Puede calcularse por la fórmula de Nernst la fuerza electromotriz de una pila así dispuesta:



$$(30) \quad E = RT \ln \frac{e_2}{e_1}$$

cuya tensión de disolución disminuye. Pero si se suprime el electrodo intermedio, quedando la pila constituida según el esquema :



tendremos una «pila con transporte», y en este caso se manifiesta en el punto de contacto de las dos soluciones de distinta concentración, una nueva fuerza electromotriz, la correspondiente a una

Pila líquida. Ya vimos en el tomo I, pág. 141, que en la superficie de contacto de dos líquidos se origina una fuerza electromotriz.

Si por una sección de la superficie de contacto pasa la cantidad de electricidad de 96 500 culombios, y si llamamos U y V a las velocidades de traslación respectivas del catión y del anión, se tiene

$$n = \frac{V}{U + V} \quad \text{y} \quad 1 - n = \frac{U}{U + V}$$

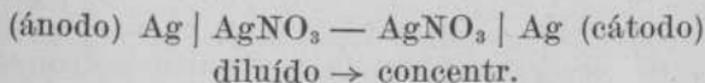
que son los números de transporte del anión y del catión respectivamente, o sea que a través de la sección considerada pasan n equivalentes del anión y $1 - n$ del catión. En la pila de concentración de nitrato de plata últimamente citada, se separa en el cátodo, donde la disolución es más concentrada, un equivalente de plata (108 gr.), al mismo tiempo que se disuelve otro en el ánodo; por lo tanto la corriente positiva circula en sentido contrario al descenso de concentración, es decir, que va de la disolución más diluida a la más concentrada.

Si queremos calcular la fuerza electromotriz, tendremos que determinar las variaciones de concentración que origina la corriente, como se indica en el siguiente esquema. Para el cálculo de la energía, y por tanto, de la fuerza electromotriz que puede producir el elemento, por 1 mol puesto en juego, perma-

neciendo constante la composición del elemento (no hay que confundir esta energía con el trabajo producido hasta llegar al equilibrio; éste irá en disminución a medida que disminuye la diferencia de concentraciones), admitimos que las concentraciones no varían por la emigración de los iones salinos, lo que puede considerarse como cierto, suponiendo una gran cantidad de disolución y una débil intensidad de corriente. Tendremos :

	Anodo Concen. c_1 , Pres. ósm. p_1		Cátodo Concen. c_2 , Pres. ósm. p_2	
	Anión	Catión	Anión	Catión
Por la separación y disolución de Ag con 96500 culombios.....		+ 1		- 1
Por traslación de los iones.....	+ $\frac{V}{U+V}$	- $\frac{U}{U+V}$	- $\frac{V}{U+V}$	+ $\frac{U}{U+V}$
Variación siendo :				
$\frac{U}{U+V} + \frac{V}{U+V} = 1$	+ $\frac{V}{U+V}$	+ $\frac{V}{U+V}$	- $\frac{V}{U+V}$	- $\frac{V}{U+V}$

Así, pues, por el paso de un culombio, en el elemento



$\frac{V}{U+V}$ mols de cationes y otros tantos de aniones hacen bajar la concentración de c_2 a c_1 . Aplicando la fórmula (7) de la página 16, tendremos :

$$dA = \frac{2V}{U+V} RT \frac{dv}{v}$$

que, integrada entre los límites v_2 y v_1 y expresada en medidas eléctricas :

$$(31) \quad -E = RT \frac{2V}{U+V} \ln \frac{v_1}{v_2} = 0,0002 T \cdot \frac{2V}{U+V} \log \frac{c_2}{c_1}$$

en que el signo menos (—) indica que la corriente circula en sentido contrario al descenso de concentración. Esta es la fuerza electromotriz total de la pila ; la diferencia entre los potenciales de los electrodos es, según la fórmula (30) :

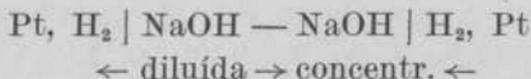
$$-E_1 = 0,0002 T \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$$

por consiguiente, el potencial de contacto en la superficie de separación de los dos líquidos es :

$$\varepsilon = -E + E_1 = 0,0002 T \left(1 - \frac{2V}{U+V} \right) \log \frac{c_2}{c_1}$$

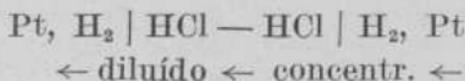
$$(32) \quad \varepsilon = 0,0002 T \frac{U-V}{U+V} \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$$

Las pilas de concentración con transporte son de uso frecuente, y la fórmula (31) ha sido confirmada en muchos casos. De la fórmula (32) se deduce que la fuerza electromotriz en la superficie de separación de los dos líquidos será tanto mayor, cuanto más diferentes sean entre sí U y V , y será nula cuando sea $U = V$, como sucede, por ejemplo, al KCl, en que $U = 55,8$ y $V = 56,5$, o al AgClO_3 , en que $U = 43,3$ y $V = 43,2$. El sentido de la fuerza electromotriz depende de que tenga mayor movilidad el anión o el catión. Si se verifica lo primero, tal como en la cadena



la diferencia entre los potenciales individuales de los electrodos de H_2 obra en el sentido de igualación de

concentraciones, y el potencial del líquido en sentido contrario, mientras que en la pila



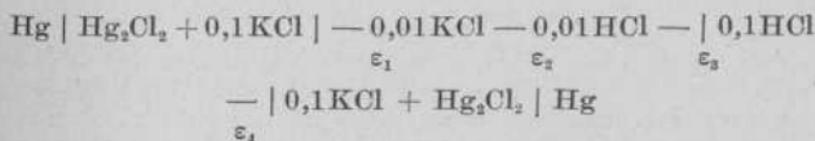
los tres potenciales obran en el mismo sentido y aceleran la nivelación de concentraciones.

Las pilas con diferentes sales a uno y otro lado de la superficie de separación dan también lugar a ecuaciones diferenciales, pero su integración ofrece dificultades que aun no han sido completamente resueltas. En el caso en que sean iguales las concentraciones de todos los iones, resulta :

$$(33) \quad E = 0,0002 T \log \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_1}$$

en que U_1 y V_1 son las movilidades de los iones de una disolución y U_2 y V_2 las de los iones de la otra.

Tomemos como ejemplo la siguiente pila, cuya fuerza electromotriz es de 0,036 voltios:



Los potenciales de los dos electrodos (formados por mercurio cubierto de calomelanos y sumergido en una disolución 0,1 normal de KCl) se anulan entre sí; tendremos, pues, que considerar sólo los potenciales ε_1 , ε_2 , ε_3 y ε_4 de los líquidos. ε_1 , según lo dicho en la página 78, es tan pequeño que puede considerarse como nulo, por ser iguales las velocidades de traslación de los iones K' y Cl' . Si llamamos U_1 y U_2 a las movilidades del H' y K' , y V a la del Cl' , tendremos, según las fórmulas (32) y (33) :

$$\varepsilon_2 = 0,0002 T \log \frac{U_1 + V}{U_2 + V} \quad \varepsilon_4 = -0,0002 T \log \frac{U_1 + V}{U_2 + V}$$

y como ε_2 y ε_1 son iguales y de signos contrarios, se destruyen en la suma, quedando sólo ε_3 ; tenemos, pues, como resultado final, para la pila y a 18°:

$$E = 0,0577 \frac{U_1 - V}{U_1 + V} \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$$

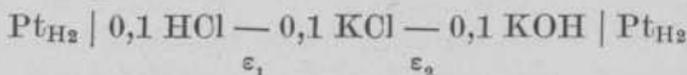
Las concentraciones iónicas se obtienen de los grados de disociación de las disoluciones de HCl, y son $\frac{351}{378,5} = 0,927$ para la disolución 0,1 normal de HCl y $\frac{370}{378,5} = 0,978$ para la 0,01 normal de HCl. Como, además, es $U_1 = 313$ y $V = 65,5$, resulta:

$$E = 0,0577 \cdot \frac{313 - 65,5}{313 + 65,5} \log \frac{0,1 \cdot 0,927}{0,01 \cdot 0,978} = 0,0577 \cdot 0,654 \cdot \log 9,38$$

El cálculo da 0,0363, en perfecta concordancia con la determinación experimental (0,036).

La constante de disociación del agua es uno de los datos más importantes en Electroquímica y en la Química de las disoluciones acuosas, y de ella nos hemos ocupado en el tomo I, págs. 75, 80 y 143, indicando los distintos métodos para calcularla. Las más recientes determinaciones permiten una mayor exactitud en el cálculo.

Sea la pila



El cálculo se efectúa para la temperatura de 20°. La fuerza electromotriz de la pila total es de $-0,6542$; las velocidades de traslación a 20° son: $U_1 = 326$ para H^+ , $U_2 = 67,4$ para K^+ , $V_2 = 68,2$ para Cl^- y $V_1 = 178$ para OH^- ; tenemos, pues, aplicando la fórmula (33):

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= + 0,05813 \log \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_2} & \varepsilon_2 &= + 0,05813 \log \frac{U_2 + V_1}{U_2 + V_2} \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= \varepsilon = + 0,05813 \log \frac{(U_1 + V_2)(U_2 + V_1)}{(U_2 + V_2)^2} \\ &= + 0,05813 \log \frac{394,6 \cdot 245,4}{(135,6)^2} = + 0,05813 \cdot 0,721 = + 0,0420 \end{aligned}$$

La fuerza electromotriz de los potenciales de ambos electrodos se dirige en el elemento de derecha a izquierda, pues a la derecha el ion positivo H^+ pasa a la disolución, y se separa a la izquierda; el sentido de ε_1 y ε_2 es de izquierda a derecha, y como el H^+ es más rápido que el Cl^- y el OH^- más que el K^+ , el HCl , al difundirse, carga positivamente la disolución con que se va poniendo en contacto, y la KOH , carga el líquido negativamente, lo que da lugar a que la corriente positiva circule en el interior del elemento de izquierda a derecha, en sentido contrario de la fuerza electromotriz de los potenciales de los electrodos. Debemos, pues, restar 0,042 de la fuerza electromotriz de la pila

$$-0,6542 - 0,042 = -0,6962 = 0,05813 \log \frac{c_2}{c_1};$$

c_1 y c_2 son las concentraciones de los iones H^+ en ambas disoluciones, pero c_1 , debido al grado de disociación no es 0,1, sino 0,0927; resulta, pues:

$$\log \frac{c_2}{0,0927} = -\frac{0,6962}{0,05813} = -11,975; \quad \frac{c_2}{0,0927} = 1,06 \cdot 10^{-12}$$

$$c_2 = 9,83 \cdot 10^{-14}$$

La concentración de OH^- en la disolución de KOH es de 0,0900; por consiguiente:

$$c_H \cdot c_{OH} = 88,5 \cdot 10^{-16} = 0,885 \cdot 10^{-14}$$

En disoluciones neutras $c_H = c_{OH}$, por lo tanto:

$$c_H = \sqrt{0,885 \cdot 10^{-14}} = 0,941 \cdot 10^{-7}$$

Los valores de c_H consignados en la tabla que viene a continuación, para distintas temperaturas comprendidas entre 0° y 100° , han sido determinados del siguiente modo, que los hace, en lo posible, independientes de los errores de medida: Se construye una curva continua con los valores hallados, llevando en abscisas las temperaturas y en ordenadas los valores de $E - \varepsilon$ (E es la diferencia de potencial de los electrodos), procurando que las desviaciones de la curva de los puntos determinados sean lo menores posible y procurando establecer compensaciones; la curva sube rápidamente con la temperatura. Se construye una curva análoga con los valores de ε , calculados en función de la conductibilidad. Esta curva, por el contrario, tiene un descenso acentuado (las conductibilidades se hallan por las tablas y fórmulas de temperatura de Kohlrausch). Para obtener la curva correspondiente a E ,

puesto que $E = E - \varepsilon + \varepsilon$, por medio del compás sumaremos las ordenadas de los puntos de la primera curva con los valores de las ordenadas de los puntos correspondientes de la segunda, y uniendo los puntos obtenidos, tendremos una curva, también continua, cuyas ordenadas crecen con la temperatura, pero más lentamente que las de la curva $E - \varepsilon$. Además de las curvas anteriores necesitamos la de Λ_{∞} (conductibilidad a dilución indefinida) y las de la conductibilidad de las dos disoluciones 0,1 normales para obtener el grado de disociación, así como los pesos específicos de las disoluciones a temperaturas elevadas para corregir la concentración de los iones. Si el cálculo se hace a 20° , como dijimos al principio, no tiene lugar esta corrección, siendo entonces $D = 0,998$, pero a temperaturas más elevadas, la influencia de la densidad es apreciable, pues ya a 80° $D = 0,972$. Todas estas curvas son continuas; por consiguiente, también lo será la que representa a C , es decir, a la concentración iónica en el agua pura, y resulta :

para $t =$	0	10	20	30	40
$C \cdot 10^7 =$	0,392	0,619	0,942	1,372	1,961

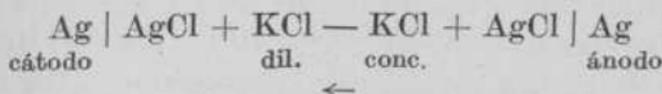
para $t =$	50	60	70	80	90	100°
$C \cdot 10^7 =$	2,703	3,57	4,60	5,80	7,16	8,19

La dependencia entre los valores de C y la temperatura es tal, que $\sqrt[3]{C}$ crece proporcionalmente a la temperatura absoluta (a excepción de los valores correspondientes a 100° y a 0°); la ley es :

$$C = \left(\frac{1}{3} + \frac{t}{160} \right)^3 \cdot 10^{-6}$$

Vemos, por lo que antecede, que los potenciales, en las superficies de separación de los líquidos, pueden alcanzar algunas centésimas de voltio, y que no son, por consiguiente, despreciables en los cálculos y determinaciones en que se requiera cierta exactitud; pero como sólo en contados casos se pueden calcular, lo que se hace en la mayoría de los casos es evitar estos potenciales. Existen, para ello, diferentes medios que consisten en evitar que tomen parte en la conducción de la corriente aquellos iones que por la diferencia de sus movibilidades ocasionan dicho potencial; esto puede conseguirse agregando a ambos lados del elemento un electrolito indiferente en exceso, según se dijo a propósito de los métodos de medida, en el tomo I, pág. 228.

Aunque algo distinto en la forma, el cálculo viene a ser el mismo para las pilas con electrodos de segunda clase, reversibles con respecto al ánodo (véase tomo I, pág. 138); así, en la pila



la corriente circula de derecha a izquierda; a la derecha se forma AgCl por separación de Cl' del KCl, el AgCl se encuentra en gran parte en forma de sedimento y su concentración en el líquido varía con arreglo a la influencia que en su solubilidad ejerce el KCl; a la izquierda de la cadena se produce el fenómeno contrario, el Cl' pasa a la disolución y se separa Ag. El elemento produce corriente hasta que las concentraciones son iguales en ambos extremos. El esquema será, pues, distinto del de la página 77, pues en este caso la solución más concentrada está en el ánodo. Tendremos, pues:

Anodo c_1		Cátodo c_2	
Anión	Catión	Anión	Catión
-1		$+1$	
$+\frac{V}{U+V}$	$-\frac{U}{U+V}$	$-\frac{V}{U+V}$	$+\frac{U}{U+V}$
$-\frac{U}{U+V}$	$-\frac{U}{U+V}$	$+\frac{U}{U+V}$	$+\frac{U}{U+V}$

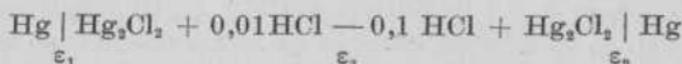
La fuerza electromotriz de toda la pila será:

$$E = +0,0002 T \frac{2U}{U+V} \log \frac{c_2}{c_1}; \quad E_1 = -0,0002 T \log \frac{c_2}{c_1}$$

$$\varepsilon = 0,0002 T \frac{U-V}{U+V} \log \frac{c_2}{c_1}$$

Estas fórmulas han sido comprobadas con numerosos ejemplos.

Así se encontró que a 18°, la fuerza electromotriz de la pila



es 0,0935 voltios. Las concentraciones de los iones Cl' dependen de los grados de disociación del HCl, como vimos en la página 80 y son respectivamente en uno y otro lado 0,00978 y 0,0927. El producto de solubilidad del Hg_2Cl_2 es $[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}']^2 = 10^{-12}$ y, por consiguiente, las concentraciones de Hg_2^{2+} son en ambos lados:

$$\frac{10^{-12}}{(0,00978)^2} \text{ y } \frac{10^{-12}}{(0,0927)^2}$$

La fuerza electromotriz de la pila de concentración, sin tener en cuenta ε_3 , será (1):

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{0,0002}{2} T \log \left(\frac{0,0927}{0,00978} \right)^2 = 0,0002 T \log 9,4785 = 0,0564$$

para la temperatura de 18° C., $T = 291$.

Para hallar ε_3 , haremos uso de la fórmula (32) de la página 78:

$$\varepsilon_3 = 0,0002 T \frac{U - V}{U + V} \log \frac{c_2}{c_1} = 0,0369, \text{ (para } T = 291 = 18^\circ \text{ C)}$$

que sumada a la anterior da:

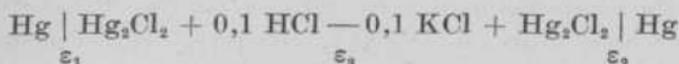
$$0,0369 + 0,0564 = 0,0933 \text{ voltios}$$

lo que confirma el resultado de la determinación experimental. Vemos que el producto de solubilidad del Hg_2Cl_2 no figura en la fórmula que da la diferencia entre los potenciales de los dos electrodos, y que sólo intervienen las concentraciones de Cl'. Al mismo resultado de 0,0933 voltios se llega si se hace uso de la fórmula (31) de la página 78. El electrodo $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ se conduce, pues, como un electrodo de cloro, pero con una presión para este gas, distinta de la

(1) El Hg_2^{2+} es bivalente, por lo cual figura el 2 como denominador de 0,0002.

que corresponde a un electrodo de platino rodeado de cloro; $\text{Ag} | \text{AgCl}$ es también un electrodo de cloro, $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4$ es un electrodo de SO_4 , etc.

Sea también como ejemplo la pila



cuya fuerza electromotriz, determinada experimentalmente es $-0,0278$ voltios. Las concentraciones de los iones Cl' son $0,0927$ a la izquierda y $0,0864$ a la derecha; las movibilidades $K = 64,4$, $\text{Cl} = 65,2$ y $\text{H} = 313$. La diferencia entre los potenciales de los electrodos es, pues:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,0577 \log \frac{927}{864} = 0,0577 \log 1,072 = 0,001164$$

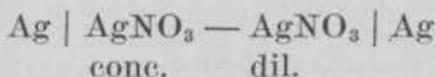
Para hallar el valor de ε_2 aplicaremos la fórmula (33) de la página 79, no obstante la diferencia de concentración de las dos disoluciones:

$$\varepsilon_2 = 0,0577 \log \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_1} = 0,0577 \log \frac{378,2}{129,6} = 0,02683$$

la suma, $0,001164 + 0,02683 = 0,0279$ concuerda con la cifra experimental $0,0278$.

La fórmula de Nernst para las pilas de concentración se aplica igualmente a los electrolitos fundidos, lo que prueba que las leyes de la presión osmótica son aplicables a las disoluciones diluídas en cuerpos fundidos. En estas pilas, como en las anteriores, es preciso que el cuerpo fundido no dé lugar a una reacción irreversible con el electrodo metálico.

Así, se han publicado determinaciones con la pila



(el AgNO_3 disuelto en una mezcla de $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) a las temperaturas de 234° y 298° , para las cuales el factor que precede al logaritmo en la fórmula es $0,1006$ y

0,1132. Si las concentraciones de los líquidos difieren en una potencia de 10, resultan 0,100 y 0,111 voltios, de donde se deduce que la concentración de los iones es proporcional a la concentración total, lo que quiere decir que el AgNO_3 disuelto está disociado al 100 %.

La fórmula es también aplicable, y con mucha exactitud, a las disoluciones de sales en alcohol metílico, lo que no da lugar a dudas respecto del valor y generalidad de la misma.

CAPÍTULO IV

Potenciales de los electrodos

Como dijimos en la página 73, en un elemento galvánico siempre se producen simultáneamente dos procesos relacionados con la transposición de los electrones, pues de otro modo aparecerían fuerzas electrostáticas opuestas; podemos, pues, a los efectos del cálculo, estudiar separadamente los dos fenómenos ⁽¹⁾. Cada uno de los dos fenómenos electródicos tiene su potencial propio, que es el factor de intensidad (T. I, página 11) de la energía libre desarrollada; el factor de capacidad es el número de electrones puestos en movimiento, que es proporcional a la cantidad de materia que entra en juego; el factor de proporcionalidad es 96 500.

La capacidad de energía de los fenómenos químicos es muy considerable; así, para hacer pasar un átomo-gramo de plata (unos 100 gr.) desde el estado de ion al metálico, o para convertir un ferri-ion en ferro-ion, hay que ceder una cantidad de electricidad de 96 500 culombios, y un miligramo de plata, por esta transformación, pierde en forma de electrones, próximamente 1 culombio.

Como una esfera de 10^{12} cm de diámetro tiene la ca-

⁽¹⁾ Toda reacción química se puede, en general, descomponer en dos o más reacciones parciales.

pacidad de un faradio (la «capacidad electrostática» es la cantidad de electricidad en culombios que se necesita para hacer aumentar en un voltio la carga de un cuerpo), el globo terráqueo, cuyo diámetro es de $3,2 \times 10^8$ cm., tendrá una capacidad de $6,4 \times 10^{-4}$ faradios, y por lo tanto podría ser cargado a 3000 voltios con la cantidad de electricidad cedida por un miligramo de plata.

Por medio de una simple carga electrostática no podemos obligar a una lámina metálica a ceder a una disolución una cantidad apreciable de electrones; es como si se paralizase la salida de éstos por un fenómeno cuya capacidad de energía fuese aproximadamente igual.

Para que una lámina de plata ceda un ion Ag a una disolución, es preciso que un átomo de aquel metal pierda la estructura cristalina y tome consigo al electrón libre que así resulta. La disolución, por su parte, tiene que producir la cantidad de electrones correspondiente a $1,58 \cdot 10^{-9}$ culombios por cada ion sencillo. La presión osmótica, debida a los iones de la misma especie, que ya existen en disolución, se opone a la admisión de mayor número de ellos, porque debido a la dilución, el líquido tiene tendencia a desprender iones, en vez de admitirlos. La tensión de disolución P del metal produce, por consiguiente, una resistencia a la contrapresión osmótica p (siendo esta última proporcional a la concentración), y por la formación de iones, la presión de éstos desciende de P a p . Como las leyes de los gases son aplicables a las disoluciones diluidas, el trabajo de ionización será, según la fórmula (7):

$$A = RT \ln \frac{P}{p}$$

$$y \quad n \cdot 96500 E = RT \log \frac{P}{p}$$

aplicable a cada uno de los dos fenómenos electródicos de un elemento. Si $P = p$, el potencial del fenómeno será nulo, y a partir de éste, determinando la

fuerza electromotriz con respecto a otro fenómeno, tendremos el «potencial absoluto» del último. Un electrodo de esta naturaleza está representado en la figura 12 del tomo I, pág. 128; pero, en realidad, hasta el presente, carecemos de un electrodo de referencia para poder determinar con seguridad los potenciales absolutos de los demás. Un electrodo al que teóricamente puede asignarse el potencial cero, pero que a buen seguro no puede por desgracia ser construído, es el «electrodo de gota».

Tensión superficial y potencial. El mercurio se acomoda al caso de la figura 13 del tomo I, pág. 128, en que $P < p$; su tensión de disolución es tan pequeña que la presión osmótica impide la disolución del Hg, tanto en un líquido que no contenga aquellos iones, como en el caso de que el mercurio esté en contacto con H_2SO_4 . De la fórmula de Nernst se deduce que de una disolución que contenga Hg tenderán a separarse y a adherirse al mercurio tantos iones Hg como lo permita la carga electrostática.

Si en un tubo de vidrio largo y estrecho, de forma cónica, se vierte mercurio, la tensión superficial trata de impedir la penetración de este líquido en la parte estrecha porque el vidrio no es mojado por el mercurio, y el peso de éste trata de producir el efecto contrario, lo que da origen a un equilibrio, como indica la figura 4. Si, debido a este fenómeno, la superficie en contacto con la disolución adquiere cargas positivas, según aparece en la figura, que no pueden extenderse por el metal, sino acumularse en la superficie, debido a la repulsión mutua de dichas cargas, juntamente con la atracción ejercida por la carga negativa que queda en el líquido, el resultado es que la superficie de contacto entre ambos líquidos tiende a aumentar, y el mercurio penetra más profundamente en el tubo.

Si se hace uso de una disposición como la de la figura 5, con una mayor superficie de Hg en el fondo del vaso, y se unen las dos masas de mercurio a un aparato productor de una fuerza electromotriz variable (formado, por ejemplo, por el acumulador *A*, el reóstato *R* y el contacto corredizo *S*), de modo que el polo negativo comunique con el electrodo capilar *K*, las dos capas eléctricas tienden

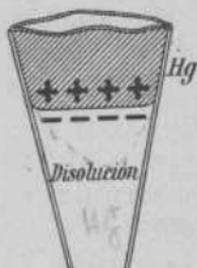


FIG. 4

a elevarse cuando aumenta la fuerza electromotriz, la tensión superficial aumenta y el mercurio retrocede hacia arriba en el tubo capilar. Esta acción es tan intensa, que con un buen electrómetro capilar y una lupa se puede apreciar el efecto de 0,001 de voltio. Cuanto mayor sea la polarización, mayor será la tensión superficial, hasta llegar a un punto en que sea nulo el potencial entre el Hg y el

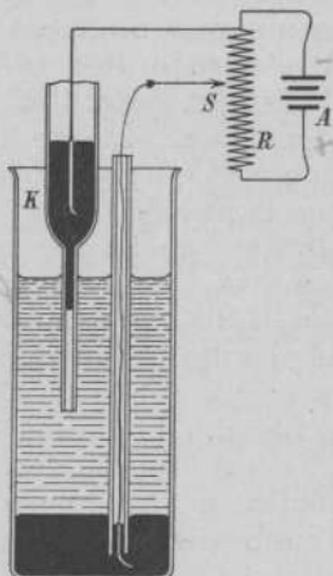


FIG. 5

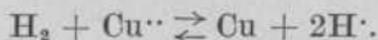
electrolito; si se continúa aumentando la fuerza electromotriz polarizante, la tensión superficial disminuye, pues en este caso la electricidad negativa ejerce sobre la superficie la misma acción que antes ejercía la positiva. Si llevamos en ordenada la tensión superficial, y en abscisa la fuerza electromotriz, se obtiene una curva de forma parabólica, cuyo vértice corresponde al punto en que el potencial entre el electrolito y el Hg es cero (fig. 6); pero este vértice no está bien determinado por no ser lo suficientemente

agudo en el ángulo que en él forman las dos ramas de la curva, y no puede tomarse, por tanto, como fundamento en la determinación de los potenciales, pero por consideraciones teóricas podemos llevarlo a ese estado y utilizarlo como electrodo de referencia en las determinaciones experimentales; en muchos casos se toman, sin embargo, como punto de comparación otros electrodos más fáciles de construir, en particular el electrodo de hidrógeno.

Potenciales individuales. Si se toma como electrodo de comparación un electrodo normal de hidrógeno, es decir, un electrodo metálico inatacable (platino u otro metal noble análogo) introducido en una disolución normal de iones H^+ (véase tomo I, fig. 37, pág. 229) y otro electrodo que forma con el primero un elemento galvánico, por ejemplo el Cu, en una disolución normal de Cu^{++} , de modo que ambos electrodos formen el elemento



se obtiene para el potencial del cobre el valor correspondiente a la energía de la reacción



Las cifras y tablas que seguirán dan los valores de los potenciales individuales con respecto al electrodo normal de hidrógeno Pt_{H_2} , que designamos por ϵ_h ; estos valores corresponden a temperaturas de 18° a 25° y a una disolución en la cual esté sumergido el electrodo y que sea normal con respecto a los iones que este electrodo produce. Recordemos que una di-

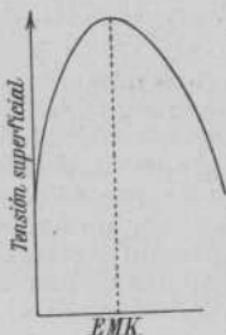
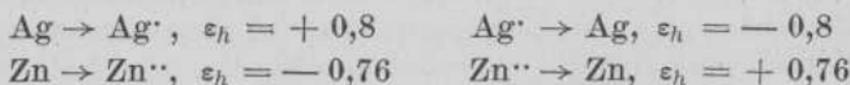


FIG. 6

solución es normal cuando su concentración es de 1 mol (no 1 equivalente) por litro, por ejemplo, una disolución de 400 gr. de Hg_2^{++} , de 200 gr. de Hg^{++} , de 62 gr. de NO' , de 56 gr. de Fe^{++} , etc., por litro.

Los números en cursiva no ofrecen seguridad absoluta; esta inseguridad es debida a no estar bien determinada la concentración de los iones por no ser exactamente conocido el grado de disociación de sus sales. Probablemente adolecen de este defecto la mayor parte de las cifras de las tablas, por no haberse podido encontrar hasta el presente una expresión matemática que relacione el número de orden del elemento con su situación en la escala de tensiones.

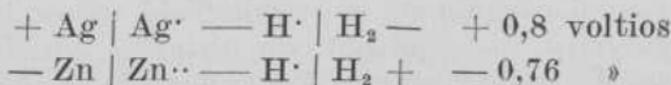
Respecto de los signos, atribuyendo al hidrógeno el potencial cero, se ha convenido en afectar de signo negativo a los potenciales de los elementos que ceden un electrón con más facilidad que el hidrógeno, y de signo positivo a los que lo ceden más difícilmente. Así, tendremos:



y como el ion cloro cede su electrón con más dificultad que el hidrógeno, escribiremos:

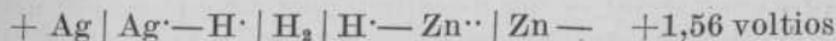


En la formación de cationes a partir de los átomos metálicos, que se verifica por perder electricidad negativa los átomos neutros, el signo dependerá de la naturaleza de la carga eléctrica que tome el metal sumergido en la disolución normal de una de sus sales, y colocado frente a un electrodo de hidrógeno, así:

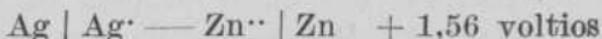


En el primer ejemplo, el hidrógeno envía electrones por el alambre conductor, al electrodo de plata, donde encontrando a los iones Ag les comunican su carga transformándolos en átomos; si el circuito no está cerrado por medio de un alambre, pasan a la disolución pocas moléculas H_2 , en forma de iones, las suficientes, sin embargo, para que el electrodo quede cargado negativamente, y como consecuencia de esto, en el electrodo de plata se separa en forma metálica el correspondiente número de iones Ag , quedando este electrodo cargado positivamente. El fenómeno se verifica en sentido contrario, entre el zinc y el hidrógeno.

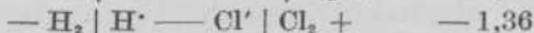
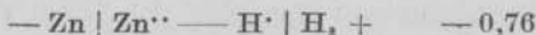
Se ha convenido en atribuir el signo más (+) a la fuerza electromotriz del elemento completo cuando el polo positivo está a la izquierda, y la corriente circula en el interior del elemento de derecha a izquierda (1). Si unimos los dos elementos anteriores, para lo cual hay que invertir el segundo,



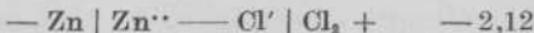
se suman las fuerzas electromotrices ($0,8 + 0,76 = 1,56$), lo que equivale al elemento líquido



Otros ejemplos:

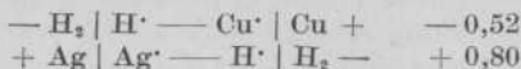


dan:

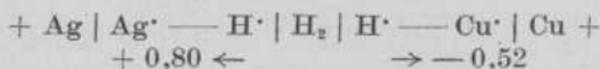


(1) En Matemáticas se toma en general, como sentido positivo el de izquierda a derecha, como sucede, por ejemplo, en un sistema de coordenadas; en el caso que nos ocupa, por el contrario, tomamos como positivo el sentido en que se mueven los electrones (que debería ser negativo).

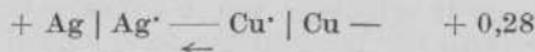
La dirección de la corriente es la misma en ambas, y sus fuerzas electromotrices se suman. Los elementos



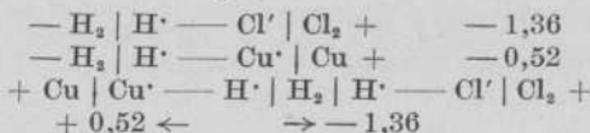
cuyas corrientes van en sentidos contrarios:



dan:



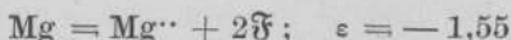
y los



y la fuerza electromotriz es $- 0,82$.

La ventaja de la elección del electrodo de hidrógeno como electrodo de potencial cero, al objeto de resolver la cuestión de signos, no compensa otros inconvenientes de que más tarde hablaremos.

La tabla I contiene los potenciales de la transformación: Metal \rightarrow ion metálico, mediante la cesión del correspondiente número de electrones. Así:



expresa que por la formación de los iones Mg, quedan libres en forma de electrones $2 \times 96\,500$ culombios, con una caída de potencial de 1,55 voltios, y por consiguiente, la capacidad de trabajo del fenómeno será $2\mathfrak{F} \cdot 1,55$ voltios-culombios. La tabla II contiene las cifras análogas correspondientes a la formación de aniones a partir de los metaloides; así, el cloro gaseoso Cl_2 , mediante admisión de $2 \times 96\,500$ culombios, da origen a dos iones Cl' y en este fenómeno se desarrolla una energía de $2\mathfrak{F} \cdot 1,36$. No hay que olvidar que estas cifras suponen que es nulo el potencial de la formación de iones $\text{H} \cdot$, y que ambas tablas se refieren a reacciones químicas en disoluciones acuosas.

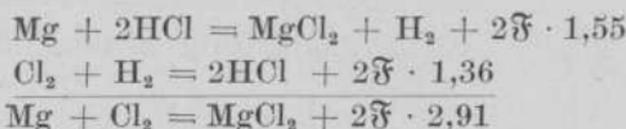


TABLA I

Li = Li' +	\mathfrak{F} , $\epsilon_h = -3,02$	Sn = Sn ^{····} +	4 \mathfrak{F} , $\epsilon_h = +0,05$
K = K' +	\mathfrak{F} » = -2,92	Cu = Cu ^{··} +	\mathfrak{F} » = -0,18
Na = Na' +	\mathfrak{F} » = -2,72	Sn' = Sn ^{····} +	2 \mathfrak{F} » = +0,2
Ca = Ca ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -2,5	Cu = Cu ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = +0,34
Mg = Mg ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -1,55	Cu = Cu' +	\mathfrak{F} » = +0,52
Zn = Zn' +	2 \mathfrak{F} » = -0,76	Tl = Tl ^{··} +	3 \mathfrak{F} » = +0,72
Cr = Cr ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -0,6	Fe' = Fe ^{··} +	\mathfrak{F} » = +0,75
Fe = Fe ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -0,43	Ag = Ag' +	\mathfrak{F} » = +0,80
Cd = Cd ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -0,40	2Hg = Hg ₂ ' +	2 \mathfrak{F} » = +0,80
Tl = Tl' +	\mathfrak{F} » = -0,33	Pb = Pb ^{····} +	4 \mathfrak{F} » = +0,8
Co = Co ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -0,29	Hg = Hg ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = +0,86
Ni = Ni ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -0,22	Hg ₂ ' = 2Hg ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = +0,92
Mn = Mn ^{··} +	3 \mathfrak{F} » = -0,17	Au = Au ^{··} +	3 \mathfrak{F} » = +1,2
Pb = Pb ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -0,12	Tl = Tl ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = +1,24
Mn = Mn ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -1,01	Au = Au ^{··} +	3 \mathfrak{F} » = +1,3
Sn = Sn ^{··} +	2 \mathfrak{F} » = -0,10	Au = Au' +	\mathfrak{F} » = +1,5
Fe = Fe ^{··} +	3 \mathfrak{F} » = -0,04	Ce' = Ce ^{··} +	\mathfrak{F} » = +1,6
Ti ^{··} = Ti ^{····} +	\mathfrak{F} » = -0,04	Pb' = Pb ^{····} +	2 \mathfrak{F} » = +1,8
H ₂ = 2H' +	2 \mathfrak{F} » = -0,00	Co' = Co ^{··} +	\mathfrak{F} » = +1,8

TABLA II

Ssól. = S'' -	2 \mathfrak{F} , $\epsilon_h = +0,55$
O ₂ gas. = 4 OH' -	4 \mathfrak{F} » = -0,41
I ₂ sól. = 2 I' -	2 \mathfrak{F} » = -0,54
Br ₂ liq. = 2 Br' -	2 \mathfrak{F} » = -1,08
Cl ₂ gas. = 2 Cl' -	2 \mathfrak{F} » = -1,36
F ₂ gas. = 2 F' -	2 \mathfrak{F} » = -1,9

Las más recientes determinaciones dan para los elementos que descomponen el agua :

Cs — 2,91, Rb — 2,74, K — 2,61, Na — 2,45, Li — 2,09,
Be — 0,81, Mg — 1,42, Ca — 1,90, Sr — 2,075, Ba — 2,15,
Al — 1,43

Si la concentración es distinta de un mol por litro, y es c , por ejemplo, al valor de ε_h dado por la fórmula (29), hay que agregar el sumando

$$\frac{0,0002T}{n} \log c,$$

que es positivo si $c > 1$ y negativo en el caso contrario; en el primer caso, la disolución se resiste a admitir nuevos iones; así, por ejemplo, con el electrodo de zinc si $c > 1$ el Zn se disuelve más difícilmente y se aproxima al hidrógeno, si $c < 1$ la tendencia a la formación de iones aumenta, y el zinc se aproxima a los metales alcalinos. Para valores de c superiores a 1, las concentraciones están limitadas por la solubilidad; no así para valores de c inferiores a la unidad, de suerte que por medio de una gran dilución o por separación de iones del líquido, por ejemplo, por su unión a otros iones, el metal puede llegar a perder por completo sus propiedades normales.

Tomemos como ejemplo la disolución de la plata en una disolución de KI. La solubilidad del AgI en el agua pura es $0,57 \cdot 10^{-8}$ y su producto de solubilidad $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 0,324 \cdot 10^{-16}$. En una disolución normal de KI, la concentración del ion yodo es $[\text{I}^-] = 0,8$, y en ella no pueden existir más que $0,405 \cdot 10^{-16}$ iones Ag^+ ; por consiguiente, el potencial de la plata en esta disolución es:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_h + 0,0577 \cdot \log 4,05 \cdot 10^{-17} \\ &= 0,80 + 0,0577 (-17 + 0,61) = -0,145 \end{aligned}$$

es decir, que la plata en esta disolución es menos noble que el hidrógeno, y que éste, por lo tanto, será desalojado por aquélla. Veamos ahora cuál será la concentración necesaria de HI para que Ag y H_2 estén en equilibrio, es decir, para que la plata tenga el mismo potencial que el hidrógeno: llamemos x a la concentración de HI; la del I^- y del H^+ será, pues, xx . Puesto que

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 0,324 \cdot 10^{-16}$$

resulta,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,324 \cdot 10^{-16}}{xx}$$

El potencial de la plata con respecto a esta disolución es, pues:

$$\varepsilon_{Ag} = 0,80 + 0,058 \log \frac{0,324 \cdot 10^{-16}}{x\alpha},$$

el del electrodo de hidrógeno:

$$\varepsilon_H = 0 + 0,058 \log x\alpha,$$

y como ambos han de ser iguales:

$$\frac{0,80}{0,058} = \log x\alpha - \log \frac{0,324 \cdot 10^{-16}}{x\alpha} = \log \frac{(x\alpha)^2}{0,324 \cdot 10^{-16}}$$

o bien:

$$13,8 = \log \frac{(x\alpha)^2}{0,324 \cdot 10^{-16}}$$

$$\frac{(x\alpha)^2}{0,324 \cdot 10^{-16}} = \text{antilog } 13,8$$

$$(x\alpha)^2 = 0,324 \cdot 10^{-16} \times \text{antilog } 13,8$$

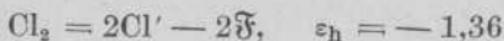
y como, $\text{antilog } 13,8 = 6,31 \cdot 10^{13}$:

$$(x\alpha)^2 = 0,324 \cdot 10^{-16} \times 6,31 \cdot 10^{13} = 20,4 \cdot 10^{-4}$$

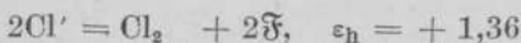
$$x\alpha = 0,045$$

Por métodos químicos se ha hallado 0,043 (véase pág. 69).

La tabla II contiene los potenciales electrolíticos de la formación de aniones, con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Como no podemos emplear los halógenos en forma metálica y buena conductora, tendremos que hacer uso, como para el H_2 , de un metal para dar o recibir electrones; este metal puede ser el platino, el cual habrá de estar en contacto con el halógeno, de tal modo que adquiera el potencial de éste. Así resulta:



o bien:



y la fuerza electromotriz del elemento:



Es evidente que no se puede oxidar un cuerpo sin que al mismo tiempo se reduzca otro, pues al fin y al cabo estos fenómenos no son más que cambios de electrones; existen medios de oxidación (oxidantes) y de reducción (reductores) más o menos energícos, siendo al mismo tiempo el más energético $\left\{ \begin{array}{l} \text{oxidante} \\ \text{reductor} \end{array} \right.$ el más débil $\left\{ \begin{array}{l} \text{reductor} \\ \text{oxidante} \end{array} \right.$. El zinc es un reductor más energético que el hidrógeno, y éste más que el cobre; por lo tanto, el $H\cdot$ será reducido por el zinc, al mismo tiempo que éste se oxida:



Si se lee esta igualdad de izquierda a derecha, corresponde a una oxidación del zinc, y a una reducción, leída de derecha a izquierda.

La tabla I, que en unión de las otras da una serie de potenciales, constituye asimismo una lista ininterrumpida ⁽¹⁾ de $\left\{ \begin{array}{l} \text{reductores} \\ \text{oxidantes} \end{array} \right.$ en orden $\left\{ \begin{array}{l} \text{decreciente} \\ \text{creciente} \end{array} \right.$, leída de $\left\{ \begin{array}{l} \text{arriba hacia abajo} \\ \text{abajo hacia arriba} \end{array} \right.$ desde el Cs hasta el oxidante más energético conocido, que es el flúor. El hidrógeno se encuentra poco más o menos en el centro de la serie; por encima de él (con potencial negativo) se hallan los reductores más energícos, y por debajo los más energícos oxidantes (o más débiles reductores); cada cuerpo es reducido por los que le preceden en la lista y oxidado por los que le siguen.

Puesto que el flúor es el reductor más débil, el electrodo $F | F\cdot$ tendrá signo positivo, y como $F \rightarrow F'$ y $F' \rightarrow F\cdot$ son

(1) Ininterrumpida, porque eligiendo convenientemente las concentraciones podemos intercalar potenciales entre los límites que queramos.

de sentidos contrarios desde el punto de vista de la corriente eléctrica, $F | F'$ será negativo y $F' | F$ positivo. Todos los elementos pueden formar iones positivos y negativos; así, el hidrógeno forma $H\cdot$ y H' , este último en los hidruros alcalinos, y es conocida la dualidad en este sentido de los elementos Te , Sb , S , P , etc.; no existe, pues, en el sistema periódico una divisoria bien marcada entre elementos aniógenos y catiógenos. Los elementos extremos del sistema son los únicos que en general forman iones sencillos, tales como $K\cdot$ ó Cl' ; los que se encuentran en la parte media del mismo sistema suelen reforzarse por la unión de otros elementos para formar iones, como por ejemplo: $N' + 3O = NO_3'$, $N\cdot + 4H = NH_4'$, $Mn' + 4O = MnO_4'$, $H' + O = OH'$, $Hg^{2\cdot} + Hg = Hg_2'$, etc.

En la tabla I se encuentran también los llamados *potenciales de recarga*, es decir, los potenciales correspondientes al fenómeno en virtud del cual un ion ya cargado se transforma en otro de distinta carga, tal como $Cu\cdot \rightarrow Cu^{2\cdot} + \mathfrak{F}$.

Es evidente que los tres potenciales del cobre, así como los que corresponden a grados de oxidación de cualquier otro elemento, guardan entre sí una relación sencilla (regla de Luther), pues según el primer principio de la Termodinámica el valor del trabajo en el paso directo de Cu a $Cu^{2\cdot}$ es el mismo que si se pasa primero de Cu a $Cu\cdot$ y luego de $Cu\cdot$ a $Cu^{2\cdot}$; en efecto, según las cifras de la tabla tendremos:

$$\begin{array}{l} Cu \rightarrow Cu^{2\cdot} + 0,34 \mathfrak{F} \cdot 2 \\ Cu \rightarrow Cu\cdot + 0,52 \mathfrak{F} \\ Cu\cdot \rightarrow Cu^{2\cdot} + 0,18 \mathfrak{F} \end{array} \quad \begin{array}{l} 2 \mathfrak{F} \cdot 0,34 = 0,52 \mathfrak{F} + 0,18 \mathfrak{F} \\ 0,68 \cdot \mathfrak{F} = 0,70 \mathfrak{F} \text{ (1)}. \end{array}$$

Si designamos por n , m y h los tres grados de oxidación en el orden de menor a mayor, por nm , nh y mh los potenciales debidos a las «recargas», y por a y b los números de cargas \mathfrak{F} correspondientes a

(1) La diferencia entre 0,68 y 0,70 es debida, en parte, a errores de medición y, en parte, a la supresión de cifras decimales.

$n \rightarrow m$ y $m \rightarrow h$ respectivamente (es decir, las cuantivalencias de recarga), tendremos, según el primer principio de la Termodinámica:

$$anm + bmh = (a + b)nh.$$

He aquí algunos ejemplos:

$a = 1, b = 1$	Dif.	$a = 1, b = 2$	Dif.
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + 0,52$	0,18	$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ - 0,33$	1,05
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 0,34$	0,16	$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^{3+} + 0,72$	0,52
$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 0,18$		$\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{3+} + 1,24$	
$a = 2, b = 1$	Dif.	$a = 2, b = 2$	Dif.
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} - 0,43$	0,39	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} - 0,12$	0,92
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} - 0,04$	0,79	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 0,8$	1,00
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 0,75$		$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 1,8$	

Como se ve, nh está siempre comprendido entre nm y mh , y las diferencias están en la relación de 1 a 1 y de 2 a 1.

En el caso de admisión de una segunda carga, lo mismo que cuando el átomo al recibir la primera se transforma en ion, tiene lugar al mismo tiempo un segundo fenómeno, bien sea por reducción de otro cuerpo en el mismo líquido, o verificándose otra reacción mediante el paso de la electricidad a otra disolución. Ejemplo del primer caso es:

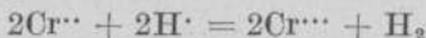


o, en forma iónica:



es decir, que el ion oro es reducido por el ferro-ion, y éste, a su vez, se oxida transformándose en ferri-ion.

Otro ejemplo es:

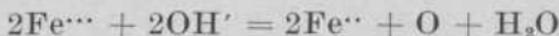


o sea, que la sal de cromo en disolución ácida se transforma en sal crómica, con desprendimiento de hidró-

geno; la primera es oxidada y el ion-H· reducido. Igual tendencia tienen todas las sales de óxido (sales al mínimo), pero no siempre hay desprendimiento de gas, pues el potencial no es suficiente para que la concentración del hidrógeno en el líquido alcance el valor que corresponde a la presión atmosférica. Sabido es que una lámina de platino sumergida en una disolución ácida adquiere el mismo potencial de reducción que si estuviese introducida en un líquido en que el hidrógeno estuviese disuelto, pero este potencial no es tan grande como si el hidrógeno estuviese en el líquido a la presión de una atmósfera. La experiencia demuestra esta propiedad del platino de cargarse de hidrógeno en un medio reductor.

Si se coloca una lámina de platino de modo que una de sus caras esté en contacto con la disolución de una sal ferrosa, y la otra cara con un líquido indiferente, en el cual hay sumergida otra lámina de platino, se observa entre ambas láminas una fuerza electromotriz que aumenta hasta llegar a un valor fijo, tanto mayor cuanto más enérgico es el reductor en contacto con la primera lámina de platino; parece ser que este medio da lugar a que el Pt se cargue de hidrógeno, que poco a poco se difunde a la otra cara de la lámina.

Los oxidantes producen fenómenos análogos; así, en la reacción



los iones OH' son oxidados por la sal férrica para transformarse en oxígeno atómico. Todos los fenómenos de esta índole dan lugar, mediante un oxidante suficientemente enérgico, a desprendimiento de oxígeno; así, las sales cobálticas en disolución acuosa se reducen espontáneamente a cobaltosas con desprendimiento de oxígeno. Las fuerzas impulsoras de estos fenómenos dependen, evidentemente, de la concentración de los iones y de los cuerpos que intervienen en

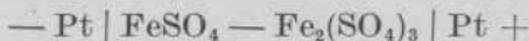
la reacción, y se adaptan a la fórmula de Nernst, como veremos más adelante.

Todos estos fenómenos se verifican hasta llegar a un cierto equilibrio.

La formación del agua : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, es una reacción incompleta, como todas las de esta especie ; en el agua existen, pues, siempre oxígeno e hidrógeno en forma atómica o molecular en la cantidad que permite la constante

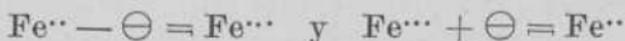
$$K_1 = [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

K_1 es muy pequeña y conserva siempre el mismo valor ; si disolvemos en el agua uno de los dos gases, disminuye la concentración del otro, y lo mismo sucede si se introduce en una disolución una lámina de platino : los dos gases se distribuyen entre el agua y el platino, de acuerdo con la ley de Henry, según sus concentraciones en el agua. En una disolución con un exceso de O_2 el platino adquirirá un potencial de oxígeno, y en una saturada de H_2 un potencial de hidrógeno. Las concentraciones $[\text{H}_2]$ y $[\text{O}_2]$ están entre sí en una relación invariable, determinada por la constante K_1 , de modo que a un mayor valor de la concentración del oxígeno, corresponde uno, proporcionalmente menor de la del hidrógeno, lo mismo en la disolución que en el platino ; por consiguiente, podemos considerar a ambos electrodos como electrodos de hidrógeno con cargas distintas. Si disponemos en forma de elemento galvánico un electrodo de platino en un medio reductor, frente a otro del mismo metal en un medio oxidante, como por ejemplo



aparece una fuerza electromotriz del mismo modo que entre dos electrodos con distinta carga de hidrógeno.

A la derecha, la lámina de platino cargada de oxígeno facilita la entrada de electrones al polo positivo, que toman al ion Fe^{\dots} una carga positiva, transformándolo en $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ y el exceso de iones SO_4^{\cdot} formados se trasladan como portadores de electrones hacia la izquierda; mientras tanto, en el polo negativo, el número correspondiente de iones $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ toma cada uno un electrón, y los electrones sobrantes, por medio del alambre exterior pasan de nuevo al polo positivo; en el polo negativo se han formado iones Fe^{\dots} y la falta resultante de iones SO_4^{\cdot} es compensada por los que van llegando de la derecha. En resumen, a la izquierda se forman ferri a expensas de los ferro-iones y a la derecha ferro a costa de los ferri-iones, hasta que las concentraciones son iguales en ambos lados. Ocurre ahora preguntarse si las cargas gaseosas de los electrodos son, en realidad, absolutamente indispensables, es decir, si serían posibles las reacciones sin la presencia de dichos gases, con lo cual los fenómenos electródicos se simplificarían, reduciéndose a:



Si se pudiesen trasladar en un momento dado iones SO_4^{\cdot} de derecha a izquierda sin consumo de energía, se seguiría como consecuencia la alteración del equilibrio en el mismo instante a ambos lados, por el simple traslado de electrones; ahora, bien, cualquier metal, sumergido en la disolución o puesto en libertad por la reacción, puede servir como portador de electrones, cuando hay suficiente número de iones SO_4^{\cdot} disponibles, como por ejemplo, en la reducción de la plata.



Las dos sales de Fe se valen de la plata para llegar al mutuo equilibrio.

Más fácil aún es la recarga cuando se encuentra disponible el metal de los iones a recargar; así, si se introduce una lámina de cobre en la disolución de una sal de este metal, CuCl_2 , por ejemplo, tiene lugar la reacción: $\text{Cu}^{++} + \text{Cu} = 2\text{Cu}^+$, hasta llegar a un cierto equilibrio; el cobre, en contacto con los iones cúpricos de doble carga, se oxida formando iones cuprosos.

En estado de equilibrio son iguales los potenciales de $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$ y $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$; si la concentración de ambos iones es la normal, sus potenciales respectivos, según la tabla I de la página 95, son $+0,34$ y $+0,52$, y si las concentraciones de equilibrio son c^+ y c_0^{++} , en este estado se tendrá:

$$0,34 - 0,029 \log c_0^{++} = 0,52 - 0,058 \log c^+$$

$$0,029 \log \frac{c_0^{++}}{c^+} = 0,18$$

$$\frac{c_0^{++}}{c^+} = \frac{1,6 \cdot 10^{-6}}{1}$$

es decir, que se llega al equilibrio cuando siendo 1 la concentración del cupro-ion, la del cupri-ion es $0,6 \cdot 10^{-6}$.

Además de los que figuran en la tabla I (pág. 164), existen un sinnúmero de estos fenómenos de recarga, por ejemplo:



es decir, la oxidación del ferrocian-ion para formar el ferric-ion, etc.

A todos los fenómenos de esta clase son aplicables la fórmula de energía de van't Hoff y la de Nernst (pág. 72); así, en la reducción del cupri-ion tenemos:

$$A = \frac{RT}{2} \cdot 1K + \frac{RT}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]^2}; \quad E = \varepsilon_h + 0,029 \log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$

La fórmula se aplica lo mismo cuando se hace uso de electrodos de hidrógeno que cuando se emplea la fórmula $\text{Cu}^{++} + \ominus = \text{Cu}^+$. Si las concentraciones son

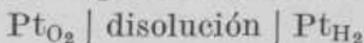
tales que la cantidad afectada de log. es igual a la unidad, resulta:

$$E = 0,029 \log K = 0,18 \text{ voltios.}$$

Es evidente que en las tablas I y II (pág. 95) se pueden ordenar los potenciales de reducción u oxidación, de tal modo que cada uno sea de reducción con respecto al que le sigue y de oxidación con respecto al que le precede.

Electrodos de gas. En el tomo I, pág. 135, establecimos una fórmula sobre la relación entre el potencial de los electrodos gaseosos y la presión, y no agregaremos nada más a lo que allí se dijo; lo mismo ocurre con el *potencial de las aleaciones*; merece, sin embargo, especial mención el

Electrodo de oxígeno. Como dijimos en la página 103, un electrodo de platino o de iridio, introducido en un medio oxidante adquiere un potencial de oxígeno. Un líquido que tenga en disolución oxígeno es un medio de oxidación, si bien de acción lenta, y si en él introducimos una lámina de platino, ésta adquirirá el potencial correspondiente, del mismo modo que el electrodo de platino sumergido en disolución saturada de H_2 o de Cl_2 adquiere el potencial de estos elementos. Si se disponen dos electrodos, uno de O_2 y otro de H_2 , de modo que formen el elemento oxhídrico



la fuerza electromotriz se eleva rápidamente a 1,08 voltios, llegando al cabo de bastante tiempo a 1,14 para descender a 1,08 cuando cesa la aportación de oxígeno; la energía libre de la reacción $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ determinada por métodos químicos es 1,24 voltios, y la causa de que sea menor la que se obtiene con el elemento en cuestión es que el potencial de oxígeno del electrodo es menor, porque éste no obra a la presión atmosférica. Si se determina la tensión de descomposición del

agua anotando al mismo tiempo la intensidad de la corriente a medida que aumenta la tensión electro-lítica, se observa una inestabilidad de la curva debida a un desprendimiento apreciable de oxígeno, a una tensión, que al principio es de 1,5 voltios. Una serie de experiencias cuya descripción nos llevaría demasiado lejos, parece demostrar que el desprendimiento electrolítico de oxígeno da lugar a la formación de un peróxido de platino PtO_3 cuyo potencial es de alrededor de 1,5 voltios, y que el potencial 1,08 corresponde a otro óxido PtO_x , en que $x < 3$.

Así, pues, mientras que el hidrógeno se disuelve en el platino, comunicándole probablemente el verdadero potencial de hidrógeno ⁽¹⁾, seguramente no sucede lo mismo en el electrodo de PtO_x en que no se trata de una simple disolución de O_2 en el Pt, sino de una verdadera combinación, cuyo potencial es menor que 1,24.

Para el cálculo del potencial de formación del agua, utilizamos las cifras de la tabla de Nernst ⁽²⁾, según la cual, de un mol de H_2O a la temperatura y presión ordinaria, se descompone $0,48 \cdot 10^{-27}$ de mol. Puesto que de 2 mols de H_2O se originan también 2 mols de H_2 , la presión del hidrógeno será $0,48 \cdot 10^{-27}$ y la del O_2 la mitad; la constante de equilibrio de la reacción $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, es:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{1}{(0,48 \cdot 10^{-27})^2 (0,24 \cdot 10^{-27})} = 18,08 \cdot 10^{81}$$

⁽¹⁾ Esto tampoco es del todo seguro, pues la formación de hidruro de platino podría también producir una disminución del potencial de hidrógeno.

⁽²⁾ He aquí algunas cifras de esta tabla:

$T = 290$	descomposición:	$0,48 \cdot 10^{-27}$	por moles
$T = 700$	»	$7,6 \cdot 10^{-11}$	» »
$T = 1300$	»	$0,27 \cdot 10^{-4}$	» »
$T = 1500$	»	$2,0 \cdot 10^{-4}$	» »

El valor de esta constante es aplicable también al vapor de agua a 17° ($T = 290$), cuya presión es 0,019 atmósferas, y si llamamos x al grado de disociación (fracción de mol disociada, por mol de H_2O), la presión del hidrógeno será $0,019 x$ y la del oxígeno la mitad, o sea $0,0095 x$. Tendremos, pues :

$$18,08 \cdot 10^{81} = \frac{0,019^2}{0,019^2 x^2 \cdot 0,0095 x} = \frac{1}{0,0095 x^3}$$

$$x^3 = 5,822 \cdot 10^{-81} \quad \text{y} \quad x = 1,80 \cdot 10^{-27}$$

Si aceleramos la combinación del hidrógeno y el oxígeno por medio de un catalizador, estando ambos gases a la presión atmosférica, de modo que se obtenga vapor de agua a 100° , también a la presión de 1 atm., al combinarse los dos gases hasta llegar al equilibrio de la reacción, la presión del hidrógeno descende a $1,80 \cdot 10^{-27}$ y la del oxígeno a $0,9 \cdot 10^{-27}$ (teniendo en cuenta que K varía muy poco entre 17° y 100°). Si efectuamos la misma experiencia a 17° , en que la presión del vapor de agua es 0,019, las presiones serán $0,0342 \cdot 10^{-27}$ para el hidrógeno y $0,0171 \cdot 10^{-27}$ para el oxígeno ; la energía libre será :

para 2 moles de H_2

para 1 mol de O_2

$$A_H = 2RT \ln \frac{10^{27}}{0,0342}$$

$$A_O = RT \ln \frac{10^{27}}{0,0171}$$

Para expresarla en medidas eléctricas y tomando logaritmos vulgares, hagamos $T = 290$ y, teniendo en cuenta que por la obtención de 2 mols de H_2 lo mismo que por la de 1 mol de O_2 se ponen en movimiento $4 \cdot 96\,500$ culombios, obtendremos los potenciales individuales :

$$E_H = \frac{0,0577}{2} \cdot \log 29,24 \cdot 10^{27} \quad E_O = \frac{0,0577}{4} \log 58,48 \cdot 10^{27}$$

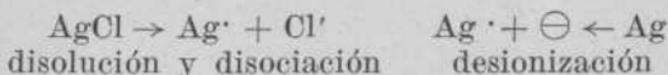
por consiguiente, la fuerza electromotriz del elemento



será: $E = E_H + E_O = 1,236$.

Este es el verdadero valor de la tensión de descomposición del agua, o sea el factor de intensidad de la energía de la combinación oxhídrica a 17° . Experimentalmente se obtiene un valor muy próximo al anterior; así, formando el electrodo de O_2 por la acción anódica de una corriente continua, y usándolo simultáneamente con corriente alterna, se halla para la tensión de descomposición un valor de 1,24 a 1,26. A temperaturas superiores a 300° se emplea como electrolito vidrio reblandecido por el calor; así se encontró 1,152 voltios para 575° , valor muy próximo al que se obtiene a esa temperatura por el cálculo anterior; este valor es, como exige la teoría, independiente de la naturaleza del metal del electrodo.

Electrodos de segunda clase. Si se introduce un metal en la disolución de una sal cuyo anión forme con aquél una sal difícilmente soluble, por ejemplo Ag en una disolución de KCl, la acción de los electrones da lugar a la formación de la sal poco soluble. Si cubrimos, de antemano, el electrodo de Ag con AgCl humedecido con disolución de KCl, según sea el sentido de la corriente se formará AgCl o se descompondrá en Ag y Cl'; tenemos, pues, las dos reacciones parciales:



y en conjunto: $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}'$
reducción

El electrodo $\text{Ag} | \text{AgCl} + \text{KCl}$ puede ser considerado desde dos puntos de vista distintos; en primer lugar,

es un electrodo metálico cuyo potencial depende de la concentración de los iones Ag^+ :

$$E = 0,80 + 0,058 \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

Ahora bien, entre $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ existe la relación del producto de solubilidad, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,37 \cdot 10^{-10}$; por consiguiente:

$$\varepsilon = 0,80 + 0,058 \cdot \log \frac{1,37 \cdot 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

o bien:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 0,80 + 0,058 \cdot \log 1,37 \cdot 10^{-10} - 0,058 \cdot \log [\text{Cl}^-] \\ \varepsilon &= 0,22 - 0,058 \cdot \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

y en esto consiste el segundo punto de vista, es decir, que el electrodo en cuestión es reversible con respecto al ion cloro; es, pues, un electrodo de cloro cuyo potencial electrolítico es 0,22 y no 1,36, que es el que corresponde a un electrodo de platino envuelto en gas cloro. En el electrodo que consideramos, el cloro ha perdido parte de su acción oxidante por su unión a la plata, pero conserva la tendencia a transformarse en ion cloro por la admisión de un electrón; la pérdida de fuerza oxidante es $1,36 - 0,22 = 1,14$ que corresponde a $110\,000$ julios = $26\,400$ cal., que representa la energía libre de la formación de AgCl partiendo de Ag y Cl . El calor de formación es $2\,900$ cal.

En la siguiente tabla III figuran los potenciales disminuídos por la unión de aniones a metales; los valores de ε_h se refieren a disoluciones normales con respecto al anión considerado.

La ecuación



puede escribirse también:



Esta última manera de escribir la reacción, que pone de manifiesto al agente reductor, nos permitiría incluir estos

potenciales en la serie formada por la tabla I, y formar así una serie ordenada de potenciales de reducción; así, la acción reductora de un electrodo de talio envuelto en TlBr y humedecido en una disolución normal de Br' , está comprendida entre las correspondientes al Zn y al Cr (véase tabla I, pág. 95).

TABLA III

Esquema: $\text{M} + \text{X}' \rightarrow \text{MX} + \mathfrak{F} \cdot \varepsilon_{\text{h}}$
 Metal + Anión = sal metálica sólida + Energía

	X = Cl'	Br'	I'	$\frac{1}{2} \text{SO}_4'$
Tl	-0,55	-0,65		
Cu	+0,13	+0,05	-0,17	
Ag	+0,22	+0,08	-0,14	+0,65
$\frac{1}{2} \text{Hg}$	+0,275	+0,15	-0,03	+0,62
$\frac{1}{2} \text{Pb}$	-0,26	-0,27	-0,31	

TABLA IV

$\text{H}_2 + 2\text{OH}' = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,82$
$\text{Cu} + 2\text{OH}' = \text{Cu}(\text{OH})_2$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,21$
$\text{Pb} + 2\text{OH}' = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,56$
$\text{Pb} + 4\text{OH}' = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 4 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,16$
$\text{PbO} + 2\text{OH}' = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = +0,24$
$2\text{Cu} + 2\text{OH}' = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,35$
$\text{Hg} + 2\text{OH}' = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = +0,11$
$2\text{Ag} + 2\text{OH}' = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = +0,35$
$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}' = \text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = +0,58$
$4\text{OH}' = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 4 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = +0,41$
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}' = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,1$
$2\text{Tl}' + 6\text{OH}' = \text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 4 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = +0,05$
$\text{SH}' + \text{OH}' = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,52$
$\text{Pb} + \text{SH}' + \text{OH}' = \text{PbS} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,56$
$2\text{Ag} + \text{SH}' + \text{OH}' = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,67$
$\text{Hg} + \text{SH}' + \text{OH}' = \text{HgS} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,77$
$\text{Cu} + \text{SH}' + \text{OH}' = \text{CuS} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 $\mathfrak{F} \varepsilon_{\text{h}} = -0,89$

Estos electrodos de segunda clase son preferidos en muchos casos, por su constancia, para mediciones

de potencial, pero su preparación es bastante difícil si se han de establecer con una concentración iónica normal, porque ésta no se puede comprobar con seguridad; para obviar este inconveniente se toman disoluciones en las cuales la sal tenga una concentración fija (llamada concentración para «electrodos normales») con la cual se ha determinado empíricamente la fuerza electromotriz.

TABLA III A

Hg Hg ₂ Cl ₂ + $\frac{1}{1}$ KCl	0,285 voltios
Hg Hg ₂ Cl ₂ + $\frac{1}{10}$ KCl	0,337 »
Hg Hg ₂ SO ₄ + $\frac{2}{1}$ H ₂ SO ₄	0,676 »
Hg Hg ₂ SO ₄ + $\frac{1}{1}$ H ₂ SO ₄	0,685 »
Hg Hg ₂ SO ₄ + $\frac{1}{10}$ H ₂ SO ₄	0,687 »
Ag AgCl + $\frac{1}{1}$ KCl	0,236 + 0,0002 (t-18) voltios.

Los dos primeros electrodos tienen la ventaja de que varían poco con la temperatura; en el de Hg₂SO₄ no ejerce influencia apreciable un pequeño defecto de concentración del H₂SO₄, pero si esta concentración es mayor, los iones HSO₄' predominan, en vez de los SO₄" que son los que determinan el potencial.

Los potenciales que figuran en la tabla IV pueden compararse al del electrodo de cloro de segunda clase; así, $\text{Cu} + 2\text{OH}' = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ es un fenómeno de oxidación que priva a los iones OH' de su carga negativa; por tanto, Cu + 2OH' obra como reductor. A la reacción anterior se agrega esta otra: $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$, cuya energía libre (-0,35 voltios) coopera al efecto de la primera. Del mismo modo que en el electrodo de cloro, podemos considerar al Cu envuelto en CuO como un electrodo de oxígeno, en el cual el potencial de este gas se halla debilitado por su unión con el Cu. Este potencial depende de la concentración de los iones O" y, por consiguiente, de la de los OH', siendo, por lo tanto, el electrodo Cu | CuO + OH' reversible con respecto a OH'; la

relación que existe entre O'' y OH' se establece por medio de las constantes de disociación :

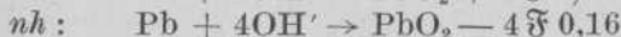
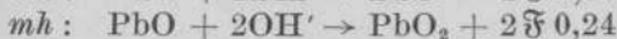
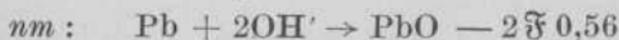
$$k_1 = \frac{[H_2O]}{[H\cdot]^2 \cdot [O'']} \text{ y } k_2 = \frac{[H_2O]}{[H\cdot] \cdot [OH']}$$

y resulta ser
$$K = \frac{[OH']^2}{[O']}$$

En la serie de estos electrodos se puede también intercalar el electrodo de hidrógeno en agua (véase página 124).

El paso de un grado de oxidación a otro, ofrece analogía con lo que precede y es comparable a los potenciales de recarga; así, el PbO_2 es también un electrodo de oxígeno en que el segundo átomo de O no está tan sólidamente unido al plomo como el primero en el PbO , por lo cual el PbO_2 posee mayor potencial de oxidación que el PbO . A este caso podemos aplicar la regla de la página 100, expresada por la

fórmula $nh - nm = \frac{b}{a} (mh - nh)$ (1), siendo



Por la misma razón, el potencial de la reacción $2Ag + 4OH' \rightarrow Ag_2O_2$ será la media aritmética entre 0,58 y 0,35, o sea, 0,46.

En la tabla IV figuran también las reacciones de los sulfuros que por adición de agua y electrones producen simultáneamente iones OH' y SH' , o que, por

(1) La fórmula de la página 101 es: $anm + bnh = (a + b) \cdot nh$, de donde resulta :

$$\begin{aligned} anm + bnh &= anh + bnh \\ b(mh - nh) &= a(nh - nm) \\ \frac{b}{a}(mh - nh) &= nh - nm \end{aligned}$$

(N. del T.)

el contrario, de la unión de estos dos iones con un metal y cesión de electrones resulta el sulfuro correspondiente. Para el cálculo de la relación entre el potencial y la concentración, hay que tener en cuenta los tres equilibrios de disociación :



Si se trata electrolíticamente el plomo por una disolución de sulfhidrato (KHS por ejemplo), primero pasan iones $\text{Pb}^{..}$ a la disolución, y tan pronto se sobrepase el producto de solubilidad del PbS , se precipitarán en esta forma (PbS).

La enumeración de los potenciales que preceden no constituye el límite de nuestros conocimientos en estas cuestiones; claro está que el fin que nos proponemos es comparar los potenciales de todas las reacciones posibles. Suponiendo conocidas las concentraciones de los iones pueden calcularse por adición los potenciales de gran número de ellas; con el fin de no extendernos demasiado, sólo expondremos algunos ejemplos, limitándonos a la discusión de algunos casos que ofrezcan especial interés.

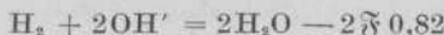
Desde el punto de vista industrial, la más importante y usual es la electrolisis de las disoluciones de cloruros alcalinos, en que, según las condiciones experimentales, se obtienen diferentes productos anódicos; así, de la disolución de NaCl , según los casos, se obtiene en el ánodo un desprendimiento de cloro, según la reacción $2\text{Cl}' \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{F}$, o bien se forma hipoclorito $\text{Cl}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClOH} + \text{H} \cdot + 2\text{F}$ o en disolución alcalina por una reacción algo diferente: $\text{Cl}' + 2\text{OH}' \rightarrow \text{ClO}' + \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}$. La acción electromotriz de un electrodo de cloro, si al mismo tiempo puede producirse una reducción en el otro, da lugar a la reacción: $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ClOH} + 2\text{H} \cdot + 2\text{F}$, o en disolución alcalina: $\text{Cl}_2 + 4\text{OH}' \rightarrow 2\text{ClO}' + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}$, es decir, que en ambos casos se forma hipoclorito. Si se somete de nuevo a la electrolisis la disolución de hipoclorito, se forma clorato, según la reacción: $\text{ClOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}'_3 + 5\text{H} \cdot + 4\text{F}$, o en disolución alcalina, que contiene ClO' como anión: $\text{ClO}' + 4\text{OH}' \rightarrow \text{ClO}'_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{F}$. El clorato se puede producir también directamente por la acción electromotriz

del Cl_2 , así como por la acción de la corriente sobre disoluciones de NaCl exentas de iones ClO' , por la acción directa de los iones Cl' , etc. Finalmente puede llegarse por la electrolisis a la obtención del perclorato KClO_4 . Si se quiere conocer a fondo la electrolisis industrial de los cloruros alcalinos, es preciso determinar los potenciales de todos estos fenómenos, así como la relación que existe entre la temperatura, la naturaleza y concentración de los iones existentes en la disolución, y la concentración de los iones H' y OH' (es decir, la alcalinidad). En la siguiente tabla se expone este cálculo, bajo el supuesto de que la concentración de los iones es normal y que los gases están a la presión atmosférica.

X representa a cualquiera de los tres halógenos, Cl, Br e I, cuyos potenciales son conocidos (véase tabla II, página 95); tendremos:

Reacciones:	Potenciales		
	Cl _{gas}	Br _{líq.}	Isól.
a) $2\text{X}' \rightarrow \text{X}_2 + 2\text{F}$	1,36	1,08	0,54
b) $\text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{XOH} + 2\text{H}' + 2\text{F}$	1,64	1,61	1,46
c) $\text{X}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{XO}'_3 + 12\text{H}' + 10\text{F}$	1,46	1,49	1,19
De la adición de a) y b) resulta:			
$2\text{Cl}' + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{ClOH} + 2\text{H}' + 2\text{F}$	1,36	2,08	1,64
$2\text{Cl}' + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ClOH} + 2\text{H}' + 4\text{F}$	1,50 ⁽¹⁾		
d) $\text{X}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XOH} + \text{H}' + 2\text{F}$	1,50	1,35	1,00
efectuando la suma a + c y dividiendo por 2:			
e) $\text{X}' + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XO}'_3 + 6\text{H}' + 6\text{F}$	1,44	1,42	1,08
de la sustracción c - b, y dividiendo después por 2:			
f) $\text{XOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XO}'_3 + 5\text{H}' + 4\text{F}$	1,42	1,46	1,12

El potencial de un electrodo de hidrógeno en una disolución normal, según la tabla IV, es:

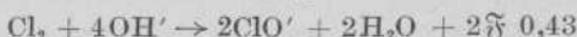


(1) Tomando la media aritmética 1,50 entre 1,50 y 1,64, después de suprimir Cl_2 en los dos miembros de la igualdad anterior.

en que $2H'$ se ha sustituido por H_2 , porque el potencial de este último con respecto a una disolución normal de H' es nulo; sumando ésta con $c)$ resulta:

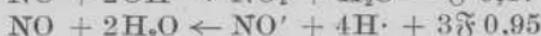
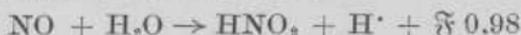
	Cl	Br	I
$g) X_2 + 12OH' \rightarrow 2XO'_3 + 6H_2O + 10\mathfrak{F}$	0,48	0,51	0,21
y sumando ésta con la $a)$:			
$h) X' + 6OH' \rightarrow XO'_3 + 3H_2O + 6\mathfrak{F}$	0,62	0,60	0,26

Por último, es conocido el potencial de:

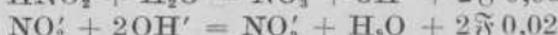
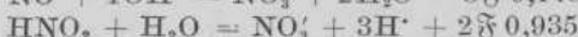
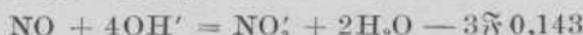


y por medio de éste y de los anteriores se pueden deducir otros.

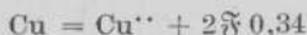
Otro ejemplo lo constituyen los potenciales del óxido nítrico, de los cuales se conocen:



Partiendo de la energía de disociación del agua $0,82 \mathfrak{F}$ se han calculado los siguientes:



He aquí otro ejemplo:



de donde resulta:

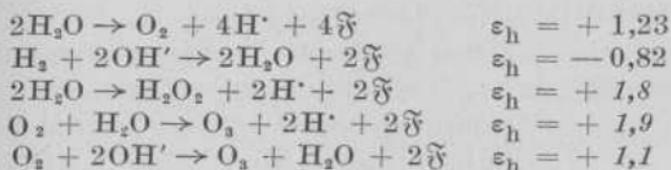


y del mismo modo:

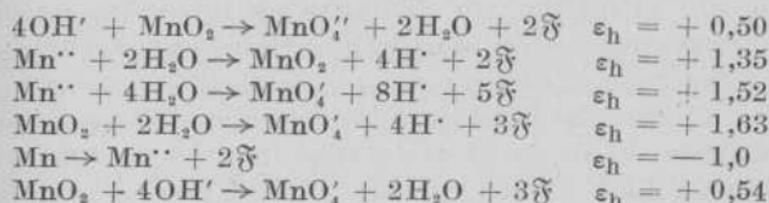


En el capítulo siguiente, y a propósito de los acumuladores, se encontrarán los potenciales de algunas combinaciones de plomo y níquel.

Ofrecen interés industrial los potenciales de la electrolisis del agua :



En la industria del manganeso son interesantes los siguientes :



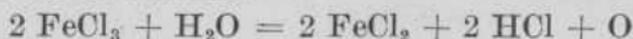
Oxidaciones y reducciones

Las combinaciones de los elementos de valencia variable (por no decir todas las combinaciones) pueden considerarse, según las circunstancias, como oxidantes o como reductoras. Son $\left\{ \begin{array}{l} \text{oxidantes} \\ \text{reductores} \end{array} \right.$ los cuerpos que pueden dar lugar a la formación de un $\left\{ \begin{array}{l} \text{anión} \\ \text{catión} \end{array} \right.$; siendo necesaria para que estos fenómenos se verifiquen, la existencia de un « objeto », es decir, la presencia de otro cuerpo $\left\{ \begin{array}{l} \text{reducible} \\ \text{oxidable} \end{array} \right.$. La oxidación y la reducción son entre sí como la acción y la reacción, o como los signos más y menos, pero no se puede establecer entre ambas acciones una separación o punto cero, si bien se ha tomado como tal la energía reductora del hidrógeno. La energía de una reacción entre dos cuerpos se obtiene sumando la energía de reducción del uno

con la energía de oxidación del otro, o, lo que es lo mismo, hallando la diferencia entre las energías de oxidación (o de reducción) de ambos.

En las disoluciones acuosas el «objeto» disponible es siempre el agua; su hidrógeno se reduce con relativa facilidad, desprendiéndose en forma gaseosa, como sucede en la siguiente reacción: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$. Más difícil es una oxidación para obtener oxígeno gaseoso, porque el oxígeno constituye, por sí mismo, un oxidante enérgico que necesita para su separación otro oxidante más enérgico, como el flúor.

La energía libre de un fenómeno de oxidación depende (como la de toda reacción) de la concentración de los cuerpos que en él intervienen, y por lo tanto, depende también de la concentración del oxígeno. Cuanto mayor sea la riqueza en oxígeno de una disolución, menor será la energía, de suerte que por la presión se puede disminuir la oxidación capaz de desprender O_2 del agua; de aquí se deduce que cuando un oxidante obra sobre el agua se formará oxígeno libre hasta que su concentración equilibre a la energía de oxidación del oxidante, pero la mayor parte de las veces, la concentración del oxígeno en la disolución no es suficiente para que éste aparezca en forma gaseosa. En el agua existen siempre oxígeno e hidrógeno libres, y en proporción tal (véase pág. 107) que se verifique: $[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = 5,5 \cdot 10^{-80}$. Si, por ejemplo, de la oxidación:



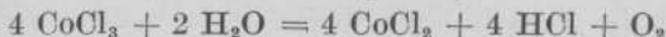
resulta oxígeno libre, desaparecerá al mismo tiempo la cantidad correspondiente de hidrógeno, es decir, que las fórmulas



y



son cuantitativamente idénticas. En una oxidación suficientemente enérgica puede ocurrir la sobresaturación de oxígeno, y que éste se desprenda en forma gaseosa. Tal sucede en la siguiente:



La acción de un reductor puede expresarse análogamente por dos fórmulas:



En este caso se produce hidrógeno y se consume oxígeno. Los cambios que así experimenta la disolución se transmiten a un electrodo de platino que en ella esté sumergido, de tal modo que el exceso de $\left\{ \begin{array}{l} \text{oxígeno} \\ \text{hidrógeno} \end{array} \right.$ produzca en él un aumento de potencial $\left\{ \begin{array}{l} \text{positivo} \\ \text{negativo} \end{array} \right.$, como sucede en el agua. Que las dos últimas reacciones son equivalentes, se deduce de las fórmulas de equilibrio:



en que por medio de $[\text{H}^{\cdot}] \cdot [\text{OH}'] = \text{constante}$ y $[\text{O}] \cdot [\text{H}]^2 = \text{const.}$ se pasa de la una a la otra. Este equilibrio se verifica inmediatamente en la disolución, lo que indica que los dos fenómenos $\text{H} \rightarrow \text{H}^{\cdot}$ y $\text{Co}^{\cdot\cdot} \rightarrow \text{Co}^{\cdot\cdot\cdot}$ tienen el mismo potencial, que para el primero es (véase tomo I, pág. 135):

$$\varepsilon = RT \ln \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^{\cdot}]}$$

y sustituyendo $[\text{H}]$ por su valor $\frac{k[\text{Co}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{H}^{\cdot}]}{[\text{Co}^{\cdot\cdot\cdot}]}$ deducido de las anteriores fórmulas:

$$(34) \quad \varepsilon = - RT \ln \frac{[\text{Co}^{\cdot\cdot}]}{[\text{Co}^{\cdot\cdot\cdot}]} k = RT \ln \frac{[\text{Co}^{\cdot\cdot\cdot}]}{[\text{Co}^{\cdot\cdot}]} \cdot \frac{1}{k}$$

La primera igualdad se usa cuando la disolución cobaltoso-cobáltica es considerada como un reductor, y la segunda cuando obra como oxidante. El potencial depende únicamente de la concentración de ambos iones, y es independiente de los ácidos y bases que pudieran hallarse presentes (es decir, es independiente de las concentraciones de H^+ y OH^-).

Es distinto el caso en que el fenómeno no consiste únicamente en la «recarga» de un ion, sino que este ion produce al mismo tiempo otros elementos, cuyos iones pasan a la disolución, como sucede, por ejemplo, en una oxidación en que los iones MnO_4^- pasan a iones Mn^{2+} .

En las dos últimas reacciones se puede admitir que los iones Co^{2+} (como sucede a los iones Zn^{2+}) tienen tendencia a separarse en un electrodo, y que el Co metálico así formado tiende al mismo tiempo a pasar a la disolución en forma de iones Co^{3+} , o, lo que es equivalente, que los iones Co^{2+} soportan una presión, comparable a la tensión de disolución, y que por causa de esta presión tienden a ceder un electrón. Pero para que esto ocurra es necesaria la presencia de otro cuerpo susceptible de admitir aquel electrón (es decir, capaz de reducirse); la fórmula del fenómeno se reduce a:

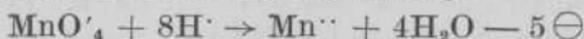


Puede ocurrir que el fenómeno afecte sólo al manganeso, o que se verifique alguna de las reacciones expuestas en la página 117; ello dependerá de la naturaleza de la disolución, del objeto de la oxidación y de las concentraciones. Pero como un estudio detallado nos llevaría demasiado lejos y sería más propio de una especialización, consideraremos el caso en que el mismo manganeso sea el «objeto» de la oxidación

formándose MnO_2 a expensas de los 4 átomos de oxígeno liberados :



o que los iones H obren sobre el MnO'_4 :



de donde se deduce la fórmula del potencial :

$$(35) \quad \epsilon = \frac{RT}{5} \ln \frac{[\text{MnO}'_4] [\text{H}\cdot]^8}{[\text{Mn}\cdot\cdot]} k,$$

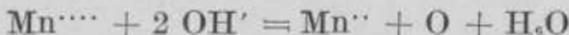
en que figura el hidrógeno con su octava potencia. Recordemos que todas estas fórmulas pueden descomponerse en dos sumandos, siendo uno de ellos

$\frac{RT}{n} \ln k$, en que k es la constante de equilibrio ;

cuando se pasa expresarlas en unidades eléctricas, los potenciales electrolíticos del fenómeno corresponden a la concentración 1 de los cuerpos que intervienen, y así han sido determinadas las cifras de las tablas.

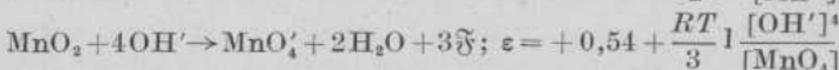
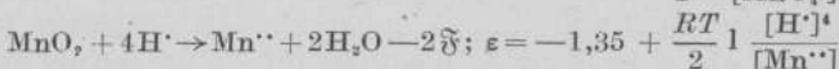
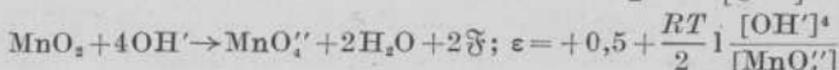
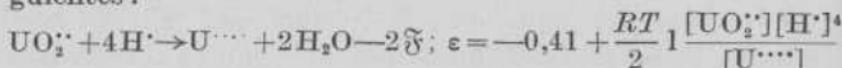
En la penúltima igualdad se forma MnO_2 ; teniendo en cuenta lo que dijimos en el tomo I, pág. 137 sobre el potencial de las combinaciones, y según la naturaleza de la reacción, podemos considerar al potencial de aquel óxido como un potencial de reducción del manganeso, debilitado por acoplamiento de oxígeno, o como un potencial de oxígeno debilitado por su unión con el manganeso. Existe una serie de óxidos y especialmente de peróxidos, conductores de la corriente, que pueden ser empleados como electrodos y que se conducen exactamente como los metales; ejemplo de ello es el electrodo de PbO_2 en el acumulador de plomo o el óxido níquelico en el acumulador de Edison. Se han hecho muchas hipótesis sobre los fenómenos de oxidación que tienen lugar en el electrodo de PbO_2 y la fuerza electromotriz resultante, aplicando al efecto distintas fórmulas de reacción, pero estas

suposiciones no han sido en realidad demostradas; se ha comprobado, sin embargo, que cualquiera que sea la fórmula de reacción que se elija, se llega a la misma fórmula del potencial. Volviendo al MnO_2 , se puede admitir que éste, por hidratación, se transforma en $\text{Mn}(\text{OH})_4$, que al disolverse forma iones Mn^{\dots} , los cuales, con los iones OH' del agua, dan lugar a un fenómeno de oxidación:



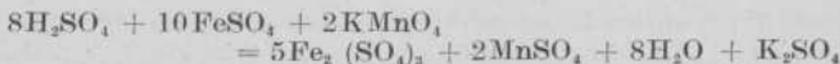
y según la naturaleza de la disolución, el oxígeno transformará al mangano-ion en mangani-ion o dará lugar a otras oxidaciones. Podemos también suponer que el MnO_2 pasa directamente a la disolución como ion positivo, lo mismo que ocurre, entre otros, al ion vanadilo $\text{VO}^{\cdot\cdot}$ o al uranilo $\text{UO}_2^{\cdot\cdot}$, y que luego se reduce a ion MnO'_4 o $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$, al mismo tiempo que produce una acción oxidante.

De estas consideraciones resultan fórmulas como las siguientes:



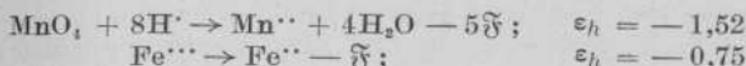
etcétera

En la valoración del hierro por medio del permanganato potásico, empleada en análisis, los potenciales de oxidación del permanganato y del sulfato férrico obran mutuamente en la siguiente forma:



Para efectuar la operación se vierte gota a gota el permanganato sobre la disolución ferrosa hasta que la última

gota comunique al líquido la coloración del permanganato; la acidez del líquido ha de ser tal que haya al menos 8 mols de iones H en presencia de 5 moles de ferro-iones; en disolución alcalina, la reacción es distinta, formándose MnO_2 por reducción del $KMnO_4$. Si la disolución de sulfato ferroso es quintuplo normal, se necesitará un volumen igual de disolución normal de permanganato. Las transformaciones y sus potenciales electrolíticos, según las tablas de las páginas 95 y 117, son:



de forma que, un elemento galvánico en cuyo polo positivo haya MnO_4^- y en el negativo Fe^{2+} , ambos a concentración normal, tiene una fuerza electromotriz de $-0,77$ voltios; si las concentraciones son distintas, se tiene:

$$\begin{aligned} \epsilon_{Mn} &= -1,52 + \frac{RT}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \\ \epsilon_{Fe} &= +0,75 + RT \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \end{aligned}$$

y la suma de ambas, da la fuerza electromotriz del elemento

$$E = -0,77 - \frac{0,058}{5} \log \frac{[Mn^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-] \cdot [Fe^{2+}]^5 \cdot [H^+]^8}$$

Cuando el elemento se agota, o lo que viene a ser lo mismo, al final de la valoración, es $E = 0$, y por medio del cálculo comprobaremos que casi todo el Fe^{2+} se ha convertido en Fe^{3+} y casi todo el MnO_4^- en Mn^{2+} , de donde deduciremos las concentraciones iniciales de MnO_4^- y Fe^{2+} que estarán en la relación de 1 a 5. Para el cálculo de la cantidad de Fe^{2+} que queda sin transformar en el líquido, es decir, para apreciar la exactitud de la valoración, supondremos que se ha añadido al líquido una cantidad de ácido tal que la concentración de éste al final de la operación es normal, es decir, que $[H^+] = [H^+]^8 = 1$; para que el líquido adquiriera la coloración rosa se necesita una gota de la disolución de $KMnO_4$, próximamente $\frac{1}{10}$ de cm^3 que contiene poco más o menos 0,0001 mol de permanganato; cuando la reacción se equilibra, es $E = 0$, y el logaritmo alrededor de 66,38, por consiguiente $[Fe^{2+}]^5 = 12,5 \cdot 10^{-60}$ y $[Fe^{2+}] = 1,65 \cdot 10^{-12}$. Como se ve, la cantidad de Fe^{2+} que queda en el líquido es despreciable, desde el punto de vista analítico.

CAPÍTULO V

Elementos galvánicos

Las cuestiones tratadas en los anteriores capítulos referentes a la producción de energía por los elementos galvánicos, encuentran pocas aplicaciones prácticas; la gran Industria química no utiliza, en general, las corrientes obtenidas por reacciones químicas excepto las producidas por los acumuladores porque no resultan económicas, debido a la débil tensión de los elementos. La Industria obtiene productos químicos por medio de la corriente eléctrica, pero el problema inverso, o sea la transformación de la energía química en eléctrica, no ha podido hasta ahora aplicarse con fines industriales; ha de ser, sin embargo, de gran utilidad el estudio de esta energía, pues él nos facilitará el conocimiento de las resistencias que oponen los cuerpos que han de ser transformados química o electroquímicamente, y de este estudio deduciremos el aparato o disposición más conveniente para vencer aquellas resistencias, lo que es de gran importancia en la Química práctica.

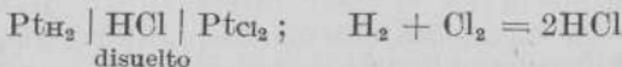
Nos limitaremos a la descripción de los elementos galvánicos más importantes, siguiendo la clasificación vulgar, desprovista de todo fundamento, en elementos primarios y secundarios; la única diferencia que existe entre unos y otros consiste en que en los primarios se emplean substancias ya preparadas, mientras que en los secundarios, los cuerpos activos son producidos o regenerados por la corriente, en el elemento mismo.

Elementos primarios

Como *elementos de gases* sólo existen en la práctica dos, más o menos discutibles: el elemento oxhídrico



y el elemento cloro-hidrógeno:



siempre que sea fácil proporcionarse los gases H_2 , O_2 y Cl_2 ; de todos modos, la dificultad con que reaccionan los gases hace su empleo difícil. El manejo teórico de estos elementos es variado, pues en unos casos el resultado de la reacción es el disolvente, y en otros el cuerpo disuelto.

En el elemento cloro-hidrógeno, la concentración del HCl ejerce influencia sobre la fuerza electromotriz; ésta, según vimos en la página 97, es 1,36 voltios; el trabajo correspondiente a 1 mol (96 500 culombios) será, pues, 131 300 julios = 31,5 Cal.; la entonación térmica, según la tabla de la página 55, es 39,3 Cal.; quedan, pues, para la energía absorbida 7,8 Cal. El coeficiente de temperatura es 0,001, $T \frac{dE}{dT}$ es, pues, 6,7 Cal., y, por tanto, este elemento confirma la fórmula (17), página 30 (fórmula de Helmholtz).

Si se enlazan dos elementos cloro-hidrógeno con distinta concentración de HCl, la fuerza electromotriz resultante, calculada por la fórmula de Nernst, actúa hasta que ambas concentraciones se igualen. El trabajo por mol producido por este doble elemento es el mismo que se necesita para que destile un mol de HCl de la disolución más concentrada a la más diluida, o la cantidad correspondiente de agua de esta última disolución a la primera. Para que destile un mol de HCl de una disolución en que la tensión del vapor de HCl sea π_1 a otra disolución en que la tensión sea π_2 , hay que consumir el trabajo

$$(36) \quad A = RT \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}; \quad E = 0,058 \log \frac{\pi_2}{\pi_1}$$

en que E es la fuerza electromotriz del doble elemento. La fórmula correspondiente a la destilación del agua es menos sencilla, pues para aplicarla necesitamos construir la curva completa de la tensión del

vapor de agua de las disoluciones de HCl; estas fórmulas, por consiguiente, permitirían establecer una relación entre la tensión del vapor del cuerpo disuelto y la del disolvente, que darían el mismo valor para E .

Elemento de combustible. Así como se puede efectuar la combustión del hidrógeno en el oxígeno de modo que produzca corriente eléctrica, puede utilizarse con el mismo fin la combustión del CO y también la del carbón. La resolución de este problema, o sea la combustión a baja temperatura, abriría nuevos horizontes al aprovechamiento de la energía del carbón (paralelamente a la producción de vapor de agua, gas de agua, carburos, etc.), y de este modo se aplicaría en gran escala la corriente producida por el elemento galvánico.

La dificultad estriba en la lentitud con que se efectúa la combustión del carbón, pues no conocemos ningún electrolito que lo oxide rápidamente en el ánodo; claro es que cuanto más elevada sea la temperatura, mayor será la velocidad de la reacción y menor la energía libre de formación de CO_2 (V. fig. 7, pág. 130). En la práctica resulta que cuando se usa el C o el CO como parte activa de un elemento galvánico en presencia del agua (es decir, en presencia del H_2), éste no desarrolla en seguida el potencial definitivo, sino un valor intermedio; esto es debido a que se forma primero gas de agua ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}$), y ya sabemos que para calcular la energía reductora del carbono podemos usar la reacción $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$, ó bien, por medio de un rodeo: $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ y $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$. Para la producción electroquímica de corriente por medio del carbón tendremos, pues, que contar con la formación de gas de agua ⁽¹⁾. He aquí algunas reacciones sobre

⁽¹⁾ No podemos dar aquí más que una idea que sirva de guía en el estudio de este importante capítulo de la energía: para más detalles véase Abeggs Handbuch, tomo «Gruppe 4», página 177.

esta cuestión; las cifras corresponden a la temperatura de 17° :

	Q	A	E volt.
1. $2C + O_2 = 2CO$	+59,30 Cal.	69,51 Cal.	0,757
2. $C + O_2 = CO_2$	+97,65 »	96,54 »	1,050
3. $2CO + O_2 = 2CO_2$	+136,00 »	123,57 »	1,343
4. $C + CO_2 = 2CO$	— 38,35 »	—28,90 »	
5. $2C + 2H_2O = 2CO + 2H_2$	— 57,98 »	—38,3 »	
6. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	— 16,75 »	—11,20 »	
7. $2CO + 2H_2O = 2CO_2 + 2H_2$	+ 20,48 »	+15,74 »	

La mayor parte de las cifras de la columna A proceden de determinaciones de equilibrio a altas temperaturas, debido a la naturaleza de estas reacciones; para obtener los valores de la energía a todas las temperaturas tendríamos que conocer también $\frac{dA}{dT}$.

Determinaciones experimentales efectuadas por distintos métodos, demuestran que en la descomposición del CO_2 se verifica primero la reacción 3; de estas determinaciones, las que ofrecen más seguridad son las que corresponden a temperaturas absolutas comprendidas entre 1300 y 1565 grados; para $T = 1300$ se descompone un 0,004 % del CO_2 y a 1500 grados un 0,048 %; la presión ejerce una gran influencia (véase la tabla del tomo I, pág. 53). Para efectuar estas determinaciones, se hace pasar una corriente de CO_2 por un tubo calentado por la electricidad, y se enfría rápidamente la mezcla gaseosa resultante; para comprobarlas se hace igual determinación sobre una mezcla en iguales proporciones de CO y O_2 .

Supongamos que de 2 mols de CO_2 se han descompuesto $2x$ mols; como resultado de la reacción quedará, pues, una mezcla de $(2 - 2x)$ mols de CO_2 , x mols de O_2 y $2x$ mols de CO , o sea en total $(2 + x)$

mols de mezcla gaseosa; la fórmula de los gases nos da $Pv = (2 + x) RT$. Las concentraciones vienen expresadas en número de mols por volumen, P es la presión total y v el volumen total; tendremos, pues:

$$[\text{CO}_2] = \frac{2 - 2x}{v} \quad [\text{O}_2] = \frac{x}{v} \quad [\text{CO}] = \frac{2x}{v}$$

y como, de la anterior fórmula se deduce $v = \frac{(2+x)RT}{P}$

sustituyendo este valor en las tres últimas:

$$[\text{CO}_2] = \frac{(2 - 2x)P}{(2+x)RT} \quad [\text{O}_2] = \frac{xP}{(2+x)RT}$$

$$[\text{CO}] = \frac{2xP}{(2+x)RT}$$

La constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]^2} = \frac{xP \cdot 4x^2 P^2 \cdot (2+x)^2 R^2 T^2}{(2+x)RT \cdot (2+x)^2 R^2 T^2 \cdot (2-2x)^2 P^2}$$

$$= \frac{P x^3}{RT (2+x) (1-x)^2}$$

A la presión atmosférica ($P = 1$) y a bajas temperaturas, en cuyas condiciones x es muy pequeño y puede desprejarse en presencia de los términos 2 y 1, resulta:

$$K = \frac{x^3}{2 RT}$$

Los calores moleculares de los cuerpos que intervienen en la reacción, son:

para el CO_2 : $5,106 + 0,00334 T - 7,35 \cdot 10^{-7} T^2$

para O_2 y CO : $4,118 + 0,00027 T$,

de aquí se deduce que la entonación térmica, a distintas temperaturas será, con arreglo a la fórmula (3):

$$Q = 135,40 + 3,8 T - 0,0059 T^2 + 1,47 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

que puede considerarse constante entre pequeños intervalos de temperatura, y por medio de la fórmula :

$$(26) \quad QdT = RT^2dI K$$

podremos calcular el grado de disociación a cualquier temperatura. De este modo han sido calculados los valores de la tabla incluida en la pág. 53 del tomo I.

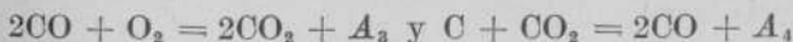
Experimentalmente se obtiene también el equilibrio de la reacción 4 a distintas temperaturas. He aquí algunas cifras :

a	550° :	89,3 %	CO ₂	10,7 %	CO
»	800° :	7	»	93,0	»
»	1000° :	0,7	»	99,3	»

Estas cifras se determinan haciendo pasar el CO₂ por carbón ardiendo y analizando los gases que resultan. De un mol de CO₂ que se combine con el C resultan 0,993 mols de CO, quedando, por lo tanto, 0,007 mols de CO₂ que a esa temperatura se descompone en la proporción de 0,00247 %, dando lugar, por lo tanto, a 0,0000247 mols de O₂, y así puede obtenerse la constante de equilibrio de la reacción 2.

Por estos métodos, y de un modo análogo para las reacciones que producen el gas de agua, se obtienen los valores de la energía libre a distintas temperaturas. Si los gases que intervienen no están a la presión atmosférica, habrá que introducir en la fórmula de la energía un término correspondiente a la presión, según la fórmula (7).

Si sumamos las dos igualdades



tendremos la energía libre de



Los valores de la energía libre de las 7 reacciones de la página 126 expresados en calorías-gramo, son :

$$A_1 = 60\,420 + 11,14 T \cdot \log T - 0,0034 T^2 + 4,9 T + RT \ln \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}]^2}$$

$$A_2 = 97\,650 - 3,49 T + RT \ln \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]}$$

$$A_3 = 134\,880 - 11,14 T \cdot \log T + 0,0034 T^2 - 11,9 T + RT \ln \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2}$$

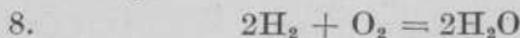
$$A_4 = -37\,230 + 11,14 T \cdot \log T - 0,0034 T^2 + 8,4 T + RT \ln \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$$

$$A_5 = -53\,980 + 19,74 T \cdot \log T - 0,006 T^2 + 9,58 T + RT \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2}$$

$$A_6 = -16\,750 = 7,6 T \cdot \log T - 0,0025 T^2 + 1,18 T + RT \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}$$

$$A_7 = 20\,480 - 3,54 \cdot T \log T + 0,0009 T^2 - 7,22 T + RT \ln \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{H}_2]^2}$$

Los símbolos entre corchetes representan las presiones de los gases correspondientes, al principio de la reacción. Para las tres últimas podría hacerse uso de una octava fórmula, correspondiente a la disociación del agua :



cuya fórmula de energía es :

$$A_8 = 114\,400 - 7,6 T \cdot \log T + 0,025 T^2 - 4,68 T + RT \ln \frac{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

El cálculo conduce a la siguiente tabla de valores de A :

t	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇
17°	69514	96635	123760	- 28900	- 38300	- 11200	+ 15940
500°	87080	94940	102810	- 8000	- 8280	- 388	+ 7500
1000°	105260	93190	81130	+ 13700	+ 22620	+ 10700	- 1260
1500°	122600	91450	60230	+ 35200	+ 52020	+ 21190	- 9790

En la figura 7 se representan los valores de A en función de la temperatura, y es interesante observar que de la

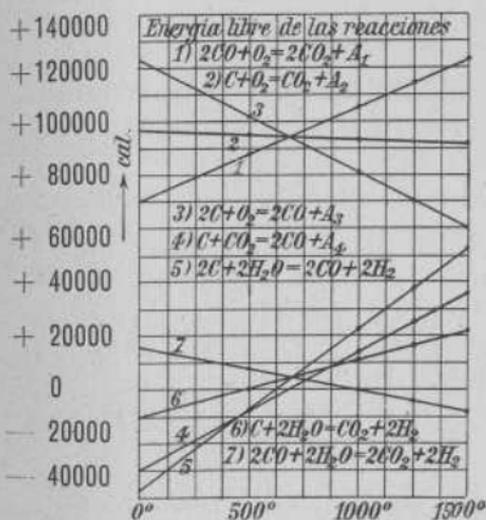


FIG. 7

inspección de estas curvas se sacan algunas conclusiones; así se ve evidentemente que la 2 es la media aritmética entre 1 y 3 y la 6 entre 5 y 7; las curvas 1, 2 y 3 se cortan, pues, en un punto, a 690°, así como las 5, 6 y 7; la 4 es la diferencia entre 1 y 2 y tiene, por consiguiente, un coeficiente de temperatura muy próximo al de 1, puesto que el de 2 es muy pequeño, y será cero en el punto en que 1 y 2 se cortan. Las curvas del gas de agua se diferencian de las del carbono en la energía de disociación A_2 del agua, y también se cortan a 690°; como A_2 disminuye poco con la temperatura, las curvas 1, 2 y 3 no son en este caso paralelas a las 5, 6 y 7; las 5 y 6 presentan más pendiente que las 1 y 2 y la 7 desciende con menos inclinación que la 3.

Las reducciones a baja temperatura se efectúan muy fácilmente por medio del CO, cuya energía de oxidación en estas condiciones alcanza su valor más elevado; a temperaturas superiores a 690° la reducción se efectúa mejor con el carbón que con el CO, para lo cual se emplea un exceso del cuerpo que se trata de reducir y

de la inspección de estas curvas se sacan algunas conclusiones; así se ve evidentemente que la 2 es la media aritmética entre 1 y 3 y la 6 entre 5 y 7; las curvas 1, 2 y 3 se cortan, pues, en un punto, a 690°, así como las 5, 6 y 7; la 4 es la diferencia entre 1 y 2 y tiene, por consiguiente, un coeficiente de temperatura muy próximo al de 1, puesto que el de 2 es muy pequeño, y será cero en el punto en que 1 y 2 se cortan. Las curvas del gas de agua se diferencian de las del carbono en la energía de disociación A_2 del agua, y tam-

una temperatura elevada, mezclando con el carbón en la proporción conveniente para que tenga lugar la reacción 1, es decir, que se verifique, por ejemplo, la reacción $\text{ZnO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Zn}$, y no, $2\text{ZnO} + \text{C} = 2\text{Zn} + \text{CO}_2$. La reacción 4 es la de los generadores de gas que sólo se produce espontáneamente a temperaturas elevadas. El agua no se puede reducir por el carbón a baja temperatura, porque los valores de la energía son negativos; así, pues, cuanto más se eleve la temperatura por encima de 690° , mayor cantidad de CO se obtendrá.

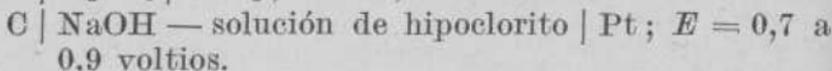
Las proporciones son diferentes cuando los gases no están a la presión atmosférica; así, si en la reacción 6 absorbemos el CO_2 por medio de una lejía alcalina, el último sumando de A_6 adquirirá un valor tan grande que el carbón vegetal en una lejía de sosa cáustica podrá reducir al agua a la temperatura ordinaria.

El cálculo de A en unidades eléctricas es sencillo: el carbono es tetravalente, y por consiguiente (véase tomo I, pág. 122):

$$4 E \cdot 96\,500 = A \cdot 4,184$$

4,184 es el factor para el paso de Cal. a julios (tomo I, pág. 12); así se han calculado los valores de A que figuran en la tabla de la página 126. La lentitud con que reacciona el carbono es un obstáculo en la evaluación de estos elementos, pues es sabido que el carbono no se disuelve electroquímicamente a bajas temperaturas.

Aunque no conducen a ningún resultado técnico, citaremos algunos elementos de carbono que se han propuesto; tales son:



En ambos tiene lugar la oxidación del carbono por el oxígeno combinado, y resultan costosos por serlo las combinaciones del oxígeno. Lo mismo ocurre con el uso de las combinaciones de talio o con el ácido vanádico como oxidantes que producen una fuerza

electromotriz de 0,5 a 0,6 voltios; si se emplea como disolvente H_2SO_4 calentado a unos 250° se forma SO_2 que es preciso recuperar.

La reducción por medio del CO ó del gas de agua será seguramente utilizada con ventaja en el porvenir; la acción del CO en el elemento

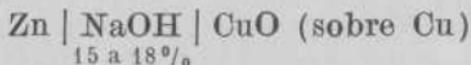


no produce CO_2 sino K_2CO_3 , por medio del cual hay que regenerar KOH. La fuerza electromotriz debería ser 1,68 voltios; la pérdida es debida a que se forma H_2 en el polo positivo, y este fenómeno es irreversible.

Elementos metálicos son aquellos elementos galvánicos en que el metal se disuelve en el polo negativo. En casi todos estos elementos el zinc es el reductor, porque este metal tiene la ventaja de ser poco costoso y poseer un potencial elevado. El fenómeno que se produce en el polo positivo puede consistir, o bien en la separación de un metal más noble de una de sus sales en disolución, como en el elemento Daniell, $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$, ó en la separación del metal más noble de una sal difícilmente soluble, como en algunos elementos normales (electrodos de segunda clase).

Se consigue mayor fuerza electromotriz con el empleo de oxidantes más enérgicos en el polo positivo, de preferencia los que sean fáciles de regenerar.

El elemento



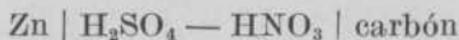
es un elemento Lalande perfeccionado. Entre cada dos láminas de zinc va suspendida una lámina porosa de cobre oxidado; para la regeneración, basta suspender las láminas de cobre en el interior de un recinto caliente, con lo cual se oxidan de nuevo rápidamente. Después de la regeneración, la fuerza electromotriz del elemento es próximamente 1 voltio, debido al oxígeno acumula-

do en los poros del cobre; por el uso, adquiere su fuerza electromotriz normal de 0,8 voltios y da una corriente constante y duradera. El gasto por amperio-hora es de 1,2 gr. de zinc y 3 gr. de NaOH; se forma zincato sódico NaHZnO_2 , por lo cual la concentración de los iones Zn es pequeña, lo que favorece el potencial.

El fundamento del elemento Grove :



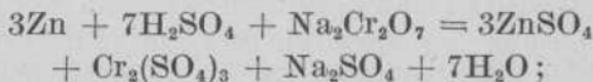
y del de Bunsen :



es la acción oxidante del ácido nítrico. Los dos electrolitos, H_2SO_4 a 1 por 20 y HNO_3 concentrado, están separados por un diafragma de porcelana porosa y en el ácido nítrico va sumergido un cilindro de carbón comprimido; el zinc ha de estar bien amalgamado, pues de lo contrario se disolvería aun a circuito abierto. El elemento Bunsen tiene una fuerza electromotriz de 1,8 a 1,85 voltios, y una resistencia de 0,1 a 0,2 ohmios; la reacción es :

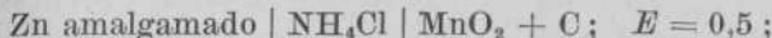


Existen muchos elementos recomendables de análoga construcción, que emplean otros oxidantes, como el de ácido crómico, que no tiene diafragma: el electrolito es una disolución al 10 % de cromato sódico o potásico con 10 % de H_2SO_4 , los electrodos son zinc y carbón y su fuerza electromotriz es de 2 voltios. La reacción es :

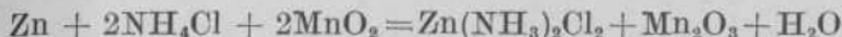


por el uso se precipita un alumbre, el sulfato doble de cromo y sodio, que es poco soluble. Se han construído numerosos modelos de este elemento, para corrientes de mayor y menor intensidad.

En el elemento Leclanché el despolarizante es MnO_2 comprimido con carbón buen conductor :



la reacción es :



Como la disolución es alcalina y el MnO_2 tiene poco potencial en estas disoluciones, el elemento se agota con facilidad y es preciso agregar con frecuencia sal amoníaco.

Pilas secas. El fundamento de casi todas ellas es el elemento Leclanché ; el NH_4Cl se mezcla con una substancia higroscópica y con harina para formar una pasta que se coloca entre los dos electrodos ; el conjunto se envuelve en un cartón impregnado de brea o barniz. Existen modelos de todos tamaños, y entre ellos son conocidos los que se usan en las lámparas eléctricas de bolsillo ; con objeto de aumentar la conductibilidad del bióxido de manganeso, se le mezcla con grafito en polvo. Una batería de bolsillo formada por varios elementos puede producir hasta 3 vatios-hora a una tensión de 4,5 voltios.

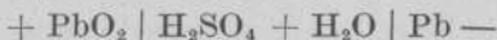
Entre las baterías de pilas secas citaremos la de Zamboni-Dolezalek : En un tubo de vidrio se colocan, unos sobre otros, unos discos de papel recubiertos por un lado con láminas delgadas de zinc y por el otro con polvo de PbO_2 pegado con cola, y dispuestos de modo que el PbO_2 esté siempre sobre el zinc ; el conjunto comprimido entre dos armaduras de cobre que sirven al mismo tiempo de bornes ; el papel que siempre conserva suficiente humedad, hace las veces de electrolito. La fuerza electromotriz de cada hoja, o sea del elemento $\text{PbO}_2 \mid \text{papel} \mid \text{Zn}$, es 2,4 voltios ; una columna de 20 000 hojas puede dar una chispa eléctrica de

3 cm. de longitud y una columna de 6 cm. tiene una fuerza electromotriz de unos 1 400 voltios.

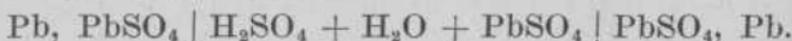
De los *elementos normales* no hablaremos en este lugar, pues ya se trató de ellos en el tomo I, pág. 221.

Acumuladores

Acumulador de plomo. La preferencia que se da, en general, a este acumulador, sobre todos los demás elementos, es debida a su construcción sencilla, pues sólo consta de tres substancias fundamentales, plomo, ácido sulfúrico y agua, y los electrodos no sufren alteración por impurezas procedentes del otro, quedando depositadas en ellos las combinaciones que producen la fuerza electromotriz, por ser poco solubles. El acumulador de plomo es el elemento más ampliamente estudiado teóricamente y el más perfeccionado industrialmente. Cuando está cargado se puede representar por el esquema

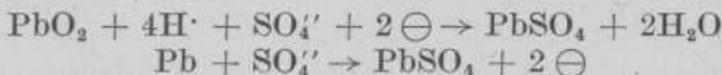


y si está descargado, por



La reacción que produce la corriente es :

$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 87,3 \text{ Cal.}$,
que leída de izquierda a derecha corresponde a la descarga, y de derecha a izquierda a la carga. Los fenómenos que se verifican en los electrodos durante la descarga, son :



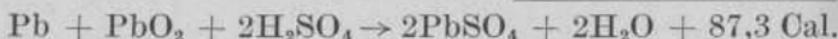
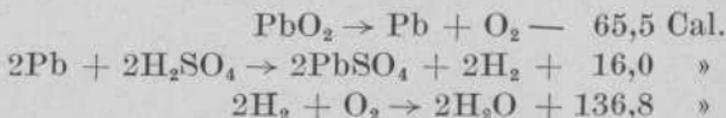
Durante la carga, los fenómenos se producen en sentido inverso. La reducción del PbO_2 por $4\text{H}\cdot$ para formar Pb , es reversible, y al mismo tiempo el SO_4' oxida al Pb , formando PbSO_4 (fenómeno también re-

versible); como consecuencia de esto, pasa por los electrodos la cantidad de electricidad 2ξ y tiene lugar el intercambio de 2ξ entre $2\text{H}'$ y SO'_4 , pasando 2ξ al otro electrodo donde produce la descarga de SO'_4 , con lo cual el Pb se oxida y forma PbSO_4 . En la descarga, desaparecen $2\text{H}_2\text{SO}_4$ y se forman $2\text{H}_2\text{O}$, resultando, por consiguiente, una disminución de la concentración del H_2SO_4 . Según el principio de Le Chatelier, la fuerza electromotriz del acumulador disminuirá al mismo tiempo que la densidad del ácido, y por la misma razón, durante la carga, la fuerza contraria (polarización) aumentará con la concentración.

En la siguiente tabla consignamos una serie de datos para la comprobación de las fórmulas. La columna *D* contiene los pesos específicos del ácido, a 15° ; la siguiente, la cantidad de ácido por 100 partes de líquido; la *n*, las normalidades correspondientes (mols por litro); la encabezada por *b/a*, el número de mols de agua por 1 mol de H_2SO_4 ; *p* es la tensión del vapor de agua en el ácido, y *dE/dT* el coeficiente de temperatura observado correspondiente al aumento o disminución de la fuerza electromotriz por grado, expresado en milivoltios. Las tres últimas columnas contienen la fuerza electromotriz *E* observada, y la calculada por medio de la entonación térmica *U* y por medio de la tensión *p* a 0° :

Concentración				p	dE/dT	E a 0°		
D	%	n	b/a			observada	Calculado	
							por U	por p
1,006	1	0,1	555	—	—0,53	1,68	1,74	—
1,035	5,3	0,55	100	—	—0,10	1,89	1,89	1,89
1,044	6,6	0,70	80	4,54	0,0	1,90	1,92	—
1,154	21,4	2,52	20	4,03	+0,36	2,00	2,05	2,00
1,266	35,4	4,57	10	2,98	+0,22	2,10	2,06	2,10
1,422	52,1	7,54	5	1,30	+0,06	2,26	—	2,26
1,553	64,6	10,22	3	0,43	+0,04	2,36	—	2,38

Comprobación de la fórmula de Gibbs-Helmholtz :
La entonación térmica U de la reacción del acumulador se deduce del calor de oxidación del plomo, del de disolución del mismo metal en el H_2SO_4 y del de formación del agua :



La cifra 87,3 corresponde a una concentración de 1 mol de H_2SO_4 en 400 mols de agua; a mayores concentraciones, resulta incrementada en el calor de dilución, es decir, en la diferencia entre los calores de disolución correspondientes a ambas concentraciones. Si en la igualdad (17) empleamos unidades eléctricas, llamando E a la tensión y n a la valencia, ($n=2$) tendremos :

$$A = 96\,500\,nE$$

y pasando de Cal. a vatios-segundo :

$$\begin{aligned} 96\,500\,nE &= 4,184\,U + 96\,500\,nT \frac{dE}{dT} \\ (37) \quad E &= \frac{U}{23063\,n} + \frac{TdE}{dT} \end{aligned}$$

A la concentración de 80 mols de H_2O por 1 mol de H_2SO_4 es E independiente de la temperatura, y por tanto, el último término es cero, resultando :

$$E = \frac{U}{23063\,n}$$

El calor de disolución de 1 mol de H_2SO_4 en 400 mols de H_2O es 18,15, y en 80 mols 17,5; la diferencia, o sea el calor de dilución, es pues 0,65 Cal. por

mol, y como en la descarga desaparecen 2 mols habrá que agregar a U , 1,3 Cal., resultando :

$$E = \frac{88,6}{2 \cdot 23063}, \quad E = 1,92$$

A una concentración de 0,01 mols por litro habrá que restar el calor de dilución 1,1 Cal. y por tanto U será menor ; $\frac{dE}{dT}$ es $-0,001$ y $T \frac{dE}{dT} = 0,29$, por consiguiente :

$$E = \frac{86,5}{2 \cdot 23063} - 0,29 = 1,57.$$

A la concentración usual del ácido, en que el peso específico es 1,154 (1 de H_2SO_4 por 20 de H_2O), el calor de dilución 2,8 Cal. se ha de agregar a U y $\frac{dE}{dT}$ es positivo ; por tanto :

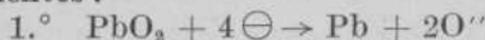
$$E = \frac{90,1}{2 \cdot 23063} + 290 \cdot 0,00036, \quad E = 2,05.$$

Esta concordancia entre la determinación experimental y el cálculo demuestra la completa reversibilidad del acumulador de plomo, cuando las corrientes de carga y descarga no son muy intensas, es decir, cuando no hay que temer desarrollo de calor ni diferencias de concentraciones. Para mayores concentraciones la fórmula no es aplicable, pues da valores para E menores que los que se hallan experimentalmente. A temperaturas más elevadas, probablemente tiene lugar una disolución irreversible de Pb, con desprendimiento de H_2 , por la cual el potencial y el coeficiente de temperatura de E serían demasiado pequeños.

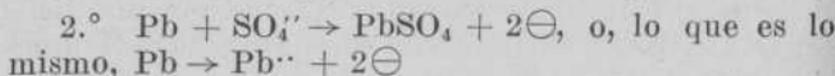
Comprobación de la fórmula de Nernst. Esta fórmula es aplicable sólo a las disoluciones diluídas. Para formarse una idea de los fenómenos que tienen lugar en los electrodos, se admitió que, tal como sucede en una

disolución de acetato plúmbico, por ejemplo, se forman iones tetravalentes Pb^{++++} , o en otros casos iones negativos PbO_2^{--} , como puede comprobarse en una disolución de plumbito sódico. Que las fórmulas de la energía sean aplicables, no constituye una demostración de la exactitud de estas suposiciones, porque con ambas se llega por el cálculo a las mismas fórmulas. Resulta, pues, que sin necesidad de nuevas suposiciones podemos admitir los fenómenos electródicos tales como se expresaron en las fórmulas de la página 136.

Los electrodos del acumulador descargado, y en el cargado las láminas de plomo a partir del momento en que empieza la descarga, son electrodos de segunda clase, formados por Pb envuelto en $PbSO_4$. Los electrodos de PbO_2 son electrodos de oxígeno, en los cuales es tan elevada la tensión de ionización (tensión de disolución) del oxígeno, que el PbO_2 , como oxidante enérgico tendría su puesto hacia el final de la tabla de potenciales (véase pág. 99). Este potencial de oxígeno depende, en primer lugar, de la concentración de los iones O'' ; la reducción que experimenta el oxígeno para pasar a O'' va acompañada de la oxidación del Pb para pasar a $Pb^{..}$ y de formación de agua, de modo que se verifican los tres fenómenos siguientes:



$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{01} - \frac{RT}{4} \log [O'']^2 = \varepsilon_{01} - \frac{RT}{2} \log [O'']$$



$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{02} + \frac{RT}{2} \log [SO_4'']$$



$$\varepsilon_3 = \varepsilon_{03} + \frac{RT}{4} \log \frac{[H^{\cdot}]^4}{[H_2O]^2} = \varepsilon_{03} + \frac{RT}{2} \log \frac{[H^{\cdot}]^2}{[H_2O]}$$

y si representamos por ε'_0 a la suma de los potenciales normales $\varepsilon_{01} + \varepsilon_{02} + \varepsilon_{03}$:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \varepsilon = \varepsilon'_0 - \frac{RT}{2} \cdot l \frac{[\text{O}'''] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_4'''] \cdot [\text{H}']^2}$$

Siendo Pb, PbO₂ y PbSO₄ cuerpos sólidos, sus masas activas son constantes y pueden introducirse en los valores de ε_0 .

Tenemos además:

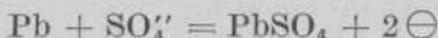
$$[\text{O}'''] \cdot [\text{H}']^2 = \text{const.} [\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{véase pág. 113})$$

$$[\text{Pb}'''] [\text{SO}_4'''] = \text{const.} \quad (\text{producto de solubilidad}),$$

introduciendo estas constantes en ε'_0 :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{2} l \frac{[\text{Pb}'''] [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}']^4}$$

En ambos electrodos se verifica la reacción:

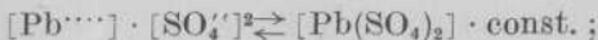


$$\varepsilon = \varepsilon'_0 + \frac{RT}{2} l [\text{SO}_4'''] = \varepsilon_0 - \frac{RT}{2} l [\text{Pb}''']$$

La fuerza electromotriz del acumulador corresponde a la suma de las dos reacciones, pues el transporte electrónico tiene el mismo sentido en ambas. Haciendo $\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 = E_0$, tenemos:

$$(38) \quad E = E_0 - RT l \frac{[\text{Pb}'''] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}']^2}$$

A la misma fórmula se llega si asimilamos el acumulador a un elemento primario, y admitimos la existencia de los iones plúmbicos tetravalentes Pb''''', porque éstos se relacionan también con los SO₄''' por medio del producto de solubilidad:



o también admitiendo la existencia de los iones PbO_2'' que se relacionan con los Pb'' y H^{\cdot} por medio de la hidrólisis :



La fórmula (38) se simplifica para las disoluciones muy diluídas. En este caso $[\text{Pb}''] \cdot [\text{SO}_4'] = \text{const.}$ porque el PbSO_4 está totalmente disociado, así como el H_2SO_4 , por tanto $[\text{SO}_4'] = \frac{1}{2} [\text{H}^{\cdot}]$, y por último $[\text{H}_2\text{O}]$ puede considerarse como constante, resultando:

$$(39) \quad E = E'_0 + RT \log [\text{H}^{\cdot}]^2$$

En disoluciones concentradas, la fórmula no es tan sencilla, porque el H_2SO_4 no se disocia totalmente, y el PbSO_4 es mucho más soluble en el ácido sulfúrico concentrado; no existe, pues, equilibrio entre $[\text{SO}_4']$ y $\frac{1}{2} [\text{H}^{\cdot}]$.

Ya podemos suponer que la fórmula de van't Hoff nos dará idénticos resultados que la de Nernst. Así tendremos :

$$(40) \quad A = RT \log K' + RT \log \frac{[\text{Pb}][\text{PbO}_2][\text{H}_2\text{SO}_4]^2}{[\text{PbSO}_4]^2[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Pb y PbO_2 tienen constantes sus masas activas; podemos, pues, introducirlas en el valor de K' , así como la constante del equilibrio de disociación de H_2O y de PbSO_4 , con lo cual K' tomará un cierto valor K , y tendremos :

$$A = RT \log K + \frac{RT}{2} \log \frac{[\text{H}^{\cdot}]^4 [\text{SO}_4']^2}{[\text{Pb}^{\cdot}]^2 \cdot [\text{SO}_4']^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$(41) \quad A = RT \log K + \frac{RT}{2} \log \frac{[\text{H}^{\cdot}]^4}{[\text{Pb}^{\cdot}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Si para pasar a unidades eléctricas hacemos

$$A = 2 \cdot 96\,540 \cdot E, \text{ y sustituimos } \frac{RT \log K}{2 \cdot 96\,540} \text{ por } E \text{ (lo}$$

cual es lícito porque ambos son factores de intensidad de una energía), obtendremos la fórmula (38).

Cálculo por medio de la tensión del vapor. En la página 124 calculamos la fuerza electromotriz del elemento cloro-hidrógeno por medio de la tensión del vapor de HCl ó de H₂O ; del mismo modo puede hacerse el cálculo para el acumulador, enlazando dos de éstos a medio cargar, que tengan distintas concentraciones de ácido ; este doble elemento obra por descarga, tendiendo a igualarse ambas concentraciones, descargándose la más concentrada, y cargándose la más diluída. El PbO₂, el Pb y el PbSO₄ cambian de lugar, sin producir variación de energía; el H₂SO₄ y el H₂O, por el contrario, al variar sus concentraciones (con arreglo a la ley de Faraday), producen la energía correspondiente al paso del agua de la celda más diluída, a la más concentrada, o del H₂SO₄ de la más concentrada a la más diluída. El trabajo producido será el mismo que se obtendría por la destilación; el cálculo de este trabajo conduce a una ecuación diferencial algo complicada, por medio de la cual se obtienen las cifras que figuran en la tabla de la página 137 en las columnas *E* y *p* ; para disoluciones diluídas la fórmula se simplifica por aplicación de la ley de la constancia del descenso relativo de la tensión del vapor (véase tomo I, pág. 62), resultando :

$$(42) \quad E_0 = 1,917 + 0,121 \cdot \log c + 0,001 \cdot c$$

en que *c* es la concentración del ácido en mols por litro y 1,917, la fuerza electromotriz, determinada con mucha exactitud en un acumulador con la concentración de 1 mol por litro a 0°. A 18° la fórmula aproximada es :

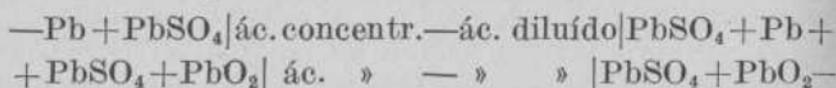
$$E_{18} = 1,92 + 0,15 \cdot \log c$$

Esta igualdad se confunde con la (39), si la dilución del H₂SO₄ es tal que se le pueda considerar como totalmente disociado :

$$(39) \quad E = 1,92 + 0,174 \cdot \log c$$



Existen además otros métodos para el cálculo de la fuerza electromotriz del doble acumulador. Si se conoce la relación entre la concentración y el calor desarrollado al mezclar ácidos a distintas concentraciones, se tendrá el coeficiente de temperatura de las dos celdas, que por medio de la fórmula de Helmholtz, permite el cálculo de la fuerza electromotriz; otro método, consiste en aplicar la fórmula (32) de la página 78 a las pilas de concentración:



Se obtienen los mismos resultados que anteriormente.

El *coeficiente de temperatura* de la fuerza electromotriz del acumulador, pequeño de suyo, no varía con la temperatura, entre 0° y 70°, pero varía mucho con la concentración. En los ácidos diluídos es negativo, se hace nulo a la concentración de 0,7 mols por litro, y aumenta hasta llegar a un máximo de + 0,39 milivoltios por 1° C. a la concentración de 2,2 mols por litro para disminuir después, lentamente.

Capacidad y efecto útil. «Capacidad» es la cantidad de corriente, en amperios-hora, que puede admitir el acumulador por la carga y devolver por la descarga; se llama «grado de actividad» del acumulador al porcentaje de la carga que devuelve, expresado en culombios, y «efecto útil» a ese mismo porcentaje en forma de energía (cantidad de corriente \times tensión).

Para apreciar la calidad de un acumulador no se atiende a la tensión, sino a la «capacidad», y respecto al «grado de actividad», bien manejado, puede alcanzar en la práctica de un 94 a un 96 %; mayor importancia tiene aún el «efecto útil» por lo que se refiere a la acumulación de energía, que depende más del manejo, que de la construcción del acumulador. En

la práctica se aprovecha generalmente un 80 % y se pierde, por lo tanto, un 20 % de la energía; una parte, aunque pequeña, ir_i , se pierde debido a la resistencia interior del acumulador; en la carga se consume $e + ir_i$ y se obtiene en la descarga $e - ir_i$, pero r_i es muy reducida, puesto que en los pequeños acumula-

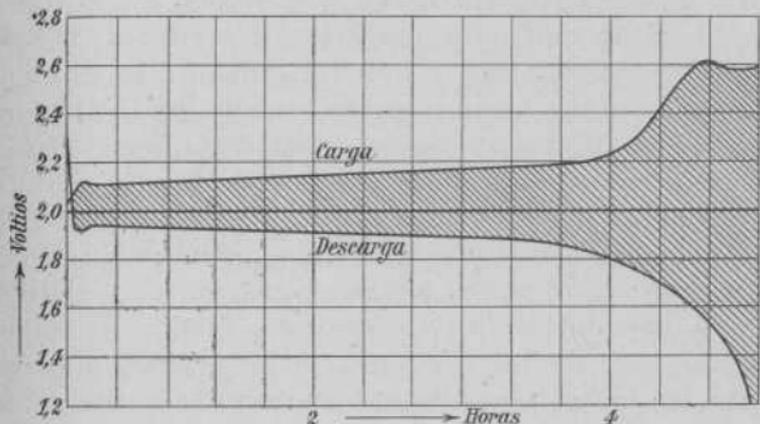


FIG. 8

dores es de unas centésimas, y en los grandes de unas diezmilésimas de ohmio; la pérdida depende, pues, de otras causas, como veremos en seguida.

Carga y descarga. No se debe continuar descargando un acumulador cuando la tensión ha descendido a 1,8 voltios; si entonces se deja en reposo, alcanzará rápidamente su tensión normal de 2 voltios. En la figura 8 representamos las curvas correspondientes a la carga y a la descarga, siendo las abscisas amperios-hora y las ordenadas tensiones expresadas en voltios.

En los primeros minutos de la carga, la tensión se eleva rápidamente de 2 a 2,1 voltios, por formarse H_2SO_4 en los poros de las dos láminas de plomo, al mismo tiempo que en el polo positivo disminuye la cantidad de agua; los potenciales que se oponen a la carga (polarización) crecen, pues, más rápidamente

en el polo positivo que en el negativo ; a veces se observa una disminución de la resistencia, debida a la rotura de una capa de PbSO_4 mal conductor. Cuando se llega al momento en que la formación y difusión del H_2SO_4 se equilibran en los dos polos, empieza la elevación gradual de la tensión, correspondiente al aumento de la concentración del H_2SO_4 en el líquido total, y dicha elevación persiste mientras haya PbSO_4 sin disolver ; cuando ya se ha consumido por completo, el sulfato abandona su disolución saturada y aumenta rápidamente la polarización de conformidad con la fórmula de Nernst ; al mismo tiempo empieza la formación de gas y va en aumento hasta llegar a un máximo a la tensión de 2,6 voltios ; esta tensión disminuye algo debido a que el gas expulsa al H_2SO_4 de los poros del plomo, lo que hace disminuir la polarización ; en el electrodo de PbO_2 se producen fenómenos análogos. Hay que interrumpir la carga cuando la tensión empieza a subir ; si continuásemos la carga hasta la disolución total del PbSO_4 perderíamos una cantidad notable de energía ; tan pronto se interrumpe la carga, aumenta la tensión hasta llegar a su valor normal de 2,2 voltios.

Al principio de la descarga, baja rápidamente la tensión hasta 1,9 voltios, debido a que disminuye el H_2SO_4 en los poros de las placas y aumenta el H_2O en el polo positivo ; a veces se produce un ligero aumento de tensión, debido a la sobresaturación del PbSO_4 y su precipitación. A esto sigue el período normal de descarga, en que la concentración del H_2SO_4 disminuye lentamente al mismo tiempo que la fuerza electromotriz ; esta última desciende más de lo que corresponde a la concentración, y tanto más, cuanto más rápidamente se verifica la descarga, por falta de H_2SO_4 en los poros de las láminas de Pb. Al final de la descarga la tensión desciende rápidamente por

agotamiento del PbO_2 y por falta de plomo atacable.

No se debe descargar más que hasta que la tensión ha disminuído en un 10 0/0, es decir, hasta que su valor es alrededor de 1,8 voltios; en efecto, la superficie rayada, en la figura 8, comprendida entre las curvas correspondientes a la carga y a la descarga, da la diferencia entre la polarización obtenida por la carga y la fuerza electromotriz que se origina en la descarga, que es una energía cuyo valor (voltios \times amperios-hora) representa la pérdida de energía, que, como se ve en la figura, aumenta si se va demasiado lejos en la carga o en la descarga. La misma figura nos muestra que la superficie rayada, o sea la pérdida, es tanto menor, cuanto más débil es la intensidad de la corriente, o sea, cuanto más fácilmente se verifique la difusión que tiende a igualar la proporción de H_2SO_4 entre el electrolito y los poros de las placas; en este caso disminuye la polarización y aumenta la fuerza electromotriz de descarga, aproximándose las dos curvas. Si se evita la discontinuidad entre la carga y la descarga, no agotando completamente el acumulador, la curva de carga se une a la de descarga, sin saltos bruscos, lo que prueba que no tiene lugar ningún fenómeno irreversible.

Entretenimiento, sulfatación y autodescarga. Si se deja en reposo un acumulador descargado hasta 1,8 voltios, alcanza de nuevo la tensión correspondiente a la concentración del ácido, debido a que las concentraciones tienden a igualarse entre los electrolitos dentro y fuera de los poros de las placas.

Las placas que han permanecido mucho tiempo descargadas se vuelven de un color gris blanquecino, debido a que las finísimas partículas de PbSO_4 forman costras irregulares que luego desaparecen más o menos por disolución en el H_2SO_4 . Esta solubilidad disminuye al principio a medida que aumenta la concen-

tración del ácido, hasta llegar a un *mínimum*, a partir del cual aumenta con aquella concentración; en el ácido a 83 % la solubilidad es 100 veces mayor que en el ácido a 10 % y en ácido a 38 % 10 veces mayor; a una concentración ácida de 12 a 14 % la sulfatación es casi nula. Las placas demasiado sulfatadas son de muy difícil manejo, siendo más barato sustituirlas por placas nuevas.

Siendo — 0,32 el potencial del electrodo $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 + 2,5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$, el plomo se disolverá con despredimiento simultáneo de H_2 , quedando el acumulador sulfatado, si bien esta reacción es algo contrariada por la sobretensión del Pb con respecto al desarrollo de hidrógeno, pero en presencia de un metal más noble que pueda separarse en el cátodo, se evita este retraso, y el acumulador se sulfata rápidamente; este mismo fenómeno puede verificarse también en las placas cargadas, y constituye el fundamento de lo que se ha llamado «autodescarga».

Si la placa cargada que contiene PbO_2 no está totalmente cubierta por este óxido, constituye un elemento de corto circuito, el $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$, susceptible de autodescarga.

La descarga de ambas placas se produce en presencia de una sal de metal de valencia variable, como el sulfato de hierro, debido a que el Fe^{2+} se oxida en el polo positivo transformándose en Fe^{3+} ; éste pasa por difusión al polo negativo, donde de nuevo se reduce a Fe^{2+} , que se difunde al polo positivo, y así sucesivamente.

Técnica del acumulador. En la construcción de un acumulador hay que procurar, no sólo la solidez, sino que tenga la mayor capacidad posible por unidad de peso; en los grandes modelos se calcula de 7 a 10 vatios-hora por kilo de peso de las celdas, y en los pequeños hasta 30 vatios-hora; es, pues, conveniente

que las placas se hallen muy próximas, con el fin de que haya poco líquido; se ha de procurar también que las placas estén recubiertas de una gruesa capa de plomo esponjoso.

Planté, el inventor del acumulador, invirtiendo a intervalos el sentido de la corriente consiguió peroxidar profundamente la lámina positiva y al mismo

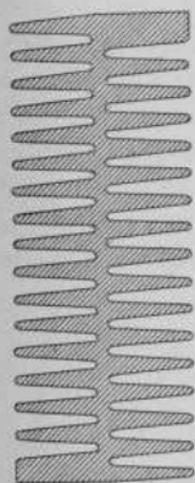


FIG. 9

tiempo recubrir la negativa de una gruesa capa de plomo reducido esponjoso. Faure y Volckmann emplearon láminas de plomo aleado con un 5 % de antimonio para darle mayor solidez, a las que dieron forma de reja; una de estas láminas se recubre con una pasta formada por minio y H_2SO_4 y la otra con una mezcla de plomo en polvo, $PbSO_4$ y H_2SO_4 ; que al cabo de cierto tiempo se cementa formando una masa dura. La «formación» se verifica también por medio de una corriente cuyo sentido se hace variar, obteniéndose así en poco tiempo las masas activas del acumulador.

Un inconveniente es que la carga y descarga hacen variar el volumen de la masa y ésta poco a poco se va desprendiendo de las placas, lo cual, además de pérdidas de capacidad, entraña el peligro de la formación de cortos circuitos. Se han propuesto y patentado innumerables disposiciones para evitar este inconveniente; lo mejor sería envolver las rejillas rellenas de masa en láminas de plomo agujereadas. Más tarde se construyeron gruesas láminas profundamente estriadas y rellenas de masa activa, las placas Tudor (fig. 9); por el uso prolongado, la masa se desprende de la placa, pero entonces estas placas están tan bien «formadas» que dan tan buen resultado como las de Planté. Se ha

encontrado que lo mejor es emplear placas de Planté como electrodo de PbO_2 , y placas empastadas como electrodo de Pb.

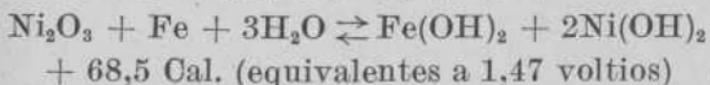
Un elemento de acumulador consiste en una caja de vidrio, de caucho endurecido o de plomo, en cuyo interior hay gran número de láminas alternadas de Pb y PbO_2 , cuyo borde inferior queda a unos cuantos centímetros del fondo, con el fin de evitar los cortos circuitos que resultarían del desprendimiento de la masa; las láminas están separadas unas de otras por tubos o varillas de vidrio, de goma endurecida, de madera, etc.

Todo acumulador debe someterse a una operación previa, muy importante, que es lo que se llama su «formación», de la cual hemos dicho algunas palabras al hablar de las placas Planté; en éstas la rapidez de la formación se reduce de meses a días, por la adición de sales cuyo anión puede formar con el Pb una sal soluble; estos aniones disuelven al Pb, que a poca distancia de la lámina se precipita en forma de sulfato poco voluminoso y adherente. Las placas se han de lavar cuidadosamente después de la «formación», y para impedir el desprendimiento de la masa, se deberá cargar y descargar el acumulador con una intensidad de corriente tal, que no se pase de $\frac{1}{5}$ de su capacidad. Por el uso las placas se encogen y se vuelven quebradizas, y para evitar la rotura se agrega cock, porcelana o piedra pómez, finamente dividida; al mismo tiempo que se acortan o encogen las placas aumenta su grosor; para evitar esto se propuso, como ya hemos dicho, encerrar la pasta en una especie de caja formada por láminas de plomo agujereadas. Se ha observado que si se usan para separar entre sí las placas, listones de madera que antes se hayan hervido en una disolución alcalina, no sólo se evita el encogimiento de aquéllas, sino que la capacidad del acumulador aumenta, debido tal vez a

que las materias coloides que se desprenden de la madera obran como protectores de las partículas de PbSO_4 , impidiendo su crecimiento.

A pesar de sus ventajas técnicas, el acumulador de plomo tiene el inconveniente de su difícil manejo, debido a su excesivo peso que le hace molesto en muchos casos; las grandes baterías no son transportables y se usan principalmente para nivelar las oscilaciones de corriente en las centrales eléctricas, sirviendo, por lo tanto, de auxiliar de las dinamos, y en sustitución de éstas en las pequeñas instalaciones.

Acumulador de ferro-níquel (batería de Jungner-Edison). La reacción química del acumulador Fe-Ni es más complicada que la del plomo, y lo mismo sucede a las curvas de carga y descarga; he aquí la reacción:



El electrolito es una disolución de KOH a un 20 % siendo los iones OH' los que llevan la corriente a los electrodos, que son, por consiguiente, de segunda clase y reversibles con respecto a OH' .

El esquema del elemento es:

Ni con $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_3$ | KOH | Fe cuando está cargado

y

Ni con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | KOH | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sobre Fe cuando está descargado.

La relación entre las cantidades de Ni_2O_3 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el electrodo positivo cargado, es la que corresponde a la fórmula $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 1,2 \text{ H}_2\text{O}$, de suerte que en vez de los 3 mols de agua que se indican en la fórmula de la reacción, sólo se necesitan 1,8 en la descarga. Puesto que la corriente de descarga hace aumentar la concentración de KOH, la tensión deberá ser más

baja en las leñas concentradas que en las diluídas.

La fuerza electromotriz de este acumulador experimenta bruscas variaciones durante la carga y la descarga, porque la reacción química no es siempre la misma; mientras el Fe metálico esté en contacto con el electrolito durante la descarga habrá equilibrio entre sus dos grados de oxidación (véase pág. 104), pero si se efectúa la descarga con densidad de corriente elevada, o si por estar el Fe cubierto por sus óxidos está sustraído a la acción directa de la corriente, la oxidación producirá mayor cantidad de óxido férrico que de ferroso y esta oxidación hará disminuir en 0,12 voltios la tensión del acumulador. De aquí resulta que el Fe(OH)_2 puede presentarse con dos modificaciones distintas, a una de las cuales corresponde un potencial que excede en 0,1 voltio al de la otra, resultando, por consiguiente, tres fases para la descarga. El electrodo de hierro $\text{Fe} | \text{Fe}^{++}$ cuyo potencial normal es $-0,43$, tiene, con respecto a una disolución 2,85 n de KOH, un potencial de $-0,88$ voltios, debido a la poca solubilidad del Fe(OH)_2 , y $-0,76$ en la segunda fase de la descarga.

El potencial del electrodo de níquel desciende rápidamente al principio de la descarga de 0,6 a 0,48 voltios; es probable que el Ni_2O_3 entregue una cierta cantidad de NiO_2 que cuando el acumulador está en reposo se transforma espontáneamente en Ni_2O_3 con desprendimiento de O_2 . El electrodo conserva durante largo tiempo el potencial 0,48 y esta fase de la descarga proporciona la totalidad de la corriente utilizable; si se prolonga la descarga, la fuerza electromotriz del acumulador desciende en 0,5 a 0,6 voltios en distintas fases que corresponden al potencial del Ni_3O_4 y de otros grados de oxidación del níquel.

En la carga se reduce en primer lugar en el electrodo de Fe el óxido férrico a Fe, sin pasar por el estado intermedio de hidróxido ferroso; una vez trans-

currido este período, sube rápidamente el potencial de carga del electrodo de unos $-0,85$ a $-1,05$ y luego más lentamente, hasta $-1,07$ voltios. Este período va siempre acompañado de un desprendimiento de H_2 (con el elevado potencial correspondiente).

El primer producto de oxidación del $Ni(OH)_2$ parece ser NiO_2 , que se descompone (en forma irreversible) en $Ni_2O_3 + O$ con una pérdida de potencial de $0,1$ voltio, pero por otra parte el potencial se eleva durante la carga en $0,5$ a $0,62$.

Los potenciales de ambos electrodos dan, en conjunto, las curvas de carga y descarga representadas en la figura 10.

Como puede verse, el efecto útil es mucho menor (sólo un 50%) que el del acumulador de

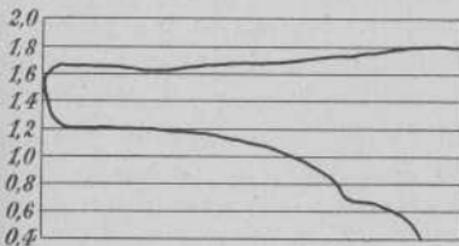


Fig. 10

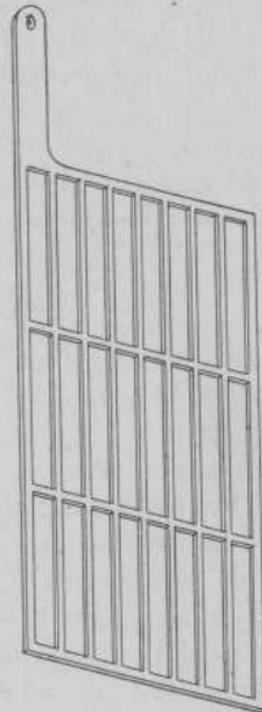


Fig. 11

plomo, debido a la gran diferencia que existe entre la tensión de carga ($1,7$ a $1,8$) y la de descarga ($1,23$); el grado de actividad es de un 70% , y la capacidad por kilo de peso no es mucho mayor que la del acumulador de plomo; seguramente podrían introducirse en el aparato perfeccionamientos importantes.

Técnica de este acumulador. La mayor dificultad

en la construcción de las placas estriba en la poca adherencia de las masas activas.

Las placas son de acero niquelado y tienen gran número de huecos estrechos y largos (fig. 11); la masa activa va prensada en el interior de unas cajas de hierro agujereado del tamaño de los huecos de las placas; una vez llenas las cajas, se las coloca en los huecos y se somete el conjunto a una fuerte presión hidráulica. Como el electrodo de níquel tiene una capacidad mucho menor que el de hierro, se construyó

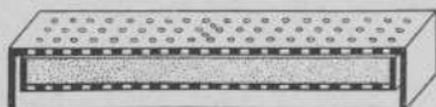


FIG. 12

el acumulador de modo que hubiese siempre dos placas de níquel por una de hierro, hasta que se inventaron las llamadas «celdas tubulares»; en éstas, la

masa activa va en el interior de unos tubos de acero agujereados que se colocan verticalmente en una reja (fig. 13) y se prensan. Las placas se colocan a pocos milímetros unas de otras, y alternando las positivas con las negativas, manteniendo las distancias por medio de un suplemento atravesado por un tirante de acero. La figura 14 representa una sección vertical perpendicular a las caras de las placas; *a* son las placas positivas con sus suplementos *b* atravesados por el tirante de acero *c* que las mantiene a la distancia *d*; las placas negativas *e* van colocadas entre las anteriores. En una caja de acero revestida interiormente de caucho endurecido, y cuyas dimensiones sean 10×15 cm. de base por 30 cm. de altura, pueden colocarse 14 placas positivas y 13 negativas.

La masa activa de las placas negativas consiste en hierro en polvo con algo de mercurio; la de las positivas es hidróxido de níquel precipitado, al cual se agrega níquel electrolítico para hacerlo conductor

y además melaza que se disuelve y separa después de la prensación.

Los hidróxidos son amorfos y casi coloides; su desprendimiento y el crecimiento de sus partículas tiende a disminuir bajo la influencia de los iones OH' y de los iones de metal alcalino; esta última influen-



FIG. 13

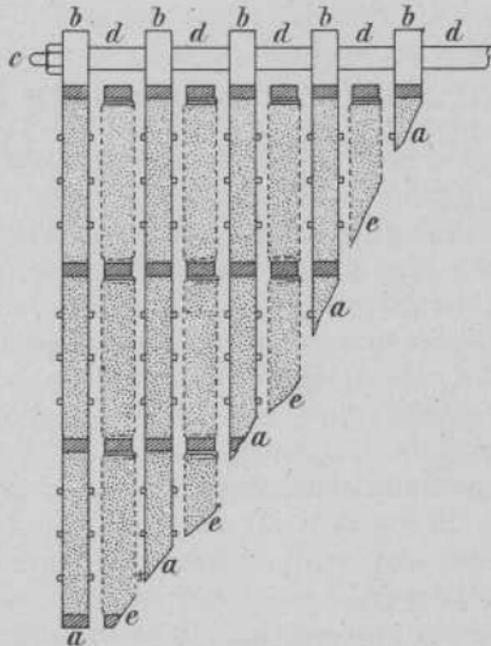


FIG. 14

cia es tanto mayor cuanto menor es el peso atómico del metal; por esta razón se añade a la disolución hidróxido de litio que influye muy favorablemente sobre la capacidad del acumulador.

Se ha dicho antes que al efectuar la carga, juntamente con la reacción principal y propia de esta operación, hay desprendimiento de H_2 y de O_2 , por lo cual habrá que agregar agua de vez en cuando al acumulador.

CAPÍTULO VI

Aplicación de la medida de la fuerza electromotriz a la Química

En anteriores páginas se ha visto por numerosos ejemplos que por medio de la medida del potencial se puede dirigir una ojeada al mecanismo de las reacciones y efectuar algunas investigaciones, como, por ejemplo, la determinación de la solubilidad de las sales poco solubles. Una aplicación relativamente moderna de la determinación del potencial es la

Valoración electrométrica ⁽¹⁾, en la cual se sustituye el uso de los indicadores (que muchas veces no ofrecen seguridad o no acusan con suficiente sensibilidad el final de la operación) por mediciones de potencial, existiendo casos en que no se puede efectuar la valoración química, pero sí la electrométrica.

Si se añade gota a gota una disolución de KCl a otra que contiene el ion Ag^+ , y se determina el potencial de un electrodo de plata sumergido en la disolución, este potencial es función del logaritmo de la concentración de Ag^+ :

$$e = 0,8 - 0,05 \log [\text{Ag}^+]$$

⁽¹⁾ Véase para más detalles Auerbach, Z. Physik. Chem. 110, página 65, así como Müller, Elektrometrische Massanalyse, editado por Steinkopf, 1923.

Cuanto más cerca se esté de la total precipitación de Ag^+ en forma de AgCl , más intensa será la acción de pequeñas adiciones de KCl sobre el potencial del electrodo de Ag , que se ha convertido en un electrodo de segunda clase. El cálculo demuestra que pasado el «punto de precipitación», en que la elevación del potencial es vertical, éste aumenta con más lentitud,

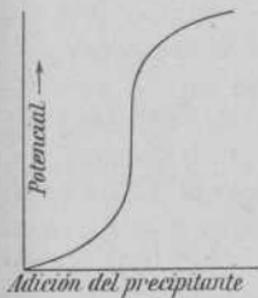


FIG. 15

de modo que una curva en que se tomen como abscisas las adiciones del precipitante (KCl) y como ordenadas los valores correspondientes del potencial, presenta dos partes separadas por un punto de inflexión (fig. 15), en que la tangente a la curva es vertical y la derivada de la función será infinita. La abscisa de este punto corresponde a la existencia en la disolución, del número de iones Ag^+ y Cl^- correspondientes a la solubilidad del AgCl , y la longitud de esta abscisa da la cantidad de KCl necesaria para la precipitación.

En vez de llevar como ordenada el potencial, es más cómodo tomar solamente la diferencia factor $-\log [\text{Ag}^+]$, con lo cual se obtiene una curva que con respecto a la figura 15 guarda la misma relación que un objeto y su imagen en un espejo.

En vez de llevar como ordenada el potencial, es más cómodo tomar solamente la diferencia factor $-\log [\text{Ag}^+]$, con lo cual se obtiene una curva que con respecto a la figura 15 guarda la misma relación que un objeto y su imagen en un espejo.

Sea como segundo ejemplo la precipitación por medio de AgNO_3 de una mezcla $\text{Cl}^- + \text{Br}^- + \text{I}^-$ en disolución. El primero que se precipitará será el yodo y el electrodo adquirirá el potencial correspondiente a un electrodo de segunda clase de AgI ; el valor de $-\log [\text{Ag}^+]$ disminuye rápidamente por la adición del nitrato (fig. 16) y con mayor rapidez en las proximidades del punto de saturación; pronto se llega a la concentración de Ag^+ , a la cual empieza la precipitación de

AgBr y el potencial de I llega a ser igual al de Br (que depende de la concentración de Br'); a partir de este momento, el potencial del electrodo depende de la relación $\frac{AgBr}{KBr}$, sigue luego la disminución, lenta al principio, rápida después, del término logarítmico hasta que acaba de precipitarse del Br' y lo mismo ocurre durante la precipitación del Cl', tal como apa-

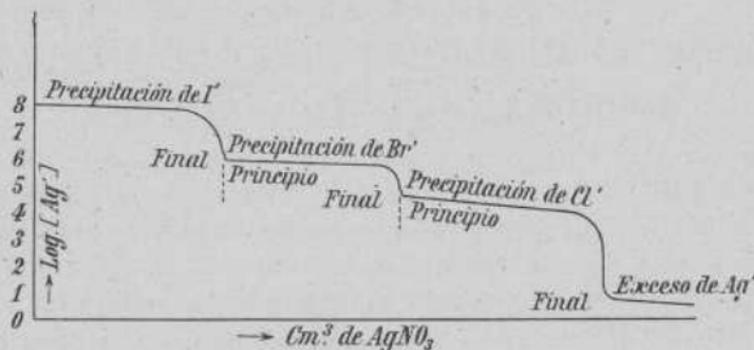


FIG. 16

rece en la figura 16. Del mismo modo puede efectuarse la valoración de los iones CN' y SCN' , pudiendo asimismo precipitarse por medio de Hg' en vez de Ag' .

Por este método podemos determinar el equilibrio de toda reacción, siempre que existan electrodos prácticamente utilizables, que nos den a conocer las variaciones que experimenta la disolución; así, para las reacciones de neutralización se usan electrodos de H_2 y de OH , lo mismo que para las reacciones de oxidación; puede también aplicarse este método a las reacciones en que se precipita un metal por medio de otro (por ejemplo, el Cu por el Zn), o en que un metaloide sustituye a otro (como el Cl que desaloja al I), así como al equilibrio entre distintos grados de oxidación de un mismo metal, etc.

Es también interesante la aplicación de este método a la separación de dos metales de una disolución, por ejemplo, para separar el zinc del cadmio por medio del ferrocianuro potásico, que no es sino una reducción con el electrodo de H_2 ó de Hg_2O que puede valorarse analíticamente.

Neutralización y constante de disociación. La neutralización electrométrica, es decir, la valoración de las bases y ácidos enérgicos por medio del electrodo de H_2 da lugar a una curva análoga a la de la figura 15. Ahora bien, es desde luego verosímil que no sólo la posición del sector ascendente dependa de la concentración de la solución a valorar y de la del reactivo empleado, sino que hasta las demás propiedades de la curva, su forma total y sus bruscas ascensiones en determinados puntos sean función del carácter de las soluciones, de suerte que, recíprocamente nos será posible deducir éste carácter a partir de aquellas propiedades.

Si se comparan distintos ácidos por medio de la determinación del potencial de una lámina de platino rodeada de H_2 sumergida en ellos, frente a un electrodo normal de hidrógeno, se obtiene un potencial tanto más negativo, cuanto menor es la constante de disociación K del ácido; si llamamos A' al anión del ácido y HA al ácido no disociado, tendremos:

$$[H^+] \cdot [A'] = K \cdot [HA],$$

cuanto menor sea K menor será $[H^+]$, así como el potencial

$$\varepsilon = - RT \log [H^+]$$

La expresión $-\log [H^+]$ que es proporcional al potencial, recibe el nombre de «exponente de hidrógeno» y se designa por p_h ; el valor de este exponente es tanto mayor cuanto más diluído está el ácido. La curva que representa p_h en función de la cantidad de $NaOH$

añadida en la valoración, se eleva primero por causa de la desaparición de iones H^+ y en el punto neutro toma dirección vertical, siendo después la elevación menos acentuada. La forma de la curva para ácidos monobásicos se obtiene del siguiente modo : Sea

v el volumen, a la concentración en mols por litro, y av , por lo tanto, el número de mols de ácido antes de la valoración ;

w el volumen, n la concentración en mols por litro, y wn , por lo tanto, el número de mols de NaOH antes de la valoración ;

$\frac{nw}{v+w}$ será la concentración del ion Na, y $\frac{va}{v+w}$ la del ácido después de la neutralización, considerando al sodio como totalmente separado por disociación ; la cantidad total de ácido es además $A' + AH$. Tendremos 4 ecuaciones con 5 incógnitas, a saber :

$$(1) \quad \frac{[A']}{[HA]} = \frac{K}{[H^+]}$$

o bien $([A'] + [AH]) \cdot K = (K + [H^+]) [A']$

$$(2) \quad [A'] + [AH] = \frac{va}{v+w}; \quad (3) \quad [Na^+] = \frac{wn}{v+w}$$

(4) $[A'] = [Na^+] + [H^+]$ (esta última expresa que es igual el número de aniones y el de cationes).

De (1) y (2) se deduce :

$$[A'] = \frac{vaK}{(v+w)(K + [H^+]})$$

De (3) y (4) :

$$[A'] = \frac{wn}{v+w} + [H^+]$$

de donde :

$$\frac{vaK}{K + [H^+]} = wn + [H^+](v+w)$$

En los ácidos regularmente enérgicos y en los débiles, $[H^{\cdot}]$ es muy pequeña después de algunas adiciones de NaOH, y puede, por lo tanto, despreciarse en presencia de wn ; la ecuación anterior se reducirá a

$$\frac{va K}{K + [H^{\cdot}]} = wn$$

de donde :

$$(43) \quad \begin{aligned} va K &= K wn + [H^{\cdot}] wn \\ [H^{\cdot}] &= \frac{vaK - Kwn}{wn} = \frac{K(va - vn)}{wn} \end{aligned}$$

y puesto que $p_h = -\log [H^{\cdot}]$, tendremos la relación buscada entre p_h y w :

$$(44) \quad p_h = \log wn - \log K + \log (wn - va)$$

En tanto que el ácido no está totalmente saturado por NaOH, la curva alcanza puntos tanto más altos cuanto más pequeña es K , y cuanto menor es la concentración a ; a medida que se va agregando NaOH, wn va aumentando, lo que también hace aumentar el valor de p_h .

Por derivación de la igualdad (44) resulta :

$$(45) \quad \frac{dp_h}{dw} = \frac{va}{w(va - wn)}$$

Al principio, siendo wn muy pequeño, resulta $\frac{dp}{dw} = \frac{1}{w}$, es decir, que partiendo de $w = 0$, la curva se eleva primero verticalmente y después se inclina poco a poco. Para valores muy grandes de w , es decir, para un gran exceso de NaOH, va puede despreciarse en presencia de wn , $\frac{dp}{dw}$ tiende hacia cero y la curva tiende a convertirse en una línea horizontal. Para determinar la forma de la curva en su par-

te central, tenemos que tomar la segunda derivada :

$$(46) \quad \frac{d^2 p_h}{dw^2} = \frac{va(va - 2wn)}{w^2(va - wn)^2}$$

Los puntos de inflexión corresponden a los valores de w que anulan la segunda derivada o hacen infinita a la primera, esto se verifica si

$$va = 2wn \quad \text{y cuando} \quad va = wn$$

Existen, pues, dos puntos de inflexión, correspondiendo el primero al punto en que la mitad del ácido está neutralizada, y el segundo a la neutralización completa. Tomando la primera de las dos últimas igualdades y sustituyendo en la (43), resulta $K = [H^+]$, o sea que la constante de disociación es igual a la concentración de H^+ en el momento en que la mitad del ácido está neutralizado, propiedad que nos es conocida (véase tomo I, pág. 107); para $va = wn$, el punto de inflexión corresponde a la elevación vertical de la curva y a la neutralización completa del ácido.

Las curvas correspondientes a todos los ácidos monobásicos de igual concentración molar tienen en común la misma parte vertical porque necesitan el mismo número de moles de NaOH para su total neutralización. Como en el segundo miembro de la fórmula (45) no figura K , la forma de las distintas curvas en el principio es la misma para todos los ácidos, y las curvas son paralelas.

En la figura 17 se representa un cierto número de estas curvas; se han llevado en abscisas las adiciones de NaOH, y en ordenadas los valores de p_h . Las curvas alcanzan tanta mayor altura cuanto más pequeña es la constante de disociación, y a igualdad de ésta, cuanto menor es la concentración del ácido. En los ácidos diluïdos, la parte de la curva correspondiente a la neutralización se aproxima más al eje de orde-

nadas, puesto que necesitan menos cantidad de NaOH.

Se pueden efectuar cálculos análogos para los ácidos polibásicos y para toda clase de mezclas de ácidos. Recíprocamente, del estudio de la curva se pueden deducir los valores de la constante de disociación para todos los ácidos, mono y polibásicos, lo que también puede deducirse de los valores de p_h hallados.

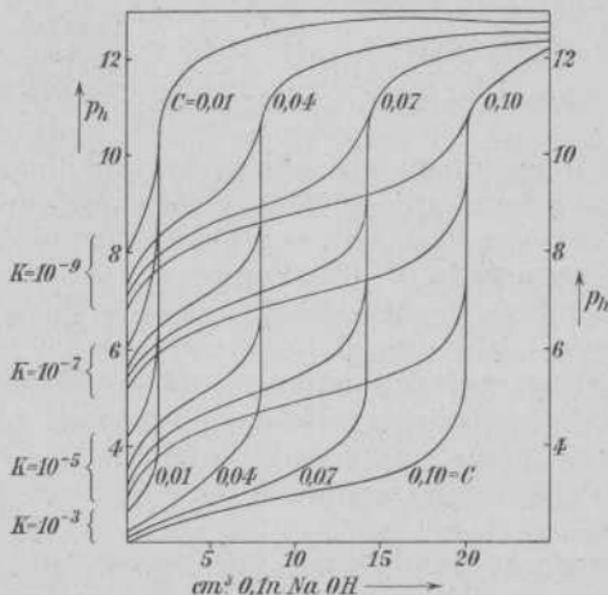
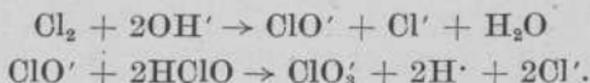


FIG. 17

A los ácidos enérgicos, desde luego, no se aplican las fórmulas anteriores (el ácido oxálico se considera ya como un ácido enérgico). He aquí los valores de K para algunos ácidos mono y polibásicos; para estos últimos, según el grado de neutralización :

Acido benzoico $6,5 \cdot 10^{-6}$	Ac. tártrico $896 \cdot 10^{-6}$ y $74,6 \cdot 10^{-6}$
Acido acético $18,6 \cdot 10^{-6}$	Ac. málico $386 \cdot 10^{-6}$ y $13,9 \cdot 10^{-6}$
Acido láctico $1,33 \cdot 10^{-6}$	Ac. succínico $68,6 \cdot 10^{-6}$ y $3,97 \cdot 10^{-6}$
Acido cítrico $1030 \cdot 10^{-6}$	y $2,53 \cdot 10^{-6}$ y $1,51 \cdot 10^{-6}$

Una aplicación industrial de la electrometría, consiste en el estudio de la saturación de NaOH con Cl₂ para la obtención de lejía de hipoclorito. Se debe interrumpir la reacción cuando ya se han combinado próximamente cantidades equivalentes de NaOH y Cl₂ pues de otro modo se formaría ácido hipocloroso que con los iones ClO' produciría clorato, lo cual hay que evitar. Las reacciones serían :



Para determinar este punto, se introduce en el líquido una lámina de platino y un sifón que comuniquen con otro vaso que contenga lejía de hipoclorito ya terminada y otra lámina de platino; entre ambas láminas se manifiesta una diferencia de potencial, en tanto que el líquido objeto de la reacción no tiene el mismo potencial de oxidación que el líquido tipo (es decir, la misma composición). La aguja de un galvanómetro colocado entre las dos láminas de platino, retrocede cuando la reacción llega al punto deseado.

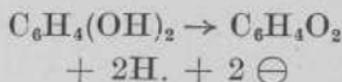
Electrodo de quinhidrona. Citaremos un artificio técnico que evita el uso del electrodo de H₂, siempre incómodo. Si añadimos quinhidrona al ácido que se trata de valorar, entre los componentes de aquélla (quinona e hidroquinona) y el H₂ se establece el equilibrio



quedando estos cuerpos en el fondo del recipiente, lo que da lugar a una presión fija de hidrógeno en la disolución; de aquí resulta que si disponemos un alambre de platino sumergido, parte en la disolución y parte en la quinhidrona, éste adquirirá un potencial fijo y

determinado; tendremos, pues, un electrodo en que la presión de H_2 es constante y depende sólo de la concentración de los iones H^+ .

La lámina de platino, que no es preciso esté platinada, se conduce lo mismo que un electrodo de H_2 , por la reacción



La figura 18 muestra uno de estos electrodos de valoración. En la parte inferior se encuentra la quinhidrona con la lámina de platino sumergida en ella; en la parte superior y a la izquierda, penetra en el recipiente la punta afilada de la bureta de valoración, y de la derecha parte un sifón lleno de agar-agar, para

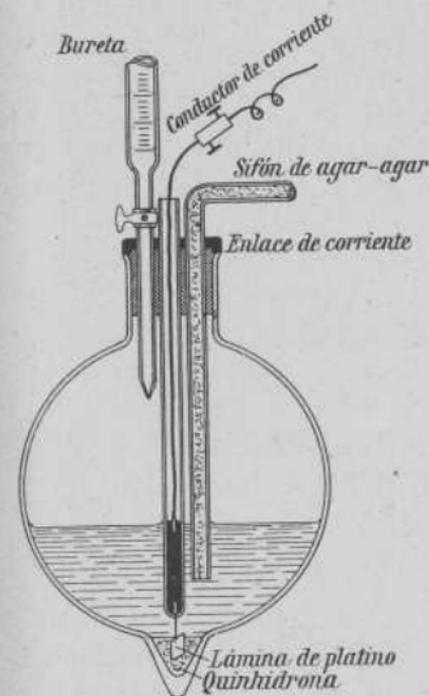


FIG. 18

comunicar con el electrodo normal. Este electrodo de quinhidrona, a 20° , tiene, con respecto al electrodo normal de hidrógeno, una fuerza electromotriz de 0,7026 voltios.

CUARTA PARTE

ELECTRÓLISIS

INTRODUCCIÓN

La palabra «electrólisis» en su más amplio sentido comprende todas aquellas manifestaciones y fenómenos a que da lugar el paso de una corriente eléctrica a través de los cuerpos electrolíticamente conductores. En el tomo I hemos estudiado una parte de estos fenómenos, los que se refieren al transporte de la corriente por traslación de los iones y las variaciones de concentración de éstos; las ideas allí expuestas pueden resumirse en la siguiente forma: En el transporte de la corriente toman parte todos los iones presentes, y en tanta mayor escala cuanto mayor es su número y mayor también su velocidad de traslación; los cationes se dirigen al cátodo y los aniones al ánodo y el resultado es que, si no hay obstáculo o separación que lo impida, los cationes se acumularán en el cátodo y los aniones en el ánodo. Al mismo tiempo, y debido al paso de la corriente por los electrodos, desaparecen los cationes o se forman aniones en el cátodo y lo contrario sucede en el ánodo. Cuantitativamente se distribuyen los iones de tal manera que en todas las partes del electrólito el número de aniones es igual al de cationes en las circunstancias descritas en el capítulo *Números del transporte* del tomo I. Para darse cuenta de la distribución local de los componentes

del electrólito durante la electrólisis, se han de tomar en consideración los fenómenos de la separación y disolución de cuerpos en los electrodos, los iones que se dirigen a cada electrodo y los que de él se apartan, así como el nivelamiento de la concentración por difusión y convección. Estas consideraciones son necesarias, pues, según dijimos en el tomo II en la página 75, la tensión de separación de los iones depende de su concentración.

El empobrecimiento de sal y de iones en la superficie de los electrodos es tanto más rápido cuanto mayor número de culombios por unidad de superficie entran en juego, es decir, cuanto mayor es la densidad de la corriente. La difusión obra en sentido contrario a dicho empobrecimiento, y su efecto es tanto mayor cuanto más elevada es la concentración de la sal en la masa del electrólito, su constante de difusión y la temperatura y también cuanto más delgada es la capa difusora. Es evidente que la agitación del electrólito influye en el espesor de esta capa que será tanto menor cuanto más enérgica sea la agitación, pero siempre quedará una capa, por delgada que sea, a través de la cual se verifica la difusión y de ésta depende la concentración de los iones en contacto inmediato con la superficie de los electrodos y, por consiguiente, su tensión de disociación.

Otro fenómeno que se ofrece a nuestra consideración es la nivelación eléctrica, es decir, el transporte de electrones del cátodo a la disolución y de ésta al ánodo que, como sabemos, sólo puede verificarse por carga, recarga o descarga de iones. Está demostrado que el aumento o disminución de un electrón modi-

fica la configuración interna del ion correspondiente, y que la transformación de los iones en átomos implica una variación en la constitución interna de los últimos que va ligada a una variación de su energía libre.

Ocurre a menudo que el nuevo átomo o ion formado no queda como tal en el líquido, sino que sufre transformaciones que en muchos casos son irreversibles; la variedad de fenómenos de esta índole que pueden producirse es considerable y en la mayoría de los casos es imposible clasificarlos sistemáticamente sin incurrir en omisiones; no obstante, podemos considerar separadamente los siguientes casos:

Pueden unirse entre sí átomos de la misma o de distintas sustancias para formar moléculas neutras que, según los casos, vuelven al líquido, se desprenden en forma gaseosa o se precipitan, cuando su cantidad excede al límite de solubilidad, o bien se separan adhiriéndose al electrodo, o introduciéndose en su armazón cristalino. o por último, disolviéndose en él.

En muchos casos se modifican los electrodos en tal forma, que adquieren un potencial distinto con respecto al electrolito y se origina una fuerza que se opone al paso de la corriente, y recibe el nombre de *polarización de los electrodos*.

Los fenómenos que dan lugar a la polarización son generalmente perjudiciales para la buena marcha de la electrólisis, y son tan complejos que en muchos casos no es posible interpretarlos con exactitud ni clasificarlos convenientemente.

Este a modo de resumen de las doctrinas expuestas con anterioridad, bastará para la mejor compren-

sión de la parte de la Electroquímica en cuyo estudio vamos a entrar. Las leyes de Faraday son las más importantes de las que rigen los fenómenos electrolíticos y no tenemos nada que agregar a lo dicho sobre el particular en el tomo I de este Manual.

Séanos permitida aún una observación sobre el concepto del «grado de disociación». Decir que una sal disuelta está parcialmente disociada, no quiere decir que una parte de la misma esté descompuesta en iones completamente independientes unos de otros y que en la parte no disociada (comparable a un cuerpo sólido) estén aquéllos íntimamente unidos; esta manera de interpretar la disociación se aplica a los cálculos por ser la más sencilla; la explicación exacta del fenómeno es la siguiente: Todas las moléculas disueltas tienen sus iones separados, pero sólo en las disoluciones muy diluidas es la separación tan amplia, que cesa toda acción recíproca entre ellos y obran como entes libres sobre el potencial, la conductibilidad, el descenso del punto de congelación y la presión osmótica; en las disoluciones concentradas, por el contrario, la separación es muy débil y queda un resto de acción recíproca entre los iones que viene a ser un lazo de unión entre ellos y que designaremos por la expresión $1-a$; para los efectos del cálculo, es como si una fracción a del mol estuviese disociada y la otra $1-a$ no lo estuviese. —Ya hemos visto que los iones al tiempo de disociarse se hidratan, es decir, que absorben agua.

CAPÍTULO I

Polarización

Siempre que se verifica un fenómeno, cualquiera que sea su naturaleza, tiene que vencer una fuerza y una resistencia, de lo contrario sus efectos se producirían espontáneamente y con intensidad infinita. En las reacciones químicas la resistencia guarda relación con la actividad de los cuerpos, la velocidad de propagación a los distintos puntos de la masa, las acciones catalíticas positivas o negativas y la velocidad de difusión; además, no hay reacción química que no tenga que vencer una fuerza química contraria. En las reacciones químicas provocadas por la corriente eléctrica, las resistencias son, en general, más fáciles de vencer que en los fenómenos puramente químicos. Con el nombre de «polarización» se designan todas las fuerzas y resistencias que se oponen a la electrólisis; considerando sólo la resistencia r_i del electrolito, hay ya una pérdida de energía en forma de calor que viene dada por la fórmula de Joule $i^2 r_i$ que corresponde a una pérdida de trabajo en los electrodos y a una fuerza contraria $i^2 r_i$ debida al rozamiento de los iones con el líquido.

Polarización de concentración

Los casos más sencillos son aquellos en que no varían cualitativamente los electrodos ni el electró-

lito; por ejemplo, la electrólisis de una disolución de nitrato de plata entre electrodos de este metal. El efecto de la electrólisis en este caso, consiste, en primer lugar, en un transporte de la plata de un electrodo al otro, que tiene lugar sin consumo de trabajo, y por el contrario, todo cambio en la concentración dará lugar a una polarización, si no se procura que las concentraciones sean constantes. Los electrodos que no experimentan variación alguna durante la electrólisis, se llaman impolarizables. Podemos considerar como impolarizable una celda electrolítica en cada variación de la concentración para una intensidad de corriente infinitamente pequeña.

Todo cambio de concentración ejerce acción polarizante porque hace variar el potencial de los electrodos de plata. Si llamamos c a la concentración media de la plata, el *potencial de equilibrio* del electrodo será:

$$(47) \quad \varepsilon = \varepsilon_h + 0,058 \log c$$

ε_h es el *potencial normal* de la plata y su valor es 0,8 voltios. Tan pronto circula la corriente varían las concentraciones y se originan *potenciales de polarización*; si designamos por c_0 y c'_0 las concentraciones simultáneas de Ag^+ en el cátodo y ánodo respectivamente durante la electrólisis, los potenciales respectivos serán

$$\varepsilon_h = 0,80 + 0,058 \log c_0 \text{ y } \varepsilon_a = 0,80 + 0,058 \log c'_0$$

y la polarización total P será, por consiguiente:

$$(48) \quad P = 0,058 \log \frac{c_0}{c'_0};$$

es decir, que será la fuerza electromotriz de un elemento de concentración (véase tomo II, pág. 74). Debido a la disminución de iones Ag^+ en el cátodo, el potencial de éste será más negativo (es decir, menos

noble) que el potencial de equilibrio, y como en el ánodo hay disolución de Ag^+ su potencial será más positivo (es decir, más noble) que el de equilibrio, resultando de aquí que la fuerza electromotriz de polarización será de sentido contrario a la que produce la electrólisis.

Debido a esta polarización de concentración, la corriente principal se anula al cabo de poco tiempo, y este fenómeno se produce tanto más rápidamente, cuanto mayor es la densidad de corriente, siempre que no intervengan fenómenos de difusión, como ocurre cuando varía la concentración del líquido, independientemente del transporte electrolítico de los iones Ag^+ . Todas las causas que favorecen la difusión restringen, por consiguiente, la polarización de concentración, pudiendo referirse la diferencia de concentración a las dos capas líquidas que permanecen inmóviles, en contacto con los electrodos.

Cuanto mayor sea la densidad de corriente, tanto mayor será el agotamiento de iones Ag^+ en el cátodo y su acumulación en el ánodo, y más difícil el nivelamiento de la concentración por difusión hasta que llegue un momento en que se separe del baño la misma cantidad de plata que proporcione la difusión, y cuando esto suceda la intensidad de la corriente será proporcional a la difusión, con entera independencia de cualquier aumento de tensión.

Este caso en que la intensidad de la corriente es independiente de la fuerza electromotriz se deduce matemáticamente de que la difusión y la intensidad de la corriente son funciones lineales de la concentración, mientras que el potencial es función logarítmica de la misma variable (concentración). Si la concentración de Ag^+ llega a ser muy pequeña en el cátodo, influirá en la diferencia $c - c_0$ y, por consiguiente, en la velocidad de difusión y en la intensidad de la corriente, afectando al potencial en 0,058 voltios por cada potencia de 10.

Hasta aquí hemos considerado la polarización total de una célula electrolítica, y así como anteriormente hemos distribuído el potencial electrolítico entre ambos electrodos, vamos ahora a hacer lo mismo con el potencial de polarización y podremos escribir

$$(49) \quad \text{FEM} = P_A + P_K + ir_i$$

FEM quiere decir fuerza electromotriz, P_A potencial del ánodo y P_K potencial del cátodo; ir_i representa la pérdida de tensión debida a la resistencia del electrolito; ya sabemos que pueden medirse los potenciales de polarización P_A y P_K separadamente.

Supongamos ahora que damos principio a la electrólisis de la disolución de $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ con cátodo de plata y tensión creciente; al principio crece la intensidad de la corriente proporcionalmente a la tensión y se forma una capa líquida a través de la cual tiene lugar la difusión que proporciona al cátodo los iones Ag^+ que en él desaparecen, pero llegará un momento en que la difusión no proporcionará el suficiente número de iones y entonces la intensidad de la corriente aumentará con más lentitud hasta que al fin quede estacionaria aunque aumente la tensión, debido a que la difusión ha dado su máximo de rendimiento.

La intensidad de corriente que corresponde a este estado recibe el nombre de «límite de intensidad de corriente» y puede calcularse en algunos casos basándose en las constantes de difusión y en el espesor de la capa líquida que permanece inmóvil a pesar del movimiento provocado por la electrólisis. Si se hace aumentar aún la tensión, llega un momento en que se separa y descarga en el cátodo el más electropositivo de los metales que quedan en disolución, que en el caso considerado es el hidrógeno; cuando esto ocu-

re, vuelve a aumentar la intensidad de la corriente con la tensión, como se indica en la figura 19.

Lo que acabamos de exponer se verifica en todos los fenómenos electroquímicos y tiene verdadera importancia técnica cuando se trata de la separación de dos iones, como sucede, por ejemplo, en la obtención electrolítica de los metales, y explica la ventaja de la agitación del electrolito. Desde el punto de vista teórico se puede prescindir de los complicados fenómenos del transporte electrolítico de los iones si se agrega al baño una cantidad considerable de cationes rápidos de un cuerpo distinto que se encarga de efectuar el transporte de la corriente.

Si, como hemos dicho antes, se forma un nuevo producto catódico, tal como el H_2 , esto da origen a una nueva fuerza contraria que es propiamente la *polarización electroquímica*, puesto que el electrodo de plata cargado de hidrógeno tendrá, naturalmente, con respecto a la disolución, un potencial completamente distinto del que antes tenía, y que depende de la concentración de H^+ . Supongamos ahora que además de los Ag^+ hubiese en la disolución otros iones, los Cu^{++} , por ejemplo, en este caso se eleva el límite de densidad de corriente respecto de la plata en la cantidad correspondiente al potencial de separación del cobre y se puede construir una curva análoga a la de la figura 19, con el límite de corriente relativo al cobre que ofrecerá la inflexión correspondiente a la separación ulterior de H_2 .

En el ánodo tienen lugar fenómenos semejantes, y se puede enunciar el siguiente principio: *La polarización es siempre el fiel reflejo (o la imagen exacta)*

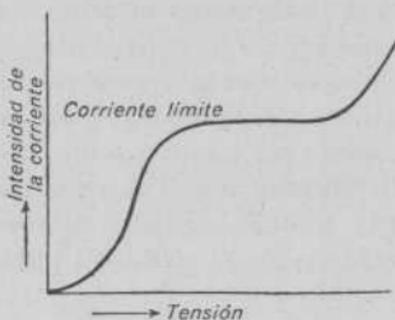


FIG. 19

de la energía libre correspondiente a los fenómenos que tienen lugar en los electrodos. La polarización es distinta si, por ejemplo, se disuelven en el ánodo iones cúpricos o cuprosos, o si en un electrodo de cromo se forman cromiiones, cromoiones o cromationes, o si se separa O_2 ó Cl_2 . En los electrodos se verifica siempre aquel fenómeno para el cual se necesita vencer la mínima resistencia de polarización.

El cálculo de la polarización reversible se simplifica teniendo en cuenta que ésta viene a ser la energía libre de una reacción por la cual el trabajo de la corriente se efectuaría en sentido contrario: para este cálculo se hace uso de las fórmulas de Van't Hoff y de Nernst con las mismas deducciones y desarrollos que hemos dado a conocer para los elementos galvánicos en la primera parte de este tomo.

Polarización química y sobretensión

Según vimos en el tomo I, pág. 154, los iones constitutivos de gases no se separan, en general, con su potencial normal de equilibrio, sino que, según el material constitutivo del electrodo, aquel potencial se halla modificado por un cierto factor cuya naturaleza nos es desconocida, e ignoramos si existe algún metal que no ofrezca este obstáculo (comparable a una resistencia). Para determinar la sobretensión del hidrógeno, por ejemplo, comparamos los potenciales de separación con electrodos de distintos metales con el que corresponde a un electrodo de platino platinado, para el cual, si bien no es nula, es mínima la sobretensión. En la tabla de la pág. 154 del tomo I están consignados los resultados de esta comparación.

Pero la sobretensión depende, no sólo de la naturaleza del metal que forma el electrodo, sino también

de su estructura; así, por ejemplo, la sobretensión del hidrógeno con electrodo de plata pulimentada es 0,5 voltios y con el mismo metal en forma esponjosa, 0,1 voltio. También influye la densidad de corriente aumentando considerablemente la sobretensión a medida que aumenta la primera. Si el electrodo se encuentra ya recubierto de otra substancia, o si estaba ya polarizado, se modifica también la sobretensión; ésta aumenta, generalmente, por este motivo, cuando la operación electrolítica es de larga duración; la temperatura, por el contrario, la hace disminuir notablemente. Las cifras que se obtienen como valores de la sobretensión, son de dudosa exactitud, porque no es posible apreciar exactamente la naturaleza de la superficie electrodica que, por otra parte,

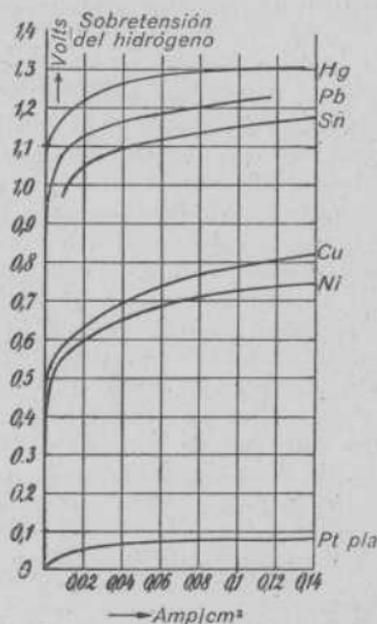


FIG. 20

varía mucho durante la electrólisis; así ocurre que la superficie de muchos metales es tan sensible, que basta un desprendimiento de hidrógeno para estriarla. Para formarse idea de la magnitud de esta polarización química por lo que a H_2 se refiere, además de las cifras de las tablas del tomo I, basta la inspección de las curvas de la figura 20 que representan el potencial necesario para un abundante desprendimiento de H_2 , en función de la densidad de corriente, siendo el electrolito una disolución normal de ácido sulfúrico.

La sobretensión para con el hidrógeno está inti-

mamente relacionada con la capacidad del material electródico para unirse al H_2 en una u otra forma; así, los metales que forman aleaciones con el hidrógeno, tales como el Pd, Pt, Fe, etc., tienen, generalmente, poca tendencia a producir la sobretensión del H_2 . Este fenómeno no ha podido ser explicado hasta la fecha.

Sabido es que el hidrógeno puede unirse a los metales de muy diversas maneras: o bien disolviéndose en el metal o formándose aleación o combinándose con él. En este último caso puede representar el hidrógeno el papel de catión o de anión. Funciona como anión en sus combinaciones con los metales alcalinos y alcalino-térreos y como catión cuando se combina con el Sb, Si, Sn, Pb, B, etc. Con muchos metales se une el hidrógeno en estado atómico (H) o molecular (H_2), existiendo equilibrio entre ambas clases de combinaciones; así sucede en el Pd, Pt, Ni, Fe, etc. Probablemente todos los metales pueden formar con el hidrógeno esas distintas clases de combinaciones, pudiendo además haber electrones libres y no es inverosímil que la sobretensión dependa del estado del hidrógeno en el interior del metal, de su concentración y de la tendencia a un cierto equilibrio de estas distintas modificaciones y que en este caso la presión de los electrones en el metal influya en las variaciones de la sobretensión.

Fenómenos análogos a los que se verifican con el hidrógeno tienen también lugar en la *descarga de los iones O'* , pero en este caso los fenómenos son más complicados, al menos en apariencia, porque la sobretensión para el oxígeno varía además en las circunstancias exteriores y con las manipulaciones a que haya podido someterse previamente el electrodo. En este caso se forman, generalmente, combinaciones más o menos estables del oxígeno con el metal que constituye el electrodo, como vimos ocurre al níquel y al plomo, en las págs. 137 y 151 de este mismo tomo.— La polarización por el oxígeno aumenta mucho más que la del hidrógeno con la densidad de corriente y sobre todo con la duración de la electrólisis. La figura 21 da idea

de estos fenómenos, pero aquí no hemos considerado al potencial de separación como función de la densidad de corriente, sino que se ha puesto de manifiesto la relación que guarda con la duración de la operación electrolítica. Se observa en primer lugar que el orden de sucesión de los metales es muy distinto en uno y otro caso:

El Pt que ofrece poca sobretensión con el hidrógeno, la tiene grande cuando está pulimentado, con el oxígeno y el Ni es el que tiene menos. El aumento considerable de la polarización química con la duración de la electrólisis, es debido a que los electrodos conservan el oxígeno durante largo tiempo, en ocasiones hasta meses enteros, y lo pier-

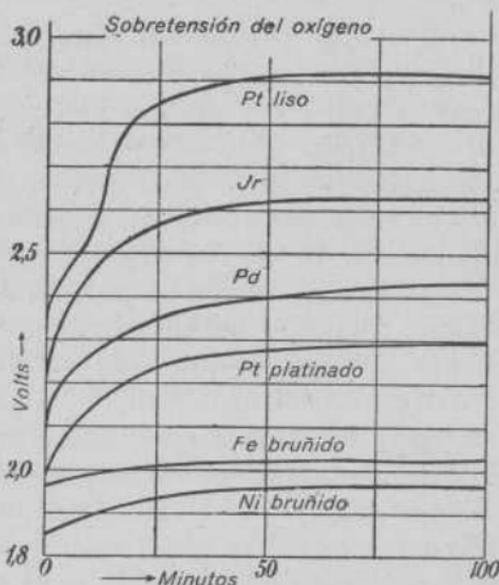


FIG. 21

den cuando se verifica en ellos un fenómeno de reducción, y si la polarización ha sido muy intensa se desprenden del electrodo burbujas de oxígeno durante mucho tiempo; de aquí que muchos de los óxidos formados por electrólisis sólo son estables bajo la acción de la corriente; tales son el PtO_3 y el IrO_4 y otros de mayor grado de oxidación formados sobre electrodos de platino y de iridio, respectivamente. A cada grado de oxidación corresponde un potencial electrolítico con su correspondiente polarización.

Aunque parezca verosímil esta teoría, no explica

todos los fenómenos que tienen lugar en el ánodo; así, por ejemplo, si se hace uso de un ánodo de grafito, que no es susceptible de formar óxido, adquirirá un potencial de 1,6 voltios frente a un cátodo de hidrógeno, y cuando cese la corriente descenderá a 1,1 voltios y aun menos, al mismo tiempo que desprende oxígeno gaseoso.

De lo que precede se saca la consecuencia de que todo cuerpo gaseoso obtenido por vía electrolítica da lugar a estos fenómenos de sobretensión. En la figura 45, pág. 302, se representan las curvas correspondientes al desprendimiento del cloro; por ellas se ve en cuánto excede el potencial necesario para la separación de Cl_2 de un electrodo de platino pulimentado al que se necesita para que se separe de uno de platino platinado; también ponen de manifiesto las curvas la dependencia que existe entre el potencial y la densidad de corriente; ésta empieza con un potencial muy inferior al potencial normal del cloro y con el platino platinado, en disolución alcalina, queda siempre por debajo de 1,35 voltios. La temperatura, también en este caso, hace disminuir el potencial. Con el bromo tienen lugar fenómenos análogos.

Para completar esta teoría, agregaremos que en la separación de los metales, lo mismo que en las reducciones y oxidaciones, se observan fenómenos en que interviene la sobretensión (véase pág. 265).

A falta de conceptos más sencillos, explicaremos sucintamente la sobretensión en la siguiente forma: en muy variadas circunstancias tienen lugar detenciones en fenómenos de una misma especie para los cuales la polarización es muy débil; estas detenciones pueden ser de índole física o química y producen un efecto tal que las reacciones en los electrodos se verifican dando un rodeo irreversible, sea por falta en los mismos de la substancia necesaria o por falta de

activación (tomo II, pág. 61); de aquí resulta una pérdida de energía que se da a conocer por una polarización de carácter anómalo; este exceso de tensión consumida, superior al potencial electrolítico del electrodo, recibe el nombre de «sobretensión» o «polarización química».

Se llaman *impolarizables* aquellos electrodos que no experimentan variación por el paso de la corriente y cuyo potencial permanece, por lo tanto, invariable. El potencial de la plata, por ejemplo, no varía en electrodos de este metal sumergidos en una disolución de AgNO_3 de concentración constante; pero como, según dijimos anteriormente, tan pronto como pasa la corriente, varía la concentración del líquido, resulta que no existen en la práctica electrodos impolarizables, tendremos, pues, que limitar el sentido de la palabra «impolarizable» con la siguiente definición: *Se llaman impolarizables aquellos electrodos cuyo potencial de equilibrio (véase pág. 174) no varía por la electrólisis.* Podemos conseguir con mucha aproximación que un electrodo sea de hecho impolarizable haciendo que la densidad de corriente sea suficientemente pequeña y agitando fuertemente el líquido.

Bajo este concepto, pertenecen a la categoría de los electrodos impolarizables aquellos metales que al disolverse en los líquidos sometidos a la electrólisis o al precipitarse de ellos siguen la ley de Faraday, así como los electrodos de hidrógeno en disoluciones que dan H_2 en el cátodo y O_2 en el ánodo, los electrodos de Cl_2 en la electrólisis de disoluciones de cloruros alcalinos, los electrodos de segunda clase, etc.

Si el electrodo está en contacto con una sustancia que no permite la polarización, es decir, con un *despolarizador* (o despolarizante), éste le convierte por su sola presencia en impolarizable; así, los cuer-

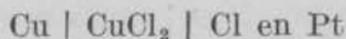
pos oxidantes son despolarizadores de los cátodos, los reductores de los ánodos, el NaOH es despolarizador del electrodo de Cl_2 , en una palabra, toda substancia que hace disminuir la polarización, puede ser considerada como despolarizante; un metal susceptible de disolverse en el baño electrolítico es un despolarizador para el anión, que de otro modo se separaría del electrólito y daría lugar a la polarización del ánodo. En su más amplio sentido *se da el nombre de despolarizadores a aquellos cuerpos; gracias a cuya adición, se produce un potencial de un electrodo*, bien en la electrólisis, bien en los elementos galvánicos. Una reacción actúa como despolarizante sobre otra que se verifica en el ánodo, cuando el potencial positivo de la primera es menor que el correspondiente a la segunda, y por el contrario, para que una reacción produzca efecto despolarizante sobre otra que tiene lugar en el cátodo, es preciso que la primera tenga un potencial más positivo que la segunda.

Tensión de descomposición

En la actualidad se determina la relación de potenciales en la electrólisis midiendo separadamente los potenciales de ambos electrodos por diferentes métodos, uno de los cuales hemos descrito en el tomo I, página 232; las primeras determinaciones que se efectuaron a este respecto se basaban en la determinación de la intensidad de la corriente, que como sabemos depende de la fuerza electromotriz que da lugar a la electrólisis.

Si operamos con electrodos de Cu en una disolución de CuCl_2 y hacemos crecer la tensión a partir de cero, comprobaremos que la intensidad de la co-

riente aumenta proporcionalmente a la fuerza electromotriz, es decir, que la célula impolarizable se conduce como una resistencia cualquiera. Sustituyendo los electrodos de cobre por otros de platino, el fenómeno cambia por completo de aspecto: si hacemos aumentar la fuerza electromotriz, la aguja del galvanómetro, tras ligeras oscilaciones, retrocede y se aproxima al cero, en tanto que la fuerza electromotriz sea inferior a 1 voltio, lo cual es debido a que los electrodos adquieren una polarización que equilibra a la fuerza electromotriz. El obstáculo que se opone al paso de la electricidad procede de que es preciso hacer pasar una corriente que baste a separar en el cátodo una cantidad de cobre y en el ánodo una de cloro tales, que el nuevo elemento formado tenga una fuerza electromotriz igual a la tensión suministrada del exterior. La cantidad de corriente necesaria para elevar en un voltio el potencial de un electrodo, recibe el nombre de *capacidad de polarización* del mismo. Cuando haya pasado por la disolución una cantidad de corriente tal que el cátodo y el ánodo se hayan convertido en verdaderos electrodos de cobre y cloro respectivamente, se habrá alcanzado la fuerza electromotriz del elemento.



A partir de este momento, la intensidad i de la corriente aumenta con la fuerza electromotriz E , de acuerdo con la ley de Ohm. Con electrodos impolarizables de cobre se tendrá: $i = E/r$, siendo r la resistencia, y con electrodos de platino:

$$(50) \quad E - z = ir; \quad i = \frac{E - z}{r}$$

en que z es la *tensión de descomposición*. Esta última es igual a la suma de los potenciales de ambos electrodos:

$$z = \varepsilon_a + \varepsilon_k$$

en el caso que nos ocupa, que es el de una disolución normal con respecto a los iones Cu^{++} y Cl' , se tiene:

$$z = 1,35 - 0,34 = 1,01 \text{ voltios.}$$

Los valores de ε_a y ε_k dependen desde luego de la concentración de ambos iones en la disolución, con arreglo a la fórmula de Nernst. Si esta concentración es débil, el nuevo cátodo de cobre tiene mayor tendencia (en contra de la fuerza electromotriz electroizante) a introducir iones Cu^{++} a la disolución, y el ánodo a formar iones Cl' .

En todas las combinaciones que dan oxígeno anódico e hidrógeno catódico por electrólisis, la tensión de descomposición es evidentemente la misma, pero ésta no es igual, como pudiera creerse, a la fuerza electromotriz del elemento oxhídrico (que es 1,23 v. como se dijo en el tomo II, pág. 106); su valor es aproximadamente 1,67 voltios. Esta cifra es válida, por ejemplo, para los hidróxidos de todos los metales cuyo potencial de separación es menos noble que el del hidrógeno de los ácidos que desprenden O_2 en el ánodo. Se admite que en estos casos no son los escasos iones O^{\bullet} , existentes en el líquido, los que se separan, sino iones OH' que reaccionan entre sí en esta forma: $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$; resulta, por consiguiente, que la electrólisis de estos cuerpos es un fenómeno irreversible.

Los potenciales electródicos varían según sean estas disoluciones neutras, ácidas o alcalinas, pero la tensión de descomposición es la misma. El producto de disociación del agua a 25° es:

$$(51) \quad [\text{H}^{\bullet}] \cdot [\text{OH}^{\bullet}] = 1,21 \cdot 10^{-14}.$$

Cada vez que varía la concentración en una potencia de 10 varía el potencial en 0,0592 voltios; así, si la concentración varía de 1 a $1,2 \cdot 10^{-14}$ la variación

del potencial será $0,0592 \log. 1,2 \cdot 10^{-14}$ voltios. De esta manera se han calculado las cifras de la siguiente tabla que expresan los valores de la alcalinidad del líquido y los correspondientes potenciales de separación:

	Concentración		Potencial de separación	
	H'	OH'	H'	OH'
Disolución ácida...	1	$1,2 \cdot 10^{-14}$	0	+ 1,67
» neutra.	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	- 0,41	+ 1,26
» alcalina.	$1,2 \cdot 10^{-14}$	1	- 0,82	+ 0,85

Las tensiones de descomposición, de las cuales se ha dado una idea en el tomo I, pág 152, fig. 15, se apartan más o menos de la cifra 1,67 voltios en las distintas sales, y en la generalidad de los casos, su valor depende de los fenómenos de despolarización, sobretensión y otros, razón por la cual no nos ocuparemos en la revisión de los numerosos resultados de mediciones que se han efectuado.

Descomposición del agua. Por vía de ejemplo, y para poner de manifiesto la influencia que ejercen algunos fenómenos sobre la tensión de descomposición, propongámonos estudiar la electrólisis del *ácido sulfúrico*. Sea una célula que contenga H_2SO_4 y electrodos de platino; introduzcamos una fuerza electromotriz que haremos crecer a partir de cero, por pequeños aumentos y veremos que después de cada incremento se produce una corriente apreciable que rápidamente disminuye sin llegar a anularse por completo. La resistencia pasajera que encuentra la corriente representa la corriente de carga exigida por la capacidad de polarización de los electrodos (véase pág. 185), y la que resulta en definitiva para cada tensión es la *corriente residual*, ocasionada por la despolariza-

ción permanente de los electrodos. Esta debe su origen a que de los productos resultantes de la electrólisis, H_2 y O_2 , una parte se disuelve en el líquido difundiendo en él y dando lugar a la polarización de los electrodos; y una corriente se encarga de ir produciendo nuevas cantidades de oxígeno e hidrógeno que sustituyan a las invertidas en la polarización. Como se ve, la corriente residual es consecuencia de la difusión y se puede calcular su magnitud por medio de las leyes de la difusión. Estas corrientes se producen siempre que las sustancias polarizantes o despolarizantes se difunden de un electrodo al otro.

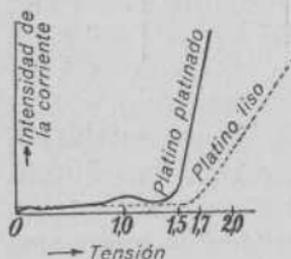


FIG. 22.—Descomposición del agua

Prosigamos el estudio de la fuerza electromotriz que llevaremos en abscisas en un sistema de ejes coordenados y las intensidades correspondientes en ordenadas. Como se ve en la figura 22,

la intensidad de la corriente experimenta un ligero aumento para una tensión de 1,08 voltios que es el potencial correspondiente a la formación de un óxido de platino en el ánodo. A la tensión 1,1 la curva ofrece una inestabilidad que sólo se observa en determinadas circunstancias y que corresponde a la formación de H_2O_2 en el cátodo, ocasionada por la reducción del ácido sulfúrico en el cátodo polarizado, es decir, que este H_2O_2 es consecuencia de una despolarización catódica.

Por encima de 1,08 voltios, la intensidad de la corriente no es constante aunque se mantenga constante la fuerza electromotriz y experimenta un descenso pasajero a causa del aumento de polarización del ánodo. — En el electrodo de platino platinado aparecen las primeras burbujas de oxígeno cuando la

tensión es de 1,5 voltios (determinada con relación a un electrodo normal de hidrógeno); estas burbujas son cada vez más numerosas y la intensidad de la corriente crece rápidamente con la fuerza electromotriz. 1,5 voltios parece ser el potencial de formación de un óxido superior del platino, que constituye un estado intermedio, puesto que se descompone rápidamente con desprendimiento de O_2 , con electrodo de platino pulimentado. Tiene lugar el rápido aumento de la intensidad entre 1,67 y 1,7 voltios; esta tensión es debida a la descarga de iones OH' que reaccionan entre sí formando H_2O y O_2 . Es evidente que la electrólisis es un fenómeno irreversible, cuando en ella intervienen reacciones secundarias, como sucede en particular cuando hay descarga de iones O'' . Hay reversibilidad cuando la tensión del elemento $H_2 | H_2O | O_2$ es 1,23 voltios, que corresponde a la formación de agua; en este caso no hay inestabilidad de la curva (como sucede a 1,08 voltios en la curva anterior), de acuerdo con lo dicho en la pág. 106, porque el oxígeno se vale de su fuerza electromotriz, debido a la inercia de la molécula O_2 , para pasar antes por el estado de óxido y peróxido.

Si se hace crecer aún más la fuerza electromotriz electrolizante, la intensidad de la corriente aumenta, pero no en la medida que expresa la ley de Ohm ($i = E/r$) ε_a , disminuye y origina una resistencia al paso de la corriente, tanto mayor cuanto más elevada sea la densidad de corriente, resultando una fuerza de polarización (fuerza contraelectromotriz) de 2,5 a 3 voltios. Si aumenta la densidad de corriente se producen con frecuencia otros fenómenos, como, por ejemplo, la descarga de iones SO_4'' y HSO_4' en la electrólisis de los sulfatos y su unión para constituir el ion S_2O_8'' , es decir, para formar el ácido persulfúrico (véase pág. 274).

Estos fenómenos tienen lugar en los electrodos de platino en la forma expuesta; con electrodos de

otros metales las curvas correspondientes tienen distinta forma, debido a la sobretensión y a los potenciales correspondientes a los óxidos que se forman.

Conductores intermedios. Consecuencia de las leyes de la polarización es el comportamiento de aquellos cuerpos conductores que se encuentran en un electrolito intercalados en el camino recorrido por la corriente y que no se unen a los electrodos; estos cuerpos reciben el nombre de *conductores intermedios*. Esto ocurre si la corriente tiene poca fuerza contraelectromotriz que vencer cuando atraviesa un metal (resistencia del metal y polarización) y cuando da un rodeo, evitando su contacto (resistencia del líquido sólo). En el primer caso, o sea cuando la corriente atraviesa el metal, se origina polarización catódica en la cara metálica situada frente al ánodo y polarización anódica en la cara que mira al cátodo; al mismo tiempo, el número, i , de líneas de corriente que atraviesan el metal, ha de ser suficiente para vencer la polarización ε , la tensión necesaria será $\varepsilon + ir$, siendo r la resistencia del metal. Si la corriente i pasa alrededor del metal (sin atravesarlo), tendrá que vencer la tensión ir_e (siendo r_e la resistencia del líquido en este rodeo). La corriente no atravesará, por consiguiente, al metal, cuando sea $ir_e < \varepsilon + ir$, y en este caso, el metal se conducirá como un aislador.

Aclaremos lo anterior con un ejemplo: Si en una disolución de sulfato de zinc suspendemos entre los electrodos, y paralelamente a ellos una gran lámina de platino, sólo se depositará zinc en el centro de ésta y nada en la proximidad de los bordes, porque en este caso resulta más fácil para la corriente pasar rodeando a la placa que vencer la polarización del Zn en una de sus caras y la del O en la otra, que en conjunto igualan a la tensión de descomposición del $ZnSO_4$. En el centro de la placa se separa Zn y O_2 , en tanto que la pérdida de tensión por el rodeo sea mayor que la tensión necesaria para vencer la polarización. Si la placa

tuviese un agujero, alrededor de éste no habría líneas de corriente y tampoco se depositaría zinc. Sobre una placa porosa de metal tampoco se deposita zinc y se conduce como un diafragma no conductor. Se podría, por ejemplo, afinar el zinc en una caja de plomo en que los recintos anódico y catódico estuviesen separados por un tabique formado por virutas de plomo, que no constituiría un conductor intermedio, porque en una de las caras de este tabique (la que corresponde a la entrada de la corriente) se depositaría Zn en la cara de salida, PbO_2 y el elemento Zn/ PbO_2 , cuya fuerza electromotriz es superior a 2 voltios, se opondría al paso de la corriente.

Se comprende que la naturaleza de los iones que se encuentran en la disolución represente un papel importante en relación con la naturaleza del metal del electrodo intermedio; así el zinc se disuelve en una disolución de $ZnSO_4$, como también en una de $CuSO_4$, pero en este último caso la polarización es negativa y el paso de la corriente primaria se encuentra favorecido por el electrodo intermedio con una tensión de 1,1 voltios que es la fuerza electromotriz de un elemento Daniell.

La tensión de separación de los iones de una disolución con todas sus complicaciones, la sobretensión de los gases que se separan, la polarización química de los metales separables de los líquidos, su dependencia de la densidad de corriente y la temperatura, tal como la hemos expuesto y los fenómenos análogos de disolución de los metales intermedios, son de verdadera importancia para el estudio de la electrólisis.

CAPÍTULO II

Electrólisis

En el capítulo anterior hemos estudiado las fuerzas que se oponen a la transformación electrolítica de los cuerpos; se las puede clasificar en tres grupos:

1.º La fuerza electromotriz de un elemento constituido por los cuerpos que se forman por la electrólisis.

2.º La fuerza de sentido contrario originada en el interior de un electrólito por las variaciones de concentración.

3.º La polarización química o sobretensión, que es un fenómeno completamente irreversible, y hasta el presente ignoramos si es debido a obstáculos de orden físico, o a desviaciones químicas de las reacciones o a ambas cosas a la vez.

En la descripción y estudio científico de los fenómenos electrolíticos, además de determinar analíticamente los hechos, debemos considerar separadamente los fenómenos de polarización, porque éstos nos dan a conocer el modo de llegar a un resultado satisfactorio y son ante todo una guía segura para el conocimiento de las circunstancias intrínsecas, que nos permitan modificar los fenómenos a voluntad; de otro modo sería preciso conducir la operación electrolítica con arreglo a un recetario empírico (como, por desgracia, ocurre aún en muchos casos).

No podemos presentar en este Manual una exposición en cierto modo completa de lo que acabamos de decir (1); hemos de limitarnos al desarrollo de algunos puntos de vista, escogiendo para su aclaración ejemplos típicos, cuyo conocimiento nos permita interpretar y analizar teóricamente otros fenómenos análogos y sacar partido de su estudio para llevar a la práctica proyectos industriales.

(1) Esta se encuentra, por ejemplo, en la obra de FÖRSTER «Elektrochemie wässriger Lösungen», Editorial von Barth, Leipzig.

En todo electrólito se encuentran siempre diferentes aniones y cationes cuya separación puede dar lugar a las reacciones químicas más variadas; en la separación de los metales hay que considerar los iones metálicos y los iones hidrógeno (metaliones e hidrogeniones), y a veces también alcaliiones y cuerpos susceptibles de experimentar una reducción, así como distintos iones metálicos en un mismo líquido en que nos proponemos separar unos de otros.

Puede decirse que, por regla general, *se verifica siempre el fenómeno que exige menor consumo de energía y que, por consiguiente, origina la menor fuerza de polarización*. Así, de una disolución de $MgCl_2$ se separa sólo H_2 y nada de Mg ; de una de $AgNO_3$ sólo Ag se separa y no H_2 ; de una disolución de sulfato férrico no se separa ni Fe ni H_2 , sólo tiene lugar la reducción de la sal férrica a ferrosa. Como la polarización es importante en este caso, y ésta que no es más que el potencial de la combinación electródica producida por la electrólisis, depende de la concentración de los iones, y por tanto, de la intensidad de la corriente, puede variar por completo el fenómeno si aumenta la densidad de la corriente o si se prolonga la electrólisis.

Los razonamientos son más sencillos, si en vez de tomar como variable la intensidad de la corriente, se toma la *densidad* de la misma, es decir, el número de amperios por $cm.^2$ de superficie electródica, y en vez de la cantidad total de corriente, la cantidad por $cm.^2$. Es evidente que sólo podremos determinar con exactitud la influencia de la densidad de corriente, cuando el electrodo sea igualmente afectado en todas sus partes por la corriente, y por consiguiente, cuando el ánodo, el cátodo y la sección del electrólito tengan la misma forma, puesto que las líneas de corriente se acumulan en los puntos en que la resistencia es menor; deberán, pues, colocarse los electrodos lo más cerca posible el uno del otro. Los electrodos aislados no ofrecen nunca igual densidad de corriente en todas sus partes; además las

líneas de corriente chocan entre sí, lo que impide su distribución uniforme. Hay que arreglárselas de manera que no se tenga que operar con la densidad de corriente por medio del cálculo diferencial, sino que se la pueda calcular por un término medio.

Si sometemos a la electrólisis una disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ con electrodos de Hg, agitando al mismo

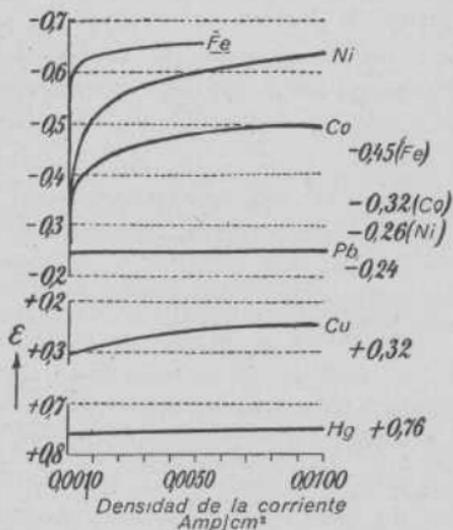


FIG. 23

Polarización química y densidad de corriente

tiempo el líquido, la concentración total permanecerá constante, gracias a la disolución del mercurio en el ánodo, se formará, según dijimos en la página 170, una capa de difusión y se llegará finalmente a la densidad de corriente límite (fig. 19). Pero si el ánodo es de platino, el electrólito pierde poco a poco mercurio, la polarización del cátodo aumenta y la curva queda más aplana, carece generalmente de la parte hor-

izontal y se transforma en la curva de separación del hidrógeno.

Con la mayoría de los metales los fenómenos son más complicados; por definición misma, el potencial de equilibrio (pág. 174) es independiente de la densidad de corriente, y como la polarización de concentración crece lentamente con aquella densidad, se suma esta polarización con la polarización química del metal que, como sabemos, es comparable a la sobre-

tensión y depende en gran parte de la densidad de corriente y de la naturaleza del electrólito.

La figura 23 pone de manifiesto las variaciones de la polarización para distintos metales, cuando aumenta la densidad de corriente; esta última está representada por las abscisas, mientras que las ordenadas representan la tensión electrolítica de separación o potencial ε , medido con respecto al electrodo normal de H_2 .

Para el Hg las determinaciones se efectúan con una disolución de nitrato acidulada, para el Cu, Co y Fe, con disoluciones normales de sulfato (las dos últimas aciduladas con ácido bórico); para el Ni, con disolución normal de NiCl (acidulada igualmente con ácido bórico); para el Pb, con una disolución de silico-fluoruro de plomo, que es la que más se presta a la separación del metal. Las curvas, no dibujadas, correspondientes al Cd y Zn, son análogas a la del Cu, si bien los potenciales son distintos; la curva que se obtiene para el Co con una disolución de $CoCl_2$, coincide casi por completo con la del Ni en disolución de $NiCl_2$.

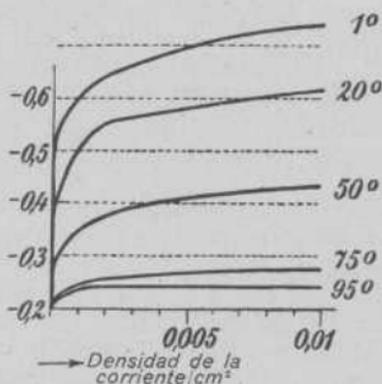


Fig. 24. — Polarización química y temperatura

Como las disoluciones no son normales con respecto a los iones, los potenciales iniciales (correspondientes a una densidad de corriente cero) son diferentes de los potenciales normales que hemos dado en el tomo I, pág. 133. Los potenciales que corresponden a la densidad de corriente cero, van marcados a la derecha de la figura. —El potencial de separación del Hg varía muy poco cuando aumenta la densidad de corriente, a la cual es proporcional y lo mismo sucede al Pb, si bien con éste aparecen ya los primeros

indicios de polarización química que para el Cu (y también para Cd y Zn) son ya algo notables. El Fe, Ni y Co constituyen ejemplos típicos de notable polarización química aun para pequeñas densidades de corriente; en éstos, la elevación de la curva al principio, o sea la razón $d\varepsilon/ds$ es casi igual al infinito; para densidades de 0,005 amp./cm.² en adelante las curvas se convierten en rectas, cuya elevación es debida a que aumenta la polarización de concentración. Como se ve, la separación electrolítica de estos tres metales tiene que vencer grandes obstáculos en el momento de separarse los primeros indicios del metal.

Lo mismo que ocurre con la sobretensión, no se ha podido dar una explicación de la polarización química que abarque todos los fenómenos; se presentan además algunos de éstos para los cuales no se ha podido encontrar explicación satisfactoria.

Las curvas de la figura 24 referentes a una disolución normal de NiCl₂, muestran que la polarización química desciende considerablemente cuando aumenta la temperatura, y esta disminución es tanto mayor, cuanto más elevada es la temperatura ambiente; el Ni a 95° se conduce casi como un metal sin polarización, el Pb por ejemplo. Esto parece indicar que se trata de un fenómeno, de suyo lento, pero que se acelera notablemente con la temperatura.

Se ha pretendido explicar este fenómeno por el aumento de la velocidad de difusión, pero esto resulta insuficiente en la mayoría de los casos y además está en contradicción con el hecho comprobado de que las disoluciones en que el metal forma un ion complejo, oponen más obstáculos y mayores a la electrólisis, que aquellos en que existe el metal como ion sencillo; por lo tanto, si sólo entrase en juego la difusión, todas las sales del mismo metal se conducirían exactamente lo mismo. También se creyó por la disociación completa de los iones complejos, como, por ejemplo,



es un fenómeno que se produce con tal lentitud a baja temperatura que pueden considerarse estos iones como indisolubles. Una cosa parecida ocurre, según la teoría de la hidratación (tomo I, pág. 254), con las disoluciones de las sales sencillas, debido a reacciones análogas a la siguiente: $Ni(H_2O)_n \rightarrow Ni^{++} + nH_2O$. Tampoco se explica por qué el estado del electrodo, en particular de su superficie, ejerce una influencia tan grande en los fenómenos electrolíticos, lo que también ocurre cuando el electrodo contiene hidrógeno a causa de una anterior polarización por este gas. Queda igualmente sin explicación por qué todos los metales que dan lugar a una notable polarización química durante su separación en el cátodo, originan análogos obstáculos cuando se disuelven en el ánodo.

No queremos aumentar el número de hipótesis que se han hecho en esta materia, pero sí puntualizar los hechos dignos de consideración. El cátodo cede un electrón al ion metálico que llega a él y lo neutraliza transformándolo en átomo; éste se introduce en el armazón cristalino del metal electrolítico o se une a otros átomos o iones para formar moléculas o combinaciones que constituyen los productos de la electrólisis, dando lugar a una serie de fenómenos secundarios encadenados los unos a los otros, cuyo mecanismo es difícil desentrañar. Ignoramos en qué forma son sustituidos en la superficie catódica los electrones gastados, cómo se verifica la introducción de los átomos descargados en el armazón cristalino del cátodo, pero está casi fuera de duda que los elementos, por lo que se refiere a la trayectoria de sus electrones, tienen distinta constitución, según se encuentren al estado de iones, átomos o moléculas en las combinaciones, en el interior de un metal o en otra forma cualquiera y que toda reacción supone una variación de las citadas trayectorias, es decir, una variación de la energía interna del elemento. Tal vez tiene lugar una difusión de los electrones en el metal catódico o bien intervienen átomos metálicos cargados negativamente o iones H^- ; también puede ocurrir que haya retrasos en las variaciones de las trayectorias electrónicas, etc., pero, en resumen, sabemos muy poco del mecanismo de los fenómenos electrolíticos.

Una teoría completa de la electrólisis supone el conocimiento de numerosos datos experimentales, pero varía tanto su forma externa con la naturaleza del sistema que se considere, que es más ventajoso estudiarla en su aplicación y acomodación a cada caso especial.

CAPÍTULO III

Metales

En la disolución acuosa de una sal metálica se encuentran siempre, al mismo tiempo que los iones metálicos, por lo menos iones H. Según la regla de la pág. 193, de una tal disolución se separará primero el catión cuyo *potencial de equilibrio* sea menor (o más positivo); de las disoluciones de metales no nobles, sólo se separará H_2 y de las de metales nobles, sólo estos últimos. Por consiguiente, de las disoluciones ácidas se podrán separar los siguientes metales: Sn, Cu, Hg, Ag, Au y Pt; de las neutras, éstos y el Fe, Pb, Tl, y Cd; los demás metales sólo podrán separarse de disoluciones alcalinas o no se separarán. Esto se pone de manifiesto si se intercala la tabla de la separación del hidrógeno, pág. 187, en la tabla de potenciales de la pág. 95 de este mismo tomo. Hay muchas disoluciones metálicas que no pueden hacerse alcalinas sin que se precipite el ion metálico, de donde resulta que el potencial de equilibrio del electrodo es más negativo que el del metal de la disolución; así, pues, el Fe, Ni, Co y Zn no pueden separarse en estas condiciones, pero sí los metales alcalinos y alcalino-térreos. Estos hechos pueden sufrir profundas modificaciones por efecto de la sobretensión del hidrógeno y de la polarización química del metal; también la concentración de los iones H y M (con esta última letra designaremos en lo sucesivo a un metal cualquiera) ejercen una influencia decisiva.

Precipitación de metales; resultados experimentales

En lo que sigue prescindiremos de la discusión teórica de algunos hechos experimentales.

La electrólisis de las sales y bases de los *metales alcalinos* da H_2 en el cátodo, con un rendimiento del 100 %; el ion OH' se retrasa, el alcalión se pone en movimiento y el resultado final es la formación de hidróxido junto al cátodo de la célula. Los potenciales de estos metales son de -2 voltios para arriba, de suerte que aun en las disoluciones más concentradas de sales alcalinas y a pesar de la alta sobretensión del H , son siempre más negativos que el potencial del H_2 .

Lo mismo sucede a los *metales alcalino-térreos*, pero en este caso, los hidróxidos, que son poco solubles, empiezan a precipitarse al cabo de poco tiempo. Sin embargo, se puede obtener el Mg en determinadas condiciones de una disolución de sulfato amónico-magnésico calentada a $70^\circ-80^\circ$ y pequeñas cantidades de Ba de una papilla hecha con $BaCl_2$ y agua calentada a 100° .

De un modo análogo se conducen los *metales de las tierras raras* y muchos otros que, hasta el presente, no se han podido separar antes que el H ; tales son el V , U , Mo , W , Ti , Zr , etc. Se han obtenido indicios de Al con electrodos giratorios de la disolución de su cloruro.

Algunos metales disuelven H , y ocurre entonces que la descarga del ion tiene lugar a un potencial inferior a su potencial de equilibrio, porque la energía libre correspondiente a la formación de la aleación, se resta de la que corresponde a la formación de H_2 . Otros metales forman hidruros gaseosos; tales son el S , Se , Te , As , Sb , Bi , Pb ; el primero se forma con po-

tencial elevado y, por consiguiente, con una densidad de corriente considerable. Con el Ni (y también con el Fe) se separa una aleación Ni-H, cuando el H se descarga junto al metal.

Un típico contraste con los anteriores (que descomponen el agua) lo forman los metales más nobles que el H_2 , en particular el Au, Hg, Ag, Bi, Cu y el paladio y platino al estado metálico, que se separan también de una disolución ácida con un rendimiento de corriente de 100 %. No hay que olvidar la importancia del factor $\log c$ (c = concentración); cuanto más pequeño sea c , más se aproximará el potencial al del H_2 . Como el carácter opuesto de la tensión de disolución y la presión osmótica da lugar a un estado intermedio de equilibrio, no son electrolizables, en general, las últimas porciones de sal disuelta. En el lado positivo se puede hacer variar poco el potencial por aumento de concentración a causa del límite de solubilidad.

Cobre. $\varepsilon_h = +0,34$, en un elemento de la forma Cu/Cu^{++} , su grado de nobleza se aproxima al de H_2 , de tal manera que si se disminuye la concentración, por adición de KCN, por ejemplo, se hace posible la separación de hidrógeno, y si se eleva la temperatura se vuelve a obtener una separación cuantitativa de Cu; el KCN transforma a los iones Cu^{++} en iones complejos. El Cu pertenece, por lo tanto, a la lista de los metales de cuyas disoluciones, según las circunstancias, se separa unas veces metal, otras H_2 y otras ambos a la vez; estos metales son Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; como sus hidróxidos son muy poco solubles, la electrólisis en disoluciones neutras o alcalinas es entorpecida por la precipitación de dichos hidróxidos.

Zinc. $\varepsilon_h = -0,76$ voltios. Se separa también fácilmente de una disolución ácida a causa de la ele-

vada sobretensión del H, y si la densidad de corriente es considerable, tiene forma esponjosa. Las disoluciones más apropiadas son las más concentradas en zinc y con una concentración relativamente pequeña de iones Zn, tales como las disoluciones del fosfato, acetato, formiato, tartrato, oxalato, etc.

En una disolución de $ZnSO_4$ acidulada con ácido sulfúrico, y con cátodo de platino, no se separa casi más que H_2 al principio, pero poco a poco, y debido a la sobretensión de H_2 se va formando una capa de zinc hasta obtener un rendimiento casi cuantitativo de Zn (un 90 % de rendimiento de corriente). Si se separase al mismo tiempo H_2 , se formaría el hidróxido $Zn(OH)_2$; esto ocurre cuando la temperatura es elevada, porque en este caso, la concentración de los iones H^+ es mayor, porque aumenta la disociación de H_2O y la sobretensión disminuye, lo que ocurre, evidentemente, con tanta mayor facilidad cuanto menor es la concentración de los iones Zn^{++} .

La precipitación analítica (1) del Zn se puede conseguir lo mismo en las disoluciones ácidas que en las alcalinas; se hace posible la precipitación en estas últimas porque el $Zn(OH)_2$ se disuelve en las lejías fuertemente alcalinas.

Cadmio. $\epsilon_h = -0,40$ voltios: Ocurre poco más o menos lo mismo que con el Zn, pero se consigue más fácilmente un buen rendimiento de corriente con las disoluciones ácidas.

Talio. $\epsilon_h = -0,33$, en un elemento de la forma

(1) La diferencia esencial entre la precipitación industrial de los metales y la analítica, estriba en que para que la primera se verifique con buen rendimiento, es preciso que la densidad de corriente sea elevada, lo cual no es de gran importancia en la precipitación analítica; además, en la industria no es necesario casi nunca el agotamiento completo del electrólito, lo cual es indispensable en análisis.

Tl/Tl⁺. El talio forma sales taliosas y tállicas; su precipitación al estado metálico no ofrece interés técnico ni analítico. En la electrólisis de disoluciones débilmente ácidas se separa al mismo tiempo Tl₂O₃ en el ánodo, y en determinadas circunstancias tiene aplicación en análisis.

Plomo. $\varepsilon_h = -0,12$, en el elemento Pb/Pb⁺⁺. Ya hemos tratado ampliamente en el capítulo *Acumuladores* de este mismo tomo, del comportamiento electrolítico del Pb en disolución de H₂SO₄; sobre la separación industrial del Pb, véase pág. 240.—El plomo se separa generalmente en forma esponjosa; se puede, sin embargo, obtener un depósito de aspecto metálico, por adición de materias que impidan la formación de compuestos básicos que obstaculizan la electrólisis; entre estas materias podemos citar los ácidos enérgicos, el NaNO₃ y los álcalis, que disuelven las sales básicas.—Analíticamente sólo se aplica el PbO₂ que se forma en el ánodo.

Estaño. $\varepsilon_h = -0,1$ (en la reacción Sn → Sn⁺⁺). Este metal se separa de las disoluciones que contienen sales estannosas y estánnicas, unas veces como tetravalente y otras como bivalente y no siempre se puede explicar esta diferencia; esto es debido a que los potenciales correspondientes difieren poco entre sí y del potencial de H⁺. Sn → Sn⁺⁺⁺⁺ + 0,05, Sn⁺⁺ → Sn⁺⁺⁺⁺ + 0,2.—En las disoluciones concentradas de las sales simples de estaño se forman precipitados densos coherentes, pero si la densidad de corriente es considerable, el precipitado es esponjoso; en las disoluciones diluidas y con débil densidad de corriente, se obtienen finos cristales que crecen por agrupación; si la corriente es densa el precipitado es esponjoso. Con este y otros metales se puede evitar el crecimiento excesivo de los cristales, por adición de materias coloides, como el agar-agar, la gelatina y otras. Los pre-

cipitados que se obtienen con las disoluciones de sales complejas son brillantes, de aspecto metálico; por esta razón se usan para el análisis electrolítico y para refinar el metal, las sulfosales, como el sulfoestannato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_2$ o la sal sódica correspondiente; para estañar el hierro y obtener la hojalata se pueden emplear disoluciones de estannitos o estannatos, siendo el electrolito inicial una disolución de hidróxido alcalino.

Indio. $\varepsilon_h = -0,35$. Se separa de una disolución de sulfato a la cual se ha agregado amoníaco y ácido fórmico; posee brillo metálico y se le obtiene en cantidad ponderable, por cuyo motivo se ha aplicado este método a la determinación del peso atómico del metal.

Molibdeno vanadio y urano. Estos metales forman iones cuya valencia es muy variable. Algunos de sus óxidos funcionan como cationes, como sucede en las sales de uranio, de las cuales se precipita el óxido en el cátodo.

El *hierro, níquel y cobalto*, a cuya familia pertenece también el *manganeso* y el *cromo*, se conducen de muy distinta manera que la mayoría de los demás metales, porque ofrecen una polarización química considerable, como veremos más adelante. Son tan varios y complicados los fenómenos que se originan durante su separación catódica, que su enumeración sin fundamento y enlace teórico, sólo daría lugar a confusiones.

El *arsénico, antimonio* y *bismuto* ocupan la línea divisoria entre metales y metaloides, y pueden, por lo tanto, funcionar como aniones o como cationes. Se puede separar electrolíticamente el As con forma metálica de una disolución de As_2O_3 en ácido sulfúrico fumante.

Antimonio. $\varepsilon_h = +0,1$. Por sus propiedades se

aproxima más a los metales: se le puede separar en forma coherente de sus sales dobles, por ejemplo, del sulfoantimoniato sódico Na_3SbS_4 . Si se prolonga la electrólisis se forman polisulfuros que redisuelven el Sb. Es digno de mencionar el hecho de que el Sb se separa a la temperatura ordinaria en forma de precipitado brillante, no cristalino, de una disolución de SbCl_3 : este precipitado constituye una modificación inestable del Sb, que contiene algo de tricloruro: si se raspa el precipitado con un instrumento cortante, estalla con desarrollo de calor y adquiere forma estable. — También se puede separar el metal de una disolución sulfúrica.

Bismuto. $\epsilon_h = +0,2$. Se obtiene el metal de la disolución del nitrato acidulada con ácido nítrico, pero casi siempre se forma al mismo tiempo peróxido de bismuto en el ánodo. Es preciso que la fuerza electromotriz se mantenga exactamente constante; como el potencial del Bi difiere muy poco del del H_2 , hay que ir disminuyendo la intensidad de la corriente a medida que la disolución se empobrece en bismuto. De la disolución sulfúrica se precipita el metal en estado cristalino si se agita el electrólito.

Metal e hidrógeno

En la **teoría de la separación de los metales**, es decir, de la operación cuyo resultado puede ser alternativa-mente la separación del metal o la descarga del hidrógeno, intervienen con carácter decisivo los factores que vamos a enumerar. Las fórmulas que vienen a continuación, son válidas para iones monovalentes; para los plurivalentes se ha de introducir en las fórmulas (53) y (55) bajo el producto RT un denominador compuesto de tantas unidades como sea la cuantivalencia

del ion considerado. La sobretensión η depende de la densidad de corriente Δ , de la temperatura T y de otras condiciones (véase pág. 179).

$[H\cdot]$ y $[M\cdot]$ representan las concentraciones de los iones hidrógeno y metal, respectivamente, en la masa principalmente del electrólito.

$[H\cdot]_e$ y $[M\cdot]_e$ las concentraciones de los respectivos iones en contacto con el cátodo.

η_H la sobretensión del hidrógeno respecto del metal considerado.

η_M la polarización química del metal (v. pág. 194).

ε_h es el potencial normal (pág. 174) del metal, referido al electrodo normal de hidrógeno.

(52) $\varepsilon_H = + RT \ln [H\cdot]$ es el potencial de equilibrio del H (véase pág. 174).

(53) $\varepsilon_M = \varepsilon_h + RT \ln [M\cdot]$ es el potencial de equilibrio del metal.

La tensión electródica necesaria para la separación es igual al potencial individual (1) que hay que vencer, más la sobretensión o la polarización química.

(54) $-E_H = \eta_H - RT \ln [H\cdot]_e$ es el potencial de separación del hidrógeno.

(55) $-E_M = \eta_M - \varepsilon_h - RT \ln [M\cdot]_e$ es el potencial de separación del metal.

Cuando pasa la corriente, η toma un cierto valor inicial, y los valores de $[H\cdot]_e$ y $[M\cdot]_e$ son distintos de los de $[H\cdot]$ y $[M\cdot]$. — Para saber si en determinadas condiciones se descargarán iones $H\cdot$ o metaliones, no hay que atender a los potenciales de equilibrio respectivos, sino a las polarizaciones $P_H = -E_H$ y $P_M = -E_M$: de estos dos iones se separará primero aquel cuyo potencial sea inferior a la tensión exterior,

(1) El potencial individual se debe tomar con signo negativo: como los metales fácilmente reducibles son positivos (pág. 91), hay que tomar la tensión con el mismo signo: η obra en opuesto sentido. E dirige los electrones hacia el electrodo.

y si ambos potenciales son inferiores a aquella tensión, se separarán simultáneamente.

Las concentraciones $[H^+]_e$ y $[M^+]_e$ dependen en primer lugar de $[H^+]$ y $[M^+]$ y la producción de iones descargados por efecto de la corriente tiene lugar por difusión. Esta producción depende del espesor de la capa difusora (véase pág. 171) y, por consiguiente, de la agitación del líquido, así como de la temperatura, de las constantes de difusión, de la diferencia entre $[H^+]$ y $[H^+]_e$ y entre $[M^+]$ y $[M^+]_e$: la densidad de corriente influye sobre esta última diferencia. También se producen iones por el transporte electrolítico y por disociación de las moléculas que los contienen (por ejemplo, el H⁺ del H₂O), de los iones hidratados y de los iones complejos, cuya velocidad de descomposición representa un papel importante, así como la temperatura.

Los valores de η dependen también de distintas variables. En primer lugar, disminuyen considerablemente cuando aumenta la temperatura (véase pág. 179) y son influidos por la naturaleza de la superficie de los electrodos; la densidad de corriente influye en diferentes formas sobre el valor de η ; así, por ejemplo, si dicha densidad es elevada, se precipita un metal esponjoso para el cual la sobretensión es muy débil. Por el contrario, si el metal electrolítico contiene H (que fácilmente puede adquirir si la densidad de corriente es algo notable), la sobretensión aumenta; desde este punto de vista influye el tiempo que se invierte en la electrólisis, bien sea porque las superficies electródicas ofrecen siempre asperezas en las cuales puede alojarse el hidrógeno, o porque la proporción de H en dichas superficies aumenta de por sí con la duración de la electrólisis.

Como se ve, la separación de un metal no es tan sencilla como a primera vista parece, debido a lo cual no existe

una teoría completa sobre los fenómenos catódicos. Si admitimos como ciertos los potenciales determinados y renunciamos desde luego a analizar las causas internas de la polarización, las relaciones entre el potencial y la densidad de corriente nos permitirán penetrar en el terreno desconocido a que hemos hecho referencia.

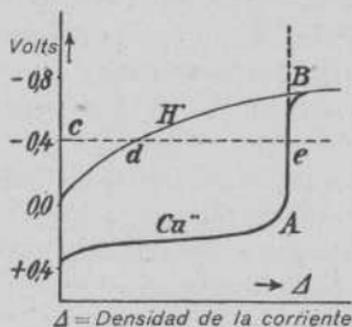


Fig. 25

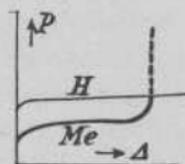


Fig. 26

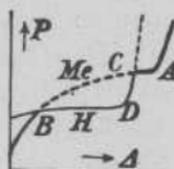


Fig. 27

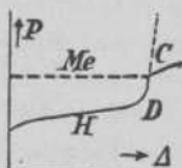


Fig. 28

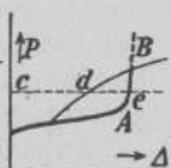


Fig. 29

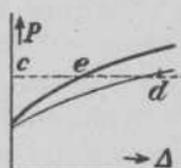


Fig. 30

Sometamos a la electrólisis una disolución de H_2SO_4 , normal con respecto a H^+ , hagamos crecer la densidad de corriente y observemos, por el método descrito en el tomo I, pág. 233, el potencial de un cátodo de Cu , intercalando en el circuito un electrodo de comparación que puede ser, por ejemplo, un electrodo normal de H_2 del cual parte un sifón que llega hasta las proximidades del cátodo de Cu . Tomemos un sistema de ejes coordenados y llevemos en abscisas las densidades de corriente Δ y en ordenadas los potenciales

de polarización P observados. El potencial del H en esta disolución es 0,0 voltios y así se manifiesta tan pronto empieza a circular la corriente; es decir, que según aparece en la figura 25, la curva del H, dibujada con trazo fino, parte de la ordenada que tiene este valor. La sobretensión del H con respecto al Cu aumenta notablemente con la densidad de corriente, según se observa en la figura 20, y, por consiguiente, la curva del H se eleva. Agreguemos ahora CuSO_4 al aparato y repitamos la experiencia. El Cu se separa a su potencial + 0,34 y de esta ordenada parte la curva correspondiente (dibujada con trazo grueso). Cuando crece la densidad de corriente, aumenta débilmente la polarización química del Cu, según se ve en la figura 23, la curva se eleva lentamente hasta llegar al límite de intensidad de corriente (pág. 176). A partir de este punto no aumenta más la intensidad de la corriente, a pesar de que aumenta la fuerza electromotriz, y por consiguiente, aumentará de repente la polarización según una recta vertical, si forzamos la corriente a pasar por el electrólito, aumentando la fuerza electromotriz electrolizante (en la figura 25 ocurre esto en el punto A). A partir de 0,0 voltios empieza también a tomar parte el H en los fenómenos catódicos, débilmente al principio y poco a poco con mayor intensidad. Las proporciones relativas de ambos iones separadas por el paso de la corriente se deducen inmediatamente de la situación de una curva con respecto a la otra: estas proporciones guardan la misma relación que las longitudes de las abscisas que corresponden a una misma ordenada; así, según la figura 25, a -0,4 voltios los iones H^+ y Cu^{++} se separan en cantidades proporcionales a las longitudes cd y ce ; también se deduce de la inspección de la figura 7, que por debajo de 0,0 voltios el rendimiento de la corriente en Cu es de 100%. Las curvas se encuentran

en el punto B, a partir del cual se descargan de preferencia iones H^+ ; pero a causa de la abundante formación de gas, el hidrógeno atraviesa cada vez con más dificultad la capa difusora y los potenciales se hacen oscilantes.

La figura 26 representa, en igual forma, un caso en que ni el hidrógeno ofrece sobretensión, ni el metal (Me) polarización química. En la figura 27, por el contrario, la polarización del metal aumenta considerablemente con la densidad de corriente y poco la sobretensión del H , de donde resulta que cuando la densidad es pequeña se separa el metal con 100 % de rendimiento; la separación de H_2 empieza muy pronto y sustituye cada vez más a la del metal, pudiendo ocurrir que habiendo llegado el hidrógeno a su límite de corriente empiece de nuevo a separarse el metal abundantemente.

Los fenómenos son distintos si en vez del Cu , tomamos un metal menos noble que el H . En este caso y para débiles potenciales del circuito, tendría que vencer el metal una fuerza electromotriz de sentido contrario a la electrolizante, y por consiguiente no se puede hablar de potenciales de separación del H_2 inferiores al potencial de equilibrio del metal.

Si fuese posible conservar en estado pasivo durante bastante tiempo un electrodo de cadmio, por ejemplo, el H_2 se separaría de una disolución normal con respecto a H^+ y Cd^{2+} , con un potencial catódico nulo. Ahora bien; el H con respecto al electrodo de Cd tiene una sobretensión de 1,2 voltios, el potencial de Cd es $-0,4$ y como este metal ofrece escasa polarización química, la posición de las curvas correspondientes será la misma que en la figura 7, pero a una altura que excede a éstas en 1,2 voltios aproximadamente.

El caso de la figura 10 es opuesto al de la figura 7 para pequeñas densidades de corriente, el potencial

de separación de H_2 es inferior al de Me, y esto ocurre hasta llegar, en D, al límite de densidad de corriente del H_2 . Cuando la curva de H encuentra en C a la del potencial de Me, puede verificarse la separación de un metal no noble, como dijimos en la pág. 199 a propósito del Al y Mg; por este medio puede obtenerse el *manganeso* (menos noble), si las circunstancias son a favorables, con un rendimiento de 65 %.

Con respecto al *zinc, cadmio y metales de la familia del hierro* (que son menos nobles que H), alcanzan la sobretensión del hidrógeno un valor tan elevado, que pueden separarse estos metales aun de disoluciones ácidas, empleando electrodos del mismo metal; pero hay siempre descarga simultánea de H_2 en cantidad que depende de la posición relativa de las correspondientes curvas. Las dos curvas se elevan a partir de un punto de igual ordenada (potencial) para ambas. Si la curva del hidrógeno está en la región negativa, como sucede en la figura 29, se separa principalmente Me; si está en la región positiva, como en la figura 30, la mayor parte de la corriente se invierte en separar H_2 , y lo mismo que en la figura 7, las longitudes de las abscisas correspondientes a una misma ordenada nos dan la proporción en que se separan ambos cuerpos: H_2 : Me = *cd:ce*.

Si se quiere separar Zn sobre un electrodo de Pt, como ocurre a menudo en análisis electrolítico, hay que hacer observar que, a causa de la débil sobretensión del H, sólo se separa H_2 cuando la densidad de corriente es pequeña; pero si ésta aumenta hasta llegar al límite con respecto al H_2 y se alcanza el valor del potencial del Zn, el electrodo se recubrirá de zinc; a partir de este momento cesa la separación de H_2 (a causa de la sobretensión) y el Zn se precipita con buen rendimiento. Si la disolución contiene además un metal de menor sobretensión, tal como el hierro, llega un momento en que éste empieza a precipitarse, y cuando esto ocurra se producirá un tumultuoso desprendimiento de H_2 por haber quedado éste libre de la sobre-

tensión, y ocurre con frecuencia que el zinc depositado vuelve a disolverse.

Como puede observarse en las anteriores figuras, los fenómenos son tanto más complicados y confusos cuanto menor es la diferencia entre el potencial del hidrógeno y el de separación del metal. Las causas más insignificantes, y por consiguiente más difíciles de investigar, pueden influir en tal forma que las curvas correspondientes se corten, pero siempre se verificará que la polarización P y la concentración de los iones c_e en las inmediaciones del cátodo se hallan ligadas por la fórmula (9), y por consiguiente se tendrá:

$$(56) \quad c_e = \text{antilog nat } \frac{n(\eta - P - \varepsilon_h)}{RT}$$

La polarización P aumenta con la densidad de corriente (sin ser proporcional la más alta a la otra), porque Δ es proporcional al número de iones separados por cm.^2 de superficie electródica. Las partes superiores de las curvas se modifican cuando varía, y como este último valor depende de la concentración total, de aquí que los resultados sean distintos según se trate de una disolución ácida, neutra o alcalina, o de la disolución de una sal sencilla o compleja.

Aleaciones

Los fenómenos son análogos cuando en vez del hidrógeno y un metal se trata de una disolución de diferentes metales. Eligiendo convenientemente la densidad de corriente y la concentración, se puede conseguir la separación de metales más nobles juntamente con las de los que lo son menos, a lo que coadyuva la energía libre que corresponde a la unión de los meta-

les para formar la aleación. Todo metal aleado con otros posee un potencial más positivo que el metal puro, es decir, que se le puede separar con más facilidad cuando está aleado y es más difícil redisolverlo; esto ha recibido aplicación industrial en la electrólisis de los cloruros alcalinos con el empleo del mercurio.

El mercurio se amalgama con casi todos los metales, incluso con los alcalinos y alcalino-térreos. El potencial representa un papel importante en la obtención de las aleaciones por vía electrolítica, pero no se han podido establecer relaciones bien definidas entre el potencial y la proporción de álcali en la aleación; ocurre en este caso lo que en muchas otras aleaciones, que se forman combinaciones *intermedias*; así, en la serie de las aleaciones Cu-Zn existe la Cu_2Zn_3 , del mismo modo entre las amalgamas de metales alcalinos tenemos las combinaciones Hg_4Na , Hg_{12}K , etc., cuya formación se pone de manifiesto por los puntos acodados correspondientes en las curvas del potencial. Las amalgamas de sodio con menos de 1,7% de Na son casi tan nobles como el Hg; en cambio, por encima de 2,3% Na lo son mucho menos. Debido a la elevada sobretensión del H con respecto a las amalgamas, el Na y el K se separan en el cátodo de Hg con más facilidad que el H_2 , mientras no sea demasiado grande la concentración de la amalgama; cuanto mayor sea esta concentración y la densidad de corriente, tanto más participará el hidrógeno en la descarga. El plomo y otros metales susceptibles de alearse con los metales alcalinos, dan lugar (cuando la densidad de corriente es elevada o cuando la concentración de Na en la superficie metálica alcanza un cierto valor) a la formación de unas nebulosidades oscuras que se extienden por el electrólito; lo mismo ocurre con el Hg cuando la densidad de corriente es superior a 5 amperios por cm^2 .

La formación electrolítica de las aleaciones se rige por las mismas reglas y fórmulas que hemos dado para H y metal en la pág. 206. Si los valores de P son los mismos para los metales que han de alearse se separarán éstos en cantidades proporcionales a sus pesos moleculares. Las circunstancias que intervienen en el fenómeno son siempre complicadas, de tal modo, que para llevarlo a la práctica tenemos que apoyarnos en conocimientos empíricos.

Ejemplo de lo que precede es la formación de las aleaciones Ni-Zn. Si la densidad de corriente es 0,01 amp./cm.² y el potencial 0,5 volt. (este último es aún bastante diferente del potencial de separación del Zn) y se electroliza una disolución débilmente ácida que sea $n/2$ con respecto a los sulfatos de los metales, se obtiene una aleación Ni-Zn en que la proporción de Zn es aproximadamente de un 25 %; si se eleva hasta el doble la densidad de corriente, el potencial sube bruscamente hasta cerca de 0,7 volt. y la aleación contiene hasta 75 % Zn.

En una disolución de cianuro cuproso CuCN en KCN , se forman las sales complejas $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ y $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$, por cuyo motivo la concentración de iones Cu^+ es del orden de magnitud de 10^{-30} y corresponde a una variación del potencial de cerca de 1,73 volt., es decir, de + 0,52 a - 1,23 voltios; si la disolución contiene Zn, a la constante del complejo $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$:

$$k = \frac{[\text{Zn}^{++}](\text{CN})^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-17}$$

le corresponde una variación del potencial del Zn de unos 0,47 volt., es decir, de -0,76 a - 1,23 volt.; la experiencia y las determinaciones efectuadas han demostrado que cuando el exceso de KCN es pequeño, el Cu es más noble que el Zn, y lo contrario sucede en las disoluciones concentradas de KCN . Resulta, por consiguiente, que la polarización química del $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} \\ \text{Zn} \end{array} \right.$ en las disoluciones de sales complejas disminuye $\left\{ \begin{array}{l} \text{notablemente} \\ \text{poco} \end{array} \right.$ con la densidad de corriente, y por tanto, en el caso que nos ocupa se formará latón en el cátodo, a pesar de ser el potencial muy inferior al de separación del Zn, lo que prueba que el latón no es una

mezcla, sino una verdadera aleación. — Análogamente, el potencial de separación del Cu en una disolución de sal compleja, se aproxima tanto al del Sn, que se forma en el cátodo una capa de bronce cuando aquella disolución contiene también Sn.

Forma de los precipitados

Tanto en Análisis como en Metalurgia es indispensable que el precipitado metálico sea compacto; en Galvanoplastia se exige además que ofrezca una superficie lisa y que esté uniformemente distribuido sobre el objeto que constituye el cátodo. El conocimiento de los factores que afectan a la forma es, por lo tanto, de gran importancia técnica. Podemos distinguir tres formas o estructuras, todas cristalinas, que son susceptibles de transformarse unas en otras.

La estructura *macro-cristalina* (o de cristales gruesos) la adquiere el metal depositado cuando la densidad de corriente es débil y la concentración del electrolito considerable. Si la densidad de corriente es elevada, los metales que tienen tendencia a la cristalización, como el Pb, Sn, Ag, etc., forman agrupaciones dendríticas que van surgiendo en el seno del líquido y que se transforman en agujas formando un revestimiento aterciopelado, si la electrólisis se lleva a cabo con bastante rapidez. La tercera forma es la del *metal en polvo* obscuro.

Si el potencial de separación es elevado, y en particular con densidades de corriente bastante grandes y sobre todo empleando como electrolito sales complejas, el metal se deposita en la forma *compacta* requerida por el Análisis y la Metalurgia; los metales del grupo del hierro dan en estas condiciones un depósito de un grano tan fino que parece pulimentado. Debido a esta finura se aplica el depósito metálico a los más insignificantes huecos y salientes del objeto

suspendido en el cátodo, llenando así las condiciones exigidas por la *Galvanoplastia*.

En realidad no deberían formarse precipitados compactos en la acepción propia de la palabra. Tan pronto se depositase metal en un electrodo de superficie lisa, en éste se originaría una prominencia que atraería hacia sí las líneas de corriente porque está más cerca del ánodo que el espacio que la rodea; deberían, pues, ir creciendo los depósitos metálicos originados primero, quedando los espacios comprendidos entre ellos libres de precipitado.

Se ha calculado que la capa difusible, en la cual no ejerce influencia una agitación moderada del líquido, y en la que se verifica la separación del metal, tiene un espesor de 10^{-3} mm. La densidad de corriente más conveniente para el afino del cobre es, aproximadamente, de 0,1 amp./cm.² y es capaz de depositar en un segundo 0,033 miligr. de Cu que ocupan un volumen de 0,0037 mm.³ Si, por ejemplo, en la primera milésima de segundo se han depositado cristales separados unos de otros por $\frac{1}{10}$ de mm.³ es decir, que se han formado 10 000 cristales por cm.² de superficie catódica, el volumen de cada cristal será aproximadamente de $0,4 \cdot 10^{-9}$ mm.³ y considerándolos como cubos, su arista tendrá una longitud de algo más de $0,7 \cdot 10^{-3}$ mm. que en relación con el grueso de la capa difusible, es como si fuera una montaña que haría irregular la distribución de las líneas de corriente y daría lugar a la formación de agrupaciones dendríticas y agujas excluyendo por completo los precipitados compactos. La experiencia demuestra todo lo contrario.

Los precipitados compactos que se forman a pesar de lo que acabamos de decir, son consecuencia de la polarización de concentración favorecida por la polarización química que, como sabemos, aumenta con la densidad de corriente. La acumulación de las líneas de corriente en las puntas de los cristales da lugar a que en ellas disminuya el número de iones del electrolito y disminuyan por consiguiente la conductibi-

lidad y las líneas de corriente, originándose un elemento de concentración entre las partes salientes (menos concentradas en iones) de los cristales y los huecos o partes entrantes (más ricos en iones), cuyo efecto es disolver metal en las primeras (las puntas) y precipitarlo en las segundas (las partes entrantes). Consecuencia de todo esto es que se regulariza la circulación de las líneas de corriente y que las densidades de corriente elevadas se debilitan a causa del aumento de polarización química a que dan lugar y también por repulsión electrostática. Si el electrólito está muy concentrado no tiene lugar esta disminución de iones en los extremos de los cristales. Los metales de escasa polarización química se separan electrolíticamente en cristales gruesos; tal ocurre con los metales nobles, que son los que tienen más tendencia a adoptar la estructura cristalina, y si la densidad de corriente es elevada forman agujas o se separan en forma pulverulenta. Así, el Pt y el Au se precipitan de sus sales sencillas casi siempre en forma de polvo que se puede separar con facilidad.

En general, todas las causas que aumentan la polarización favorecen la formación de precipitados compactos y uniformemente depositados; pero, además de la polarización y de la naturaleza del metal, influyen en la forma del precipitado otras circunstancias, tales como la naturaleza del anión combinado con el ion metálico.

El Cd forma fácilmente agrupaciones cristalinas arborescentes cuando se le separa de sus combinaciones con los iones Cl' y SO_4'' , y lo mismo ocurre con Ag, Pb y Sn en sus sales sencillas. Los metales del grupo del hierro Fe, Ni, Co y también el Zn separados de sus combinaciones con el ion Cl' forman cristales más gruesos que cuando se les precipita de las sales que forman con SO_4'' . La plata se precipita en cristales más gruesos de su combinación con NO_3' que la que forma con SO_4'' . Las sales complejas sobre todo,

cuando el metal forma parte del anión, dan cristales muy finos, y por consiguiente un metal muy compacto, como ocurre al Pd, Cd y Ag separados de su combinación con el ácido hidrofúosilícico y a casi todos los metales en disolución con cianuro potásico; el Zn en disoluciones con SO_4 da un precipitado más compacto cuando se agrega $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al líquido.

Para lograr una economía del coste de instalación en la industria metalúrgica, se procura conseguir una rápida precipitación y, por consiguiente, una densidad de corriente elevada, es decir, obtener la mayor cantidad posible de metal por hora y unidad de superficie catódica, sin que el metal tome la forma pulverulenta. Esto puede conseguirse por medio de una agitación conveniente; así, en la metalurgia del cobre se emplea un cátodo cilíndrico giratorio, si éste se mueve lentamente; una corriente de 0,1 amp./cm.² precipitará Cu en polvo, pero si se hace girar al cátodo con una velocidad de 1000 revoluciones por minuto y la densidad de corriente es 0,3 amp., el metal se deposita en forma compacta, lo que representa una economía de $\frac{1}{3}$ en el gasto de instalación. Una adición de H_2SO_4 hace aumentar la densidad de corriente admisible, y siempre (y con todos los metales) se forma polvo cuando se excede el límite de densidad de corriente, sobre todo si al mismo tiempo se separa gran cantidad de H_2 .

También influye en la forma del precipitado el grado de oxidación del ion: así, por ejemplo, el Pb^{++} se separa de sus disoluciones en estado cristalino, en las mismas condiciones en que el Pb^{+++} se precipita en forma de esponja.

La temperatura ejerce muchas veces notable influencia en la estructura del metal depositado, pero no siempre en el mismo sentido. Una temperatura elevada ayuda a conseguir una concentración uni-

forme por difusión y disminuye la polarización química, favorece la formación de cristales y perjudica el depósito uniforme del precipitado, impidiendo que los metales que suelen precipitarse en polvo fino adquieran esta forma; así, el oro, que tiene esta tendencia, se precipita en estado compacto de una disolución clorhídrica caliente. Podemos citar como ejemplo la obtención electrolítica del antimonio:

0,02 Sb con 30 % H_2SO_4 a 18° , en reposo, con 10^{-4} amp. polvo				
» » » » con agitación » 10^{-3} » comp.				
» » » 100° » » 10^{-2} » »				
» con HCl caliente » » » » 10^{-1} » »				

La formación del *metal esponjoso* obedece, probablemente, a distintas causas que la del polvo. La esponja se extiende generalmente por el líquido y dificulta la difusión en el seno de su masa, lo que parece indicar que se han agotado los iones de la disolución y, por consiguiente, el metal sólo puede separarse en la parte del lodo dirigida hacia el ánodo. Se obtiene con mucha facilidad el Cu y Ag en forma de lodo, cuando la concentración de iones metálicos es débil en el electrólito, siendo éste una sal simple (no compleja) y la densidad de corriente elevada. El lodo de plata es negro cuando se encuentra bajo la acción de la corriente y se vuelve gris claro cuando cesa ésta y también en los puntos por los cuales no pasan líneas de corriente; el cambio de color de negro a gris tarda en producirse cuando el líquido contiene iones OH' o materias coloides, debido tal vez a que la plata toma este estado (el coloide) antes de transformarse en la modificación gris. Este lodo es tan ligero que flota por encima del líquido, y mientras es negro contiene hidrógeno, retenido a causa de la polarización, y que se desprende cuando cesa la corriente.

Comportamiento de los ánodos metálicos

Los principales fenómenos anódicos son: la separación de los aniones contenidos en el electrolito, tales como la transformación de $2Cl'$ en Cl_2 , de $2O''$ en O_2 , pudiendo tener lugar al mismo tiempo transformaciones secundarias, como la de $4OH'$ en $O_2 + H_2O$, la de $2HSO_4'$ en $H_2S_2O_8$, etc., como también oxidaciones de los cuerpos próximos al ánodo, disolución del metal anódico, etc.

Los metales poco nobles se disuelven en el ánodo con un potencial anódico tan bajo que no da lugar a la formación de O_2 . En metales nobles, platino por ejemplo, se forma oxígeno cuando no intervienen fenómenos que puedan producir una polarización anódica menor que la del O_2 ; en determinadas circunstancias los metales menos nobles pueden conducirse a este respecto como los nobles y también en ciertos casos adoptan una «forma pasiva» (modificación).

Pasividad. Con la palabra pasividad, en su más amplio sentido, se designan a todos aquellos fenómenos que impiden que un proceso se verifique con el potencial de equilibrio que le corresponde y dan lugar a otros fenómenos de mayor polarización; tales son la sobretensión, la polarización química, etc. En un sentido más estricto se llama pasividad al estado que adopta un metal cuando, a causa de la polarización anódica, no facilita a la disolución el número de iones que corresponde al potencial que reina en el ánodo, y en particular cuando no cede ion alguno en el líquido.

Según las causas se pueden distinguir dos clases de pasividad: en la primera, la disolución del metal en el ánodo es impedida por haberse formado sobre este una capa de substancia mala conductora, un

óxido, etc.; en la segunda clase de pasividad no se puede apreciar la formación de una tal capa en el ánodo y en muchos casos se sabe positivamente que no existe, y sin embargo ha tenido lugar una modificación del metal, bien sea por el oxígeno acumulado en éste o por agotamiento de los iones respectivos en el metal mismo, por cuya razón no puede continuar cediéndolos al líquido.

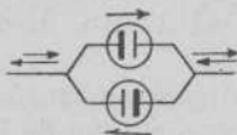


FIG. 31

Rectificador de corriente

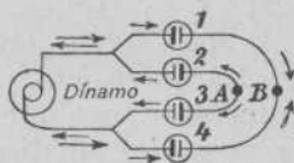


FIG. 32

En las disoluciones de sulfatos, carbonatos y otras que producen O_2 en el ánodo, se recubre el *aluminio* de una capa tan gruesa de óxido, que puede llegar a impedir el paso de corrientes hasta de 100 voltios; si entonces se invierte el sentido de la corriente, desaparece la capa, y entonces el metal pulimentado ya no ofrece obstáculo alguno al paso de la corriente catódica.

En esto se funda el empleo de electrodos de aluminio como *rectificadores de corriente*. Si en una disolución de $(NH_4)_2 CO_3$ provista de dos electrodos, uno de ellos de aluminio, se hace pasar una corriente alterna, el electrodo de Al sólo deja pasar una fase de la corriente. Si se enlazan paralelamente dos células así constituidas, pero de modo que estén en comunicación los electrodos de nombre contrario, como se indica en la figura 31, una de las células dejará pasar la fase positiva y la otra la negativa. Con dos de estas dobles células se puede transformar una corriente alterna en continua, como se indica en la figura 32, en que las líneas gruesas representan los electrodos de aluminio y las flechas indican la dirección de los electrones negativos. Las células 1 y 4 sólo dejan pasar los electrones de izquierda a derecha y las 2 y 3 de derecha a izquierda. Como se ve en la figura,

la presión electrónica está dirigida de *A* hacia *B*, es decir, que entre *A* y *B* existe una diferencia de potencial de corriente continua; si estos dos puntos no están unidos por un conductor, la máquina no producirá, en general, corriente, a pesar del doble enlace en cortocircuito, pero si se enlazan *A* y *B* por medio de un alambre, circulará por éste una corriente continua. El efecto útil del rectificador de corriente es de un 75 a 80 %, pero disminuye con el tiempo.

Existe una serie de metales en los cuales no se forma, al menos en apariencia, una capa de óxido, y, sin embargo, se vuelven pasivos; tal ocurre al hierro usado como ánodo y polarizado en la disolución de una sal de oxácido, que en estas condiciones no se disuelve en forma de ferriiones ni de ferroiones; lo mismo sucede al cromo. También se consigue volver pasivos a algunos metales sumergiéndolos en HNO_3 concentrado; después de la inmersión el metal no desprende hidrógeno en contacto de los ácidos ni desaloja de sus sales a los metales más nobles que él; la pasividad desaparece por la polarización catódica. Los metales en estado pasivo se conducen, en general, como si fuesen inatacables, y desde este punto de vista se asemejan al platino. La pasividad no es una cualidad absoluta, sólo hay distintos grados de pasividad que determinan si, por ejemplo, si a $-0,6$ volt. pasan a un líquido cromoiones o a $-0,5$ volt. son cromiiones los que se forman, o si a $+1,3$ volt. se divuelve el cromo en forma de cromatión por acumulación de oxígeno. Si se polariza Fe en disolución de NaOH a temperatura elevada y a $0,85$ voltios (medido este potencial por comparación con un electrodo normal de hidrógeno), el metal pasa al líquido en forma de Fe^{++} ; si aumentamos el potencial, el hierro se ennegrece y a mayor aumento, a unos $0,7$ volt., empieza a formarse ferrato sódico (que coincide con una brusca elevación del potencial).

La teoría que supone que la pasividad es debida únicamente a la formación de una película de óxido sobre el metal, no explica por qué los mismos metales que en su separación catódica tienen tendencia a la polarización química, son los que ofrecen en mayor grado los fenómenos de pasividad. Se tendría que admitir que la pila o manantial de corriente aspira electrones del ánodo y que en el agregado metálico se forman iones que en forma de Cr^{2+} , Cr^{3+} o Cr^{6+} , por ejemplo, pasan a la disolución, donde se unen al electrólito o a los aniones que contiene el líquido, en cuyo estado se les caracteriza por medio del análisis.

Se han ideado distintas teorías para explicar la pasividad; no es este el lugar adecuado para discutir las o para defender una u otra de ellas; baste decir que hasta la fecha no se ha dado una explicación satisfactoria y definitiva del fenómeno.

Fenómenos anódicos. La mayor parte de los metales, bajo el influjo de la polarización anódica, pueden dar origen a iones de distinta valencia química. A esta disolución del metal se opone, como en la separación catódica, un fenómeno de polarización que se suma con el potencial de equilibrio, la polarización química y la polarización de concentración; tiene el mismo significado que el logaritmo de la concentración iónica y que la sobretensión y obra en el mismo sentido que la acumulación de iones, si la hubiera, en la parte de la capa difusible del lado del ánodo. La formulación corresponde a la fórmula (54) de la página 205 pero con distinto signo; el potencial necesario para la disolución será por consiguiente.

$$(57) \quad -E = \eta + \varepsilon_h + RT \ln [M]_e$$

Los iones que se forman se acumulan en la capa difusible, en contacto inmediato con la superficie del ánodo, cuando la velocidad de difusión no es su-

ficiente; además, la sobretensión anódica es en todo análoga a la catódica; la figura 33 representa, por vía de ejemplo, la polarización anódica del cobre en una disolución de CuSO_4 acidulada con ácido sulfúrico y la del níquel en una disolución normal de NiCl_2 a 15 y a 50°. La polarización química del cobre es débil; con el níquel, por el contrario, a la temperatura ordinaria, sólo a costa de una tensión considerable puede conseguirse una intensidad de corriente algo notable. Toda elevación de temperatura disminuye en alto grado la polarización.

El potencial de los metales varía también según las manipulaciones a que hayan sido sometidas; así, la acción del laminador, del martillo y otras que les comunican dureza, hacen disminuir la tensión de dis-

olución, a tal punto, que las partes más duras se disuelven antes y las más blandas se desprenden del ánodo y caen en forma de polvo.

Este fenómeno es comparable al de la disolución de las **aleaciones**, en que se disuelve el metal que tiene mayor tensión de disolución al mismo tiempo que los metales más nobles se precipitan al estado del polvillo. La fórmula (54) es aplicable a cada uno de los metales que constituyen la aleación; las simples mezclas de metales poseen el potencial del menos noble y éste se disuelve hasta que no queden vestigios del mismo en la superficie del ánodo; cuando la polarización de este componente menos noble de la aleación haya aumentado por causa de las variaciones de concentración o de la polarización química, hasta alcanzar el

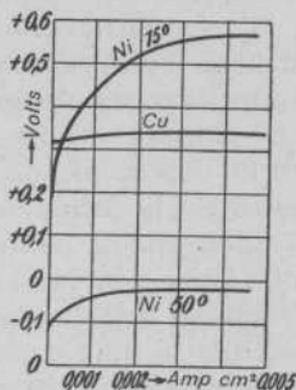


FIG. 33. — Polarización química anódica

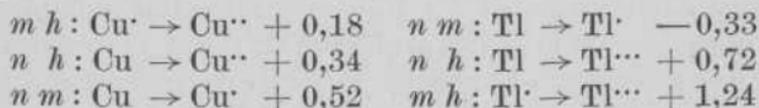
valor del potencial de disolución del metal que le sigue en grado de nobleza, empieza éste a disolverse sin que por ello se interrumpa la disolución del primero, si bien, casi siempre, el segundo se disuelve en pequeña cantidad y el resto se precipita en forma de lodo anódico dejando al descubierto nueva superficie del metal menos noble.

Si la aleación contiene metales químicamente combinados, estas combinaciones se consideran desde el punto de vista de la fuerza electromotriz, como metales simples con un potencial determinado, que siempre es más noble que el del menos noble de los componentes; la disolución de estas aleaciones en el ánodo se rigen por su composición. Ejemplos de estas combinaciones son las Cu_2Zn_3 , CuCd_2 , SnCu_3 , etc. Si las aleaciones son verdaderas disoluciones sólidas, como ocurre a la mayor parte de las que reciben aplicación industrial, hay que restar su potencial del valor de la energía libre de disolución, y, por consiguiente, se necesita una cantidad determinada del metal más noble para ennoblecer el potencial del menos noble. Esta *acción protectora*, relacionada con la estabilidad química de las aleaciones, corresponde a distinta composición en las diversas aleaciones.

El principio del ennoblecimiento tiene lugar en los puntos en que cada 8 átomos del metal menos noble corresponden a 1, 2, 3... átomos del noble. Esto depende, naturalmente, de la construcción del armazón cristalino de la aleación y, por consiguiente, la solubilidad en el ánodo será muy complicada. La experiencia ha demostrado que en la práctica metalúrgica, sólo en contados casos, se consigue una separación cuantitativa de los metales, por disolución anódica; siempre se forma en este punto un barro con cantidades más o menos importantes del metal menos noble, y también, en muchos casos, se disuelve una parte del metal noble.

Los metales de valencia variable obedecen a las mismas reglas que las aleaciones, pero siempre exis-

te un equilibrio entre los distintos grados de valencia. Si llamamos nm , nh y mh las diferencias de potencial entre los grados de oxidación, inferior, medio y superior, respectivamente (véase pág. 101), el potencial del fenómeno nh estará siempre comprendido entre nm y mh ; ahora bien; puede ocurrir que nm sea más positivo o más negativo que mh ; en el $\left\{ \begin{array}{l} \text{primer} \\ \text{segundo} \end{array} \right.$ caso, y suponiendo igual la concentración, el metal se disuelve principalmente con su grado $\left\{ \begin{array}{l} \text{superior} \\ \text{inferior} \end{array} \right.$ de oxidación. Ejemplos típicos son los siguientes:



Así, pues, cuando se forman disoluciones de sales simples de Cu, el metal pasa primero al líquido en forma de iones cúpricos, y cuando la concentración de éstos es tan grande que el potencial del Cu calculado por la fórmula (48) alcanza el valor + 0,52 voltios, pasan también a la disolución iones cuprosos.

Las fórmulas de los potenciales son:

$$\varepsilon_{nh} = 0,34 + 0,029 \log [\text{Cu}^{+}]; \quad \varepsilon_{nm} = 0,52 + 0,058 \log [\text{Cu}^{+}].$$

Si ambos son iguales, el metal se disuelve en forma de Cu^{+} y Cu^{2+} en la siguiente proporción:

$$0,18 = 0,029 \log \frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}; \quad [\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cu}^{+}]^2 = 1,62 \cdot 10^6 : 1$$

Si $\text{Cu}^{2+} = 1$, se tendrá aproximadamente $\text{Cu}^{+} = 0,00078$. Según cálculos basados en la conductibilidad eléctrica, una disolución normal de CuSO_4 contiene aproximadamente 0,436 equivalentes de iones Cu^{2+} , y por consiguiente habrá en contacto con Cu, es decir, en estado de equilibrio, $3,4 \cdot 10^{-4}$ de iones Cu^{+} . Si se eleva la temperatura, el equilibrio se inclina algo en favor de Cu^{+} ; es decir, que se disol-

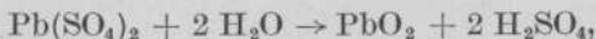
verá más Cu en forma de Cu^+ . — Si, a causa de una elevada densidad de corriente, desaparece la difusión y los iones cúpricos se acumulan en la superficie electródica, ocurrirá lo mismo con los iones cuprosos, a fin de mantener el equilibrio. Si el equilibrio se altera por determinadas circunstancias, como por ejemplo, elevación de temperatura, puede ocurrir que inmediatamente se formen en el ánodo más iones Cu^+ , que los que corresponden según la fórmula anterior, y si esta disolución rica en iones Cu^+ se mezcla con el electrolito, se produce el siguiente equilibrio: $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$; es decir, que se separa de la disolución *cobre pulverulento* en forma de barro anódico.

La concentración de los iones puede influir notablemente en los fenómenos anódicos, según las circunstancias. En una disolución en que el ion cuproso se encuentre oculto en una combinación compleja, el potencial de la transformación $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$ es negativo, y puede ocurrir el caso de que este potencial sea inferior a 0,34 voltios, formándose, por consiguiente, sal cuprosa, de preferencia en el ánodo. En general, los iones que forman compuestos poco estables, tienen tendencia a formar combinaciones complejas; así, el Cu^+ las forma con más facilidad que el Cu^{2+} ; en las disoluciones de sales haloideas, por ejemplo, forma el ion cuproso complejos tan estables que el Cu se disuelve en ellas como ion monovalente, y por el contrario, en disoluciones de sulfato o nitrato, se disuelve como bivalente; en presencia de NH_3 se forma también en el ánodo gran cantidad de iones Cu^+ , a causa de la tendencia de los iones cuprosos a formar combinaciones complejas con el amoníaco. La causa de todos estos fenómenos es el descenso de la concentración de los iones Cu^+ por la formación del complejo.

El oro se conduce de modo análogo al cobre; en las disoluciones de sales simples se disuelve el Au formando principalmente iones trivalentes; los potenciales difieren muy poco, en este caso, y muchas veces se separa del líquido cristales de oro.

Los demás metales de valencia variable, tales como el Hg, Sn, Pb, Cr, Fe, Co, Ni se conducen en opuesto sentido, en particular el talio. Estos metales forman, generalmente, al disolverse, iones del menor grado de valencia. También en este caso ejerce influencia la concentración de los iones y la formación de sales complejas; así, a pesar de que el potencial de los iones mercuriosos es más negativo que el de los mercúricos, el mercurio se disuelve en la disolución de sales haloidas, como bivalente, debido a que en estas condiciones Hg^{\cdot} forma sales complejas; es decir, que se verifica la reacción $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{\cdot}$ en vez de $2 \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{\cdot}$.

Si la formación de iones tiene que vencer resistencias considerables, puede inclinarse tanto hacia el lado positivo que se descargue O en el ánodo (los electrodos se vuelven pasivos), o que el metal se disuelva con una valencia más elevada. En el anterior grupo de metales los iones son tanto más débiles cuanto más elevada es su valencia y, por consiguiente, la hidrólisis de sus sales será considerable; así, por ejemplo, la disolución del plomo tetravalente se descompondrá hidrolíticamente según la igualdad:



y como el PbO_2 es poco soluble, se precipitará en el ánodo. A veces estos óxidos constituyen un anión débil, sobre todo en presencia de un catión energético (formación de plumbitos, plumbatos, ferratos, cromatos, etc.); así la disolución del cromo en líquido alcalino puede formularse así:

disolución en el ánodo: $\text{Cr} = \text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6 \ominus$

hidrólisis: $\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 6 \text{H}^{\cdot}$

formación de

complejo: $\text{CrO}_3 + 2 \text{K}^{\cdot} + 2 \text{OH}' = 2 \text{K}^{\cdot} + \text{CrO}_4^{\cdot\cdot} + \text{H}_2\text{O}$

reacción total: $\text{Cr} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}' = 6 \text{H}^{\cdot} + \text{CrO}_4^{\cdot\cdot} + 6 \ominus$

Los 6 H⁺ se descargan en el cátodo, durante la reacción, de suerte que el resultado final es la formación de cromato potásico. Si se evita la polarización química, elevando la temperatura, por ejemplo, se forma la sal cromosa.

Pueden citarse muchos casos análogos: el Fe, por ejemplo, forma ferratos cuando la densidad de corriente es considerable; el Mn, según las circunstancias, forma manganatos o permanganatos, etc. No se sabe con certeza si estas reacciones se verifican en la forma que hemos indicado para el cromo; según otros autores, el ion O se descarga y uniéndose al Cr en la lejía de potasa cáustica, forma CrO₂ soluble.

Estas reacciones que, aparentemente, no tienen razón de ser, y que exigen mayor potencial que otras que pudieran igualmente verificarse, han sido relacionadas, lógicamente, con los fenómenos de pasividad, pues se admite como cierto, que la polarización química anódica y la pasividad tienen el mismo origen. Aunque no se ha explicado satisfactoriamente la pasividad, ni las causas que la producen, se ha discutido mucho sobre el particular; para unos es una mera cuestión de velocidad de reacciones que da lugar a un retraso en la transformación del átomo en ion, mientras que otros opinan que se trata de una carga de O, por la cual el átomo del metal adopta un estado intermedio entre el óxido propiamente dicho y el átomo metálico. Hasta la fecha no se ha podido constituir una «teoría de la pasividad» que comprenda y explique convenientemente todos los hechos observados.

Galvanostegia y Galvanoplastia

Ambas artes se ocupan en la obtención de precipitados metálicos sobre determinados objetos; se llama *Galvanostegia* cuando se propone depositar una capa metálica que quede adherida al objeto con el fin de protegerle de la acción de los agentes exteriores o para mejorar su aspecto, y *Galvanoplastia*, cuando

el depósito metálico una vez obtenido, es separado del objeto sobre el cual se ha formado y del cual reproduce exactamente la forma. En el primer caso, se habrá de conducir de tal modo la electrólisis, que el objeto y el precipitado queden sólidamente unidos entre sí, formando, por ejemplo, una aleación superficial; en el segundo caso no ha de tener lugar esa unión o aleación, pero es indispensable, sobre todo al principio de la operación, que el precipitado sea de una extremada finura, a fin de que se aplique a los más ligeros huecos y desigualdades del molde a fin de obtener una fiel reproducción de éste. Los *baños* o *capas protectoras* deberán cubrir completamente el objeto, de lo contrario penetrará el aire y la humedad bajo la capa, y si el objeto que se ha de recubrir constituye el metal más noble, como ocurre, por ejemplo, con el hierro galvanizado (hierro recubierto de zinc), la capa protectora se oxidará; si, por el contrario, la capa metálica es más noble que el metal que se trata de recubrir, como sucede con el hierro cobreado, se formará óxido férrico (orín) entre ambos metales y en vez de evitarse la oxidación del hierro se la acelerará y hará saltar la capa de cobre.

En las dos ramas de la Galvanotecnia tiene especial importancia la preparación previa de las piezas u objetos que han de recibir el depósito metálico. Para que la capa metálica sea uniforme y adherente, es preciso limpiar y desengrasar con mucho cuidado los objetos que hayan de ser sometidos a la galvanostegia; los medios empleados para la preparación y limpieza varían según la forma del objeto y la naturaleza del metal que lo constituye.

Cuando los dos metales no son susceptibles de formar aleación, se recubre primero el objeto de una delgada capa de otro metal; así, la plata no se adhiere al hierro, ni el níquel al zinc, por lo cual se da primero

al hierro o al zinc una ligera capa de cobre o latón y luego se procede al niquelado o plateado. En muchos casos da resultado favorable el «avivado», que consiste en recubrir el objeto con una tenue capa de mercurio.

Si se desea metalizar un objeto mal conductor de la electricidad, se le empapa primero en cera fundida, se le barniza y se recubre el barniz, húmedo aún de una delgada capa de grafito en polvo, cuidando de que toda la superficie quede bien cubierta; esta capa constituye el soporte que recibe el depósito metálico. Los precipitados que así se obtienen no son bien adherentes y constituyen el paso de la galvanostegia a la galvanoplastia. Por este medio se pueden metalizar los más variados objetos: la loza, la porcelana, las flores y las hojas, el cuero, los objetos de madera, etcétera, y en especial los negativos galvanoplásticos.

Para este último objeto se prefiere generalmente el cobre, porque este metal se presta muy bien a la obtención de reproducciones irreprochables de los modelos; pero, en cambio, tiene el inconveniente de que los clisés de cobre son relativamente blandos, y si se destinan a la impresión o al grabado sólo resulta bien la primera prueba, porque el clisé se deforma con la presión; para este objeto se prefieren los galvanos de hierro o níquel, que se preparan haciendo depositar sobre el negativo una delgada capa de níquel que luego se refuerza con el depósito de cobre.

Siendo preciso para los trabajos galvanoplásticos que el precipitado metálico sea muy fino, habrá que emplear todos los medios necesarios para conseguir esa finura, al objeto de que la superficie sea completamente lisa; para ello se hará uso de una corriente de densidad adecuada y se operará a temperatura conveniente, agregando al líquido materias coloides, si es preciso. Lo mejor es preparar el baño con sales complejas, y es sabido que casi todos los metales las

forman con la disolución de cianuro potásico. Como sabemos, el precipitado metálico reúne, en general, mejores condiciones cuando la concentración del líquido es pequeña; se procurará, por consiguiente, que la disolución no sea demasiado concentrada; con objeto de aumentar la conductibilidad del líquido convendrá agregarle «sales conductoras», como son los sulfatos y cloruros alcalinos, entre otras. La capa metálica deberá tener el mismo grueso en todas sus partes, para lo cual se da al ánodo, en lo posible, la forma del objeto, colocando, por ejemplo, ánodos auxiliares en las partes correspondientes a los huecos, y desviando las líneas de corrientes de las partes salientes, por medio de pantallas no conductoras.

Los aparatos empleados en Galvanotecnia son muy sencillos. Para los baños se emplean cubas de gres o de vidrio, o bien de hierro esmaltado interiormente, o de madera forrada de plomo, etc., cuyos bordes superiores están provistos de ranuras sobre las que descansan unas barras metálicas que pasan a cierta altura del líquido; de una de estas barras se suspende el ánodo por medio de un gancho, y de la otra el objeto que se quiere recubrir de la capa metálica, procurando en lo posible que sus superficies sean paralelas. Para pequeños objetos se les suspende en el centro de un tambor giratorio, revestido interiormente de una tela metálica para dar paso a la corriente; de este modo, cuando el tambor gira, los objetos cierran el circuito en el cátodo y los ánodos que le rodean varían de posición de un modo continuo. — Terminada la operación se lavan los objetos, se les seca con serrín y se les limpia y pulimenta.

La Galvanoplastia es un oficio que se debe aprender de un químico experimentado. Tanto la composición del electrólito, como la densidad de corriente más adecuada, se determinará experimentalmente y se prestará la mayor atención y vigilancia a los incidentes que puedan ocurrir.

Procedimientos metalúrgicos

Hay que distinguir en primer lugar entre la *obtención del metal de sus minerales* y la *afinación del metal*. En el primer caso se procura extraer, cuantitativamente en lo posible, el metal de los líquidos obtenidos por tratamiento del mineral, sin preocuparse de su pureza. En la afinación, por el contrario, se disuelve el metal impuro en forma de ánodo y se separa puro y en forma comercial en el cátodo, sin preocuparse del completo agotamiento de la disolución.

Ambos procesos exigen instalaciones complicadas y conductores gruesos y ramificados para corrientes de gran intensidad. Las instalaciones resultan caras, y por consiguiente, el coste de fabricación muy recargado por el interés del capital invertido; así, pues, para obtener algún beneficio se ha de mirar mucho la economía y hay que recuperar y sacar partido de todas las impurezas del metal.

Oro. Este metal se obtiene a veces electrolíticamente, de la disolución en cianuro potásico que resulta del tratamiento de las arenas auríferas por KCN; el oro se disuelve en este líquido gracias a la presencia del oxígeno. En general, no vale la pena hacer uso de la electrólisis; casi siempre se precipita el oro de estas disoluciones por medio del zinc, sin el empleo de corriente eléctrica.

La *afinación* es remuneradora, porque en la compra del oro bruto sólo se paga el Au que contiene, y no las impurezas, tales como Ag, Pt, etc. En esta operación se emplean las placas de oro bruto como ánodo, y una delgada lámina de oro como cátodo; el electrolito es una disolución que contenga alrededor de 50 gr. de AuCl_3 por litro, acidulada con 3% de HCl; a la temperatura de 60 a 70° se obtiene en el cátodo un depósito adherente de Au. El platino se disuelve,

pero no se deposita en el cátodo, porque su potencial en esta disolución es algo menos noble que el del oro; para recuperarlo se empieza por precipitar del líquido el resto de Au por medio del SO_2 y en la disolución separada del oro, se precipita el platino al estado de cloroplatinato amónico, por medio del NH_4Cl . La plata se precipita durante la electrólisis en forma de AgCl , que se acumula en el barro anódico, de donde se la extrae.

Para el dorado galvánico de objetos se emplea una disolución de $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

Plata. No es ventajosa la obtención electrolítica de la plata de los minerales; *la afinación*, por el contrario, está muy generalizada. Para ello se funde la plata bruta (con 90 a 95 % de Ag) para darle forma de placas, que constituyen el ánodo y que durante la electrólisis se mantienen dentro de unos sacos de tela para recoger el barro; el cátodo es una delgada lámina de plata fina. La plata se separa en forma de agujas; terminada la operación, y después de seca, se la coloca en un tamiz y se la somete a la acción de un rodillo de madera que se mueve en uno y otro sentido. El electrólito es una disolución débilmente acidulada por HNO_3 , que contiene unos 0,7 Ag por litro (en forma de AgNO_3). El cobre que contiene la plata bruta se disuelve, por lo cual hay que cambiar el electrólito de vez en cuando. El barro anódico contiene oro, platino y plata separada mecánicamente; se le funde y traslada al taller de afinación del oro.

El *plateado galvánico* constituye una industria muy generalizada y bastante conocida. El electrólito es una disolución de cianuro de plata en cianuro potásico; hay que agitarlo ligeramente durante la operación y se deben poner en práctica todos los medios encaminados a conseguir un depósito metálico bien liso. Los objetos plateados se someten después al pulimento.

Cobre. Se han propuesto numerosos procedimientos para la obtención electrolítica del cobre de sus minerales, pero todos adolecen de defectos más o menos importantes que les hacen poco prácticos; en cambio, se ha generalizado mucho la afinación electrolítica del metal.

Afinación del cobre. Esta operación es remuneradora, a pesar de lo costoso de la instalación, en primer lugar, porque priva totalmente al cobre de sus impurezas, obteniéndose un metal con 100 % de Cu, que como conductor, constituye un material precioso en Electrotecnia, pues es sabido que el cobre puro es mucho mejor conductor de la electricidad que el impuro; y en segundo lugar, porque la recuperación de las impurezas basta para cubrir los gastos de la afinación, ya que de 1000 kg. de cobre bruto, se obtienen por término medio, 3 kg. Ag y 40 gr. Au.

Hay que conducir la electrólisis en tal forma que no se precipite Cu_2O en el cátodo, porque este óxido volvería frágil al cobre; esto ocurre fácilmente cuando la densidad de corriente es considerable y da lugar a una separación simultánea de H_2 . Es preciso evitar también la formación de iones de cobre monovalente, que podrían dar lugar a la precipitación de cobre metálico pulverulento en forma de barro anódico, según vimos en la página 226; por consiguiente, habrá que evitar que la temperatura se eleve por encima de 50 a 60°. Aunque la proporción de CuSO_4 aumente en el electrólito por disolución de Cu y Cu_2O en el ácido sulfúrico que contiene y disminuya, por consiguiente, la proporción de H_2SO_4 , este último es regenerado de un modo continuo.

El cobre bruto procedente del convertidor contiene menos impurezas volátiles que el que procede de hornos de reverbero; la composición de este último es, poco más o menos: 98 % Cu, 0,3 % Ag, 0,01 % Au, 0,1 % Pb, 0,02 %

Bi, As y Sb, 1 % Fe y Ni, 0,02 % Zn y pequeñas cantidades de Te, Se, S, O, etc.

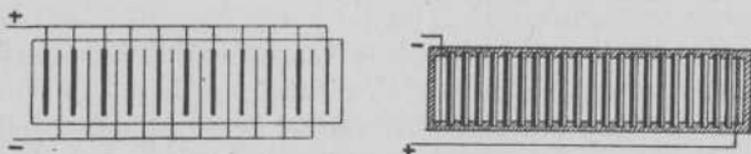
Los metales nobles Au y Ag se reúnen en el barro anódico al estado metálico y Pb en forma de $PbSO_4$. El Ni, Fe y Zn quedan en disolución y hay que evitar que ésta se concentre demasiado en dichos metales. Los metales cuyo potencial es próximo al del cobre, como Sb, Bi y As constituyen un peligro, porque ennegrecen el precipitado y hacen desmerecer al cobre en sus aplicaciones como metal conductor; para evitar que se separen simultáneamente con el cobre, es conveniente eliminarlos previamente del cobre bruto, y también emplear electrolitos de bastante concentración en Cu, agitar el baño y procurar que la densidad de corriente no sea demasiado elevada.

El cobre electrolítico de buena calidad contiene, por lo menos, 99,9 % de Cu; también se le ha obtenido con 99,99 % y más. El barro se disuelve por ebullición con H_2SO_4 que contenga ácido nítrico y se le somete a tratamientos químicos para recuperar los metales que contiene.

Escogiendo convenientemente la concentración y la densidad de corriente se puede modificar la dureza y la resistencia del producto. Las materias orgánicas, tales como la gelatina en gran cantidad, influyen desfavorablemente en las propiedades físicas del metal, y, por el contrario, les favorece la adición de una parte de gelatina por $30 \cdot 10^6$ partes de disolución. Una pequeña cantidad de Cl' es beneficiosa, porque evita la presencia de iones Ag' en el líquido, precipita los cuprosos en forma de $CuCl$ y dificulta la separación simultánea de As y Sb; sin embargo, una cantidad de Cl' superior a 0,005 % hace que el precipitado tome la forma de agujas, ignorándose la causa de esta modificación.

En la técnica de la afinación del cobre se distinguen dos sistemas. En el llamado «sistema múltiple», representado esquemáticamente en la figura 34, se suspenden alternadamente en el baño muchos ánodos

y cátodos, enlazados los primeros a un conductor común y los segundos a otro, de modo que resulten tantas corrientes derivadas como pares de electrodos. En el «sistema en serie» (fig. 35) no hay más que un ánodo de PbO_2 y una lámina de cobre como cátodo, pero entre ambos electrodos hay suspendido un gran número de placas de cobre, la mitad de las cuales funcionan como ánodos y la otra mitad como cátodos, o sea, como conductores intermedios en que el cobre bruto es sustituido poco a poco por cobre electrofítico.



Figs. 34 y 35. — Afinación del cobre

Las placas van suspendidas, en forma de estandarte, de unos listones de madera colocados sobre el baño, en sentido transversal, y tienen aproximadamente 8 mm. de grueso por 60 cm. de ancho e igual altura. Cada baño contiene un crecido número de estas placas, por ejemplo, 130, y trabaja con un potencial de 17 volt., o sea 0,13 volt. por placa. Las placas se gastan en catorce días, al cabo de los cuales se sustituyen las de cobre puro por otras de cobre bruto. La temperatura se mantiene entre 30 y 50°; la densidad debe ser de unos 200 amp./m.²; el rendimiento de corriente es de 90 % y el costo de la afinación resulta en América a 30-35 marcos por tonelada.

En el sistema múltiple el aparato consiste en una caja de madera revestida interiormente de plomo. Se emplean como cátodos láminas delgadas de cobre, y como ánodos placas de cobre bruto de 2 a 3 cm. de grueso y $\frac{1}{2}$ a 1 m² de superficie; este cobre ha sido sometido con anterioridad a un tratamiento especial para disminuir la proporción de impurezas volátiles. Con objeto de poder hacer uso de máquinas de elevada tensión, se enlazan entre sí varios baños; el gasto de tensión será algo mayor (unos 0,3 volt.), a temperaturas de 40 a 45° y para 180 amp./m.². La distancia entre los electrodos es en este sistema de 4 a 5 cm., mien-

tras que en el sistema en serie, esta distancia es sólo de 1 cm. El rendimiento de corriente es de 90 a 95 %.

Tanto si se usa un sistema como otro, los líquidos usados se someten a un tratamiento especial en aparatos con ánodos de plomo, se precipita el cobre que contienen y se regenera el H_2SO_4 . El electrólito debe contener alrededor de 10 % de H_2SO_4 libre y 10 % de $CuSO_4$. — Es difícil aconsejar a cuál de los dos sistemas deba darse la preferencia. El sistema en serie exige una gran vigilancia, pero requiere menos local por tonelada y día de producción y consume un 30 % menos de energía.

El *cobreado galvánico* se utiliza, como ya dijimos, para obtener un depósito metálico intermedio sobre los objetos que se desea recubrir de un metal con el cual no forman aleación. Para el plateado es preferible emplear como metal intermedio el latón en vez del cobre, porque el color de éste se ve por transparencia a través de la delgada capa de plata. Como electrólitos se emplean disoluciones del metal en cianuro potásico, a las cuales se agregan otras sustancias cuya utilidad haya sido demostrada por la experiencia.

Un baño de cobre muy práctico es el siguiente:

Se disuelven 20 gr. de acetato cúprico en medio litro de agua y se agrega una disolución de 25 gr. KCN, 25 gr. de Na_2CO_3 cristalizado y 20 gr. de $NaHSO_3$ en 500 gr. de agua; la densidad de corriente debe ser de $3 \cdot 10^{-2}$ amp./cm.² y la tensión de 3 volt.

El *enlatonado* se usa más bien para formar una capa receptora de otro metal; se puede recomendar el siguiente baño:

Se disuelven en un litro de agua 14 gr. de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 14 gr. de $ZnCl_2$, 40 gr. de KCN, 10 gr. de Na_2CO_3 , 14 gr. de $NaHSO_3$ y 2 gr. de NH_4Cl ; la densidad de corriente debe ser de 2 a $3 \cdot 10^{-2}$ amp./cm.². El color del latón depende del mayor o menor valor de la densidad de corriente; si este valor es elevado, se obtiene un metal claro.

Zinc. El gran consumo de retortas de zinc en los procedimientos térmicos usuales de afinación, ha dado lugar a gran número de experiencias para la

obtención electrolítica del zinc de sus minerales. La dificultad estriba en primer lugar en el alto potencial del zinc y, por consiguiente, la separación no será posible más que sobre placas de este metal, a causa de la elevada sobretensión del H; además, en este caso, la separación simultánea de H₂ es altamente perjudicial, pues como dijimos en la página 210, bastan ligeros indicios de un metal más noble, para que el hidrógeno acumulado en el cátodo quede libre de la sobretensión y se desprenda, dando lugar a la redisolución del Zn, y como el zinc bruto contiene metales de esta naturaleza, es preciso evitar que éstos se separen al mismo tiempo que el Zn. El hierro constituye una excepción e influye favorablemente porque se separa aún con más dificultad en electrodo de zinc, es decir, que muestra con respecto al Zn una polarización química considerable. El zinc tiene tendencia a separarse en forma esponjosa, sobre todo cuando se forma al mismo tiempo H₂ y es, por consiguiente, alcalino el líquido catódico; en este caso se precipita Zn(OH)₂ y se forman mallas esponjosas que se extienden rápidamente. Esto se puede evitar procurando que el electrólito sea siempre ligeramente ácido en todo el baño y que contenga además suficiente número de iones Zn (50 a 60 gr. de Zn por litro), y que la densidad de corriente no sea muy considerable, sin que por eso sea demasiado débil, porque en este caso disminuiría la sobretensión del hidrógeno indispensable para la separación del zinc; así se ha llegado a determinar a este efecto la densidad relativamente débil de 0,03 a 0,01 amp./cm.². Como electrólito se emplea el sulfato o cloruro de zinc; este último tiene el inconveniente de que es más difícil de obtener partiendo del mineral que el sulfato.

Cuando se disuelve en H₂SO₄ el sulfuro de zinc tostado queda gran parte de Fe insoluble; en cuanto a los metales

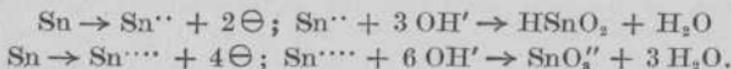
nobles es preferible precipitarlos antes de la electrólisis, por medio de una lámina o varilla de zinc. — Antiguamente se usaron ánodos de plomo, pero éstos tenían el inconveniente de formar PbO_2 que oxidaba la pequeña cantidad de manganeso que siempre existe en el baño, dando lugar a la formación de permanganato, que originaba una corriente residual, cuyo efecto era disminuir el rendimiento de la corriente principal. Se han empleado electrodos de bióxido de manganeso con los cuales una corriente de 3,5 volt. da un rendimiento de corriente de 80 %.

Más sencilla es la *afinación* del zinc porque no da lugar a fenómenos complicados, puesto que el zinc bruto empleado como ánodo se disuelve fácilmente. En esta operación produce zinc de 99,9 % de pureza (el resto es casi siempre Pb), tomando como electrolito una disolución débilmente ácida de $ZnSO_4$ con una corriente de 1 voltio y 0,015 a 0,02 amp./cm.² Para separar de la disolución las pequeñas cantidades de metales más nobles que contiene, se la hace circular de un modo continuo sobre zinc y además se procura oxidar el hierro por la acción combinada del oxígeno y el óxido de zinc, al objeto de precipitarlo en forma de hidróxido férrico.

Para el *zinceado* se utilizan disoluciones débilmente ácidas, por ejemplo, aciduladas con ácido bórico, y se obtienen precipitados compactos de color gris claro, que se emplean ventajosamente para preservar al hierro de la oxidación (hierro galvanizado), aun cuando su espesor no sea más que de algunas centésimas de milímetro. Esta capa de zinc es más resistente a las acciones mecánicas que la obtenida por la acción del fuego; el hierro galvanizado es más limpio y ofrece más resistencia a los agentes químicos que el metal desnudo.

Estaño. La fabricación electrolítica de la *hojalata* ha sido abandonada casi por completo por ser más fácil el estañado al cloro.

Para extraer el estaño de los recortes de hojalata, que contienen de 2 a 3 % Sn, se apisonan estos residuos en unas cestas y se les suspende en el ánodo de un baño electrolítico, agitando el líquido para igualar la concentración. La disolución ha de ser alcalina; los iones de Sn que se originan se transforman en estannito o estannato:



Como los potenciales difieren muy poco entre sí, se forman las dos clases de iones, en cantidades poco más o menos equivalentes que se separan asimismo en el cátodo. El hierro de la hojalata se vuelve pasivo y no se disuelve, pero si se introduce oxígeno cesa el desestañado. Se opera a 70° para conservar una fuerte polarización química. En el transcurso de la electrólisis se eleva la tensión de 0,7 a 2,5 voltios; con objeto de que los generadores de corriente tengan una carga uniforme, se enlazan entre sí varios baños que se encuentren en distintas fases, desde el punto de vista electrolítico, de modo que la tensión media sea de 1,5 voltios. Terminada la operación en un baño se separa del cátodo el metal, que tiene aspecto afieltrado.

El *estañado* electrolítico no ha llegado a desterrar el procedimiento ordinario con el estaño fundido; pues si bien permite una notable economía de estaño, se tropieza en cambio con el inconveniente de que este metal tiende a depositarse en forma porosa y es difícil obtener una capa lisa y brillante.

Plomo. En Metalurgia no se toma en consideración la obtención electrolítica de este metal, a partir de sus minerales, por ser más sencilla la reducción de éstos por el carbón; en cambio, su *afinación* en cajas o lechos electrolíticos, se ha generalizado mucho.

El electrolítico es una disolución débilmente ácida de fluo-siliciuro de plomo PbSiF_6 con 0,01 % de gelatina, que da un precipitado muy pulido. Los ánodos están formados por placas de plomo bruto y los cátodos por láminas delgadas de plomo. La instalación es análoga a las que se usan para el afino del cobre; las cajas son asfaltadas interiormente.

Con una corriente de 0,2 a 0,25 voltios y 100 amperios por metro cuadrado se consigue un rendimiento de corriente de 95 %. De las impurezas que acompañan al metal bruto, el Zn, Fe, Co, Ni, Sn quedan en el electrolito y el Cu, Sb, Bi, Au, Ag, As quedan en estado sólido adheridos al resto del ánodo. Por este método se obtiene plomo de 99,997 %; un baño de 1 m.³ produce 80 toneladas de plomo, antes de que sea preciso renovar el electrolito por causa de las impurezas acumuladas en él.

Hierro. La obtención electrolítica del hierro sólo tiene razón de ser cuando se trata de preparar un metal completamente puro con fines electrotécnicos, en particular electroimanes, porque el hierro puro que resulta de la afinación electrolítica tiene mayor permeabilidad magnética y menor histéresis que el ordinario.

A causa de la gran diferencia que existe entre los distintos potenciales del hierro (véase pág. 242), sólo se considera la reacción $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ con $-0,43$ voltios; se deberá, por lo tanto, cuidar de que la sal ferrosa no sea oxidada por el aire y transformada en sal férrica. Como la sobretensión del hidrógeno en el hierro no es considerable, pero sí la polarización química del Fe, sólo se pueden emplear disoluciones muy débilmente ácidas y muy concentradas en iones Fe^{++} ; por esta razón se prefieren las disoluciones de FeCl_2 o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ a las de FeSO_4 , que es menos soluble.

La separación simultánea de H_2 da lugar a que queden rezagados iones OH' , por lo que siempre se precipita $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (véase fig. 30, pág. 207); para debilitar este efecto se agrega al baño una sal amónica, que se apodera de los iones OH según la reacción: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}' \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$. Generalmente se trabaja con poca densidad de corriente y a temperatura bastante alta. El hierro con H_2 se vuelve frágil y tiende a exfoliarse. El carbono procedente del hierro bruto de los ánodos pasa en parte a los cátodos y además el hierro obtenido contiene siempre FeO . Para purificarlo, una vez terminada la electrólisis, se le calienta a unos 1000° ;

de esta manera el FeO es reducido por el C y el CO₂ que se forma reacciona con el H₂ disuelto en el hierro originando la mezcla gaseosa conocida con el nombre de gas de agua, la cual, debido al calor y al reblandecimiento del hierro, se desprende. El hierro purificado por esta manipulación complementaria es muy apreciado para preparar electroimanes.

Níquel. El *niquelado* electrolítico del hierro y del acero al objeto de preservarlos de la oxidación, se ha generalizado mucho y es de gran importancia desde el punto de vista económico. La electrólisis representa un papel importante en la metalurgia del níquel y va ganando terreno de día en día; además, el níquel ofrece un interés científico especial como tipo de metal de comportamiento electroquímico complejo.

En su forma bivalente los tres metales del grupo del hierro, Fe, Co y Ni, descomponen el agua y tienen potenciales normales negativos:

	Fe	Co	Ni
Potencial de M → M ^{··}	—0,43	—0,29	—0,22
» » M → M ^{···}	—0,04	+ 0,4	(+ 0,6)
» » M ^{··} → M ^{···}	+ 0,75	+ 1,8	(+ 2,3)

En las disoluciones de sulfatos, incompletamente disociadas, los potenciales son 0,03 más negativos. Los potenciales correspondientes a la transformación del Co y Ni trivalentes en bivalentes, exceden al potencial del oxígeno; de aquí resulta que los iones Ni^{···} no son estables en disolución acuosa y tiene lugar la hidrólisis:



La sobretensión del hidrógeno en estos metales para poca densidad de corriente, es respectivamente 0,1, 0,07 y 0,14 voltios, pero aumenta considerablemente con la densidad de corriente, como lo demuestra la figura 23, pág. 194, siempre que la temperatura sea baja; a temperaturas elevadas, el aumento es apenas de

$\frac{1}{10}$ de voltio (fig. 24). Según la forma en que ha sido trabajado, corresponde el Ni al tipo de la figura 29, página 207, o al de la figura 30; ahora bien; la separación simultánea de H_2 modifica estas figuras, porque debido a los iones OH' que origina, da lugar a la formación de hidróxidos metálicos en el cátodo, que impurifican el metal; además, como estos metales, sobre todo el níquel, disuelven el hidrógeno, se vuelven frágiles, resulta que los precipitados adquieren tensiones internas que los hace exfoliables.

Desde luego que en estas condiciones los metales nobles quedan en disolución porque se evita en gran parte la sobretensión del hidrógeno. Hay que evitar todo lo que puede ser causa de formación de hidrógeno; la disolución ha de ser, sólo, débilmente ácida y rica en iones metálicos; es preciso, además, disminuir en lo posible la polarización química del metal, por medio de una conveniente elevación de temperatura.

La formación de óxido que ennegrece el metal, depende en gran parte de las condiciones de la experiencia. El precipitado obtenido a bajas temperaturas de disoluciones neutras diluídas contiene siempre óxido; se las deberá, por consiguiente, acidular, aunque lo menos posible. Si por la electrólisis se origina un ácido, como ocurre, por ejemplo, en el análisis electrolítico, en que el metal se ha de separar por completo, quedando el ácido en la disolución, es muy conveniente agregar a la sal un ácido débil, que hará las veces de catión con respecto al de la sal que es más enérgico y originará pocos iones H^+ , los suficientes, sin embargo, para evitar la precipitación del hidróxido; el ácido bórico es muy a propósito para este objeto, porque su constante de disociación es muy pequeña, 10^{-9} aproximadamente.

La unión del hidrógeno al metal aumenta además la polarización química de la separación del mismo, pero como este poder de absorción es limitado, también lo será el aumento de la polarización química.

Resulta, pues, que el potencial de separación depende también del tiempo que se invierta en la electrólisis, lo que complica más el fenómeno y más aún cuando el electrólito contiene dos metales del grupo del hierro (Fe, Co, Ni), en cuyo caso se forman aleaciones de composición irregular con gran tendencia a la exfoliación.

En la técnica industrial se procura privar todo lo posible de Fe al electrólito; un pequeño resto de este metal no perjudica si se emplean disoluciones concentradas (normales por lo menos) de NiCl_2 o NiSO_4 ligeramente aciduladas, y se trabaja a 80-90° con una densidad de corriente que no pase de 0,03 amp./cm.² La adición de la sal sódica correspondiente (cloruro o sulfato) aumenta la tenacidad del metal.

Todos los métodos industriales para la obtención electrolítica del níquel no son en el fondo más que una *afinación* del metal, puesto que se emplean ánodos preparados por fusión del « mineral concentrado » procedente del tratamiento metalúrgico de minerales de cobre y níquel (Kupfernickel), que contienen 55 % Cu y 40 % Ni, con poco hierro. Con este concentrado se prepara la disolución, por la acción del Cl en presencia de NaCl; el cloro se produce en el mismo baño por electrólisis del cloruro sódico. Este procedimiento no introduce materias extrañas en el metal y ocasiona pocas pérdidas.

El tratamiento con Cl_2 y NaCl produce $\text{NiCl}_2 + \text{CuCl}$ y el NaCl aumenta la solubilidad del CuCl. La primera electrólisis (fig. 35) precipita Cu monovalente a razón de unos 2 kg. por kilo-amperio-hora. El trabajo de la corriente en el ánodo produce las dos sales y la disolución se empobrece en Cu; cuando llega a estar casi agotada de este metal, se empieza a formar H_2 y entonces se pone la disolución en contacto con mineral de níquel granulado; el Ni precipita el resto de Cu y el Fe y Co se precipitan al estado de hidróxidos. Se evapora la disolución de Ni, lo que da lugar a la precipitación de NaCl (que se utiliza de nuevo para la clo-

ruración y se lleva a cabo la segunda electrólisis con la disolución de Ni caliente, enviando el Cl_2 que se desprende, al aparato de cloruración. Los espacios anódico y catódico están separados por diafragmas en forma de campana, bajo los cuales se acumula el cloro. La disolución circula por los espacios catódicos y la electrólisis no debe llegar hasta el agotamiento del Ni, sino que de vez en cuando se la pasa

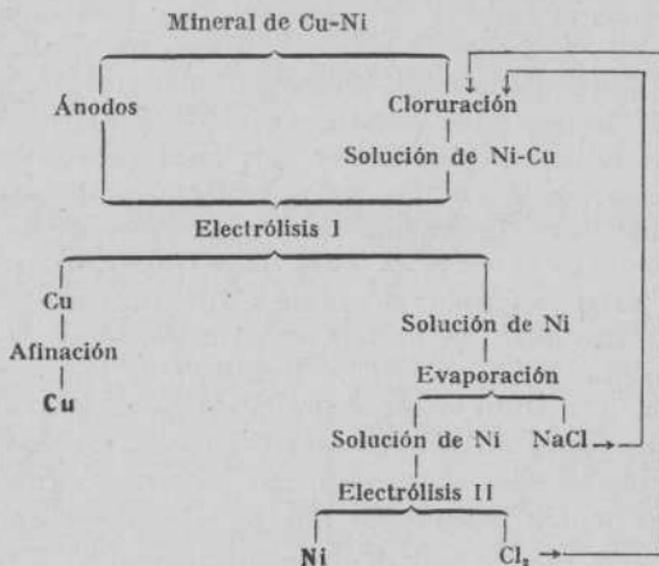


FIG. 36.—Obtención del níquel de sus minerales

al aparato de evaporación para concentrarla. El Cu obtenido se funde y afina; el níquel resultante es de 99,8 % y contiene alrededor de 0,1 % Fe y 0,1 % Cu.

Galvanostegia del Ni: En el *niquelado* es muy de temer la exfoliación del precipitado; las capas delgadas de unos 0,01 mm. se desgastan fácilmente por el uso y las de 0,1 mm. se exfolian ya durante su formación, cuando el electrolito contiene hierro (o zinc). A veces la fácil exfoliación reconoce por causa el no haber sido bien desengrasados y limpios los objetos antes de proceder al níquelado, o bien, que no se han observado con exactitud las prescripciones relativas

a la preparación del electrólito o a la manera de conducir la operación, y en muchas ocasiones, la causa del fracaso es la mala calidad de las «mezclas para niquelar» que se encuentran en el comercio, es decir, la mezcla de sales que no tiene la composición debida o no está constituida por productos puros. Se puede conseguir una capa de Ni bien pulida y resistente por electrólisis, a 70-80°, de una disolución normal de NiSO₄, aunque contenga indicios de hierro, pero siempre han de estar los ánodos exentos de hierro. Si se opera a baja temperatura y con poca concentración de Ni, se obtienen depósitos brillantes, de aspecto especular, pero éstas son, al mismo tiempo, las condiciones más favorables para la exfoliación, por lo que se debe renunciar a obtener directamente un niquelado brillante; es preferible pulimentar los objetos a su salida del baño. Si la densidad de corriente es elevada, al mismo tiempo que la temperatura, el metal se deposita en granos relativamente gruesos, que saltan fácilmente, sobre todo por esfuerzos de flexión. La experiencia demuestra que la adición de sulfatos o cloruros alcalinos o de Mg (sales conductoras) facilita la formación de granos finos sin que haya que temer la exfoliación; además, el precipitado es muy adherente, si bien algo menos duro que el obtenido sin la adición de aquellas sales.

Los ánodos se vuelven hasta cierto punto pasivos porque al mismo tiempo que se disuelven se forma O₂, y por consiguiente, se paraliza parcialmente el esfuerzo alcalinizante de la separación simultánea del H en el cátodo. Por el empleo de ánodos de Ni laminado (que tienen gran tendencia a la pasividad) juntamente con los de níquel fundido, se puede interrumpir la formación de oxígeno a medida de las necesidades; esto no es conveniente en las pequeñas instalaciones; es preferible en este caso usar ánodos de Ni fundido

y mantener constante la proporción de oxígeno por adición de ácidos débiles, tales como el bórico o el acético.

Siendo el Co más noble que el Ni, es más fácil recubrir un objeto de una capa de cobalto que de una de níquel, puesto que en el primer caso se forma menos hidrógeno; además, no es preciso acidular el líquido y se puede operar a la temperatura ordinaria; la única condición indispensable es que la disolución esté exenta de hierro.

Electrólisis de cuerpos fundidos

La electrólisis de sales fundidas sólo se utiliza para la obtención de los metales que no pueden obtenerse de una disolución acuosa, tales como los alcalinos, alcalino-térreos y térreos. Este método no se puede aplicar industrialmente más que para la obtención de metales que funden a baja temperatura.

La práctica de la electrólisis de los cuerpos fundidos se basa en el empirismo más aún que las de las disoluciones acuosas porque nos son poco conocidos el estado de ionización y el comportamiento electroquímico de las sales fundidas.

La conductibilidad eléctrica de las sales sólidas es muy pequeña, pero crece a medida que aumenta la temperatura y es relativamente grande cuando la sal está fundida. Está demostrado que las sales fundidas contienen iones, pero de ello no puede deducirse la clase de disociación que experimentan. Tampoco tenemos seguridad sobre el estado en que se encuentra una sal cuando está disuelta en otra fundida; ni siquiera podemos afirmar que se trate de una verdadera disolución como las que conocemos de las sales en el agua.

La corriente obedece también en este caso a la fórmula $E - \varepsilon = ir$, y por consiguiente, hay que vencer una polarización ε que es distinta para cada sal, y que lo mismo que en las disoluciones acuosas se compone de dos sumandos correspondientes a los iones. La fórmula de Nernst no se puede aplicar a la mayoría de los casos, porque desconocemos la naturaleza de las presiones que actúan en el electrólito en sentido contrario a la tensión de disolución.

En la *obtención de los metales* hay que tener en cuenta, en primer lugar, que si su punto de fusión es más elevado que la temperatura del baño electrolítico, el metal se precipita en forma esponjosa, cuyas finas partículas se extienden por el electrólito, lo que dificulta su separación de éste. Otra dificultad estriba en la solubilidad de los metales en sus sales fundidas, sobre todo cuando el punto de ebullición de éstas no es elevado. Durante la electrólisis se extiende el metal a partir del cátodo formando a modo de nubes en la masa del electrólito, llegando en algunos sitios a la superficie del baño donde se oxida el metal y también llega al contacto del ánodo, donde encontrando los productos anódicos (aniones) vuelve a reconstituir la sal. Este fenómeno se produce con tanta mayor intensidad cuanto más elevada es la temperatura, de suerte que el rendimiento del baño en metal disminuye cuando la temperatura aumenta, y hasta puede ocurrir que todo el metal formado en el cátodo sea oxidado en el ánodo y que, por consiguiente, sea nulo el rendimiento. No se ha podido aún dilucidar si la causa del anterior fenómeno es la acumulación de átomos metálicos en la molécula de la sal, por ejemplo, la formación de un subcloruro en mezcla con un cloruro, o si se trata de una disolución coloide del metal y la condensación subsiguiente de éste en forma de niebla; lo más probable es que sea esto último lo que

tiene lugar. La adición de otra sal distinta impide a veces la formación de estas nebulosidades, en muchas ocasiones devuelve la transparencia al líquido enturbado y, al igual que en las disoluciones de los coloides, la adición de un electrólito determina su coagulación. Como consecuencia de esto, tales adiciones dan lugar, a menudo, a un aumento considerable del rendimiento; así, cuando se electroliza el CdCl_2 a 650° , no se forma Cd y tampoco produce efecto la adición de KCl hasta un 10 %, pero a partir de este punto, a medida que se aumenta la proporción de KCl, crece rápidamente el rendimiento, hasta que para una adición de 50 % de KCl el rendimiento en Cd es de 70 a 75 %. Otras sales producen el efecto contrario; así, el cloruro férrico, lo mismo que en las disoluciones acuosas, mantiene una corriente residual que impide toda otra acción electrolítica.

Con respecto a aparatos, la industria construye dos clases de hornos bien distintos: los unos reciben del exterior el calor necesario para fundir el electrólito y en los otros este calor es proporcionado por la corriente misma. Las paredes de los primeros han de ser metálicas, porque no hay material cerámico que resista en trabajo continuo, la acción de una temperatura elevada y el ataque de la materia fundida; se pueden, sin embargo, obtener pequeñas cantidades de metal valiéndose de crisoles de porcelana. Los hornos calentados exteriormente deben ser al mismo tiempo cátodos, pues de lo contrario forman circuito como conductores intermedios y se forma el metal en los sitios en que no es deseable su presencia; claro está que en ningún caso deberá alearse el metal obtenido con el que constituye el cátodo. Por vía de ejemplo citaremos la obtención del magnesio a partir del MgCl_2 , empleando como cátodo un crisol de hierro calentado.

Si el cuerpo se funde gracias al calor desarrollado por la corriente, el trabajo eléctrico consumido será equivalente al calor de fusión y al que se pierde por radiación; pero a veces no es fácil mantener el cuerpo en el estado de fluidez necesario, entre los electrodos y en contacto con éstos.

Cuando por cualquiera circunstancia, la distribución de las líneas de corriente en el electrólito es irregular (como ocurre fácilmente en los aparatos de grandes dimensiones), el electrólito se enfría en los puntos por los que pasan menos líneas de corriente, su conductibilidad disminuye y las líneas de corriente se debilitan, es decir, que el electrólito se solidifica en esos puntos, mientras que, por el contrario, se calienta con exceso en aquellos por los cuales pasan de preferencia las líneas de corriente. Ocurre con frecuencia que el depósito catódico sólo se verifica en la dirección de la trayectoria de la corriente y que las venas metálicas que así se forman, a causa de su gran conductibilidad atraen sobre sí las líneas de corriente y crecen en dirección al ánodo, dando lugar a la solidificación del resto del electrólito; por esta causa es difícil enlazar varios baños paralelamente, pues cuando en uno de éstos pasa más cantidad de corriente, a igualdad de tensión (lo que siempre es posible en los grandes hornos, a pesar de que aparentemente sean de igual magnitud), se calienta más y los baños de los demás se solidifican; se ha de estar, por consiguiente, en condiciones de poder regularizar en cada horno la intensidad de la corriente y la tensión, pues ya sabemos que el calor producido por la corriente depende del producto de estas dos magnitudes.

Aun cuando se han preparado en laboratorios de estudio gran número de metales por electrólisis de sus sales fundidas, nos limitaremos a la descripción de los métodos seguidos en la obtención de los tres que más importancia técnica han adquirido, que son el aluminio, el magnesio y el calcio; del sodio trataremos con más detenimiento porque su obtención electrolítica ofrece ciertas dificultades.

Se debe mantener la temperatura del baño lo más baja posible, a fin de evitar la formación de las nebu-

losidades de que antes hemos hablado; ahora bien; hay sales, como el NaCl, cuyo punto de fusión es de 800 a 820°, y a esa temperatura no se puede obtener el Na. Como es sabido, las mezclas de sales se funden a temperaturas inferiores (a veces notablemente inferiores) a las de las sales aisladas; convendrá, por consiguiente, no tomar como electrolitos las sales puras.

Los hornos deberán estar contruídos en tal forma, que el metal separado no pueda difundirse en el electrolito. La *intensidad de la corriente* no deberá ser demasiado débil, por cuanto mayor sea su valor menos perjudicado resultará el rendimiento por el pequeño porcentaje de elementos que se recombinan. La *densidad de corriente* en el cátodo no debe ser demasiado crecida, para que la temperatura, y por consiguiente la disolución del metal, no alcance proporciones demasiado elevadas; pero si aquélla fuese demasiado débil, se corre el riesgo de que el electrolito se solidifique en algunos puntos y forme venas metálicas en el ánodo. La densidad de corriente en el ánodo deberá estar comprendida entre ciertos límites; no ha de ser demasiado débil para que no dé lugar a la solidificación parcial del baño, ni tampoco demasiado grande, porque en este caso formaría en el ánodo una capa candente de gran resistencia, debida a una abundante formación de gas que envuelve a los ánodos en una capa gaseosa, que sólo en forma de chispas puede ser atravesada por la corriente, y que puede dar lugar a que el potencial anódico aumente en 29 voltios, o más, lo que equivale a una pérdida considerable de energía.

Como el hierro forma difícilmente aleaciones con los metales alcalinos y alcalino-térreos, se pueden usar cátodos de aquel metal. Para la electrólisis de sales haloideas fundidas, se usa casi siempre el carbón

como cátodo, y para las sales que producen oxígeno en el ánodo, es preciso emplear grafito o carbón fuertemente calcinado, porque las demás clases de carbón son rápidamente disgregadas por el oxígeno que forma óxido de carbono.

Se obtiene el **aluminio** por electrólisis de una mezcla fundida de criolita Na_3AlF_6 y alúmina Al_2O_3 , y es ventajoso agregar AlF_3 al baño. Se utiliza como cátodo una caja o artesa de carbón o una caja de hierro revestida interiormente de carbón. El metal es algo más denso que el electrólito y, por consiguiente, se deposita en el fondo de la caja. Como ánodo se emplea un cierto número de barras de carbón sumergidas en el baño hasta cerca del fondo, cada una de las cuales puede soportar de 200 a 250 amperios; en los grandes aparatos la intensidad de la corriente puede llegar hasta 10 000 amperios. Con estas instalaciones se puede conseguir un rendimiento de 70 %; por consiguiente, siendo la tensión de 5 voltios, se gastan unos 20 kilovatios-hora por kilo de aluminio obtenido; las cajas se calientan exteriormente y la temperatura es de 1000° . Si se utiliza el calor producido por la corriente para calentar el baño, la tensión será bastante mayor, unos 20 voltios, siendo el rendimiento de la corriente próximamente el mismo.

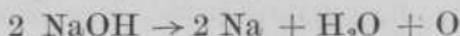
En la obtención del **magnesio** es un inconveniente la tendencia del metal a flotar en el electrólito en forma de pequeñas bolas que se oxidan fácilmente en contacto del ánodo, o en la superficie del baño, sobre todo cuando éste no está completamente exento de óxidos. El electrólito está constituido por carnalita KMgCl_3 mezclada con NaCl . Al fundirse la sal se forma fácilmente oxiclورو; esto se evita agregando un poco de cloruro amónico. Como cátodo se usa un crisol de hierro calentado exteriormente, y como ánodo barras

de carbón, rodeando a las cuales va un tubo de porcelana abierto en su extremo inferior para recoger y dar salida al cloro. Durante el enfriamiento se agita la masa fundida, con objeto de reunir en el fondo las bolitas metálicas que en ella están diseminadas. La temperatura es de 750 a 800° y el rendimiento de un 70 %.

El **calcio** se obtiene a unos 700 a 800° con la mezcla $\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2$; este metal se oxida con suma facilidad en contacto del aire y es preciso preservarlo de éste en el momento mismo de su formación; con este fin se emplea un cátodo que penetre poco en la masa fundida y que se va levantando lentamente; se le suele dar forma hueca al objeto de poderlo enfriar con agua. Alrededor del metal separado se forma como un canal de electrólito solidificado que sólo deja acceso a las líneas de corriente en la cara inferior del bloque de calcio; como producto final se obtienen barras del metal envueltas en una capa protectora de electrólito sólido. El *estroncio* se obtiene de un modo análogo; la obtención del *bario* por este procedimiento ofrece serias dificultades por ser más refractario que los anteriores.

Sodio y potasio. Las dificultades que hay que vencer para la obtención del Na son las mismas, pero en mayor grado para la preparación del K; describiremos sólo la manera de obtener el Na. El punto de partida es el cloruro sódico y existen dos métodos para la obtención del metal: el método indirecto y el directo. Este último, o sea la electrólisis del NaCl fundido, ofrece grandes dificultades, hasta el punto de que durante mucho tiempo se lo tuvo por impracticable desde el punto de vista técnico; se prefería obtener primero el hidróxido sódico por electrólisis de la disolución acuosa de NaCl, y luego preparar el metal por electrólisis del NaOH fundido.

La electrólisis del NaOH se verifica según la reacción:



como se ve, se forma agua en el ánodo y ésta se mezcla con la masa fundida e interrumpe el proceso electrolítico, que en el caso más favorable, sólo permite un rendimiento de corriente de 50 % para producir Na. La fórmula bruta de la electrólisis es:



y como, a temperatura elevada, tanto Na como O₂ se disuelven en el electrólito fundido, se deberá trabajar a la temperatura más baja posible, que no debe pasar de 330°, y además habrá que sustraer con prontitud el Na de la acción del agua contenida en el electrólito. Se puede emplear un método parecido al que hemos descrito para el calcio con un electrodo sumergido que se eleva lentamente.

En otro procedimiento se usa una caldera de hierro fundido, de cuyo fondo arranca un tubo para la extracción del producto catódico (sodio). El cátodo es enfriado en el punto en que penetra en el baño, al objeto de que se forme una capa de electrólito sólido que impida la oxidación del Na y con el fin de que el metal no se difunda por el electrólito, se dispone un espacio cilíndrico limitado por una tela metálica que envuelve al cátodo, para que el sodio quede en su interior. El H₂ separado se desprende por un tubo en la parte superior, y el sodio se extrae de tiempo en tiempo. Las cucharas que se usan para la extracción del metal están provistas de finos orificios que funcionan como un colador, permitiendo la salida del electrólito fundido, pero no la del sodio, a causa de la gran tensión superficial de este último. Este procedimiento resulta muy oneroso, si se tiene en

cuenta, aparte el escaso rendimiento de la corriente, que es sólo de un 40 %, la pérdida de metal en forma de vapores de Na.

En la *electrólisis del cloruro sódico* se reúnen y multiplican todas las dificultades que hemos enumerado. La sal funde a unos 810°, y a esa temperatura es tan soluble el metal en el electrólito que, generalmente, no se le puede extraer. Se puede hacer bajar el punto de fusión agregando materias convenientemente elegidas, teniendo en cuenta que los productos finales cloro y sodio se han de obtener en mayor grado de pureza posible; resulta, por consiguiente, que la adición puede ser únicamente de potasio y flúor, porque este último se separa con más dificultad que el cloro y el potasio más difícilmente que el sodio; además, una pequeña proporción de K en el Na no perjudica en ninguna de las aplicaciones de este último.

Si se mezclan con el electrólito cantidades de KCl y NaF tales que llegue a contener alrededor de 38 % Na, 44 % Cl, 6,5 % K y 11,5 % F, se obtendrá cloro exento de flúor, y el sodio sólo contendrá un 0,5 % de K. Este electrólito funde a unos 500°, a cuya temperatura la solubilidad del metal en el baño es muy escasa.

En este caso no se puede aplicar la calefacción exterior porque el hierro que forma las cajas no resistiría la acción del cloro libre, que en proporción apreciable contiene el electrólito, además de que, con el tiempo, la caja formaría corto circuito, y sería impermeable a la corriente. Hay que confiar, por consiguiente, la calefacción del baño al calor producido por la corriente. No se pueden emplear hornos de hierro revestidos interiormente de ladrillos o piedra o de una capa de NaCl obtenida por enfriamiento, porque siempre se forman grietas en el revestimiento y en ellas aparece en seguida el sodio y una vez formada una grieta, es imposible taparla. Lo mejor es

construir un espacio cuadrado o rectangular de ladrillo, cuyas paredes tengan unos 30 cm. de espesor; a unos 5 cm. de éstas se construye un revestimiento refractario del grueso de medio ladrillo, y se rellena el hueco entre ambas paredes

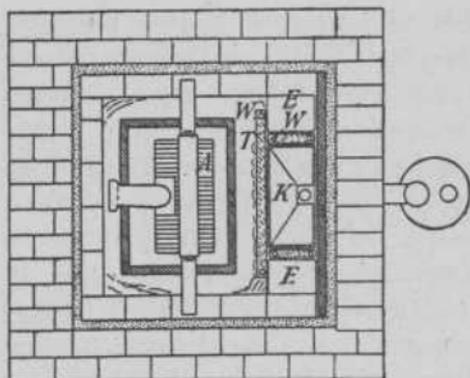


FIG. 37

Horno para la electrólisis de NaCl

refractario del grueso de medio ladrillo, y se rellena el hueco entre ambas paredes con sal común comprimida, con objeto de impedir infiltraciones de materia fundida (figs. 37 y 38).

A la temperatura de 500° el sodio es combustible y reacciona fácilmente con otros cuerpos; debido a esto, hay que preservar

lo por completo de la acción del aire y otras substancias, desde el momento en que se forma hasta que ha sido enfriado; el único material que resiste a su acción es el hierro. Hay que tener también cuidado de que el Na no se difunda por el baño ni pueda llegar a la superficie de éste; de lo contrario, el electrólito sería impurificado por óxido sódico que produciría oxígeno en el ánodo, cuyo carbón sería rápidamente destruido.

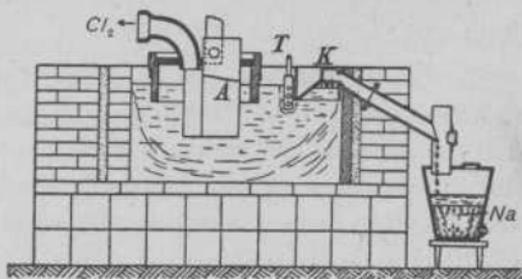


FIG. 38

Horno para la electrólisis de NaCl

La parte exterior del cátodo debe estar perfectamente aislada para que no lleguen a ella las líneas

de corriente. El cátodo es de hierro y termina en el baño en forma de sombrero, o campana, en el que se forma el Na y a través del mismo se extrae.

El esmalte no resiste la acción del Na; más resistencia ofrece una capa de NaCl que se podría obtener por medio de un serpentín refrigerante que envolviese el extremo del cátodo; pero esta capa resiste poco tiempo, pues se forman grietas que no se pueden tapar, así que una parte de la corriente ha pasado a su través. La mayor dificultad de este procedimiento estriba en la separación del cátodo del electrólito.

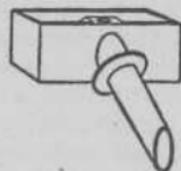


FIG. 39
Cátodo

El cloro caliente reacciona también con mucha facilidad; así, pues, hay que construir los ánodos con carbón muy duro si se quiere que resistan largo tiempo. El cloro también se forma bajo una campana y de allí se conduce al exterior. Es bastante difícil conseguir la transmisión de la corriente a través de la campana, por medio de un tubo de material inatacable por el gas.

Para la descripción sencilla del procedimiento, basta fijarse en las figuras 37 y 38, que representan respectivamente la planta y sección de un horno que puede funcionar durante meses enteros, sin necesidad de reparaciones, y que con una corriente de 1200 amperios y 18 voltios produce diariamente 20 kg. de Na, o sea 1 kg. por kilovatio-día. Ya hemos descrito su construcción; su capacidad útil es a 1 m.³ poco más o menos.

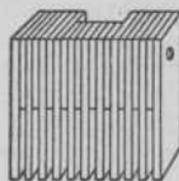


FIG. 40
Ánodo

El ánodo A está constituido por placas, alternativamente largas y cortas, de un carbón duro, especial para electrodos, de estructura laminar, unidas unas a otras por medio de azúcar; la parte superior es un bloque macizo; la inferior, que es la única que penetra en el líquido, tiene forma de peine, como se indica en la figura 40. De aquí resulta una gran superficie, de tal manera que con una corriente de 1500 amp. se tiene una densidad de 0,1 amp./cm.² El ánodo está suspendido de unos carriles que se utilizan al mismo

tiempo como conductor de corriente y para sostener las paredes del horno; está envuelto por una campana de material refractario que penetra en el electrólito y cuya tapa es de grafito recubierto por una capa de carbón en polvo, para hacerlo impermeable a los gases; de la campana sale al exterior el tubo conductor del cloro, que tiene 10 cm. de diámetro. La densidad de corriente es suficientemente grande para mantener flúido al electrólito bajo la campana sin que se forme la capa incandescente de que hemos hablado en la página 251.

El cátodo K es una campana de acero fundido, cuya forma se indica en la figura 39. Su parte inferior, que es la verdadera superficie catódica, tiene forma de capucha dirigida oblicuamente hacia arriba, donde su sección es rectangular. La oblicuidad de las paredes del cátodo tiene por objeto presentar una superficie normal a las líneas de corriente, lo cual no ocurriría si tuviese la forma de una caja rectangular con paredes verticales, la cual recibiría poca corriente en los ángulos en los cuales se solidificaría el electrólito. Las paredes de la campana catódica deben tener una oblicuidad tal, que el sodio separado por la electrólisis resbale en ellas y se concentre en la parte más estrecha del cátodo (v. fig. 38, K), de donde es conducido, sin contacto con el aire exterior, por medio de un tubo, a un recipiente que contiene petróleo o parafina y de éste pasa a unos moldes de hierro, donde se le da forma cilíndrica o prismática.

Hay que escoger con el mayor cuidado el punto en que el tubo catódico ha de atravesar la pared del horno, y tomar las precauciones necesarias para evitar en lo posible la corrosión de la misma por el Na; este punto deberá estar protegido contra las líneas de corriente. Como en la parte inferior del cátodo se forma también Na, hay que preservarla contra su ataque; se usan con este objeto placas de zircona que resisten mucho tiempo la acción del sodio, y bloques E de la misma substancia o de alúmina calcinada que se colocan a derecha e izquierda del cátodo y llegan hasta el fondo del horno.

La mayor dificultad estriba en preservar de la acción de la corriente la parte del cátodo situada frente al ánodo, porque en la parte inferior del primero se forma sodio que ataca toda clase de material (arcilla refractaria, cuarzo, esmalte, etc.) que pudiera emplearse para formar una pared protectora. Además, el Na que se introduce entre la pared catódica y la de separación T, se oxida y destruye esta última o la hace saltar en pedazos si está fija lateralmente. Tampoco

ofrecen resistencia unos tubos por cuyo interior circule agua y que se recubran de una capa de sal sólida, porque éstos forman corto circuito funcionando como cátodos y, debido a los cambios de temperatura, se producen grietas, en cuyo interior se deposita sodio que da lugar al paso de la corriente al exterior.

Lo mejor es emplear una placa de separación de cemento en cuyo interior se han practicado conductos de circulación de agua, al objeto de que, por enfriamiento, se revista de una capa de sal. Estas placas duran semanas y hasta meses enteros, pero hay que renovarlas de vez en cuando, tan pronto como se observe la formación de Na exteriormente al cátodo. Para que la renovación sea más fácil, sin que haya que demoler parte del horno, se las fija sólo a la pared anterior del cátodo y a los bloques laterales E, a los que se adhiere por medio de la capa de sal sólida que se forma. Para proceder al cambio de placa, se calienta el horno con corriente alterna (estando interrumpida la circulación de agua en el interior de la placa) hasta que la placa se desprenda por completo, en cuyo momento se la extrae del baño y se la sustituye por una nueva. También es ventajosa la colocación de placas de esta clase entre el cátodo y los bloques E, con objeto de preservarlos y hacerlos durar más tiempo.

CAPÍTULO IV

Fenómenos que tienen lugar en el electrólito

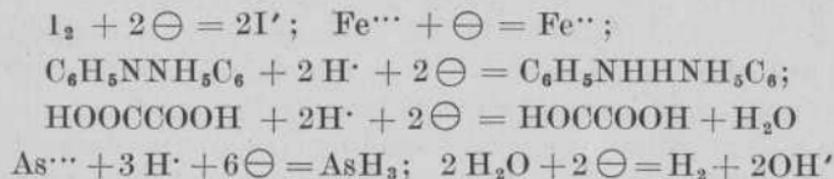
Toda substancia disuelta en su electrólito (o en suspensión en él), al igual que los iones metálicos, puede experimentar una reducción u oxidación electrolítica. La estabilidad de los productos resultantes en la disolución depende, como en los iones metálicos, de la situación de sus potenciales con respecto al del H u O, respectivamente, en el líquido en cuestión, y con respecto al potencial de los demás cuerpos disueltos. El ion níquelico (níquelión), por ejemplo, no es estable en una disolución acuosa de mediana concentración, en la cual toma los electrones al ion oxígeno para formar ion níqueloso (níquelión) y O_2 ; el cuproión no puede formarse más que en pequeña concentración, porque se reduce, transformándose en Cu metálico, con lo cual otros cuproiones se oxidan para convertirse en cupriiones.

La oxidación se distingue de la reducción en lo que pudiéramos llamar el signo, que desde el punto de vista químico es el sentido de la reacción y electroquímicamente hablando, la oxidación consiste en la admisión y la reducción en la pérdida de electrones. Así, pues, todas las reglas y leyes que rigen a las reducciones, son aplicables en sentido inverso (con signo contrario) a las oxidaciones. Si los iones H' , O'' u OH' intervienen en una reacción, habrá que tener en cuenta, para

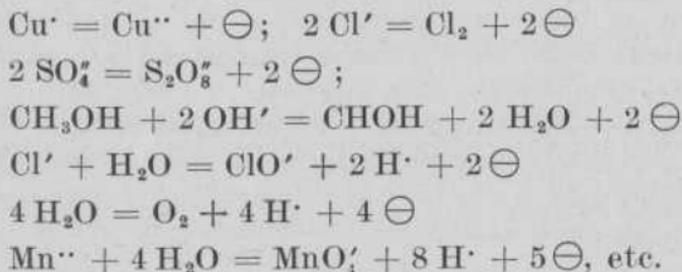
pasar del potencial de O al de H o viceversa, que los potenciales de ambos gases en una disolución, se diferencian en 1,24 voltios.

Las $\left\{ \begin{array}{l} \text{reducciones} \\ \text{oxidaciones} \end{array} \right.$ pueden tener lugar de muy diversas maneras: por $\left\{ \begin{array}{l} \text{adición} \\ \text{sustracción} \end{array} \right.$ de electrones (recarga de iones); por $\left\{ \begin{array}{l} \text{adición} \\ \text{sustracción} \end{array} \right.$ de hidrógeno o de otros elementos o radicales separados o susceptibles de separarse en el cátodo; por $\left\{ \begin{array}{l} \text{sustracción} \\ \text{adición} \end{array} \right.$ de oxígeno u otros elementos o radicales electronegativos, y finalmente, por concurrencia simultánea de varios de estos fenómenos. He aquí algunos ejemplos aclaratorios:

Reducciones:

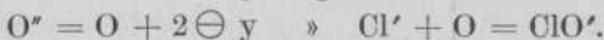
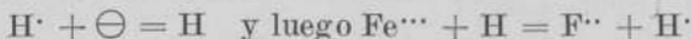


Oxidaciones:



Para explicar estos fenómenos, se puede también

admitir que primero se descarga el $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right.$ y luego éste produce la $\left\{ \begin{array}{c} \text{reducción} \\ \text{oxidación} \end{array} \right.$, como por ejemplo:



En muchos casos esta suposición no es más que un medio didáctico para facilitar la explicación, pero en muchos otros es probable que la hipótesis se convierta en realidad; así sucedería, por ejemplo, en los fenómenos que se verifican con un potencial más positivo que el correspondiente a la descarga del hidrógeno, resultando que el $\left\{ \begin{array}{c} \text{reductor} \\ \text{oxidante} \end{array} \right.$ obra como despolarizante en la separación del $\left\{ \begin{array}{c} \text{O}^{\cdot} \text{ u } \text{OH}^{\cdot} \\ \text{H} \cdot \end{array} \right.$, de tal modo que en el último caso el $\text{H} \cdot$ se descarga a un potencial inferior al que corresponde a su separación, a causa del potencial individual del oxidante que se reduce. Otra manera de explicar estos fenómenos consiste en suponer que los electrones se encuentran en el cátodo a mayor presión que en el ánodo y que esta diferencia de presiones interviene en la distribución de los iones en los cuerpos disueltos; lo que no se ha podido demostrar es que los electrones utilicen al H o al O como vehículos, si bien en algunos casos parece probable que así sea; claro es que las fórmulas de la energía son independientes de esta hipótesis; en ella sólo intervienen los logaritmos de las concentraciones ($\text{H} \cdot$) y (OH^{\cdot}) cuando el fenómeno da lugar a una variación de la acidez que no se verifican por simple descarga o recarga de iones metálicos.

Como ejemplo del funcionamiento del H como vehículo en la descarga, podemos citar al KNO_3 , que según sea la

del potencial de separación de H y del de oxidación del cuerpo que se ha de reducir dependerá que se separe el primero o que se reduzca el segundo; las mismas consideraciones y figuras (pág. 204) establecidas para la separación de los metales, son valederas también en este caso. El electrodo será afectado por el potencial correspondiente al cuerpo oxidante, si este potencial es más negativo que el de separación de H_2 y tendrá lugar la oxidación, y si es más positivo, el oxidante será reducido. Para el potencial de H se aplica la fórmula completa núm. 54 de la pág. 205, con la sobretensión y el logaritmo de la concentración, y para el potencial de oxidación, otra análoga deducida como se indicó en la página 119. Todos los factores que influyen en la sobretensión del H son así determinados y aplicados al proceso de la reducción y así, por ejemplo, eligiendo convenientemente el material electródico, se podrá limitar a voluntad el grado de reducción; tal sucede en algunas reacciones que se verifican con electrodos de Hg o de Pb y no tienen lugar con electrodos de platino. La sobretensión en particular permite realizar una *reducción gradual*. El siguiente ejemplo servirá de aclaración:

Sea una substancia que pueda experimentar cuatro grados de oxidación, 1, 2, 3 y 4, y sean los potenciales de las transformaciones respectivas:

1/2	2/3	3/4	según la regla	1/3	2/4	1/4
+0,4	-0,2	-0,7	de Luther	+0,1	-0,45	-0,25

Con cátodos de platino platinado (sin sobretensión de H_2) se reduce primero el grado 1 al grado 2; a medida que la concentración del grado 1 disminuye, desciende su potencial de reducción hasta llegar al valor 0,1 volt.; el grado 1 se encuentra entonces tan agotado que $\frac{1}{3}$ ha descendido próximamente a -0,2, en que empieza la reducción del grado $\frac{2}{3}$, es decir, que entre + 0,4 y -0,2 sólo se obtiene el grado 2. A partir de aquí, el grado 2 se transforma en el 3 sin que pueda obtenerse el grado 4 hasta -0,45 volt. y ya no puede

tener lugar $\frac{1}{4}$ con $-0,25$ a causa del agotamiento de $l. \frac{2}{3}$, se verifica igualmente hasta casi completo agotamiento, o sea hasta que a $-0,45$ la reducción $\frac{2}{4}$ haga desaparecer los últimos indicios de 2. Hasta entonces ha tenido lugar sólo $\frac{2}{3}$; a $-0,7$ se verifica la reducción al grado 4.

Haciendo variar la tensión podremos obtener todos los grados con relativa pureza, si escogemos electrodos apropiados con su correspondiente sobretensión de H, con los cuales se evite la separación simultánea de H_2 . Ahora bien; la reducción tiene también su corriente límite (véase pág. 176) y su polarización química puede aumentar mucho con la densidad de corriente, hasta el punto de que hay casos en que no aparecen los grados intermedios, sino que la reducción llega directamente al grado máximo. Siempre se podrá por una acertada elección de electrodos, de densidad de corriente, de alcalinidad y temperatura, favorecer la descarga de H e impedir la reducción; se podrá también llegar al límite de corriente y complicar el fenómeno tanto como se quiera.

La polarización química de los fenómenos de reducción se puede considerar formada por dos sumandos, si se considera al hidrógeno descargado como un reactivo intermedio; estos sumandos son la sobretensión del H hasta su descarga y la lentitud de la acción del hidrógeno descargado sobre el oxidante que se trata de reducir; esta última disminuye catalíticamente en mayor o menor proporción según los metales, y es tal su influjo, que modifica por completo la serie de los metales con respecto a la sobretensión del H y la polarización química de la reducción.

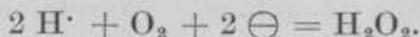
La reducción electrolítica no ofrece gran interés en la técnica inorgánica, pero en cambio lo ofrece en la fabricación de productos, ya que por vía electrolítica se preparan aquellos compuestos que no se pueden obtener por métodos puramente químicos, tales como las sales de Mo, V, U en su grado inferior de valencia, las sales

de Cr^{++} y otras. Se pueden transformar electrolíticamente los bisulfitos en hidrosulfitos, por ejemplo, NaHSO_3 en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, si bien esta reacción no se produce cuantitativamente porque se verifica una reducción más avanzada del hidrosulfito en tiosulfato.

Un ejemplo de carácter didáctico, que demuestra la influencia del material electródico, es la *reducción del ácido nítrico*. El primer producto que se forma a unos 0,01 voltios es un nitrito que se reduce a hidroxilamina y amoníaco, por ser más positivo el potencial de esta transformación con casi todos los metales electródicos, que el de la reducción del nitrato a nitrito. Los cátodos de Ag y de Cu constituyen una excepción, porque con ellos la reducción del nitrito se verificaría con un potencial más negativo y, por consiguiente, se obtendría el nitrito sin que se formasen los dos cuerpos antes citados; la obtención del nitrito se facilita notablemente cuando los electrodos están cubiertos de una capa de Ag o Cu en forma esponjosa y se conserva la naturaleza porosa de la superficie electródica agregando de vez en cuando al baño una pequeña cantidad de una sal de Ag o Cu. En muchos casos, y en este en particular, se coloca en el baño un *diafragma* entre el cátodo y el ánodo para impedir que el ion NO_2^- pase al ánodo, donde sería de nuevo oxidado; pero como este ion no sólo tiende a pasar al ánodo por difusión, sino también por el transporte electrolítico, pasará a través del diafragma disminuyendo el rendimiento; en este caso se evita la oxidación empleando un ánodo de hierro, en cuyo caso puede suprimirse el diafragma; hasta ahora no se ha explicado satisfactoriamente esta propiedad del hierro.

Un fenómeno de reducción, que al primer golpe de vista parece una oxidación, es la formación catódica de *peróxido de hidrógeno* (agua oxigenada). No

se trata, en este caso, de una oxidación electrolítica, sino que la formación de H_2O_2 es debida a la reducción del oxígeno disuelto por los átomos de H descargados, según la reacción:



La combustión de la mezcla detonante (O y H) para formar agua, pasa también por el estado intermedio de H_2O_2 , si bien no nos apercebimos de ello porque este último cuerpo no es estable a la elevada temperatura que desarrolla la combustión. En la combustión electrolítica del átomo de H recientemente descargado es perceptible aquel estado intermedio, pero no se puede conseguir una notable concentración de H_2O_2 porque en seguida se verifica una reducción más avanzada que lo transforma en H_2O ; se puede, sin embargo, llegar a obtener una disolución de casi un 3% de H_2O_2 comprimiendo en el líquido oxígeno a 100 atmósferas.

Existe un medio para preservar al H_2O_2 formado de una ulterior reducción, y consiste en hacerlo entrar en una combinación química poco soluble, por ejemplo, combinarlo con el ácido bórico para formar ácido perbórico:



cuyas sales alcalinas son poco solubles. Así, pues, si electrolizamos una disolución de borato sódico en presencia de oxígeno libre empleando electrodos de Cu o Ag amalgamados con una corriente de 0,003 amp./cm.², se precipitará perborato sódico con un rendimiento de corriente de cerca de 80%.

El O_2 necesario deberá obtenerse también electrolíticamente. Si se hace pasar por los electrodos una corriente alterna una de cuyas fases (la que polariza el ánodo) dé una cantidad de corriente doble que la

catódica, para lo cual se hace pasar al mismo tiempo por el líquido una corriente continua exactamente calculada (véase fig. 41, pág. 270), se formará O_2 en la componente mayor de la corriente y H_2 en la otra, en la proporción $H_2 : O_2 = 2 : 32$ que es la que se requiere para la formación de H_2O_2 .

Fenómenos de oxidación (1)

Los fenómenos anódicos son más difíciles de interpretar teóricamente que los catódicos, porque en estos últimos sólo tenemos que preocuparnos de la separación simultánea de iones H^+ mientras que en el ánodo hay que tener en cuenta los iones O^{2-} y OH^- , que casi siempre ejercen acción sobre el metal electrodo y cuya separación aun en contacto con el Pt es irreversible (véase pág. 106). Esto hace experimentar modificaciones al metal que forma el ánodo, volviéndolo parcialmente pasivo; es lo que ocurre, por ejemplo, al platino, en que parece formarse un subóxido y al cromo, que cuando es pasivo y la polarización anódica es suficiente, se disuelve formando cromato.

Como desconocemos las leyes que rigen la formación de las distintas clases de iones en cada metal, tendremos que basarnos en hechos experimentales que nos ilustren sobre lo que ocurre a los iones que se forman en el ánodo si éstos pasan a la disolución o si se forman por oxidación de sustancias que ya se encontraban en el líquido.

En primer lugar, los iones que se forman poseen potenciales particulares de oxidación o reducción con relación al agua; por consiguiente, si se forman iones

(1) Disolución de metales, pág. 204; oxisales del cloro, página 301; materias orgánicas, pág. 285.

del grado inferior de valencia de uno de los metales que descomponen el agua, y en mayor concentración que la que corresponde a su equilibrio con los iones de mayor grado de valencia, se formará hidrógeno cuando no exista al mismo tiempo otro oxidante suficientemente energético; así, por ejemplo:

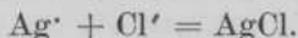


Si el metal es más positivo que el hidrógeno, su ion se oxida; es lo que ocurre al Cu^{\cdot} según vimos en la página 00, que precipita el metal. Si la concentración del grado superior de valencia llega a ser demasiado elevada para que subsista el equilibrio, se forma el grado inferior por descomposición del agua y descarga de oxígeno; ejemplo:

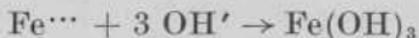


y en contacto de un $\left\{ \begin{array}{l} \text{oxidante} \\ \text{reductor} \end{array} \right.$ puede éste ser $\left\{ \begin{array}{l} \text{reducido} \\ \text{oxidado} \end{array} \right.$ por los iones en vez de serlo el $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^{\cdot} \\ \text{O}^{\cdot} \end{array} \right.$.

Si el nuevo ion encuentra en el líquido un anión en cantidad tal que se exceda al producto de solubilidad de la combinación que formen el uno con el otro, se precipitará ésta en estado sólido, por ejemplo:



Lo mismo sucede en la hidrólisis de los iones de metales cuyo hidróxido es poco soluble; en este caso, con respecto al ion OH^{\cdot} se excede la solubilidad y no es raro que se forme óxido por eliminación de agua; ejemplos:



Muchas veces el precipitado recubre y se adhiere fuertemente al ánodo y si es mal conductor, puede llegar

a interrumpir el paso de la corriente, como ocurre al ánodo de aluminio (véase pág. 220) y al de Ag que se recubre de AgCl; pero se puede conducir la operación en tal forma que el precipitado se desprenda del electrodo y se precipite al fondo del recipiente.

Si a una corriente continua de intensidad i (fig. 41) se le acumula una corriente alterna i' cuya intensidad

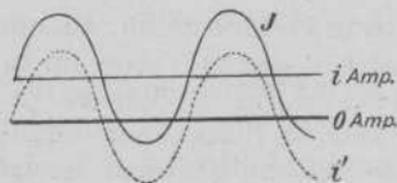


FIG. 41

máxima sea superior a i , se formará una corriente alterna J en que una parte del período tiene mayor cantidad de corriente que la de sentido contrario, tal como se indica en la figura, por la posición

de la curva con respecto a la línea cero. Si obrando la parte mayor de la corriente alterna sobre los iones en disolución, determina la precipitación de un compuesto poco soluble que se adhiere fuertemente al ánodo, la parte menor del período ejercerá en seguida su acción, formando H_2 bajo el precipitado, que hará desprender a éste.

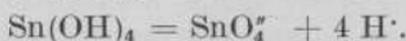
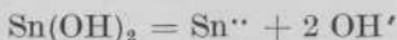
El mismo efecto se consigue si se procura que el anión precipitado no llegue al ánodo sino que se una al catión que se forma al mismo tiempo. Si, por ejemplo, se mantiene débilmente concentrado el anión, sustituyéndolo por otro a medida que se va precipitando y se cuida de que sea mayor la concentración del metal que se disuelve en el anión, la disolución se empobrecerá con relación al anión primitivo en las proximidades del ánodo y tendrá lugar en el líquido el encuentro del anión con el catión.

En estos hechos se basa un método aplicable a la obtención de combinaciones metálicas poco solubles. Si, por ejemplo, se electroliza con ánodo de plomo una disolución de perclorato alcalino a la que se ha agregado algo de carbonato

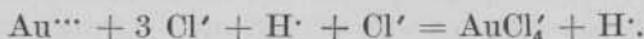
alcalino, el plomo se disuelve primero en forma de perclorato y los iones Pb se unen en el líquido a iones OH' y CO_3'' en cantidad suficiente para que se precipite cerusa (albayalde). Si en vez de carbonato se agrega un cromato alcalino al líquido, se formará *amarillo de cromo* (cromato plúmbico). El *blanco de zinc* se obtiene de un modo análogo. Si se electroliza con ánodo soluble una disolución que dé hidrógeno en el cátodo, quedará OH' en este electrodo y se precipitará hidróxido del metal anódico.

Numerosos y en parte utilizados en gran escala por la técnica industrial son los fenómenos en los cuales tiene lugar la oxidación de una substancia que se encuentra en disolución. Todas las substancias son oxidables si el potencial anódico es suficientemente elevado, pero la obtención de las mismas (ya oxidadas) depende de las circunstancias; en primer lugar, influye mucho el lugar que ocupa el potencial de la substancia oxidable con respecto al del agua, que también posee un determinado potencial que, según los casos, puede ser de oxidación o de reducción, ya que puede obrar como oxidante perdiendo O u OH y reduciéndose a H_2 o bien ceder H a un oxidante transformándose en O_2 por oxidación. En estos fenómenos, las concentraciones representan un papel importante de acuerdo con la fórmula de van't Hoff-Nernst, así como la acidez o la alcalinidad de la disolución de tal manera que los reductores son más estables en disoluciones alcalinas y los oxidantes en las ácidas. Así, pues, el ion H' es tanto más fácil de reducir, o lo que es lo mismo, es un oxidante tanto más energético cuanto mayor es su concentración y es más compatible su coexistencia en un mismo líquido con un oxidante que con un reductor; el cromoión, por ejemplo, se oxida en disolución ácida formándose H_2 al mismo tiempo. Con esto guarda relación el hecho de que si se disuelve en agua un cuerpo al máximum de oxidación, se forman más iones H' que si se disuelve otro

cuyo grado de oxidación es inferior y el número de éstos es el necesario para que haya equilibrio, con respecto al potencial de oxidación, con el ion H^{\cdot} . Los iones que tienen menor grado de valencia son, por consiguiente, más básicos que los que lo poseen más elevado, como se ve, por ejemplo, en las siguientes fórmulas de disociación:

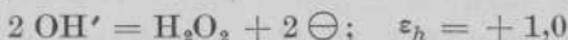


Muchas veces los iones así recargados se precipitan o forman complejos, eludiendo de este modo la necesidad de soportar cargas o electrones, por ejemplo, $4 H^{\cdot} + SnO_4^{\cdot\cdot} = SnO_2 + 2 H_2O$, y esto se verifica tanto más fácilmente cuanto mayor es la resistencia que los iones H^{\cdot} formados oponen al equilibrio $H^{\cdot} + OH' = H_2O$; en otras palabras: cuanto más substancias haya, capaces de introducir iones OH' en la disolución, tanto más alcalina será ésta y con tanta mayor facilidad se precipitarán óxidos. El ion $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ es un oxidante enérgico y, por consiguiente, introduce iones H^{\cdot} en la disolución, pero si ésta contiene ya muchos de estos últimos iones, el oro formará un ion complejo:

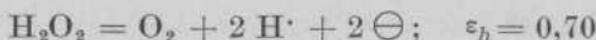


Los iones de los metales alcalinos son, por el contrario, oxidantes débiles. Los cationes que, teniendo en cuenta su naturaleza, tienen fuerte carga positiva, son oxidantes enérgicos, y débiles, por el contrario, los aniones con fuerte carga negativa; los primeros tienen gran tendencia a admitir electrones y los últimos a cederlos; ya hemos dicho, en efecto, que la oxidación de un cuerpo consiste en que éste ceda electrones y la reducción en que los admita.

Ya hemos dicho en la pág. 266 que se puede preparar el *peróxido de hidrógeno* por reducción del O_2 en el cátodo; como al fin y al cabo el H_2O_2 no es más que agua oxigenada, parece que se le podría obtener en el ánodo por la unión de dos iones OH' o por la descarga y acumulación del ion O'' a la molécula del agua:



pero como el fenómeno inverso:



tiene un potencial más negativo, la pequeña cantidad de H_2O_2 formada sería de nuevo destruída. La formación anódica del H_2O_2 no es, pues, más que aparente y constituye un fenómeno comparable a la polarización química.

Si se quiere obtener H_2O_2 en el ánodo, hay que proceder por medio de un rodeo. Se prepara perborato sódico, pero no directamente, porque los iones de perborato se extenderían por el ánodo, sino pasando antes por el percarbonato, por cuyo medio se puede conseguir la precipitación del perborato en el líquido. Agregando carbonato sódico a la disolución de ácido bórico, se forma en el ánodo percarbonato, éste se difunde en el líquido y precipita el perborato, que puede utilizarse para la preparación del H_2O_2 .

Los *percarbonatos* se forman con relativa facilidad por la oxidación electrolítica de los carbonatos ácidos (bicarbonatos):



lo mismo sucede con las sales del ácido perfosfórico $H_4P_2O_8$, pero ninguna de las preparaciones ofrece interés técnico, porque es más sencilla la preparación del $H_2S_2O_8$ y tiene las mismas aplicaciones.

El ácido *persulfúrico* se descompone a baja temperatura (pasando probablemente por el estado intermedio de ácido de Caro H_2SO_5) formando H_2O_2 :



por encima de 50° la descomposición llega hasta la formación de O_2 . Como para la formación del $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y sus sales se necesita un potencial más positivo que para la descarga de O^{\bullet} y OH^{\bullet} , será preciso para la obtención de este ácido, no sólo una baja temperatura, sino también un potencial y una densidad de corriente considerables. No tenemos seguridad en la reacción anódica; probablemente se forma el ácido de Caro.

Es preciso separar lo más rápidamente posible del ánodo los iones $\text{S}_2\text{O}_8^{\bullet}$ formados, valiéndose, por ejemplo, de iones HN_4^+ o K^+ que forman sales poco solubles con el ácido persulfúrico. En la disolución se unen probablemente dos iones SO_4^{\bullet} después de descargarse uno de ellos:



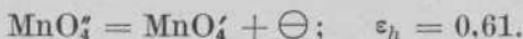
Para dar lugar a la oxidación, se separan los espacios anódico y catódico por medio de un diafragma y se llena el primero con una disolución de $(\text{HN}_4)_2\text{SO}_4$ y el segundo con H_2SO_4 . En el espacio catódico se descargan iones H^{\bullet} , los iones SO_4^{\bullet} salen de él y penetran los NH_4^+ ; por tanto, la disolución se irá neutralizando progresivamente y el potencial catódico aumentará; para evitarlo, se agrega de vez en cuando H_2SO_4 . En el espacio anódico se descargan iones SO_4^{\bullet} , la mitad de los iones NH_4^+ se precipita en forma de persulfato poco soluble, y una parte de ellos sale de este espacio atravesando el diafragma. Como al mismo tiempo que los SO_4^{\bullet} se descargan siempre algunos iones O^{\bullet} y OH^{\bullet} quedando, por consiguiente, iones H^{\bullet} , la disolución se va volviendo poco a poco ácida en el ánodo, lo cual debe evitarse para que no se forme H_2SO_5 ; se agrega, pues, NH_3 para mantenerla neutra. La precipitación del persulfato amónico da lugar a que la disolución se diluya, lo que se evita agregando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A la temperatura ordinaria y con una densidad de 0,1 a 0,2 amp./cm.² se puede llegar a un ren-

dimiento de corriente de 80 %, pero a causa de la gran resistencia del diafragma y de la elevada densidad de corriente, se necesita una tensión de 7 a 10 voltios. — La preparación del persulfato ha sido muy estudiada y se ha encontrado el medio de efectuar la electrólisis sin diafragma, evitando, en lo posible, la reducción de los iones $S_2O_8^{2-}$ que pasan por difusión al cátodo, agregando un cromato o iones F' o Cl' .

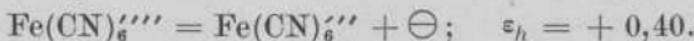
Sobre el modo de verificarse otras oxidaciones anódicas, no podemos establecer más que hipótesis más o menos comprobadas por la experiencia, como sucede, por ejemplo, en la preparación del *ácido permangánico* partiendo de un manganato. El manganato potásico K_2MnO_4 obtenido por fusión oxidante de la manganesa MnO_2 con la potasa cáustica, se transforma en permanganato por la acción química de un oxidante, el cloro por ejemplo, pero esta transformación es más fácil por oxidación electrolítica.

Si la oxidación del manganato por electrólisis se lleva a cabo sin diafragma, ya que éste sería fácilmente obstruido por el bióxido de manganeso que se precipita al mismo tiempo, hay que emplear todos los medios conducentes a evitar la reducción del permanganato que se forma en el ánodo y pasa por difusión al cátodo. En esta operación se usan pequeños cátodos y, por consiguiente, gran densidad de corriente catódica, al objeto de llegar pronto a la densidad límite del permanganato. Los cátodos son, generalmente, de hierro, y los ánodos de níquel. La preservación del $KMnO_4$ de la reducción se basa en que esta sal es relativamente poco soluble en una disolución de K_2MnO_4 y se precipita cristalizada. No es posible electrolizar completamente el K_2MnO_4 , porque a medida que éste desaparece, disminuye el rendimiento de corriente (que con débil densidad anódica puede elevarse a 90 %), hasta el punto de que la cantidad de permanganato que se forma en el ánodo es igual a la que se descompone en el cátodo. — Si se opera con diafragma, teniendo en el espacio anódico una disolución alcalina de manganato y en el cátodo una disolución de hidróxido alcalino, se puede agotar casi por completo el manganato de la primera. De vez en cuando se extrae la disolución anódica juntamente con la papilla cristalina que contiene y se evapora la primera para que cristalice el permanganato.

La reacción anódica se interpreta generalmente suponiendo que el manganatión pierde un electrón transformándose en permanganatión:



Con esta oxidación ofrece analogía la del ferrocianuro potásico:



No parece probable una acción simultánea de OH' u O'' si se tienen en cuenta los valores de los potenciales en ambos casos. Hasta ahora no se ha podido demostrar por qué en las dos oxidaciones anteriores la descarga se produce en disolución alcalina con 0,8 voltios menos de potencial que en disolución ácida.

Descomposición del agua por electrólisis

Aunque la descomposición electrolítica de los cloruros alcalinos produce al mismo tiempo hidrógeno en cantidad considerable y el oxígeno se obtiene también en abundancia como residuo de la extracción del nitrógeno del aire, no siempre guarda relación la demanda de ambos gases con la producción de las instalaciones de aquellas industrias, además de que resulta caro e incómodo el transporte de los mismos en pesados frascos; de aquí resulta que no son superfluas las instalaciones para la obtención electrolítica de H_2 y O_2 .

Si para la electrólisis del agua tuviésemos en cuenta solamente la energía correspondiente a los potenciales, es decir, a la tensión de descomposición de 1,67 voltios y a un consumo de un amperio-hora por 626,4 cm.³ de mezcla oxídrica a 0° y 760 mm. (correspondientes a 209 cm.³ de O_2 y 418 cm.³ de H_2), se necesitarían unos 2,64 kilovatios-hora por m.³ de mezcla gaseosa, o sea, que se obtendrían 0,38 m.³ de gas por kilovatio-hora.

Pero esta producción no puede conseguirse ni con mucho, porque debido a la sobretensión, se eleva la temperatura de descomposición tanto más cuanto mayor es la densidad de corriente, y esta última no se la puede hacer demasiado pequeña, so pena de elevar considerablemente el costo de instalación. La parte de la pérdida i^2r debida a la resistencia del líquido, puede disminuirse aproximando los electrodos (lo que disminuye el grueso de la capa líquida, y por consiguiente su resistencia), pero ésta no puede hacerse a capricho, pues si los electrodos están demasiado próximos y se quieren recoger separadamente los dos gases, nos veremos precisados a introducir un diafragma y, por consiguiente, una resistencia las más de las veces considerable. Generalmente basta una tensión de 2,2 a 2,5 voltios.

El diafragma deberá ser suficientemente tupido para que no pase H_2 al espacio anódico ni O_2 al catódico, pero que permita el paso de los iones. Para las aplicaciones técnicas de los gases puede aún tolerarse un 1 a 2 % de impurezas. Los diafragmas han de ser resistentes y de larga duración, por lo que cada vez se usan menos los de tierra porosa de poco espesor; los de tejido de amianto se usan aún mucho, pero tienen el inconveniente de que se deshacen a la larga. Los mejores serían los diafragmas de metal poroso, suficientemente delgados y que, según se dijo en la pág. 190, funcionan como conductores intermedios y no absorben corriente, si los orificios tienen las dimensiones necesarias. En estos últimos tiempos se vienen preparando con este objeto unas placas de níquel sumamente delgadas, en forma de velos, cuyos orificios solamente son visibles al microscopio.

Como electrólito se emplea el H_2SO_4 diluído o los hidróxidos o carbonatos alcalinos en disolución.

En el primer caso el ánodo tendrá que ser de plomo, puesto que cualquier otro metal sería atacado por el ácido. Si se hace uso de disoluciones alcalinas, los dos

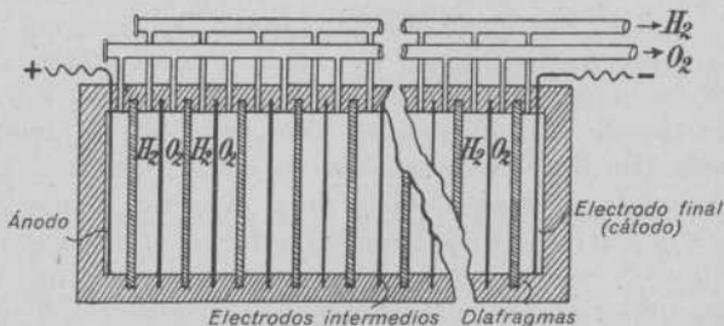


FIG. 42.—Electrólisis del agua

electrodos deberán ser de hierro, o mejor de níquel, y es preciso que el electrólito no contenga cloro.

Para no tener que emplear dinamos de muy baja tensión se acostumbra enlazar entre sí gran número de células electrolíticas. La disposición más sencilla es la *célula Oerlikon*,

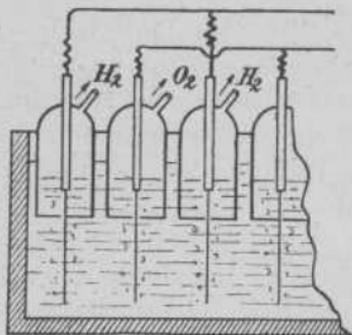


FIG. 43.—Electrólisis del agua

representada en esquema en la figura 42, cuya forma recuerda la de un filtro-prensa. La célula total comprende, por ejemplo, 96 células parciales que a razón de 2.3 voltios cada una, utilizan la tensión de 220 voltios, que es la usual en muchas redes urbanas. El tamaño de los electrodos se escoge de manera que el electroлизador sea capaz para 200 amperios; de este modo consumirá por hora unos 40 a 42 kilovatios y producirá en el mismo tiempo unos 10 m.³

de mezcla oxhídrica. Como se ve en la figura, el aparato tiene sólo dos electrodos verdaderos y 95 electrodos intermedios de hierro que, en forma de tabiques, dividen la células en 96 compartimientos incomunicados entre sí; en cada uno de estos electrodos se forma O_2 en una de sus caras

y H_2 en la otra. El electrólito que se usa con este aparato es una disolución de carbonato alcalino.

Citaremos aún el *electrolizador Siemens-Schuckert*, cuyo esquema se representa en la figura 43, que da poco más o menos el mismo rendimiento que el anterior. Los electrodos de hierro están situados en el interior de unas campanas que penetran poco en el líquido, al objeto de desviar la corriente según se dijo en la página 190.

Reducción y oxidación de materias orgánicas

La acción de los iones H^+ y OH^- se manifiesta en las oxidaciones y reducciones de las materias orgánicas en la misma forma que en las inorgánicas (véase página 261). Si el potencial de oxidación de la materia disuelta es suficientemente grande, se reducirá; en caso contrario se desprenderá hidrógeno. Cuándo se verifica lo primero y cuándo lo segundo, o en qué proporción tendrá lugar uno u otro fenómeno, dependerá de las mismas circunstancias que se han estudiado con respecto a la separación de H_2 o de un metal (véanse las figuras de la pág. 207). La concentración de los iones H^+ y la sobretensión del metal catódico así como la naturaleza de este último, la concentración y la polarización química de la materia que se reduce y la polarización química de la reacción reductora determinan la reducción cuantitativamente, y en muchos casos cualitativamente también. Consideraciones análogas pueden hacerse sobre la oxidación electrolítica de las materias orgánicas.

Tratándose de la reducción, la reacción química consiste, casi siempre, en una acumulación de H o en una separación de O , y lo contrario ocurre en la oxidación. Los iones H^+ y O^- se descargan, por consiguiente, convirtiéndose en átomos. La acumulación o separación de átomos son reacciones lentas y de su velocidad depende que se llegue más o menos pronto

a la «polarización química», lo mismo que ocurre con la corriente límite y con la cesión o sustitución de las sustancias que se encuentran en los electrodos como consecuencia del transporte de electrones. La densidad de corriente, la proporción de la materia en la capa difusible y el potencial de equilibrio son factores decisivos en las reducciones y oxidaciones.

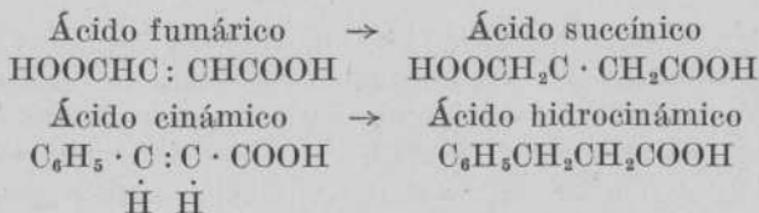
Las reacciones orgánico-electrolíticas son muy sensibles a los cambios que se introduzcan en las condiciones experimentales, hasta el punto de que la más ligera variación a este respecto, puede dar lugar a la formación de un cuerpo completamente distinto del que se desee obtener. Esta sensibilidad puede hacerse aún mayor eligiendo convenientemente el metal electrolítico; así, el zinc transforma al índigo ordinario en añil blanco, y la reducción electrolítica del primero sólo puede realizarse con cátodos de zinc. Muchas reducciones se producen más fácilmente con cátodos recubiertos de metal en forma esponjosa que con metal liso, porque la sobretensión del hidrógeno es menor en el primero, debido, tal vez, a que la mayor superficie aumenta la velocidad de la reacción. Resulta, por consiguiente, que cuando convenga trabajar con una sobretensión de H algo importante, será preciso que el metal electrolítico sea puro; así ocurre con el plomo, que antes de emplearlo, conviene hacerlo funcionar varias veces como cátodo y ánodo alternativamente, a fin de que ofrezca una superficie completamente limpia.

Para determinar el rendimiento de la corriente en las reducciones, se recogen los gases que se desprenden de la célula; si no contienen H_2 , el rendimiento será de 100 % si al mismo tiempo la cantidad de O_2 producida en un voltámetro (empleado para medir la intensidad de la corriente) es la que corresponde a la ley de Faraday; si los gases desprendidos contienen H_2 ,

es prueba de que el rendimiento es menor, y esto será debido casi siempre a que la densidad de corriente es demasiado grande; si falta O_2 , es señal de que una parte del producto de la reducción se ha oxidado de nuevo en el ánodo, y esto puede evitarse introduciendo un diafragma o aumentando la densidad de corriente en el ánodo.

Hay que prestar gran atención a la densidad de corriente en amp./cm.² y es conveniente que la «concentración de corriente» sea grande (llámase así a la razón de la densidad de corriente al volumen de la disolución catódica), pues ésta es de gran influencia, como ocurre, por ejemplo, a la benzofenona, que si la concentración de corriente es considerable se reduce primero a benzopinacona y luego a benzopinacolina; en cambio, si aquella concentración es pequeña, la concentración de la pinacona es escasa y la benzofenona se transforma directamente en benzhidrol.

Una de las reacciones catódicas más sencillas es la hidrogenación de las combinaciones de los hidrocarburos no saturados, como por ejemplo:



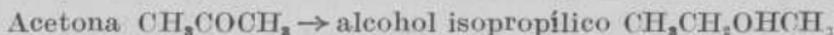
Estas hidrogenaciones pueden producirse también en los núcleos de las cadenas cerradas; así, el ácido úrico se reduce a purona si la sobretensión es considerable, y baja la temperatura.

El grupo *carboxilo* CO es, en general, difícil de reducir; se necesitan para ello cátodos de gran sobretensión, como los de plomo, cuyo metal ha de ser, en este caso, muy puro. La reducción puede afectar distin-

tas formas; puede consistir en separación de agua e hidrogenación:



o bien, puede verificarse la hidrogenación sin separación de agua, como en la formación del benzhidrol, antes citada, o en la del alcohol isopropílico



Las cetonas o ketonas en disolución alcalina dan, generalmente, el alcohol correspondiente, con buen rendimiento, mientras que en disolución ácida producen pinacona:



De este modo se obtiene la fenil-p-toluil-pinacona con 80 % de rendimiento de materia y 65 % de rendimiento de corriente, por electrólisis de la fenil-p-toluil-ketona en disolución alcohólica con ácido sulfúrico, con una densidad de 2 amp./dm.².

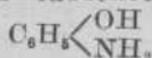
El CO del radical ácido COOH se puede reducir muchas veces a alcohol, con buen rendimiento, como por ejemplo:

Ácido oxálico COOHCOOH \rightarrow ácido glicólico CH₂OHCOOH con cátodo de Pb en disolución sulfúrica. En los ácidos aromáticos el núcleo no es afectado por la reducción; así se obtiene el alcohol a partir del ácido benzoico cuando se efectúan en el núcleo sustituciones por radicales muy electro-negativos.

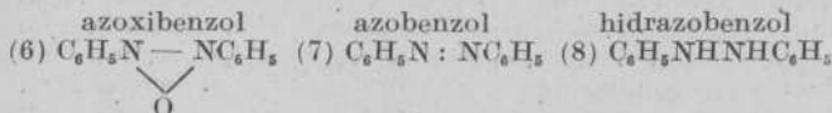
Citaremos como ejemplo de carácter didáctico la *reducción de los compuestos nitrados de la serie aromática*. Por analogía con la reducción de los nitratos, podemos escribir:

nitrobenzol \rightarrow nitrosobenzol \rightarrow fenilhidroxilamina \rightarrow anilina
 (1) C₆H₅NO₂ (2) C₆H₅NO (3) C₆H₅NHOH (5) C₆H₅NH₂

(4) amidofenol



y por sustitución o condensación resultan los siguientes cuerpos:



Si representamos por trazo continuo las reacciones electrolíticas y por líneas de puntos las reacciones químicas secundarias, tendremos el siguiente esquema de los fenómenos electrolíticos que realmente se verifican:

Según que la electrólisis se efectúe en disolución ácida, débilmente ácida o alcalina, se llegará a uno u otro producto final.

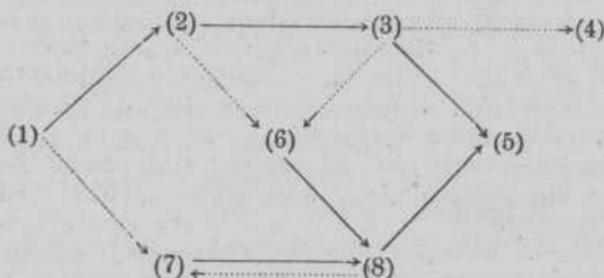
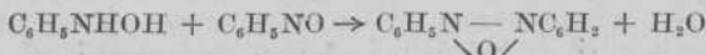


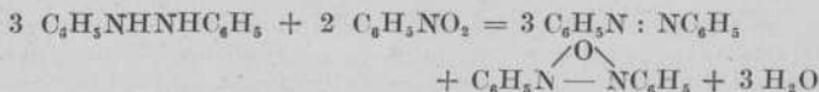
FIG. 44

En disolución débilmente ácida la reducción de los compuestos nitrados tiene lugar pasando sucesivamente por el nitroso-compuesto y la fenilhidroxilamina hasta llegar a la anilina: $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NHOH} \rightarrow \text{NH}_2$. Como el grupo NO se reduce más fácilmente que el NO_2 , desaparece rápidamente el primero, quedando en disolución el NHOH que es más estable y necesita algún tiempo para reducirse a NH_2 . En disolución fuertemente ácida, por el contrario, el grupo NHOH no es estable y forma el p-aminofenol que no es reductible; al mismo tiempo y según las condiciones de la experiencia, se forman cantidades más o menos importantes de anilina.

En disolución alcalina, el grupo NHOH se combina con el producto intermedio NO antes de reducirse a NH_2 :

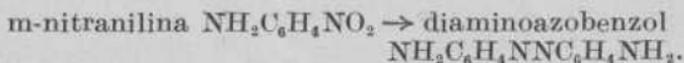


formándose azoxibenzol que en pequeña cantidad puede unirse a una segunda molécula de NHOH para producir anilina con eliminación de agua. La primera reacción es muy rápida. El azoxibenzol es reducido electrolíticamente a hidrazobenzol, que a su vez puede reducirse, aunque lentamente, a anilina; pero el hidrazobenzol reacciona fácilmente con el nitrobenzol que aún existe:

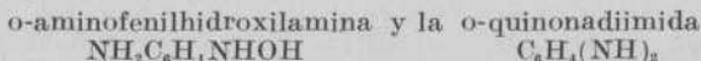


produciendo azobenzol y azoxibenzol; la oxidación del hidrazobenzol por el oxígeno del aire da también azobenzol, de modo que se obtiene este último con buen rendimiento mientras haya nitrobenzol; cuando éste se haya agotado, el azobenzol y el azoxibenzol limitan la reducción electrolítica a la formación de hidrazobenzol que a partir de este momento se produce con buen rendimiento, puesto que su reducción a anilina es muy lenta. — Debido a la presencia de H_2SO_4 ó HCl , que con frecuencia intervienen en las reacciones, puede ocurrir que, en vez del aminofenol, se formen productos de sustitución, tales como ácidos sulfónicos, cloranilina, etc.

El esquema anterior viene a ser como el esqueleto de la reducción de la mayor parte de los compuestos nitrados, pero no es aplicable a todos ellos. Si la sustitución en el núcleo benzólico se verifica en dos o más vértices, el esquema varía según sea la posición de los vértices en que ha tenido lugar la sustitución. Así, en los ejemplos siguientes la reducción tiene lugar pasando por el hidroxilamina y el azoxi-derivado:



En las posiciones para y orto, la o-nitranilina, por ejemplo, pasa por la



para reducirse a fenilendiamina $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Lo mismo ocurre con el o- y p-nitrofenol, que se reducen a o- y p-aminofenol respectivamente, pasando por el estado intermedio de derivados de la quinona; los o- y p-nitroanisol se transforman en los compuestos azoicos correspondientes. Si el hidróxido fenólico está esterificado, no

pueden formarse derivados de la quinona y, en este caso, tiene lugar la formación de compuestos azoicos, como ocurre con el nitrobenzol.

En la **oxidación** anódica de las sustancias orgánicas, el desprendimiento de O_2 dificulta la transformación; por lo demás la situación es la misma que en la reducción. No se ha podido demostrar hasta el presente si por este fenómeno los aniones ceden sus electrones al electrodo o si la oxidación se verifica por medio del oxígeno descargado.

Si la separación del oxígeno del agua es más fácil que la del anión de la sustancia disuelta, puede ocurrir que ésta no se altere o que experimente una transformación; ello dependerá de las condiciones de la experiencia. A veces se combinan entre sí dos aniones para formar un hidrocarburo al mismo tiempo que queda CO_2 libre; otras veces queda un anión descargado que uniéndose al ion H' forma un ácido y el OH' restante reaccionando con otro anión da CO_2 ; o bien un anión descompone CO_2 y uniéndose a otro forma un éster; o finalmente tiene lugar la completa oxidación del anión. El que se verifique una u otra de estas reacciones depende de varios factores, tales como la concentración, la temperatura, la tensión, etcétera, y además de las propiedades particulares de la sustancia tratada.

La oxidación de las sustancias orgánicas no ha recibido aplicaciones industriales; citaremos, no obstante algunos casos.

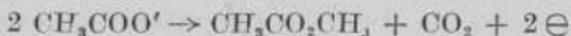
El acetato potásico y otras sales de ácidos de la serie grasa en disoluciones concentradas dan en el ánodo de platino CO_2 y etano;



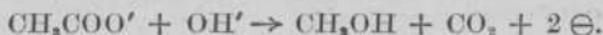
y también etileno:



o éster:



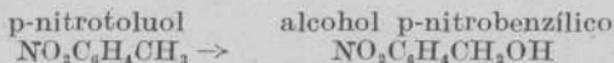
y en disolución alcalina (que contenga muchos iones OH') dan alcohol:



Además se forma siempre algo de O_2 que oxida al alcohol transformándolo en aldehído. En disolución ácida que contenga pocos aniones orgánicos no son éstos alterados, lo que prueba que no son las moléculas de ácido acético, por ejemplo, las que son afectadas por la electrólisis, sino los aniones. El metano no se forma más que en disoluciones neutras; en las alcalinas se descarga el O con potencial demasiado bajo; si el ánodo tiene una sobretensión elevada de oxígeno, aumenta la proporción de metano en el electrodo de Pt hasta llegar a un rendimiento de 90 %. Si hacemos que la relación entre los iones contenidos en la disolución sea exactamente $\text{CH}_3\text{COO}' : \text{OH}'$, se puede conseguir un rendimiento de 70 a 75 % de alcohol; no hay que olvidar que influyen en éste la temperatura y la densidad de corriente, pues si aumenta la $\left\{ \begin{array}{l} \text{primera} \\ \text{segunda} \end{array} \right.$, la sobretensión $\left\{ \begin{array}{l} \text{disminuye} \\ \text{aumenta} \end{array} \right.$. Al contrario del ácido acético, el ácido fórmico se oxida con facilidad y totalmente formando CO_2 y H_2O ; con el propionato potásico, la reacción que produce butano, tiende hacia la que produce etileno. Los ácidos aromáticos producen casi exclusivamente O_2 sin que el anión se altere. Hasta el presente no se han podido descubrir las leyes que rigen estos fenómenos.

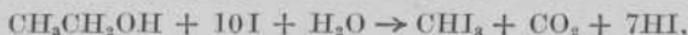
Lo que precede se aplica también a las reacciones anódicas de los cuerpos no disociados.

Se pueden oxidar los alcoholes para transformarlos en aldehídos y éstos en ácidos. En algunos casos se forman acetonas, que pueden considerarse como productos intermedios y que no se oxidan como los aldehídos. Hay también casos en que puede considerarse el alcohol como producto intermedio de la oxidación electrolítica de los hidrocarburos sustituidos, sin que aquél sufra nueva oxidación para transformarse en ácido, por ejemplo;



Como ya se ha dicho anteriormente, intervienen a veces radicales ácidos de distinta naturaleza en las reacciones

anódicas, cuando se agregan aquéllos al baño electrolítico; esto sucede en la preparación del yodoformo:



con una disolución alcohólica de yodo o con una disolución que produzca yodo en el ánodo, como, por ejemplo, sometiendo a la electrólisis la siguiente disolución: 20 gr. Na_2CO_3 , 20 gr. KI , 200 gr. H_2O , 40 gr. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a 50-70° y haciendo pasar por el líquido al mismo tiempo una corriente de CO_2 para neutralizar el álcali que se forma en el cátodo. El Na_2CO_3 tiene por objeto formar yodito de un modo continuo con el HI a medida que éste aparece. Como producto intermedio se forma IO' , que tan pronto como se transforma en yodato, reacciona con el alcohol para producir CHI_3 y CO_2 . Se puede llegar a un rendimiento de corriente de 80 %.

CAPÍTULO V

Electrólisis de los cloruros alcalinos

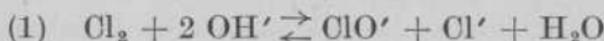
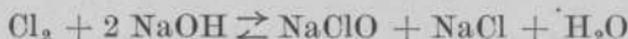
Los yacimientos de sal gema se formaron por evaporación de los mares interiores y constan de numerosas capas. En ellos se encuentran casi todos los metales ligeros, sobre todo en forma de sales haloideas. En la valoración de la sal entra por mucho la Electroquímica; los productos que se obtienen son los metales Na, K, Mg, los halógenos Cl, Br, I, además de NaOH y KOH, sales de los compuestos oxigenados del cloro, tales como hipocloritos, cloratos, lejías para el blanqueo, etc.

Los anteriores metales no se pueden obtener, como tales, más que por electrólisis de sus sales fundidas (véase pág. 247); sus sales, en disolución acuosa, dan hidróxido en el cátodo, halógeno en el ánodo y combinaciones oxigenadas del cloro, cuando el hidróxido alcalino llega a ponerse en contacto con el ánodo.

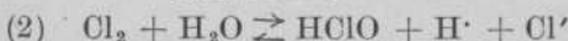
El tema de la electrólisis de los cloruros alcalinos es muy extenso, y pocos hay tan a propósito para demostrar que la Ciencia y la Técnica deben caminar juntas, para que la última aproveche ampliamente los conocimientos que la primera le proporciona. Las consideraciones referentes al cloro serán suficientes, ya que el bromo y el yodo se conducen de modo análogo, variando sólo el aspecto cuantitativo, y ofrecen menos interés técnico que el cloro. El estudio de los fenómenos electroquímicos supone en este caso un conocimiento completo de las reacciones químicas que tienen lugar, de la solubilidad y del equilibrio y un estudio de las relaciones de potencial más completo que el que hicimos en la pág. 115.

Reacciones y equilibrios

Si hacemos pasar una corriente de cloro por una disolución acuosa se formará *hipoclorito* o *ácido hipocloroso* débilmente disociado; lo primero ocurrirá cuando la disolución sea alcalina o neutra, y lo segundo, cuando sea ácida; en ambos casos la reacción se produce hasta llegar a un estado de equilibrio:



$$(1a) \quad K_1 = \frac{[\text{ClO}'] [\text{Cl}']}{[\text{Cl}_2] [\text{OH}']^2} = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ a } 20^\circ$$



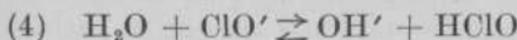
$$(2a) \quad K_2 = \frac{[\text{HClO}] [\text{H}'] [\text{Cl}']}{[\text{Cl}_2]} = 3,9 \cdot 10^{-1} \text{ a } 20^\circ$$

el HClO se disocia débilmente:



$$(3a) \quad K_3 = \frac{[\text{H}'] [\text{ClO}']}{[\text{HClO}]} = 3,7 \cdot 10^{-8} (17^\circ), 4,15 \cdot 10^{-8} (20^\circ)$$

y su sal alcalina se hidroliza:



$$(4a) \quad K_4 = \frac{[\text{OH}'] [\text{HClO}]}{[\text{ClO}']} = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ a } 25^\circ$$

En virtud del equilibrio de disociación del agua:



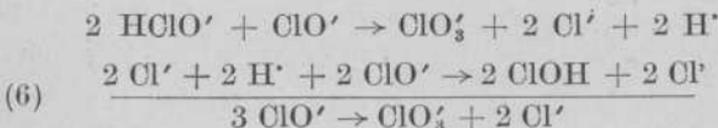
$$(5a) \quad K_5 = [\text{H}'] [\text{OH}'] = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ a } 25^\circ$$

K_4 se transforma en K_3 y se le incorporan al mismo tiempo K_1 y K_2 . Por medio de K_4 y K_5 se ha calculado que en una disolución normal de hipoclorito, a 25° , se hidroliza un 0,052 %, es decir, que en un litro contiene $5,2 \cdot 10^{-4}$ moléculas de HClO. En una disolución ácida normal se tiene la siguiente proporción entre las concentraciones que figuran en K_2 :

$$[\text{Cl}_2] : [\text{HClO}] = 1 : 4 \cdot 10^{-4} = 100 : 0,04$$

es decir, que se forma relativamente poco HClO, mientras que en una disolución alcalina normal, según (1a), el Cl_2 se transforma totalmente en hipoclorito. Los equilibrios anteriores, que sirven de norma para el cálculo de la energía libre, serán comparados más adelante con los potenciales.

Si es muy débil la concentración de los iones ClO' , como ocurre en las disoluciones neutras o ácidas, o la de los HClO' , como sucede en las alcalinas, la disolución será estable; pero no ocurre lo mismo cuando ambas concentraciones son algo notables; en este caso, tiene lugar una nueva reacción:



es decir, que como ocurre muchas veces, el grado medio de oxidación se desdobra en uno inferior y otro superior. Se supone con fundamento que en la formación de ClO'_3 interviene HClO y que la reacción tiene lugar, por consiguiente, con arreglo a las dos fórmulas anteriores; por otra parte, hay también motivos para creer en la intervención del ion ClO'_2 , porque se demuestra la formación del ácido cloroso como producto intermedio; la cuestión no está aún resuelta, si bien es probable que ambas cosas se verifiquen. Análogas

circunstancias concurren en la formación del perclorato: químicamente no se le obtiene por oxidación directa del clorato, sino por desdoblamiento de éste en otros dos grados de oxidación:



mientras que su formación electrolítica no es más que una oxidación por el oxígeno obtenido en el ánodo.

Solubilidad de los halógenos

Para el cálculo de los potenciales normales partiendo de los valores de equilibrio anteriores, hay que tener en cuenta las concentraciones de todos los cuerpos que intervienen en la reacción, así como la concentración del cloro libre. No existe una disolución cuya concentración sea normal con respecto a Cl_2 ; por consiguiente, para el cálculo de los potenciales, tendremos que conocer la presión del cloro en la disolución, es decir, la solubilidad del Cl_2 a la presión atmosférica. El ion cloro se descarga con tanta mayor dificultad para formar Cl_2 , cuanto más cloro hay en la disolución. Un litro de agua, a 25° , disuelve:

Cl_2	Br_2	I_2
4,54	34	0,34 gr.
0,064	0,31	0,00134 mol.

Una parte del halógeno disuelto se hidroliza [fórmula (2)] y el potencial se determina sobre la parte no hidrolizada. La presencia de sales neutras disminuye generalmente la solubilidad del halógeno, si bien en muchos casos la hace aumentar por acumulación de átomos de Cl, Br o I por ser éstos los aniones que más tendencia tienen a estas acumulaciones. En una disolución acuosa de Br_2 , por ejemplo, además

del ácido hipobromoso que se forma por hidrólisis, se encuentran:

0,00037	mol. de bromuro	por litro
0,00121	» » tribromuro	» »
0,00013	» » pentabromuro	» »
0,207	» » Br ₂ libre	» »

Una disolución normal de KBr disuelve 88,5 gr. de Br₂ por litro. La acumulación de átomos es aún más importante con el yodo, que forma con mucha facilidad el ion I₃ y además KI₅, KI₇ y KI₉. — Pero estos átomos acumulados no ejercen influencia sobre el potencial del halógeno porque no se trata de la concentración total de éste, sino del halógeno libre que se halla disuelto en forma de Cl₂, Br₂ o I₂.

Relaciones del potencial (1)

La acción decolorante de la lejía de hipoclorito es su propiedad más importante desde el punto de vista comercial. Esta propiedad es debida a la tendencia de los hipocloritos a perder oxígeno, que oxida las materias colorantes orgánicas, que al mismo tiempo sufren una acción clorurante; los cloratos y percloratos

(1) Siguiendo las normas adoptadas en la pág. 92 consideremos como negativo el potencial de todo fenómeno por el cual se ceda con más facilidad un electrón, que por la reacción $H_2 \rightarrow 2H^+$; los demás potenciales serán positivos; si queremos obtener electroquímicamente este electrón, tendremos que cargar positivamente el electrodo correspondiente para que se forme en el ánodo. En el sumando $RT \log C$ precedido del signo +, que hace referencia a la concentración C , deberán figurar en el numerador de ésta los valores correspondientes a los cuerpos que desaparecen por la electrólisis, y en el denominador los de los que se forman, a los cuales, como sabemos, se opone la polarización. ϵ_k se refiere, como siempre, a una disolución en que todos los cuerpos que intervienen en el potencial tienen la concentración 1.

producen también reacciones oxidantes; necesitamos, por consiguiente, conocer los potenciales de oxidación de estas disoluciones.

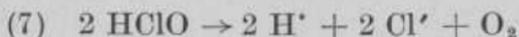
El potencial de oxidación de una disolución 0,1n de HCl saturada de cloro a 15° es de 1,494 volt. Un electrodo de oxígeno a la presión atmosférica tiene un potencial de 1,234 volt. y siendo su presión $[O_2]$, se tiene:

$$\varepsilon = 1,234 + \frac{0,057}{4} \log [O_2]$$

y, por consiguiente, en una disolución de potencial 1,494 se tendrá:

$$4 \cdot 0,26 = 0,057 \log [O_2], \text{ de donde } [O_2] = 10^{18,25},$$

es decir, que el oxígeno tiende a desprenderse de esta disolución con una presión de más de un trillón de atmósferas. Según mediciones efectuadas ($K_2 = 3,6 \cdot 10^{-4}$), la disolución a 18° contiene 0,0026 mol. de HClO y 0,0936 mol. de H^+ y Cl^- por litro, correspondiéndole, por lo tanto, la constante de equilibrio:



$$(7a) \quad K_7 = \frac{[H^+]^2 [Cl^-]^2 [O_2]}{[HClO]^2} = \frac{0,0936^4 \cdot 10^{18,25}}{0,0026^2} = 10^{19,25}.$$

y se tendrá, cualquiera que sea la concentración:

$$[O_2] = 10^{19,25} \cdot \frac{[HClO]^2}{[H^+]^2 [Cl^-]^2} \text{ atmósfera, a } 15^\circ$$

y si sustituimos este valor en la fórmula que da el valor de ε , tendremos finalmente:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1,234 + 19,25 \cdot 0,0143 + 0,0143 \log \frac{[HClO]^2}{[H^+]^2 [Cl^-]^2} \\ &= 1,508 + \frac{0,057}{2} \log \frac{[HClO]}{[H^+] [Cl^-]}, \text{ a } 15^\circ. \end{aligned}$$

En este ejemplo se trata de un caso en que el potencial de un oxidante puede ser considerado como un potencial reversible de oxígeno. El valor de ε se ha determinado con respecto a un electrodo de H_2 y con la concentración de H^+ en el líquido, de suerte que para obtener ε_h tenemos que hacer el cálculo con un electrodo de H_2 en una disolución en que la concentración de H^+ sea igual a 1, agregando:

$$0,057 \log [H^+] = \frac{0,057}{2} \log [H^+]^2$$

Finalmente, el potencial normal de un electrodo de Pt sumergido en una disolución de HClO, es:

$$(8) \quad \varepsilon_h = 1,508 + 0,0286 \log \frac{[HClO] [H^+]}{Cl'}, \text{ a } 15^\circ$$

La disolución, a pesar de ser su potencial positivo, es estable y se forma poco O_2 ; esto es debido a las resistencias que se oponen a la reacción, cuya naturaleza nos es desconocida. La experiencia demuestra que las disoluciones de los hipocloritos alcalinos (es decir, el ion ClO') son más estables que las del HClO, lo cual es debido probablemente a las resistencias a la reacción, pues si en la fórmula anteriormente hallada para $[O_2]$ sustituimos el valor de HClO deducido de la ecuación (3 a), se encuentra que en una disolución normal con respecto a ClO' y Cl' , la presión del oxígeno es de 10^{34} atmósferas.

El coeficiente de temperatura de esta tendencia a la descomposición es considerable; las entonaciones térmicas correspondientes son:

$$\begin{aligned} \text{para el HClO } Q &= 19330 \text{ cal.} \\ \text{» } \text{ » } ClO' \quad Q &= 27030 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Los valores de la energía libre se calculan te-

En disolución alcalina:		Potencial de polarización
(9)	$2 \text{Cl}' \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \ominus$	$\epsilon = 1,39 + 0,029 \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}']^2}$ (9 a)
(10)	$\text{Cl}' + 2 \text{OH}' \rightarrow \text{ClO}' + \text{H}_2\text{O} + 2 \ominus$	$\epsilon = 0,90 + 0,029 \log \frac{[\text{Cl}'] [\text{OH}']^2}{[\text{ClO}']}$ (10 a)
(12)	$\text{Cl}' + 6 \text{OH}' \rightarrow \text{ClO}'_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \ominus$	$\epsilon = 0,62 + 0,0096 \log \frac{[\text{Cl}'] [\text{OH}']^6}{[\text{ClO}'_3]}$ (12 a)
(14)	$\text{Cl}_2 + 4 \text{OH}' \rightarrow 2 \text{ClO}' + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \ominus$	$\epsilon = 0,42 + 0,029 \log \frac{[\text{Cl}_2] [\text{OH}']^4}{[\text{ClO}'_2]}$ (14 a)
(16)	$\text{Cl}_2 + 12 \text{OH}' \rightarrow 2 \text{ClO}'_3 + 6 \text{H}_2\text{O} + 10 \ominus$	$\epsilon = 0,48 + 0,006 \log \frac{[\text{Cl}_2] [\text{OH}']^{12}}{[\text{ClO}'_3]}$ (16 a)
(18)	$\text{ClO}' + 4 \text{OH}' \rightarrow \text{ClO}'_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \ominus$	$\epsilon = 0,48 + 0,0145 \log \frac{[\text{ClO}'] [\text{OH}']^4}{[\text{OH}']^4}$ (18 a)
(20)	$4 \text{OH}' \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \ominus$	$\epsilon = 0,41 - 0,0145 \log$ (20 a)
En disolución ácida:		
(9)	$2 \text{Cl}' \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \ominus$	$\epsilon = 1,39 + 0,029 \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}']^2}$ (9 a)
(11)	$\text{Cl}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}' + 2 \ominus$	$\epsilon = 1,50 + 0,029 \log \frac{[\text{HClO}] [\text{H}']}{[\text{Cl}']}$ (11 a)
(13)	$\text{Cl}' + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}'_3 + 6 \text{H}' + 6 \ominus$	$\epsilon = 1,44 + 0,0096 \log \frac{[\text{ClO}'_3] [\text{H}']^6}{[\text{Cl}']}$ (13 a)
(15)	$\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HClO} + 2 \text{H}' + 2 \ominus$	$\epsilon = 1,50 + 0,029 \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}']^2}{[\text{Cl}_2]}$ (15 a)
(17)	$\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ClO}'_3 + 12 \text{H}' + 10 \ominus$	$\epsilon = 1,45 + 0,003 \log \frac{[\text{Cl}_2] [\text{H}']^{12}}{[\text{ClO}'_3] [\text{H}']^6}$ (17 a)
(19)	$\text{HClO} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}'_3 + 5 \text{H}' + 4 \ominus$	$\epsilon = 1,41 + 0,0145 \log \frac{[\text{ClO}'_3] [\text{H}']^5}{[\text{HClO}]}$ (19 a)
(21)	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}' + 4 \ominus$	$\epsilon = 1,23 + 0,0145 \log$ (21 a)

Los valores de los potenciales están referidos a la concentración $[\text{Cl}_2] = 1$; si se toma la concentración de Cl_2 correspondiente a la presión atmosférica, varían algunas de las anteriores cifras, por ejemplo en (9 a) el primer término será 1,35, en (15 a) 1,64, en (17 a) 1,46.

en el ánodo, tanto en disoluciones ácidas como en las alcalinas.

Tocante a la descarga, la de los iones O'' , OH' y Cl' tiene lugar con arreglo a las fórmulas (21), (20) y (9); el potencial de descarga del primero es (véase págs. 108 y 188):

$$(21a) \quad \varepsilon = 1,234 + 0,058 \log [H'], \text{ a } 20^\circ$$

(sobre los valores de los distintos grados de alcalinidad véase pág. 187).

El potencial de Cl_2 con la sobretensión (véase página 302) es:

$$(9b) \quad \varepsilon = 1,353 + \frac{0,058}{2} \log \frac{p}{[Cl']^2}$$

y vale 1,353 cuando la presión p del cloro y la concentración del Cl' son iguales a la unidad ($p = 1$, $Cl' = 1$). A la presión atmosférica la disolución sólo contiene 0,064 mol de cloro por litro. Los potenciales normales se refieren a un mol por litro, lo que para el Cl_2 corresponde a una presión de $1/0,064 = 15,6$ atmósferas, que introducida en (9 b) da:

$$(9a) \quad \varepsilon_h = 1,389 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl']}$$

A 1,67 volt. tiene lugar abundante formación de O_2 , la tensión de separación del Cl_2 es inferior a esa cifra, de suerte que de una disolución de $NaCl$ se separará principalmente Cl_2 y muy poco O_2 hasta que la proporción de $NaCl$ en el líquido haya disminuído considerablemente.

Pero en el ánodo puede tener lugar la descarga de otros iones, porque parte del hidróxido alcalino formado en el cátodo emigra de este electrodo por convección (arrastrado por las burbujas gaseosas) y difusión, y se une al cloro que camina en opuesto

sentido, dando lugar a las reacciones secundarias (1) (1), (3), (4) y (6); al mismo tiempo el Cl_2 se hidroliza en el ánodo según la ecuación (2) y, por consiguiente, el líquido se vuelve ácido. La acidificación se acelera por el encuentro de los iones Na^+ con los ClO' , el ion Cl' se descarga y queda en el líquido el H^+ . El NaClO en forma de ion ClO' se hidroliza en la disolución ácida anódica ($\text{ClO}' + \text{H}^+ = \text{HClO}$) y el ClO' se descarga con más facilidad que el Cl' ; es decir, que se transforma casi por completo en HClO no disociado; éste retrocede en el líquido, encuentra álcali y se neutraliza, o bien se combina con el ion ClO' según la fórmula (6) y se transforma en clorato.

Por todas estas transformaciones son posibles las reacciones primarias n.º (10), (14), (18), (11), (15) y (19). Facilita mucho la explicación de las reacciones formularlas de distinta manera, según se verifiquen en disolución ácida o alcalina; de este modo, y por medio de los potenciales, se calculan directamente transformaciones tales como $\text{Cl}' \rightarrow \text{ClO}_2'$ y $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}_3'$ según la regla dada en la pág. 100.

Si tomamos la igualdad (9 a) y sustituimos $\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}]^2}$ por su valor deducido de (2 a) tendremos:

$$\epsilon_{11} = 1,39 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{H}^+][\text{HClO}]}{3,9 \cdot [\text{Cl}'] \cdot 10^{-4}}$$

que es la fórmula (11 a), como puede comprobarse haciendo los cálculos, y si elevamos al cuadrado la (2 a), despejamos $\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}]^2}$ y sustituimos su valor en (9 a) obtendremos después

(1) Se entiende por reacciones secundarias aquellas en las cuales se forman nuevos productos en cantidad mensurable, por reacción entre los primeramente formados por el intercambio de electrones; tales son las (1), (2), (3), (4) y (6), que no hay que confundir con aquellas que se basan en meras conjeturas, como $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$ y otras (véase tomo I, pág. 161).

de hechos los cálculos, la (15 a), que nos dará la fuerza electromotriz correspondiente a la transformación de Cl_2 en HClO . Esta fuerza electromotriz será la que habremos de emplear si queremos obtener ácido hipocloroso con una disolución que contenga un mol de Cl_2 por litro, empleando como contraelectrodo un electrodo normal de H_2 . Si se efectúa la electrólisis en disolución alcalina, hallaremos el potencial correspondiente, partiendo de la igualdad (11 a) en la cual sustituiremos $[\text{HClO}]$ y $[\text{H}^+]$ por sus valores deducidos de las (5) y (3) y tendremos:

$$\varepsilon_{10} = 1,50 + 0,029 \log \frac{1,44 \cdot 10^{-28} [\text{ClO}^-]}{4,15 \cdot 10^{-8} [\text{OH}^-]^2 [\text{Cl}^-]}$$

que no es sino la igualdad (10 a). Para la transformación directa $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClOH}$, se forma la igualdad (14 a) con los (3 a), (5 a) y (15 a). Es evidente que obtendremos para (14 a) el mismo valor, 0,42 del primer término, si sustituimos en (10 a) el valor de $[\text{Cl}^-]$ deducido de (2 a).

Para la formación del clorato por electrólisis, podemos idear dos caminos distintos, o bien dando un rodeo, pasando por el HClO con arreglo a las fórmulas (18 a) o (19 a), o directamente según las fórmulas (16) o (17). De los valores $\varepsilon_{11} = 1,60$ y $\varepsilon_{12} = 1,41$ se obtiene, aplicando la regla de Luther

$$10 F \varepsilon_{17} = 2 F \varepsilon_{12} + 2 \cdot 4 F \varepsilon_{11}$$

$$10 \varepsilon_{17} = 2 \cdot 1,60 + 8 \cdot 1,41$$

de donde resulta $\varepsilon_{17} = 1,45$. En este, como en todos los valores de ε , se supone $[\text{Cl}_2] = 1$, y por consiguiente, para conocer el potencial durante la electrólisis tendremos que conocer en cada momento la concentración del Cl_2 . El valor de ε_{12} aumenta con la concentración hasta 1,63 y el de ε_{17} disminuye hasta 1,44 volt.; el potencial está, pues, comprendido entre $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ y $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^-$. De un modo análogo se calculan los potenciales de (12), (16) y (13), partiendo de los potenciales de HClO .

La tabla de la página 296 da una idea, no sólo del trabajo que se habrá de consumir como *mínimum* para la obtención electrolítica de las oxisales del cloro, sino también de su comportamiento químico y de las reacciones que tienen lugar en el ánodo, es decir, que permite averiguar qué reacciones y con qué

tensión se verifican. Existen *potenciales de equilibrio*, es decir, potenciales correspondientes a la densidad de corriente cero, que se obtendrían por extrapolarización; cuando la densidad de corriente es mensurable, se superponen estos potenciales a la sobretensión (sobre todo con el Cl_2 y el O_2) y son la causa del agotamiento o enriquecimiento de los cuerpos en inmediato contacto con las superficies electródicas debido a insuficiente acumulación o emigración de materias por difusión.

Es digno de notar que, como ocurre en todas las oxidaciones, la disolución que nos ocupa resulta ácida, bien sea porque se forman iones H' en la disolución ácida o neutra, o porque desaparecen los iones OH' si es alcalina. Como la concentración interviene en todas las fórmulas, y a veces representa un papel importante, las reacciones pueden resultar completamente desfiguradas por las variaciones de la alcalinidad. Hay que hacer observar también que los iones ClO' no pueden existir con gran concentración en disoluciones ácidas, aunque sí en las alcalinas; la razón es que el HClO es un ácido débil comparado con el HClO_3 , cuyos iones ClO_3' son estables en toda clase de disoluciones. Observando la tabla de la página 296 se ve que el potencial de oxidación de las combinaciones de los halógenos disminuye a medida que aumenta la proporción de oxígeno del anión, es decir, que el oxígeno debilita el carácter negativo del cloro, al contrario de lo que ocurre con el nitrógeno, azufre, fósforo y otros elementos. Resulta también, de la observación de las cifras de la citada tabla, que en disoluciones alcalinas el grado medio de oxidación Cl_2 no es estable, sino que se descompone en Cl' y ClO' siendo necesaria mayor cantidad de energía para que se verifique la transformación $\text{Cl}' \rightarrow \text{Cl}_2$ que para la $\text{Cl}' \rightarrow \text{ClO}$, e inversamente, Cl' y ClO deberían unir-

se para formar Cl_2 , en una disolución ácida en que la concentración fuese 1.

Se pueden distinguir dos casos típicos en todos los fenómenos en que existan varios grados de oxidación. El ion Fe^{++} en contacto con Fe metálico se transforma en Fe^{+} ; este grado medio de oxidación se forma espontáneamente y con pérdida de energía, partiendo de los otros dos. Con el cobre sucede lo contrario, el grado medio Cu^+ se descompone fácilmente en Cu y Cu^{++} . Esto último ocurre cuando el grado medio es un oxidante más energético que el grado superior y más energético reductor que el inferior. Es regla general lo mismo que la que vimos en la pág. 100, que el potencial de la oxidación directa del grado inferior al superior debe ocupar siempre el punto medio entre los potenciales de las reacciones: inferior \rightarrow medio y medio \rightarrow superior (regla de Luther), por ejemplo:

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+}$	- 0,43		$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	+ 0,52	
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$	- 0,04	0,39	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$	+ 0,34	0,18
$\text{Fe}^{+} \rightarrow \text{Fe}^{++}$	+ 0,75	0,79	$\text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^{++}$	+ 0,18	0,16
$\text{Cl}^{\circ} \rightarrow \text{Cl}_2$	+ 1,35		$\text{Cl}^{\circ} \rightarrow \text{Cl}_2$	+ 1,35	
$\text{Cl}^{\circ} \rightarrow \text{ClOH}$	+ 1,50	0,15	$\text{Cl}^{\circ} \rightarrow \text{ClO}^{\circ}$	+ 0,89	0,46
$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HClO}$	+ 1,64	0,79	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^{\circ}$	+ 0,42	0,47

La comparación de estas cifras demuestra que el Cl_2 se conduce en disolución ácida como el Fe, y en disolución alcalina como el Cu.

En disolución $\left\{ \begin{array}{l} \text{alcalina} \\ \text{ácida} \end{array} \right.$ el producto $\left\{ \begin{array}{l} \text{inferior} \\ \text{superior} \end{array} \right.$ de oxidación es el oxidante más energético.

Cuanto llevamos dicho es también aplicable a los potenciales del *bromo* y *yodo*. Las relaciones de equilibrio del Br, y más aún las del I, se complican por la tendencia que tienen estos elementos a formar iones complejos, según hemos visto en la página 292.

Curvas de potencial anódico

Análogamente a lo que ocurre en la separación de los metales, las polarizaciones dadas por los potencia-

les de equilibrio son notablemente afectadas por la difusión y la sobretensión que, a su vez, dependen de la densidad de corriente, del movimiento del electrolito y de la temperatura, la sobretensión depende además de la naturaleza del electrodo y de que su

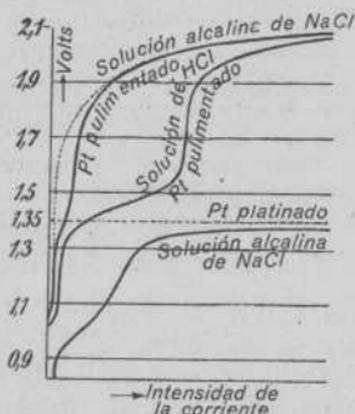


Fig. 45. — Polarización del Cl

polarizante del Cl_2 (figura 45); al principio aumenta poco la intensidad de la corriente, a causa de la resistencia a la polarización de que acabamos de hacer mención, y poco antes de llegar al valor del potencial del Cl crece con mucha rapidez sin que se exceda el potencial del cloro; la sobretensión, por tanto, es inapreciable.

Un electrodo de platino liso se conduce de muy distinta manera; si se desean conseguir con él las mismas reacciones con una fuerte corriente, se necesita una tensión de 0,6 volt. más que la anterior, lo que significa que la sobretensión es notablemente más elevada. El recodo característico que presentan ambas curvas es aún más pronunciado cuando se electrolyza una disolución de HCl (curva de en medio en la figura 45); la intensidad de la corriente aumenta poco

superficie haya sido o no recubierta de una capa de otra substancia o del mismo metal en forma porosa.

Si se electrolyza con ánodo de platino platinado y potencial anódico creciente una disolución de NaCl ligeramente alcalinizada, con el fin de mantener la reacción básica, la intensidad de la corriente empieza a crecer aún antes de llegar al valor del potencial normal del cloro, debido a la acción des-

al principio, debido, como sabemos (pág. 187), a la corriente residual; luego, cuando se llega próximamente al valor del potencial normal del Cl, aumenta con más rapidez, de repente permanece estacionaria, aumentando el potencial, como si se hubiese llegado a un límite de corriente (página 177), debido a escasa producción de iones aptos para la descarga. No hay, sin embargo, límite de corriente, porque no se consigue aumentar sensiblemente la intensidad de la corriente por agitación del electrolito. Si se hace aumentar la densidad de corriente toma la curva su forma logarítmica ordinaria, y adopta, finalmente, el trazado de la curva de la disolución alcalina de NaCl.

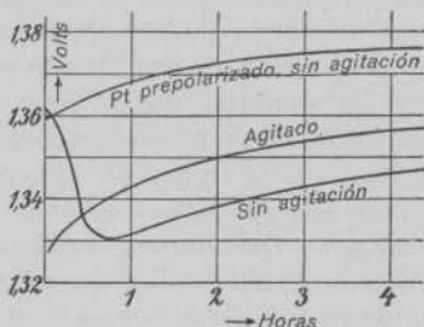


Fig. 46. — Polarización del Cl

Como mayor complicación tiene lugar un aumento temporal del potencial como se indica en la figura 46, que se refiere a la electrólisis de una disolución neutra de NaCl con ánodo platinado. Si no se agita el líquido y la densidad de corriente es de 1,013 amp./cm.², hay que vencer al principio una polarización de 1,35 volt., pero pronto aparece el NaOH que se aleja del ánodo para formar NaClO, según una de las reacciones de la página 289 y la polarización disminuye, porque el ion ClO' se descarga más fácilmente que el Cl'; empieza entonces el aumento temporal de la sobretensión que da lugar a un aumento del potencial de descarga. Si agitamos el líquido para que NaOH llegue al ánodo, la corriente empieza con menor potencial (entre 1,32 y 1,33 volt.), pero crece más que en el caso anterior, debido a que la capa difusible es más

delgada. El aumento temporal de la polarización corresponde a un cambio sufrido por el electrodo y parece debido al O liberado por la descarga de los iones ClO' . Si cargamos el electrodo con O por una polarización previa en H_2SO_4 , empieza la corriente con mayor polarización, como se ve en la figura 46.

Con carga de O_2 y en disolución alcalina, en que se desprende antes O_2 , se llega más rápidamente a la sobretensión del cloro, es decir, que ésta es considerable con menor densidad de corriente, como lo muestra la figura 45. El aumento temporal de la polarización no tiene lugar en la electrólisis de los bromuros en disolución ácida, porque el Br se separa antes (a 1,066 volt.) que el OH' (a 1,67 volt.); en disolución alcalina, por el contrario, es bastante apreciable, aunque menos que en la electrólisis de los cloruros; en la electrólisis de los yoduros (I' se separa a 0,63 voltios) no se manifiesta el aumento temporal de la polarización ni en las disoluciones neutras y es insignificante en las alcalinas, que son las que generalmente se usan.

Obtención de las oxisales del cloro por electrólisis

Aparte de la obtención de «álcali y cloro» (véase página 314 y sig.), la electrólisis de los cloruros alcalinos puede proponerse dos fines distintos, que pueden conseguirse sin el empleo de diafragmas: la preparación de *lejía para el blanqueo* y la de *clorato*. En el primer caso, se debe procurar que la lejía sea lo más rica posible en hipoclorito sin que se formen productos secundarios, para lo cual, una vez conseguido el máximum de concentración, hay que preservarla de la acción del ánodo, separándola de este electrodo

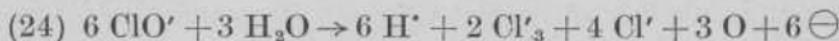
extracciones convenientes. En el segundo caso, es indiferente que la proporción de hipoclorito en la lejía sea mayor o menor, y más bien es conveniente que sea la menor posible si se desea una abundante producción de clorato.

Debido a la falta de diafragma, los productos llegan también al cátodo, donde pueden tener lugar *reducciones*, cuya consecuencia natural será una disminución del rendimiento. Los bromatos y yodatos son reducidos por toda clase de cátodos, los cloratos sólo lo son por cátodos de hierro; los hipocloritos, hipobromitos e hipoyoditos se reducen siempre con facilidad cuando se aproximan demasiado al cátodo. Esto puede ocasionar grandes pérdidas, porque las materias que se mueven en uno y otro sentido, mantienen una *corriente residual* (pág. 187); para evitarlo, conviene agregar una pequeña cantidad (0,1 a 0,2%) de cromato alcalino o de cloruros de tierras raras; se forma así en el cátodo una débil capa de cromato crómico que mantiene las materias difusibles a distancia de la superficie electródica y evita así la polarización química por una acción puramente mecánica.

Las reacciones anódicas son muy complicadas; conviene, por lo tanto, explicarlas de la manera más sencilla posible. Una de estas explicaciones se basa en el hecho de que la oxidación del clorato para transformarse en perclorato por descarga de iones ClO_3' , no tiene lugar mientras exista cloruro en la disolución, porque aquella descarga exige mayor potencial que el cloro; además, la formación química del clorato según la ecuación (6) de la página 290 es una reacción muy lenta y viene a ser una reacción secundaria que se verifica en disoluciones muy calientes o cuando la concentración permite que se unan gran número de iones ClO' con HClO , siendo la densidad de corriente considerable y el líquido débilmente ácido.

Si se agita el líquido se forma la capa difusible (página 175) y sólo las concentraciones de las materias en contacto con la superficie anódica ejercen influencia sobre el potencial, en lo que se refiere a los sumandos logarítmicos de las fórmulas; para distinguirlas de las demás representaremos estas concentraciones por los símbolos químicos correspondientes encerrados en un corchete y afectados del índice o.

Al principio de la electrólisis sólo se forma en el cátodo OH' ($2 \text{H}_2\text{O} + 2 \ominus = \text{H}_2 + 2 \text{OH}'$), en el ánodo desaparece el Cl' y se forma Cl_2 . En el interior de la capa difusible tiene lugar un descenso de concentración que podemos representar por $[\text{Cl}'] > [\text{Cl}']_0$ y $[\text{Cl}_2] < [\text{Cl}_2]_0$, siendo la diferencia de concentraciones tanto mayor cuanto más gruesa es y más agitada se encuentra la capa. El Cl_2 que se difunde, se combina con el OH' procedente del cátodo y forma ClO' que da lugar también a una pérdida de concentración $[\text{ClO}'] > [\text{ClO}']_0$; los iones ClO' participan en el transporte hacia el ánodo proporcionalmente a su número, puesto que se descargan más fácilmente que el Cl' (unos 0,6 a 0,7 volt. menos); por consiguiente, $[\text{ClO}']_0$ es siempre pequeño y tanto más, cuanto que por la descarga:



el líquido se volverá ácido y los iones ClO' tenderán, por lo tanto, a formar HClO . $[\text{ClO}']$ tiene que ser bastante grande para que por difusión se obtenga un valor de $[\text{ClO}']_0$ suficiente para que la descarga sea abundante. — En la descarga de ClO' (según la ecuación 24), de los 9 átomos de oxígeno que intervienen, 6 se invierten en la formación de ClO'_3 y los 3 restantes se convierten en oxígeno inactivo; los 6 átomos de O del ClO' quedan activos en forma de ClO'_3 ; se llaman activos los átomos de oxígeno utilizables

para producir oxidaciones, y son en este caso los que están combinados con el Cl. El electrólito queda neutro, porque los iones H^+ que se forman en el ánodo son en número equivalente a los OH^- formados en el cátodo. Como los iones Cl^- formados en gran cantidad según la ecuación (24) se descargan a su vez, se podrá llegar a convertir todo el cloro de las disoluciones en combinaciones oxigenadas de Cl.

Para representar las reacciones en relación con el tiempo invertido en su realización, llevemos en abscisa los tiempos para una operación electrolítica efectuada con densidad de corriente constante, y en ordenada la parte de corriente consumida en la formación de los distintos productos anódicos; se obtienen así curvas como las de la figura 47, que se refieren a la electrólisis, a 12° , de una disolución de $NaCl$ con algo de cromato potásico, siendo la densidad de $1/15$ amp./cm.².

Las curvas de $\left\{ \begin{array}{l} \text{trazo continuo} \\ \text{rayitas} \end{array} \right.$ corresponden a

la electrólisis con electrodos de $\left\{ \begin{array}{l} \text{platino platinado.} \\ \text{platino liso.} \end{array} \right.$

Las curvas a y s se refieren al consumo de corriente y las ordenadas de sus distintos puntos representan el tanto por ciento de la corriente total que se gasta para la formación del cuerpo representado por cada una de ellas; a es la curva del oxígeno activo (procedente del clorato e hipoclorito) y s la del O_2 ,

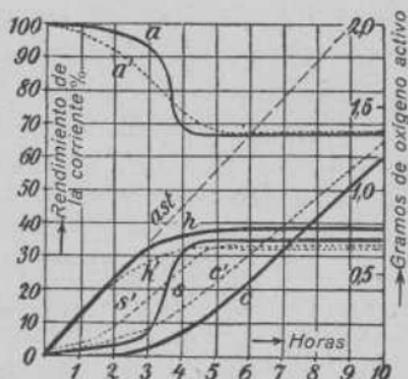


FIG. 47

Combinaciones oxigenadas del cloro

que se considera como pérdida; si se traza una paralela cualquiera al eje de ordenadas, cortará a estas curvas en dos puntos, cuya suma de ordenadas da siempre 100 %. La cantidad de oxígeno activo en la disolución es proporcional a la cantidad de corriente, y se la puede, por lo tanto, representar por la recta *ast*. Las curvas *h* (para el O del hipoclorito) y *c* (O del clorato) ponen de manifiesto las concentraciones respectivas en el transcurso de la electrólisis. — En las primeras horas se llega poco a poco a un estado límite (en el presente caso al cabo de 4 horas) que se caracteriza por un rendimiento constante de 66,7 % de oxígeno activo y 33,3 % de pérdidas. Al principio, todo el trabajo de la corriente se emplea en producir Cl_2 , que con el NaOH catódico da ClO' , cuantitativamente, es decir, que el rendimiento en oxígeno activo es de 100 % y no se forma O_2 . A medida que aumenta $[\text{ClO}']$ van pasando más iones ClO' al ánodo, donde se descargan formando O_2 , la curva *s* se eleva y la *a* descende, hasta que se llega finalmente a un estado en que se descarga tanto ClO' como se forma y las curvas *a* y *s* se vuelven horizontales. El ClO_2 se descarga en el ánodo según la ecuación (24) para formar ClO_3' y también aquí se llega a un estado límite en que la concentración del hipoclorito es constante, la curva *h* se vuelve también horizontal; debido a esto, tiene lugar el aumento correspondiente de la proporción de clorato en la disolución, como lo demuestra la curva *c*. Durante este período y según la ecuación (11), para producir 6 equivalentes de hipoclorito se neutralizan en el ánodo $12 \ominus$ y para la transformación de 6 ClO' en 2 ClO_3' se neutralizan $6 \ominus$ más, en total $18 \ominus$, 6 de los cuales sirvan para la descarga del $1,5 \text{ O}_2$. Resulta, por consiguiente, que en este período sólo puede invertirse, a lo sumo, los $\frac{2}{3}$ de la corriente en la formación de clorato; el resto

produce O_2 , cuya cantidad nos da un medio fijo para controlar la formación del clorato.

Con ánodo de platino liso, el potencial de descarga del Cl' excede en 0,6 volt. al correspondiente al Pt platinado y la descarga de los iones ClO' tiene lugar antes, es decir, con menor concentración de éstos, y lo mismo ocurre con la formación de O_2 y de clorato. La concentración del hipoclorito (curva h') queda siempre inferior a la que corresponde al platino platinado (curva h) y la del clorato (c') superior (c). Escogiendo convenientemente las condiciones de la experiencia, tales como la alcalinidad, la densidad de corriente, agitación del electrolito, etc., se puede conseguir que la electrólisis produzca a voluntad hipoclorito o clorato como producto principal.

En disolución neutra se obtiene fácilmente el clorato, de acuerdo con la ecuación (24) y con el rendimiento teórico de 66,7%. Puede haber pérdidas, aunque pequeñas, por reducción de los iones ClO'_2 en el cátodo y por descarga de OH' , cuando la disolución es alcalina; la formación de clorato es también favorecida por reacción química según la ecuación (6).

Si se quiere producir *lejía para el blanqueo*, es decir, obtener una disolución de hipoclorito con la mayor concentración posible, se deben emplear todos los medios que debiliten la descarga del ClO' procurando ante todo que $[ClO']_0$ sea muy pequeño; para ello es conveniente que la capa difusible sea lo más gruesa posible y que permanezca en reposo, lo cual no es posible, si no se evita por completo la formación de O_2 . Tan pronto como la curva h de la figura 47 empieza su ascenso, se interrumpe la electrólisis, que ya no tiene objeto, puesto que no se puede aumentar más el poder decolorante del líquido. En igualdad de circunstancias, la proporción de oxígeno activo será 10 veces mayor con electrolito en reposo

que cuando se le agita. Una concentración lo más elevada posible de iones Cl' obra favorablemente, porque cuanto mayor sea ésta, más participan estos iones en el transporte de la corriente y menos iones ClO' llegarán al ánodo. Una densidad de corriente elevada hace disminuir la concentración $[\text{Cl}']_0$ y dificulta, por consiguiente, la descarga de los iones cloro, pero en cambio, aumenta la capa difusible, lo que hace que lleguen pocos iones ClO' para descargarse en el ánodo. La temperatura ejerce poca influencia; sin embargo, una temperatura elevada favorece la difusión de ClO' hacia el ánodo y facilita la hidrólisis con arreglo a la ecuación (4) a favor del HClO y en contra del ClO' .

La siguiente tabla está de acuerdo con lo que acabamos de decir. Las cifras de las dos últimas columnas dan el máximo de valor de la lejía, con electrólito inmóvil, expresado en gramos de oxígeno activo por 100 cm^3 . Muchas veces no resultan estas cifras enteramente exactas, debido a la acción combinada de las condiciones en que se verifica la experiencia:

Concentración de NaCl	t^0	Amp./ cm^2	Gramos de O activo en 100 cm^3	
			Pt, liso	Pt, platinado
5 n	15 ⁰	0,015	0,35	0,55
»	»	0,1	0,7	1,0
»	»	0,5	1,0	1,1
»	30 ⁰	0,1	0,6	0,75
1 n	17 ⁰	0,1	0,5	>0,5
»	30 ⁰	0,1	0,5	0,45

La influencia de la concentración de los iones H' es considerable. Una ligera acidulación facilita la reacción (3) influyendo en el costo del ion ClO' y con ello se puede conseguir que se descarguen muy pocos de estos iones y que, por consiguiente, no se forme oxígeno; los únicos que se descargarán serán los iones Cl' , que volverán al electrólito en forma de Cl_2

para originar nueva cantidad de HClO. Si el líquido es ligeramente ácido, el NaOH procedente del cátodo formará iones ClO_3' según la ecuación (1), y éstos en presencia de HClO formarán iones ClO_2' con arreglo a la fórmula (6); si el líquido es fuertemente ácido no pueden verificarse estas últimas reacciones, porque no se puede formar NaOH. Si se acidula ligeramente el líquido con bicarbonato, bicromato, HF, haciendo pasar una corriente de Cl o agregando poco a poco HCl, se puede llegar a un rendimiento de más de 90 % (a veces superior a 98 %) de oxígeno activo, sin formación de O_2 , si el electrólito tiene gran concentración de NaCl y permanece en reposo.

En disolución *alcalina* es menor el potencial de separación de OH' ; con ánodo platinado se forma gran cantidad de O_2 y no se obtiene apenas hipoclorito. Con electrodo de platino liso la sobretensión de O_2 es considerable, y se refuerza aún si la densidad de corriente es elevada; en este caso, la corriente favorece la descarga de Cl' a pesar de la concentración de OH' . En determinadas condiciones se puede conseguir que no se forme hipoclorito en cantidad apreciable, de modo que aparentemente el Cl' se oxida para formar directamente ClO_3' ; no obstante, hay motivos para creer en la cooperación del HClO. En este caso no son de temer pérdidas por reducción, que según vimos en la página 305 sólo afectan al ácido hipocloroso; resultaría, por lo tanto, inútil la adición de cromato.

El *volumen* de la disolución con respecto a la unidad de densidad de corriente no deja de influir en las reacciones, sobre todo en las disoluciones ácidas. Si la disolución contiene Cl_2 libre, se desprende éste en forma gaseosa en tanta mayor abundancia cuanto mayor es su concentración, lo que da lugar a una pérdida de corriente. Conviene, pues, aumentar el vo-

lumen del electrólito para que la concentración del Cl_2 libre sea pequeña.

La peroxidación del clorato, formado para obtener directamente *perclorato* en la misma disolución, no es practicable, porque las condiciones experimentales en que se forma el segundo son distintas de las necesarias para la formación del primero. La formación del ion ClO_4^- exige un potencial anódico considerable, electrodos de platino lisos, gran densidad de corriente y baja temperatura; además, la presencia de álcali le es perjudicial. — Para el perclorato, se electroliza una disolución de clorato sódico al 25 % (el clorato potásico a causa de su poca solubilidad, da lugar a complicaciones y dificultades de orden mecánico) a 10° y 0,02 a 0,08 amp./cm.², pudiendo llegarse a un rendimiento de corriente de 90 %. Es difícil averiguar si el ácido perclórico se forma por reacción química del ácido clórico reunido en el ánodo, según la ecuación:



o si su formación es electroquímica, de esta manera:



En realidad ambas reacciones tienen igual significación, porque el ácido cloroso que se forma como producto intermedio, no tarda en ser oxidado por la corriente y transformado en ClO_4^- .

Oxisales del bromo y del yodo

Para la electrólisis de los bromuros alcalinos es preciso agitar el líquido en todos los casos, porque el Br_2 es un líquido denso que se deposita en el fondo del recipiente y si se dejase en reposo no se uniría fácilmente al hidróxido para formar BrO' .

En disolución neutra, los potenciales de separación de OH' (1,2 volt.) y Br' (1,1 volt.) son casi iguales y ambos experimentan sobretensión, pero como la reacción del Br_2 con el álcali es muy despolarizante, el rendimiento en hipobromito (aun en disolución alcalina) es bastante elevado. El bromato se forma también en mejores condiciones que el clorato, porque el BrO' se oxida muy fácilmente en el ánodo transformándose en BrO_3' y también se produce en abundancia este último ion por reacción entre HBrO y BrO' según una ecuación análoga a la (6); se forma igualmente y en gran cantidad en disolución neutra del mismo modo que el cloro obrando en disolución alcalina. La figura 47 representa también cualitativamente estas reacciones.

Al contrario de lo que ocurre en la electrólisis de los cloruros, que cuando se agita el líquido se forma muy poco hipoclorito, porque los iones se oxidan por la descarga y se transforman en clorato, la electrólisis de los bromuros da lugar a una gran concentración de hipobromito. El bromato no se prepara electrolíticamente en el ánodo, sino que se le obtiene casi exclusivamente por vía química y por reacción secundaria con arreglo a una ecuación análoga a la (6); por consiguiente, no se desprende O_2 en cantidad notable.

A causa del bajo potencial de separación del yodo la preparación de los *yodatos* por electrólisis de los yoduros se consigue con gran rendimiento tanto en las disoluciones ácidas como en las alcalinas. Resulta, pues, que el hipoyodito se descompone en gran cantidad, dando lugar a una abundante formación de HIO e IO' que reaccionan entre sí rápidamente, según la ecuación (6); por esta razón queda siempre en el líquido poco hipoyodito, sobre todo cuando es elevada la temperatura y la concentración de KI y dé-

bil la de OH' . Ocurre, a veces, que en disoluciones alcalinas, y en particular cuando la temperatura es elevada, el potencial de separación del yodo se eleva rápidamente hasta 1,2 volt. y más, con tanta mayor rapidez cuanto mayor es la proporción de álcali, y a partir de este momento, sólo se forma O_2 ; este fenómeno parece ser debido a una acumulación de oxígeno en el electrodo.

Del estudio comparado de las condiciones en que tiene lugar la formación de los *halogenatos*, resulta que los yodatos se forman siempre por la reacción secundaria, los bromatos resultan tanto en disoluciones ácidas como en las alcalinas y los cloratos sólo en disoluciones ácidas.

Álcali y cloro

Si en vez de oxisales del cloro se desea obtener hidróxido alcalino, al mismo tiempo que H_2 y Cl_2 , hay que evitar el encuentro del álcali con el cloro. Se obtiene así una disolución catódica de álcali que aún contiene cloruro, del cual se le priva por evaporación, ya que éste es poco soluble en una disolución alcalina. La obtención del cloro puro es más difícil, porque según hemos visto, se forman siempre iones ClO' que pueden descargarse formando al mismo tiempo O_2 y clorato.

La disolución anódica contiene siempre clorato cuando el cloro desprendido contiene O_2 . Según la fórmula (2a) de la página 289, la concentración de ClO' es tanto menor cuanto mayor es la del Cl' y más ácida es la disolución; convendrá, por lo tanto, conservar la mayor concentración posible de cloruro en el ánodo. La siguiente tabla da la relación entre el trabajo de

la corriente para formar O_2 y la proporción de KCl en el líquido:

Mol KCl por litro	0,2	0,5	1	2	3
% del trabajo de la corriente para producir O_2 .	6,5	3,0	1,2	0,2	0,1

Si el ánodo es de carbón, la descarga de O_2 es más abundante (se desprende CO_2), porque la disolución se empobrece rápidamente en iones Cl' en los poros.

La mezcla de productos, que como sabemos, es perjudicial, tiene lugar, no sólo por difusión y convección, sino también por transporte de los iones OH' al ánodo. La primera causa se evita por el empleo de un diafragma, pero no se puede evitar la circulación de los iones OH' , aunque sí paralizar su movimiento por medio de una agitación en sentido contrario a éste. El *mercurio* empleado como diafragma evita estos inconvenientes porque no permite la convección, la difusión ni la traslación de OH' , pero sí deja que el metal alcalino se acumule en el recinto catódico.

Teniendo en cuenta la intensidad de la corriente, la velocidad de traslación y la concentración de los iones K' , OH' y Cl' , se puede calcular la cantidad de líquido que debe dirigirse desde el centro de la celda hacia el ánodo y el cátodo para equilibrar la difusión y transporte de OH' al ánodo y la difusión de Cl' al cátodo, así como el rendimiento A . La fórmula

$$A = \frac{0,753 [Cl'] + 0,375 [OH']}{0,753 [Cl'] + 1,375 [OH']}$$

ha sido comprobada experimentalmente. Cuanto menor sea $[OH']$ en la superficie de separación situada entre las dos cámaras electródicas, tanto más se aproximará A a la unidad, o sea al rendimiento de 100 %. Si $[OH']$ es igual a la mitad de $[Cl']$, el rendimiento será de 66 %.

Si se quiere evitar la pérdida de OH' , y por consiguiente la formación de oxisales del cloro, se hace circular en el centro de la célula lejía nueva en cantidad tal, que por su entrada y salida en la cámara catódica impida el movimiento de OH' . Si al mismo tiempo se dirige una cierta cantidad en la misma forma, hacia la cámara anódica, con el fin de evitar la traslación del Cl_2 , se podría llegar a un rendimiento de 100 % de hidróxido alcalino, a no ser por la convección originada por la diferencia de pesos específicos entre las dos clases de líquido; de todos modos, sería demasiado complicada la composición del aparato en forma de que pudiera dirigirse la lejía hacia la cámara anódica. A causa de estas dificultades se permite únicamente la circulación del espacio anódico al exterior, lo cual dará lugar a que la lejía alcalina contenga de 1 a 2 % de clorato y el rendimiento en NaOH sea sólo de 90 a 92 %.

Procedimiento de las campanas de Aussig

La figura 48 muestra en esquema la manera de llevar a la práctica los principios que acabamos de explicar. Las cámaras anódicas están constituidas por gran número de campanas, en las cuales se vierte lejía nueva sobre los ánodos A . Los cátodos K van suspendidos entre las campanas. Estas son alargadas, como se ve en la figura 49, y el líquido llega por un tubo que lo reparte con regularidad sobre el ánodo. La capa en que se encuentran los iones OH' cuya traslación se impide por el lento flujo de lejía, se encuentra bajo las campanas y a bastante profundidad; el resto del líquido está constituido por una lejía de NaOH y NaCl que sale al exterior por unos tubos situados lateralmente en la parte superior. El resto del

aparato no necesita explicación, basta la inspección de la figura; los ánodos son de grafito especial y los cátodos de hierro; las cajas, campanas y cubiertas,

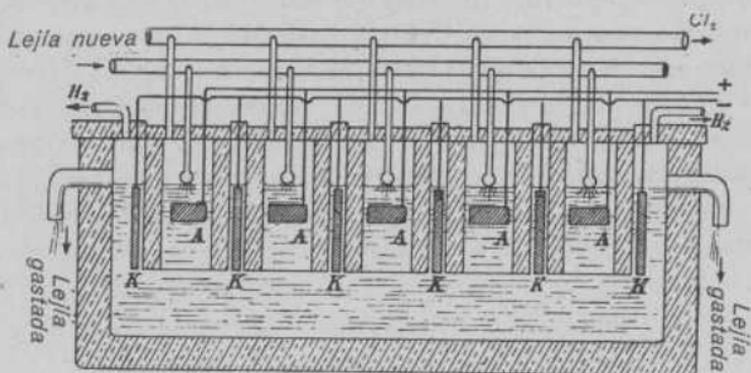


FIG. 48. — Procedimiento de las campanas de Aussig

de cemento. En cada caja se construyen unas veinte campanas, a cada una de las cuales corresponden unos 25 amp., a razón de 0,03 amp. por $cm.^2$ de sección de la campana; la tensión en el baño deberá ser por término medio de 4 voltios. La lejía nueva es una disolución de $NaCl$ saturada a 15° que viene a resultar 5,4 n; la que sale del aparato es 3 n $NaOH$ y con KOH llega a ser 2 n próximamente.

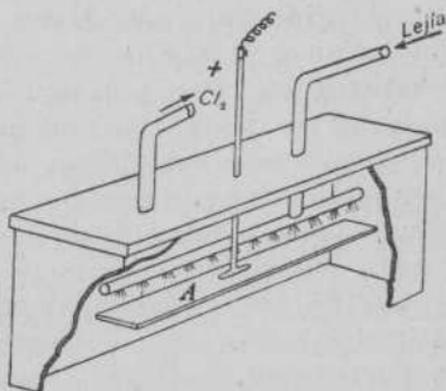


FIG. 49. — Campana anódica

Un defecto de este aparato es la situación respectiva de los electrodos. Se ha tratado de colocar los cátodos bajo los ánodos, rodeándolos de una envol-

tura de amianto para dar salida lateralmente al hidrógeno. Consisten en una especie de parrillas inclinadas cuyos mangos están rodeados de amianto; las campanas resultan inútiles en este caso, y así se economiza tensión (3 volt. en vez de 4) porque los electrodos están más próximos el uno del otro; pero las envolturas de amianto son el punto flaco del procedimiento. — No es fácil mantener en reposo la capa líquida situada entre los electrodos, porque los gases ascendentes la agitan mucho y la mezcla de aquéllos da lugar a veces a explosiones.

Procedimiento con diafragmas

Este procedimiento evita los anteriores inconvenientes pero no impide el traslado de los iones OH' al espacio anódico. El problema ha sido resuelto de distintas maneras.

Se puede emplear como diafragma cualquier materia porosa no conductora, tal como la porcelana sin barnizar (bizcocho de porcelana), el cemento, etcétera. Los poros a través de los cuales sólo ha de pasar la corriente, son muy pequeños en relación con la masa sólida del diafragma, porque los materiales cerámicos muy porosos son poco resistentes; de aquí resulta que la resistencia del baño electrolítico aumenta considerablemente, sobre todo a causa del grosor de los diafragmas, pues si éstos fuesen muy delgados serían de poca duración. Este aumento de resistencia se traduce en pérdida de tensión, y por consiguiente, en aumento del costo de producción. Además no existen muchos materiales que sean a la vez resistentes a la acción química de las disoluciones que contienen cloro y de las alcalinas. Se ha tratado de resolver la cuestión empleando un doble diafragma

que por un lado esté constituido por material resistente al cloro, y por el otro resistente a los álcalis; también se han utilizado dos diafragmas separados entre sí por un espacio en el cual se introduce la lejía nueva, según los principios expuestos en la página 315, limitando así el movimiento de traslación de los iones OH' .

Para que la electrólisis de los cloruros alcalinos resulte económica, es preciso emplear aparatos de grandes dimensiones y esto aumenta la dificultad de obtener un diafragma resistente y de gran tamaño. Se instalaron, pues, en un mismo baño, varios cátodos, provisto cada uno de su diafragma, al objeto de evitar la construcción de un diafragma de grandes dimensiones, pero esto dificulta la salida de los gases. Para obviar estos inconvenientes, se han propuesto más de un millar de procedimientos distintos, pero la mayor parte de ellos han tenido una vida efímera.

De los diafragmas construídos con material sólido poroso, sólo los de Beuer del llamado método electrónico, han soportado con éxito la crítica de la técnica moderna. Se construyen con cemento que se amasa con disolución de sal común y un poco de la misma substancia en estado sólido; se les da la forma de cajas con ángulos de hierro, que no conducen la corriente, y se suspenden en estas cajas varios electrodos de carbón, o mejor aún, de magnetita (óxido ferroso-férrico fundido en el horno eléctrico y moldeado en placas), juntamente con unas cestas metálicas que contienen sal sólida para mantener concentrada la disolución de la cámara anódica, que de lo contrario se iría empobreciendo poco a poco. Se colocan doce de estas cajas en un gran baño cuyas paredes son placas de cemento revestidas interiormente de hierro que sirve al mismo tiempo de cátodo. Cada célula anódica va rodeada por completo de unas

placas de hierro que se unen al revestimiento interior del baño y vienen a ser, por consiguiente, prolongaciones del cátodo. El líquido se calienta a unos 80° por medio de un tubo de vapor. El baño funciona con 2500 amperios ($0,02 \text{ amp./cm.}^2$ de superficie anódica) y 3,5 a 3,7 voltios, produce una lejía final con 1,2 % NaOH y 2 % NaCl y el rendimiento de corriente es de 80 a 85 %. El aparato es muy sólido y el procedimiento se viene usando desde 1885. El trabajo en esta célula es discontinuo: se llena el baño, se le somete a la electrólisis hasta que la lejía en el cátodo tiene la concentración de álcali deseada y se le vacía. En éste, como en la mayor parte de los aparatos con diafragma, se mantiene el nivel de la disolución en la cámara anódica algo más elevado que en la catódica, al objeto de disminuir la salida de iones OH' de la última cámara.

Se han construído muchos aparatos usados en la actualidad, en los cuales, los cátodos están contenidos en tubos-diafragmas, por los cuales circula el electrólito, enriqueciéndose de este modo en álcali. Se instala en cada baño un gran número de estos tubos, rodeados por los ánodos en forma análoga a la disposición de los tubos en una caldera de vapor multitubular. La circulación de la lejía por las paredes de los diafragmas no impide el paso de los iones OH' al espacio anódico.

Un material utilizable, que resiste hasta cierto punto la acción del cloro y la del álcali, es el amianto, que circula en el comercio en forma de placas prensadas o tejido. En estado de sequedad, ofrece también suficiente resistencia mecánica para poder ser empleado sin inconveniente en la construcción de aparatos, pero con la humedad se reduce a una masa pulposa blanda que no resiste las acciones mecánicas y se derrumba por su propio peso. Se ha tratado de colocar las placas de amianto entre dos telas metáli-

cas, pero se tropieza con la dificultad de encontrar un metal, suficientemente dúctil y que al mismo tiempo resista la acción del cloro; por esta razón, se recubre el tejido de amianto con tela metálica o placas perforadas, únicamente en la cara que mira al cátodo, y aun así hay que renovarlas con frecuencia.

Se ha llegado incluso a tomar el cátodo mismo como sostén del amianto. Como en este caso los iones OH' se forman en la delgada capa de amianto, es decir, demasiado cerca del espacio anódico removido por las burbujas de cloro, es preciso extraer rápida y completamente el NaOH tan pronto como se va formando; con este fin se llena de agujeros el cátodo y se hace circular lentamente la lejía por el amianto y los orificios.

La figura 50 representa una de estas células. La cámara anódica es una caja larga, estrecha y profunda en que van instalados gran número de ánodos γ formando una especie de peine gigantesco. El fondo y la cubierta están constituídos por materias análogas al cemento, como, por ejemplo, una mezcla de este último con arena y fibra de amianto; las paredes frontales pueden ser lo mismo que las laterales, que sirvan de cátodo y están formadas por gruesas chapas de hierro perforadas, cubiertas en la parte interior por el diafragma D de tela de amianto y desnudas exteriormente. Esta capa está envuelta por otra cuyas paredes son de hierro y cuyo fondo de cemento tiene forma acanalada. H_2 y Cl_2 son los tubos para dar salida a estos gases.

La disolución concentrada de sal penetra de un modo continuo en el espacio anódico por un tubo no representado en la figura, de manera que el nivel del líquido en esta cámara sea siempre más elevado que en la catódica, con el fin de conseguir una corriente constante de la lejía alcalina formada en el diafragma,

que pasa por los orificios al hueco exterior. Lo más sencillo es mantener este hueco vacío; la lejía, penetrando por los orificios, gotea y se reúne en la parte inferior, de donde se la extrae.

El principio que acabamos de explicar, en esquema, ha recibido aplicación en numerosas disposiciones

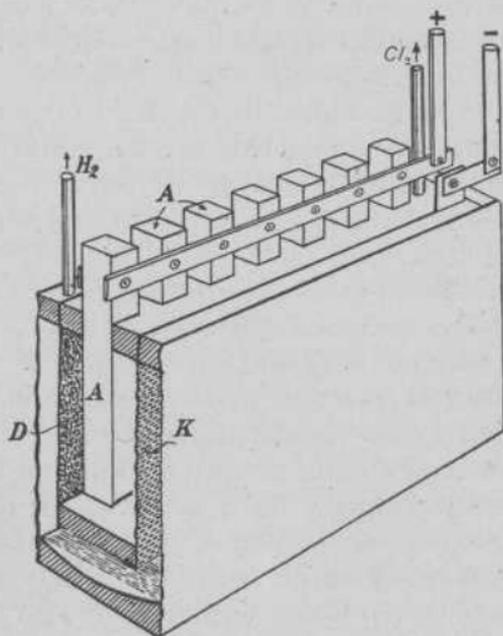


FIG. 50. — Célula de diafragma

adoptadas para los aparatos. En el procedimiento Hargreaves-Bird, se hace penetrar vapor de agua y anhídrido carbónico en el hueco exterior, al objeto de transformar el álcali en carbonato y extraer éste por lavado de las paredes. Esta fabricación del carbonato sódico constituye una disipación de energía, porque el álcali tiene más valor que el carbonato. En la celda Townsend se obtiene el álcali cáustico.

Teniendo en cuenta que siempre pasan iones OH' al espacio anódico, esta célula tiene el inconveniente de que es preciso que la intensidad de la corriente eléctrica y la velocidad de la corriente líquida sean exactamente iguales y de sentido contrario; si la última es demasiado pequeña, pasarán muchos iones OH' al ánodo, y si,

por el contrario, es demasiado grande, la lejía alcalina resultante será diluida en exceso. Siempre hay motivos de irregularidad: así en la parte inferior, en que es mayor la presión hidrostática, la corriente líquida es más rápida que en la superior; esto puede evitarse colocando el diafragma en el fondo en vez de las paredes laterales, pero en este caso, el material del diafragma ha de ser de tal naturaleza, que no sea atravesado por las burbujas ascendentes de H_2 , pues si éstas llegasen en contacto con el cloro, se formaría una mezcla explosiva.

En este principio se basa la célula Siemens-Billiter, representada esquemáticamente en la figura 51. El diafragma catódico va colocado horizontalmente sobre el fondo de la célula. Está formado por una gruesa tela metálica K que en distintos puntos tiene contacto eléctrico con la pared exterior, de hierro; esta tela metálica está recubierta por tela de amianto, sobre la cual va una gruesa capa de granos finos de una

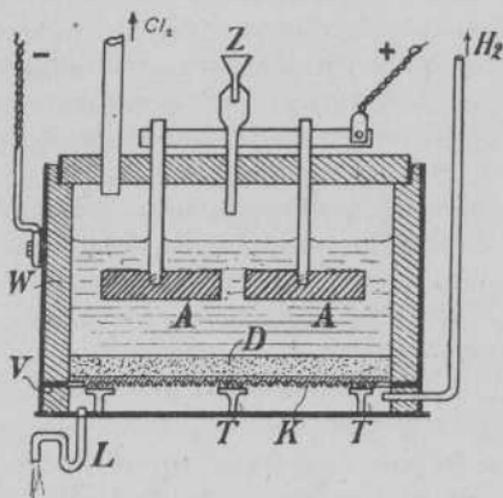


FIG. 51. — Célula de diafragmas

sal insoluble y resistente al cloro, BaSO_4 por ejemplo. La pared exterior W está revestida interiormente de cemento y el conjunto lleva en la parte superior una cubierta de la misma materia atravesada por dos tubos que comunican con el recinto anódico y que sirven, el uno para dar salida al cloro y el otro Z para la introducción de la disolución. La lejía fluye por un sifón L colocado en la parte inferior, y, por consiguiente, queda siempre vacía la cámara situada bajo el diafragma; éste descansa sobre las vigas T . El hidrógeno se desprende bajo el diafragma por el tubo H_2 .

Si se hiciese penetrar la disolución y salir la lejía de un modo continuo, el chorro formaría un corto circuito con la tierra, lo que daría lugar a pérdidas de corriente; se gradúa, por consiguiente, la entrada y salida del líquido de modo que éste salga en forma de gotas.

Comparación de las células. No es fácil hacer un estudio crítico comparado que permita decidir a qué sistema deba darse la preferencia, porque todos tienen su pro y su contra. Se puede formar una idea que permita establecer comparaciones por la siguiente tabla, en que figuran la tensión V , la normalidad n de la lejía de NaOH obtenida, el % del rendimiento de corriente teórico y el consumo de kilovatios-hora por kilo de NaOH :

Métodos	V	n	%	kw—h/ NaOH
Griesheim Elektron..	3,6	1,2	82	2,9
Hargreaves-Bird	4,2	15 (Na_2CO_3)	92	—
Townsend	4,5	4,2	95	3,2
Billiter	3,5	4,0	95	2,5
Aussig.....	4,0	3,0	90	3,0

Digamos, para terminar, que se ha tratado de preparar diafragmas sólidos de materias electrolíticamente conductoras, de jabón, por ejemplo, que se deja

atravesar por los iones Na. Las experiencias llevadas a cabo en este sentido no han dado lugar aún a aplicaciones técnicas conocidas, pero han sido el origen del procedimiento que sigue.

Procedimiento al mercurio

El diafragma ideal sería aquel que no permitiese la convección ni la difusión, que impidiese la traslación de los iones OH' pero no los de los Na; esto ocurre con el mercurio. En realidad los iones Na no se trasladan electrolíticamente a través del diafragma sino por difusión, el Na se separa en la superficie del diafragma situada frente al ánodo y se disuelve de nuevo electrolíticamente en la cara que mira al cátodo, obteniéndose por lo tanto en la cámara catódica NaOH puro, exento de NaCl.

La amalgama con 28 % Na ó 1,6 % K es sólida, con 1 % de álcali forma ya un líquido espeso. Como, según veremos después, se necesita una amalgama bastante flúida, será preciso que la concentración del metal no pase de 1 %.

Las proporciones de los potenciales son las siguientes:

Na/disolución de sal nNa — 2,5 volt.

Amalgama con 2 % Na/n Na — 2,15 volt.

(el mismo valor resulta con 0,22 % K).

Con la amalgama de 1 % de metal alcalino la razón de potenciales es 2,19 volt. para Na y 2,2 volt. para K.

La sobretensión del hidrógeno en el mercurio con 0.1 amp./cm.² es superior a 1,3 volt.

A causa de la sobretensión, el mercurio no deberá contener impurezas; no convendrá, pues, emplear electrodos de grafito sobre el Hg porque caerían sobre éste partículas de aquél que podrían reducir la sobretensión del H de tal suerte que el Cl resultase con

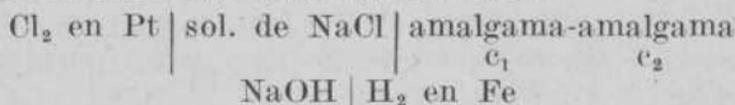
3 a 5 % de H_2 . Por la misma razón debe mantenerse baja la temperatura, que no habrá de pasar nunca de 50-55°. Es conveniente una densidad de corriente elevada; generalmente se trabaja con 0,075 a 0,1 amp./cm.² de superficie de mercurio.

El empleo del Hg como diafragma no deja de tener sus inconvenientes. El potencial de Na en el lado situado frente al ánodo debería ser el mismo que en el que mira al cátodo, pero como la difusión es un fenómeno bastante lento, siempre hay en esta parte del diafragma menos sodio que en la primera. La difusión no basta, por consiguiente, para que el sodio pase con bastante rapidez a través del Hg; es preciso ayudarla por la agitación.

El rendimiento de corriente en la formación de amalgama no es cuantitativo. El electrólito anódico contiene siempre cloro que ejerce su acción despolarizante, y al mismo tiempo que la amalgama de sodio se forma siempre H_2 , sobre todo cuando aquella es demasiado rica en Na.

Si se hace pasar la misma cantidad de corriente por ambas cámaras, y se tiene, por ejemplo, un rendimiento de 90 % de amalgama en una de ellas, no será suficiente en ningún caso la cantidad de Na que llega a la otra, para que el trabajo de la corriente se verifique con arreglo a la ley de Faraday; al mismo tiempo el Hg es atacado y se forma óxido. Si se desea evitar este inconveniente, siendo el rendimiento en amalgama de 90 %, hay que hacer pasar sólo el 90 % de la corriente por la cámara en que tiene lugar la descomposición.

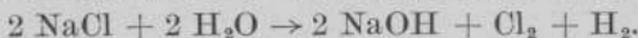
Esto debe hacerse en la siguiente célula, formada por dos elementos asociados en serie:



Los electrones, circulando de derecha a izquierda, dan lugar en la célula de la izquierda («célula de formación» de la amalgama) a la descomposición del NaCl en Cl₂ y amalgama de sodio; la «célula de descomposición», por el contrario, produce corriente originada por la reacción:



y la reacción de la célula total es, por consiguiente:



Para el cálculo de la energía consumida, es indiferente que las células estén o no enlazadas eléctricamente, con tal de que tenga lugar un intercambio suficientemente rápido entre el sodio producido en una célula y el que se disuelve en la otra. Podemos distinguir tres casos a los que corresponden las figuras 34, 35 y 36.

En la figura 52 (en que *M* es la dínamo o generador de electricidad, *A* el ánodo y *K* el cátodo) pasa por ambas células y con igual intensidad, la misma corriente producida por el generador. Si la cantidad de amalgama formada a la izquierda es inferior a la teórica (23 g. de Na por 96 500 culombios), la cantidad de sodio formada a la derecha no será bastante para la corriente y se formará HgO. Esto constituye un gran inconveniente de este modo de enlace.

En la figura 53 están separadas eléctricamente las dos células; la corriente del generador, sólo atraviesa la de la izquierda. la amalgama pasa a la de la derecha, y formará en ésta NaOH y H₂; por consiguiente, en esta reacción se perderá energía, a menos que se introduzca un cátodo en esta célula (la de la derecha) para utilizarla como generador de corriente que podrá recibir cualquier otra aplicación.

En la figura 54, como en la 52, se aprovecha la energía de la descomposición, pero hay que instalar paralelamente una resistencia graduable, que será atravesada por una cantidad de corriente tal, que la que pase por la célula derecha sea la suficiente para que se disuelva el Na que llegue a ella; por consiguiente, la pérdida de rendimiento en la célula de formación (la de la izquierda) será menor que la de la cantidad de corriente que la atraviesa.

Es indiferente que el paso de la corriente de una a otra celda se establezca, como en la figura 52, por un tubo lleno de mercurio o por un alambre exterior, como en la figura 54; en este último caso hay que transportar la amalgama de la célula izquierda a la derecha por cualquier medio mecánico.

El procedimiento al mercurio es de por sí sencillo e igualmente lo son los aparatos que se han ideado y que sólo difieren entre sí en la forma de transporte

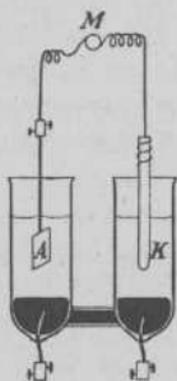


FIG. 52

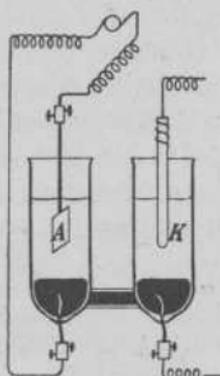


FIG. 53

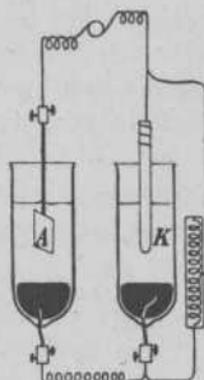


FIG. 54

de la amalgama de una celda a la otra. Se trató de emplear el mercurio en estado de reposo, para lo cual se recubrió de Hg una tela metálica, en tal forma que los orificios quedasen tapados por aquel metal, quedando así toda la tela cubierta por un tenue velo de mercurio que permitía una rápida difusión; este método fracasó porque la tela metálica se volvía frágil y se destruía pronto.

El movimiento de la amalgama puede tener lugar de muy distintas maneras; la más sencilla consiste en dejarla trasladarse de por sí en uno u otro sentido. También se ha tratado de resolver el problema, comunicando al Hg un movimiento de rotación apro-

vechando la fuerza centrífuga o por medio de un campo magnético.

Nos limitaremos a la descripción esquemática de algunos ejemplos típicos.

Un ejemplo del caso de la figura 35 es la célula Solvay en que se obtiene y lava la amalgama sin aprovechar la energía de esta última. Consta de dos largas células en forma de artesas, una de las cuales contiene las placas anódicas colocadas horizontalmente,

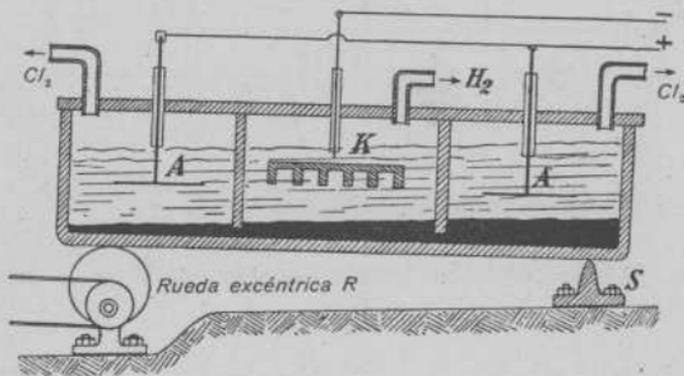


FIG. 55

bajo las cuales se mueve el mercurio en sentido contrario a la lejía; la otra artesa no contiene más que agua. El Hg circula de un modo continuo de una celda a la otra, bajo la acción de una bomba.

Las figuras 55 y 56 representan dos modelos de las llamadas *células oscilantes*. En la figura 56 los ánodos están en las campanas de cloro y los cátodos entre éstos. Por medio de una excéntrica Z se da al mercurio un movimiento de vaivén que da lugar a que la amalgama de Na formada bajo el ánodo se descomponga bajo el cátodo. El hidrógeno desprendido no se aprovecha. — En la célula de la figura 55 el movimiento oscilatorio es de arriba abajo por un extre-

mo, gracias a la excéntrica R , el otro extremo descansa sobre el soporte S . La figura no necesita más explicación. En cuanto al enlace, estos dos últimos aparatos corresponden al caso de la figura 52, y es evidente que si se interpusiese una resistencia entre el mercurio y el polo negativo se convertirían en el tipo de la figura 54. Se comprende desde luego que habrá que preocuparse en la renovación del NaCl en

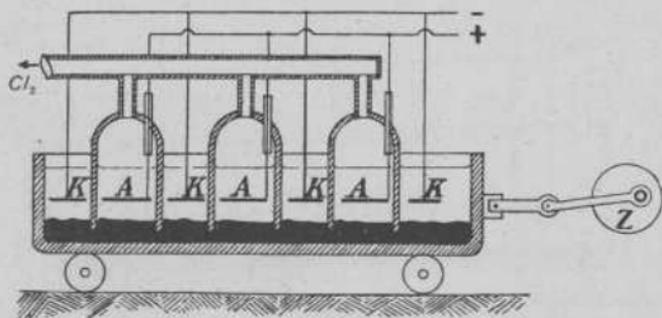


FIG. 56

la cámara anódica y en la extracción del NaOH formado en la catódica; las partes del aparato correspondientes a estas operaciones no están representadas en la figura.

En la *célula de aire comprimido* (fig. 57) se encuentran a derecha e izquierda unas campanas de hierro sumergidas en el mercurio, en las cuales se puede comprimir aire que penetra por los tubos D . Si se ejerce la presión a la $\left\{ \begin{array}{l} \text{derecha} \\ \text{izquierda} \end{array} \right.$ el mercurio circula de $\left\{ \begin{array}{l} \text{derecha a izquierda} \\ \text{izquierda a derecha} \end{array} \right.$ bajo las cámaras y varía de este modo su situación con respecto a los ánodos y cátodos. Por medio de la resistencia graduable R se reduce este caso al tipo de la figura 54.

En la célula de la figura 56, en vez de mover la caja se podría dar el movimiento de vaivén al conjunto formado por las campanas de cloro; esta disposición ha sido adoptada en muchas instalaciones.

A causa del gran espacio que ocupan los cátodos horizontales se ha procurado disponer verticalmente el diafragma de mercurio, como se ve en la figura 58. El Hg se coloca en unos canales situados transversal-

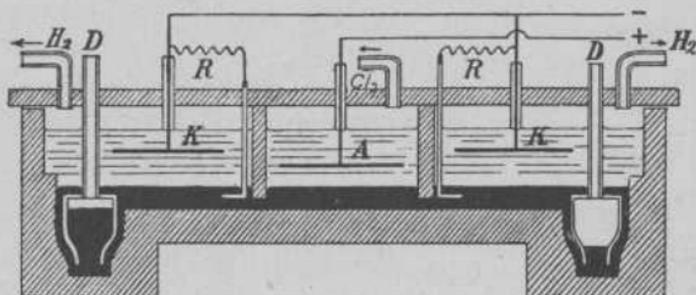


FIG. 57

mente o alrededor del ánodo; cada canal lleva como apéndice un tabique de material no conductor, que penetra en el canal que le sigue yendo hacia abajo, de modo que entre los canales, los tabiques y el mercurio se forme una pared impermeable para el líquido. En la cámara anódica, a la derecha se separa el sodio en el mercurio, y pasando al lado izquierdo por debajo del tabique llega en contacto del agua que descompone la amalgama formando H_2 y $NaOH$; el H_2 y el Cl_2 se desprenden por los tubos que se indican en la figura. El cátodo de hierro K tiene unos suplementos que penetran en el mercurio, por lo que este aparato es del tipo de la figura 53. También se podría introducir en el espacio de la izquierda un segundo cátodo unido al K por medio de una resistencia y entonces tendríamos el tipo de la figura 54. Para fa-

cilitar la difusión de la amalgama en los canales se puede dar a K un movimiento vertical alternativo y también pueden introducirse unas varillas móviles de material no conductor en el lado derecho de los canales para acentuar aún más el movimiento. El cá-



Fig. 58

todo de hierro K tiene además la gran ventaja de que por su inmersión en la amalgama facilita la formación de hidrógeno por ser mucho menor la sobretensión del Fe que la del Hg. Este no ejerce sólo una acción puramente electrolítica en la separación del H, sino también una acción química, y esto explica, entre otros hechos, que el zinc puro sea difícilmente atacado por los ácidos, mientras que el impuro se disuelva rápidamente en ellos.

Se han construido igualmente diafragmas verticales en que el mercurio corre de arriba abajo en canales planos e inclinados en espiral alrededor

del ánodo; en la parte inferior se pone en contacto con agua a la que cede el Na y es de nuevo elevado a la parte superior por medio de una bomba. También se han construido canales análogos a los de la figura 58 y dispuestos en forma que el mercurio circule y aparezca tan pronto a un lado como a otro del diafragma, cargándose en éste de sodio para perderlo en el otro, es decir, que en un lado tiene lugar la electrólisis y en el otro la descomposición del agua.

Materias primas y productos finales

Como materia prima para NaOH se puede emplear la *sal gema* extraída de las minas, cuya riqueza es generalmente de 98,5 a 99,5 % de NaCl y contiene además un poco de NaBr y sulfatos. Para la obtención de KOH se usa la *silvina* (KCl) o la *carnalita* (KClMgCl₂ · 6 H₂O); la separación del MgCl₂ es sencilla, puesto que esta sal es mucho más soluble que el KCl y por consiguiente se la puede extraer por lavados; más difícil es privar al KCl del NaCl que siempre le acompaña.

Se lixivia a la temperatura de ebullición la carnalita con lejía procedente de operaciones anteriores que contiene 10 % de MgCl₂ y está saturada de NaCl; se consigue así disolver casi exclusivamente carnalita, quedando insolubles las impurezas. La disolución así obtenida abandona por enfriamiento una papilla cristalina que contiene de 65 a 70 % KCl, 35 a 30 % NaCl y 2 % MgCl₂. Cubriendo varias veces con agua esta papilla (estas aguas vuelven a usarse después) se va disolviendo poco a poco todo el NaCl y se obtiene finalmente cloruro potásico de 98 % en cantidad próximamente igual al 60 % del KCl empleado (en forma de carnalita). Evaporadas las aguas madres y las de lavado, cristaliza NaCl y las aguas madres resultantes que contienen KCl y MgCl vuelven a la fabricación como «carnalita artificial». Las lejías finales, que contienen todo el Br y son pobres en K, se utilizan para la extracción del bromo. En total, se pierde por este tratamiento alrededor de un 10 % de KCl.

Es indispensable privar de sulfatos a la materia prima, porque, de lo contrario, la proporción de éstos va aumentando poco a poco durante la electrólisis de los cloruros alcalinos y dan lugar a la formación de O₂ en el ánodo o de CO₂ si éste es de carbón. El CO₂ es perjudicial para el aprovechamiento del Cl₂ porque descompone el Ca(ClO)₂ poniendo en libertad el ácido hipocloroso HClO que por su acción sobre



el hipoclorito produce clorato con arreglo a la fórmula (6), página 290. Se separan los sulfatos por precipitación con BaCl_2 , y el exceso de Ba, así como pequeñas cantidades de Ca y Mg que pudieran existir, precipitándolos con carbonato sódico.

El H_2 obtenido en la electrólisis de los cloruros alcalinos es muy puro y puede recibir aplicaciones inmediatas. El cloro contiene siempre O_2 que no suele

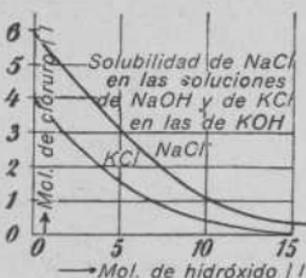


FIG. 59

ser perjudicial; a veces contiene también CO_2 , cuya proporción no deberá ser superior al 2 %. Si la construcción de los electrolizadores es defectuosa, son de temer explosiones debidas a la mezcla de Cl_2 y H_2 .

Las lejías alcalinas obtenidas son evaporadas en el vacío, lo que da lugar a la precipitación de los cloruros por ser estas

sales poco solubles en los álcalis concentrados. En las curvas de la figura 59 se representa la solubilidad de los cloruros en las disoluciones de los hidróxidos respectivos. Se obtiene, por ejemplo, una lejía de KOH (50 %) con 750 gr. de KOH por litro que circula a menudo en el comercio y que sólo contiene 1 % KCl, o una disolución de NaOH con un 3 % NaCl y un 1 a 1,5 % NaClO_3 . Si se evaporan aún más, se obtienen lejías que por enfriamiento abandonan los hidratos $\text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ o $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en forma cristalina y quedan los cloruros en las aguas madres.

Electricidad de contacto y corrientes de corriente

Ya vimos en el tomo I, pág. 117, que si se ponen en contacto dos cuerpos distintos tiene lugar un cambio de posición de electrones libres, de tal forma que uno de los cuerpos toma carga positiva y el otro negativa, siendo el cuerpo de mayor constante dieléctrica el que se carga positivamente; así, por ejemplo, el agua en que $DE=80$ se carga positivamente con respecto a todos los compuestos sólidos cuyos valores DE están generalmente comprendidos entre 2 y 10. Si se hace pasar una corriente eléctrica por agua que tenga en suspensión finas partículas sólidas, se cargan éstas negativamente, son atraídas por el ánodo y se acumulan en él; este fenómeno recibe el nombre de *cataforesis* o *electroforesis*. Si, por el contrario, pasa la corriente a través de arcilla o turba humedecidas, el agua se reúne en el polo negativo, fenómeno conocido con el nombre de *electro-endósmosis* o *electro-ósmosis*.

Recíprocamente, si se hace pasar agua por presión a través de un diafragma constituido por una materia en polvo fino, llevará electricidad positiva en el sentido de su corriente. Los potenciales que así se originan no pasan de 0,1 volt. y son generalmente mucho menores. Estas corrientes reciben el nombre de *corrientes de corriente*.



Estos fenómenos revisten importancia en la Química de los cuerpos coloides, porque éstos se electrifican con respecto al agua y se dividen en *coloides positivos* y *negativos* según la naturaleza de sus cargas. La presencia de electrólitos influye mucho en el signo de la carga; así las partículas de AgI en disolución coloidal se cargan positivamente si se agrega un poco de AgNO_3 , mientras que la presencia de KI cambia el signo de la carga; en el primer caso el AgI se dirige al cátodo y en el segundo al ánodo. Las cargas eléctricas impiden la coagulación, es decir, la precipitación de las partículas de los coloides y son la causa de la estabilidad del estado coloidal. La mayor parte de las sales debilitan este potencial y dan lugar a la precipitación del coloide, pero hay cuerpos, entre los que existen ciertos coloides como la fécula, que impiden la precipitación de ciertos coloides; dichos cuerpos son los llamados *coloides protectores*. La causa de la acción precipitante de los electrólitos es la *adsorción* de iones en la superficie de las partículas sólidas, que según el signo de la carga de éstas y el número de iones adsorbidos, debilita o refuerza el potencial.

La electro-ósmosis se aplica industrialmente a la deshidratación de la turba; el campo eléctrico que se origina lleva el agua hacia el polo negativo, de donde sale al exterior. También recibe aplicación en el curtido eléctrico en que el líquido curtiente pasa a través de la piel por electro-ósmosis.

La electroforesis se aplica a la separación de partículas finas de los líquidos turbios de difícil sedimentación, para dar lugar, por ejemplo, a precipitaciones en los electrodos. La carga de las partículas de arcilla en suspensión en el agua es reforzada por los silicatos alcalinos; esta acción protectora las mantiene en suspensión mientras que las impurezas que la acompañan se depositan, lo que constituye un método para la obtención del caolín puro. Podríamos citar gran número de ejemplos de la misma índole, pero con los expuestos basta para formarse una idea del partido que puede sacarse de estos fenómenos.

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Acción física del calor sobre los cuerpos,** 46.
Acumulador de ferro-níquel, 151
— de plomo, 136.
— Técnica del, 148, 150.
Acumuladores, 136.
Adiabáticas, 6, 20.
Agua por electrólisis. Descomposición del, 276.
— oxigenada, 266.
Alcali, 314.
Aleaciones, 211, 223.
Aluminio por electrólisis, 252.
Anodos metálicos, 219.
Antimonio, 203.
Arsénico, 203.
Autodescarga, 147.
- Baños,** 229.
Batería de Jungner-Edison, 151.
Bismuto, 203, 204.
- Cadmio,** 201.
Calcio por electrólisis, 253.
Cálculo por medio de la tensión del vapor, 143.
Calor de activación, 61.
— atómico, 47.
— de combustión, 57.
— de disociación, 57.
— de disolución, 56, 67.
— específico de un cuerpo, 47.
— de fusión, 50.
— de hidratación, 56.
— molecular, 47, 48.
— de transformación, 49.
— de vaporización, 50.
Campanas de Aussig, 316.
Capacidad, 144.
— de polarización, 185.
- Capas protectoras,** 229.
Carga y descarga, 145.
Cataforesis, 335.
Ciclo de Carnot, 23.
Cloro, 314.
Cobalto, 203.
Cobre, 200.
— Afinación del, 234.
Cobreado galvánico, 237.
Coloides negativos, 336.
— positivos, 336.
Conductores intermedios, 190.
Constante de disociación, 159.
Corriente residual, 187.
Corrientes de corriente, 335.
Cromo, 203.
Cumplida, 6.
- Descarga de los iones,** 180.
Descomposición del agua, 187.
Despolarizador, 183.
- Efecto útil,** 27, 144.
Electro-endósmosis, 335.
Electro-ósmosis, 335.
Electrodo de oxígeno, 106.
— de quinhidrona, 164.
Electrodos de gas, 106.
— impolarizables, 183.
— de segunda clase, 109.
Electrólisis, 192.
— del cloruro sódico, 255.
— de los cloruros alcalinos, 288.
— de cuerpos fundidos, 247.
— Descomposición del agua por, 276.
— Obtención de las oxisales del cloro por, 304.
— Procedimiento con diafragmas, 318.



- Electrólisis, procedimiento al mercurio, 325.
 Elemento de combustible, 126.
 Elementos galvánicos, 124.
 — de gases, 124.
 — metálicos, 133.
 — primarios, 124.
 Energía, 63.
 — reducida, 30.
 — total, 44.
 Entonación térmica de las reacciones químicas, 52.
 Entretenimiento, 147.
 Entropía, 30.
 Equilibrio, 63, 289.
 Estañado electrolítico, 240.
 Estaño, 202, 239.
 Explosiones, 59.

Fases. Regla de las, 37.
 Fenómenos anódicos, 222.
 — de oxidación, 268.
 Fórmula de Nernst, 69, 139.
 — de van't Hoff, 63.
 Fuerza impulsora, 3.

Galvanoplastia, 228, 231.
Galvanostegia, 228.
 — del Ni, 245.
 Gases. Leyes de los, 14.
 Grado de disociación, 172.

Hidrógeno, 204.
Hierro, 203, 241.
Hojalata, 239.
Hornos, 251.

Indio, 203.
Isócora, 6.
Isoentrópica, 6.
Isopiézica, 6.
Isoterma, 6, 20.

Lejía para el blanqueo, 309.
Límite de intensidad de corriente, 176.

Magnesio por electrólisis, 252.
Manganeso, 203.
Materias primas, 333.
Medida de la fuerza electromotriz, 156.
Metal, 204.
Metales, 198.
 — alcalino-térreos, 199.
 — de las tierras raras, 199.
 — de valencia variable, 224.
Molibdeno, 203.

Neutralización, 159.
Níquel, 203, 242.
Niquelado, 242.

Oro. Afinación, 232.
 Oxidación de las sustancias orgánicas, 285.
 Oxidaciones, 117, 261.
 Oxisales del bromo, 312.
 — del yodo, 312.

Parámetros, 5.
Pasividad, 219.
Percarbonatos, 273.
Pila líquida, 76.
Pilas secas, 135.
Plata. Afinación, 233.
Plateado galvánico, 233.
Plomo, 202, 240.
Polarización, 173.
 — de concentración, 173.
 — electrodica, 177.
 — de los electrodos, 171.
 — Potenciales de, 174.
 — química, 178.
Potasio por electrólisis, 253.
Potencial de las aleaciones, 106.
 — anódico. Curvas de, 301.
 — Relaciones del, 292.
Potenciales de los electrodos, 87.
 — individuales, 91.
 — de recarga, 100.
Precipitación de metales, 199.

- Precipitados. Forma de los, 214.
Preparación de los yodatos por electrólisis, 313.
Procedimientos metalúrgicos, 232.
Productos finales, 333.
- Reacciones, 289.
Reducción de los compuestos nitrados de la serie aromática, 282.
— Fenómenos de, 263.
— y oxidación de materias orgánicas, 279.
Reducciones, 117, 261, 280.
Regla de Luther, 100.
Reversibilidad, 12.
- Sobretensión, 178.
Sodio por electrólisis, 253.
Solubilidad de los halógenos, 291.
Sulfatación, 147.
- Sumas de calor constantes, 52.
- Talio, 201.
Tensión de descomposición, 184.
— potencial, 89.
— superficial, 89.
Teorema de Nernst, 33.
Teoría del calor, 7.
— de la separación de los metales, 204.
Termodinámica, 2.
Termoquímica, 2.
- Urano, 203.
- Valoración electrométrica, 156.
Vanadio, 203.
Vaporización del agua, 65.
- Zinc, 200.
— Afinación del, 237.
Zinceado, 239.

BIBLIOTHEQUE
PUBLIQUE







H. DANIELL,

ELECTRO-
QUIMICA

D-2

928