

TEMA VII. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES: REACCIONES OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (REDOX)

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.

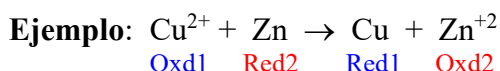
El concepto restringido de oxidación – reducción sólo es aplicable cuando interviene el oxígeno, pero existen muchas reacciones de naturaleza similar donde el oxígeno no interviene, por lo que se ha ampliado el concepto de oxidación – reducción.

Concepto general:

- **Oxidación:** Una especie química (ion, átomo o molécula) **se oxida** cuando **pierde electrones**. Oxidación es el proceso en el que se pierden electrones.
- **Reducción:** Una especie química **se reduce** cuando **gana electrones**. Por tanto reducción es el proceso en el que se ganan 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** o **agente oxidante** es la especie química que **gana** o capta electrones, y el **reductor** o **agente 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.



Oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$ El Zn es el agente reductor
Agente reductor

Reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ El Cu^{2+} es el agente oxidante
Agente oxidante

En las reacciones de oxidación – reducción se establecen equilibrios semejantes a los equilibrios ácido – base y se establecen **pares redox**: $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$, semejantes a los pares conjugados en ácido-base

2. NÚMERO DE OXIDACIÓN.

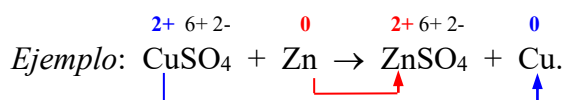
Para determinar en una reacción química cuál es el oxidante y cuál es el reductor nos basamos en el número o estado de oxidación. **El número o estado de oxidación es la carga real o formal asignada a un átomo**, según unas reglas establecidas.

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

- a) El estado de oxidación de un ion monoatómico es igual a la **carga del átomo**. (Ej: $\text{S}^{2-} = 2-$; $\text{Ca}^{2+} = 2+$; $\text{Na}^+ = 1+$; $\text{Cl}^- = 1-$)
- b) El estado de oxidación de un elemento libre es **cero**. (Ej: $\text{Zn} = 0$; $\text{O}_2 = 0$; $\text{Cu} = 0$; $\text{Cl}_2 = 0$)
- 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 alcalinotérreos es **2+**.
- f) La suma de los números de oxidación de una **molécula neutra es cero**, y en un ion la suma de los números de oxidación coincide con la **carga del ion**.

NOTA: El cálculo del nº de oxidación de cada elemento en un compuesto, es lo que se determina en formulación para poderlo nombrar. Ej.: en el H_2SO_4 , el H (**1+**) el O (**2-**) y el S (**6+**)

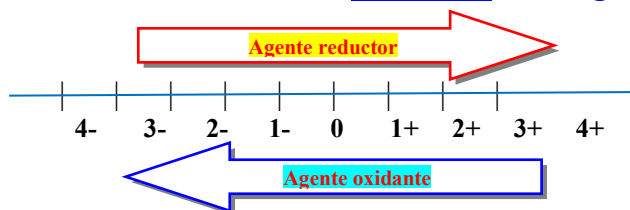
- Si en una reacción química hay cambios en los números de oxidación entre sus elementos, podemos afirmar que es una reacción redox.



El **Zn** y el **Cu** han cambiado sus números de oxidación. El **Zn** ha pasado de **0** a **2+** y el **Cu** ha pasado de **2+** a **0**. El **CuSO₄** es el **agente oxidante** y el **Zn** el **reductor**.

Si el n° de oxidación aumenta: es el agente reductor.

Si el n° de oxidación disminuye: es el agente oxidante.



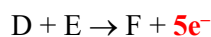
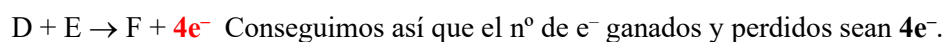
- Por el contrario, si no hay cambios en los números de oxidación, diremos que **no** es una reacción redox.



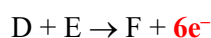
3. AJUSTE DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (REDOX) POR EL MÉTODO DEL IÓN-ELECTRÓN.

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 en protones (H^+) y el anión; los hidróxidos dando iones OH^- y el catión; y las sales dando catión y anión. **NO SE IONIZAN LOS ÓXIDOS.**
- 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 hagan faltas en el miembro deficitario. El número de hidrógenos se ajusta añadiendo los protones (H^+) necesarios en el otro miembro.
 - b) Si el **medio es básico**, se añaden en el miembro con menos oxígenos **dos** iones OH^- por cada átomo de oxígeno de menos, y en el otro miembro se compensan con moléculas de H_2O .
- **Ajuste de carga:** se ajustan las cargas de los dos miembros añadiendo tantos electrones (e^-) como sean necesarios en el miembro que corresponda, para que en los dos miembros haya la misma carga.
- **Igualación del n° de electrones ganados y perdidos:** para ello se multiplica cada semirreacción completa por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos, los e^- ganados han de ser igual a los e^- perdidos.



Debemos multiplicar la 1ª semirreacción por 5 y la 2ª por 2:



Debemos multiplicar la 1ª semirreacción por 3 y la 2ª por 2:



- Se suman las dos semirreacciones y se anulan o simplifican las especies que aparecen en ambos miembros. Por ejemplo si en el primer miembro aparecen 5 H₂O y en el 2º miembro hay 2 H₂O, se simplifica y quedaría 3 H₂O en el primer miembro y ninguna en el segundo. Una vez sumadas ambas semirreacciones se obtiene la **ECUACIÓN IÓNICA AJUSTADA**.

En este punto **es importante** que se compruebe que el nº de átomos está ajustado (igualado) en ambos miembros y que la carga es la misma en los dos miembros.

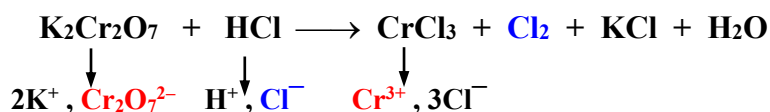
- Se interpretan y se trasladan los resultados a la ecuación molecular y si existen especies que no intervienen en la oxidación-reducción **se ajustan por tanteo**.
IMPORTANTE: Comprobar que la ecuación molecular ha quedado ajustada.

- Ejemplo de ajuste redox en medio ácido: (sabemos que es en medio ácido porque en alguno de los dos miembros aparece un ácido)

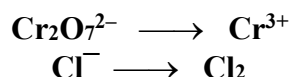


1º. Se miran los elementos que han cambiado su nº de oxidación: el **Cr** ha pasado de 6+ a 3+ (el **K₂Cr₂O₇** es el **agente oxidante**) y el **Cl** ha pasado de 1- a 0 (el **HCl** es el **agente reductor**).

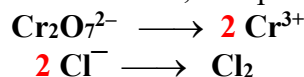
2º. Se ionizan **ácidos, bases y sales** (recuerda: **nunca los óxidos**) de las especies que han cambiado su nº de oxidación:



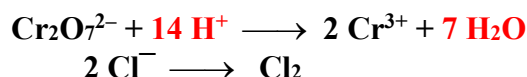
3º. Se escriben las semirreacciones de oxidación y reducción en su forma iónica:



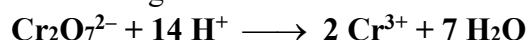
4°. Se ajusta el nº de átomos, excepto el oxígeno y el hidrógeno: **El Cr y el Cl**



5°.- Ahora se ajusta el oxígeno y el hidrógeno (**en medio ácido**): añadimos **7 H₂O** en el segundo miembro, que hay defectos de oxígenos para ajustarlo y **14 H⁺** en el primero para ajustar el hidrógeno.



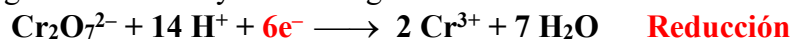
6°. **Ajuste de carga:** se ajustan las cargas de los dos miembros añadiendo tantos electrones (e⁻) como sean necesarios en el miembro que corresponda, para que en los dos miembros haya la misma carga.



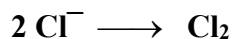
En el primer miembro hay una carga total de **12+** (2- + 14+ = 12+)

En el segundo miembro hay una carga total de **6+** (2·3+ = 6+).

Hemos de añadir **6e⁻** al primer miembro: así tendremos **12+ + 6- = 6+**, que era la carga del segundo miembro y así están igualadas:



Ajustemos ahora la otra semirreacción (*la de oxidación*)



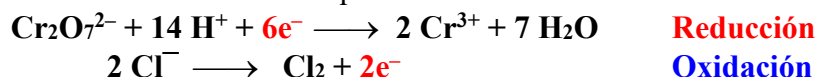
En el primer miembro hay una carga total de **2-**

En el segundo miembro hay una carga total de **0**

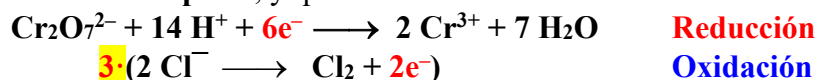
Hemos de añadir **2e⁻** al segundo miembro y así tendremos igualada la carga al tener **2-** en cada miembro:



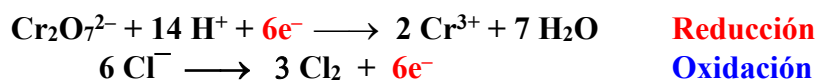
Por lo tanto las semirreacciones quedan:



7°. **Igualación del nº de e⁻ ganados y perdidos:** En este caso se multiplica la semirreacción de oxidación **por 3**, y quedaría:



8°. Sumamos las semirreacciones:



9°. Se interpretan y se trasladan los coeficientes de la ecuación iónica a la **ecuación molecular**: **Comprobar que todos los elementos están ajustados**



El **2** del **KCl** se ha ajustado **por tanteo** al no participar en las semirreacciones redox.

Nota: En este vídeo podéis ver una explicación del ajuste de esta reacción redox en medio ácido:
<https://www.youtube.com/watch?v=K4SuQ8zk-BM>

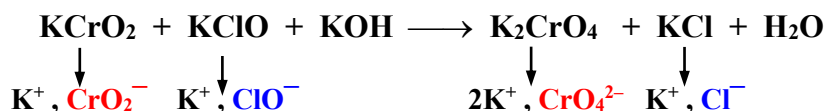
Se pueden encontrar y ver muchos vídeos explicativos en YouTube.

- **Ejemplo de ajuste redox en medio básico:** (sabemos que es en medio básico porque en alguno de los dos miembros aparece una base, generalmente un hidróxido o NH_3)

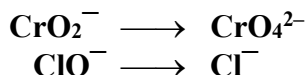


1°. Se miran los elementos que han cambiado su n° de oxidación: el **Cr** ha pasado de 3+ a 6+ (el KCrO_2 es el **agente reductor**) y el **Cl** ha pasado de 1+ a 1- (el KClO es el **agente oxidante**).

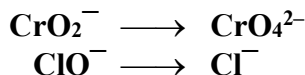
2°. Se ionizan ácidos, bases y sales (recuerda: **nunca los óxidos**) de las especies que han cambiado su n° de oxidación:



3°. Se escriben las semirreacciones de oxidación y reducción en su forma iónica:



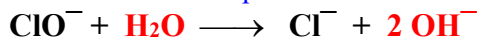
4°. Se ajusta el n° de átomos, excepto el oxígeno y el hidrógeno: El **Cr** y **Cl** están ya ajustados.



5°. Ahora se ajusta el oxígeno y el hidrógeno (**en medio básico**), este es el paso que varía con respecto al medio ácido. Todo lo demás es igual. En el primer miembro hay un defecto de 2 oxígenos, se añaden el doble de $\text{OH}^- = 4 \text{OH}^-$; en el 2° miembro se compensan los H con moléculas de $\text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{O}$.



En la otra semirreacción: En el 2° miembro hay un defecto de 1 oxígeno, se añaden el doble de $\text{OH}^- = 2 \text{OH}^-$; en el primer miembro se compensan los H con moléculas de $\text{H}_2\text{O} = 1 \text{H}_2\text{O}$.



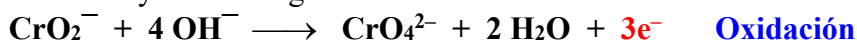
6°. **Ajuste de carga:** se ajustan las cargas de los dos miembros añadiendo tantos electrones (e^-) como sean necesarios en el miembro que corresponda, para que en los dos miembros haya la misma carga.



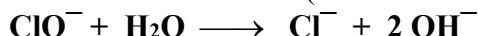
En el primer miembro hay una carga total de $5-$ ($1- + 4- = 5-$)

En el segundo miembro hay una carga total de $2-$

Hemos de añadir $3e^-$ al 2° miembro: así tendremos $5- = 2- + 3-$, que era la carga del primer miembro y así están igualadas:



Ajustemos ahora la otra semirreacción (*la de reducción*)



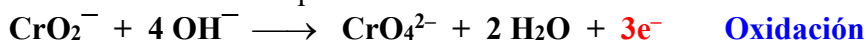
En el primer miembro hay una carga total de 1–

En el segundo miembro hay una carga total de 3–

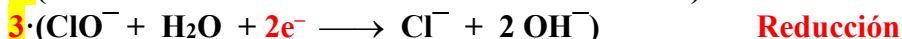
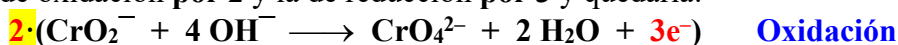
Hemos de añadir $2e^-$ al primer miembro y así tendremos igualadas las cargas al tener 3– en cada miembro:



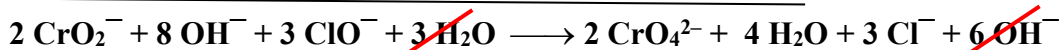
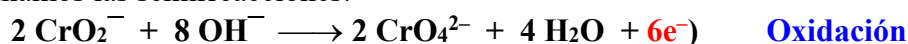
Por lo tanto las semirreacciones quedan:



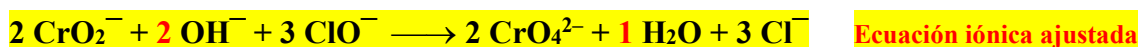
7°. **Igualación del nº de e⁻ ganados y perdidos:** En este caso se multiplica la semirreacción de oxidación **por 2** y la de reducción **por 3** y quedaría:



8°. Sumamos las semirreacciones:



Simplificamos aquellas especies que están en los dos miembros: OH^- y H_2O . Queda:



9°. Se interpretan y se trasladan los coeficientes de la ecuación iónica a la **ecuación molecular**: **Comprobar que todos los elementos están ajustados**



Nota: En este vídeo podéis ver una explicación del ajuste de esta reacción redox en medio básico:
https://www.youtube.com/watch?v=hXC3_LBEDj4

Se pueden encontrar y ver muchos vídeos explicativos en YouTube.

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 atómica o molecular y el número de electrones que capta o cede en la reacción.** $\text{Eq-g} = M_{\text{atómica o m}} / n^\circ e^-$

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 :

$$V_{\text{oxidante}} \cdot N_{\text{oxidante}} = V_{\text{reductor}} \cdot N_{\text{reductor}} \quad \text{o bien: } (\text{como } N = M \cdot n^{\circ}e^-)$$

$$V_{\text{oxid}} \cdot M_{\text{oxid}} \cdot (n^{\circ}e^-)_{\text{oxid}} = V_{\text{redr}} \cdot M_{\text{red}} \cdot (n^{\circ}e^-)_{\text{red}}$$

5. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS. PILAS

Los procesos **electroquímicos** son **reacciones redox** 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 (procedente de una reacción redox) en energía eléctrica. (*Hoja de ejercicios nº 13*)
- Pilas electrolíticas (electrólisis):** aprovechan la energía eléctrica para provocar una reacción química redox. (*Hoja de ejercicios nº 14*)

6. PILAS GALVÁNICAS

➤ 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.

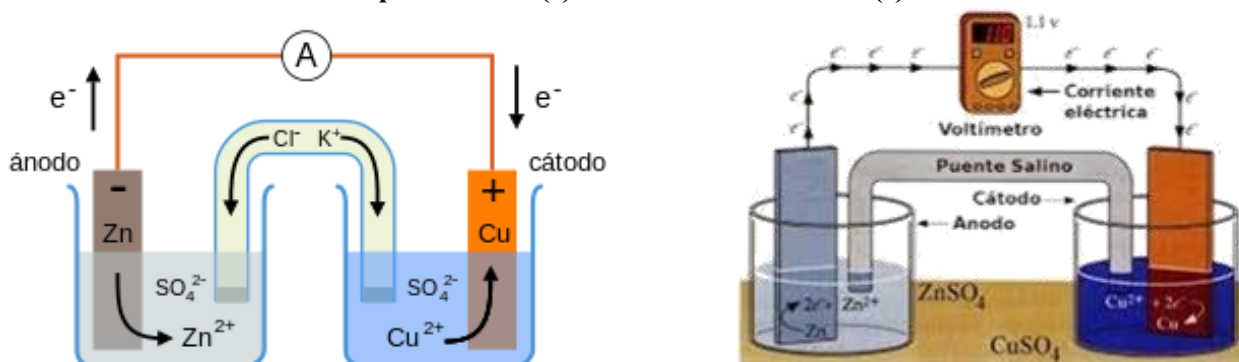
Cada uno de los electrodos, junto con la disolución en que se encuentran, se denomina **semipila**. La suma de las dos semipilas es la **reacción total de la pila**.

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. (*Regla para recordarlo:* nos puede servir que las vocales van juntas **Á**nodo = **O**xidación y las consonantes juntas **C**átodo = **R**edución)

Las reacciones que se producen en la pila son:

- Ánodo (-) Oxidación:** $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$
- Cátodo (+) Reducción:** $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu (s)}$ al sumar se obtiene:

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



Esquemas de Pila Daniell

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

El punto salino es un **tubo de vidrio en forma de U** invertida, cuyos extremos están tapados con algodón, papel de filtro o agar-agar, y en cuyo interior hay una disolución concentrada de sales (**KCl** o **NaNO₃**) químicamente inertes frente a las disoluciones que forman la pila.

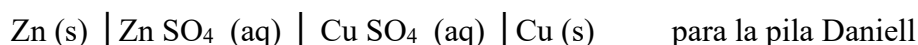
El punto salino mantiene la neutralidad de la carga en las proximidades de los electrodos permitiendo el paso de los iones para evitar la acumulación de carga.

Polo - : aparecen aniones SO_4^{2-} o Cl^- o pasan al punto salino iones Zn^{2+} .

Polo + : aparecen cationes K^+ o pasan al punto iones SO_4^{2-} .

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 punto salino, se representa por una doble línea vertical.

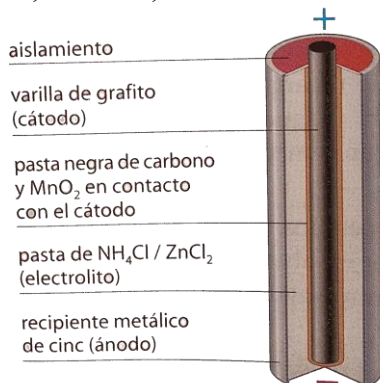


A veces, más frecuentemente, se ponen solamente los iones reaccionantes:



➤ 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.

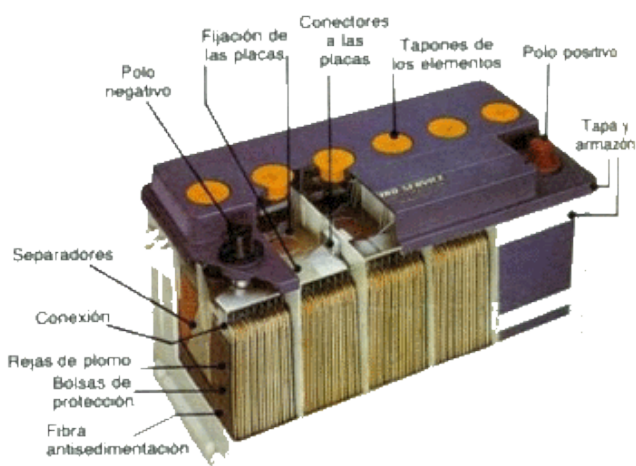
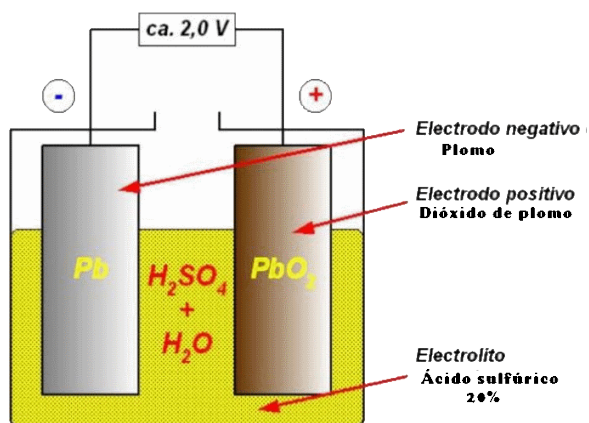


Pila alcalina: es parecida a la anterior pero con modificaciones. El cátodo es de acero que está en contacto con dióxido de manganeso, el ánodo es de cinc; los dos están

dentro de un depósito hermético de acero. En la pasta el cloruro amónico se sustituye por un hidróxido alcalino (KOH o NaOH).

Acumulador de plomo: es la pila utilizada como **batería** para 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 un alternador), con ello invertimos el sentido de las reacciones.



7. POTENCIALES NORMALES

La fuerza electromotriz (fem) es la diferencia de potencial entre los electrodos de una pila. Se designa por **E** o **ε** 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**.

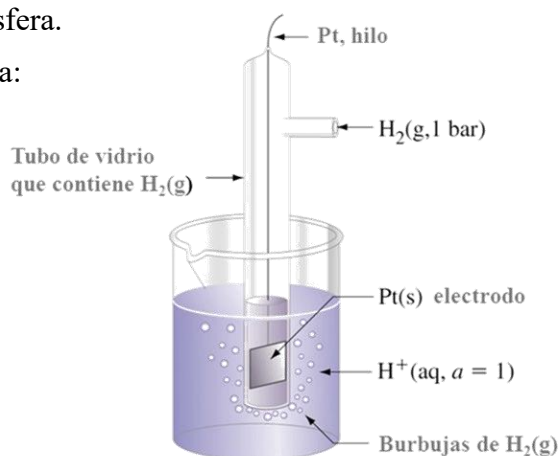
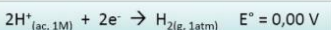
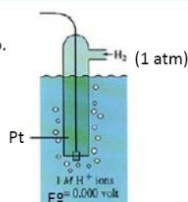
El electrodo de referencia es el electrodo normal (estándar) de hidrógeno. Consiste en un electrodo de platino sumergido en una disolución ácida 1M de iones H⁺, y con una presión parcial de hidrógeno de 1 atmósfera.

El electrodo normal de hidrógeno se representa:



No se puede conocer el potencial individual de un electrodo

Electrodo estándar de hidrógeno.



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^0** (o también $\mathcal{E}^0$).

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^0 en V	
oxidante + $e^- \rightarrow$ reductor		
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li (s)}$	-3'05	↑ + poder reductor
$\text{Ba}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ba (s)}$	-2'91	
$\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ca (s)}$	-2'76	
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na (s)}$	-2'71	
$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mg (s)}$	-2'38	
$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al (s)}$	-1'67	
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn (s)}$	-0'76	
$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Cr (s)}$	-0'44	
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd (s)}$	-0'41	
$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn (s)}$	-0'14	
$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb (s)}$	-0'13	
$2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$	0'00	
$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} \text{ (s)}$	+0'15	↓ + poder oxidante
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu (s)}$	+0'34	
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ (s)}$	+0'77	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0'78	
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag (s)}$	+0'80	
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{NO(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0'96	
$\text{Br}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	+1'06	
$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	+1'36	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1'51	
$\text{F}_2 \text{ (g)} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	+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**. **Cuidado** que el potencial de oxidación es $= -$ potencial de reducción: **hay que cambiarle el signo.**

$$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} + E^0_{\text{ánodo}} \quad \text{o bien, si le cambio el signo en la expresión:}$$

$$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{reducción del cátodo}} - E^0_{\text{reducción del ánodo}}$$

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. (**Recuerda**: vocales juntas **Á**nodo = **O**xidación, y consonantes juntas, **C**átodo = **R**edución)

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.

Ejemplos: Ejercicios 13, 28, 29, 30, 34, 40, 41, 42, 46 de la hoja nº 13.

➤ 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:

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

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:

$$\Delta G = -nFE$$

ΔG = 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 (C). $1 F = 96500 C$

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

Ejemplos: Ejercicios 31, 36, 38, 39, 43, 44 a), 47 de la hoja nº 13.

8. 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 una reacción no es espontánea 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 electricidad.

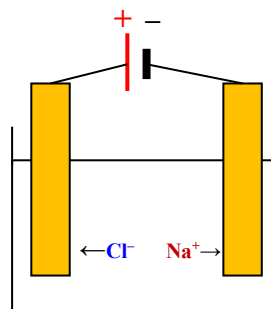
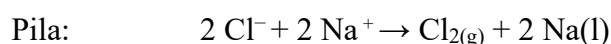
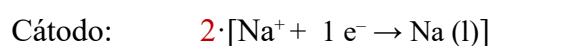
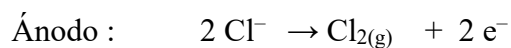
En las pilas electrolíticas el **ánodo es el polo positivo (+)** y el **cátodo es el polo negativo (-)**, **al contrario que en las pilas galvánicas**, pero en ambas pilas en el **ánodo se realiza la oxidación** y en el **cátodo la reducción**. (*Recuerda la regla nemotécnica*: vocales juntas **Á**nodo = **O**xidación, y consonantes juntas, **C**átodo = **R**edución)

Electrólisis del cloruro de sodio

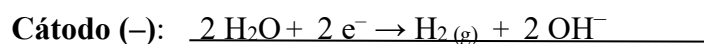
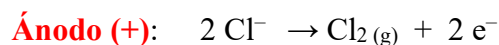
Se puede efectuar con cloruro de sodio fundido o en disolución acuosa.

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 Na^+ y OH^- , con lo cual, cuando termine la electrólisis tendremos una disolución de sosa. Este es el método industrial de obtención de la sosa.

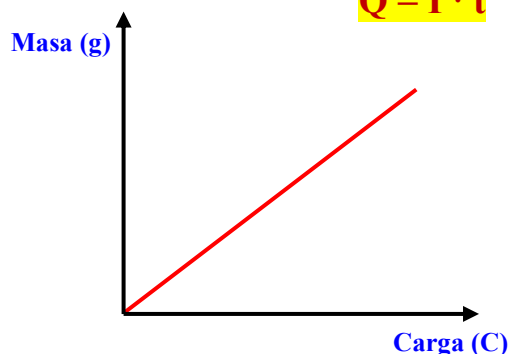
LEYES DE FARADAY

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

- 1ª Ley:** La cantidad de sustancia depositada al paso de una corriente eléctrica es proporcional a la cantidad de electricidad empleada (Q) en culombios, o lo que es lo mismo, al producto de la intensidad I (en amperios) por el tiempo t (en segundos) que está circulando.

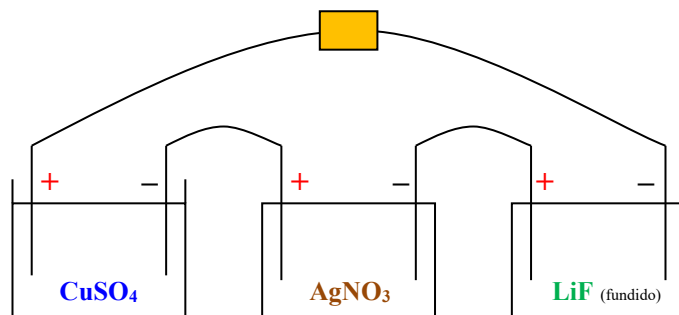
$$Q = I \cdot t$$

$$1 \text{ C} = \text{A} \cdot \text{s}$$



- **2ª Ley:** La cantidad de electricidad o carga eléctrica necesaria para depositar o desprender 1 equivalente-gramo de una sustancia es aproximadamente igual a 96500 Culombios (C). A esta cantidad de electricidad se le da el nombre de Faraday (F), que es la carga de 1 mol de electrones = $N_A \cdot q_{\text{electrón}}$.

También se puede enunciar esta 2ª ley: *Para una determinada cantidad de electricidad, la cantidad de sustancia depositada es directamente proporcional a su equivalente-gramo.*



Datos: Masas atómicas:
Cu = 63,56; Ag = 107,9;
Li = 6,94.

Eq Cu = 63,56 / 2 = 31,78 g/eq
Eq Ag = 107,9 / 1 = 107,9 g/eq
Eq Li = 6,94 / 1 = 6,94 g/eq

Las cubas están en serie, por las tres circula la misma carga (Q). Las masas depositadas son: 6'6 g de Cu; 22'4 g de Ag; 1'44 g de Li.

$$\text{Nº equiv-g} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{Equivalente}} = \frac{6'6}{31,78} = \frac{22'4}{107'9} = \frac{1'44}{6'94} = 0'207 \text{ Eq-g}$$

- Uniendo las dos leyes de Faraday se obtiene la expresión:

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

¡Recuerda esta expresión!

Con ella se realizan los ejercicios sobre electrólisis: **Hoja nº 14**

m = masa de sustancia depositada en la electrólisis (en gramos)

Eq-g = equivalente gramo de la sustancia (g/eq) = $M_{\text{atómica}}$ o $M_m/n^\circ e^-$

Q = cantidad de electricidad (Culombios: C); **$Q = I \cdot t$**

I = intensidad de la corriente en Amperios (A) ($1 \text{ A} = \text{culombio/segundo}$)

t = tiempo en segundos (s)

1 Faraday (F) = carga de 1 mol de e^- = 96500 C

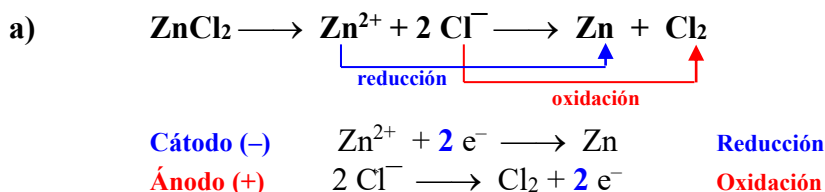
Ejemplos: Ejercicios de la hoja nº 14.

37.-/ Al electrolizar cloruro de cinc fundido haciendo pasar una corriente de 0,1 A durante 1 hora:

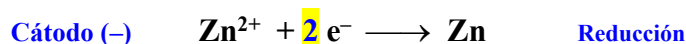
a) ¿Cuántos gramos de Zn metal pueden depositarse en el cátodo?

b) ¿Qué volumen de cloro se obtendrá a 45°C y 1025 mm Hg?

DATOS: $F = 96500 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Masas atómicas relativas: Zn = 65,4; Cl = 35,5.



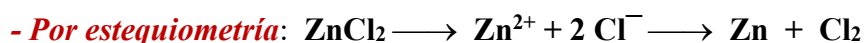
Aplicando la expresión de las leyes de Faraday:



$$\text{Eq-g (Zn)} = \frac{\text{Matómica (Zn)}}{n^\circ \text{e}^-} = \frac{65,4}{2} = 32,7 \text{ g/eq}$$

$$m(\text{Zn}) = \frac{\text{Eq-g (Zn)}}{96500} \cdot I \cdot t = \frac{65,4/2}{96500} \cdot 0,1 \cdot 3600 = \mathbf{0,122 \text{ g de Zn}}$$

b) Los apartado b) de muchos ejercicios se pueden hacer por estequiometría o por electrólisis. Por estequiometría suele ser más corto. Lo haremos de las dos formas:

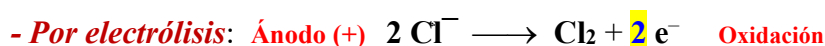


$$0,122 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol Zn}} = \mathbf{1,865 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Cl}_2}$$

A partir de la ecuación de los gases, pasamos los moles de Cl_2 a volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T ; \quad \frac{1025}{760} \cdot V = 1,865 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 318 ; \quad \text{y despejando V:}$$

$$\mathbf{V = 0,036 \text{ L de Cl}_2 \text{ (45°C y 1025 mmHg)}}$$



$$\text{Eq-g (Cl}_2) = \frac{\text{Masa molecular Cl}_2}{n^\circ \text{e}^-} = \frac{35,5 \cdot 2}{2} = \frac{71}{2} = 35,5 \text{ g/eq}$$

$$m(\text{Cl}_2) = \frac{\text{Eq-g Cl}_2}{96500} \cdot I \cdot t = \frac{71/2}{96500} \cdot 0,1 \cdot 3600 = \mathbf{0,1324 \text{ g de Cl}_2}$$

A partir de la ecuación de los gases, pasamos los gramos de Cl_2 a volumen:

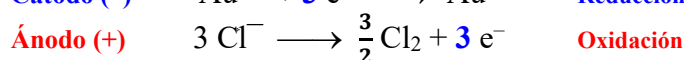
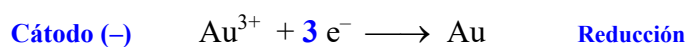
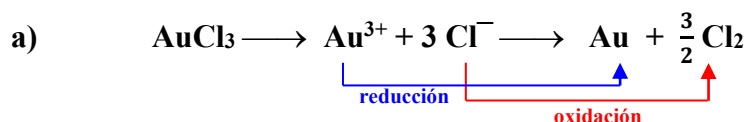
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T ; \quad P \cdot V = \frac{m}{Mm} \cdot R \cdot T ;$$

$$\frac{1025}{760} \cdot V = \frac{0,1324}{71} \cdot 0,082 \cdot 318 ; \quad \mathbf{V = 0,036 \text{ L de Cl}_2 \text{ (45°C y 1025 mmHg)}}$$

48.-/ a) Calcule la carga eléctrica necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en 1 L de disolución 0,1 M de AuCl_3 .

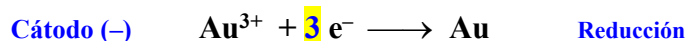
b) ¿Qué volumen de Cl_2 , medido a la presión de 740 mmHg y 25°C, se desprenderá en el ánodo?

DATOS: $F = 96500 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Masas atómicas relativas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Au} = 197$.



Para poder aplicar la expresión de las leyes de Faraday, hemos de calcular primero la masa de Au que se deposita en el cátodo: $n^{\circ} \text{ moles AuCl}_3 = M \cdot V = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ moles AuCl}_3$ y teniendo en cuenta la estequiometría:

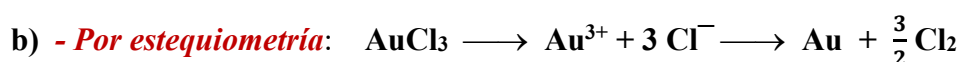
$$0,1 \text{ moles AuCl}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{1 \text{ mol AuCl}_3} \cdot \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 19,7 \text{ g de Au}$$



$$\text{Eq-g (Au)} = \frac{\text{Matómica (Au)}}{n^{\circ} \text{ e}^-} = \frac{197}{3} = 65,667 \text{ g/eq}$$

$$m(\text{Au}) = \frac{\text{Eq-g (Au)}}{96500} \cdot Q = \frac{197/3}{96500} \cdot Q = 19,7 \text{ g Au}; \text{ y despejando } Q:$$

$$Q = 28950 \text{ C}$$

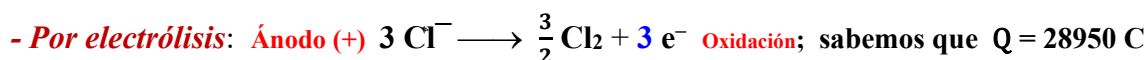


$$0,1 \text{ moles AuCl}_3 \cdot \frac{\frac{3}{2} \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol AuCl}_3} = 0,15 \text{ moles Cl}_2$$

A partir de la ecuación de los gases, pasamos los moles de Cl_2 a volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad \frac{740}{760} \cdot V = 0,15 \cdot 0,082 \cdot 298; \text{ y despejando } V:$$

$$V = 3,76 \text{ L de Cl}_2 \text{ (25°C y 740 mmHg)}$$



$$\text{Eq-g (Cl}_2) = \frac{\text{Masa molecular Cl}_2}{n^{\circ} \text{ e}^-} = \frac{\frac{3}{2} \cdot 35,5 \cdot 2}{3} = \frac{106,5}{3} = 35,5 \text{ g/eq}$$

$$m(\text{Cl}_2) = \frac{\text{Eq-g Cl}_2}{96500} \cdot Q = \frac{35,5}{96500} \cdot 28950 = 10,65 \text{ g de Cl}_2$$

A partir de la ecuación de los gases, pasamos los gramos de Cl_2 a volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad P \cdot V = \frac{m}{Mm} \cdot R \cdot T;$$

$$\frac{740}{760} \cdot V = \frac{10,65}{71} \cdot 0,082 \cdot 298; \quad V = 3,76 \text{ L de Cl}_2 \text{ (25°C y 740 mmHg)}$$

- **Aclaración:** El Equivalente-g del cloro siempre es **35,5 g/eq**, independientemente de la semirreacción de oxidación que se coja, es decir, siempre es la misma semirreacción con distintos coeficientes proporcionales:

- Si tomo la semirreacción de oxidación: $2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$

$$\text{Eq-g (Cl}_2) = \frac{\text{Masa molecular Cl}_2}{n^{\circ} \text{ e}^-} = \frac{35,5 \cdot 2}{2} = \frac{71}{2} = 35,5 \text{ g/eq}$$

- Si tomo la semirreacción de oxidación: $\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl} + 1 \text{ e}^-$

$$\text{Eq-g (Cl}_2) = \frac{\text{Masa atómica Cl}}{n^{\circ} \text{ e}^-} = \frac{35,5}{1} = 35,5 \text{ g/eq}$$

- Si tomo la semirreacción de oxidación: $3 \text{ Cl}^- \longrightarrow \frac{3}{2} \text{ Cl}_2 + 3 \text{ e}^-$

$$\text{Eq-g (Cl}_2) = \frac{\text{Masa molecular Cl}_2}{n^{\circ} \text{ e}^-} = \frac{\frac{3}{2} \cdot 35,5 \cdot 2}{3} = \frac{106,5}{3} = 35,5 \text{ g/eq}$$

9. 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.