

## TEMA VII. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.

### 1. CONCEPTOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.

Concepto restringido:

Oxidación es la reacción química en la que hay ganancia de oxígeno, y reducción, la reacción química en la que hay pérdida de oxígeno.

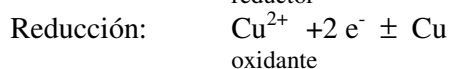
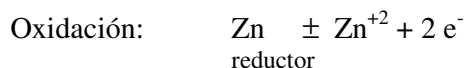
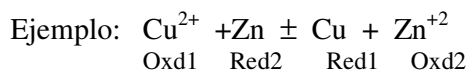
El concepto restringido de oxidación – reducción sólo es aplicable cuando interviene el oxígeno, pero existen muchas reacciones de naturaleza similar donde el oxígeno no interviene, por lo que se ha ampliado el concepto de oxidación – reducción.

Concepto general:

- Una especie química (ion, átomo o molécula) se *oxida* cuando *pierde* electrones.
- Una especie química se *reduce* cuando *gana* electrones.

Para que un elemento gane electrones tiene que haber otro elemento que los pierda, siempre deben darse simultáneamente la oxidación y la reducción.

El oxidante es la especie química que gana o capta electrones, y el reductor es la especie química que pierde o cede electrones. El oxidante gana electrones y se reduce, y el reductor pierde electrones y se oxida.



En las reacciones de oxidación – reducción se establecen equilibrios semejantes a los equilibrios ácido – base.

### 2. NÚMERO DE OXIDACIÓN.

Para determinar en una reacción química cuál es el oxidante y cuál es el reductor nos basamos en el número de oxidación. El número de oxidación es la carga real o formal asignada a un átomo según unas reglas establecidas.

Las reglas para designar el número de oxidación de un átomo son:

- a) El estado de oxidación de un ion monoatómico es igual a la carga del átomo.
- b) El estado de oxidación de un elemento libre es cero.
- c) El estado de oxidación del hidrógeno es +1, excepto en los hidruros metálicos que es -1.
- d) El estado de oxidación del oxígeno es -2, salvo en los peróxidos que es -1.
- e) El estado de oxidación de los metales alcalinos es +1, y el de los alcalinoterreos es +2.
- f) La suma de los números de oxidación de una molécula neutra es cero, y en un ion la suma coincide con la carga del ion.

### 3. AJUSTE DE LAS REACCIONES REDOX POR EL MÉTODO DEL ION ELECTRON.

Para entender bien como se aplica debemos seguir un orden:

- Una vez formulada la reacción, se coloca sobre cada uno de los elementos su número de oxidación. Identificamos las especies que se oxidan o se reducen por el cambio sufrido en el número de oxidación.
- Se escriben las semirreacciones iónicas del oxidante y del reductor, teniendo en cuenta como se disocian los electrolitos: ácidos protones y el anión; hidróxidos dando iones  $\text{OH}^-$  y el catión; y las sales dando catión y anión.
- Se ajusta el número de átomos de las semirreacciones, excepto el hidrógeno y el oxígeno.
- Si en alguna de las semirreacciones hay modificación en el número de oxígenos, su ajuste es distinto según que el medio sea ácido o básico:
  - a) Si el medio es ácido, se ajusta añadiendo tantas moléculas de agua como oxígenos en exceso haya en el miembro deficitario. El número de hidrógenos se ajusta añadiendo los protones necesarios en el otro miembro.
  - b) Si el medio es básico, se añaden en el miembro como menos oxígenos dos iones  $\text{OH}^-$  por cada átomo de oxígeno de menos, y en el otro miembro una molécula de agua por cada dos  $\text{OH}^-$ .
- Se ajustan las cargas de los dos miembros poniendo tantos electrones como sean necesarios en el miembro que corresponda, para igualar la carga de los dos.
- Se multiplica cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos.
- Se suman las dos semirreacciones y se anulan simplifican las especies que aparecen en ambos miembros.
- Se trasladan los resultados a la ecuación general y si existen especies que no intervienen en la oxidación – reducción se ajustan por tanteo.

### 4. EQUIVALENTE DE OXIDACIÓN – REDUCCIÓN.

Las reacciones redox, como las ácido – base, y cualquier otro tipo de reacción, se verifican equivalente a equivalente, es decir un equivalente gramo de oxidante reacciona siempre con un equivalente gramo de reductor.

Equivalente gramo de un oxidante o de un reductor es el número de gramos de esa sustancia que es capaz de aceptar o ceder un mol de electrones. Se calcula mediante el cociente entre la masa molecular y el número de electrones que capta o cede en la reacción.

Una vez establecido el concepto de equivalente, la normalidad de una disolución que contenga un reactivo redox es exactamente igual que si fuera un reactivo ácido – base, y se define como número de equivalentes de soluto que hay en un litro de disolución.

En las volumetrías redox también se cumple que :

$$V_{\text{oxidante}} \cdot N_{\text{oxidante}} = V_{\text{reductor}} \cdot N_{\text{reductor}}$$

## 5. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS. PILAS

Los procesos electroquímicos son reacciones mediante las cuales se puede transformar energía química en eléctrica, o viceversa, energía eléctrica en energía química. Los dispositivos que sirven para esta función se denominan pilas. Las pilas pueden ser de dos tipos:

- Pilas galvánicas son dispositivos capaces de convertir energía química en energía eléctrica.
- Pilas electrolíticas aprovechan la energía eléctrica para provocar una reacción química.

### ➤ Pila Daniell

Es la pila galvánica más simple, consiste en dos disoluciones independientes, una de sulfato de cobre y otra de sulfato de cinc, que se pueden poner en contacto mediante un puente salino o un tabique poroso.

En la disolución de sulfato de cobre se introduce una barra de cobre, que se denomina electrodo, de igual manera, en la disolución de sulfato de cinc ponemos un electrodo de cinc.

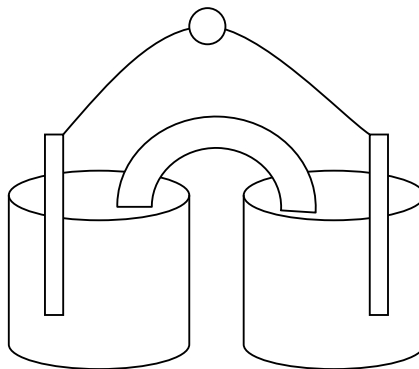
Cada uno de los electrodos, junto con la disolución en que se encuentran, se denomina *semipila*.

Los electrodos reciben el nombre de ánodo y cátodo. En el ánodo se produce la oxidación y en el cátodo la reducción. Los electrodos están unidos por un hilo conductor.

Las reacciones que se producen en la pila son:

- Ánodo (-) oxidación:  $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- Cátodo (+) reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$

La reacción total de la pila es:  $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu (s)}$ .



Para cerrar el circuito debemos poner en contacto las semipilas mediante un tabique poroso (pieza de arcilla o porcelana porosa) o por un puente salino. La función del tabique poroso o del puente salino es provocar contacto eléctrico entre las semipilas y a la vez impedir el acceso directo de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  al cátodo de cinc, pues en este caso la cesión de electrones se hace directamente sin pasar por el circuito exterior.

El puente salino es un tubo de vidrio en forma de U, cuyos extremos están tapados con algodón, papel de filtro o agar – agar, y en cuyo interior hay una disolución concentrada de sales (KCl o NaNO<sub>3</sub>) químicamente inertes frente a las disoluciones que forman la pila.

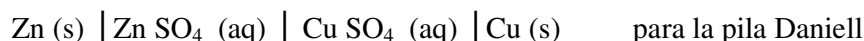
El puente salino mantiene la neutralidad de la carga en las proximidades de los electrodos permitiendo el paso de los iones para evitar la acumulación de carga.

Polo - : aparecen aniones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o Cl<sup>-</sup> o pasan al puente salino iones Zn<sup>2+</sup>.

Polo + : aparecen cationes K<sup>+</sup> o pasan al puente iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

➤ Diagrama de pilas.

Las pilas se representan por una notación abreviada llamada diagrama de pilas, de la forma:

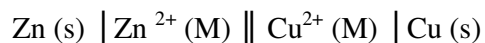


Las barras verticales representan los cambios de fase. Por convenio, se escribe el ánodo a la izquierda, y el cátodo a la derecha. Esto quiere decir que los electrones abandonan la pila por el electrodo de la izquierda.

Si hay puente salino, se representa por una doble línea vertical.

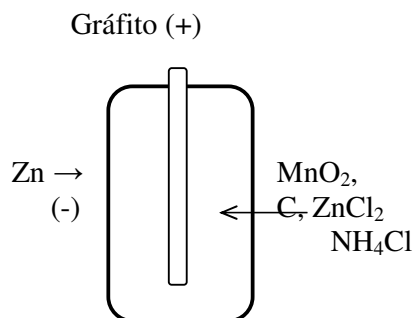


A veces se ponen solamente los iones reaccionantes:



➤ Pila Leclanché, pila alcalina y acumulador de plomo.

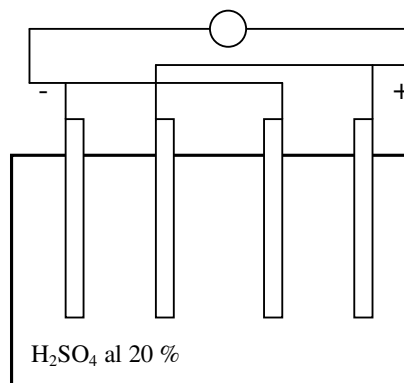
Pila Leclanché: consiste en un recipiente de cinc, que sirve de ánodo, en cuyo interior hay una barra de grafito, que es el cátodo, y una pasta formada por dióxido de manganeso, carbono, cloruro de amonio y cloruro de cinc, humedecida con agua.



Pila alcalina: es parecida a la anterior pero con modificaciones. El cátodo es de acero que está en contacto con dióxido de manganeso, el ánodo es de cinc; los dos están dentro de un depósito hermético de acero. En la pasta el cloruro amónico se sustituye por un hidróxido alcalino (KOH o NaOH).

El acumulador de plomo es la pila utilizada como batería por los coches. Está formada por una serie de láminas de plomo, que hacen de ánodo, alternando con otras de dióxido de plomo, que funcionan como cátodo, sumergidas en una disolución de ácido sulfúrico al 20 %.

El acumulador de plomo es una pila reversible, cuando se ha agotado puede recargarse haciendo pasar la corriente en dirección opuesta, Con ello invertimos el sentido de las reacciones.



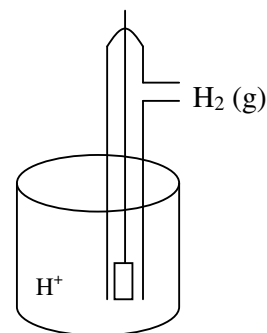
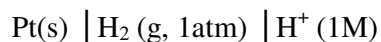
## 6. POTENCIALES NORMALES

La fuerza electromotriz (fem) es la diferencia de potencial entre los electrodos de una pila. Se designa por E y depende de los electrodos, de las sustancias que intervienen, de la concentración, de la temperatura y de la presión.

No es posible medir directamente el potencial producido por un solo electrodo. Se miden diferencias de potencial. Para poder conocer el potencial de un electrodo se compara con un electrodo de referencia al que se le asigna arbitrariamente un potencial cero.

El electrodo de referencia es el electrodo normal (estándar) de hidrógeno. Consiste en un electrodo de platino sumergido en una disolución ácida 1M de iones  $H^+$ , y con una presión parcial de hidrógeno de 1 atmósfera.

El electrodo normal de hidrógeno se representa:



Para hallar el potencial normal de un electrodo formamos una pila con éste y el electrodo normal de hidrógeno a una temperatura de 25°C y una concentración de ambos 1 M. Los potenciales hallados así se denominan potenciales normales (o estándar) y se representan por  $E^\circ$ .

Los potenciales normales están tabulados, a 25°C y una concentración 1M, en una serie llamada serie electroquímica.

En la tabla están tabulados los potenciales de reducción, para calcular el potencial de una oxidación sólo hay que cambiar el signo.

POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN A 25°C Y CONCENTRAC. 1M

Semirreacciones	E° en V		
oxidante + e <sup>-</sup> → reductor			
Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li (s)	-3'05	↑ + poder reductor	
Ba <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ba (s)	-2'91		
Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ca (s)	-2'76		
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na (s)	-2'71		
Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mg (s)	-2'38		
Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Al (s)	-1'67		
Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Zn (s)	-0'76		
Cr <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Cr (s)	-0'44		
Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd (s)	-0'41		
Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn (s)	-0'14		
Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Pb (s)	-0'13		
2H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g)	0'00		
Sn <sup>4+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup> (s)	+0'15		+ poder oxidante ↓
Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cu (s)	+0'34		
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup> (s)	+0'77		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+0'78		
Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag (s)	+0'80		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → NO(g) + 2 H <sub>2</sub> O	+0'96		
Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup>	+1'06		
Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup>	+1'36		
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5 e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+1'51		
F <sub>2</sub> (g) + 2 e <sup>-</sup> → 2 F <sup>-</sup>	+2'87		

Para saber el potencial normal de una pila buscamos los potenciales de cada uno de los electrodos en la tabla, y el potencial de la pila es la suma algebraica.

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} + E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

En una pila el ánodo es el electrodo en el que se realiza la oxidación, por lo que se reduce; y el cátodo es el electrodo en el que se produce la reducción, y por lo tanto se oxida.

El ánodo es el electrodo que tiene potencial de reducción más bajo y el cátodo es el electrodo que tiene el potencial de reducción más alto.

Un electrodo reducirá a todos aquellos que estén situados por encima de él en la serie y, en cambio, será reducido por todos los que estén por debajo.

### *Espontaneidad de las reacciones redox.*

Para que un proceso redox sea espontáneo, el potencial de la pila que forma debe ser positivo, en caso contrario el proceso será no espontáneo.

En termodinámica hemos visto que una reacción es espontánea cuando la variación de energía libre es negativa ( $\Delta G < 0$ ), y en las reacciones redox cuando el potencial es positivo. Estas dos magnitudes deben estar relacionadas.

La disminución de energía libre en un proceso a presión y temperatura constante es igual al trabajo útil que se realiza en dicho proceso.

En la pila galvánica el trabajo útil es igual al voltaje producido por la pila multiplicado por la cantidad de electricidad que circula por el circuito externo:

$$W = q(V_A - V_B)$$

La cantidad de electricidad total será igual a  $n$  moles de electrones, siendo  $n$  el número de electrones transferidos en la reacción, con lo que queda:

$$\Delta G = -nFE$$

$\Delta G$  = variación de energía libre

$E$  = potencial de la pila

$n$  = número de electrones transferidos en la reacción

$F$  = constante de Faraday = carga de un mol de electrones = 96.500 culombios

Reacción espontánea	$\Delta G < 0$	$E > 0$
Reacción no espontánea	$\Delta G > 0$	$E < 0$

## 7. PILAS ELECTROLÍTICAS. ELECTRÓLISIS. LEYES DE FARADAY

Pilas electrolíticas son las que proporcionan energía química a partir de la energía eléctrica (transforman energía eléctrica en energía química).

En las pilas electrolíticas se produce la electrólisis, proceso en el que la reacción no es espontánea y se provoca mediante la aplicación de energía eléctrica, que se incorpora a la pila a través de un circuito exterior.

La electrólisis se efectúa aplicando un voltaje a un par de electrodos inertes sumergidos en la disolución. La reacción de electrólisis da lugar a la descomposición de un compuesto en sus elementos, de ahí el nombre de electrólisis: rotura por el agua.

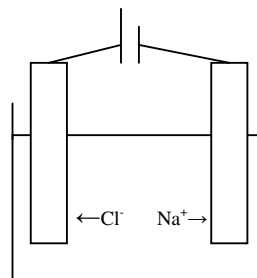
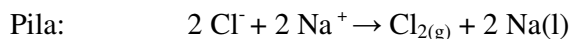
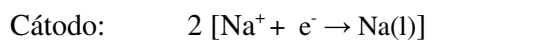
En las pilas electrolíticas el ánodo es el polo positivo y el cátodo es el polo negativo, al contrario que en las pilas galvánicas, pero en ambas pilas en el ánodo se realiza la oxidación y en el cátodo la reducción.

### *Electrólisis del cloruro de sodio*

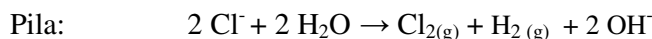
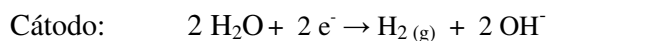
Se puede efectuar con cloruro de sodio fundido o en disolución acuosa.

Fundido: de esta electrólisis se obtiene cloro y sodio.

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Disuelto: de la electrólisis del cloruro de sodio disuelto en agua se obtienen cloro e hidrógeno, la reacción en el ánodo es la misma, pero en el cátodo tiene lugar otra reacción.

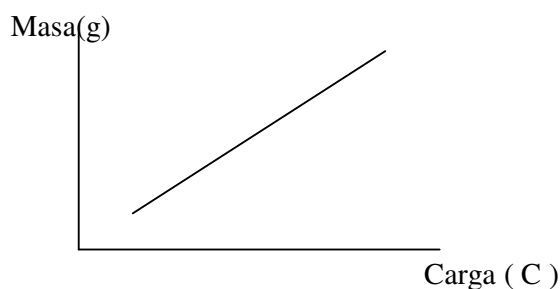


En la disolución quedan iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ , con lo cual, cuando termine la electrólisis tendremos una disolución de sosa. Este es el método industrial de obtención de la sosa.

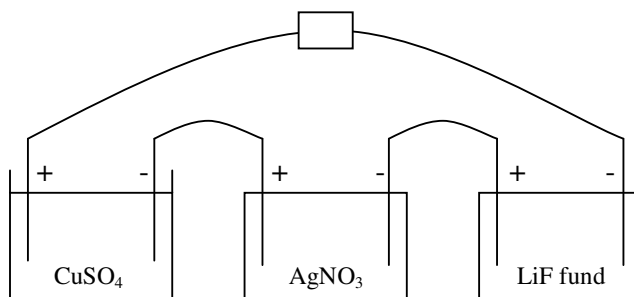
### LEYES DE FARADAY

Michael Faraday (en 1833) estudiando los procesos electrolíticos, comprobó experimentalmente lo que hoy se conocen como leyes de Faraday:

- 1ª La cantidad de sustancia depositada al paso de una corriente eléctrica es proporcional a la cantidad de electricidad empleada, o lo que es lo mismo, al producto de la intensidad por el tiempo que está circulando.



- 2ª Para una determinada cantidad de electricidad, la cantidad de sustancia depositada es directamente proporcional a su equivalente grammo.





Las cubas están en serie, por las tres circula la misma carga.

Masas depositadas: 6'6 g de Cu; 22'4 g de Ag, 1'44 g de Li.

$$\frac{6'6}{31.78} = \frac{22'4}{107'9} = \frac{1'44}{6'94} = 0'207 \text{ Eq-g}$$

Uniendo las dos leyes de Faraday se obtiene la expresión:

$$m = \frac{\text{Eq-g} \cdot I \cdot t}{96500}$$

m = masa de sustancia depositada en la electrólisis

Eq-g = equivalente gramo de la sustancia

I = intensidad de la corriente en amperios (amperio = culombio/segundo)

t = tiempo en segundos

## 8. APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS

Una gran parte de las aplicaciones de los procesos electroquímicos se han puesto de manifiesto a lo largo del tema: pilas, procesos industriales basados en la electrólisis.

Además de estos procesos ya mencionados podemos citar:

- Cálculo de constantes de equilibrio y de pH mediante potenciales.
- Galvanostegia : consiste en recubrir electrolíticamente un metal con una capa de otro, con fines decorativos o anticorrosión. Por ejemplo, el cromado de los parachoques de los coches, el cubrir con una ligera capa de oro las piezas de plata.
- Galvanoplastia: se utiliza para reproducir objetos por vía electrolítica, o para preparar moldes. Consiste en sobreponer a cualquier cuerpo sólido una capa de un metal.