

Tema I. El hidrógeno y los gases nobles.

• El hidrógeno en la naturaleza.

El H atómico es el más simple, formado por un protón y un electrón. La formación de H molecular es exotérmica con $H^\circ = -436 \text{ KJ/mol}$ provocando altas temperaturas (4000 °C) utilizada para soldadura y para fundir óxidos refractarios.

La disociación en sus átomos se consigue aportando energía:

- en forma de calor: haciendo pasar una corriente H_2 a través de un arco eléctrico con electrones de wolframio.
- Mediante descarga eléctrica: en un tubo de descarga.

En el universo es el elemento más abundante. En la tierra nunca se encuentra en forma de átomos libres y raramente en forma molecular (gas natural). Ocupa el noveno puesto en % en peso y el tercero en nº de átomos.

• Isótopos del hidrógeno.

- Protio : el más abundante con 1 protón y un electrón.
- Deuterio : componente del agua pesada como residuo de la electrólisis del agua natural.
- Tritio : elemento radiactivo ya que emite partículas beta .

Al igual que el H sus isótopos también pueden formar moléculas tanto puras (D_2 , T_2) como mixtas (HD , HT , DT).

• Propiedades del hidrógeno.

Es incoloro, inodoro, ligero con velocidad de difusión muy alta (conductividad térmica elevada), fácilmente absorbible por ciertos metales. Difícil de licuar y solidificar.

• Métodos de preparación de hidrógeno.

- Reacción del agua con metales de potencial normal de reducción fuertemente negativos (alcalinos y alcalinotérreos).

Otros metales como el Al, Mg y Zn no reaccionan con el agua a temperatura ambiente pero si lo hacen cuando se calienta.

- Reacción de los metales mas reductores que el hidrógeno con ácidos no oxidantes.
- Reacción de metales (de hidróxidos anfóteros) con disoluciones acuosas concentrada de bases fuertes. Al, Zn, Si.
- Electrolisis del agua.
- **Síntesis industrial del hidrógeno.**

El H se encuentra en la naturaleza formando parte (5%) del gas natural y disuelto en el petróleo. Pero los métodos de síntesis industrial parte de manera directa o indirecta del agua, siendo la energía de descomposición del agua .

- **Reformado del gas natural y de las fracciones ligeras del petróleo (naftas) con vapor de agua.**

La mitad del H producido tiene este origen.

Se produce en dos etapas:

1ª Se pasa la mezcla de gas natural y vapor de agua sobre un catalizador de níquel cobalto a 800 ° C (endotérmica).

La mezcla del 2º miembro recibe el nombre de gas de agua o gas de síntesis.

2ª El CO reacciona con más vapor de agua en presencia de otro catalizador (mezclas de óxidos Fe) para dar CO₂:

La energía necesaria se toma de la combustión del gas cuando alternativamente se sustituye el vapor por aire. El CO₂ se elimina mediante un proceso de compresión y enfriamiento.

- **Gasificación del carbón con vapor de agua (método de Lurgi)**

El 25% se obtiene por este método. Consiste en hacer pasar vapor de agua sobre carbón a 1500 ° C y 3–4 Mpa siendo los productos y la reacción parecida al método anterior, siendo también necesario 2 etapas y la entrada alternativa de aire.

- **Reacción de vapor de agua con el hierro.**

Empleado a escala laboratorio e industrial:

- **Electrólisis industrial del agua.**

Menos utilizado por su gran coste en energía eléctrica. Basado en la descomposición electrolítica del agua, siendo el valor de

El potencial mínimo que debe aplicarse para que se produzca la electrólisis viene dado por

Debe de tenerse en cuenta la resistencia del baño electrolítico al paso de la corriente y la polarización de los electrodos para incrementar el valor del voltaje a aplicar.

Semirreacciones que tiene lugar:

Se mejora el rendimiento aumentando la temperatura y la presión siendo otros factores importantes: la conductividad electrolítica del baño y la densidad de corriente (I/S)

Electrolizadores comerciales:

- **electrolizadores alcalinos.**

Emplea un baño alcalino de KOH al 30% con electrodos de Fe(cátodo) y Fe+Ni(ánodo).

- Unipolares: formados por el tanque con electrolito y dos electrodos separados por una membrana de amianto.
- Bipolares: formado por electrodos Fe(2 o más) en serie, ligeramente ondulados para aumentar su superficie y entre los electrodos una membrana de amianto. Se obtiene un H de menor pureza pero el rendimiento es

mejor.

- **electrolizadores de membrana de intercambio protónico.**

Se utiliza como electrolito una membrana sólida de una resina intercambiadora de protones. Los electrodos son de platino. Es un sistema reversible, pudiéndose emplear como pila combustible.

- **electrolizadores cerámicos de alta temperatura.**

Utiliza como electrolito compuestos cerámicos conductores de iones oxido(O^{2-}) que atraviesan el material cerámico descargándose en el ánodo. Los electrones suelen ser de platino.

- **Métodos de descomposición del agua basados en ciclos termodinámicos.**

Este método se fundamenta en la disminución de la energía libre de descomposición del agua, rebajando la temperatura necesaria para la descomposición a unos valores muy inferiores.

- Ciclo Mark-1

Existen otros métodos basados en la descomposición térmica de otros compuestos de H (sulfuro de hidrógeno): $H_2S \rightarrow H_2 + S$

También se obtiene H como subproducto de otros procesos:

- electrólisis del cloruro sódico en disolución acuosa.
- Destilación seca del carbón para la obtención de coque.
- **Aplicaciones industriales del hidrógeno.**
 - ♦ 50 % en producción de amoníaco.
 - ♦ 35 o 40 % en refinado de petróleo.
 - ♦ 10 % en síntesis de metanol.
 - ♦ Hidrogenación catalítica de aceites comestibles.
 - ♦ Reducción de óxidos refractarios en la obtención de metales.
 - ♦ Como vector energético.
 - ♦ **El hidrógeno como vector energético.**

Por la escasez de recursos naturales y los problemas ecológicos de contaminación que éstos crean, se buscan nuevas fuentes de energía alternativa como es la utilización del hidrógeno como combustible ya que es inagotable y no contamina. Pero primero hay que sintetizarlo a partir del agua para poder utilizarlo, necesiéndose grandes cantidades de energía para su electrólisis (tomados de la naturaleza, renovables como la energía solar fotovoltaica).

En las células o pilas combustibles, tiene lugar la reacción inversa a la que tiene lugar en la electrólisis, liberándose la energía libre de formación en forma de energía eléctrica.

Siendo el rendimiento del proceso:

Ventajas:

- ♦ Elevada densidad energética en masa.
- ♦ Velocidad de transporte elevada(alto coeficiente de difusión).
- ♦ Materia prima ilimitada y renovable.
- ♦ Contaminación cero.

Inconvenientes.

- ◊ Difusibilidad elevada y como consecuencia perdida en su transporte.
- ◊ Puntos de ebullición y fusión muy bajos lo que dificulta su transporte.
- ◊ Puede formar mezclas detonantes con el aire.

Ejemplo: Cual será el rendimiento teórico máximo de una pila combustible de hidrógeno que funciona en condiciones estándar de temperatura y de presión, si el voltaje real es de sólo 0,75 V. ¿Cuál será el rendimiento real de la pila y su potencia en kWh por m³ de H₂ en condiciones normales?

Datos:

Producto H°(KJ/mol) S°(J/Kmol.)

H₂O -285,8 69,9

H₂ 0 130

O₂ 0 205,1

Solución:

La reacción es la síntesis del agua:

Siendo el valor de

Según los datos aportados:

El voltaje máximo:

El rendimiento teórico:

pero como el voltaje real es 0,75 V:

Siendo la potencia real tanto en kWh/mol como en kWh/m³:

◆ **Hidruros: Sus tipos.**

- ◆ hidruros iónicos: formado por el H y los metales alcalinos y alcalinotérreos. Los hidruros alcalinos cristalizan en el sistema cúbico y los alcalinotérreos en el hexagonal.

En la electrolisis los iones H se desprenden en el ánodo. Estos hidruros se forman por reacción directa con el metal fundido. Cuando estos compuestos se calientan se descomponen y en presencia de aire se oxidan. Son compuestos muy reactivos y reductores, aumentando este carácter con la temperatura. Se utiliza esta propiedad para el decapado de óxido de los metales.

- ◆ hidruro covalente: Son combinaciones con elementos electronegativos de los grupos 4, 5, 6 y 7 A. Asimismo con el Be, B y Al. Los enlaces covalentes son muy fuertes de ahí su alto punto de ebullición. Son muy estables descomponiéndose a altas temperaturas. La estabilidad crece dentro de un grupo en sentido ascendente. Estos hidruros en disolución acuosa, reaccionan formando ácidos-bases.
- ◆ Hidruros metálicos o intersticiales: Son combinaciones del H con los metales de transición,

suelen mantener la misma red del metal, en donde se han sustituido algunos nudos de metales por H. Otros no tienen estequiometría definida. Estos hidruros se obtienen por reacción directa siendo el proceso exotérmico y reversible por lo que su formación se ve favorecida a bajas temperaturas. Algunos hidruros y aleaciones presentan la propiedad de absorber el H en gran cantidad por lo que se facilitaría su almacenamiento y transporte.

♦ **El agua.**

Es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza. La mayor parte se concentra en los mares, polos, subterráneos y superficiales. La tierra con su atmósfera constituye un sistema cerrado por lo que la cantidad de agua en sus tres estados permanece constante.

♦ **Estructura y propiedades del agua.**

Como gas: molécula formada por dos átomos de H y uno de O, unido por enlace covalente formando un ángulo de 104° .

Como líquido: estructura más compleja por los puentes de hidrógeno como consecuencia de su polaridad.

Como sólido: dicha estructura se acentúa formando una red cristalina unidos por puentes de hidrógeno formando un tetraedro con una densidad que es máxima a 4°C . Como consecuencia de estas anomalías presenta unas propiedades peculiares jugando un papel importante sobre la vida. Por ejemplo, la densidad, calores latentes y capacidad calorífica (hacen de termostato), y su constante dieléctrica (capacidad disolvente).

♦ **El agua en la naturaleza.**

Como consecuencia de sus propiedades el agua en la naturaleza incorpora otros compuestos en su seno produciéndose impurificación. Considerando el tamaño de estos compuestos, se originan tres tipos de sistemas dispersos:

- ◊ suspensiones o emulsiones: $p > 10^{-5}$ cm.
- ◊ Coloides: $10^{-7} < p < 10^{-5}$ cm.
- ◊ Disoluciones: $p < 10^{-7}$ cm. siendo el contaminante sólido, líquido o gas.
- ◊ **El agua para consumo humano y para usos industriales.**

Por las razones expuestas (contaminación) el agua hay que someterla a procesos de purificación:

· **Eliminación de partículas en suspensión (coloides).**

Dichas partículas se eliminan por coagulación-floculación. Productos como los sulfatos de aluminio o hierro(III) o sustancias poliméricas sintéticas, neutralizan la carga de los coloides haciendo que éstos coagulen y sedimenten.

Las aguas subterráneas suelen someterse al proceso de aireación para:

- eliminar gases indeseables como el H_2S .
- Suministrar el oxígeno para que se produzca reacción de oxidación beneficiosas. Por ejemplo precipitan los hidróxidos de hierro y Mg.
- **Dureza de un agua. Métodos de ablandamiento de aguas para usos industriales.**

La dureza de un agua se debe a la presencia de compuestos de Ca y Mg en solución.

Así como iones divalentes que suelen ir asociados a bicarbonatos y sulfatos. La dureza se origina cuando en la atmósfera reacciona el vapor de agua con CO_2 originando un ácido que al penetrar en la tierra disuelve el carbonato cálcico.

La dureza se expresa en mg/L de CaCO_3 clasificándose en:

- Blandas < 50 mg/L
- Moderadamente duras 50–150 mg/L.
- Duras 150–300 mg/L.
- Muy duras > 300 mg/L.

Según su origen se clasifica en dos tipos:

- Dureza temporal: debido a la presencia de bicarbonatos que se pueden eliminar por ebullición. Precipitando y adhiriéndose a las paredes del recipiente los carbonatos haciéndolo mal conductor del calor, perdiendo eficacia por lo que es cara y poco práctica.
- Dureza permanente: Debido a la presencia de iones sulfatos u otros que no precipitan por ebullición.

Ejemplo:

Calcular la dureza temporal, permanente y total del agua cuya composición es:

C PM

- Bicarbonato cálcico 52 mg/l 162
- bicarbonato magnésico 36 mg/l 146,1
- cloruro cálcico 43 mg/l 111
- sulfato magnésico 3 mg/l 120,6
- bisulfato magnésico 9 mg/l 218,1
- cloruro magnésico 6 mg/l 95,5
- materia orgánica 1 mg/l

Solución:

Dureza temporal: debida a los bicarbonatos.

Dureza permanente: debida a las sales de calcio y magnesio restantes.

Dureza total: la suma de ambas.

Los métodos industriales para el ablandamiento de aguas duras son:

· Método de la cal-sosa.

Se emplea una mezcla de CaO y Na_2CO_3 formándose Ca(OH)_2 y precipitando los carbonatos insolubles. Al añadir el Na_2CO_3 se completa la reacción eliminando la dureza permanente debida a otras sales:

En el supuesto de otras sales:

La mayoría de los precipitados sedimentan, quedando partículas muy finas que se pueden hacer solubles añadiendo CO_2 para impedir depósitos en tuberías.

· **Método de intercambio iónico.**

Consiste en la sustitución de los iones responsables de la dureza Ca^{2+} y Mg^{2+} por iones Na^+ mediante resinas cambiadoras (Zeolitas naturales o materiales sintéticos similares)

Zeolitas: son silicatos complejos de Al y Na con estructura abierta tridimensional que cuando el agua pasa a su través se intercambia los iones ya comentados, separándolos de la fase líquida. Su capacidad de intercambio se regenera haciendo pasar una disolución de cloruro de sodio, produciéndose la reacción inversa.

Materiales orgánicos sintéticos(Resinas de intercambio iónico). De mayor capacidad que las zeolitas. Compuestos por un armazón hidrocabonato unidos por grupos cargados negativamente o positivamente compensados respectivamente por iones positivos (H^+)resinas catiónicas o iones negativos (OH^-)resinas aniónicas.

Pasando el agua sucesivamente por las dos clases intercambia tanto los iones positivos como negativos, eliminando del agua los iones perjudiciales cambiándolos por los iones H^+ o OH^- formando lo que se denomina agua desionizada.

· **Desinfección del agua.**

Para el consumo humano, el agua es necesaria de desinfectarla de agentes patógenos utilizando generalmente la cloración (hipoclorito). El cloro reacciona con el agua dando ácido hipocloroso que se disocia, siendo ambos componentes efectivos para la eliminación de bacterias.

Cuando el agua contiene amoníaco o aminas, reacciona con el HOCl obteniéndose cloraminas (NH_2Cl) que son menos desinfectantes pero más duraderas.

Contra los virus el cloro no es efectivo por lo que se emplea la ozonización que sirve tanto para virus como para bacterias. Este método se está potenciando ya que la cloración presenta algunos efectos secundarios(formación de compuestos organoclorados como el cloroformo) aunque la ozonización también presenta el inconveniente que es fuertemente oxidante.

Otro método utilizado es el empleo de radiaciones ultravioletas.

◇ ***Agua oxigenada o peróxido de hidrógeno.***

La molécula (H_2O_2) tiene una estructura en la que los cuatro átomos no se encuentran en el mismo plano formando los H un ángulo de 94° . Se prepara acidulando cualquier peróxido iónico (alcalino o alcalinotérreo):

En la industria se prepara por electrolisis de disoluciones de ácidos sulfúricos o de sulfato amónico.

posteriormente este ácido reacciona con agua para dar el peróxido que se concentra por destilación fraccionada.

Características:

Es un líquido viscoso y pesado que en disolución acuosa se comporta como ácido débil. Constante dieléctrica y momento dipolar elevados. Elevada reactividad por su carácter oxidante, aunque puede actuar de reductor frente a oxidantes fuertes. En las reacciones Redox dependerá del pH del medio así como sus potenciales de reducción:

Se utiliza como agente blanqueante y desodorizante, en operaciones de limpieza y decapado de metales, como desinfectante en medicina y como reactivo en síntesis orgánica.

◊ *Estado natural y propiedades de los gases nobles.*

Llamados gases inertes por la suposición de que no reaccionaban con otro elemento, basado en la regla del octeto, que decía que los orbitales s y p de su última capa completa no reaccionarían. Esto justifica que se encuentren en la naturaleza en forma de gases monoatómicos. Son elementos minoritarios en la atmósfera terrestre siendo por orden de abundancia el argón, neón, helio, kriptón y radón.

El helio también se encuentra en el gas natural.

El radón es radiactivo. Procede del U-238 siendo uno de sus isótopos el Rn-222. Son gases incoloros e inodoros, con puntos de fusión y ebullición muy bajos. El helio es el más conocido y el más ligero tras el hidrógeno. Tiene un comportamiento termodinámico sorprendente ya que si se licua por debajo de 2,2 K se transforma en un líquido conductor térmico perfecto.

◊ *Métodos de obtención de los gases nobles.*

El argón, neón, kriptón y xenón se obtienen por destilación fraccionada del aire líquido.

El argón se destila a la altura donde se considera máxima la concentración de gases nobles, obteniéndose Ar y O₂ junto con Kr.

El Ne impurificado con He se destila de la fracción constituida mayoritariamente de N₂.

El He se obtiene generalmente del gas natural mediante enfriamiento con aire líquido.

◊ *Aplicaciones industriales de los gases nobles.*

Helio:

- Como sustituto del H₂ en globos y dirigibles.
- Diluyente de combustible en las aeronaves y como refrigerante y diluyente del O₂ dentro de las aeronaves para hacerlo respirable.
- En medicina para pacientes con deficiencia respiratoria o como diluyente de anestésicos gaseosos.
- Como fluido para transferencia de calor en reactores nucleares por su gran conductividad térmica.
- En procesos en los que se necesite una atmósfera inerte (soldaduras).

- Como líquido criogénico en investigaciones científicas.

Neón:

- Tubos para anuncios luminosos (por su conductividad eléctrica).
- Como gas residual en lámparas de vapor de sodio para antinieblas.

Argón:

- Crear atmósfera inerte en lámparas con filamento de wolframio.
- En tubos fluorescentes de vapor de mercurio (luz fría)
- Crear atmósfera inerte para soldaduras.

Kriptón y Xenón:

- para lámparas de gran intensidad (Flashes y luces de aeropuertos)

Radón:

- Para aplicaciones médicas en radioterapia y otros usos terapéuticos.
- Es el contaminante de los llamados edificios enfermos.
- **Compuestos de los gases nobles.**

La mayoría son compuestos con fluor y oxígeno.

El He y Ne no reaccionan debido a que tienen su capa de valencia completa.

La mayoría son compuestos de Xe: XeF₂, XeF₄, XeF₆.

Que se forman en tubos de descarga o calentando los gases a gran temperatura. Su energía de enlace es relativamente baja aunque algo más fuerte que los enlaces por puente de hidrógeno. También se han sintetizado compuestos con Kr y Rn.

Los óxidos de Xe así como otros compuestos ternarios.

Del argón no se ha descubierto ningún compuesto.

La mayoría de compuestos no se le ha dado ninguna aplicación práctica. Otro compuesto que consiste en la congelación de un compuesto acuoso dejando aprisionado o retenido en su seno, gases nobles sin formar enlace (clatratos).

Ejemplo:

Sabiendo que Xe y F forman compuesto químico. Una mezcla de ambos se preparó a 0°C en un reactor de 250 ml. de capacidad en el que previamente se hizo el vacío, introduciendo sucesivamente F₂ gaseoso hasta la presión de 0,6 atm. y Xe hasta la presión total de 0,72 atm. La mezcla se calentó hasta 400 °C, finalizada la reacción se enfrió el reactor hasta las condiciones iniciales de temperatura, quedando una presión residual de 0,36 atm. y un residuo sólido de color amarillo. ¿Qué reacción tiene lugar y cual es la formula empírica del compuesto sólido formado?

Solución:

La reacción del Xe y F será:

Puesto que los moles son proporcionales a las presiones parciales:

Una vez finalizada y enfriada la reacción queda un exceso de F siendo los moles:

por lo tanto los moles reaccionantes de cada especie son:

siendo la relación molar: 2/1

Con lo que la fórmula empírica del compuesto es F_2Xe

Nota: en el libro pone que el reactivo limitante es el F pero yo creo que éste está en exceso siendo a mi criterio, el limitante de la reacción el Xe.

Tema 2. Elementos no metálicos del G-VII A (halógenos).

2.1 Características generales de los halógenos.

Son elementos electronegativos muy reactivos por lo que no se encuentran solos en la naturaleza y casi siempre formando moléculas biatómicas unidos mediante enlace covalente. Tienen estados de oxidación positivos (1,3,5 y 7) excepto el F que también tiene el -1. Son elementos oxidantes con potenciales normales de reducción positivos.

2.2 Fuentes. Preparación y propiedades de los halógenos.

- Fluor:
 - ◆ Fuente:
 - ◇ Minerales como fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6), fluorapatito ($Ca_5(PO_4)_3F$).
 - ◇ En el agua de mar como fluoruro de metales alcalinos.
 - ◆ Obtención:
 - ◇ Electrólisis del fluoruro de hidrógeno (HF) en un baño electrolítico disuelto con mezcla de sus sales para aumentar la conductividad. La cuba electrolítica es de acero con ánodo de carbón y cátodo de acero inoxidable. La reacción es fuertemente exotérmica.
 - ◆ Aplicaciones:
 - ◇ Compuestos fluocarbonados para fluidos de refrigeración y propelente.
 - ◇ Síntesis del teflón.
 - ◇ Compuestos inorgánicos del F para conservante de la madera por su carácter fungicida.
 - ◇ El HF para el proceso de enriquecimiento del isótopo U-235.
- Cloro:
 - ◆ Fuente:
 - ◇ Es muy abundante en la naturaleza.
 - ◇ De minerales como sal gema o Halita ($NaCl$) y la silvina ($NaCl-KCl$)
 - ◇ Como ión cloruro en el agua de mar.

- Bromo:
 - ◆ Fuente:
 - ◇ Es menos abundante.
 - ◇ Como impureza en los minerales del cloro.
 - ◇ Como ión bromuro en el agua del mar.
 - ◇ En yacimientos de aguas salinitas.
 - ◆ Obtención:
 - ◇ El más empleado es el desplazamiento mediante el Cl de sus sales.
 - ◇ A nivel industrial del agua de mar: acidulandola y pasando una corriente de cloro para el desplazamiento.
 - ◆ Aplicaciones:
 - ◇ Fabricación derivados alquilados del plomo con antidetonante en gasolinas (en desuso por su contaminación).
 - ◇ Obtención de derivados hidrocarbonatos como fumigante.
 - ◇ En forma de halogenuro de plata para emulsiones fotográficas.
 - ◇ Como reactivo en síntesis orgánicas.
- Yodo:
 - ◆ Obtención:
 - ◇ Sublimación de ciertas algas y moluscos.
 - ◇ Del guano o nitrato de Chile (NaNO_3)
 - ◆ Aplicación:
 - ◇ Antiséptico en forma de tintura de yodo.
 - ◇ En fotografía, emulsión sensible de AgI.
 - ◇ Evita tormentas de granizo su dispersión de AgI en acetona.

2.3 El cloro en la industria: aplicaciones.

- 70% se emplea en la síntesis de compuestos orgánicos (bicloruro de etileno, cloruro de vinilo (PVC).
- 15% en la industria papelera como blanqueante.
- 5% en potabilización del agua para consumo humano.

En la actualidad está creando grandes problemas medioambientales por:

- Compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) empleado como refrigerante, propelente, etc, por su reacción con el ozono.
- Compuestos organoclorados como el 1,1,1-tricloroetano, el cloruro de vinilo y clorometano por ser cancerígenos.
- Los pesticidas organoclorados (DDT), los bifenilos policlorados (PDBs) y terfenilos policlorados (PCTs) que se utiliza como aceites dieléctricos por su persistencia en el medio ambiente y acumulativos por lo que su uso o está prohibido como en el caso de DDT o están muy regulados.

2.4 Síntesis industrial del cloro.

- En el laboratorio se obtiene mediante la reacción:
- En la industria se puede obtener mediante oxidación del ácido

clorhídrico:

siendo la reacción exotérmica aunque precisa de catalizador y un absorbente para el agua para que no se invierta la reacción.

- La mayor parte del cloro se obtiene mediante electrólisis del cloruro sódico. Se puede realizar de dos formas:
 - ♦ Electrólisis del NaCl fundido.
 - ♦ Electrólisis del NaCl en solución acuosa (cloro-sosa).

Ejemplo:

El primer método de obtención industrial del cloro fue el propuesto por Deacon, se basa en la oxidación del cloruro de hidrógeno con oxígeno. Calcular: 1) la variación de entalpía de la reacción; 2) la constante de equilibrio de la reacción en condiciones estándar; 3) por encima de que temperatura la reacción es termodinámicamente imposible.

Datos:

Sustancia H° (KJ/mol) S° (J/Kmol)

HCl -92,3 186,9

O₂ 0 205,1

Cl₂ 0 223,1

H₂O -241,8 188,8

Solución:

La reacción es:

- la variación de entalpía será: $H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}} = -241,8 - (-2 \times 92,3) = -57,2$ KJ
- para calcular la constante de equilibrio hay que calcular la energía libre estándar (G°): y como la fórmula de la constante:
- Se hace imposible cuando $G^\circ > 0$ por lo que se hace imposible para temperaturas mayores o iguales que

2.4.1 Electrólisis del cloruro sódico fundido.

El proceso se realiza en una cuba con cátodo de hierro y ánodo de carbón. El cloro se recoge en el ánodo en forma de gas.

Inconvenientes:

- Coste de la energía térmica elevado (para fundir ClNa precisa 800 °C).
- Elevada corrosión.
- Perdidas de sodio por evaporación.
- Poco rendimiento por la sobretensión de los electrodos.

Soluciones:

- añadir un fundente como el Na_2CO_3 que rebaja la temperatura de fusión a 600°C .
- Sustituir el ClNa por $\text{Na}(\text{OH})$ con lo que se obtiene O_2 en el ánodo.

2.4.2 electrólisis del NaCl en disolución acuosa (cloro-sosa).

Existen tres clases de procedimientos en los cuales es necesario mantener separados los productos de la reacción ya que originaría compuestos no deseables como el hipoclorito sódico.

- método del cátodo de mercurio.

Se utiliza un ánodo de carbón o titanio recubierto de platino y un cátodo renovable de mercurio siendo la reacción.

- Células de diafragma:

Se utiliza un ánodo de titanio recubierto de platino y un cátodo que consta de un lecho de amianto depositado sobre lana de acero. En este caso en el cátodo se desprende H_2 quedando en el baño NaOH que se separa del NaCl por cristalización fraccionada. En este método se agudiza el peligro de la contaminación por hipoclorito sódico.

- Células de membrana:

Se produce la separación mediante membrana sintética de teflón donde lleva una resina de intercambio iónico que intercambia iones Na^+ desde el ánodo al cátodo conservando el equilibrio.

Ejemplo:

Un proceso de electrólisis de una disolución acuosa de cloruro sódico en una cuba electrolítica sobre cátodo de mercurio, consume una intensidad de corriente de 42.2 KA/día , por tonelada de hidróxido sódico producido. Se pide:

- reacciones que tienen lugar sobre los electrodos de la cuba.
- la reacción 2ª de obtención del hidróxido sódico.
- Eficiencia o rendimiento de la pila respecto al valor teórico.
- Los m^3 de Cl_2 obtenidos en C.N.

Solución:

a)

b)

c)

d) los moles de cloro son la mitad que los moles de hidróxido sódico por lo que:

$$\text{moles de NaOH} = 106/40 = 0,025.106$$

$$\text{moles de Cl}_2 = 0,0125.106$$

Volumen de $\text{Cl}_2 = 0,0125 \cdot 106 \times 22,4 = 2,8 \cdot 10^5 \text{ L/día} = 280 \text{ m}^3/\text{día}$

2.5 Halogenuros de hidrógeno: síntesis y aplicaciones.

Su fórmula general es HX.

Características:

- Es un gas a temperatura ambiente.
- Tiene un fuerte olor penetrante e irritante.
- Se disuelven en agua formando el ácido correspondiente.

Síntesis:

Se originan por reacción directa entre ellos siendo explosiva con el F_2 , precisa de ser catalizada por luz con el Cl siendo muy lenta la del Br y I.

Aplicaciones:

El único de interés industrial es el HCl y menor medida el HF (para el gravado de vidrio).

2.6 Ácido clorhídrico: síntesis y aplicaciones industriales.

Síntesis:

Reacción del NaCl con H_2SO_4 sobre una torta de hierro colado a alta temperatura. La reacción tiene lugar en dos etapas:

También se obtiene como subproducto en los procesos de cloración de alcanos en petroquímica y en procesos de pirólisis de los derivados organoclorados.

Aplicaciones:

- neutralización de disoluciones acuosas.
- Obtención de cloruros inorgánicos.
- Eliminación de óxido en metales (decapado)
- Recuperación de aceites minerales.
- Preparación de colorantes sintéticos.
- Preparación de disolventes.

2.7 Compuestos interhalogenados y otros halogenuros no metálicos.

- Compuestos interhalogenados:

Son compuestos de dos halógenos distintos siendo el enlace más fuerte cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad. Su síntesis se produce por reacción directa, dependiendo el producto final de la proporción relativa entre ambos.

- Halogenuros no metálicos.

Se obtienen por reacción directa con los no metales dependiendo de la proporción relativa. La reacción más vigorosa es con el F. Los enlaces son covalentes con puntos de fusión y ebullición bajos.

2.8 Óxidos. Oxiácidos y oxisales de los halógenos de interés industrial.

Los halógenos se combinan con el oxígeno para dar óxidos. Los números de oxidación de los halógenos son positivos excepto con el F. Son compuestos inestables comportándose como oxidantes fuertes. Cuando reaccionan con agua dan oxiácidos.

- óxidos.

El de interés industrial es el ClO_2 y su síntesis:

Aplicaciones:

- ♦ agente blanqueante en la fabricación de papel y cloración del agua.
- ♦ En estado puro es explosivo por lo que se debe diluir con N_2 o CO_2 .
- ♦ Al calentarlo en medio alcalino origina hipoclorito y clorato.

- Oxiácidos y oxisales:

Son combinaciones terciarias ($\text{H}-\text{O}-\text{X}$) de carácter oxidante.

- ♦ ácidos hipohalosos:

Se forman por reacción del halógeno con agua. Si es con Cl origina el ácido hipocloroso que es inestable y el ácido clorhídrico. Se utiliza como agente desinfectante y blanqueante.

- ♦ ácidos hipohalogenitos.

Se forman por reacción del halógeno con bases fuertes.

El hipoclorito sódico es también un subproducto de la electrólisis del cloruro sódico y se emplea como agente blanqueante. El hipoclorito cálcico o cloruro de cal se obtiene haciendo pasar una corriente de Cl por una disolución de cal apagada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuyo producto seco se llama polvo de gas.

- ♦ ácidos hálcos y sus sales halatos.

Los ácidos clórico y brómico son estables sólo en disolución acuosa en tanto que el yódico se puede aislar en estado puro. Los halatos se forman mediante reacción de desproporción en caliente en medio alcalino.

siendo lo mismo con el Na que con el K obteniéndose respectivamente halatos sódicos o potásicos (los más importantes son cloratos) que se utilizan para la fabricación de explosivos, síntesis del dióxido de cloro.

- ♦ Ácidos perhálcos y sus sales perhalatos.

Del F no se conocen compuestos siendo los más importantes los compuestos del Cl ácido perclórico (HClO_4) que es un líquido denso y oleaginoso que se obtiene por destilación o por electrólisis. El perclorato sódico, potásico y amónico se obtienen por electrólisis de sus cloratos correspondientes en disolución acuosa. Se usa en la fabricación de explosivos.

Ejemplo:

El perclorato potásico se puede obtener por electrolisis de una disolución acuosa de clorato potásico. Se pide:

- reacciones que se producen en los electrodos de la celda electrolítica.
- Cantidad de electricidad consumida por kg. de perclorato consumido.
- Los moles de gas obtenidos en las condiciones anteriores.
- La concentración de protones de la disolución al final del proceso.

Se considera que el rendimiento en corriente de la celda es del 60%

Solución:

a)

- el peso equivalente del paso de clorato a perclorato vale: $PM/2 = 69,25$
- los moles obtenidos son los mismos que los de $KClO_4$: $= 1000/138,5 = 7,22$ moles.
- El pH no varía durante el proceso.

Ejemplo:

Qué reacción se produce cuando se pasa cloro gaseoso sobre una disolución acuosa de NaOH, si la concentración de NaOH antes de pasar el cloro es de 1 M. Se pide:

- ¿qué volumen de cloro, medido en C.N. debe pasar sobre 1 L de disolución para que el pH de la disolución sea de 13,4?
- ¿ qué cantidad de hipoclorito sódico se obtiene?

Solución:

La reacción que se realiza es

a) Como consecuencia se consume NaOH disminuyendo el pH de la disolución. El pH inicial será: $pH=14$, $pOH=0$.

Dado que el pH final es 13,4, el pOH será 0,6 por lo que la concentración final de NaOH es $10^{-0,6}$, es decir 0,25 M, por lo que han reaccionado con el cloro: $1-0,25=0,75$ moles de NaOH. Según la estequiometría reacciona la mitad de moles de cloro que de NaOH es decir 0,375 moles de Cl_2 lo que equivale a $0,375 \times 22,4 = 8,4L$

b) $m = 0,375 \text{ moles} \times 74,45 \text{ g/mol} = 27,92 \text{ g}$ de NaClO.

Tema 3. Elementos no metálicos del grupo VI–A (anfígenos)

3.1 Características generales de los anfígenos.

Tanto el O_2 como el S_2 son elementos de carácter fuertemente electronegativos y el Se y Te tiene cierto carácter metálico, mientras que el polonio es metálico cuyos isótopos son radiactivos. Las grandes diferencias

entre el O₂ y el resto se debe a dos motivos:

- gran electronegatividad del O₂.
- Disponibilidad de orbitales d en los demás compuestos por lo que pueden tener enlaces con diferentes números de oxidación.

3.2 El oxígeno. Métodos de obtención y aplicaciones industriales.

Es un elemento esencial para la vida, donde forma parte de numerosos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. A escala laboratorio se puede obtener:

1. por descomposición térmica de compuestos oxigenados como óxidos y cloratos:
2. por descomposición térmica de los peróxidos.

A nivel industrial se obtiene por:

- electrólisis del agua.
- Destilación del aire líquido mediante destilación fraccionaria. El O₂ al ser menos volátil se separa por la parte inferior de la columna de destilación.

Aplicaciones:

- Como comburente en altos hornos para producción de acero e hierros.
- Tostación de minerales sulfurados.
- En sopletes oxiacetilénico para soldar y cortar.
- En fabricación de vidrios y materiales cerámicos.
- En procesos de oxidación en síntesis orgánica e inorgánica.
- En el craqueo y reformado de derivados del petróleo.
- Como comburente en la propulsión de cohetes.
- Como agente blanqueante.
- En medicina para tratar afecciones respiratorias.

3.3 Ozono y medio ambiente.

Se puede formar al hacer pasar una corriente de oxígeno por un tubo de descarga o por electrolisis de una disolución acuosa de ácido perclórico.

Es un compuesto inestable, oxidante, desinfectante y bactericida. En la baja atmósfera se comporta como un contaminante ambiental y se origina como consecuencia de reacciones fotoquímicas en las que intervienen otros contaminantes como hidrocarburos y óxidos de nitrógeno.

En la alta atmósfera ejerce una labor protectora contra los rayos ultravioletas de corta longitud de onda que son responsables de afecciones de la piel y los ojos. Se mantiene el equilibrio entre las reacciones de formación y descomposición del ozono pudiéndose romper por agentes contaminantes como:

- emisiones de óxidos de nitrógeno debido al escape de los aviones:

· emisiones de compuestos fluoroclorocarbonados (FCCs) utilizados en circuitos de refrigeración, agentes propelentes, espumantes, etc. y de halones que se emplean en los extintores de incendios.

3.4 El azufre. Estado natural. Métodos de preparación y aplicaciones.

Es un elemento relativamente abundante. Se encuentra en yacimientos en forma de molécula S_8 . combinado con otros elementos como sulfuros (galena, pirita, blenda) o sulfatos (barita, yeso) en forma de ión sulfato en el agua de mar y como impureza en combustibles fósiles. De los yacimientos se extrae por el método de Frasch que consiste en tres tubos concéntricos ascendiendo el azufre mezclado con agua.

Se emplea generalmente para la fabricación de ácido sulfúrico, pero también se emplea para la vulcanización del caucho, fabricación de pólvora y como fungicida en agricultura. Presenta dos formas alotrópicas, rómbrica y monoclinica. Siendo la rómbrica más estable en condiciones normales.

3.5 El ácido sulfhídrico y los sulfuros metálicos.

El ácido sulfhídrico es el sulfuro de hidrógeno que disuelto en agua forma un ácido diprótico débil. El sulfuro de hidrógeno es un compuesto con una toxicidad elevada, encontrándose formando parte de los combustibles como el petróleo o gas natural.

Sulfuros metálicos.

Es una de las fuentes principales para obtener metales tales como el hierro, plomo, cinc, cobre, cobalto, níquel. Etc. y para obtener ácido sulfúrico. Para liberar el metal se procede a una fase de oxidación que se llama tostación, y a partir del óxido o sulfato se obtiene el metal a través del correspondiente proceso metalúrgico.

3.6 Óxidos y oxiácidos de azufre.

- Dióxido de azufre.

Gas incoloro, corrosivo, irritante y asfixiante que se forma al quemar azufre o en la tostación de sulfuros metálicos. En el laboratorio se puede obtener a partir de un sulfito o bisulfito con un ácido fuerte o por acción del ácido sulfúrico sobre reductores débiles. Son productos juntos con sus derivados (sulfuroso, sulfitos y bisulfitos) oxidantes y reductores utilizándose para obtención de papel o como conservante de alimentos.

- Trióxido de azufre.

Se obtiene por oxidación del SO_2 cuya reacción es muy lenta y precisa de catalizador. Al mezclar con agua forma el ácido sulfúrico y se usa en procesos de sulfonación de compuestos orgánicos.

3.7 Acido sulfúrico: síntesis industrial.

Se forma por la oxidación del SO_2 seguida de la hidratación del trióxido. La reacción de oxidación es muy lenta y se cataliza mediante alta temperatura y

presión empleando catalizadores.

Existe dos métodos de síntesis del ácido:

- método de las cámaras de plomo.
- Método de contacto.

En ambos consta de tres fases:

- fase de preparación: eliminación de impurezas y preparación de temperatura y presión necesarios.
- fase de oxidación: es la oxidación del SO_2 .
- fase de absorción: el SO_3 absorbe el agua necesaria para formar el ácido.

3.7.1 Método de las cámaras de plomo.

Actualmente poco usado desplazado por el método de contacto. Se llama así porque la reacción tiene lugar en reactores interiormente recubiertos de plomo. La concentración de ácido sulfúrico obtenido es muy pobre siendo una de sus aplicaciones la fabricación de fertilizantes.

3.7.2 Método de contacto.

Se basa en la oxidación del SO_2 y posterior hidratación para formar el ácido. Se utiliza un catalizador de pentóxido de vanadio (V_2O_5) a gran temperatura. El proceso es exotérmico y se obtiene un ácido muy concentrado.

3.8 Propiedades y aplicaciones de ácido sulfúrico.

Es un líquido viscoso con alto punto de ebullición. La reacción con agua es exotérmica. Es un ácido muy fuerte que se ioniza en dos etapas (diprótico). Sus aplicaciones viene dada por cuatro propiedades importantes:

- Propiedades ácidas: se emplea para obtener otros ácidos por desplazamiento de sus sales. Así se obtiene abonos fosfatados. Se emplea como decapante del metal etc.
- Propiedades oxidantes: en concentraciones diluidas oxida a metales, reduciéndose a dióxido de azufre o azufre elemental.
- Propiedades sulfonantes. Permite la preparación de explosivos, detergentes y otros derivados a partir de la reacción de sulfonación.
- Propiedades deshidratantes: es una gran agente deshidratante empleado en síntesis orgánica y en la fabricación de polímeros y colorantes sintéticos.

3.9 Contaminación atmosférica por óxidos y oxiácidos de azufre.

El dióxido, trióxido así como sus ácidos sulfúrico y sulfhídrico son los principales contaminantes porque proceden generalmente de la combustión del azufre contenido en los combustibles fósiles. La formación de estos compuestos en la atmósfera son los responsables de la lluvia ácida que contamina las plantas sobre todo coníferas. Sus efectos nocivos se manifiestan en los seres vivos sobre el aparato respiratorio. Ataca a los materiales de construcción degradándolos.

3.10 Métodos de control de los óxidos y oxiácidos de azufre.

Los principales métodos son:

- desulfuración de los combustibles: consiste en la eliminación del azufre de los combustibles siendo uno de los métodos más empleado el tratar el carbón con NaOH y los combustibles líquidos con una corriente de hidrógeno a alta presión y temperatura.
- Eliminación del SO₂ de los gases de combustión: se pueden lavar dichos gases a contracorriente con disoluciones alcalinas que absorben el SO₂.
- Combustión en lecho fluidizado: es la inyección de carbonato cálcico en la combustión del carbón.

Ejemplo:

Para retener las emisiones de SO₂ en un proceso de combustión que utiliza carbón como combustible, se emplea caliza (CaCO₃). Teniendo en cuenta:

- que son necesarios 1000 kg de caliza para retener el SO₂ de los gases generado por el azufre contenido en 4 Tn de carbón, con el 2% de azufre, hasta el 10% de su contenido inicial.
- Que el producto final en que se transforma el azufre es sulfato cálcico.

Se pide:

Cual es el porcentaje de conversión del carbonato cálcico en sulfato cálcico y las Tn de este compuesto que se producen?

Solución:

El esquema del proceso es:

~~4Tn de $\frac{2\%}{100}$ del S inicial)~~
→ horno de combustión
~~Tn de $\frac{2\%}{100}$ del S inicial)~~

Se hace un balance del azufre:

Teniendo en cuenta las siguientes reacciones:

El CaO necesario para retener el SO₂ producido se basa en que reaccionan mol a mol:

Como se emplean 1000 kg el rendimiento es: $(225/1000) \cdot 100 = 22,5\%$

Los kg de CaSO₄ producidos son:

Ejemplo:

La pirita (FeS₂) es una de las fuentes principales de hierro que al mismo tiempo puede emplearse como fuente para la obtención de ácido sulfúrico. Una muestra de un mineral de pirita, con una riqueza del 89%, se somete a un

proceso de tostación. Se pide:

- número de moles del mineral para producir un peso-formula de óxido férrico.
- Volumen de aire en C.N. necesarios para la tostación de 2 moles de pirita.
- Kmoles de SO₂ obtenidos por toneladas de pirita.

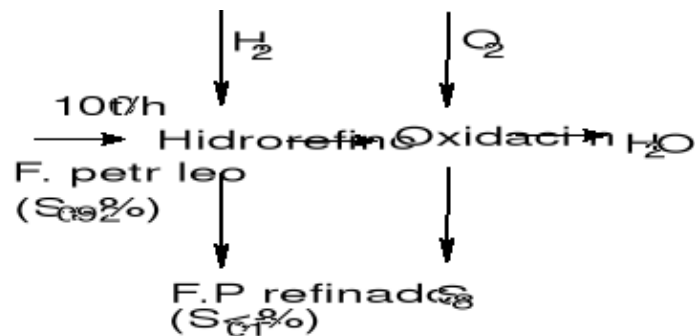
Solución:

La reacción es:

- moles de pirita = $2(100/89)=2,25$ moles
- $V = (11/2).(100/21).24,4.(89/100) = 522,2$ L de aire
- Kmoles SO₂ = $(8/2).1000\text{kg}.(89/100)/109,8 = 16,21$

Ejemplo:

El contenido en azufre de una fracción de petróleo es del 0,92% en peso que debe reducirse a un valor máximo de 0,1%. Para ello se le somete a un proceso de hidrorefino, para transformar el azufre en H₂S, que es seguido de su oxidación con oxígeno para dar azufre elemental (S₈). El esquema simplificado del proceso, es el siguiente:



Suponiendo que el azufre en el petróleo está únicamente en forma de mercaptanos (RHS) y que se procesan 100 t/h. Se pide:

- los m³/h de Hidrógeno necesarios.
- Los kg/h de azufre producidos.
- Los m³/h de aire necesarios para la oxidación del H₂S.

Solución:

La reacción que tiene lugar es :

- haciendo balance del S tomando como base los 100 t/h : como la reacción es de un mol de H₂ por mol de S eliminado: los m³/h serán:
- los Kg de S ya se han calculado 820,8
- la reacción será: por lo que el aire necesario será:

Tema 4. Elementos no metálicos de los grupos V-A y IV-A (carbonoideos y nitrogenoideos).

4.1 Características generales de los elementos del grupo V-A.

N y P son no metálicos, As y Sb tienen un cierto carácter metálico siendo metálico el Bi. Actúan con número de oxidación -3 formando compuestos con el hidrógeno como el amoníaco (NH_3), fosfamina (PH_3), arsina (H_3As), estibina (H_3Sb). Frente a elementos más electropositivos actúan con número de oxidación 3 y 5. además el N presenta valencia 1, 2 y 4 con el oxígeno N_2O , NO , NO_2 . sólo el n se presenta en forma de gas en condiciones normales siendo el resto sólidos. Todos menos el N presenta un orbital d que permite índices de coordinación mayores a 4 (PCl_5) pentacloruro de fósforo.

4.2 Nitrógeno: estado natural. Propiedades.

Es mayoritario en la atmósfera terrestre 79%. Combinado con el oxígeno y gran variedad de compuestos orgánicos (amidas, aminas, etc) inorgánicos (salitre, sales amónicas) o compuestos más complejos como proteínas, base de la vida animal y vegetal.

- Ciclo del nitrógeno en la naturaleza:
Básicamente consiste en dos clases de reacciones:

- oxidación por el oxígeno en medio acuoso para formar ácido nítrico.
- reducción en medio acuoso para producir amoníaco.

La primera reacción no se produce al estar impedida cinéticamente debido a la fortaleza del enlace triple de la molécula de N y la segunda es difícil su reacción a cabo mediante la acción de diversos microorganismos. En la alta atmósfera reacciona con el n oxidándose con el oxígeno para formar NO_2 y posteriormente ácido nítrico que se combina con el amoníaco atmosférico para dar nitrato amónico que es fácilmente absorbido por plantas. Éstas son consumidas y por medio de ciertas bacterias nitrificantes el N es devuelto a la atmósfera completándose el ciclo. A nivel laboratorio puede ser obtenido mediante descomposición térmica de la azida sódica o mediante oxidación del amoníaco con óxido de cobre.

4.3 Síntesis industrial del nitrógeno: licuefacción y destilación del aire.

El N se obtiene del aire mediante dos operaciones sucesivas, licuefacción y destilación.

- licuefacción: se consigue de dos formas:
 - ♦ compresión–expansión isentálpica y como consecuencia el gas sufre un enfriamiento.
 - ♦ Compresión–expansión isentrópica dejándose expandir sobre un cilindro cn un embolo produciendo trabajo mientras se enfria.

En la práctica se combina los dos procesos para conseguir la licuación.

- destilación o rectificación del aire líquido.

La separación de los componentes del aire se realiza por destilación fraccionada quedando el componente más volátil N en la cabeza de la columna en tanto que el O queda en la base de la columna. El rendimiento y

pureza dependerá de la eficacia de la columna de destilación.

4.4 Aplicaciones del nitrógeno.

- preparación de amoníaco.
- Obtención de cianamida cálcica.
- Fabricación de hidracina para propulsión de cohetes.
- Gas propelente.
- Crear atmósfera inerte para la síntesis de compuestos o conservación de alimentos.

4.5 El amoníaco: estructura, síntesis y aplicaciones industriales.

Gas incoloro de olor desagradable e irritante. Su molécula tiene una estructura piramidal teniendo en el centro el N. Es un compuesto básico formando con el agua una base débil llamada hidróxido amónico.

–síntesis:

Su síntesis se obtiene por reacción directa a partir de sus elementos. La reacción es exotérmica pero muy lenta precisándose de catalizadores a base de hierro e hidróxido potásico sobre un soporte de óxidos refractarios. Los productos de partida deben de ser muy puros para que no envenenen el catalizador y pierda sus propiedades.

Un segundo método se obtiene como producto secundario de la destilación seca de la hulla bituminosa. Los gases de la destilación se hace pasar por una corriente de agua reteniendo al amoníaco formándose el hidróxido amónico, calentando éste con CaO se desprende el NH_3 en forma gaseosa.

–aplicaciones:

fabricación de ácido nítrico.

Fabricación de abonos nitrogenados.

Fabricación de polímeros y colorantes.

Como sustituto de los freones como líquido refrigerante.

4.6 Óxidos y oxiaácidos del nitrógeno. Síntesis y aplicaciones. Contaminación atmosférica por NO_x

El N forma con el oxígeno varios óxidos como el nitroso (N_2O), nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2).

4.6.1 óxido nitroso.

Gas incoloro de olor agradable y dulce relativamente estable que se utiliza como comburente y también como agente anestésico. Se puede producir por descomposición térmica del nitrato amónico y en la alta atmósfera mediante reacciones fotoquímicas, contribuyendo al efecto invernadero junto con otros contaminantes.

4.6.2 monóxido de nitrógeno.

Gas incoloro irritante y muy reactivo. Se produce en la atmósfera mediante reacciones fotoquímicas. Su formación a partir de sus elementos es fuertemente endotérmica pudiéndose obtener también por oxidación del amoníaco. A escala laboratorio puede ser obtenido por oxidación del cobre mediante ácido nítrico.

4.6.3 dióxido de nitrógeno.

Gas de color pardo, olor sofocante e irritante muy tóxico. Se obtiene de la oxidación del monóxido o por oxidación de diversos metales con ácido nítrico o descomposición térmica de los nitrilos

Todos los óxidos de nitrógeno son considerados contaminantes atmosféricos creados por reacciones de combustión contribuyendo a la degradación de la capa de ozono y el efecto invernadero.

4.7 Ácido nítrico: síntesis industrial. Propiedades y aplicaciones.

No se encuentra nunca en estado puro, siendo en este estado incoloro. Tiende a descomponerse fácilmente por la acción de la luz:

- síntesis industrial:
 - ◆ por reacción del nitrato sódico con ácido sulfúrico:
 - ◆ Método de Ostwald: oxidación del amoníaco mediante oxígeno con un catalizador de platino seguido de una segunda oxidación del monóxido de nitrógeno que se hace reaccionar con agua.

volviéndose a reciclar en monóxido.

- ◆ método de reacción directa entre sus elementos. Seguiría un cauce igual al método anterior y que precisa de un aporte energético mediante un arco eléctrico. Actualmente el arco ha sido sustituido por dos reactores térmicos en paralelo.

- Propiedades y aplicaciones:

Es un ácido fuerte comportándose como oxidante y se emplea en la fabricación de explosivos, abonos nitrogenados, pinturas y tratamientos de metales.

4.8 fósforo: métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones.

Es un elemento muy reactivo formando parte de fosfatos inorgánicos y orgánicos. También forma parte de muchos minerales como la fosforita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), el fluorapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Fe}$.

- síntesis.

Se parte de sus minerales fosfatados en dos etapas:

· reacción tipo ácido-base en la que se forma el pentóxido de fósforo.

- reducción del pentóxido a fósforo mediante carbono.

Estas etapas son llevadas a cabo a altas temperaturas en un horno de arco eléctrico.

- propiedades y aplicaciones.

Se presenta en tres formas alotrópicas:

- fósforo blanco: es la variedad que se obtiene industrialmente siendo muy inestable y venenoso. Es soluble en disolventes orgánicos.
- fósforo rojo: se obtiene al calentar el blanco en ausencia de aire catalizado por yodo y luz. Es menos tóxico y no es soluble en disolventes orgánicos siendo mucho más estable.
- fósforo negro: se obtiene al someter al blanco a presiones y temperaturas altas en ausencia de aire. Tiene cierto carácter metálico.

La mayoría se utilizan para la fabricación de ácido fosfórico y fosfatos, fabricación de aceros especiales, fuegos artificiales, cerillas etc.

Ejemplo:

El fósforo se obtiene industrialmente en un horno de arco eléctrico a partir de la fosforita con electrodos de carbón y en presencia de sílice. Si el rendimiento del proceso es del 80%. Se pide:

- ajuste la reacción que tiene lugar e indique de que tipo es.
- Los L de CO formados por kg de fosforita consumida.
- Moles de fósforo producidos por kg de carbón consumido.

Solución:

- es una reacción de tipo redox:
- por cada dos moles de fosforita se obtienen 10 de CO
-

4.9 óxidos, oxiácidos y oxisales del fósforo: síntesis y aplicaciones.

- óxidos: existen tres clases: dióxido (PO_2), trióxido (P_2O_3) y pentóxido (P_2O_5) de fósforo.

El trióxido se obtiene por combustión del fósforo con déficit de aire

éste reacciona con agua para dar ácido fosforoso que es un ácido diprótico débil.

El Pentóxido se obtiene por oxidación del fósforo

que reacciona con agua para dar ácido meta y ortofosfórico mediante una reacción exotérmica. Estos ácidos se emplean como deshidratantes.

estos son ácidos de una gran importancia industrial, obteniéndose del mineral fosforita mediante desplazamiento con ácido sulfúrico.

es un ácido triprótico de acidez débil. Se emplea en el tratamiento superficial

de metales como agente acidificante para bebidas, como catalizador en el refino de petróleo, fabricación de fosfatos y polifosfatos alcalinos usados como detergente ya que eliminan la dureza del agua. Esta aplicación está limitada ya que los fosfatos contribuyen a un tipo de contaminación de aguas (eutrofización) que consiste en la nutrición de algas produciendo un crecimiento desmesurado de las mismas.

4.10 Fosfatos y superfosfatos: síntesis y aplicaciones.

El ácido fosfórico junto con nitrógeno y potasio son componentes de los abonos que se caracterizan por su relación N:P:K. Siendo N el nitrógeno procedente del amonio, P es el pentóxido de fósforo y K el óxido potásico K_2O .

Se obtienen generalmente por tratamiento de los fosfatos naturales con el ácido sulfúrico obteniéndose los superfosfatos que es una mezcla de fosfato mono y dicálcico y sulfato cálcico.

Ejemplo:

Calcular la relación N:P:K, para los siguientes abonos fertilizantes:

- nitrato amónico con un 3% de carbonato cálcico.
- Monohidrogeno fosfato diamónico.
- Una mezcla del 60% de nitrato potásico, 15% de urea y 25% de dihidrogeno fosfato amónico.

Solución:

- a)
- b)
- c)

4.11 Características generales de los elementos del grupo IV–A

Únicamente el C se puede considerar no metal, el Si y Ge son semimetales y Sn y Pb son metales. Al presentar 2 electrones en su orbital p suelen tener número de oxidación 2, 4 y -4 forma compuestos de un marcado carácter covalente. El carbono en su forma alotrópica de grafito presenta conductividad eléctrica, el Si y Ge son semiconductores y el Sn y Pb son conductores. Una propiedad importante del C es la de formar largas cadenas que son la base de la química orgánica.

4.12 El carbono en la naturaleza.

Es un elemento poco abundante pero importantísimo para la vida. Se encuentra libre en sus dos variedades alotrópicas grafito y diamante. Combinado con el hidrógeno forma parte de los hidrocarburos, compuestos orgánicos y complejos que son base para la vida. Se encuentra en forma de depósitos salinos como caliza y mármol. En el aire en forma de CO_2 .

4.13 Diamante y grafito.

La forma más estable es el grafito. El diamante lo es a temperaturas y presiones muy altas.

4.13.1 diamante: estructura y propiedades.

Es la sustancia más dura que se conoce. Es aislante y tiene un elevado índice de refracción, muy apreciado en joyería. Presenta una estructura cristalina tridimensional de átomos de C unidos mediante hibridación sp^3 . sus propiedades son consecuencia de la energía y disposición de sus enlaces: dureza, fragilidad, alto punto de fusión, nula conductividad.

4.13.2 grafito: estructura y propiedades.

Presenta una estructura de red cristalina de átomos de C unidos mediante hibridación sp^2 , siendo la distancia de enlace mayor que en el diamante, y la distancia interplanar más acusada teniendo una estructura laminar. Los electrones deslocalizados explican la semiconductividad eléctrica. Se utiliza para la fabricación de electrodos y también como lubricante. Se fabrica una serie de materiales a base de fibra de carbono que son muy ligeros y resistentes teniendo una aplicación para componentes aeroespaciales.

4.14 el carbón mineral.

Es un mineral contaminado por muchos compuestos, siendo su estructura plana. Su formación se debe a la descomposición de grandes masas de materia vegetal sepultadas donde sufre un proceso de mineralización. Se emplea como fuente energética y como materia prima en la industria petroquímica.

4.15 Óxidos del carbono. Efectos sobre el medio ambiente.

Los óxidos del carbono son el monóxido y el dióxido.

4.15.1 el monóxido de carbono.

Gas incoloro de elevada toxicidad que se forma por la oxidación del C o reducción del Dióxido, también por reducción de los óxidos metálicos y no metálicos con C y por deshidratación del ácido fórmico con ácido sulfúrico. Es un agente reductor empleándose como decapante del metal. Reacciona con metales para formar los carbonilos. Se utiliza en síntesis orgánica.

4.15.2 el dióxido de carbono.

Gas incoloro e inodoro de toxicidad nula pero puede producir asfixia ya que produce desplazamiento del oxígeno. Se produce por la combustión completa del C y sus compuestos. Es un producto final del metabolismo de los animales e inicial en el de las plantas (fotosíntesis). Se emplea en la industria alimentaria (refrigerante, bebidas), extintores y soldadura. Se emplea para la obtención de ácidos carboxilos por reacción con derivados mangnésicos.

Su molécula apolar hace que sea un disolvente en condiciones supercríticas (extracción de grasas, cafeína del café, etc).

Ejemplo:

La constante de Henry de la solubilidad del CO₂ en el agua es de $K = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.atm}$. Considerando que la concentración media de CO₂ en la atmósfera es de 0,036% en volumen y que la 1ª constante de ionización del ácido carbónico es $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$. Se pide:

¿Cual será el pH del agua de lluvia (en ausencia de otros contaminantes)?.

Solución:

La solubilidad en el agua es proporcional a su presión parcial:

por otra parte la reacción del CO₂ con el agua es:

que es un ácido debil diprótico y como la constante es:

y considerando las siguientes aproximaciones:

4.15.3 efectos de los óxidos de carbono sobre el medio ambiente.

El monóxido: es un contaminante atmosférico muy tóxico para el hombre debido a la afinidad con la hemoglobina de la sangre que hace que desplace el oxígeno provocando asfixia. Se produce por la combustión de combustibles fósiles, gases de escape etc.

El dióxido: es parte de la atmósfera terrestre siendo minoritario. Es la combustión completa del carbono y sirve para la vida ya que es un factor clave en la fotosíntesis de las plantas. En la atmósfera evita el enfriamiento de la superficie terrestre ya que absorbe y emite radiaciones de diferentes longitudes de onda. Esta peculiaridad es también el culpable del calentamiento o efecto invernadero, elevando la temperatura media de la tierra a niveles preocupante.

Las medidas para reducir este riesgo:

- sustitución de los combustibles tradicionales por otros renovables.
- controlar la permanencia de la vida vegetal (evitar talas, incendios, repoblar, etc).

4.16 ácido carbónico y carbonatos. Síntesis y aplicaciones industriales.

El dióxido reacciona con el agua para dar ácido carbónico que es un ácido diprótico débil e inestable. Este ácido forma dos tipos de sales, los carbonatos y bicarbonatos siendo los mas importantes los de los metales alcalinos y alcalinotérreos.

- síntesis.

Se obtiene por medio de tres métodos:

- a partir de depósitos naturales del mineral trona (sal mixta de carbonato y bicarbonato sódico dihidratado).
- Mediante reducción del sulfato sódico mediante carbón y carbonato cálcico.
- Proceso solvay (el más importante). Partiendo del cloruro sódico, carbonato cálcico en presencia de amoníaco produciéndose la reacción en varias etapas.

El carbonato sódico se utiliza en procesos de neutralización, fabricación de vidrios, detergentes, etc.

Tema 5. elementos semimetales de los grupos IV–A y III–A.

5.1 los elementos semimetálicos.

Conocidos también como metaloides. Las propiedades y características se acercan a los metales siendo su brillo y semiconductividad eléctrica. De interés técnico e industrial son el boro, silicio y germanio.

5.2 Características generales de los semimetales del grupo IV–A.

Son el Si y Ge aparte de la variedad alotrópica del carbono (grafito) que presenta características metálicas como lo de ser semiconductor utilizándose en la industria electrónica. Su número de oxidación más estable es e +4 formando enlaces covalentes.

5.3 Silicio: estado natural. Métodos de preparación y aplicaciones.

No se encuentra libre en la naturaleza formando compuestos en especial con el oxígeno. Es el segundo más abundante después del oxígeno, formando parte de las rocas, arena, arcilla y otros minerales generalmente formando silicatos de metales alcalinos, alcalinotérreos y aluminio. Es un sólido frágil de brillo metálico, estructura cristalina cúbico y conductividad baja que crece con la temperatura.

- síntesis:

Su principal fuente es la sílice (SiO_2) que mediante su reducción por el C con altas temperaturas se obtiene el silicio aunque bastante impuro pero suficiente para muchas aplicaciones como la fabricación de aleaciones.

para obtener una mayor pureza, la sílice se transforma en tetracloruro de silicio calentándola con ácido clorhídrico, reduciéndolo con un metal alcalino como Na, Mg o H.

Para un grado de pureza mayor se somete a un proceso que llama fusión por zonas y consiste en ir calentando el metal desplazando las impurezas hacia un extremo.

Sus principales diferencias con el C:

- no forma enlaces dobles.
- El enlace Si–Si es poco estable.
- El enlace con el O es muy fuerte.

Además del oxígeno también se combina con los halógenos cuyos compuestos son aptos para la posterior síntesis del Si. El carbono de silicio (SiC) es un compuesto de interés industrial por su gran dureza.

5.4 Dióxido de silicio. Estado natural. Preparación. Propiedades y aplicaciones.

Es muy abundante encontrándose en variedad cristalina (cuarzo, tridimita y cristobalita) y otra variedad amorfa (sílice amorfa). Su estructura tridimensional forma un tetraedro regular con los átomos de O en los vértices y el átomo de Si en el centro. El cuarzo es utilizado en aparatos electrónicos por sus propiedades piezoeléctricas. También forma algunas gemas y piedras preciosas cuando está impurificado por algún metal.

5.4.1 sílice fundida.

Se obtiene de enfriar rápidamente el fundido de la sílice. Tiene propiedades de rigidez, resistencia a los agentes químicos y no absorbe las radiaciones visibles ni ultravioletas utilizándose en instrumentos ópticos y material de laboratorio.

5.4.2 Fibra de vidrio de sílice (fibra óptica).

Se obtiene por oxidación del tetracloruro de silicio, fundiendo y estirando la sílice se obtiene la fibra óptica con unas prestaciones excelentes ya que transmite la luz sin casi pérdida de potencia siendo utilizado en las nuevas tecnologías. El método más moderno y que recibe el nombre de deposición química al vapor consiste en oxidar un compuesto de silicio en fase gaseosa mediante una corriente de O en el interior de un tubo de vidrio, depositándose la sílice en sus paredes, posteriormente el tubo se funde y estira obteniéndose un rendimiento mayor.

5.4.3 Humo de sílice.

Procedimiento similar al anterior en el que el gas cuando condensa forma unas pequeñas partículas que se utiliza como aditivo para mejorar las propiedades mecánicas de siliconas y el caucho.

5.4.4 Gel de sílice.

Se obtiene de tratar la arena con hidróxido sódico formando una solución de silicato sódico que se trata con ácido sulfúrico produciendo el ácido silícico en forma de gel. Se utiliza desecado como aislante, pigmento para pinturas, agente deshidratante.

5.5 Silicatos naturales. Estructuras. Propiedades y aplicaciones.

Son compuestos salinos, inestables, de una gran variedad de compuestos que tienen como unidad básica al silicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$ siendo las diversas estructuras:

- Ortosilicatos $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La estructura más simple siendo algunos materiales:

- Tenacita Be_2SiO_4 , circón ZrSiO_4 , olivina MgFeSiO_4
- Pirosilicatos $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ como la barisilita $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$.
- 3 y 6 iones silicatos $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}; (\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ como la benitoita $\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$ y el berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$.
- Cadena simple $(\text{SiO}_3)_n^{2-n}$ (piroxenos) jadeita $[\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2]_n$
- Doble cadena $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-n}$ (anfíboles) tremolita $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]_n$.
- Plana $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-n}$ (filosilicatos) talco $[\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]_n$.
- Tridimensional $(\text{SiO}_2)_n$ como feldespatos y micas $\text{KAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$, $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$.

Las zeolitas naturales son silicoaluminatos de metales alcalinos y alcalinotérreos que tienen la propiedad de tener unos iones débilmente unidos que pueden ser intercambiados por otros cationes. Esta propiedad se utiliza para eliminar la dureza del agua siendo el proceso reversible. También se emplean como catalizadores y agentes desecantes.

Ejemplo:

Qué cantidad de una zeolita sintética por m^3 , de un agua será necesaria para reducir dureza al 10% de su dureza inicial, si aquella es de 150 mg/l . Considere que la eficiencia de la zeolita es del 90% y su fórmula técnica, es: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

Solución:

La dureza del agua se expresa en mg/l de CaCO_3 por lo que el calcio será

Como se rebaja al 10% en la zeolita quedará el 90% que es $60 \times 0,9 = 54 \text{ mg/l} = \text{g/m}^3$

La reacción de intercambio es

por lo que un peso-fórmula de zeolita (2190 g) se intercambia con 6 at-gr de calcio (240 g), por lo que para retener los 54 g de Ca, teniendo en cuenta que la eficacia es del 90%, se necesita

Las arcillas son originados por la degradación de los filosilicatos y aluminosilicatos, siendo agregados de partículas muy pequeñas y que se utilizan como absorbente del agua, materia prima para la fabricación de porcelana, esmaltes, loza, etc.

5.6 Vidrios. Composición y fabricación.

Son sólidos amorfos formados por silicatos de metales alcalinos y alcalinotérreos junto con otros óxidos de metales.

5.6.1 vidrios comerciales y especiales.

Los vidrios comerciales normales son disoluciones sólidos de silicatos de calcio, sodio y otros componentes en pequeñas cantidades. Tienen buenas propiedades ópticas, térmicas y mecánicas. Sus principales inconvenientes

son sus temperaturas elevadas necesaria para su fundición junto con la dificultad de su manejo y tratamiento. Para solventar el primero se añaden óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos (Na, Ca y Mg). Para mejorar las propiedades de algunos vidrios se pueden adicionar otros óxidos como el B, Al Pb Zn. Sirviendo algunos para colorear el vidrio e incluso para ponerlos opacos. Otras aplicaciones suelen ser la fabricación de fibras de vidrio que sirven como material aislante o para reforzar matrices plásticas.

5.6.2 fabricación de los vidrios.

Consta de varias etapas.

- etapa de dosificación y homogeneización.
- Etapa de fusión: se introduce la mezcla en un horno.
- Etapa de refino: en el mismo horno se incrementa la temperatura para que se desprenda impurezas y burbujas.
- Etapa de conformado: se extrae del horno para su moldeo mediante soplado, colado o laminado.
- Etapa de recocido: se vuelve a calentar para eliminar tensiones residuales.

Ejemplo:

Para preparar un vidrio Pyrex resistente al fuego, con la siguiente composición: 12,9% de B_2O_3 , 2,2% de Al_2O_3 , 12% de Na_2O , 0,4% de K_2O y el resto de SiO_2 . Se parte como materia prima de bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), bauxita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), carbonato sódico hidratado ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) y carbonato sódico anhidro (K_2CO_3). Calcular las cantidades de cada compuesto para obtener 5 kg. de vidrio.

Solución:

Las cantidades necesarias de cada material viene dada por la fórmula:

Bórax:

Bauxita:

Carbonato sódico: cantidad de Na_2O añadida con el bórax:

Como se necesita: $5 \text{ kg} \times 0,12 = 0,6 \text{ kg}$

Nos resta: $0,6 - 0,287 = 0,313 \text{ kg}$.

Que se debe añadir como carbonato:

Carbonato potásico:

Sílice: $Kg (Si) = 5 \times 0,725 = 3,625$

5.7 Materiales cerámicos y refractarios.

5.7.1 tipos y composición.

Son materiales de estructura compleja, formados por elementos metálicos y no metálicos unidos mediante enlaces iónico y covalente. Fabricados mediante la aplicación de calor son materiales duros, frágiles, elevado punto de fusión, alta resistencia a la compresión, conductividad térmica y eléctrica.

Existen dos tipos:

Las cerámicas tradicionales: formados por diferentes materiales y sirven para hacer ladrillos, baldosas etc.

Los materiales cerámicos avanzados: formados por compuestos puros o casi puros con aplicaciones en todos los campos de la técnica.

- Materiales cerámicos tradicionales:

Están constituidos por tres componentes básicos: sílice, arcilla y feldespato, ejerciendo cada uno una función específica. La arcilla el de favorecer el glutinado y moldeado, el sílice le aporta dureza y relleno y el feldespato se utiliza como fundente rebajando la temperatura de fusión. En los materiales cerámicos de la construcción se utiliza la arcilla natural mientras que en cerámica fina es utilizado la arcilla previamente purificada.

- materiales refractarios.

Deben de tener una buena resistencia mecánica, soportar altas temperaturas y ser resistente al ataque corrosivo y aislante térmico, facilitando esta ultima propiedad su porosidad. Dependiendo de su composición se clasifican en ácidos, básicos y neutros y se utiliza para recubrimiento de hornos.

- materiales cerámicos avanzados.

Están constituidos principalmente por compuestos puros o casi puros principalmente óxidos como carburos boruros y nitruros. Estos compuestos poseen unos elevados puntos de fusión. Entre las aplicaciones más importantes está:

La alumina sintetizada con óxido de magnesio como aislante eléctrico en bujías, tubos refractarios y crisoles de laboratorio.

El nitruro de silicio sinterizado con óxido de Mg se emplea para piezas de motores a reacción, recubrimiento de reactores químicos y refuerzo fibroso de materiales compuestos.

Las características principales es su mayor resistencia al desgaste y a la corrosión, menores pérdidas por fricción y densidades más bajas por lo que se emplea en la fabricación de motores de combustión interna.

Las vitrocerámicas está medio camino entre los vidrios y cerámicas ya que se le añade un agente desvitrificante (TiO_2) siendo sus propiedades bajos coeficientes de dilatación, conductividad térmica elevada, alta resistencia mecánica y porosidad baja. Se utiliza para fabricación de hornos, cocinas, aisladores y componente de circuitos integrados.

5.7.2 Proceso de fabricación de materiales cerámicos.

- acondicionamiento de las materias primas: molienda y tamizado.
- Dosificación y homogeneización: pudiéndose hacer en seco o húmedo.
- Conformado y moldeo: se realiza la aglomeración de las partículas en frío o en caliente, por pensado y/o pegamento. Para obtener objetos de cerámica huecos se emplea el moldeo en barbotina utilizando un molde poroso. Moldeo por extrusión que consiste en la salida por un orificio del material para fabricar ladrillos, tuberías etc.
- Tratamientos térmicos: es el más importante teniendo 3 fases.
- Secado y eliminación del aglutinante: debe ser lento para evitar contracciones no uniformes.
- Sinterización: procedimiento por el que las partículas del material se unen por difusión a gran temperatura sin llegar a fusionar.
- Vitrificación: calentar los materiales produciendo una fase líquida en su superficie que al solidificar elimina porosidad y le da aspecto vitreo.

Ejemplo:

Para la fabricación de un material cerámico se mezclan 5 kg de CaO, 5 kg de SiO₂ y 2,5 kg de caolinita (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) con agua hasta obtener una masa homogénea, que posteriormente se moldea para obtener el objeto deseado. A continuación se hornea a 1300 °C para lograr el equilibrio. a) Se pide la composición final en % de óxidos de la cerámica. b) ¿cuánta caolinita se debería añadir a la masa anterior antes del recocido para obtener una arcilla refractaria con un contenido final de alúmina (Al₂O₃) del 30%.

Solución:

El contenido de los distintos óxidos en la cerámica será:

Óxido de calcio 5 kg.

Sílice 5 kg

el correspondiente a la caolinita:

total de sílice 6,163 kg.

Alúmina:

- los tantos por ciento son:

b) resolvemos haciendo un balance de alúmina:

alúmina añadida + alúmina en la cerámica normal = alúmina en la refractaria.

$X + 12,151 \cdot 0,0813 = (X + 12,151) \cdot 0,3$ se despeja X que vale 3,796 Kg que hay que añadir.

Los % se calculan como en el punto anterior con la diferencia que el total es 15,947 kg y la alúmina total es 4,78 kg.

5.8 Siliconas. Estructura. Síntesis y aplicaciones.

Son derivados poliméricos del Si de naturaleza orgánica. La más simple es la dimetil silicona. Dependiendo del grado de polimerización se pueden presentar en forma de aceite, grasa o sólido, siendo éste último de gran capacidad plástica con un empleo en un gran margen de temperaturas. Son resistentes a los agentes ambientales, disolventes orgánicos y repelentes del agua. Presentan una buena biocompatibilidad utilizándose en la fabricación de lentillas e implantes de mamas etc. Se utiliza como lubricante.

Las siliconas se obtienen por hidrólisis de compuestos organoclorosilanos produciéndose su polimerización por un mecanismo iónico catalizado por ácidos o bases.

5.9 Germanio. Síntesis y aplicaciones.

Es poco abundante y se extrae como impureza de algunos minerales de Zn y Pb. Es un sólido frágil de color grisáceo. Su obtención es análoga a la del silicio. Si se quiere con más pureza se utiliza el método de fusión por zonas como en el silicio. La principal aplicación es la fabricación de transistores y circuitos integrados gracias a sus propiedades como semiconductor intrínseco y extrínseco (por dopaje). Este último con elementos del grupo III-A dando semiconductores tipo-p o por elementos del grupo V-A dando tipo-n.

Ejemplo:

Un semiconductor Si-P, se puede conseguir dopando el silicio puro con fósforo. Para un semiconductor con 10^{23} átomos de P por m^3 . se pide: a) cantidad en gramos de P que debe añadirse por gramo de Si, b) cual será la relación atómica P/Si y la relación en masa en el mismo, c) clasifique el semiconductor como de tipo n o p.

Datos: densidad Si 2,33 g/cc. $M_{Si} = 28$ y $M_P = 31$

Solución:

Se considera la densidad del total igual a la del Si ya que el dopaje es muy poco.

a) volumen de 1 g de Si:

gr de P que se deben añadir a este volumen:

b) átomos de Si en 1 g.

átomos de P por gramo de Si:

Relación P/Si:

Relación en masa ya ha sido indicada $P/Si = 2,2 \times 10^{-6}/1$

c) como la conductividad se produce por electrones en exceso del P es de tipo-n.

5.10 Características generales de los elementos del grupo III-A

forma este grupo el B, Al, Ga, In, y Tl siendo el B el único semimetal y los demás metales. Tienen puntos de fusión relativamente altos excepto el galio que presenta algunas peculiaridades como el punto de fusión a 29 °C, mayor densidad en estado líquido que en estado sólido y un intervalo de temperatura en estado líquido muy amplio. Su número de oxidación suele ser +3 presentando enlaces covalentes.

5.11 Boro, estructura, síntesis, propiedades y aplicaciones.

Tiene propiedades semimetálicas, de color blanco, aspecto cristalino y muy duro. Escaso en la naturaleza, encontrándose en forma de boratos. El boro elemental cristaliza en el sistema rómbico y se obtiene por reducción de su óxido con Mg. El boro más puro se obtiene de la reducción del cloruro o yoduro de boro mediante H₂ o por descomposición sobre un hilo de wolframio, empleándose este último para la obtención de fibra de boro utilizada como refuerzo en la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica. Se utiliza en aleaciones de aceros, blindajes de reactores nucleares y fabricación de transistores.

5.12 Compuestos de boro de interés industrial.

5.12.1 hidruros de boro

Son combinaciones binarias del boro con el hidrógeno siendo el más simple el boruro BH₃ que es inestable y tiende a formar el diborano B₂H₆. existen boranos más complejos pero también inestables que se emplean como combustibles para cohetes. Se obtiene por reacción de los boruros metálicos con ácidos o por reducción de halogenuros de boro con hidruro de litio.

5.12.2 halogenuros de boro y derivados no metálicos.

Son combinaciones del boro con los halógenos, teniendo la fórmula general BX₃. su enlace es covalente y se sintetizan por reacción directa. Su reacción con agua da el ácido bórico.

Derivados no metálicos del boro son: sus combinaciones con el carbono, pero sobre todo con el N formando nitruro de boro que tiene dos formas alotrópicas, una que es similar al grafito con una conductividad muy baja empleándose como aislante que recibe el nombre BN-G y otro que tiene estructura similar al diamante, siendo material muy duro y resistente a la oxidación que es el BN-C o borazol y que se emplea en herramientas de corte o abrasivo.

Combinaciones con los metales alcalinos son fuertemente reductores pero también se emplean como catalizador en síntesis orgánica.

5.12.3 Óxidos, oxiácidos y oxisales.

El único óxido de interés es el bórico B₂O₃ que se obtiene por la deshidratación de sus ácidos. Se emplea en la fabricación de vidrios y

herbicidas.

Se conocen 3 oxiácidos: orto, meta y tetrabórico H_3BO_3 , HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ siendo el primero el más estable. Se obtiene a partir de sus sales por tratamientos con un ácido fuerte.

El más importante de interés industrial es la sal sódica del ácido tetrabórico decahidratado (borax) que se emplea para ablandar aguas duras, detergente, decapante de metales.

Tema 6. Características de los metales. Procesos metalúrgicos.

6.1 Clasificación de los metales en el sistema periódico y propiedades generales de los metales.

Forman el grupo más numeroso ocupando gran parte del sistema periódico. El carácter metálico crece hacia la izquierda y hacia abajo.

6.1.1 Propiedades físicas.

- alta conductividad eléctrica y térmica.
- Puntos de fusión y ebullición altos.
- Elevado poder reflexivo de la luz.
- Presentan algunas propiedades mecánicas como maleabilidad, ductilidad, tenacidad.

6.1.2 Propiedades químicas.

- bajos potenciales de ionización y electronegatividades.
- Sus óxidos generalmente tienen carácter básico, excepto para ciertos metales con n° de oxidación alto que son ácido o intermedios que son anfóteros.
- La reactividad con el ión hidronio clasifica a los metales en tres grupos.
 - ♦ Muy activos: alcalinos y alcalinotérreos.
 - ♦ Activos: son más reductores que el H con potenciales normales de reducción negativos (PNR⁻). En este grupo se encuentran los metales de mayor interés industrial como el Mg, Zn, Al Fe Cr, N, Sn Sb.
 - ♦ No activos: (PNR⁺) no reaccionan, siendo el Au, Ag, Cu, Pd, Os Ir y Pt que se llaman metales nobles.

6.2 Los metales en la naturaleza.

6.2.1 Fuente de los metales.

La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza formando parte de los minerales a excepción de algunos como el Au Ag y Pt. Los minerales que tienen una concentración aprovechable de metal se llaman menas, siendo la ganga los residuos no aprovechables. Las menas más importantes vienen en forma de óxidos (Fe, Al, Mn, Sn), sulfuros (Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, Ni Hg), carbonatos (Fe, Pb, Zn, Mg, Ca) silicatos (Be, Zn, N, Li) y sulfatos (Mg, Ca, Pb) también los haluros (Na, K, Ca y Mg) otra fuente importante es el agua de mar (Mg, Na, Ca).

6.2.2 Interés biológico de los metales en la naturaleza.

Ciertos metales desempeñan funciones imprescindibles en los organismos vivos. Algunos de ellos son:

- Fe: su deficiencia provoca anemia.
- Zn: Componente básico de ciertas encimas.
- Cu: su deficiencia puede provocar anemia.
- Cr: metaboliza la glucosa en la célula.
- Co: evita la anemia.
- Mb: provoca encimas para la síntesis de proteínas.
- Se: provoca encimas para el metabolismo de las grasas.

6.3 Metalurgia. Procesos metalúrgicos.

Ciencia que estudia los metales, su extracción y preparación para su uso. El proceso tiene varias etapas:

- extracción del mineral.
- concentración de la MENA.
- reducción de la MENA a metal libre.
- refinado y purificación del metal.
- fabricación de las distintas aleaciones.

6.4 Concentración de la MENA.

El mineral una vez triturado y molido se procede a la separación de MENA y ganga. Este proceso se puede conseguir por medios físicos como:

- Precipitación: se basa en la separación por gravedad de partículas de distinta densidad. En este método se incluye el método de ciclón que consiste en turbulencias de aire que clasifica los materiales también por su densidad.
- Flotación: se basa en el empleo de una sustancia orgánica capaz de asociarse con las partículas de MENA al que se le añaden un agente tensioactivo que facilita la formación de espuma. Por la base se inyecta aire a presión arrastrando hacia la superficie las partículas menos densas.
- Separación electrostática: se basa en las propiedades conductoras de muchas menas metálicas
- Lixiviación: se basa en la distinta solubilidad de la MENA y ganga en un disolvente.
- Separación magnética: se basa en las propiedades ferromagnéticas de ciertos metales.

Otros procedimientos basados en procesos químicos son:

- amalgamación: se forma una aleación con Hg y se emplea para extraer metales preciosos y otros, descomponiéndose posteriormente mediante calor.
- Cianuración: formación de un complejo metal-cianuro, que se descompone por desplazamiento.

6.5 Reducción del mineral a metal.

La obtención del metal a partir de sus óxidos es mediante reducción. Sin embargo en algunos casos es preciso algunas operaciones preliminares como:

- calcinación: consiste en calentar el mineral sin llegar a fusión que se suele emplear a hidróxidos y carbonatos.
- Tostación: calentar el mineral y oxidando el metal se suele emplear en sulfuros.

El proceso de reducción será más fácil cuanto mayor sea el PNR.

Ejemplo:

¿A partir de que temperatura mínima será posible que la reacción de tostación del cinabrio (HgS), para obtener directamente mercurio metálico?

Datos:

Compuesto H° (KJ/mol) S° (J/K mol)

HgS -58,2 82,4

O₂ 0 205,1

Hg 0 76

SO₂ -296,8 248,2

Solución:

La tostación del cinabrio es:

La variación de entalpía será:

La de Entropía:

En condiciones normales la variación de energía libre vale:

puesto que la temperatura no puede ser negativa, el proceso es espontáneo a cualquier temperatura, siendo más efectiva una temperatura elevada para que el Hg se desprenda en forma de vapor para su posterior condensación.

6.5.1 Reducción química.

Se basa en el empleo de un agente reductor empleando alta temperatura. El agente reductor más empleado es el sistema C/CO pudiéndose emplear otros como el Ca, Al, Mg, y el H. Se puede predecir la temperatura mínima necesaria para la reducción empleando la fórmula de la energía libre de Gib.

Ejemplo:

Considerando las constantes termodinámicas que se indican a continuación y que dichos valores no varían notablemente con la temperatura. Calcular a) La temperatura por encima de la cual el CO es más estable que el CO₂ b) la

temperatura mínima a la que el C es capaz de reducir al Cr_2O_3 .

Datos:

Compuesto H° (KJ/mol) S° (J/K mol)

C 0 5,7

CO_2 -393,5 213,7

CO -110,5 197,7

Cr 0 23,8

Cr_2O_3 -1139,7 81,2

Solución:

a)

La reacción del CO y CO_2 es:

La entalpía es:

La entropía es:

Teniendo en cuenta la fórmula de la energía libre la temperatura que se pide será aquella para la cual $G^\circ = 0$:

que quiere decir que por encima de esta temperatura es más estable el CO.

b) la reacción de reducción es:

Que como en el caso anterior la temperatura mínima para que se produzca dicha reacción será: es decir que sólo por encima de esta temperatura es posible la reducción.

6.5.2 Reducción electrolítica.

Con elementos muy activos con (PNR-) es necesaria la reducción por métodos electrolíticos. Casi siempre se realiza sobre sales u óxidos fundidos, depositándose el metal en el cátodo.

Este método se utiliza para la obtención del metal con gran pureza o en procesos de recubrimiento (niquelado, cromado, etc).

6.6 Refino y purificación de metales.

Los metales obtenidos en la reducción presentan impurezas que hay que eliminar. Utilizándose varios métodos:

6.6.1 Destilación.

Se aplica a metales volátiles como el Hg o Zn. Para separarlos de impurezas no volátiles.

6.6.2 Formación de un compuesto volátil.

Se basa en la formación de un compuesto volátil para su separación por calentamiento y posterior condensación. Se utiliza para eliminar impurezas de Co, Fe y Cu en el Ni.

6.6.3 Refinado electrolítico.

Es el método más utilizado y consiste en una cuba electrolítica con disolución del metal, en el que el metal puro se deposita en el cátodo produciéndose su separación del metal impuro.

6.6.4 Fusión por zonas.

Se emplea para la obtención de gran pureza. Se utiliza en la purificación del Si y Ge y consiste en la mayor solubilidad de las impurezas en el metal fundido. Se consigue mediante fusión local del metal que se va desplazando, concentrándose las impurezas en un extremo.

6.6.5 Criterios de pureza.

Esta depende del uso a que se destine, alcanzándose en la mayoría una pureza de 2 y 3 nueves. Es evidente que el precio del metal dependerá de la pureza que se obtenga, pudiéndose duplicar su precio por cada nueve que se añade.

Ejemplo:

El análisis de un mineral, una vez seco, tiene la siguiente composición: 21,95 % de Al_2O_3 , 6,95 % de Fe_2O_3 , 26,99% de CaO y 44,11% de SiO_2 . ¿Cuál será la fórmula empírica del mineral respecto a sus óxidos (fórmula técnica) y respecto a sus elementos?.

Solución:

La fórmula técnica del mineral es como:

Tomamos como base 100 g para determinar los coeficientes:

por tanto la fórmula empírica es

y la fórmula molecular es $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Fe}_{22}\text{Si}_{34}\text{O}_{75}$.

6.7 Conservación de los recursos metálicos.

Está claro que los recursos metálicos no son infinitos, de echo se está produciendo la escasez de muchos de ellos. Por ello es necesario preservar al máximo dichos recursos siendo varias las formas de conseguirlo:

- mejor aprovechamiento: aplicando tecnología para un uso más

racional.

- Reutilización: aunque presente límites técnicos.
- Reciclado. Recuperando y procesando para su posterior uso.
- Empleo de fuentes de materias primas más pobres: como el agua de mar, extracción de metales del granito etc.
- Sustitución por otro tipo de material: polímeros sintéticos y materiales compuestos de matriz polimérica.

Tema 7. Corrosión de los metales. Prevención y control.

7.1 Definición y tipos de corrosión.

Es el deterioro o degradación de las propiedades de un material como consecuencia de un ataque químico por el entorno o medio donde se encuentra o realiza su función. Los agentes químicos que propician la corrosión pueden ser sustancias reactivas comunes o agentes ambientales. La corrosión de un metal es el proceso inverso al metalúrgico de su extracción de la MENA. La corrosión es más favorable cuanto menor es la temperatura, motivo por el que hay que emplear altas temperaturas para su extracción por reducción.

En función de las condiciones en que tiene lugar, hay dos tipos: seca y gaseosa.

7.2 Corrosión seca.

Es la corrosión por motivo del O_2 del aire para dar el óxido del metal. Se realiza a temperaturas relativamente altas. Consta de dos semirreacciones:

la tendencia a la oxidación depende en gran medida de la energía libre de formación del óxido siendo proporcional a la negatividad de la misma. Sin embargo la capa de óxido formada en la superficie puede proteger al resto de metal siendo esta protección más elevada cuando:

- la relación $V_{\text{óxido}}/V_{\text{metal}}$ se aproxima a la unidad.
- la adherencia del óxido sea alta.
- el punto de fusión del óxido sea alto.
- la presión de vapor del óxido sea bajo.
- los coeficientes de dilatación de ambos sean parecidos.
- cuanto más baja sea su conductividad eléctrica y su coeficiente de difusión para el O_2 .
- cuanto mayor sea la plasticidad del óxido a alta temperatura.

7.2.1 Relación Pilling–Bedworth.

La relación :

Si la relación es menor que uno, la película de óxido es insuficiente por lo tanto no protectora. Si es mayor que dos, la tensión que se produce es tanta que el óxido se rompe y por tanto deja expuestas nuevas superficies.

Para que el óxido tenga una adherencia elevada la relación debe estar comprendida entre 1 y 2.

Ejemplo:

Teniendo en cuenta los datos que se indican a continuación, justifique que metales de los que relacionan forman una capa de óxido que les protege de la corrosión.

Metal Densidad(g/cc) Óxido Densidad(g/cc)

Al 2,7 Al₂O₃ 3,97

Be 1,85 BeO 3,01

Ca 1,54 CaO 3,33

Ti 4,5 TiO₂ 4,26

Solución:

como dicha relación debe estar comprendida entre 1 y 2, todos los metales son protegidos por sus respectivos óxidos excepto el Ca.

7.2.2 Cinética de la corrosión seca.

Es la velocidad con que se produce la corrosión y depende del grado de difusión de los iones O₂⁻ y de los cationes del metal Mⁿ⁺ a través del óxido. Según domine uno u otro la velocidad de oxidación puede ser:

- lineal: domina la difusión de iones O₂⁻ de fórmula $w = Kt$.
- Parabólico: domina la de cationes Mⁿ⁺ de fórmula $w^2 = Kt$.
- Logarítmico: si se forma una capa de óxido fina, no porosa y no exfoliable de fórmula $w = K \log (at+b)$.

Siendo w el incremento de masa por unidad de superficie expuesta; K , a y b constantes específicas del metal y t el tiempo.

Ejemplo:

Una probeta cúbica de Ni de 1 cc., se oxida en atmósfera de O₂ a 600 °C. Después de 2 horas la probeta ha incrementado su peso de 20 g/cm². es sabido que la oxidación del Ni presenta un mecanismo de tipo parabólico, definido por $w = Kt + C$ donde w significa la ganancia de peso, K la constante de velocidad, t el tiempo y C una constante que se considera nula. Se pide:

- cuál será la ganancia de peso a los 100 días.
- Considerando que el espesor es uniforme en toda la superficie de la probeta ¿cuál será el espesor en micras de NiO sobre el metal a los 100 días?

Datos: densidad del NiO 6,67 g/cc.

Solución:

De acuerdo con los datos:

- al cabo de 100 días:

la ganancia en peso de la probeta será

- El volumen del óxido es:

el espesor medio de la película de óxido:

7.3 Corrosión electroquímica: bases de la corrosión ele.

Es la naturaleza de la mayoría de los procesos de corrosión. Como en una pila galvánica, los componentes necesarios son:

- ánodo: se produce la semireacción de oxidación
- cátodo: se produce la reducción. En la corrosión esta reducción es más compleja ya que puede formar algunos compuestos complejos y también se reduce el H^+ o el O_2 :

ácidos:

neutros o básicos:

- electrolito: es una disolución que permite que los iones metálicos emigren al cátodo y los iones negativos al ánodo.
- Contacto entre ánodo y cátodo que permite el paso de electrones del ánodo al cátodo.

7.4 Termodinámica de la corrosión.

La tendencia a la corrosión puede determinarse en función de la negatividad de la energía libre de formación del óxido y ésta en función del potencial eléctrico por la expresión . Por tanto como primera aproximación se puede utilizar la serie de potenciales normales de reducción. Esta permite predecir qué elemento va a actuar de ánodo (y se oxida) y cual de cátodo (y se reduce).

Ejemplo:

En caso de concentraciones distintas a la unidad:

El potencial del electrodo de H^+ de concentración $H^+=10^{-7}$

7.5 Cinética de la corrosión.

La velocidad se puede evaluar aplicando la ley de Faraday:

También es frecuente de expresar la velocidad de corrosión en función de la densidad de corriente .

Si la corrosión es uniforme, w se puede calcular, sin embargo i no suele ser constante por los diversos cambios que se producen en el ánodo y cátodo que recibe el nombre de polarización de la que hay tres tipos:

- por aditivación: relacionado con las energías para que tenga lugar las reacciones en los electrodos. El incremento disminuye la velocidad de los iones.
- Por concentración: la concentración de los iones en los electrodos dificulta el intercambio electrónico.
- Por resistencia. Se produce cuando cambia la composición del electrolito produciendo una cierta resistencia eléctrica.

Un fenómeno importante es la pasivación que consiste en un tratamiento que se aplica a un metal para que pierda su reactividad superficial a las condiciones ambientales. Generalmente la capa de óxido que se forma, actúa de barrera conservando el metal.

Ejemplo:

Un recipiente cilíndrico de acero de 50 cm. de altura y 10 cm. de diámetro interno, contiene agua saturada de aire hasta un nivel de 40 cm. El cabo de 60 días muestra una pérdida de peso de ida a la corrosión de 204 g. Se pide ¿Cuál es la corriente de corrosión y densidad de corriente de corrosión? Considerar la corrosión uniforme.

Solución:

Aplicando la ley de Faraday la intensidad es:

La densidad de corriente es:

7.6 Tipos de corrosión electroquímica.

Para que se produzca corrosión debe de existir en el metal áreas con distinto potencial electroquímico, con la consiguiente formación de micropilas que favorecen la corrosión. En función de estos factores la corrosión se clasifica en los siguientes tipos.

7.6.1 corrosión uniforme.

Es la que se produce con igual intensidad en toda la superficie del metal. Es la forma más común de corrosión y la más fácil de controlar.

7.6.2 Corrosión galvánica entre dos metales. Serie galvánica.

Se produce cuando se ponen en contacto distintos metales que pueden formar pilas en el que el metal más activo actúa como ánodo mientras que algún componente del electrolito se reduce (H u O_2) y el otro metal queda protegido.

Ejemplo:

Tornillos de Fe sujetando láminas de Cu.

La velocidad con que se produce la corrosión es inversamente proporcional a la relación de áreas de la zona anódica y catódica en contacto con el

electrolito. La corrosión galvánica se puede reducir tomando las siguientes precauciones:

- si hay que unir dos metales que estén lo más próximo en la serie galvánica.
- La relación área anódica/área catódica debe ser lo más alta posible.
- Aislar eléctricamente los metales (arandelas).
- Conectar ambos a un tercero más anódico que actúe de electrodo de sacrificio.

Importante es la corrosión intergranular que se produce cuando la composición de los límites del grano es distinta al resto, haciendo pues una de ellas de ánodo.

7.6.3 Corrosión por formación de pilas de concentración y por aireación diferencial.

Se produce como consecuencia de diferencias de concentración de iones en el electrolito, provocando una diferencia de potencial. Este mismo efecto se produce por una diferencia de aireación entre dos zonas de un mismo metal.

Ejemplo: la corrosión del Fe debajo de una gota . bajo la gota de agua el O₂ es menor comportándose como ánodo respecto al resto en contacto con el aire.

este comportamiento se puede acelerar aumentando la conductividad electrolítica, esto explica lo oxidante que es el agua de mar y la lluvia ácida.

7.7 Corrosión por erosión.

Es un efecto combinado de ataque químico y de abrasión o desgaste mecánico. Puede ser producido por el roce de un fluido al circular dentro de una tubería. Factores importantes es la velocidad del fluido, naturaleza de su composición, burbujas o partículas en suspensión.

7.8 Prevención y control de la corrosión.

Se puede clasificar en 6 grupos:

7.8.1 Selección del material.

Es el método más eficaz y consiste en elegir los materiales adecuados para el uso que se hace de ellos.

- en medios ácidos, ni oxidantes ni reductores utilizar aleaciones de Ni-Cr.
- Para condiciones oxidantes emplear aleaciones de Cr.
- Para muy oxidantes emplear aleaciones de titanio.

7.8.2 Recubrimientos protectores.

- metálicos: consiste en aplicar una capa de metal protector sobre el metal que se desea proteger. Este se consigue por inmersión o deposición electrolítica (cromado, niquelado).

- Inorgánicos: consiste en proteger el metal con una capa fina de material cerámico, fosfatos en el caso del acero.
- Orgánicos: pinturas, barnices, lacas, etc.
- Inhibidores: sustancias químicas que se añaden al electrolito y se fijan al ándo de tal forma que impiden la corrosión.

7.8.3 Diseño.

Mediante un diseño adecuado se puede minimizar la corrosión:

- impidiendo la formación de pilas galvánicas.
- Procurando que la relación área anódica/área catódica sea alta.
- Evitando la acumulación de líquidos.

7.8.4 Protección catódica.

Es uno de los métodos más eficaces y consiste en suministrar al metal electrones. Esto se puede conseguir por dos métodos:

- conectandolo a un metal más anódico que se denomina electrodo de sacrificio.
- Mediante la aplicación de una corriente continua con un potencial adecuado.

7.8.5 Protección anódica.

Consiste en la formación de una capa fina de material pasivo mediante la aplicación de una corriente anódica, necesitándose un control riguroso de la corriente aplicada. También se puede aplicar una solución de un oxidante fuerte para producir una capa de óxido pasiva que protege de la oxidación.

7.8.6 Control de los factores ambientales.

Los factores ambientales así como la composición de éstos influyen decisivamente en la corrosión. Los tratamientos efectuados en la fabricación del material también es importante. Los agentes atmosféricos más influyentes en la aceleración de la corrosión son la humedad, los ácidos (lluvia ácida), ambientes marinos, aguas duras y de mar.

Tema 8. Metales de los grupos I y II-A.

8.1 Características generales de los elementos del grupo I-A.

Son los denominados alcalinos, tienen un electrón en su última capa que pierden fácilmente (electropositivos) cuyos iones positivos forman compuestos de carácter iónico. Dichos compuestos tienen puntos de fusión y ebullición relativamente altos. Los metales libres forman estructuras de baja densidad, puntos de fusión bajos y son blandos.

8.2 Fuentes. Métodos de obtención y aplicaciones de los alcalinos.

Constituye el grupo más reactivo, aumentando la reactividad con el nº atómico. Debido a esta reactividad nunca se encuentran solos en la naturaleza, formando halogenuros, sulfatos, carbonatos o silicatos. Debido a

su fuerte carácter reductor, sólo se obtiene por reducción electrolítica de sus sales.

8.2.1 Litio.

Se encuentra en el mar y en la corteza terrestre en bajas cantidades. Su fuente principal es un aluminosilicato de litio espudumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Por digestión alcalina se obtiene su hidróxido que tratado con HCl se obtiene LiCl que se separa por electrólisis.

Se combina con elementos electronegativos como el Cl , O y N . Con el H forma hidruros e hidruros dobles con el Al y B que se utiliza como agentes reductores en síntesis orgánica. Con el O forma óxido que al combinarse con agua forma el hidróxido que tiene capacidades purificadoras del aire. Sus principales aplicaciones industriales:

- forma aleaciones ligeras con el Mg .
- Fabricación de pilas alcalinas.
- Aditivo de aceites lubricantes.

8.2.2 Sodio y potasio.

Son muy abundantes en la naturaleza. El Na se encuentra en la corteza terrestre formando parte de halita o sal gema (NaCl), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), nitro de Chile (NaNO_3), tenardita (Na_2S), borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). También se encuentra en el mar disuelto en proporción variable.

El K se encuentra como carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), silvita (KCl), kainita ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ortoclase (KAlSi_3O_8), salitre (KNO_3).

El Na se obtiene por electrólisis del NaCl . El K se obtiene por destilación del KCl y Na a alta temperatura. El Na se empleaba en la fabricación de plomo tetraetilo como aditivo a la gasolina ya en desuso. Como líquido refrigerante en reactores, lámparas de vapor de sodio. El K tiene poco interés industrial.

8.3 Compuestos de Na y K de interés industrial.

Los compuestos son elementos electronegativos son predominantemente iónicos con puntos de fusión y ebullición elevados, bastante solubles en disoluciones polares. Los más importantes son los cloruros, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos y peróxido. El 90% de las sales de K se emplea como fertilizante.

8.3.1 Cloruros de Na y K.

NaCl sus fuentes son el agua de mar y la sal gema. Se emplea en la alimentación como conservante y aditivo, como materia prima para la obtención de Cl , Na , NaOH , etc.

KCl su fuente es la carnalita y se emplea para la síntesis de otros compuestos de K , utilizado para la fabricación de abonos y explosivos.

El salitre (KNO_3) se forma por desplazamiento con nitrato sódico en

disolución acuosa.

Ejemplo:

Compare la electrólisis del cloruro sódico fundido y en disolución acuosa.
Nos pide:

- productos que se obtienen en cada caso.
- Como se puede obtener sodio por electrólisis de cloruro sódico en disolución acuosa.

Solución:

Electrolisis del cloruro sódico fundido:

Electrolisis del cloruro sódico en disolución (es el más utilizado):

Si se electroliza sobre un cátodo de mercurio:

8.3.2 Hidróxidos de Na y K.

Productos de gran importancia industrial, de carácter básico, soluble en agua y corrosivo (sosa o potasa cáustica). Se obtienen por electrólisis de sus cloruros, descargando H en el cátodo y el Cl en el ánodo quedando en la cuba una disolución de hidróxido. También se puede obtener por hidrólisis de la amalgama de Na y haciendo reaccionar una solución concentrada de cal apagada con carbonato sódico. Se emplea en la fabricación de jabones, lejías, plásticos, etc.

8.3.3 Carbonato y bicarbonato sódico.

Estudiado en el punto 4.16.

8.3.4 Sulfato sódico.

Se obtiene como subproducto en la síntesis industrial del HCl (punto 2.6) pudiendo presentarse en sal anhidra o decahidratada (sal de glover). Se emplea en la fabricación de vidrios, papel y laxantes suave.

8.3.5 Peróxido sódico.

Se obtiene al calentar el óxido de sodio en atmósfera de oxígeno y se utiliza para la síntesis del peróxido de H, como blanqueante.

8.4 Características generales de los elementos del GIIA.

Denominados alcalinotérreos son algo menos reactivo que los alcalinos creciendo su reactividad de arriba hacia abajo. La reacción con el agua da el correspondiente hidróxido desprendiendo H. El radio es radiactivo. Pierden fácilmente sus 2 electrones de la última capa formando compuestos iónicos excepto el berilio que los forma covalente. Se oxidan fácilmente y son buenos conductores de la electricidad y el calor, la dureza varía bastante.

8.5 Fuentes. Métodos de obtención y aplicaciones de los alcalinotérreos.

No se encuentran libres en la naturaleza, formando numerosos minerales.

8.5.1 Berilio.

Se extrae fundamentalmente del Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. En muchas ocasiones éste está impurificado con otros materiales dándole colores atractivos y que son utilizados en joyería. Para obtener el metal, primeramente se transforma a su óxido, que se transforma a fluoruro por calentamiento con HF y se reduce con Mg separándolo por disolución en agua caliente. Se emplea para la fabricación de aleaciones especiales y como moderador de neutrones en los reactores nucleares.

8.5.2 Magnesio.

Es un elemento abundante en la corteza terrestre formando numerosos compuestos. Sus fuentes son la carnalita, magnesita (MgCO_3 , dolomita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) y epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sin embargo su principal fuente son las concentraciones salinas del agua de mar.

Metalurgia del magnesio.

- Concentración y preparación de la mena. Con cal apagada se obtiene el hidróxido de Mg que con HCl se forma el MgCl .
- Reducción de la sal a metal. El MgCl se somete a electrólisis en una cuba de acero inoxidable separándose el Cl (ánodo) del Mg (cátodo).

El Mg también se puede obtener por reducción del óxido mediante carbón o silicio a alta temperatura. El Mg arde con una llama muy brillante utilizándose para la fabricación de flash de cámaras fotográficas, bengalas luminosas y fuegos artificiales. Su principal aplicación sin embargo es la fabricación de aleaciones con Al para fabricación de aviones, cohetes, etc. También se utiliza para la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos. También es un elemento esencial para la vida (8 procesos enzimáticos, fotosíntesis).

8.5.3 Calcio.

El Ca es abundante tanto en la corteza terrestre como en el agua de mar siendo sus minerales principales la piedra caliza, la calcita y el mármol que son variedades cristalinas del CaCO_3 forma otros minerales como la dolomita, el yeso, la fluorita (CaF_2) y la fosforita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), así como numerosos silicatos. Se puede obtener por reducción electrolítica del CaCl_2 como el Mg. Se emplea en algunas aleaciones del Pb, Cu y Al para recubrimiento de cables. Es un reductor en procesos metalúrgicos y se emplea como agente desulfurante en el refinado de combustibles.

8.6 Compuestos de Mg y Ca de interés industrial.

Los más empleados en la industria son los óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfatos.

8.6.1 Óxidos de Mg y Ca.

El MgO se obtiene de la calcinación de la magnesita (MgCO_3) a altas temperaturas. Se utiliza para la fabricación de material refractario. El CaO se obtiene de la calcinación de la piedra caliza (CaCO_3) empleándose en la fabricación de cementos, vidrios y cerámicas sirve como fundente en procesos metalúrgicos y elimina los SO_2 producido en la combustión de los combustibles fósiles. En la industria química se utiliza como agente neutralizante de soluciones ácidas, desecante y la obtención del carburo cálcico (CaC_2) la principal aplicación es la obtención del hidróxido de calcio y cal apagada.

8.6.2 Hidróxidos de Mg y Ca.

El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se obtiene del agua de mar mediante cal apagada que lo hace precipitar separándolo por filtración. Se emplea para desulfurar los combustibles fósiles, se emplea en cosmética, pasta dentrífica, la lechada de Mg que es disuelta en agua sirve para neutralizar la acidez de estómago y en mayor cantidad como laxante.

El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o cal apagada se obtiene por reacción directa del Ca con el agua, siendo la reacción exotérmica. Es muy alcalina, poco soluble en agua y se emplea para la preparación de morteros y como agente neutralizador de soluciones ácidas.

8.6.3 Carbonatos de Mg y Ca.

El MgCO_3 se emplea en la síntesis del MgO y el CaCO_3 es muy abundante y se emplea como materia prima para la síntesis del CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por medio de dos tipos de reacciones que son descomposición térmica y descomposición por ácidos. También se emplea en la fabricación de cal y cementos.

8.6.4 Sulfatos de Mg y Ca.

El MgSO_4 se puede extraer de la epsomita o por reacción del carbonato o hidróxido de Mg con H_2SO_4 , su principal aplicación es como material de relleno en la fabricación de papel, polímeros y tejidos de algodón.

El CaSO_4 es muy abundante encontrándose en la forma de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) el hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) utilizado en construcción y el anhidro empleado en la industria del vidrio.

8.6.5 Nitrato cálcico.

Se utiliza como abono y se obtiene de la reacción del ácido nítrico con el carbonato cálcico. Es muy higroscópica por lo que para evitar este inconveniente se le añade nitrato amónico.

8.7 Materiales de construcción.

8.7.1 La cal como aglomerante.

El proceso de calcinación de la piedra caliza se realiza en hornos verticales en los que se introduce por arriba la piedra caliza y el carbón y sale cal viva (CaO) por abajo. Se inyecta aire para favorecer la combustión y para retirar el CO_2 y no vuelva a reaccionar con el Ca. La cal viva se apaga con agua formando la cal apagada Ca(OH)_2 . su uso como aglomerante se basa en que al mezclar con agua y secar, fragua y se endurece debido a su carbonatación por el aire (CO_2). Mezclado con la correspondiente proporción con arena, le da mucho más resistencia.

8.7.2 El cemento portland.

• Componentes de los cementos.

Es una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio, óxido férrico además de otros en menor proporción. Se obtiene por calcinación de caliza y arcilla, añadiéndole pequeñas cantidades de yeso. Las reacciones que se producen en la calcinación son:

- la arcilla y caliza se descomponen formando diversos óxidos.
- los óxidos se combinan de la siguiente forma:
- si $\text{Al/Fe} > 1$, el Al_2O_3 sobrante se combina con el CaO en proporción 1:3 para dar (A_3C).
- Si $\text{Al/Fe} < 1$, el Fe_2O_3 sobrante se combina con el CaO en proporción 1:2 para dar (F_2C)
- el SiO_2 se combina con el CaO en proporción 1:2 para dar (S_2C).
- el CaO restante se combina con el (S_2C) para dar (S_3C).

Los constituyentes del cemento son:

- silicato tricalcico: $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ (**S3C**).
- Silicato dicalcico: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ (**S2C**).
- Aluminoferrito tetracalcico: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ (**AF4C**).
- Ferrito dicalcico: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ (**F2C**).

Ejemplo:

La relación molar de una mezcla de óxidos en un proceso de fabricación de un cemento en el momento de su calcinación, es la siguiente:
 $\text{CaO/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$: 70/20/2,5/1. ¿Qué compuestos cabe esperar que se formen como consecuencia de la reacción que tiene lugar en el horno rotatorio?

Solución:

- el F reaccionará con el A y el C en proporción 1:1:4 para dar AF_4C . Quedará C/S/A en proporción 66/20/1,5.
- El exceso de A reacciona con el C en relación 1:3 para dar A_3C . Quedará C/S en relación 61,5/20.
- Como hay suficiente C se combina con el S en proporción 3/1 para dar S_3C quedando un exceso de 1,5 moles de CaO .

• Fabricación del cemento.

Uno de los principales problemas es la dosificación de la materia prima para obtener un cemento con las propiedades requeridas. Los cálculos deben hacerse teniendo en cuenta el orden y la proporción en que reaccionan los

componentes.

- Propiedades de los cementos.
- Resistencia mecánica.
- Velocidad de reacción ya que afecta al proceso de fraguado.
- Resistencia a los agentes químicos.

Estas propiedades dependen en gran medida de la proporción de sus componentes.

- **Fraguado y endurecimiento.**

El proceso se produce una vez mezclado con agua y en su caso con arena, una reacción exotérmica de hidratación y posterior cristalización. Después se produce la carbonatación que le confiere la dureza. La velocidad de fraguado depende en gran parte del (A3C), el exceso de Al_2O_3 produce un fraguado demasiado rápido y tiene como efecto la disminución de su resistencia a agentes químicos. Esto se corrige añadiendo yeso. El exceso de CaO o MgO produce el efecto contrario o sea una hidratación lenta que favorece la aparición de grietas. El grado de finura del grano es determinante en la resistencia mecánica siendo mayor cuanto más fino. Una variedad diferente es el cemento fundido cuyas propiedades son mejores pero mucho más caro y se utiliza en hornos refractarios.

8.7.3 El yeso.

El $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se encuentra en el mineral selenita, en el alabastro, obteniéndose también en procesos de fabricación de abonos y eliminación del azufre en la combustión de combustibles fósiles. Para su uso se le somete a un proceso de deshidratación térmica en hornos parecidos a los de la cal. El principal problema es mantener una temperatura uniforme en toda la masa.

El yeso hemihidratado así obtenido se utiliza como aglomerante en construcción. Tiene un fraguado muy rápido por lo que algunas veces se le echa algún aditivo.

Tema 9. Metales representativos de los grupos III y IVA.

9.1 Metales del grupo IIIA

El único metal de interés industrial de este grupo es el aluminio.

9.2 Aluminio. Síntesis. Propiedades y aplicaciones.

Es un metal abundante encontrándose en forma de bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y corindón (Al_2O_3) y diversos silicatos.

9.2.1 Metalurgia del aluminio.

Antiguamente se extraía el Al mediante un procedimiento caro que consistía en la reducción del cloruro de Al con sodio metálico. Actualmente se emplea el método Hall que consiste en la electrolisis de la bauxita fundida que consta de varias etapas:

- Purificación de la bauxita. Llamado proceso Bayer y consiste en la digestión con solución concentrada de NaOH solubilizando la alúmina y la sílice quedando las impurezas como hidróxidos insolubles que se separan mediante filtración.
- Precipitación de la alúmina. La disolución se acidula haciendo pasar una corriente de CO₂ con lo que precipita el Al(OH)₃ separando mediante filtración.
- Deshidratación del Al(OH)₃. se calienta en un horno rotatorio obteniendo (Al₂O₃).
- Electrolisis del óxido. En una cuba recubierta de grafito que actúa de cátodo y unos electrodos de grafito de ánodo. A la disolución se le añade un fundente (criolita) y se produce el depósito de Al sobre el cátodo, concentrándose en el fondo de la cuba. El ánodo se consume y debe ser reemplazado periódicamente.

Otro método consiste en la electrolisis del AlCl₃ que previamente se obtiene de la bauxita.

Para obtener Al con mayor pureza se le somete a un refinado electrolítico en un baño con tres capas, siendo la inferior la del Al impuro en contacto con el ánodo, la del centro que actúa de electrolito y la superior el Al puro que actúa de cátodo.

9.2.2 Propiedades y aplicaciones industriales del Al.

Tiene una baja densidad, resistencia a la tensión, dúctil y maleable con una conductividad térmica y eléctrica elevada por lo que se emplea en cables eléctricos. Su mayor aplicación es como material estructural. Se utiliza casi siempre aleado con otros metales como el Cu, Zn y Mg. Una aleación importante es el duraluminio que sirve para la fabricación de aeronaves, barcos, ventanas, se emplea en menaje de cocina, fabricación de pinturas y en capas muy finas para envolver alimentos. Es un metal muy activo que reacciona con el oxígeno formando una capa de óxido que protege al resto del metal. La reacción es exotérmica y en polvo finamente dividido se utiliza como combustible de vehículos espaciales. El Al se emplea como agente reductor en la metalurgia de otros metales como el Cr y el Fe.

9.3 Compuestos de Al de interés industrial.

9.3.1 Cloruro de Aluminio (AlCl₃).

Tiene un enlace de carácter covalente con una estructura de dímero (Al₂Cl₆). Se emplea como catalizador (ácido) en reacciones orgánicas.

9.3.2 Óxido e hidróxido de Al.

El óxido (Al₂O₃) se encuentra en la naturaleza formando el corindón que también se puede obtener por deshidratación de la bauxita. Se utiliza como abrasivo y material refractario.

El hidróxido Al(OH)₃ se puede obtener de una disolución acuosa de una sal de Al con una base débil (amoníaco). Tiene gran poder adsorbente y se utiliza

en el teñido de fibras y potabilización de aguas.

9.3.3 Sales de Al.

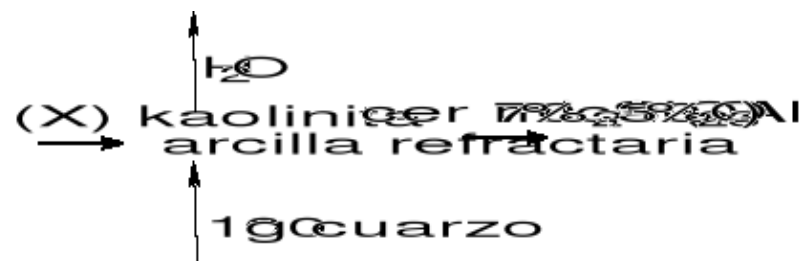
El más importante es el sulfato que se obtiene por reacción del ácido sulfúrico con la bauxita y se utiliza para tratar aguas residuales (coagulante). La evaporación lenta de la disolución forma los alumbres.

Ejemplo:

Cuanta kaolinita de formula: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se debe añadir a 100 g de cuarzo (SiO_2), para obtener una cerámica refractaria con el 30% de Al_2O_3 .

Solución:

El esquema del proceso es:



haciendo un balance de alúmina:

9.4 Características de los metales del grupo IVA.

De este grupo solo presenta carácter metálico el Sn y el Pb. Estos son los primeros metales junto con el Cu que el hombre utilizó.

9.5 Estaño y sus compuestos. Fuentes. Síntesis. Propiedades y aplicaciones.

Es poco abundante y se obtiene de la casiterita (SnO_2) que se reduce con carbón de coque en un horno y se purifica por electrolisis o por fusión por zonas. Tiene tres formas alotrópicas:

- estaño gris (alfa) que cristaliza en el cúbico es poco denso y semiconductor.
- Estaño blanco (beta) que cristaliza en el tetragonal, es buen conductor de la electricidad y del calor y muy dúctil y maleable.
- (gamma) que cristaliza en el rómbico que es muy frágil.

Se emplea para la fabricación de hojalata (acero recubierto de estaño) para envases, también se emplea para la fabricación de diversas aleaciones como el bronce (Sn y Cu), metal de imprenta (Sn, Cu, Bi, Sb).

Forma dos tipos de compuestos: los estannosos (II) y estánnico (IV) de carácter covalente.

9.6 Plomo y sus compuestos. Fuentes. Síntesis. Propiedades y aplicaciones.

Se obtiene generalmente de la galena (PbS) junto con otros minerales de metales nobles.

9.6.1 Metalurgia del Pb.

- concentración y enriquecimiento de la mena. Se realiza mediante flotación.
- Tostación de la galena. Se realiza en un horno obteniéndose el óxido y en menor proporción sulfato de Pb.
- Reducción. El óxido obtenido se mezcla con carbón de coque, Fe y fundentes y se somete a altas temperaturas en el que las impurezas se recogen en la parte superior como escoria.
- Refinado. Se purifica mediante electrolisis.

Se emplea para la fabricación de baterías, aleaciones como el bronce, metal de imprenta, fabricación de tuberías etc. Se empleaba como antidetonante en las gasolinas siendo muy tóxico por lo que ha dejado de emplear.

9.7 Compuestos de Pb de interés industrial.

También presenta dos estados de oxidación (II y IV) siendo los primeros compuestos reductores débiles y los segundos oxidantes fuertes.

9.7.1 Óxidos y oxisales del Pb.

El plumboso (PbO) de color amarillo utilizado para fabricación de pinturas.

El trióxido (Pb₂O₃) de color naranja mezcla del PbO y PbO₂ utilizándose como pigmento.

El dióxido (PbO₂) que es un oxidante fuerte y se emplea en baterías.

El óxido plumboso-plumbico o minio (Pb₃O₄) formado al calentar el PbO en aire, se emplea para la fabricación de pinturas protectoras anticorrosión.

9.7.2 Acumulador de plomo.

Son pilas reversibles formadas por dos series de placas alternadas una de Pb esponjosa y otra de PbO₂. Las placas están sumergidas en una disolución de ácido sulfúrico siendo la reacción en el proceso de descarga:

El estado de la batería puede ser medido en función de la conductividad o la densidad de la disolución electrolítica.

Tema 10. Los metales de transición.

10.1 Clasificación.

Constituyen una transición entre los elementos electropositivos y los electronegativos. Tienen su electrón diferenciador en el subnivel d de su penúltima capa o en el f de su antepenúltima capa (tierras raras). Tienen una serie de propiedades comunes como la de tener un enlace metálico. Se subdividen en 8 grupos (del I al VIIIB) y según el periodo en tres series.

10.2 Propiedades generales.

Excepto los del G-IIB tienen su subnivel d incompleto. Existe una homogeneización de sus propiedades gracias al efecto de solapamiento de los electrones de su última capa s sobre los d.

10.2.1 configuración electrónica y números de oxidación.

La configuración suele ser del tipo $ns^2(n-1)d^x$ donde x varía de 1 a 10. con algunas diferencias por la poca diferencia energética entre los subniveles s y d.

Los números de oxidación más comunes son 2 y 3. los máximos viene dado por el grupo a que pertenece.

10.2.2 Propiedades físicas.

Tamaño y densidad: radio atómico pequeño y estructura compacta con densidades altas. El radio atómico disminuye hacia la derecha (periodo) y crecen hacia abajo (grupos).

Conductividad eléctrica y térmica: están íntimamente y proporcionalmente ligado a la deslocalización de sus electrones de valencia, presentando un carácter periódico, aumentando hacia la derecha en una misma serie.

Color: es debido a las diferencias de energía de los orbitales d que al incidir la luz pueden producir transiciones electrónicas por absorción, apareciendo la sensación de color, siendo diferentes para cada ión.

Propiedades magnéticas: se presentan en los elementos que tienen electrones desapareados comportándose como sustancias paramagnéticas. Esta aumenta en la misma serie hacia la derecha ya que tienen más electrones desapareados.

Puntos de fusión y ebullición. Presenta variaciones periódicas, presentando los máximos en la parte central de cada serie.

10.2.3 Propiedades químicas.

Número de oxidación: cuanto menor sea su número de oxidación los elementos formados tendrán mas carácter iónico siendo sus combinaciones con el oxígeno de carácter básico. Si el número de oxidación es alto los cationes originados son muy ácidos formando óxidos covalentes, que pueden dar oxiácidos y oxisales.

Potenciales normales de reducción: casi todos están por encima del H en la serie de potenciales normales de reducción excepto algunos como los metales nobles, el G-IB y Hg. Esto quiere decir que excepto estos elementos, los demás tienen potencial normal de reducción negativos.

Propiedades catalíticas: son buenos catalizadores, tanto para reacciones orgánicas como inorgánicas, especialmente los elementos centrales.

Formación de complejos. Pueden actuar como ácidos de Lewis ya que disponen de orbitales estables vacíos para aceptar pares de electrones de elementos que los donen formando complejos.

10.3 Titanio.

Es muy abundante formando parte del rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3). Para la obtención del metal primero se obtiene cloruro de titanio mediante calentamiento en un reactor en presencia de cloro. El cloruro se vaporiza con virutas de Mg.

Tiene excelentes propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión y a la corrosión, baja densidad y punto de fusión elevado. Se utiliza para la fabricación estructural de aviones, aeronaves y componentes de reactores nucleares y maquinaria para la industria química. El compuesto más importante es el TiO_2 utilizándose como pigmento blanco para pinturas y esmaltes.

10.4 Vanadio.

Es poco abundante siendo sus principales minerales la vanadita ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$) y la patronita VS_4 . Para la obtención del metal primero se transforma en pentóxido (V_2O_5) y se reduce en caliente con Al o Ca. Si se hace con Al se obtiene el ferrovandio (Fe-V) que se emplea como base para la fabricación de aceros.

Es un metal brillante, dúctil y maleable. Resistente a la corrosión y se emplea en la fabricación de herramientas. El compuesto más importante es el V_2O_5 que se utiliza como catalizador en diversos procesos industriales.

10.5 Cromo.

Es poco abundante siendo sus principales minerales la cromita $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ y la crocoita PbCrO_4 . La obtención del ferrocromo es con carbón a alta temperatura y se utiliza para fabricar aceros.

Para la obtención del Cr puro, primero se obtiene el trióxido Cr_2O_3 mediante un complejo procedimiento y posteriormente por aluminotermia se obtiene el Cr.

Es un metal blanco-azulado, duro y quebradizo, resistente a la corrosión utilizado en la fabricación de acero inoxidable. También se utiliza para recubrimiento electrolítico. Los compuestos más importantes son el mencionado trióxido que se emplea como pigmento para fabricación de pinturas. El CrO_2 que tiene buenas propiedades eléctricas y magnéticas y se emplea para la fabricación de cintas magnéticas. Los cromatos y dicromatos más importantes son los de Na y K que se emplean como agentes oxidantes y agentes pasivantes.

Ejemplo:

En un proceso de cromado en serie, se quiere depositar una capa de 100 de

cromo sobre 100 planchas de acero de 120x60x0,01 cc empleando un baño electrolítico de sulfato de cromo en ácido sulfúrico. Se pide. ¿Qué reacciones tienen lugar en los electrodos de la cuba de cromado? Si la intensidad de la corriente es de 12 KA, ¿Cuál será el tiempo necesario para el cromado, y qué volumen de gas se produce? Se supone que el rendimiento es del 80%.

Solución:

Peso necesario de Cromo = Superficie x Espesor x Densidad = 103,7 Kg

Tiempo de Cromado:

Como el rendimiento es del 80% el tiempo de cromado es 60.125 s.

Cada equivalente libera $\frac{1}{4}$ de mol de O₂ por lo que el volumen de oxígeno será:

10.6 Manganese.

Es un mineral abundante obteniéndose de la pirolusita MnO₂ mediante reducción con Al aunque primero se reduce a Mn₂O₃ calentando el dióxido ya que la reacción es explosiva con el MnO₂.

El Mn líquido se separa por destilación.

Es un mineral de color blanco–plateado, duro pero quebradizo y que se oxida fácilmente. Solo tiene pocas aplicaciones por lo que se usa aleado para fabricación de railes empleándose también para el refinado del acero. Con el Ni y Cu tiene la propiedad de no variar la resistencia eléctrica con la temperatura empleándose en la fabricación de aparatos de medida eléctrica. Es uno de los que presenta mayor número de estados de oxidación (2,3,4,6,7). Sus óxidos con 2 y 3 son básicos y con 6 y 7 ácidos y con 4 anfótero.

Los compuestos más importantes son el dióxido (MnO₂), manganatos y permanganatos de Na y K (MnO₄²⁻) empleándose el de K para la potabilización de aguas.

10.7 Hierro.

Es abundante siendo su principales fuentes los hematites (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), limonita (Fe₂O₃.nH₂O), siderita (FeCO₃) y pirita (FeS₂). La siderurgia se realiza por reducción de sus óxidos con carbón de coque en un alto horno.

10.7.1 Metalurgia del hierro (siderurgia).

Se realiza en un alto horno que es semejante a una gran chimenea en que hay 4 zonas diferenciadas por temperaturas en cada una de ellas se produce las siguientes reacciones:

Zona 1 (200–700°C) Reducción del Fe₂O₃ a Fe₃O₄ y éste a FeO y

descomposición parcial del CaCO_3 .

Zona 2 (700–1200°C) se completa la descomposición y se reduce el FeO a Fe .

Zona 3 (1200–1500°C) se funde el Fe y se forma la escoria.

Zona 4 (1500–2000°C) se produce la combustión del coque y se reduce y descompone el CO_2

Los gases de CO reducen a los óxidos. La escoria junto al Fe fundido caen a la parte inferior donde se separa por densidades, extrayendolas por sus correspondientes piqueras. El hierro obtenido tiene una serie de impurezas que aumentan la fragilidad del Fe . El hierro junto con estas impurezas se le denomina arrabio. El arrabio se utiliza para producir aceros y para una serie de hierros como:

Hierro fundido: vertiendo el arrabio fundido sobre moldes para la fabricación de piezas de poca calidad (cárteres de motores, cigüeñales, tapas de alcantarillas, etc).

Hierro colado: mezclando el arrabio con chatarra de Fe , contiene menos impurezas y se utiliza para lo mismo que el fundido pero con más calidad.

Hierro dulce: eliminado el carbón del arrabio, fundiendo éste con óxido de Fe . Es más duro y dúctil y se emplea en fabricar núcleos de bobinas, electroimanes, etc.

Hierro forjado: añadiendo escoria al arrabio y moldeando a martillo se obtiene un hierro que soporta esfuerzos bruscos y sirve para la fabricación de rejas, cables, cadenas y martillos.

10.7.2 Manufactura de aceros.

El acero es una aleación de hierro con carbono y otros elementos en el que se elimina casi todas las impurezas del arrabio y se le añaden los diferentes elementos en las proporciones adecuadas.

Existen dos procedimientos:

- Proceso Bessemer: que consta de un gran recipiente en forma de pera en el que las impurezas de hierro se queman por la aplicación de una corriente de aire creando la escoria que se separa por su menor densidad por la parte superior. Posteriormente se le añaden los elementos en las proporciones adecuadas y se vierte el contenido en los moldes para la fabricación de piezas. Este acero es de mediana calidad ya que el procedimiento dura poco tiempo.
- Proceso Siemens–Martin: consta de un horno abierto al que se vierten además del arrabio, fundente, chatarra de Fe y mineral de Fe en las proporciones adecuadas, calentando el horno por gas natural o eléctrico, se forma la escoria y se desprende los gases de CO_2 y SO_2 . una vez eliminada la escoria se le añaden los diversos elementos. El

proceso es más largo y mayor control de la temperatura y de los componentes por lo que el acero obtenido es de mejor calidad. La calidad depende de la proporción de sus diferentes elementos y del tratamiento térmico al que se le somete, existiendo tres procesos:

Recocido: calentar al rojo y enfriar lentamente (blando y dúctil).

Templado: Calentar al rojo y enfriar bruscamente (duro y frágil).

Revenido: término medio entre uno y otro.

Los aceros se pueden clasificar en función del contenido en carbono en:

Suaves o blandos: $C < 0,3\%$

Medios o semiduros: $0,3 < C < 0,6\%$ fabricación de tuberías, raíles, ruedas.

Duros: $0,6 < C < 1,5\%$ muelles, herramientas cortantes.

Ejemplo:

Se quiere fabricar un acero inoxidable con la siguiente composición: 0,5% de C, 2% de Mn, 1% de Si, 18% de Ni, 15% de Cr y 63,5 de Fe. Se parte de un arrabio de la siguiente composición: 4,4% de C, 2,2% de Si, 1,5% de Mn, 0,9% de P, 0,5% de S y 90,5% de Fe

- Describa brevemente el proceso de producción del acero.
- Las cantidades de cada elemento que deben añadirse al convertidos para obtener 15 tn. De acero, partiendo del arrabio y aportando los constituyentes del acero en forma elemental, excepto para el Si y el Cr que se añaden respectivamente como ferrocromo, con el 55% de Cr y ferrosilicio con el 22% de Si.

Solución:

- la producción del acero se basa en dos etapas, en la 1ª se eliminan prácticamente todas las impurezas del arrabio mediante un proceso combinado de oxidación-combustión controlada para eliminar el C o S, o bien su separación en forma de escoria, como es el caso de la eliminación del Mn, P o Si. En la 2ª se añaden al hierro fundido y purificado, aquellos elementos necesarios convenientemente dosificados, para obtener el acero de la composición deseada.
- Se efectúa un balance de materia considerando la eliminación de las impurezas. Consideremos a, b, c, d, e y f como las tn. De arrabio, ferrosilicio, ferrocromo, C, Mn y Ni que se deben añadir para obtener las 15 tn.

10.7.3 Compuestos de hierro de interés industrial.

El Fe es muy activo, oxidándose formando un óxido no adherente llamado herrumbre. Los compuestos de mayor interés es el sulfato ferroso que cristaliza con 7 H₂O llamado verde vitriolo que se emplea para fabricar tintas. Los compuestos del Fe(III) son más estables siendo el óxido y el

cloruro férrico tanto hidratado como anhidro.

Tiene tendencia a formar compuestos de coordinación formando complejos como los ferrocianuros o ferricianuros potásicos o férricos, utilizados en la fabricación de tintas.

10.8 Cobalto.

Es escaso siendo sus minerales la esmaltita CoAs_2 y cobaltito CoAsS . Se extrae a partir de sus óxidos mediante tostación en presencia de Si . El óxido se reduce mediante Al y se purifica por electrolisis.

Es un metal blanco-azulado, duro y poco reactivo. Su principal aplicación es la fabricación de aceros como la estelita (Co/Cr/W) en herramientas de corte y material quirúrgico o el almico (Al/Ni/Co) como material magnético.

El compuesto mas importante es el óxido CoO empleándose como pigmento en la fabricación de vidrios.

10.9 Niquel.

Es escaso encontrándose en minerales como la millerita NiS y niquelito NiAs . Se obtiene el metal puro por tostación y reducción de su óxido mediante H . Se purifica por el método de Mond.

Es un metal blanco plateado, con elevada conductividad eléctrica, duro, dúctil y maleable. Es muy resistente a la corrosión y se utiliza como protección de otros metales (niquelado). Su principal aplicación es la fabricación de aleaciones como aceros, Cr-Ni y Cu-Ni para resistencia eléctricas, Ni-Cu-Fe para fabricación de componentes de barcos, Ni-Zn-Cu plata alemana para bisutería y cuchillería.

Los compuestos presentan dos estados de oxidación 2 y 3 siendo el más estable los compuestos con 2. los más importantes son el NiCl_2 , el NiO y el Ni(OH)_3 empleado en el acumulador alcalino de Edison.

Ejemplo:

El Ni se puede obtener en un alto grado de pureza, por formación y posterior descomposición de su compuesto volátil níquel tetracarbonilo según la reacción

Tomando como base los datos termodinámicos que se indican. Calcular:

- La constante de equilibrio de la reacción en condiciones estándar.
- La temperatura mínima para que se inicie la descomposición del Ni(CO)_4 .
- Riqueza en % de una muestra de níquel impuro, si consideramos que 1 g de dicha muestra da lugar a 0,7993 g de Ni de 99,9995% de pureza, considerando que la eficacia del proceso de purificación es del 95%.

Compuestos $H(\text{KJ/mol})$ $S(\text{J/K.mol})$

Ni 0 29,9

CO -110,5 197,7

Ni(CO)₄ -602,9 410,6

Solución:

a)

b)

c)Riqueza =

10.10 Cobre.

Es un metal escaso estando libre y formando minerales de hierro como la calcopirita CuFeS_2 , la cuprita Cu_2O , la azurita $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ y malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. su metalurgia consta de concentración de la mena, generalmente por flotación, tostación con aires para dar el CuS , reducción en un horno a Cu_2S , oxidación del Cu_2S mediante corriente de O_2 y refinado electrolítico.

Es un metal de color rojo, dúctil y maleable con gran conductividad eléctrica que se utiliza para la fabricación de cables y material eléctrico. También se emplea diferentes aleaciones como el Cu-Zn en los latones y bronce para la acuñación de monedas.

Presenta dos estados de oxidación 1 y 2 siendo los compuestos más importantes el Cu_2O empleado en la fabricación de pigmento, el Cu_2Cl_2 empleado como catalizador en química orgánica, el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizado como fungicida, tratamiento de aguas y pigmento de pinturas.

10.11 Zinc.

Es escaso formando parte de la blenda ZnS y la galena ZnCO_3 . Se obtiene por tostación de la blenda y posterior reducción del óxido con carbón, posteriormente se destila y se condensa.

Es un metal duro y quebradizo y muy activo, oxidándose rápidamente constituyendo su óxido una protección para el resto del metal. Se emplea en la fabricación de latones, plata alemana y como electrodo de sacrificio en la protección de Fe y aceros.

Se utiliza para proteger frente a la oxidación el Fe en el proceso de galvanizado que se puede hacer con el Zn fundido o por deposición electrolítica del Zn.

Presenta un solo estado de oxidación 2 siendo sus compuestos el ZnO y ZnS empleado como pigmento en la fabricación de pinturas, osciloscopios y pantallas de televisión. El ZnSO_4 se usa como pigmento en pinturas y conservante de cueros. El ZnCl_2 se utiliza como fundente en soldadura y

conservante de la madera.

10.12 Plata.

Se encuentra en la naturaleza en forma elemental o combinado con minerales como la argentita Ag_2S , plata cornea AgCl y a su vez asociados a otros minerales de otros metales. Se obtiene una gran proporción como subproducto de la metalurgia de otros metales como el Cu y Pb.

Para extraer la plata se puede hacer por:

- **amalgamación:** mezclar la mena con agua y Hg y someterlo a agitación, separando y calentando se destila el Hg quedando el residuo de Ag.
- **Cianuración:** mezclar la mena con una solución de NaCN que agitando y aireando se oxida la Ag que separa la solución y se reduce la Ag con cinc en polvo. El refinado se realiza por electrolisis.

Es dúctil, maleable, blando y resistente a la corrosión, se emplea en joyería y aleado con Cu y Au en la acuñación de moneda.

Ejemplo:

Se quiere platear un objeto de cobre con un área estimada de 120 cm^2 . Para ello se coloca el objeto como cátodo de una celda electrolítica, conteniendo como electrolito una disolución de nitrato de plata en medio nítrico y como ánodo un electrodo de platino. Se hace pasar sobre la celda una corriente de 2 A, a un voltaje de 1,2 V, durante 4 minutos. Se pide: a) escribir las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos de la celda. b) ¿cuál será el espesor medio de la capa depositada?.

Solución:

a)

b) La masa depositada es

que equivale a un volumen de:

siendo el espesor:

10.13 Wolframio.

Metal escaso siendo sus minerales la wolframita (FeWO_4 . MnWO_4) y la scheelita (CaWO_4). Se concentra la mena por varios métodos y se la somete a fusión alcalina separándose en forma de wolframato que se neutraliza con un ácido, precipitando el óxido que se reduce con H.

Es duro, dúctil, con punto de fusión de los más altos y resistente al ataque de ácidos y álcalis. Se emplea en manufacturas de aceros empleados para fabricar herramientas de corte y taladro, fabricación de filamentos para lámparas.

Tiene números de oxidación muy variados siendo el más importante el 6 formando compuestos de carácter ácido como el WO_3 . el WC es un compuesto de mucha dureza empleándose en la fabricación de puntas para herramientas de corte y como polvo abrasivo.

10.14 Metales del grupo del platino.

Son los formados por Rn, Rh y Pd de la 2ª serie y el Os, Ir y Pt de la 3ª serie. Son elementos pesados y poco reactivos llamándose metales nobles. Son escasos y su obtención generalmente de minerales auríferos, son complejos y caros.

Se emplean como catalizadores, tanto orgánica como inorgánica. El Rn se utiliza en joyería y odontología. El Os para fabricar cojinetes e instrumentos de precisión. El Pt y Ir para patrones de longitud y peso, en instrumental quirúrgico, contactos eléctricos,

joyería, etc.

10.15 Oro.

Es el metal noble por excelencia y de los primeros metales conocidos. Generalmente se encuentra en la naturaleza en su estado nativo o combinado como la calaverita Au_2Te_3 . también es un subproducto de la metalurgia de otros metales como el Cu y Pb. Antiguamente se extraía de los placeres auríferos mediante bateas, actualmente el procedimiento es similar al de la Ag por amalgamación o cianuración teniendo un impacto medioambiental. Es un metal amarillo, blando, dúctil y maleable. Inalterable frente a ácidos y bases. Su uso tradicional es en joyería, decoración de cerámicas, acuñación de monedas. Otras aplicaciones más técnicas es la fabricación de circuitos eléctricos, paneles solares. Las soluciones de complejos cianurados se emplea como baño electrolítico para el recubrimiento de otros metales.

10.16 Mercurio.

Es un metal escaso y raro ya que junto con el galio es líquido a temperatura ambiente. Su principal fuente es el cinabrio HgS . Su metalurgia es fácil y consiste en concentración, tostación, descomposición térmica del óxido que da vapor de Hg y que condensa y puede refinarse por destilación.

Es un líquido plateado muy denso, inactivo excepto para algunos metales con los cuales se alea formando amalgamas.

Tiene múltiples aplicaciones siendo las más importantes la fabricación de termómetros por su alto coeficiente de dilatación térmica. En forma de vapor para lámparas. Extracción de metales nobles.

Presenta dos estados de oxidación 1 y 2 siendo sus compuestos más importantes el Hg_2Cl_2 llamado calomelano que se emplea en la fabricación de fungicidas y pesticidas y de electrodos de referencia. El HgO y HgS se emplea como pigmento rojo en pinturas. El HgCl_2 de extrema toxicidad empleado como desinfectante de semillas y control de enfermedades de las

raíces. El fulminato de Hg ($\text{Hg}(\text{ONC})_2$) como detonante.

La toxicidad del Hg depende del estado físico y químico el que se encuentra siendo los tóxicos en estado de vapor y los compuestos mercurícos y sobre todo los alquilados de Hg pudiéndose alcanzar concentraciones bastante grandes debido al fenómeno de la bioamplificación que consiste en la acumulación de estos venenos en la cadena trófica.

Tema 11. Principios de química orgánica.

11.1 Introducción.

Es la química del carbono, llamada orgánica porque se creía que estos compuestos no se podían sintetizar en el laboratorio ya que provenían de una fuerza vital. Posteriormente esta teoría se demostró falsa ya que hoy día se sintetizan multitud de compuestos orgánicos en laboratorio tales como plásticos, cauchos, plaguicidas, etc. Siendo su materia prima en la mayoría de los casos el petróleo.

En algunos compuestos es confusa la frontera entre orgánico e inorgánico.

11.2 El átomo de carbono.

La capacidad para formar gran cantidad de compuestos es debido su configuración electrónica, pudiendo ser bivalente ($1s^2 2s^2 2p^2$) o tetravalente ($1s^2 2s^2 2p^3$). Esta última disposición le permitiría ganar o perder 4 e para adquirir la configuración de gas noble, no obstante resultaría un excesivo consumo de energía por lo que forma enlaces covalentes que comparte sus e formando octeto, enlazando consigo mismo o con otro elemento un número indefinido de veces. El enlace covalente les confiere características como ser insolubles en agua, puntos de fusión y ebullición bajos, no polares y poco reaccionantes.

11.3 Hibridación de orbitales.

11.3.1 Hibridación sp^3 .

En el estudio del CH_4 vemos como los enlaces C–H son idénticos (en longitud y ángulo) con lo que los orbitales se distribuyen de idéntica forma, es decir forman 4 orbitales sp^3 . esta es la estructura geométrica con más estabilidad y la presentan los hidrocarburos saturados o parafinas.

11.3.2 Hibridación sp^2 .

Está formado por 1/3 de orbital s y 2/3 de orbital p. Esta estructura forma un triángulo equilátero con los orbitales sp^2 hacia sus vértices. Presenta esta estructura los alquenos u olefinas. Presenta tres enlaces σ y uno π .

11.3.3 Hibridación sp .

Forma dos orbitales sp con un enlace σ de ángulo 180° y los 2 orbitales $2p$ se sitúan perpendicular entre sí sobre el enlace σ . Esta estructura la adquiere los

alquinos.

11.4 Desplazamientos electrónicos en enlaces covalentes.

Cuando el enlace se produce entre átomos diferentes, se produce un ligero desplazamiento de los electrones hacia el elemento más electronegativo.

11.4.1 Efecto inductivo (I).

La molécula presenta una polarización por el ligero desplazamiento de los electrones pero sin influir en los enlaces.

11.4.2 Efecto conjugativo (K).

El desplazamiento da lugar a cambios en los enlaces, resultando enlaces intermedios (mezcla de ambos). Las formas extremas de estos enlaces se denominan canónicas.

11.4.3 Efecto de resonancia.

Se da en el efecto conjugativo y representa a la estructura media que el compuesto puede formar, llamándose a las formas canónicas formas resonantes. La energía de resonancia es la energía entre dos formas resonantes siendo una de ellas la de mínima energía.

11.5 Clasificación de las reacciones orgánicas en función de la naturaleza de los intermedios de reacción.

La ruptura de los enlaces covalentes se puede hacer de dos formas distintas:

11.5.1 Reacciones homolíticas.

El enlace se rompe de manera simétrica formando radicales. Tiene tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Estas reacciones se inician siempre por luz ultravioleta o por acción del calor, dando siempre una mezcla de productos de reacción.

11.5.2 Reacciones heterolíticas.

Se produce la ruptura asimétrica del enlace covalente produciendo reacciones de carácter iónico. Sus reacciones transcurren a través de otros intermedios de reacción (carbocationes y carboaniones).

11.6 Estabilidad de los intermedios de reacción.

El orden de estabilidad nos hará comprender las reacciones orgánicas para predecir los productos finales.

11.6.1 Radicales.

Pueden ser primarios, secundarios o terciarios según si el radical está unido a uno, dos o tres átomos de C siendo los más estables los terciarios.

11.6.2 Carbocationes.

Son semejantes a los radicales en materia de clasificación pero es intermedio de las reacciones heterolíticas.

11.6.3 Carbaniones.

Igual que los anteriores pero con orden de estabilidad inverso, es decir, los más estables son los primarios.

11.7 Naturaleza de los reactivos.

En las reacciones homolíticas, el reactivo ha de ser un radical, mientras que en las heterolíticas son especies nucleófilas y electrófilas.

11.7.1 Reactivos nucleófilos.

Son reactivos que ceden electrones.

11.7.2 Reactivos electrófilos.

Son reactivos que aceptan electrones. Las reacciones heterolíticas se caracterizan por desarrollarse en disolventes polares, catalizan por ácidos y bases, la reacción aumenta con la temperatura y apenas aparecen productos secundarios.

11.8 Clasificación de las reacciones orgánicas en función del proceso global.

11.8.1 Reacciones de sustitución.

El átomo o grupo funcional es sustituido por el reactivo.

11.8.2 Reacciones de adición.

Se incorpora el reactivo a la molécula, generalmente insaturada.

11.8.3 Reacciones de eliminación.

Son inversa a las de adición, originando compuestos insaturados.

11.8.4 Reacciones de condensación.

Se unen al compuesto y reactivo para dar una nueva molécula, emitiendo una molécula pequeña (H_2O o HCl).

11.8.5 Reacciones de transposición (Isomerización).

Se trasladan los átomos o grupos dentro de la molécula. Se utiliza para aumentar el octanaje de las gasolinas.

11.8.6 Reacciones de ciclación.

Conducen a compuestos cíclicos a partir de especies alifáticas.

11.8.7. Reacciones de aromatización.

Se produce deshidrogenización de compuestos alifáticos y cíclicos saturados.

11.8.8 Reacciones de alquilación.

Consiste en introducir un grupo alquilo en una molécula orgánica mediante adición o sustitución.

11.8.9 Reacciones de craqueo.

Tiene lugar la fragmentación de la molécula por acción de la temperatura. Es lo contrario a la alquilación.

11.8.10 Reacciones de polimerización.

Conducen a compuesto de elevado peso molecular llamados polímeros, debido a la repetición de un gran número de veces de una molécula de pequeño tamaño.

11.8.11 Reacciones de oxidación–reducción.

La oxidación se produce cuando gana O₂ o pierde H₂, siendo la reducción lo contrario.

11.9 Principales funciones orgánicas.

Se estudiarán a lo largo de los siguientes temas.

11.10 Fenómeno de isomería.

Las diferentes formas de enlazarse para forman distintas estructuras pero con el mismo número de elementos.

11.10.1 Isomería de cadena.

Tienen la misma fórmula molecular y misma funcionalidad, diferenciándose en la forma de la cadena.

11.10.2 Isomería de posición.

La diferencia con el anterior radica en la posición que tiene en la cadena el grupo funcional.

11.10.3 Isomería funcional.

Misma fórmula molecular pero distinta funcionalidad.

11.10.4 Isomería óptica.

Misma fórmula molecular y funcionalidad diferenciándose en su distribución espacial. El carbono en el que pivota los diferentes elementos se le denomina quiral. Son imágenes especulares uno de otro.

11.10.5 Isomería geométrica.

Se diferencia entre sí por la disposición espacial de sus átomos. La óptica y geométrica se denominan estereoisomería. La geométrica se divide en cis o trans, situándose respectivamente los sustituyentes al mismo o distinto lado del plano.

Tema 12. Recursos naturales en la industria química orgánica. (carbón, petróleo, gas natural y biomasa).

12.1 Recursos naturales.

Son los procedentes de la naturaleza, encontrándose tanto en yacimientos (de origen fósil no renovable) como el carbón, petróleo y gas natural como en cultivos (renovable, de seres vivos). La evolución de su explotación ha pasado de su simple extracción a su transformación. Las materias primas orgánicas presentan interés tanto en la industria de transformación como en la energética.

12.2 El carbón.

12.2.1 Introducción.

Representó una importante fuente de energía, siendo sustituido por el petróleo que se encareció en la crisis de los 70 promoviendo nuevamente el uso del carbón. La importancia del carbón está asociada a la extracción del coque para la industria siderúrgica, producción de gas de alumbrado, etc.

12.2.2 Origen del carbón.

Es la descomposición de grandes residuos de plantas en pantanos o deltas de río que se sometió a posterior transformación por medios químicos y físicos. Existe una gran variedad en función de diferentes etapas de formación, de componentes de plantas y sobre todo de la temperatura y presión y tiempo de formación.

12.2.3 Reservas.

Existen grandes reservas en todo el planeta, siendo una centena de países los que disponen de infraestructuras para su extracción. El posterior transporte se realiza mediante trenes o barcos y en algunas explotaciones mediante carboconductos.

12.2.4 Estructura.

Tiene una estructura compleja formada por dos componentes definidos como fracción A (agrupaciones aromáticas condensadas) y fracción B (bitumen formado por estructuras parafínicas que sirve de unión). La diferencia de los

tipos de carbón radica en la proporción de las fracciones A y B siendo los más antiguos los que presentan más fracción A. Los de fracción B tienen más contenido en heteroátomos (oxígeno, azufre y nitrógeno).

12.2.5 Tipos de carbón.

Se definen tres tipos: Antracita, hulla y lignito ordenados de mayor a menor antigüedad. La hulla al mismo tiempo se divide en tres tipos: magras, semimagras y $\frac{3}{4}$ grasas.

12.2.6 Clasificación.

Su clasificación se basa fundamentalmente en el contenido de materia orgánica. Sus tres componentes principales son: humedad, materia mineral y sustancia orgánica. Una de las clasificaciones más antigua se debe a Seyler según su antigüedad, y otra a Lervusians basado en el contenido de compuestos volátiles y considerando la calidad del coque precedente de él.

12.2.7 Conversión del carbón. Carboquímica.

Cubre tres líneas importantes de producción:

- preparación de gas de síntesis.
- Obtención de productos de base aromática.
- Producción de acetileno.

Siendo los principales tratamientos:

• pirólisis.

Consiste en someter al carbón a una descomposición a alta temperatura en ausencia de aire, obteniéndose especies con diferente contenido en H₂ (gases, líquidos y alquitrán) además de un residuo denominado coque de especial interés en la siderurgia y en síntesis (acetileno). Para la obtención del coque se utiliza un tipo de carbón que generalmente es la hulla $\frac{3}{4}$ grasa.

• Tratamiento de los efluentes.

Los gases son enfriados mediante aguas amoniacaes decantando alquitrán. Las aguas son tratadas con ácido sulfúrico recuperando el amoniaco en forma de sulfato amónico. Posteriormente el tratamiento sobre el gas se llama benzol que consiste en el lavado con aceites procedentes del destilado de alquitrán con lo que retienen los compuestos aromáticos. Por último se elimina el H₂S mediante lavado con soluciones alcalinas.

• Extracción con disolventes.

Se produce la hidrogenación de carbones de baja calidad. Previamente se somete al carbón a un proceso térmico para romper sus moléculas y facilitar su solubilidad. La extracción puede ser de dos tipos; con un disolvente como la tetralina, o supercrítica que consiste en operar por encima del punto crítico del disolvente.

• Licuefacción (hidrogenación).

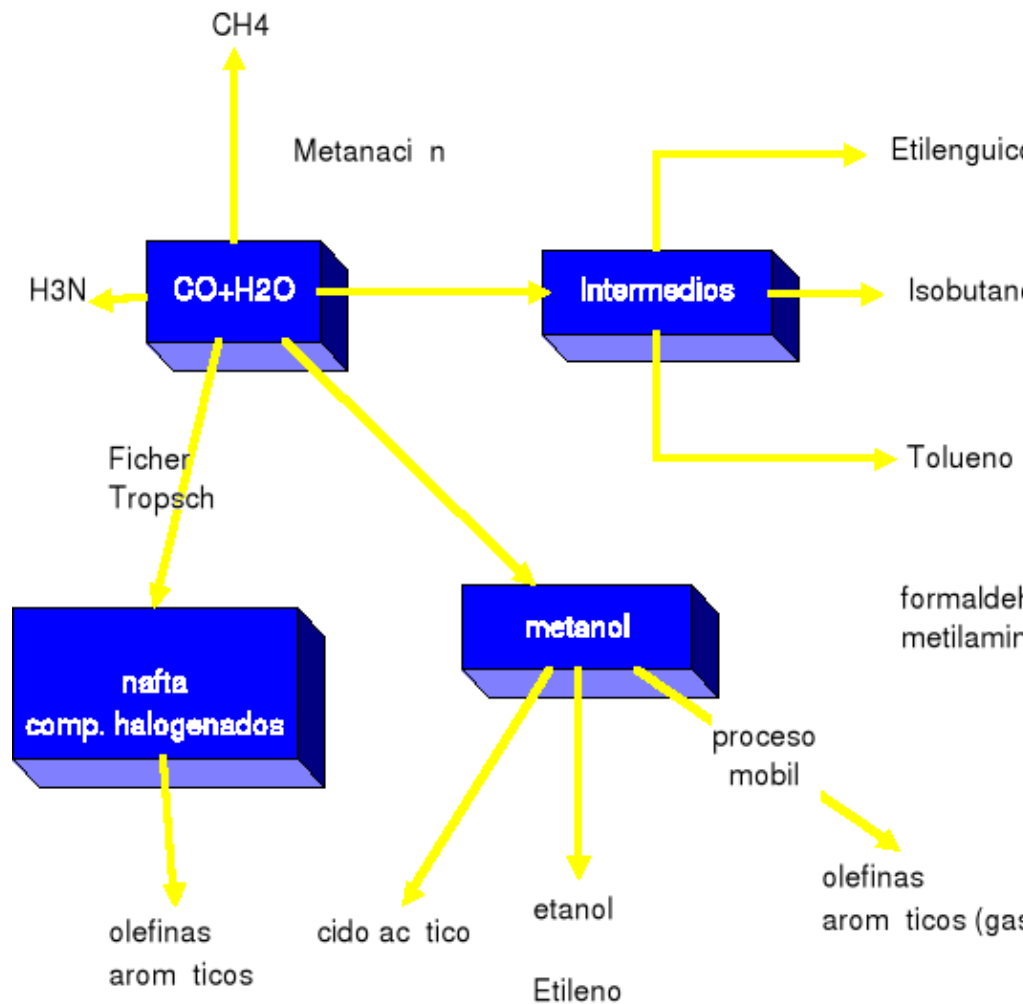
Es la transformación a líquido aumentando la proporción H/C para la ruptura

de la estructura del carbón. Se puede realizar de dos formas; directa mediante alta presión y temperatura con H en presencia de un catalizador, o extracción mediante un disolvente (tetralina). Con la hidrogenación se obtienen las siguientes ventajas; mayor manejabilidad, utilización de tecnología del petróleo, disminuye la polución. La reacción química es .

• Gasificación.

Consiste en la oxidación parcial del carbón en presencia de vapor de agua, siendo el producto el gas de síntesis que es de gran interés industrial: el proceso es endotérmico por lo que se necesita de otras reacciones que facilitan esta energía. La composición del gas depende del oxidante (aire o O_2), presión y temperatura. La temperatura elevada favorece la formación de CO y H_2 , mientras que la presión elevada favorece la formación de CH_4 . también depende del tipo de carbón utilizado y la velocidad de reacción. Los lignitos son mejores que las hullas y éstas mejores que la antracita. Respecto a la reacción hay de dos tipos; sólido-gas (dependiente de la estructura física del carbón) y gas-gas (con importancia en la temperatura). El proceso se realiza en gasificadores variando éstos por el método de contacto (lecho fijo, fluido o arrastrado).

12.2.8 Aplicaciones del gas de síntesis.



12.3 El petróleo.

12.3.1 Introducción.

Es una mezcla de hidrocarburos gaseosos (gas natural), líquidos y sólidos (asfaltos), este último conocido desde la antigüedad.

12.3.2 Origen del petróleo.

Hay varias teorías siendo la más aceptada que proviene de depósitos marinos de flora y fauna que quedaron sepultadas y bajo condiciones de presión y temperatura más la acción de bacterias anaerobias.

12.3.3 Reservas.

La crisis del petróleo en los años 70 ocasionó la preocupación por el mantenimiento de las reservas además de otros factores como la de basarse en energías alternativas, desarrollo tecnológico para un mejor aprovechamiento, investigación encaminado al empleo de otras formas de energía. Las mayores reservas se encuentran en oriente medio (Arabia, Irak, Irán, Kuwait, etc.) encontrándose también en la Europa del este y Rusia además de diferentes partes de América.

12.3.4 Composición.

Es una mezcla compleja de hidrocarburos, compuestos oxigenados, nitrogenados y sulfurados. Para determinar la composición de un crudo según su densidad se ha definido los grados API siendo d la densidad relativa al agua. Para determinar según su densidad y temperatura se ha definido el factor K :

Expresado T en $^{\circ}R$.

12.3.5 Fracciones petrolíferas.

Lo primero que se hace cuando se extrae el petróleo bruto es separar mezclas de hidrocarburos en un estrecho intervalo de composición denominados fracciones petrolíferas. Posteriormente la industria petroquímica transforma estas fracciones para convertirlas en productos de primera generación (benceno, etileno etc.) que sirven como materia prima para obtener derivados de interés industrial (plástico, caucho, fibras, etc.).

12.3.6 Refino del petróleo.

Se realiza en las refinerías siendo las operaciones fundamentales:

- destilación fraccionada: para obtener fracciones de intervalos de ebullición definidas.
- Craqueo: ruptura de fracciones en otras de menor tamaño.
- Reformado: modificar la estructura de las cadenas de hidrocarburos para obtener productos de mayor demanda.

• Fraccionamiento del crudo:

Se realiza mediante destilación fraccionada en la que separa fracciones a intervalos de temperatura definidos. El residuo se pasa a otra columna de

destilación que opera con agua para evitar la descomposición térmica.

1ª fracción o fracción ligera: compuesto por gasolinas y gases que se fracciona nuevamente en la instalación de tratamiento de gases para dar gas de refinería (propano y butano, LPG gases licuados del petróleo), naftas ligeras y pesadas utilizados como combustible.

2ª fracción o media: formado por queroseno y gasóleo que se utiliza como combustible en motores diesel.

3ª fracción o pesada: residuo formado por fuel-oil (ligero y pesado) y asfaltos. Empleados los primeros como combustibles, lubricantes, etc; y los segundos como pavimentos, impermeabilizantes, electrodos. El asfalto es el que presenta mayor contenido en heteroátomos.

• Craqueo:

El craqueo es un proceso térmico de ruptura de moléculas de gran tamaño para transformarlas en otras menores así como a la recombinación de algunas de ellas. El rendimiento del craqueo se ha aumentado produciendo más porcentaje de fracciones ligeras.

Existen dos tipos de craqueo:

Craqueo térmico: con temperaturas altas y ausencia de catalizadores se obtiene como producto gasolinas y olefinas gaseosas formando en menor medida alquitrán y coque. El craqueo se lleva a cabo en una columna de destilación obteniendo gases y gasolinas que alimenta a otra columna con el residuo que sirve de base para la obtención del gasóleo y el fuel-oil. En el craqueo térmico se definen dos factores; la sensibilidad (relacionada con la naturaleza de los hidrocarburos) y la severidad (relacionada con la temperatura y duración del proceso).

Craqueo catalítico: (más utilizado) se utiliza catalizadores ácidos como fosfatos de Al, sílice-alúmina y en la actualidad zeolitas. La sensibilidad es inversa a la del térmico siendo la estabilidad: parafinas > metilaromáticos > nafténicos > alquilaromáticos > olefinas. Aumenta la velocidad del proceso por lo que puede rebajarse la severidad. Anteriormente se empleaba el procedimiento de craqueo en lecho fijo ahora se utiliza el lecho fluidizado. Otro procedimiento de craqueo es mediante hidrógeno llamado hidrocrqueo, este proceso evita la formación de coque y olefinas. Las gasolinas obtenidas no poseen altos índices de octano por la ausencia de aromáticos pero es buen material intermedio para su reformado catalítico.

• Reformado catalítico.

Es una operación utilizada para aumentar el índice de octano de las gasolinas, aumentando la proporción de aromáticos. Se basa en una fracción denominada nafta, formada por hidrocarburos mas o menos largos que se debe trabajar a una temperatura elevada (cuidando de no desactivar el catalizadorPt depositado sobre alúmina) a baja presión de H₂ para favorecer la formación de aromáticos. Si el lecho es fijo debe regenerarse el catalizador, no siendo necesario si es fluidizado.

- **Reformado con vapor.**

Se utiliza fracciones como naftas para obtener gas de síntesis formado en un tratamiento con vapor de agua.

12.4 Gas natural.

Es una mezcla de gases de hasta 4 átomos de C, siendo el CH₄ el predominante. Hay dos tipos; los asociados a yacimientos de petróleo y los originados por la fermentación anaerobia de materia orgánica. Por su composición si hay componentes ácidos (H₂S y CO₂) se denomina gas ácido y se carece de ellos gas dulce. Se han establecido dos hipótesis de la formación del gas el primero por procesos bioquímicos de origen bacteriano y el segundo por un craqueo térmico de moléculas superiores. En algunas ocasiones se cuentan como producto único y en otras veces en la parte superior de los yacimientos de petróleo. Antiguamente se desechaba pero ahora con la construcción de gaseoductos, prácticamente a desplazado al gas ciudad.

12.4.1 Reservas.

Como es un gas asociado al petróleo, se encuentra donde se encuentra éste.

12.4.2 tratamientos previos.

Se eliminan gases ácidos como el H₂S y CO₂ y el agua para evitar condensaciones y dependiendo del uso se suele eliminar el N y He.

12.4.3 Utilización del gas natural.

Las principales aplicaciones son:

- **Reformado con vapor del gas natural.**

Es una oxidación en la que el oxígeno del agua actúa de oxidante para la obtención de gas de síntesis

Tiene lugar reacciones secundarias como

Desplazamiento:

Boudouard:

Hidrogasificación:

Descomposición:

Es conveniente trabajar a altas temperaturas y poca presión para aumentar el rendimiento.

12.5 Pizarras y arenas bituminosas.

Es otra fuente de hidrocarburos.

12.5.1 Pizarras bituminosas.

Pueden ser pizarras o rocas sedimentarias impermeables que contienen una sustancia orgánica denominada querógeno. Éste al someterlo a procesos químicos a alta temperatura origina una sustancia similar al petróleo que llama crudo de pizarra. El querógeno es de una gran peso molecular pareciéndose en su estructura más al carbón y se considera sin bitumen. Su explotación es costosa por la profundidad de sus yacimientos.

12.5.2 Arenas bituminosas.

Aquí si se encuentra bitumen mezclado con la arena siendo su recuperación sencilla ya que se calienta la arena para disminuir la viscosidad del bitumen facilitando su separación.

12.6 Biomasa.

12.6.1 Introducción.

Se refiere al conjunto de seres vivos y sus residuos que se aprovecha con fines energéticos. Éstos al contrario que los fósiles son renovables. Se clasifican en tres grandes grupos:

- primarios: producido por la conversión directa de la energía solar.
- Secundarios: formado por residuos agrícolas y forestales.
- Terciarios: formado por residuos animales, urbanos e industriales.

12.6.2 Biomasa vegetal.

Se fundamenta en la transformación de la energía solar que los vegetales realizan. Su aprovechamiento hace de esta industria muy diversa según la característica vegetal: leñoso (celulosa, lignina, resinas) o no leñosos (féculas, azúcares, etc.) muchos de los productos intermedios de la industria como el metanol y otros combustibles se pueden extraer de la biomasa vegetal con el proceso adecuado.

- Transformación de la biomasa:

Se puede realizar por proceso químicos o térmicos, siendo los procesos químicos la fermentación y la digestión anaerobia (por medio de dos tipos diferentes de bacterias las acidogénicas y las metanogénicas). Los procesos térmicos consisten en la pirólisis, gasificación y combustión.

12.6.3 Cultivos energéticos.

Son cultivos desarrollados para producir combustibles. Generalmente son plantas de rápido crecimiento como la soja o colza que se cultivan en terrenos baldíos, riberas de ríos, pantanos, etc. Se obtiene un combustible denominado biodiesel.

12.6.4. Biodiesel.

Los aceites vegetales son transformados en ésteres metílicos o etílicos

resultando de producto secundario glicerina.

Ventajas de su utilización: No dañan el medio ambiente, su materia prima es renovable, no contiene azufre, benceno ni sustancia cancerígenas.

Su principal desventaja es el costo siendo el doble que el diesel convencional.

Tema 13. Hidrocarburos alifáticos y alicíclicos (Parafinas, olefinas, acetilénicos y naftenos).

13.1 Introducción.

Los hidrocarburos son los elementos más sencillos de la química orgánica y según sea la hibridación que adopta el átomo de C da lugar a las distintas series de hidrocarburos.

13.2 Propiedades físicas.

Son no polares o con poca polaridad. En los alcanos y alquenos los 4 primeros son gaseosos, hasta el 18 son líquidos y a partir de ahí son sólidos. El punto de ebullición aumenta con el número de C y disminuye con el nº de ramificaciones. El punto de ebullición dependerá si el nº de C es par o impar. Los alifáticos son insolubles en agua pero solubles en disolventes apolares (benceno, éter). Son sustancias de densidad inferior al agua.

13.3 Parafinas.

O alcanos tienen la fórmula molecular C_nH_{2n+2} . el C tiene hibridación sp^3 .

13.3.1 Estructura.

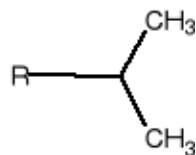
Los enlaces están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular formando ángulos de $109,3^\circ$.

13.3.2 Nomenclatura. Radicales importantes.

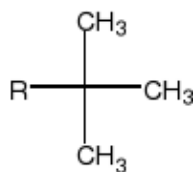
Cuando el alcano es lineal se antepone la letra n. Cuando se quita un H se convierte en radicales alquílicos y termina en il o ilo.

Algunos nombres específicos:

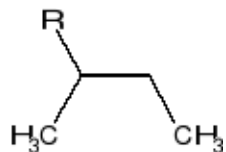
Iso: (isopropil)



Terc: (terc-butil)



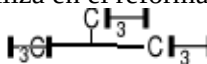
Sec: (sec-butil):



13.3.3 Reactividad.

Tienen poca, ya que los C están saturados presentando sólo reacciones de sustitución radicalica.

- Combustión:
- Craqueo: es una descomposición radicalica. Se fragmenta los enlaces c-c y c-h:
- Isomerización: Transformación en sus isómeros y tiene lugar con catalizadores. Se utiliza en el reformado de gasolinas para aumentar el índice de octano.
- Halogenación: comienza con la escisión del halógeno que inicia la reacción:
- Nitración: es una reacción radicalica que se lleva a cabo en fase de vapor haciendo reaccionar el alcano con ácido nítrico:



13.3.4 Métodos de obtención.

- de laboratorio:

Generalmente presentan una reducción (aumento de H) bien sea por adición o sustitución.

Síntesis de Wulff:

Acoplamiento:

Hidrólisis:

Por medio de H₂/Pd:

Por medio de Zn/H⁺:

- Industriales:

Se obtiene de sus fuentes naturales (petróleo y gas natural) generalmente por craqueo y reformado.

13.3.5 Parafinas de mayor interés.

- Metano: componente principal del gas natural. Se puede formar por

diversas formas: fermentación anaeróbica de restos orgánicos (biogas), pantanos (gas de iden) en las minas de hulla (gas grisú).

- Etano: para la obtención del etileno.
- Propano: es más versátil por la existencia de h secundarios.
- C5 y C6 ester de petróleo que se utiliza como disolvente.
- C6 y C10 nafta para la producción de productos energéticos y sintéticos.
- C13–C20 aceites de parafina, para síntesis de alcoholes y ácidos grasos.
- C22–C35 parafina, sólido duro y cristalino.
- C30–C75 parafinas ramificadas y anafteos para aceites lubricantes.

13.3.6 Gasolinas.

Índice de octano: medida de la capacidad antidetonante. Se determina por el % de hidrocarburo ramificado. Los mayores índices lo presentan los aromáticos.

Aditivos antidetonantes:

Plomo tetraetilo: $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{--CH}_3)_4$

Metil terc–butil–eter (MTBE)

Alcohol terc–butílico (TBA)

13.3.7 Gasóleo (C15–C25)

Hay tres tipos de gasóleos: doméstico, automoción y agrícola.

Índice de cetano: es similar al de octano en la gasolina, oscila entre 46 y 49 y se determina por el % cetano (C16)

13.3.8 Lubricantes (C25–C70)

deben de poseer unas características químicamente estables y no sufrir alteraciones por el cambio de temperatura. Los aditivos mejoran las diferentes características (viscosidad, punto de cristalización, etc.)

13.4 Olefinas o alquenos.

Su forma molecular es C_nH_{2n} y presenta hibridación sp^2 .

13.4.1 Estructura. Tipos.

Presenta enlace doble (y), siendo los que presetan 2 (dienos) los de mayor interés. Según la posición se clasifican en:

Aislados: hay dos o más enlaces sencillos entre los dobles.

Conjugados: hay un enlace sencillo entre los dobles.

Acumulados: enlaces dobles seguidos.

13.4.2 Nomenclatura.

Lo mismo que los alcanos pero terminado en -eno.

Algunos nombres vulgares de radicales:

-CH=CH₂ : etenilo ; vinilo.

=CH₂ : metileno.

- CH₂-CH=CH₂ : 3-propenilo ; alilo.

13.4.3 Reactividad.

Tienen gran reactividad como consecuencia de su insaturación.

- Adición al doble enlace de moléculas de pequeño tamaño (halógenos, halogenuros de H, agua, ácido sulfúrico)
- Regla de Markovnikov: transcurre a través de carbocationes, adicionándose al C menos hidrogenado o más sustituido. En las reacciones de dienos se realiza la adición en los carbonos externos de la insaturación.
- Alquilación: produciendo alcanos, es la inversa al craqueo.
- Polimerización por adición: resultando polímeros que pueden ser radicalico, iónico y coordinación (a-iso-sindio-tácticas).
- Oxidación con rotura de cadena generalmente con permanganato potásico y con ozono.

13.4.4 Métodos de obtención de olefinas.

De laboratorio: generalmente por eliminación de compuestos funcionales o por adición de H a un alquino. Regla de Saytzeff: el H que se elimina pertenece al C menos hidrogenado:

Industrial: se realiza mediante craqueo térmico de alcanos. Se produce una serie de reacciones secundarias como deshidrogenación formando alquinos y diolefinas y reacciones de cicloadición que si van seguidas de deshidrogenación se forman compuestos aromáticos.

13.4.5 Olefinas de mayor interés.

- etileno. Para la fabricación del polietileno.
- propileno: idem que el etileno.
- Butenos: son valiosos para la síntesis de otros productos.
- 1,3 butadieno: transformación en cauchos.
- Isopreno(2, metil-1,3,butadieno) aplicación para el caucho sintético.

13.4.6 Plásticos.

Generalmente constituidos por poli(etileno o propileno). Los polímeros se clasifican en termoplásticos, termofijos y elastómeros. Los termoplásticos tienen las cadenas moleculares independientes entre sí unidas por fuerzas de Van der Waals.

La diferencia entre los elastómeros y termofijos es la frecuencia de uniones entre las cadenas siendo más alejadas en los primeros.

Los polímeros presentan diversos grados de densidad y de ramificaciones.

13.4.7 Cauchos.

Son de naturaleza elastómero. Está formado por unidades de cis-isopreno. El isómero trans se denomina gutapercha siendo más rígido y duro. El proceso de vulcanización consiste en unir las cadenas de poliisopreno por medio del azufre. En función del azufre, el caucho tendrá más o menos flexibilidad siendo inversamente proporcional. En el laboratorio se han sintetizado el butadieno (BR) el butilo-isopreno(IIR) que se utiliza en la fabricación de airbag y el butadieno-estireno(SBR) que se utiliza en la fabricación de cintas transportadoras.

13.5 Acetilénicos o alquinos.

No saturados con triple enlace de estructura C_nH_{2n-2}

13.5.1 Estructura.

El carbono presenta hibridación sp .

13.5.2 Reactividad.

Son sustancias muy reactivas siendo algunos ejemplos:

- polimerización: sobre todo en presencia de complejos de Ni.
- vinilación:

13.5.4 Métodos de obtención.

Laboratorio:

Hidrólisis del carburo cálcico:

Deshidrohalogenación de derivados dihalogenados:

Industrial: Por pirólisis de cualquier hidrocarburo.

13.5.5 Aplicaciones sintéticas del acetileno.

Con HCl: cloruro de vinilo y su polímero (PVC).

Con NCN: acrilonitrilo y su polímero

Con RCOOH: esteres vinílicos.

Con ROH: eteres vinílicos.

Con H₂O: ácido acético.

Con Cl₂: di y tricloroetileno.

Con ROH/CO: acrilatos y su polímero.

13.6 Naftenos.

Son los hidrocarburos alicíclicos. Son compuestos saturados, isómeros de las olefinas siendo su fórmula molecular C_nH_{2n}. Pueden ser saturados o insaturados y se nombran igual que los alcanos anteponiendo ciclo. Pueden ser policíclicos.

13.6.2 Propiedades físicas.

Tiene propiedades similares a sus homólogos de cadena abierta, pero con puntos de ebullición y fusión superiores además de ser más densos.

13.6.3 Reactividad.

Los términos inferiores dan reacciones de adición por apertura del ciclo. Los términos superiores reaccionan mediante reacciones de adición (olefinas) o sustitución (parafinas). Con catalizadores ácidos presentan isomerización.

13.6.4 Métodos de obtención.

Laboratorio:

Deshalogenación de derivados dihalogenados:



Reacciones de cicloadición.

Industriales:

Se utilizan las fracciones de C₆ y C₇. obteniéndose los naftenos por hidrogenación de los aromáticos.

Tema 14. Hidrocarburos aromáticos. Aislados, condensados y heterocíclicos.

14.1 Introducción.

Junto con las olefinas son los pilares básicos de la industria petroquímica. El compuesto aromático por excelencia es el benceno aunque hay compuestos no bencénicos con las mismas propiedades y reactividad que estos.

14.2 Estructura del benceno.

Tiene fórmula molecular C₆H₆. se han atribuido muchas estructuras siendo la de kekulé la más aceptada. Las reacciones que experimenta son de sustitución. La obtención de un único compuesto por la sustitución de un H indica que todos sus H son equivalentes. Esto último indica que el benceno es un híbrido de resonancia entre estructuras en las que los enlaces dobles no están localizados sino que todos los enlaces participan de una estructura

intermedia, de ahí su gran estabilidad. Sus átomos de C presentan hibridación sp^2 .

14.3 Concepto de aromaticidad. Regla de Hückel.

Existen otros compuestos con las mismas características del benceno como por ejemplo:



Por lo que el concepto de aromaticidad no se reduce sólo a la tenencia de un anillo bencénico sino que son aquellos compuestos insaturados, de estructura plana cíclica con dos nubes electrónicas distribuidas encima y debajo del plano de la molécula y que reacciona por sustitución. La regla de Hückel además de lo anterior introduce que el n° de electrones debe ser $4n+2$.

14.4 Propiedades físicas del benceno y sus derivados hidrocarbonatos (arenos).

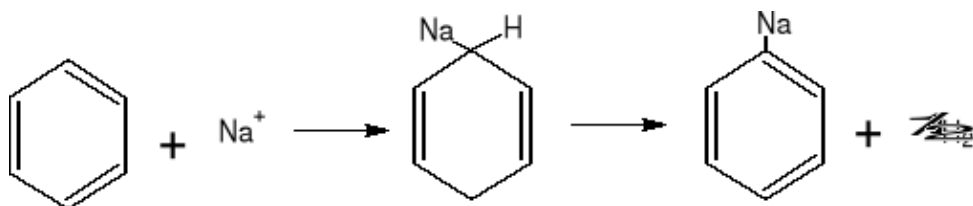
Presentan características parecidas a sus homólogos alcanos, siendo insolubles en agua y solubles en disolventes poco polares.

14.5 Nomenclatura.

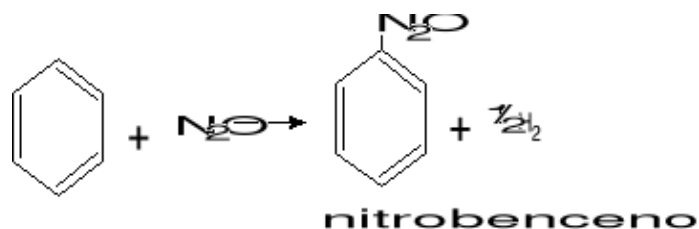
Los aromáticos se nombran según el n° de anillos y la posición relativa entre ellos. Los arenos se nombran anteponiendo el nombre del radical alquílico. Si el anillo tiene más de un sustituyente se nombra según los n° de orden más bajo con los prefijos (orto, meta y para). El dimetil-benceno se denomina xileno, el radical benceno se denomina fenilo y el radical del tolueno se denomina bencilo.

14.6 Reactividad. Sustitución electrófila aromática.

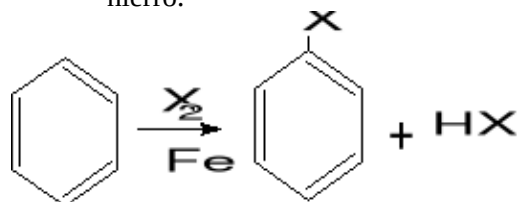
El reactivo atacante debe tener carácter electrófilo bien como catión o como ácido de Lewis. El reactivo reacciona con el anillo aromático eliminando un protón (H^+) al medio



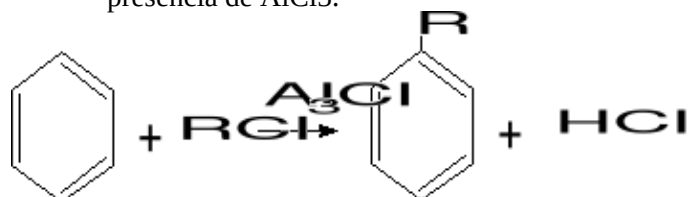
- Nitración: Cuando el compuesto aromático reacciona con la mezcla sulfonítrica ($H_2SO_4 + HNO_3$)



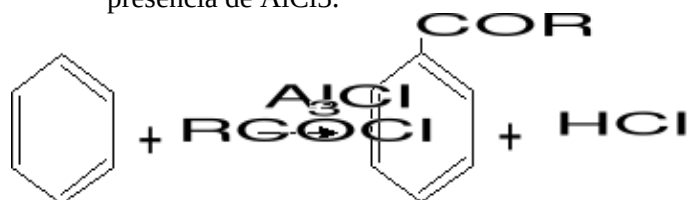
- Halogenación: cuando reacciona con el halógeno en presencia de hierro.



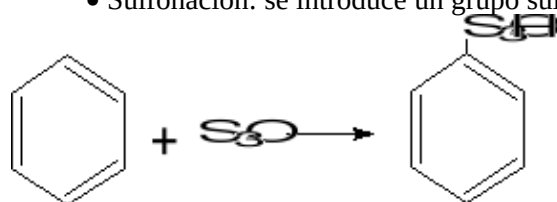
- Alquilación: por medio de la reacción de Friedel y Crafts (FK) en la que el compuesto aromático reacciona con derivados halogenados en presencia de AlCl_3 .



- Acilación: también es una reacción (FK) entre un cloruro de ácido en presencia de AlCl_3 .



- Sulfonación: se introduce un grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$)



14.7 Orientación en la sustitución de un segundo sustituyente.

- Si es activante (cede electrones al anillo): $-\text{OH}$, OR , $-\text{NR}_2$. orientan a un segundo sustituyente a las posiciones orto y para.
- Si es desactivante (atractores de electrones): $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Orientan al 2º a la posición meta.

14.8 Otras reacciones de los arenos.

- hidrogenación: en presencia de catalizador de Ni se transforma en ciclohexano.
- Halogenación: con Cl y en presencia de luz ultravioleta se adiciona 3

Cl₂ transformándolo en hexaclorociclohexano.

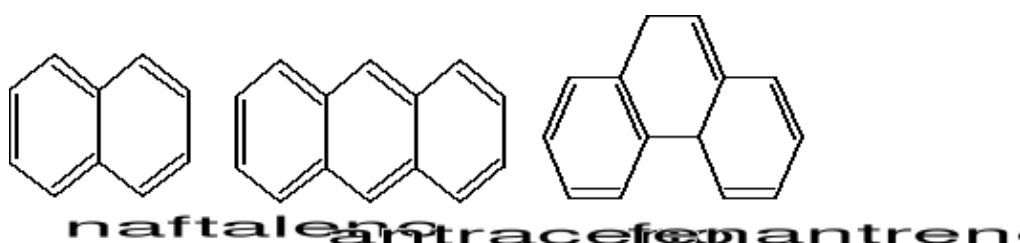
- Oxidación: con ozono se fragmenta el anillo transformándose en tres moléculas de glioxal.

14.9 Hidrocarburos polinucleares aislados.

Tienen los anillos independientes, son muy reactivos ya que un anillo actúa de activante del otro.

14.10 Hidrocarburos polinucleares condensados.

Los más importantes son:



- Naftaleno: su fórmula molecular es C₁₀H₈. si algún anillo está hidrogenado se antepone el prefijo dihidro, tetrahidro, etc. Es más reactivo que el benceno. Con O₂ en presencia de V₂O₅ se oxida a anhídrido ftálico. Con CrO₃ a 1,4 naftoquinona. Con KmnO₄ a ácido orto-benzenodicarboxílico. Con Na y etanol se hidrogena.
- Antraceno y fenantrén: su fórmula molecular es C₁₄H₁₀. reacciona transformándose en las dicetonas correspondientes al anillo central.

14.11 Métodos de obtención de los hidrocarburos aromáticos.

Los métodos de laboratorio carecen de importancia, puesto que se obtiene de los recursos naturales (combustibles fósiles). La fracción más importante procedente del craqueo es la C₅. para la separación de los no aromáticos y posteriormente la separación entre ellos se utilizan varias técnicas como: destilación del azeótropo, destilación extractiva, extracción líquido-líquido, cristalización por enfriamiento, etc.

14.12 Aromáticos de mayor interés y aplicaciones.

Los más demandados son BTX (benceno, tolueno y xileno).

- Benceno: es el más importante y se utiliza como disolvente.
- Tolueno: es la materia prima para obtener benceno, para la fabricación de TNT y espumas de poliuretano.
- Xilenos: según el isómero se utiliza para diferentes cosas: el orto se utiliza para la fabricación de PVC y en la fabricación de poliésteres. El meta tiene menor importancia siendo el producto de su oxidación (ácido isoftálico) de interés para la fabricación de fibras y poliésteres como el Nomex. El para se utiliza para la fabricación del ácido tereftálico componente para la fabricación de fibras y plásticos (PET) como el kevlar.
- Etilbenceno: base para la fabricación de poliestireno(plásticos) y cauchos.

- Cumeno: es el isopropilbenceno y se utiliza para la obtención de fenol y cetona.
- El naftaleno y antraceno se utilizan en la industria de colorantes, disolventes y plásticos.

Tema 15. Derivados halogenados. Alifáticos, aromáticos y vinílicos.

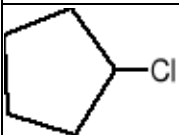
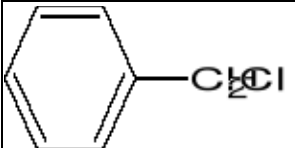
15.1 Halogenuros de alquilo.

15.1.1 Introducción.

Son derivados de hidrocarburos en los que se ha sustituido átomos de H por X. Se representa por R-X. Representa uno de los grupos más importantes tanto en el terreno industrial como en el de la síntesis orgánica.

15.1.2 Clasificación y nomenclatura.

Se clasifican en primario, secundario o terciario según el C al que está unido. Según los nº de X se clasifican en mono, di, tri, tetra o polihalogenados. Según el lugar que ocupa X pueden ser vecinales o geminales.

Fórmula	Nombre vulgar	Nombre IUPAC
	Bromuro de metilo	Bromometano
	Yoduro de etilo	Yodoetano
	Cloruro de ciclopentilo	Clorociclopentano
	Cloruro de bencilo	clorometilbenceno

15.1.3 Propiedades físicas.

Son sustancias líquidas con punto de ebullición superiores a los alcanos. El pb es mayor cuanto mas M tiene X y es menor cuanto más ramificado está. Se encuentra polarizado por la diferente electronegatividad del X. No son solubles en agua siendo solubles en disolventes orgánicos.

15.1.4 Reactividad.

Presentan dos tipos de reacciones:

- Sustitución: son buenos en síntesis orgánica por la facilidad en que son desplazados

Sustrato

Reactivo

Grupo funcional

Formación enlace

R-X

H-

R-H alcano

C-H

R-X

alquino

C-C

R-X

OH-

R-OH alcohol

C-O

R-X

R-OR' éter

C-O

R-X

SH-

R-SH tiol

C-S

R-X

SR'

R-S-R' tioéter

C-S

2R-X

=S

R-S-R sulfuro

C-S

R-X

NH₃

R-NH₂ amina primaria

C-N

R-X

R₂NH amina secundaria

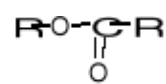
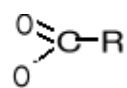
C-N

R-X

R₃N amina terciaria

C-N

R-X



ester

C-O

R-X

nitrilo

C-C

R-X

R-N₃ azida

C-N

R-X

I-

R-I yoduro

C-I

- Eliminación: en presencia de bases fuertes experimenta una reacción de deshidrohalogenación transformándose en olefinas. En los derivados dihalogenados si X esta aislado se transforma en una diolefina y si X está vec o gem se transforma en un alquino.

15.1.5 Métodos de obtención.

- laboratorio: se utilizan dos procedimientos por sustitución y por adición.
 - ♦ A partir de alcoholes: se sustituye el grupo hidróxilo por X.
 - ♦ A partir de hidrácidos a alquenos o a alquinos.
 - ◊ La adición a alquenos produce un monohalogenado:
 - ◊ La adición a alquinos produce un gem-dihalogenado:
 - ♦ Adición de halógenos a alquenos y a alquinos.
- Industrial: los más importantes son los derivados clorados que se usan como disolventes y pesticidas.

15.1.6 Productos de interés industrial.

- Cloruro de metilo (CH_3Cl) se sintetiza clorando el metano o por acción del HCl sobre el metanol. Destaca en la síntesis de metilsiliconas, fabricación de plomo tetrametilo o como disolvente.
- Cloruro de metileno (CH_2Cl_2) se utiliza como decapante, disolvente y desengrasante.
- Cloroformo (CHCl_3). Se utiliza en la fabricación del CCl_2F_2 que es un refrigerante y del tetrafluoroetileno $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ que es el monómero del teflón. Se utilizaba como narcótico pero en presencia de luz se oxida y se trasforma en Cl_2CO fosgeno que es venenoso.
- Tetracloruro de carbono (CCl_4) se utiliza como propelente, disolvente y extinción de incendios, también se puede sintetizar a partir del sulfuro de carbono.
- Cloruro de etilo ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{Cl}$) utilizado en la síntesis del plomotetraetilo.
- 1,2 dicloroetano ($\text{CH}_2\text{Cl--CH}_2\text{Cl}$) la deshidrohalogenación lo transforma en cloruro de vinilo que es monómero del PVC.
- Derivados fluorados: sirven para la fabricación de sustancias frigoríficas, gases propulsores, formadores de espumas poliméricas. Peligrosos para la capa de ozono.
- Derivados bromados: son más caros.
 - ♦ Bromuro de metilo: es un biocida tóxico.
 - ♦ 1,2 dibromoetano: aditivo de gasolina que tiene Pb para evitar el depósito de óxido de Pb en el cilindro.

15.1.7 Antiñífugos.

Los clorobromados y fluorobromados presentan buenas propiedades extintoras. Como no deja residuos son buenos extintores de incendios para equipos delicados. Se conocen como halones. También se utilizan como aditivo en la fabricación de materiales plásticos para la construcción.

15.1.8 Anestésicos y transportadores de oxígeno.

Algunos fluorados han sustituido al éter o al óxido nitroso como anestésico dado su menor riesgo. Algunos compuestos perfluorados son disolventes del

oxígeno y se utiliza en el tratamientos de anemias y hemorragias.

15.2 Halogenuros de arilo. Halogenuros de vinilo.

15.2.1 Intruducción.

Los halogenuros de arilo son los que presentan un halógeno unido a un anillo aromático y los de vinilo se encuentran unido a un radical vinilo.

15.2.2 Clasificación y nomenclatura.

Los halogenuros de arilo se representan por Ar-X y los de vinilo por R-CH=CHX .

15.2.3 Propiedades físicas.

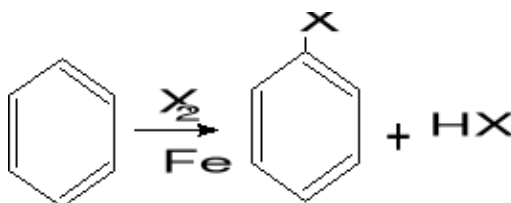
Presenta la misma relación respecto a los de alquilo. Es destacable el bajo valor del momento dipolar.

15.2.4 Reactividad.

Se limita a reacciones SEA. El átomo de X desactiva el anillo aromático por efecto inductivo ($-I$) pero debido al efecto conjugativo del halógeno (K), orienta al sustituyente a las posiciones orto y para.

15.2.5 Métodos de obtención.

Halogenación directa: estudiada en 14.6.2

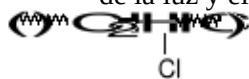


15.2.6 Productos de interés industrial.

- clorobenceno: es el producto de partida para la obtención del fenol, anilina, DDT y policlorobencenos.
- Cloruro de vinilo: gran demanda por ser el monómero del PVC. Se obtiene por:
 - ♦ A partir del acetileno por hidrocloración:
 - ♦ Por oxiclорación del etileno (en 3 fases)
- Tri y tetracloroetileno: se produce simultáneamente mediante cloración y deshidrocloración térmica del 1,2 dicloroetano: el tri se utiliza como disolvente y como agente extractor de grasas y el tetra conocido por percloroetileno se emplea para la limpieza de textiles.
- Cloropreno ($\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$) se produce por cloración directa del 1,3 butadieno y se utiliza para la síntesis del neopreno.
- Tetrafluoroetileno ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) se obtiene por descomposición térmica del clorodifluormetano con desprendimiento de HCl . Se utiliza para la fabricación del teflón.

15.2.7 Polímeros halogenados.

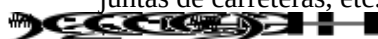
- policloruro de vinilo (PVC). Es uno de los polímeros de mayor producción mundial. Se comercializa de muchas formas y grados de rigidez incorporándoles plastificante. Se descompone por la acción de la luz y el calor desprendiendo HCl.



- Politetrafluoretileno (teflón): de gran resistencia física y química, aislante eléctrico e incombustible se utiliza en la fabricación de juntas y rodamientos.

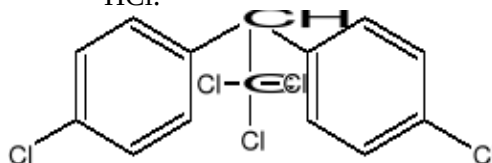


- Neopreno: nombre comercial del cloropreno. Tiene buenas propiedades mecánicas, resistente a disolventes, ozono y agentes ambientales. Se utiliza en la fabricación de cintas transportadoras, juntas de carreteras, etc.

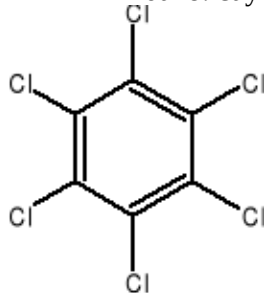


15.2.8 Insecticidas.

- DDT (4,4, dicloro-difenil-tricloroetano): tiene gran persistencia, de bajo coste y gran alcance a un gran número de especies dañinas. Sin embargo se ha restringido su uso por dañar también a especies beneficiosas (aves y mamíferos) además de presentar efecto acumulativo. Se transforma en DDE por pérdida de una molécula de HCl.



- Lindano: cuyos isómeros no son insecticidas.



Tema 16. Compuestos oxigenados con enlace sencillo C-O. Alcoholes, fenoles, éteres y epóxidos.

16.1 Alcoholes.

16.1.1 Introducción.

Son compuestos orgánicos con la presencia del grupo hidróxido ($-\text{OH}$). Cuando el radical es un alquilo se denomina alcoholes $\text{R}-\text{OH}$. Cuando es un arilo se denomina fenoles $\text{Ar}-\text{OH}$.

16.1.2 Clasificación y nomenclatura.

Tiene forma molecular $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ Clasificándose en primario, secundario o terciario según sea el C al que está unido. Hay varias maneras de nombrar a los alcoholes:

Fórmula	Carbinol	Alcohol
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	Metilcarbinol	Alcohol etílico
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_3$	Dimetilcarbinol	Alcohol isopropílico
	Isopropil-vinil-carbinol	Alcohol-1-vinil-isobutílico

16.1.3 Propiedades físicas.

Presentan mayor punto de fusión y ebullición que los hidrocarburos y derivados halogenados. Esto es así por los puentes de H intermoleculares. Son solubles en agua, disminuyendo su solubilidad cuando aumenta su peso molecular.

16.1.4 Propiedades químicas.

Puede experimentar dos tipos de reacción:

- Ruptura del enlace $\text{O}-\text{H}$.
 - ♦ Con metales dan alcóxidos metálicos.
 - ♦ Con ácidos y derivados dan ésteres.
 - ♦ Con derivados halogenados dan éteres.
 - ♦ Por oxidación dan aldehídos y cetonas.
- Ruptura del enlace $\text{C}-\text{OH}$.
 - ♦ Hay de dos tipos:
 - ◊ Sustitución: con X da derivado halogenado.
 - ◊ Eliminación: H (olefina); ROH (éter).

16.1.5 Métodos de obtención de alcoholes ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$).

Laboratorio:

Adición:

- de las olefinas ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$) con $\text{H}_2\text{O}/\text{H}$.
- De los carbonilos epóxidos con CH_3MgBr .
- Con la hidrogenólisis de epóxidos: 

Sustitución:

- de los éteres ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}'$) con HI .
- De los halogenuros de alquilo ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$) por hidrólisis con NaOH .

Reducción:

- de la hidrólisis de esteres: $R-CH_2-CH_2-COOR$.
- Reducción de aldehidos ($R-CH_2-CHO$), cetonas ($R-CO-R'$) y esteres ($R-CH_2-COOR$).

Industriales:

- a partir de olefinas procedentes de las fracciones petrolíferas: adicionando gas de síntesis ($CO+2H_2$) a las olefinas.
- A partir de productos naturales. Destilación seca de la madera(metanol) fermentación de carbohidratos (etanol).

16.1.6 Productos de interés industrial.

- Metanol (CH_3OH) materia prima para numerosos compuestos orgánicos. Como aditivo para mejorar el índice de octano, disolvente, fabricación de ácido acético, cloruro de metilo (CH_3Cl), fabricación de gasolinas mediante el proceso Móvil:
- Etanol (CH_3-CH_2OH) presente en las bebidas alcohólicas sirve como aditivo de carburante, disolvente y como materia prima para fabricar acetaldehído, eter dietílico, acetato de etilo y ácido acético. Se sintetiza por hidratación del etileno con presencia de un catalizador. se obtiene también por fermentación de hidratos de carbono.
- Isopropanol ($CH_3-CHOH-CH_3$) se obtiene por hidratación del propeno. La síntesis de alcoholes superiores se realiza por el procedimiento oxo o alfol.
- Etilenglicol (CH_2OH-CH_2OH) se obtiene a partir de etileno por oxidación y posterior hidrólisis. Tiene interés como anticongelante, fabricación de poliesteres, en cosmética como hidratante.
- Glicerina ($CH_2OH-CHOH-CH_2OH$) se obtiene por hidrólisis de grasas naturales y a partir del propileno. Se utiliza para la fabricación de resinas termofijas, humectantes, plastificantes y explosivos y como suavizante en cosmético.

16.2 Fenoles

16.2.1 Introducción.

Presentan el grupo hidróxilo unido a un anillo aromático.

16.2.2 Nomenclatura.

Se nombra el aromático correspondiente terminado en -ol. Si el hidróxido no es la función más importante se denomina hidroxí.

16.2.3 Propiedades físicas.

Son menos solubles que los alcoholes. Presentan mayor punto de ebullición.

16.2.4 Propiedades químicas.

Son más ácidos que los alcoholes pero menos que los ácidos carboxílicos. Presentan las reacciones propias de los alcoholes por ruptura del enlace O-H.

El anillo aromático presenta reactividad propia (SEA). Introduce un 2º sustituyente en las posiciones orto o para.

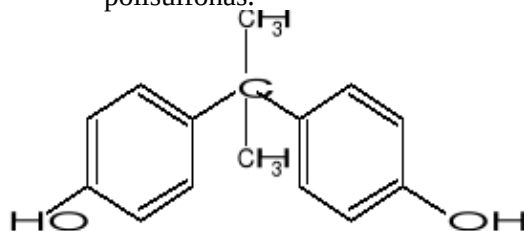
16.2.5 Métodos de obtención.

A partir de fenol:

- Formación del ácido sulfónico y posterior fusión con alcali.
- Formación de cumeno y posterior oxidación.
- Cloración del benceno y posterior hidrólisis.

16.2.6 Productos de interés industrial.

- fenol: bajo punto de fusión, irritante, siendo un producto intermedio para la fabricación de resinas fenólicas, bisfenol A, caprolactama, ácido adípico.
- Cresoles y xilenoles: los metil y dimetil menoles son conocidos como ácidos cresílicos (o-m-p-hidroxitolueno). La propiedad ácida se utiliza para extraerlos del petróleo mediante álcalis. Es desengrasante y desinfectante.
- Bisfenol A: formado por la reacción de dos fenoles con una acetona. Es un componente de las resinas epoxi, policarbonatos y polisulfonas.



- Otros derivados:
 - ♦ Pentaclorofenol: para tratamiento de maderas.
 - ♦ P-aminofenol y ácido acetilsalicílico: para medicinas.

16.2.7 Resinas fenólicas.

Son materiales polímeros termofijos. Se forma por condensación de fenol con formaldehído. Según el medio de reacción (ácido o básico) pueden ser:

- novolacas: en medio ácido con exceso de fenol. Se utiliza en la impregnación de papel y algodón con aplicaciones de laminados eléctricos, separadores de baterías, etc. En la manufactura de barnices y lacas.
- Resoles: en medio alcalino con exceso de formaldehído.

Las resinas fenólicas se utilizan en multitud de aplicaciones como sectores industriales como el electrónico (por ser aislante y resistencia mecánica), en aplicaciones domésticas (mangos de sartenes, carcasas de electrodomésticos, picaportes), los laminados con fines decorativos llamados formica, se fabrica tinta de impresora, material adhesivo y abrasivo. En forma de espumas utilizadas en construcción para aislante de edificios.

16.3 Éteres.

16.3.1 Introducción.

Es un átomo de oxígeno enlazando dos radicales. Si la cadena es única se forma el cíclico siendo epóxido si tiene tres eslabones.

16.3.2 Clasificación. Nomenclatura.

Son isómeros de los alcoholes. Pueden ser alifáticos o aromáticos, simétricos o asimétricos. Los cíclicos son isómeros de los carbonílicos y de los cicloalcoholes. Se nombra los radicales seguido de la palabra éter. Si es simétrico se antepone di.

16.3.3 Propiedades físicas.

Punto de ebullición similar al de los alcanos. Menos solubles que los alcoholes siendo los cíclicos más solubles. Son buenos disolventes de compuestos orgánicos, utilizados en procesos de extracción.

16.3.4 Propiedades químicas.

Son poco reactivos, siendo sólo los ácidos los que originan su degradación. Los aromáticos tiene reacciones SEA teniendo en cuenta que un 2° sustituyente se realiza en las posiciones orto o para.

16.3.5 Métodos de obtención.

- deshidratación de alcoholes con ácidos (eliminación): es útil para obtener éteres simétricos:
- Síntesis de Williamson (sustitución): reacciona un alcóxido con un derivado halogenado:

16.3.6 Productos de interés industrial.

- Eter etílico: se utilizaba como anestésico pero dejó de utilizarse por su carácter explosivo al contacto con el aire. Se utiliza como disolvente, síntesis orgánica y procesos de extracción.
- Etil-tercbutil-éter (ETBE) se utiliza como aditivo a gasolinas para aumentar el índice de octano. Se obtiene por la reacción del isobuteno con el metanol.
- Tetrahidrofurano (THF): es un buen disolvente y se utiliza en la obtención del polímero tetrametilenglicol, componente importante en la fabricación de fibras de poliuretano.

16.4 Epoxidos.

16.4.1 Introducción.

Son éteres cíclicos de tres eslabones y son isómeros de aldehidos y cetonas.

16.4.2 Nomenclatura.

Se nombra como óxido del alqueno correspondiente.

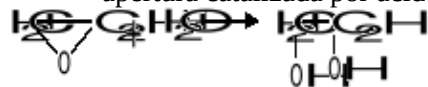
16.4.3 Propiedades físicas.

Presentan puntos de ebullición y fusión mayores a los éteres lineales. Su solubilidad en agua es mayor que los éteres lineales.

16.4.4 Propiedades químicas.

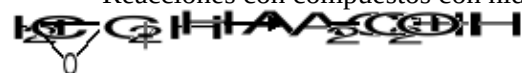
Son compuestos muy reactivos dando reacciones de apertura del anillo.

- apertura catalizada por ácidos para dar glicoles.



Oxido de etileno etilenglicol

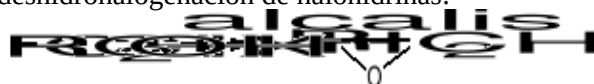
- Reacciones con compuestos con hidrógenos activos:



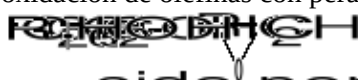
Oxido de etileno

16.4.5 Métodos de obtención.

- deshidrohalogenación de halohidrinás:



- oxidación de olefinas con perácidos:



cido peroxibenzoico

- oxidación de olefinas con oxígeno y Ag como catalizador:



16.4.6 Productos de interés industrial.

- óxido de etileno: producto de partida para muchos compuestos. Es un gas licuable. Se utiliza como fumigante. Es tóxico y forma mezcla explosiva con el aire.
- Óxido de propileno: de interés para la síntesis de poliéteres y poliuretanos.

16.4.7 Resinas epoxi.

Son materiales termofijos. Su unidad estructural es



Se obtiene por condensación de compuestos polihidroxílicos como el bisfenol A y la epiclorhidrina. Tienen características mecánicas buenas utilizándose para la fabricación de adhesivos y como material matriz para compuestos de fibra de carbono.

Tema 17. Compuestos oxigenados con enlace doble C=O. Compuestos carbonílicos. ácidos carboxílicos, anhídrido de ácido, cloruro de ácido, ésteres.

17.1 Compuestos carbonílicos.

17.1.1 Introducción.

Se caracteriza por tener el grupo carbonilo (-C=O) en su molécula. Si el grupo está en un extremo se llama aldehído sino cetona.

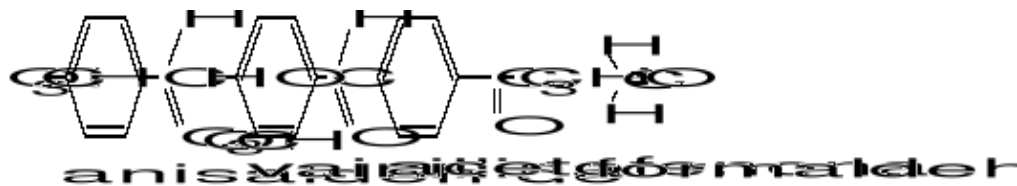
17.1.2 Estructura.

Tiene una estructura polarizada por la mayor electronegatividad del oxígeno. Los sustituyentes pueden ser alifáticos o aromáticos.

17.1.3 Nomenclatura.

Pueden ser nombrados de tres maneras:

- IUPAC: los aldehídos acabados en al y las cetonas en ona.
- Común: tomando el nombre del ácido seguido de la palabra aldehído. Si es una cetona, nombrando los dos radicales seguido de la palabra cetona:
- Otras veces por el nombre vulgar:



17.1.4 Propiedades físicas.

Su polaridad se traduce en altos puntos de ebullición aunque inferior al de los alcoholes y ácidos carboxílicos. Los términos inferiores son solubles en agua disminuyendo ésta cuando aumenta la cadena hidrocarbonada. El equilibrio entre la forma carbonilo y enólica se denomina tautomería ceto-enólica. Es más estable la forma cetona.

17.1.5 Propiedades químicas

los aldehídos son fácilmente oxidables a los correspondientes ácidos carboxílicos, no siendo así en las cetonas. Las reacciones principales se realizan siempre a través del carbono carbonílico.

- Reacciones de adición: con H_2O dan alcoholes secundarios (los aldehídos), terciarios (las cetonas), e hidratos. Con NaCN da cianhidrina que con H_2O obtenemos alfa-hidroxiácido.
- Reacciones de condensación con amoníaco y derivados: es una reacción de adición que elimina posteriormente una molécula de agua. Las oximas, R-C(R')=NOH calentadas en presencia de PCl_5 experimenta la llamada transposición de Beckman en la que convierten en amidas N-sustituidas.
- Oxidación: presenta un estado intermedio entre alcoholes y ácidos carboxílicos. Los aldehídos se oxidan más fácilmente, bien por oxidantes comunes ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3) y también por

cationes (Ag^+ , Cu^{2+}). La reacción de cannizaro que se produce en medio alcalino, se produce una oxidación-reducción, transformándose en alcohol y ácido carboxílico. Para oxidar a las cetonas se necesitan condiciones enérgicas. Reacción del haloformo de metil-cetonas:

- Reducción: se reducen a alcoholes o hidrocarburos saturados. A los primeros con hidruros metálicos y a los segundos con catalizadores de Zn/Mg , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.
- Polimerización: los aldehídos de bajo peso molecular tienen tendencia a polimerizarse.

17.1.6 Métodos de obtención:

las mismas reacciones de oxidación-reducción de los compuestos carbonilos pero en sentido contrario sirve para su obtención.

Laboratorio:

- oxidación de alcoholes con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Oxidación de olefinas con O_3 (ozonización).
- Hidrólisis de oximas en medio ácido.

Industrial.

- hidroformilación de olefinas.
- Oxidación de olefinas.
- Oxidación y deshidrogenación de alcoholes.

El formaldehído se sintetiza por oxidación del metanol en presencia de catalizadores de plata: éste se polimeriza mediante condensación formando fibras y plásticos (polióxido de metileno).

Acetaldehído (etanal) se obtiene por deshidrogenación catalítica del etanol en presencia de Cr , oxidación de etanol con oxígeno en presencia de Ag , hidratación del acetileno en presencia de sales mercurícas. Se utiliza como producto de síntesis en la obtención del ácido acético y del cloral.

Benzaldehído. Es el aromático más sencillo y se sintetiza a partir del tolueno por cloración radicalica con posterior hidrólisis seguida de deshidratación. Tiene interés en la síntesis orgánica, fabricación de colorantes, medicamentos y perfumes.

Acetona ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) Se obtiene del isopropanol por deshidrogenación o por oxidación. Presenta interés como disolvente en la industria textil, pinturas, explosivos, barnices y en síntesis orgánica.

Ciclohexanona: se sintetiza por oxidación del ciclohexano con oxígeno en presencia de acetato de Mn o por hidrogenación del fenol. Se utiliza para la fabricación de nylon 6.

17.2 Ácidos carboxílicos.

17.2.1 Introducción.

Caracterizado por el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$). Los que presentan grandes

cadenas forman parte de grasas y aceites.

17.2.2 Estructura y nomenclatura.

Se nombran como el hidrocarburo del mismo n° de C, terminado en -oico, anteponiendo la palabra ácido. Los inferiores tienen nombres vulgares: ácido metanoico = ácido fórmico (CHOOH). Los ácidos pueden ser mono, di, o policarboxílicos, según los grupos carboxilo que presenten.

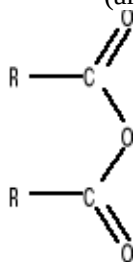
17.2.3 Propiedades físicas.

Son los compuestos orgánicos de mayor acidez. Son solubles, disminuyendo a medida que aumenta el peso molecular. Presenta mayor punto de ebullición que los alcoholes.

17.2.4 Propiedades químicas.

Hay cuatro tipos de reacciones:

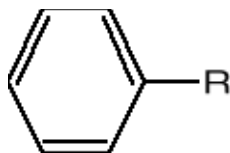
- las que implican la ruptura del enlace O-H con metales o bases formando sales. Se utiliza para separar compuestos carboxílicos de otros orgánicos.
- Las que implican la ruptura C-OH formando derivados de ácido (sustitución acílica). Supone la sustitución del grupo OH del carboxilo por un nucleófilo Z: si Z es Cl (cloruro de ácido), NH₂ (amida); -OR' (éster); etc.
- Las que implican la ruptura simultánea de O-H y R-C. (descarboxilación):
- Las que implican la ruptura simultánea de O-H y C-OH (anhídridos):



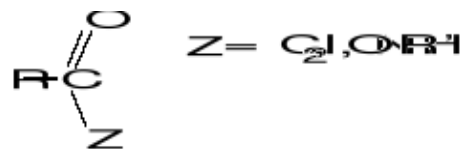
17.2.5 Métodos de obtención.

Laboratorio.

Por oxidación de:

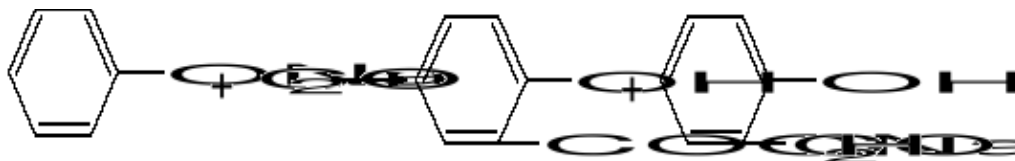


Por hidrólisis de:



Por carbonatación de compuestos organometálicos:

Por carbonatación de Kolbe: dando exclusivamente ácidos carboxílicos aromáticos.



Industrial:

- ácido fórmico (HCOOH) se obtiene a partir de monóxido de carbono e hidróxido sódico con posterior tratamiento con ácido: . Se obtiene también como subproducto de la oxidación de parafinas y tiene interés por la fabricación de ésteres, ácido oxálico, etc.
- Ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$). Se obtiene por oxidación del etanol a partir de acetaldehído en presencia de sales de Mn: . También se fabrica por oxidación de n-butano, acompañado de productos secundarios. El proceso Monsanto utiliza metanol y monóxido de carbono con un catalizador de rhodio: . Se aplica para síntesis orgánica. El del vinagre se produce por oxidación bacteriana del etanol.
- Ácido butírico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) se encuentra en la mantequilla. Se obtiene por oxidación del aldehído correspondiente y se utiliza en la industria del perfume.
- Ácidos acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH-CO}_2\text{H}$) y metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO}_2\text{H}$) tienen interés por ser monómeros del poli(ácido acrílico) y poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo). Se obtiene a partir de óxido de etileno. El ácido metacrílico y el metacrilato de metilo se obtienen a partir de acetileno.
- Ácidos grasos: presentan más de diez átomos de carbono. Tienen interés para la fabricación de jabones. Se pueden obtener por oxidación catalítica de parafinas
- Los ácidos dicarboxílicos de mayor interés son:
 - ◆ El oxálico (HOOC-COOH). Que se prepara por fusión alcalina del formiato sódico, seguida de hidrólisis ácida. Se utiliza como blanqueante del cuero, procesos de tinción y fotograbado.
 - ◆ El ácido succínico($\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$). Se obtiene por hidrogenación del ácido maleíco. Sirve para fabricación de pinturas, lacas, medicina y perfumería.
 - ◆ Ácido adípico ($\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$) Se utiliza para la fabricación del nylon 6,6.
- De los ácidos dicarboxílicos aromáticos, el isómero para, ácido tereftálico es de gran interés para la síntesis de poliésteres de aplicación en industria textil, en la de envase y embalaje.

- El ácido carbónico es el hidroxiaácido más sencillo, inestable a temperatura ambiente, siendo sus derivados estables.

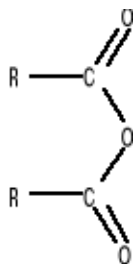
17.3. Derivados de ácidos carboxílicos: anhídridos de ácido, cloruros de ácido. Esteres.

Son funciones derivadas de los ácidos carboxílicos. Todos tienen la presencia del grupo acilo $R-C=O$, estando sustituido el carbono carbonílico por; $-OOCR$ (anhídridos), $-Cl$ (cloruros), $-OR$ (esteres) y $-NH_2$ (amidas).

Los cloruros, anhídridos y esterres tienen puntos de ebullición parecidos a los compuestos carbonílicos pero inferior a los de los ácidos carboxílicos. Los esterres más volátiles tienen olor a frutas y se utilizan en la fabricación de perfumes y aditivos. Los términos inferiores son solubles en agua.

17.3.1 Anhídridos de ácido.

Tienen estructura:



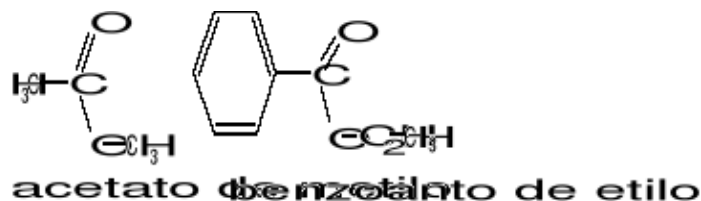
pueden ser aromáticos, alifáticos o mixtos. Se obtienen por deshidratación intramolecular de los ácidos carboxílicos o por reacción de un cloruro de ácido con la sal sódica de un ácido carboxílico. El anhídrido acético tiene gran interés industrial por ser el agente de acilación (introducción de un grupo acilo en la molécula). Se utiliza en la fabricación de aspirina, rayón, acetato de vinilo. El anhídrido ftálico se utiliza en la fabricación de plastificantes, polímeros alquídicos al reaccionar con glicerina con aplicación en la industria de pinturas.

17.3.2 Cloruros de ácido.

Son sustancias muy reactivas, siendo el más utilizado el cloruro de tionilo (Cl_2SO). Dada su reactividad se utilizan como productos de partida para determinadas reacciones. Concretamente en la reacción con amoníaco y sus derivados las aminas transformándose en amidas. Reaccionan violentamente con agua transformándose en ácido carboxílico y desprendiendo ácido clorhídrico.

17.3.3 Esteres.

Se preparan por reacción entre un alcohol y un ácido carboxílico o con un cloruro de ácido. Se nombran con el ácido carboxílico del que provienen acabado en -ato seguido del nombre del radical del alcohol.



Los esterres se clasifican en naturales y sintéticos.

- naturales: se encuentran en distintos productos, los que presentan bajo peso molecular son líquidos con olor a frutas, los de alto peso se conocen como lípidos y entre ellos se encuentran las grasas, aceites y ceras. Las grasas y aceites son triglicéridos en los que el H de los grupos hidroxilo de la glicerina se han sustituido por restos de ácidos grasos. Los ácidos grasos de las grasas son saturados mientras que los de los aceites son insaturados, presentando en ambos cadena lineal y n° impar de átomos de C en el radical hidrocarbonato. Los ácidos grasos de los aceites comestibles se oxidan en contacto con el aire volviéndose rancios. En la industria se hidrogenan catalíticamente algunos aceites insaturados para producir grasas sólidas (endurecimiento) como por ejemplo el caso de la margarina. Hay tres indicadores que aportan información acerca de la naturaleza de una grasa: índice de yodo, índice de saponificación y el índice de ácido. El ácido oleico (C₁₇H₃₃COOH) es el más importante de los ácidos grasos. Presenta una única insaturación. Las ceras son sustancias sólidas cuya composición química corresponde a monoesteres de ácidos grasos y alcoholes grasos. No son por tanto triglicéridos.
- Sintéticos: los de interés industrial son los poli(esteres) de gran aplicación en la industria textil y del envase. El de mayor aplicación es el poli(tereftalato de etileno). Se utiliza en la confección de tejidos como el Tergal. También se utiliza para la fabricación de envases, conocido por las siglas PET (PoliEtilenTereftalato).

17.3.4 Jabones.

Corresponde a la sal sódica o potásica de ácidos grasos saturados o insaturados. Se obtienen por hidrólisis alcalina de grasas y aceites. Los jabones procedentes de las grasas son jabones duros mientras que los que se obtienen directamente a partir de los ácidos grasos muy insaturados se denominan jabones blandos. Son compuestos solubles en agua, tensioactivos y humectante consiguiendo cualidades limpiadoras. Los jabones naturales no consiguen buenos rendimientos limpiadores en aguas duras ya que los cationes que contienen (Ca o Mg) precipitan los jabones. En la actualidad se fabrican a gran escala tensioactivos de síntesis, conocidos por detergentes que no presentan este problema.

Tema 18. Compuestos nitrogenados. Nitrocompuestos, aminas, sales de diazonio, amidas y nitrilos.

18.1 Nitrocompuestos.

18.1.1 Introducción.

Presentan la agrupación -NO₂ en la molécula.

18.1.2 Estructura y nomenclatura.

En los aromáticos la carga + del átomo de N se deslocaliza sobre el anillo, de ahí su estabilidad. El grupo nitro es un desactivante dirigiendo un segundo sustituyente a la posición meta.

18.1.3 Nomenclatura. Clasificación.

Se nombran anteponiendo el prefijo nitro al nombre del hidrocarburo al que pertenece.

CH₃-CH₂-NO₂: nitroetano;

18.1.4 Propiedades físicas.

Tienen un elevado momento dipolar lo que ocasiona elevados puntos de ebullición y de fusión. Son insolubles en agua. Son tóxicos por inhalación o a través de la piel.

18.1.5 Propiedades químicas.

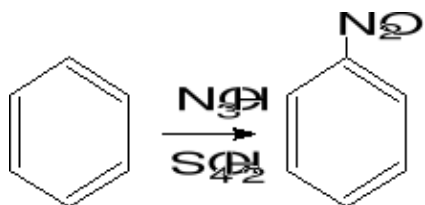
Presentan dos tipos de reacciones: sobre el grupo nitro o sobre la parte hidrocarbonada del compuesto, considerando aquí sólo las reacciones sobre el grupo nitro. La reacción más importante es la reducción a aminas:

18.1.6 Métodos de obtención.

Laboratorio e industriales.

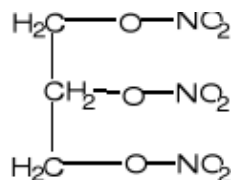
Los alifáticos se obtienen por reacción radicalica de los alcanos con ácido nítrico en fase de vapor o la sustitución de un halógeno en un halogenuro de alquilo por un grupo NO₂ con nitrato de plata:

Los aromáticos se obtienen directamente con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico:



18.1.7 Compuestos de interés industrial.

- Nitrometano se utiliza como combustible , síntesis de cloropirina (antiparasitario)
- 2-nitropropano: disolvente de resinas, pinturas, barnices y tintas.
- Nitroglicerina: potente explosivo. No es un nitrocompuesto es el trinitrato de glicerina.



- trinitrofenol: se utilizó como colorante y germicida, mientras que su sal amónica, picrato amónico como explosivo.
- Dinitrotolueno: se utiliza en la síntesis de diisocianatos utilizados en la fabricación de espumas de poli(uretano).
- Trinitrotolueno (TNT) o trilita . es un potente explosivo.
- Nitrocelulosa: según el grado de nitración tiene propiedades diferentes. Totalmente nitrada se utiliza como explosivo, con nitración baja se utiliza para la fabricación de adhesivo, si es media como plastificante.

18.2 Aminas.

18.2.1 Introducción.

Son compuestos orgánicos nitrogenados que pueden considerarse derivadas del amoníaco por sustitución de uno, dos o tres átomos de H por radicales hidrocarbonatos. Pueden ser primarias, secundarias o terciarias según que el átomo de N posea uno, dos o tres radicales alquilo. $\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$, etc.

En algunas ocasiones, el átomo de N posee cuatro sustituyentes hidrocarbonados, denominándose sal de amonio cuaternaria: $(\text{CH}_3)_4\text{NX}$.

18.2.2 Estructura. Nomenclatura.

Las aminas primarias se nombran con el nombre del radical al que se encuentra unido el grupo amino, seguido del sufijo amina:

las aminas secundarias y terciarias se nombran primero los radicales seguido de la palabra amina:

18.2.3 Propiedades físicas.

Tienen carácter polar. Forman puentes de hidrógeno pero más débiles que los de los alcoholes, presentando menores puntos de ebullición y fusión que éstos pero mayores que los alcanos. La solubilidad en agua disminuye con el nº de C. Presentan mal olor siendo las aromáticas bastante tóxicas. Poseen carácter básico siendo las secundarias las más básicas.

18.2.4 Propiedades químicas.

La reactividad está determinada por la presencia del par de electrones del átomo de N, comportándose como bases, como nucleófilos y como reductores.

18.2.5 Métodos de obtención.

Laboratorio.

- Reducción de nitrocompuestos:
- Alquilación del amoníaco:
- Aminación reductora de aldehídos y cetonas:
- Degradación de amidas:

Industrial.

- metilaminas: se obtienen a partir de metanol y amoníaco en presencia de alúmina. Las aminas superiores se obtienen a través de las amidas de los ácidos carboxílicos grasos, por calefacción y reducción del nitrilo resultante:
- Hexametilendiamina ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$) se obtiene por hidrólisis del adiponitrilo y sirve para la fabricación del nylon 6,6.
- Hexametilentetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) conocida como urotropina, se forma en la reacción de formaldehído con amoníaco. Presenta interés en la industria farmacéutica como antiséptico de las vías urinarias y en la industria de los plásticos como agente entrecruzante.
- Anilina $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ es la de mayor producción y sirve para la fabricación de espumas de poliuretano, antioxidantes y aceleradores de curado de cauchos, colorantes azoicos, plaguicidas, medicamentos, etc. Se obtiene por la reducción del nitrobenzeno o la amonólisis de clorobenzeno y del fenol.

18.3 Otros compuestos nitrogenados.

18.3.1 Sales de diazonio.

se forman en la reacción de diazotación (formación de la agrupación azo $-\text{N}=\text{N}-$) entre una amina primaria y un ácido nitroso.

Si la amina es alifática primaria, al reaccionar con el ácido nitroso se forma la sal de diazonio alquílica:

Esta sal es muy inestable y se descompone inmediatamente formando N_2 y un carbocatión que reacciona con cualquier nucleófilo transformándose en un alcohol, derivado halogenado o una olefina:

si la sal corresponde a una amina aromática, se mantiene estable a bajas temperaturas, por el fenómeno de resonancia que hace deslocalizar la carga del N en el anillo.

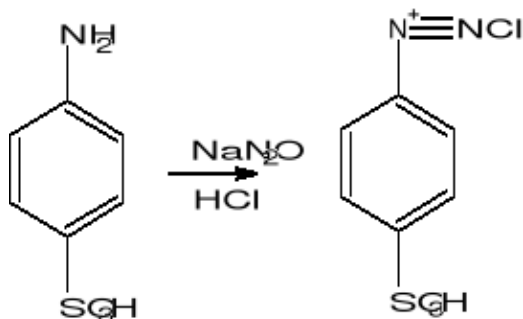
Propiedades químicas:

Experimentan dos tipos de reacciones: las que pierden el grupo azo y las que lo mantienen. En los primeros reaccionan rápidamente con un nucleófilo transformándose en derivados aromáticos, en las segundas dan lugar a sustancias coloreadas denominadas colorantes azoicos en una reacción llamada de copulación.

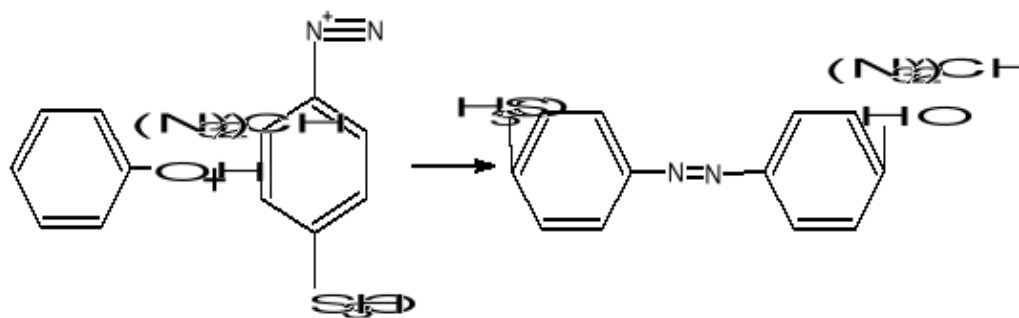
18.3.2 Colorantes azoicos.

Presentan en su molécula el grupo cromóforo azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Con las reacciones de copulación se ha desarrollado una importante industria de colorantes. Su formación transcurre en dos etapas.

1. reacción de diazotación de la amina aromática con nitrito sódico y ácido clorhídrico, para generar el ácido nitroso que es el agente diazotante:



2. La sal se copula con el compuesto aromático (fenol o amina) en las posiciones activas del anillo:



son solubles en agua al ser compuestos iónicos. También hay diazocompuestos que actúan como pigmentos es decir que no son solubles.

18.3.3 Amidas.

Son los acil-derivados de las aminas o del amoníaco o aminoderivados de los ácidos carboxílicos:

$R-CO-NH_2$ (derivado del amoníaco NH_3 , o aminoderivado carboxílico $R-CO$)

$R-CO-NH-R'$ (acil-derivado de amina NH , o aminoderivado carboxílico $R-CO$)

Estructura y nomenclatura:

Proviene de la condensación entre el grupo hidroxilo de un ácido carboxílico y un átomo de hidrógeno del amoníaco o de una amina, con pérdida de una molécula de agua:

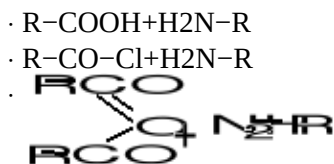
Se nombran con el nombre del ácido del que provienen seguido del sufijo amida.

Propiedades químicas:

Son todas sólidas a excepción de la formamida, los puntos de fusión son más

altos que los de los ácidos carboxílicos. Pueden ser alifáticas, aromáticas o mixtas.

Métodos de obtención de $R-CO-NH-R'$: (R también puede ser Ar)



Reactividad:

- con NaOBr da $R-NH-R'$
- con H da $R-CO_2H$
- con H_4LiAl da $R-NH_2$

Las amidas con el NH_2 libre, se transforman en nitrilos por deshidratación con pentóxido de fosforo.

Amidas de interés industrial:

- archilamida ($CH_2=CH-CO-CH_2$) sirve para fabricar poliacrilamida que es soluble en agua y que sirve como floculante o en procesos de flotación de minerales. Forma hidrogeles con aplicaciones en agricultura
- poliamidas de síntesis: formadas por condensación entre una diamina y ácido dicarboxílico. Pueden ser alifáticas, aromáticas o mixtas. Las alifáticas forman la familia de los nylones y las aromáticas las aramidas. El nylon se obtiene a partir del ácido adípico y hexametilén diamina. Se conoce como nylon 6,6. la E-caprolactama llamado comercialmente como perlón se obtiene por apertura del anillo aromático. Las poliamidas totalmente aromáticas mas conocidas son el nomex y el kevlar que se utilizan para la confección de trajes de bomberos ya que presentan resistencia a la llama. Aunque también se utiliza como componente estructural en otros compuestos para la fabricación de chalecos antibalas etc.
- Urea ($O=C-(NH_2)_2$) es la diamida del ácido carbónico, se obtiene por la reacción del aminiaco con dióxido de carbono y tiene como aplicación en la agricultura como fertilizante, y en la industria de los plásticos. Cuando se calienta con amoniaco se transforma en melamina.

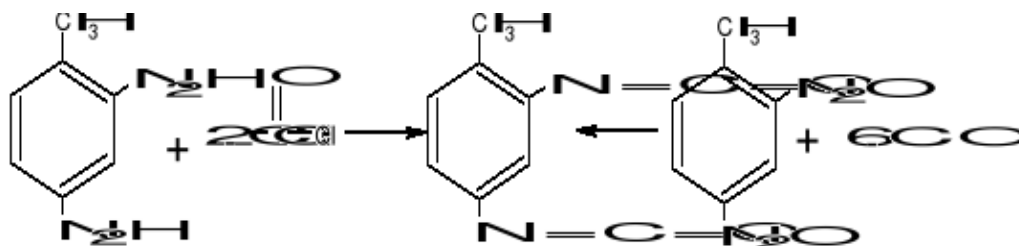
Amino-resinas:

Son materiales polímeros termofijos formados en la reacción de polimerización entre la urea y formaldehído (resinas ureicas UF) y la melamina y formaldehído (resinas melamínicas MF). Las segundas tiene mejores propiedades pero son más caras. Son materiales incoloros y no amarillean desplazando a las fenólicas en algunas aplicaciones de carácter decorativo. Tienen mayores propiedades mecánicas que las fenólicas. Se utilizan para equipos de instalaciones eléctricas, laminados decorativos. Se utiliza como adhesivo para la fabricación de aglomerados de viruta de madera. En la fabricación de espumas aislantes.

18.3.4 Isocianatos.

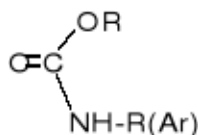
Son compuestos alquílicos derivados del ácido isociánico que es un tautómero del ácido ciánico: . Se obtienen por reacción del fosgeno (cloruro de carbonilo) con aminas primarias alifáticas o aromáticas:

Se utiliza en la fabricación de uretanos para obtener polímeros. El toquen diisocianato es el más utilizado para fabricar uretanos. Se obtiene de dos formas:



18.3.5 Uretanos.

Son los ésteres del ácido carbámico R-NH-COOH . se obtienen en la reacción de condensación de isocianatos con alcoholes:



Tienen interés en la industria como insecticida, como tranquilizante pero sobre todo por la capacidad de formar polímeros.

Poliuretanos:

Su unidad estructural es el carbamato $-(R-O-CO-NH-R'-NH-CO-O)-$

Se forma mediante una reacción de adición de un diisocianato con un dialcohol. Los poliisocianatos pueden ser alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos. Su variedad permite un amplio abanico de propiedades, que les permite ser utilizados en un amplio campo (con propiedades elastoméricas, en forma de espuma rígidas o blandas, etc).

18.3.6 Nitrilos.

Son compuestos orgánicos nitrogenados, en los que el átomo de N se encuentra unido al C por un triple enlace: . Los nitrilos alifáticos se obtienen a partir de halogenuros de alquilo y cianuro potásico: Se nombran como el ácido obtenido en su hidrólisis al que se añade el sufijo nitrilo:

Acrilonitrilo: CH₂=CH-CN de gran interés industrial ya que es utilizado en la obtención del caucho sintético. Las propiedades de estos cauchos se mejoró incorporando otro monómero aromático como el estireno. El acrilonitrilo se utiliza también en la fabricación de fibras sintéticas y fibras de carbono. El acrilonitrilo se sintetiza a partir del propeno mediante una

reacción de amonoxidación:

Tema 19. Compuestos con azufre y compuestos con silicio.

19.1 Compuestos con azufre.

19.1.1 Introducción.

Se encuentran tanto en los productos naturales como en los sintéticos. Entre los naturales destaca que el olor de los ajos y el picor de las cebollas es producido por los tioles. Entre los de síntesis, las sulfamidas presenta interés en la industria farmacéutica, los ácidos sulfónicos en la fabricación de detergentes, de colorantes etc.

Constituye unos de los compuestos heteroátomos más importante del petróleo, siendo los más densos los de mayor contenido en azufre. Su presencia no es recomendable ya que producen corrosión, por lo que las operaciones a realizar va dirigidas a limitar o eliminar los compuestos de azufre. Tiene posibilidades de combinación superiores a la del oxígeno ya que tiene orbitales d vacíos.

19.1.2 Estructura.

Es similar a la del oxígeno: O: 1s²2s²2p⁴; S: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁴3d⁰.

19.1.3 Tipos de compuestos.

- Tioles o mercaptanos: R-SH, Ar-SH
- Tioéteres o sulfuros: R-S-R', R-S-Ar, Ar-S-Ar.
- Disulfuros: R-S-S-R'.
- Sulfóxidos: $\begin{array}{c} \text{R}-\text{S}=\text{O} \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$
- Sulfonas: $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{S}-\text{R}_1 \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- Sales de sulfonio: (R-)₃S⁺Cl⁻
- Ácidos sulfénicos: R-S-OH
- Ácidos sulfínicos: R-SO-OH
- Ácidos sulfónicos: R-SO₂-OH.

- Tioles o mercaptanos:

Se consideran derivados del H₂S, y se nombran de manera análoga a los alcoholes cambiando la terminación ol por tiol, o anteponiendo el prefijo mercapto.

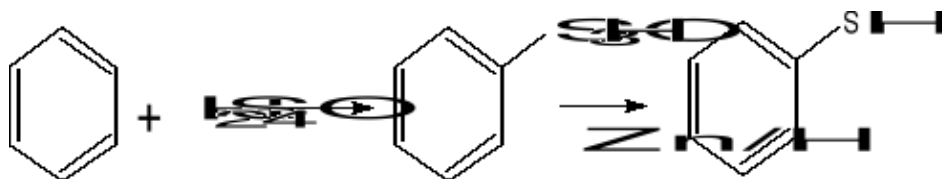
Presentan un punto de ebullición inferior al de los alcoholes y menor solubilidad en agua por la menor polarización del enlace S-H. Presentan un olor desagradable, que disminuye al aumentar el peso molecular. La reactividad es semejante a la de los alcoholes, pero más ácidos. Se oxidan muy fácilmente a disulfuros y posteriormente a ácidos sulfónicos:

Tienen facilidad de reaccionar con ciertos metales pesados como el mercurio, formando compuestos insolubles, característica que se utiliza como antídoto en el envenenamiento de dichos metales pesados.

Se reducen con facilidad en presencia de Ni y H formando H₂S e hidrocarburos. Utilizándose dicha reacción para liberar los compuestos de S de las fracciones del petróleo (desulfuración).

Los tioles alquílicos se obtienen por reacción de un derivado halogenado con bisulfuro sódico: .

Los tioles aromáticos se obtienen por reducción de los ácidos sulfónicos



El metanotiol se utiliza para fabricar metionina, utilizado en alimentación animal, y en la fabricación de disolvente. Se obtiene de metanol y H₂S en presencia de alúmina, y en la fermentación anaerobia de algunas proteínas.

- Tioéteres o sulfuros

No huelen tan mal como los tioles:

El gas mostaza (iperita), sulfuro de 2-cloroetano, se utilizó como arma química. Produce ampollas en la piel y lesiones pulmonares:

- Sulfóxidos (-SO-).

El dimetil sulfóxido (CH₃-SO-CH₃) es el de mayor interés industrial. Es soluble en agua y es disolvente de muchas sustancias orgánicas y polímeros. Tiene aplicación en la fabricación de pomadas. Se obtiene a partir del metanol:

- Ácidos sulfónicos.

No hay que confundir los ácidos sulfónicos de las parafinas con los sulfatos de alquilo que son derivados de los alcoholes:

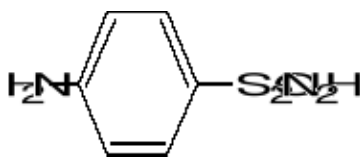
Son más ácidos que los carboxílicos. Son solubles en agua. Los ácidos sulfónicos se obtienen por sulfonación directa de los hidrocarburos con ácido sulfúrico:

Los sulfatos de alquilo se obtienen por esterificación de alcoholes

Los ácidos sulfónicos se utilizan en la industria de colorantes y en la fabricación de detergentes.

- Sulfonamidas (sulfamidas).

Son las amidas derivadas de los ácidos sulfónicos. . son unos compuestos antibacterianos. La primera conocida fue la sulfanilamida:



19.1.4 Detergentes.

Son sustancias con interesantes propiedades tensioactivos. Su naturaleza química puede ser muy variada. El fenómeno de detergencia consiste en un fenómeno físico-químico que modifica la tensión superficial de un sistema. Un surfactante o tensioactivo se define como una sustancia de carácter orgánico que presenta la propiedad de disminuir la tensión superficial. Cuando va acompañado de otras sustancias para mejorar sus propiedades de limpieza se denomina detergente.

Los surfactantes o tensioactivos presentan las siguientes propiedades:

- poseen una estructura anfipática (grupos opuestos en cuanto a solubilidad).
- Solubles al menos en una fase.
- Los surfactantes forman agregados denominados micelas.
- Presentan propiedades como detergencia, espumación, humectación, emulsión, solubilización y dispersión.

El proceso de lavado tiene varias etapas:

- humectación de la superficie y penetración.
- Absorción de la película de detergente.
- Dispersión de la mancha desde la superficie hasta el agua de lavado.
- Prevención de redeposición.

Se utilizan dos tipos de compuestos orgánicos los jabones y los detergentes (syndets)

Clasificación de los detergentes de síntesis:

- tensioactivos aniónicos (como los jabones).

Son sulfatos y sulfonatos. Los primeros utilizados fueron los alquilbencenosulfonatos que se sintetiza entre el benceno y el tetrapopileno sulfonando posteriormente el anillo en posición para. Fue el primer tensioactivo que desplazó al jabón. Presenta baja degradabilidad por lo que se acumula en los rios contaminándolos (eutrofización).

- Tensioactivos catiónicos:

Corresponde a sales de amonio cuaternarias: $(R-N^+C_2H_6-R')X^-$. Se utilizan como detergentes para lavavajillas, textiles y cosméticos.

- Tensioactivos no iónicos.

Su hidrofília se manifiesta en la hidratación de los grupos polares presentes. Cuando el nº de estos grupos es grande, su solubilidad es semejante a los

iónicos ya que forman puentes de H. el polietilenglicol es de los que presentan mayor interés y se sintetiza por la polimerización del óxido de etileno.

- Tensioactivos anfóteros.

Se comportan como catiónicos en medio ácido y aniónicos en medio alcalino. Son caros y se utilizan en pequeñas cantidades en la fabricación de cosméticos.

En la formulación de un detergente sólo aproximadamente el 20% corresponde a un tensoactivo, el resto son aditivos como controladores de espuma, blanqueantes, abrillantadores ópticos, perfumes y colorantes, etc. Los tensoactivos no iónicos forman menos espuma y se utilizan en lavavajillas y lavadoras.

19.2 Compuestos con silicio.

19.2.1 Introducción.

Como el Si pertenece al mismo grupo que el C se pensó que tenía las mismas características que éste pero los enlaces que pueden formar son débiles siendo más fuertes los formados con el oxígeno, dando lugar a largas cadenas.

19.2.2 Tipos de compuestos.

- Silanos: presentan la fórmula molecular SiH_{2n+2} , el primer término es el silano SiH_4 que se obtiene por la reacción de siliciuro de Mg con HCl: . Son sustancias inestables e inflamables.
- Alquilsilanos: son derivados alquílicos mono di tri y tetra alquilsilanos, se obtienen por tratamiento del tetracloruro de Si con cloruro de metil Mg. El tetracloruro se obtiene a partir de sílice con cloro en presencia de carbono. Tiene poca reactividad. repitiéndose la operación hasta el tetrametilsilano $(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$
- Halohenuros de alquilsilicio. Que reacciona con compuestos con hidrógenos ácidos, presentando mayor interés los silanoles obtenido a partir de diclorodimetilsilano.
- Silanoles y siloxanos: similares a los alcoholes. Se obtienen por hidrólisis de los cloroalquisilanos con posterior deshidratación. Se le llamó inicialmente siliconas pero tiene estructura de éter.

19.2.3 Siliconas.

Son polímeros cuya estructura corresponde a un siloxano. Son inorgánicos ya que sus cadenas no son hidrocarbonadas aunque los sustituyentes si lo son. Se comercializan en forma de grasas, aceites, cauchos y resinas rígidas, diferenciándose en la composición de la mezcla reaccionante precursora del polímero. Cuanto mayor Cl tiene mayor puede posibilidad de entrecruzamiento poseen las cadenas. Son flexibles, de resistencia térmica, elasticas y de elevado peso molecular. Son repelentes al agua. Por su inocuidad y biocompatibilidad se utiliza para prótesis e implantes quirúrgicos. Tienen una gran resistencia a la intemperie, al ozono y a los disolventes hidrocarbonados. Se pueden utilizar como agentes tensioactivos,

mediante la adición de grupos hidrofílicos. Son no iónicos y se utilizan como controladores de espumas, suavizante, etc.