

OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

CONTENIDOS.

- 1.- Estado de oxidación.
- 2.- Concepto de oxidación y reducción.
 - 2.1. Oxidantes y reductores.
- 3.- Ajuste de ecuaciones redox por el método del ión-electrón. Estequiometría.
 - 3.1. Reacciones en medio ácido.
 - 3.2. Reacciones en medio básico.
- 4.- Valoraciones de oxidación-reducción.
- 5.- Pilas electroquímicas (células galvánicas).
 - 5.1. Tipos de electrodos.
 - 5.2. Pilas Daniell
 - 5.3. Pilas y baterías comerciales.
- 6.- Potenciales de reducción estándar. Escala de potenciales.
 - 6.1. Determinación del voltaje de una pila electroquímica.
 - 6.2. Electrodo de hidrógeno. Pilas con hidrógeno.
 - 6.3. Espontaneidad de los procesos redox.
- 7.- Electrólisis.
 - 7.1. Aplicaciones.
 - 7.2. Comparación de la polaridad de los electrodos en pilas y electrólisis.
 - 7.3. Ecuación de Faraday.
- 8.- Aplicaciones industriales de procesos redox:
 - 8.1. Electrólisis del cloruro de sodio.
 - 8.2. Siderurgia y obtención de metales.
 - 8.3. Corrosión.
 - 8.4. Protección catódica.

ESTADO DE OXIDACIÓN (E.O.) (O NÚMERO DE OXIDACIÓN).

“Es la carga que tendría un átomo si todos sus enlaces fueran iónicos, es decir, considerando todos los enlaces covalentes polares como si en vez de tener fracciones de carga tuvieran cargas completas”.

En el caso de enlaces covalentes polares habría que suponer que la pareja de electrones compartidos están totalmente desplazados hacia el elemento más electronegativo.

El E.O. no tiene porqué ser la carga real que tiene un átomo, aunque a veces coincide.

Principales estados de oxidación.

- Todos los elementos en estado neutro tienen E.O. = 0.
- El oxígeno (O) en óxidos, ácidos y sales oxácidas tiene E.O. = -2.
- El hidrógeno (H) tiene E.O. = -1 en los hidruros metálicos y +1 en el resto de los casos que son la mayoría.
- Los metales formando parte de moléculas tienen E.O. positivos.

Ejemplos

CO₂: el átomo de C forma dos enlaces covalentes con dos átomos de O más electronegativo que él. Comparte los 4e⁻, pero para saber cuales son los E.O. hay que suponer que el C los pierde, y que el O los gana, con lo cual la carga que tendría el C sería "+4" y la del O "-2" ⇒ E.O. (C) = +4; E.O. (O) = -2.

El S tiene estados de oxidación +2, +4 y +6 según comparta 2, 4 o los 6 electrones de valencia con un elemento más electronegativo (por ejemplo O).

Cálculo de estado de oxidación (E.O.).

La suma de los E.O. de una molécula neutra es siempre 0 y de un ion es igual a su carga eléctrica.

Ejemplo de cálculo de estados de oxidación (E.O.).

Calcular el E.O. del S en ZnSO₄ E.O.(Zn) = +2; E.O.(O) = -2;

$$+2 + \text{E.O.}(S) + 4(-2) = 0 \Rightarrow \text{E.O.}(S) = +6$$

Si se trata de un ion monoatómico es igual a su carga.

DEFINICIÓN DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

El término **OXIDACIÓN** comenzó a usarse para indicar que un compuesto incrementaba la proporción de átomos de Oxígeno.

Igualmente, se utilizó el termino de **REDUCCIÓN** para indicar una disminución en la proporción de oxígeno.

Actualmente, ambos conceptos no van ligados a la mayor o menor presencia de Oxígeno. Se utilizan las siguientes definiciones:

- **OXIDACIÓN**: Pérdida de electrones (o aumento en el número de oxidación).
- **REDUCCIÓN**: Ganancia de electrones (o disminución en el número de oxidación).

Siempre que se produce una **oxidación** debe producirse simultáneamente una **reducción**. Cada una de estas reacciones se denomina **semirreacción**.

Ejemplos:

a) Si introducimos un electrodo de cobre en una disolución de AgNO₃, de manera espontánea el cobre se oxidará pasando a la disolución como Cu²⁺, mientras que la Ag⁺ de la misma se reducirá pasando a ser plata metálica: a) Cu → Cu²⁺ + 2e⁻ (oxidación); b) Ag⁺ + 1e⁻ → Ag (reducción).



b) Igualmente, al introducir una lámina de cinc en una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ésta se recubre de una capa de plomo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidación); $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ (reducción).

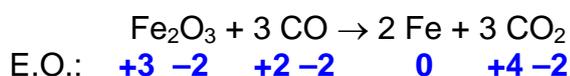
c) Al añadir $\text{HCl}(\text{ac})$ sobre $\text{Zn}(\text{s})$ se produce ZnCl_2 y se desprende $\text{H}_2(\text{g})$ que, al ser un gas inflamable, produce una pequeña explosión al acercarle un cerilla encendida.



Ver vídeo ([mpeg](#)) (8,1 Mb) ([wmv](#)) (188 Kb)

Ejemplo:

Comprobar que la reacción de formación de hierro: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$ es una reacción redox. Indicar los E.O. de todos los elementos antes y después de la reacción.



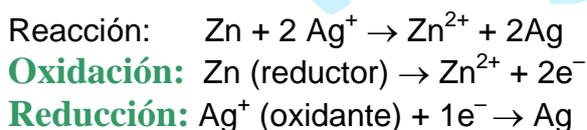
Reducción: El Fe disminuye su E.O. de "+3" a "0" luego se reduce (cada átomo de Fe captura 3 electrones).

Oxidación: El C aumenta su E.O. de "+2" a "+4" luego se oxida (en este caso pasa de compartir 2e^- con el O a compartir los 4 electrones).

OXIDANTES Y REDUCTORES

- **OXIDANTE:** Es la sustancia capaz de oxidar a otra, con lo que ésta se reduce.
- **REDUCTOR:** Es la sustancia capaz de reducir a otra, con lo que ésta se oxida.

Ejemplo:



Ejercicio A (Selectividad. Madrid Previo 1998):

Formule, complete y ajuste las siguientes reacciones, justificando de que tipo son: **a)** Cloruro de hidrógeno más amoníaco. **b)** Carbonato cálcico más calor. **c)** Cloro más sodio. **d)** Ácido sulfúrico más zinc metal. ☒

AJUSTE DE REACCIONES REDOX (MÉTODO DEL ION-ELECTRÓN)

Se basa en la conservación tanto de la masa como de la carga (los electrones que se pierden en la oxidación son los mismos que los que se ganan en la reducción).

Se trata de escribir las dos semirreacciones que tienen lugar y después igualar el nº de e^- de ambas, para que al sumarlas los electrones desaparezcan.

Etapas en el ajuste redox**Ejemplo:**

Primera: Identificar los átomos que cambian su E.O.

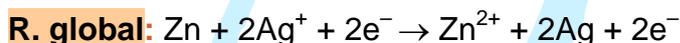
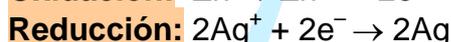


Segunda: Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el nº de átomos: (Zn, Ag⁺, NO₃⁻, Zn²⁺, Ag)

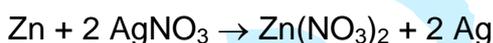


Tercera: Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan.

En el ejemplo se consigue multiplicando la segunda semirreacción por 2.



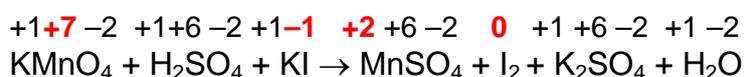
Cuarta: Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox (en el ejemplo, el ion NO₃⁻) y comprobando que toda la reacción queda ajustada:



Si la reacción se produce en disolución acuosa, aparecen iones poliatómicos con O (ej SO₄²⁻), y el ajuste se complica pues aparecen también iones H⁺, OH⁻ así como moléculas de H₂O. 

Ajuste redox en medio ácido.

En medio ácido los átomos de O que se pierdan en la reducción van a parar al agua (los que se ganen en la oxidación provienen del agua). Los átomos de H provienen del ácido.

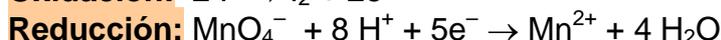
Ejemplo:

Primera: Identificar los átomos que cambian su E.O.:

Moléculas o iones existentes en la disolución:

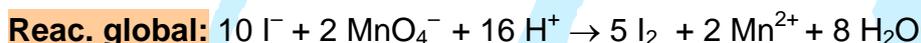
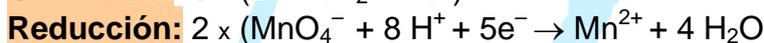
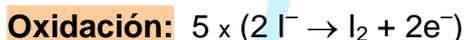
- $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$
- $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- I_2 y H_2O están sin disociar.

Segunda: Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el nº de átomos:



Los 4 átomos de O del MnO_4^- han ido a parar al H_2O , pero para formar ésta se han necesitado además 8 H^+ .

Tercera: Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



Cuarta: Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



La 6 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.

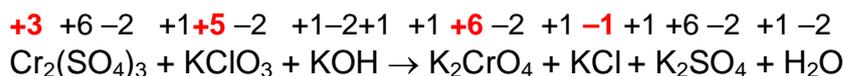
Ejercicio B (Selectividad. Madrid Previo 1998):

a) Ajuste la siguiente reacción escribiendo las semirreacciones de oxido-reducción que se producen $\text{HClO} + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$; **b)** Calcule el volumen de disolución de ácido hipocloroso 0,1 M que sería necesario utilizar para obtener 10 gramos de cloro. Datos: Masas atómicas: Cl=35,5; Na=23; O=16 y H=1 ☒

Ajuste redox en medio básico 

En medio básico los átomos de O que se ganan en la oxidación (o pierden en la reducción) provienen de los OH^- (en doble número), formándose o necesitándose tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno se ganen o pierdan, respectivamente.

Ejemplo:

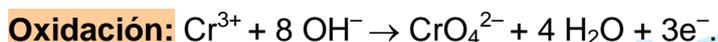


Primera: Identificar los átomos que cambian su E.O.:

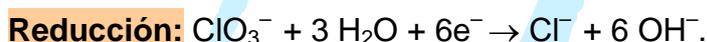
Moléculas o iones existentes en la disolución:

- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
- $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- H_2O está sin disociar.

Segunda: Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el nº de átomos:

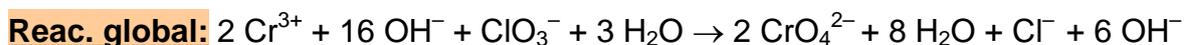
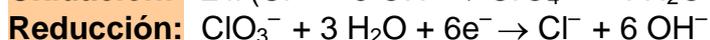


Los 4 átomos de O que se precisan para formar el CrO_4^{2-} provienen de los OH^- existentes en el medio básico. Se necesitan el doble pues la mitad de éstos van a parar al H_2O junto con todos los átomos de H.

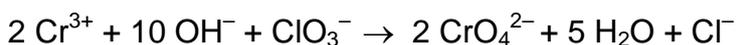


Se precisan tantas moléculas de H_2O como átomos de O se pierdan. Así habrá el mismo nº de O e H.

Tercera: Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



Eliminando 6 OH^- de ambos miembros:



Cuarta: Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



Las 3 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo. 

VALORACIÓN REDOX

Es similar a la valoración ácido base. Hay que determinar el número de moles de especie oxidante y reductora que reaccionan entre sí. Para ello, si "a" es el n° de electrones que captura la especie oxidante y "b" los que pierde la especie reductora, sin necesidad de ajustar la ecuación completa, sabremos que "a" moles de especie reductora reaccionan con "b" moles de especie oxidante. Lógicamente, es necesario conocer qué especies químicas son los productos de la reacción y no sólo conocer los reactivos.

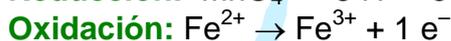
Se cumple la siguiente expresión:

$$V_{ox} \times [\text{oxidante}] \times a \text{ (n}^\circ \text{e}^- \text{ gan.)} = V_{red} \times [\text{reductor}] \times b \text{ (n}^\circ \text{e}^- \text{ perd.)}$$

Esto se comprueba fácilmente en el siguiente:

Ejemplo:

Se valoran 50 ml de una disolución de FeSO_4 acidulada con H_2SO_4 con 30 ml de KMnO_4 0,25 M. ¿Cuál será la concentración del FeSO_4 si el MnO_4^- pasa a Mn^{2+} ?



Como el MnO_4^- precisa de 5 e^- para reducirse y el Fe^{2+} pierde 1 e^- , sabemos que 5 moles de FeSO_4 (reductor) reaccionan por cada mol de KMnO_4 (oxidante).

En general y en el caso de disoluciones: $n = V \times \text{Molaridad}$

Así, aplicando la proporción estequiométrica:

$$\frac{5 \text{ mol FeSO}_4}{V_{red} \times [\text{FeSO}_4]} = \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{V_{ox} \times [\text{KMnO}_4]}$$

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{V_{ox} \times [\text{KMnO}_4] \times n^\circ \text{e}^- \text{ gan.}}{V_{red} \times n^\circ \text{e}^- \text{ perd.}} = \frac{30 \text{ ml} \times 0,25 \text{ M} \times 5}{50 \text{ ml} \times 1} = \mathbf{0,75 \text{ M}}$$

En general, si $a = n^\circ \text{e}^-$ ganados en la reducción (coincide con el número de moles de reductor que reaccionan) y $b = n^\circ \text{e}^-$ perdidos en la oxidación (coincide con el número de moles de oxidante que reaccionan), se tendrá:

$$\frac{a(\text{mol reductor})}{V_{red} \times [\text{reductor}]} = \frac{b(\text{mol oxidante})}{V_{ox} \times [\text{oxidante}]}$$

O lo que es lo mismo:

$$V_{ox} \times [\text{oxidante}] \times a(\text{n}^\circ \text{e}^- \text{ gan.}) = V_{red} \times [\text{reductor}] \times b(\text{n}^\circ \text{e}^- \text{ perd.})$$

Todavía puede verse, al igual que en ácido-base, el concepto de masa equivalente, y el de normalidad. Para calcular la masa equivalente de una sustancia oxidante o reductora hay que dividir su masa molecular por el n° de e^- ganados o perdidos:

$$M_{eq} = \frac{M}{n^{\circ} e^-} ; n_{eq} = \frac{m(g)}{M_{eq}} = n \times n^{\circ} e^- \quad \text{y} \quad N = \frac{n_{eq}}{V_{disolución}} = \frac{m(g)}{M_{eq} \times V_{dn}} = \text{Molaridad} \times n^{\circ} e^-$$

De esta manera: $n_{eq}(\text{oxidante}) = n_{eq}(\text{reductora})$

Es decir: **$V(\text{ox.}) \times N(\text{ox.}) = V(\text{red.}) \times N(\text{red.})$**

Para saber cual es la masa equivalente, además de saber de qué sustancia se trata, es necesario conocer en qué sustancia se transforma (semirreacción).

En el ejemplo: $N(\text{KMnO}_4) = 0,25 \text{ M} \times 5 = 1,25 \text{ N}$

$$n_{eq}(\text{MnO}_4^-) = n_{eq}(\text{Fe}^{2+}) \Rightarrow V(\text{KMnO}_4) \times N(\text{KMnO}_4) = V(\text{FeSO}_4) \times N(\text{FeSO}_4)$$

$$N(\text{FeSO}_4) = \frac{30 \text{ ml} \times 1,25 \text{ N}}{50 \text{ ml}} = 0,75 \text{ N} \Rightarrow \text{Molaridad} = 0,75 \text{ M}$$

Ejercicio C (Selectividad. Madrid Reserva 1998):

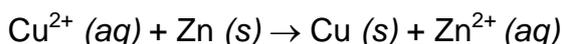
Cuando se hace reaccionar permanganato de potasio con ácido clorhídrico se obtienen, entre otros productos, cloruro de manganeso (II) y cloro molecular. **a)** Ajuste y complete la reacción. Calcule los pesos equivalentes del oxidante y del reductor. **b)** Calcule el volumen de cloro, medido en condiciones normales, que se obtendrá al hacer reaccionar 100 g de permanganato de potasio con exceso de ácido clorhídrico. Masas atómicas: $K=39,1$; $Mn=54,9$; $O=16,0$; $Cl=35,5$; $H=1,0$. $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.  

TIPOS DE REACCIONES REDOX (SEGÚN SU ESPONTANEIDAD).

- **Reacciones espontáneas:** Se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química): **Pilas voltaicas**
- **Reacciones no espontáneas:** Se producen sustancias químicas a partir de energía eléctrica suministrada): **Electrólisis** 

PILAS VOLTAICAS (CÉLULAS GALVÁNICAS).

Si se introduce una barra de Zn en una disolución de CuSO_4 ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) se producirá espontáneamente la siguiente reacción:



El Zn se oxida (pierde electrones) y el Cu^{2+} se reduce (los gana).

Si hacemos que las reacciones de oxidación y reducción se produzcan en recipientes separados (semiceldas), y las conectamos ente sí para que los electrones perdidos en la oxidación del Zn circulen por el exterior y sean los que producen la reducción del Cu^{2+} a

Cu, tendremos una pila, puesto que la circulación e electrones es precisamente la corriente eléctrica.

Tipos de electrodos.

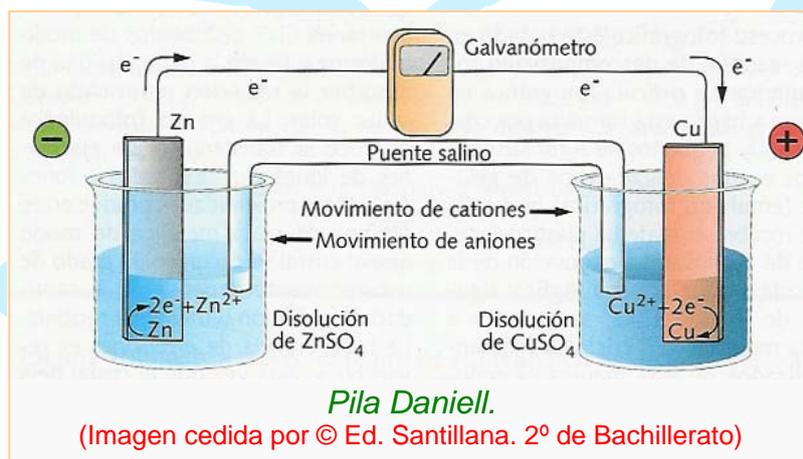
Se llama así a cada barra metálica sumergida en una disolución del mismo metal. En una pila hay dos electrodos:

- **Ánodo:** Se lleva a cabo la **oxidación** (allí van los aniones). En el ejemplo anterior sería el electrodo de Zn.
- **Cátodo:** Se lleva a cabo la **reducción** (allí van los cationes). En el ejemplo anterior sería el electrodo de Cu.

Pila Daniell.

Consta de dos semiceldas, una con un electrodo de Cu en una disolución de CuSO_4 y otra con un electrodo de Zn en una disolución de ZnSO_4 .

Están unidas por un puente salino que evita que se acumulen cargas del mismo signo en cada semicelda.



Entre los dos electrodos se genera una diferencia de potencial que se puede medir con un voltímetro.

Representación esquemática de una pila

Ánodo Puente salino Cátodo

La pila anterior se representaría: $\text{Zn (s)} \mid \text{ZnSO}_4 \text{ (aq)} \parallel \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} \mid \text{Cu (s)}$

Pilas comerciales.



Hay varios tipos conocidos:

- Salinas (suelen ser de Zn/C)
- Alcalinas (suelen ser de Zn/Mn)
- Recargables (suelen ser de Cd/Ni)
- De Mercurio o de botón (suelen ser de Zn/Hg)

POTENCIAL DE REDUCCIÓN. ESCALA DE POTENCIALES.

Las pilas producen una diferencia de potencial (ΔE_{pila}) que puede considerarse como la diferencia entre los potenciales de reducción de los dos electrodos que la conforman:

$$\Delta E_{pila} = E_{catodo} - E_{ánodo}$$

Consideraremos que cada semirreacción de reducción viene dada por un potencial de reducción. Como en el cátodo se produce la reducción, en todas las pilas $E_{catodo} > E_{ánodo}$.

Cada pareja de sustancia oxidante-reductora tendrá una mayor o menor tendencia a estar en su forma oxidada o reducida.

El que se encuentre en una u otra forma dependerá de la otra pareja de sustancia oxidante-reductora.

Algunos potenciales normales de reducción (25 °C)

Sistema	Semirreacción	E° (V)
Li^+ / Li	$Li^+ + 1 e^- \rightarrow Li$	-3,04
K^+ / K	$K^+ + 1 e^- \rightarrow K$	-2,92
Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ca$	-2,87
Na^+ / Na	$Na^+ + 1 e^- \rightarrow Na$	-2,71
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mg$	-2,37
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$	-1,66
Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mn$	-1,18
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$	-0,76
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$	-0,74
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightarrow Fe$	-0,41
Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cd$	-0,40
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$	-0,25
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$	-0,14
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb$	-0,13
H^+ / H_2	$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,00
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	0,34
I_2 / I^-	$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$	0,53
MnO_4^- / MnO_2	$MnO_4^- + 2 H_2O + 3 e^- \rightarrow MnO_2 + 4 OH^-$	0,53
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2 e^- \rightarrow 2 Hg$	0,79
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$	0,80
Br_2 / Br^-	$Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	1,07
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$	1,50
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O$	1,51

¿Qué especie se reducirá? Sencillamente, la que tenga un mayor potencial de reducción.

Electrodo de hidrógeno. Pilas con hidrógeno.

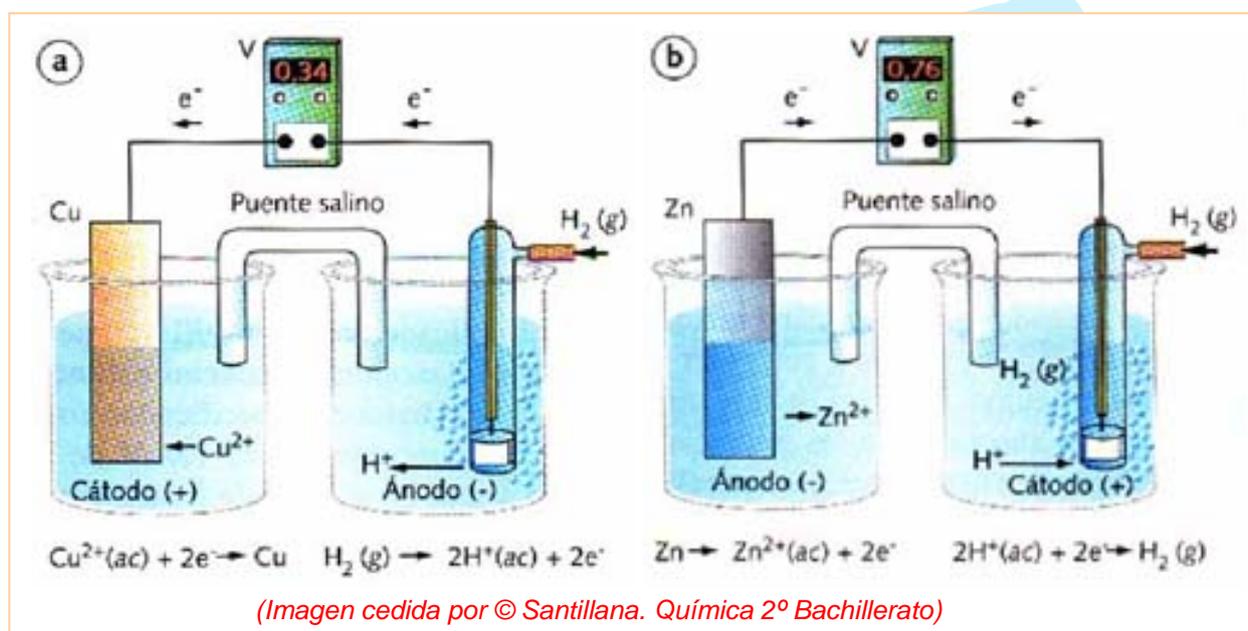
Al potencial de reducción del electrodo de hidrógeno se le asigna por convenio un potencial de 0,0 V.



Un electrodo de hidrógeno es una lámina de platino sobre el que se burbujea H_2 a una presión de 1 atm a través de una disolución 1 M de H^+ . añadir

Toda pareja oxidante-reductora que tenga más tendencia a reducirse que los H^+ tendrán un potencial de reducción $E > 0$. Igualmente, toda pareja oxidante-reductora que tenga menos tendencia a reducirse que los H^+ tendrán un potencial de reducción $E < 0$.

En la tabla adjunta se muestran muchos de los potenciales de reducción. Si quieres ver más ve a la página: <http://www.shodor.org/unchem/advanced/redox/redoxcalc.html>.



Según sea el potencial de reducción del metal menor o mayor que 0 reaccionará o no reaccionará con los ácidos para $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

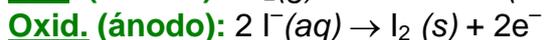
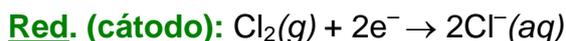
Ejemplos:

Comportamiento de metales (Zn y Cu) frente a ácidos.

- $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- $\text{Cu} + 2 \text{H}^+ \rightarrow$ no reacciona

Decir si será espontánea la siguiente reacción redox: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{s})$

La reacción dada es la suma de las siguientes semirreacciones:



Para que la reacción sea espontánea tiene que cumplirse que $\Delta E_{\text{pila}} > 0$:

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = +1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = +0,72 \text{ V} > 0$$

luego es **espontánea** (las moléculas de Cl_2 tienen más tendencia a reducirse que las de I_2).

Ejercicio D:

Una pila consta de un electrodo de Mg introducido en una disolución 1 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Ag en una disolución 1 M de AgNO_3 . ¿Qué electrodo actuará de cátodo y de ánodo y cuál será el voltaje de la pila correspondiente? ☒

Ejercicio E (Selectividad. Madrid Junio 1998):

Dada la siguiente tabla de potenciales normales expresados en voltios: a) Escriba el nombre de: I)-La forma reducida del oxidante más fuerte; II) Un catión que pueda ser oxidante y reductor; III) La especie más reductora; IV) Un anión que pueda ser oxidante y reductor. b) Escriba y ajuste dos reacciones que sean espontáneas entre especies de la tabla que correspondan a: I) Una oxidación de un catión por un anión; II) Una reducción de un catión por un anión. ☒

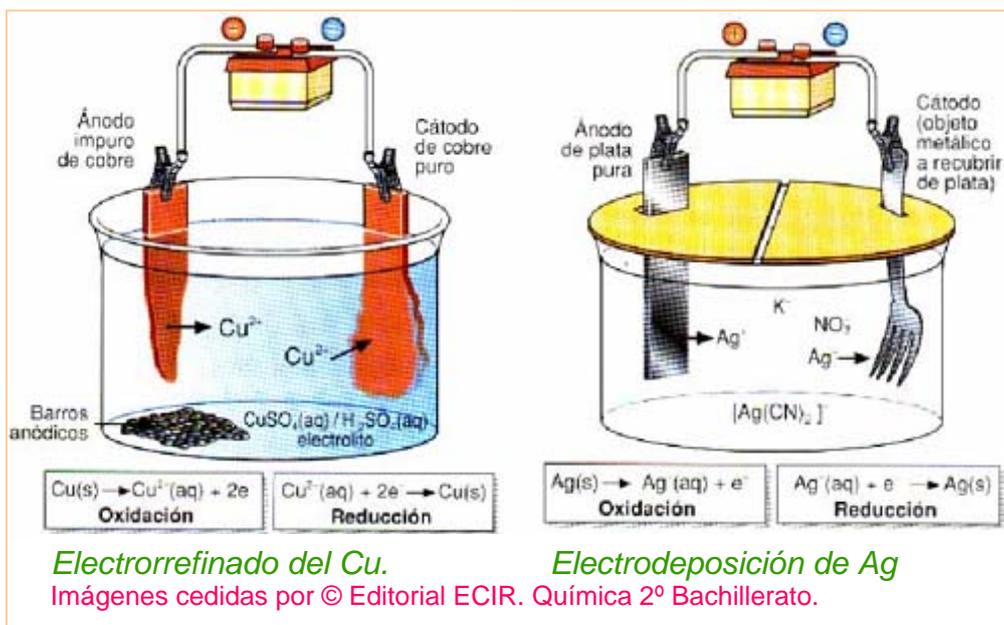
Par redox	E^0 (V)
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1,35
$\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$	1,19
$\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2^-$	1,16
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,35
$\text{SO}_3^{2-} / \text{S}^{2-}$	0,23
$\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$	0,15
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,14

ELECTRÓLISIS

Cuando la reacción redox no es espontánea en un sentido, podrá suceder si desde el exterior se suministran los electrones. En el ejercicio D anterior en el que el electrodo de Magnesio hacía de ánodo (se oxidaba) frente al de plata que hacía de cátodo formando una pila de f.e.m = 3,17 V, se puede forzar la formación de $\text{Mg}(\text{s})$ (reducción) si desde el exterior se suministran los 3,17 V que se necesitan vencer (por ejemplo, usando una pila que proporcione mayor voltaje).

Aplicaciones de la electrólisis.

La electrólisis se utiliza industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales, utilizando la electricidad como fuente de energía.

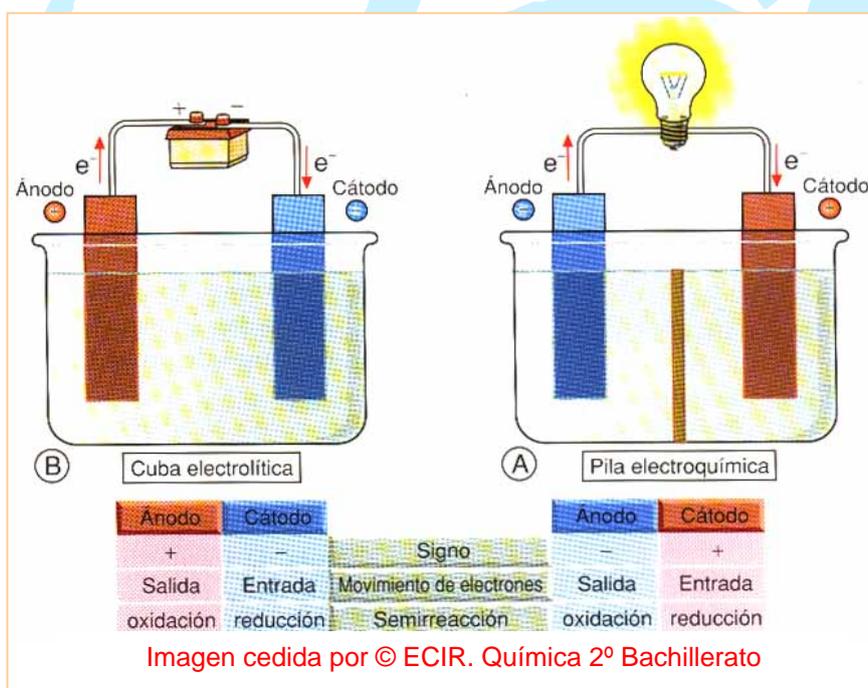


Se llama galvanoplastia al proceso de recubrir un objeto metálico con una capa fina de otro metal:

Ejemplo:



Comparación de la polaridad de los electrodos en pilas y electrólisis.



Ecuación de Faraday.

La carga de un electrón es de $1,6 \times 10^{-19}$ C y la de 1 mol de electrones ($6,02 \times 10^{23}$) es el producto de ambos números: 96500 C, conocido normalmente como 1 F (Faraday).

Con un mol de electrones se es capaz de reducir 1 mol de metal monovalente, mientras que se precisarán 2 moles de e^- para reducir un mol de metal divalente, etc... En general, si "a" es la carga del catión, se precisarán "a" moles de e^- para reducir un mol del citado metal: $M^{a+}(aq) + a e^- \rightarrow M(s)$

Si se precisan 96500 C para generar 1 mol de e^- , se precisarán para generar "a" moles de e^- , necesarios para formar 1 mol de metal reducido. Aplicando una sencilla proporción, obtendremos que con "Q" culombios se formarán "n" moles de metal. Sustituyendo "Q" por " $I \times t$ " (más fáciles de medir) y despejando "m" se obtiene:

$$\frac{1 \text{ mol Metal}}{m(g)/M_{at}} = \frac{a \times 96500 \text{ C}}{Q} \Rightarrow m(g) = \frac{M_{at} \times I \times t}{a \times 96500}$$

Todavía se sigue usando el concepto de Masa equivalente definido como:

$$M_{eq} = \frac{M_{at}}{x}$$

de manera que la fórmula queda también como:

$$m(g) = \frac{M_{eq} \times I \times t}{96500}$$

Ejemplo:

Se realiza la electrólisis de una disolución de tricloruro de hierro, haciendo pasar una corriente de 10 A durante 3 horas. Calcula la cantidad de hierro depositado en el cátodo.

El tricloruro en disolución estará disociado: $FeCl_3 \rightarrow 3 Cl^- + Fe^{3+}$

La reducción será: $Fe^{3+} + 3 e^- \rightarrow Fe$

$$m(g) = \frac{M_{at} \times I \times t}{a \times 96500} = \frac{55,8 \frac{g}{mol M} \times 10 A \times 3 \times 3600 s}{\frac{3 mol e^-}{mol M} \times \frac{96500 C}{mol e^-}} = 20,82 g$$

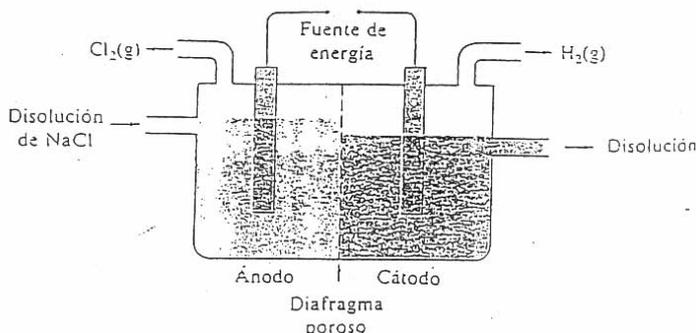
Ejercicio F (Selectividad. Madrid Junio 1998):

Una corriente de 4 amperios circula durante 1 hora y 10 minutos a través de dos células electrolíticas que contienen, respectivamente, sulfato de cobre (II) y cloruro de aluminio,

a) Escriba las reacciones que se producen en el cátodo de ambas células electrolíticas.
b) Calcule los gramos de cobre y aluminio metálicos que se habrán depositado. **Datos:** Masas atómicas: Cu = 63,5 y Al = 27,0. Constante de Faraday: $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{eq}^{-1}$ ☒

Ejercicio G (Selectividad. Madrid Reserva 1998):

La figura adjunta representa una celda para la obtención de cloro mediante electrólisis. Conteste a las siguientes cuestiones: **a)** Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. **b)** Señale cuál es la de oxidación y cuál la de reducción. **c)** La disolución inicial de cloruro sódico tiene un pH = 7. Se produce modificación del pH durante la electrólisis? ¿Por qué? **d)** ¿Por qué se obtiene hidrógeno en lugar de sodio metálico? ☒

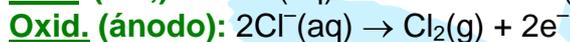
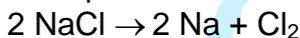


APLICACIONES INDUSTRIALES DE PROCESOS REDOX.

Electrólisis del NaCl

La reacción: $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl}$ es una reacción espontánea puesto que $E(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) > E(\text{Na}^+/\text{Na})$

Lógicamente, la reacción contraria será no espontánea:



$$E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ánodo}} = -2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -4,07 \text{ V}$$

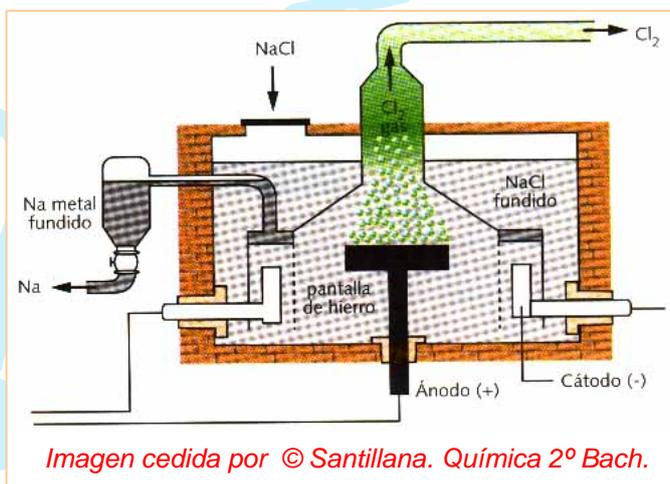
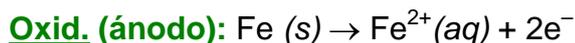


Imagen cedida por © Santillana. Química 2º Bach.

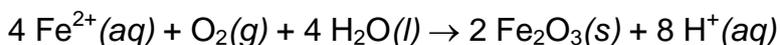
El valor negativo de E_{pila} reafirma que la reacción no es espontánea. Pero suministrando un voltaje superior a 4,07 V se podrá descomponer el NaCl en sus elementos: Na y Cl_2 .

Corrosión

Un problema muy importante es la corrosión de los metales; por ejemplo, el hierro:



En una segunda fase el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} :

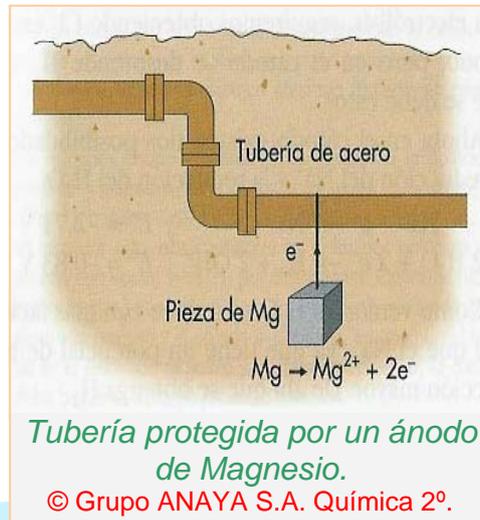


Gota de agua corroyendo una superficie de hierro.

© Santillana. Química 2º

Protección catódica.

Para prevenir la corrosión se lleva a cabo la “**protección catódica**” que consiste en soldar a la tubería de hierro a un ánodo de Mg que forma una pila con el Fe y evita que éste se oxide, ya que quien se oxida es el Mg.



Algunos enlaces interesantes:

- <http://www.shodor.org/unchem/advanced/redox/redoxcalc.html>
- <http://www.terra.es/personal6/jgallego2/selectividad/quimica/Redox.htm> (Ejercicios)
- <http://library.kcc.hawaii.edu/external/chemistry> (Ejercicios redox con solución en el apartado III)
- <http://www.cmark-gip.es/jano/quimica/oxidred/oxidred1.htm> (Ejercicios redox con soluciones)