

INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA (Reacciones Redox)

Unidad 7 – Química 2° Bachillerato

Contenidos (1)

- 1.-** Estado de oxidación.
- 2.-** Concepto de oxidación y reducción.
 - 2.1.** Oxidantes y reductores.
- 3.-** Ajuste de ecuaciones redox.
 - 3.1.** Reacciones en medio ácido.
 - 3.2.** Reacciones en medio básico.
- 4.-** Valoraciones de oxidación-reducción.
- 5.-** Pilas electroquímicas.
 - 5.1.** Tipos de electrodos
 - 5.2.** Pilas Daniell
 - 5.3.** Pilas y baterías comerciales.



Contenidos (2)

6.- Potenciales de reducción estándar.

6.1. Determinación del voltaje de una pila.

6.2. Electrodo de Hidrógeno. Pilas con Hidrógeno

6.3. Espontaneidad de las reacciones redox.

7.- Electrólisis.

7.1. Aplicaciones

7.2. Comparación polaridad en pilas y electrólisis.

7.3. Ecuación de Faraday

8.- Aplicaciones industriales redox:

8.1. Electrólisis del cloruro de sodio.

8.2. Siderurgia y obtención de metales.

8.3. Corrosión.

8.4. Protección catódica.



- ◆ 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.



Estado de oxidación (También número de oxidación).

- ◆ “Es la carga que tendría un átomo si todos sus enlaces fueran iónicos”.
- ◆ 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 compuestos tienen $E.O.$ positivos.



Cálculo de estado de oxidación

- ◆ La suma de los E.O. de una molécula neutra es siempre 0.
- ◆ Ejemplo: Calcular el E.O. del S en ZnSO_4
E.O.(Zn) = +2; E.O.(O) = -2;
 $+2 + \text{E.O.}(S) + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow \text{E.O.}(S) = +6$
- ◆ Si se trata de un ion monoatómico es igual a su carga. Ej: HPO_4^{2-} ¿EO del P?

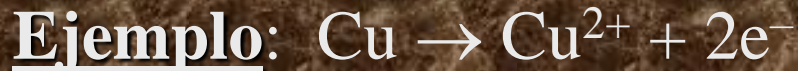
Ej 3 (pág. 250) y 4 (pág. 279) libro texto. ESCOGER

*Refuerzo: Ejercicio Resuelto 1 (pág. 250)



Definición actual

- ◆ **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** (**reacción REDOX**).
- ◆ Cada una de estas reacciones se denomina **semirreacción**.



Ejemplo: $\text{Cu} + \text{AgNO}_3$

- ◆ Introducimos un electrodo de cobre en una disolución de AgNO_3 ,
- ◆ De manera espontánea el cobre se oxidará pasando a la disolución como Cu^{2+} .
- ◆ Mientras que la Ag^+ de la misma se reducirá pasando a ser plata metálica:
 - a) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidación)
 - b) $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ (reducción).



Ejemplo: $\text{Zn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

- ◆ Al introducir una lámina de cinc en una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
- ◆ La lámina de Zn se recubre de una capa de plomo:
 - a) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidación)
 - b) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ (reducción).



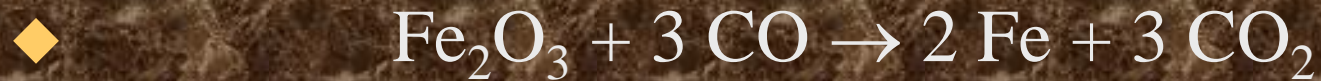
Ejemplo: $\text{Zn} + \text{HCl}(aq)$

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

(...pensar semirreacciones)



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

- ◆ **OXIDANTES**: Es la sustancia capaz de oxidar a otra, con lo que ésta se reduce.
- ◆ **REDUCTORES**: Es la sustancia capaz de reducir a otra, con lo que ésta se oxida.
- ◆ **Ejemplo**:



- ◆ **Oxidación**: $\text{Zn} (\text{reductor}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- ◆ **Reducción**: $\text{Ag}^+ (\text{oxidante}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Reacción redox...transferencia de electrones del reductor al oxidante



Formule, complete y ajuste las siguientes reacciones, justificando de que tipo son: **a)** Cloruro de hidrógeno más amoniaco.

b) Carbonato cálcico más calor. **c)** Cloro más sodio.

d) Ácido sulfúrico más zinc metal



Ácido-base. No cambia ningún E.O.



Descomposición. No cambia ningún E.O.



E.O.: 0 0 +1 -1

Redox



E.O.: +1 +6 -2 0 +2 +6 -2 0

Redox



Decidir si una reacción es redox...

Aprovechar para identificar qué sustancia se oxida (reductor) y cuál se reduce (oxidante).

- ◆ Ej 4 y 5 (pág. 250 libro texto)
- ◆ Ej 5 y 6 (pág. 279 libro texto)

Escoger...



Ajuste de reacciones redox (método del ion-electrón) pág. 249 (introducción)

- ◆ 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 (NOTA: sin agua)



- ◆ **Primera:** Identificar los átomos que cambian su E.O.



- ◆ **Segunda:** Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el n° de átomos: (Zn , Ag^+ , NO_3^- , Zn^{2+} , Ag). Es decir, ESPECIES IÓNICAS



Etapas en el ajuste redox (cont).

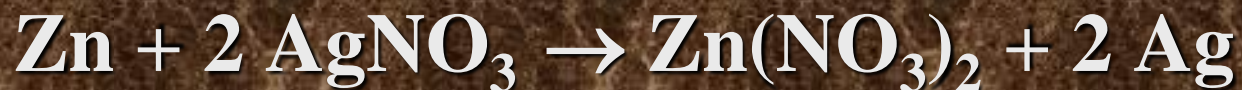
- ◆ **Tercera:** Ajustar el n° de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan.

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



Etapas en el ajuste redox (cont).

- ◆ **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 NO_3^-) y comprobando que toda la reacción queda ajustada:



Para practicar...HAZ ejercicio 7 a) de la pág. 279



Ajuste de reacciones en disolución acuosa ácida o básica

- ◆ Si en una disolución aparecen iones poliatómicos con O (ej SO_4^{2-}), el ajuste se complica pues aparecen también iones H^+ , OH^- y moléculas de H_2O .
- ◆ **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.
 - ***Ajustar O con moléculas de H_2O**
 - ***Ajustar H con H^+**

Ejercicios: 7 (pág. 279 libro)+ 1-2-3-4 Baía



Ajuste de reacciones en disolución acuosa ácida o básica

◆ En medio básico:

- Los átomos de O que se ganan en la oxidación (o pierdan en la reducción) provienen de los OH^- , necesitando tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno se ganen o pierdan.
- *Ajustar los O con OH^- (doble n° de OH^- que los necesarios)
- *Ajustar los H con moléculas de H_2O



Ejemplo: Ajuste redox en medio ácido



- ◆ **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.



Ejemplo: Ajuste redox en medio ácido



- ◆ **Segunda:** Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el n° 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^+ .



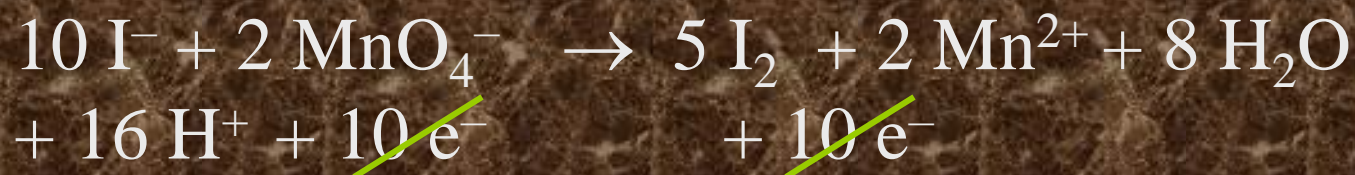
Ejemplo: Ajuste redox en medio ácido



- ◆ **Tercera:** Ajustar el n° de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



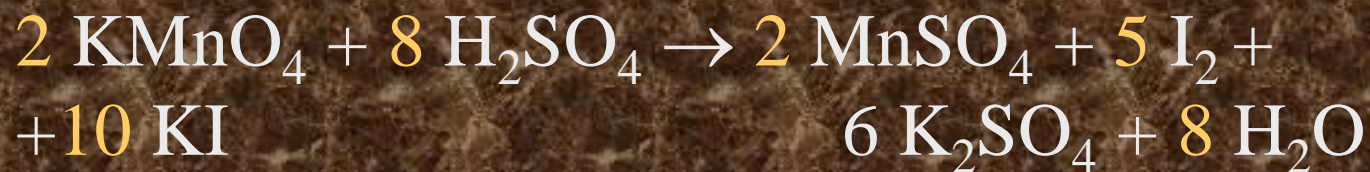
Reacción global:



Ejemplo: Ajuste redox en medio ácido



- ◆ **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.



PRACTICAR AJUSTE EN MEDIO ÁCIDO

Ejercicios sólo de ajuste:

- 7 (pág. 279 libro)
- 1-2-3-4 Baía

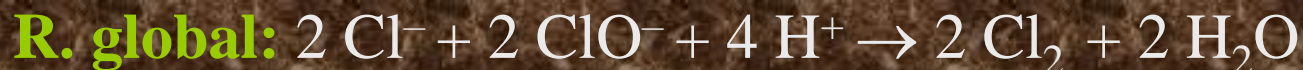
Ejercicios ajuste+cálculos

cuantitativos sencillos: 5, 6, 7, 9, 10



Ejercicio B: **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: $\text{Cl}=35,5$; $\text{Na}=23$; $\text{O}=16$ y $\text{H}=1$



Se pueden dividir por 2 todos los coeficientes:



b)
$$\frac{2 \text{ mol}}{n(\text{HClO})} = \frac{71 \text{ g}}{10 \text{ g}} \Rightarrow n(\text{HClO}) = 0,28 \text{ mol}$$

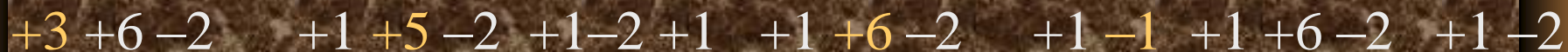
$$V = n/\text{Molaridad} = 0,28 \text{ mol}/0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = \mathbf{2,8 \text{ L}}$$



Ejemplo: Ajuste redox en medio básico



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



Moléculas o iones existentes en la disolución:

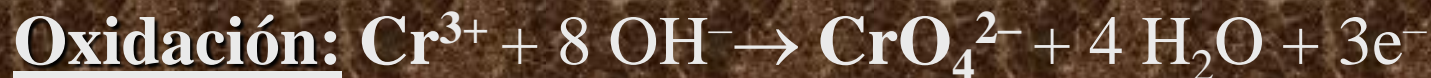
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$
- $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
- $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ +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



Ejemplo: Ajuste redox en medio básico



- ◆ **Segunda:** Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el n° de átomos:



Los 4 átomos de O que se precisan para formar el CrO_4^- 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.



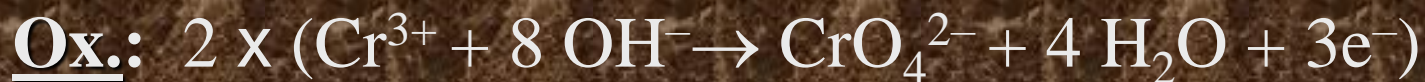
Se precisan tantas moléculas de H_2O como átomos de O se pierdan. Así habrá el mismo n° de O e H.



Ejemplo: Ajuste redox en medio básico



◆ **Tercera:** Ajustar el n° de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



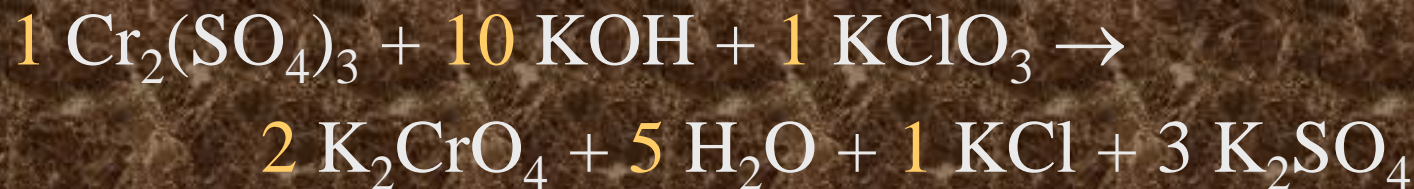
Reacción global:



Ejemplo: Ajuste redox en medio básico



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

Ej 1-10 (p. 322-323)



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.
- ◆ El n° de moles de e⁻ que pierde el oxidante es igual a los que gana el reductor.
- ◆ Si “a” es el n° de e⁻ que captura el oxidante y “b” los que pierde el reductor, sabremos que “a” moles de reductor reaccionan con “b” moles de oxidante.

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

- ◆ Se necesita conocer qué especies químicas son los productos y no sólo los reactivos.



Valoración redox (cont.)

- ◆ 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:

$$M_{eq} = \frac{M}{n^{\circ} \text{ de } e^{-}}$$

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

- ◆ Es decir:

$$V_{ox} \times N_{ox} = V_{red} \times N_{red}$$

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

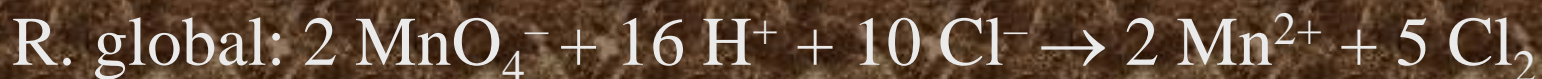
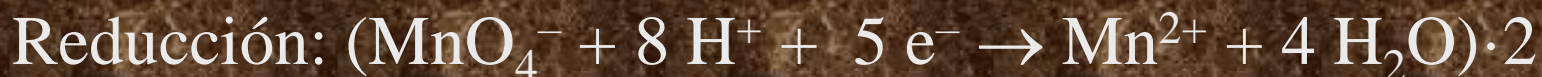


Ejemplo: Se valoran 50 ml de una disolución de FeSO_4 acidulada con H_2SO_4 con 30 ml de KMnO_4 0,25 M. ¿Cuál será la concentración del FeSO_4 si el MnO_4^- pasa a Mn^{2+} ?

- ◆ **Red.:** $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- ◆ **Oxid.:** $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$
- ◆ Como el MnO_4^- precisa de 5e^- para reducirse:
- ◆ $N (\text{KMnO}_4) = 0,25 \text{ M} \times 5 = 1,25 \text{ N}$
- ◆ $n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-) = n_{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+})$
- ◆ $V (\text{KMnO}_4) \times N (\text{KMnO}_4) = V (\text{FeSO}_4) \times N (\text{FeSO}_4)$
- ◆ $N (\text{FeSO}_4) = \frac{30 \text{ ml} \times 1,25 \text{ N}}{50 \text{ ml}} = 0,75 \text{ N} ; \quad \mathbf{0,75 \text{ M}}$



Ejercicio C: 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 atm L K⁻¹ mol⁻¹.



a) Oxidación: $(2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2) \cdot 5$

Reducción: $(\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

R. global: $2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 10 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2$

$2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{KCl}$

Masa equivalente

Oxidante: KMnO_4

$(158/5) \text{ g/eq} = 31,6 \text{ g/eq}$

Reductor: HCl

$(36,5/1) \text{ g/eq} = 36,5 \text{ g/eq}$

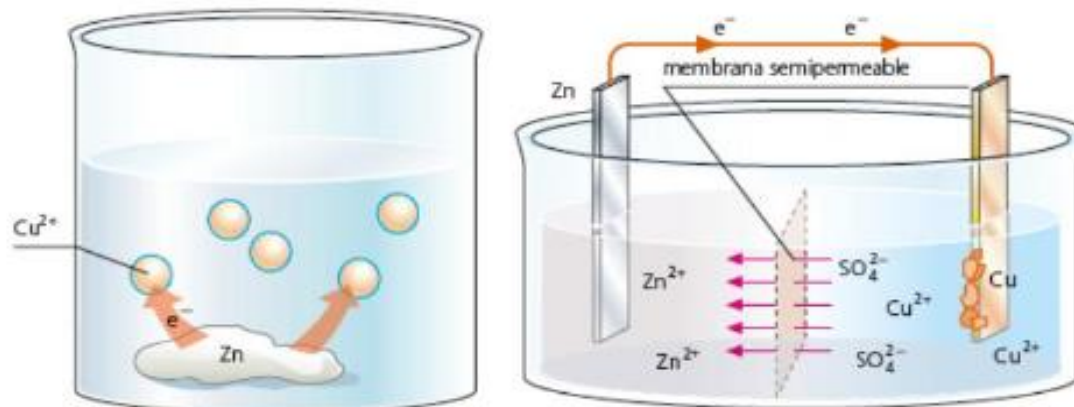
b)

$2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{MnCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$

$\frac{2 \cdot 158 \text{ g}}{100 \text{ g}} = \frac{5 \cdot 22,4 \text{ L}}{V(\text{Cl}_2)} \Rightarrow V(\text{Cl}_2) = 35,44 \text{ L}$



La energía eléctrica y los procesos químicos: Electroquímica (pto 4 libro)



Una reacción redox espontánea permite obtener una corriente eléctrica. Es el fundamento de las celdas galvánicas o electroquímicas (las pilas)

Energía química $\xleftrightarrow{\text{Celda electroquímica (proceso redox espontáneo)}} \text{Energía eléctrica}$
 $\xleftarrow{\text{Celda electrolítica (proceso redox no espontáneo)}}$



Tipos de reacciones redox (según su espontaneidad)

Electroquímica

- ◆ Reacciones espontáneas $\Delta G < 0$ (se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química):

Pilas voltaicas

- ◆ Reacciones no espontáneas $\Delta G > 0$ (se producen sustancias químicas a partir de energía eléctrica suministrada):

Electrólisis



Pilas voltaicas (PTO 5 Y 6 LIBRO TEXTO)

- ◆ 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:
$$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$$
- ◆ 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, los electrones circularán (corriente eléctrica).



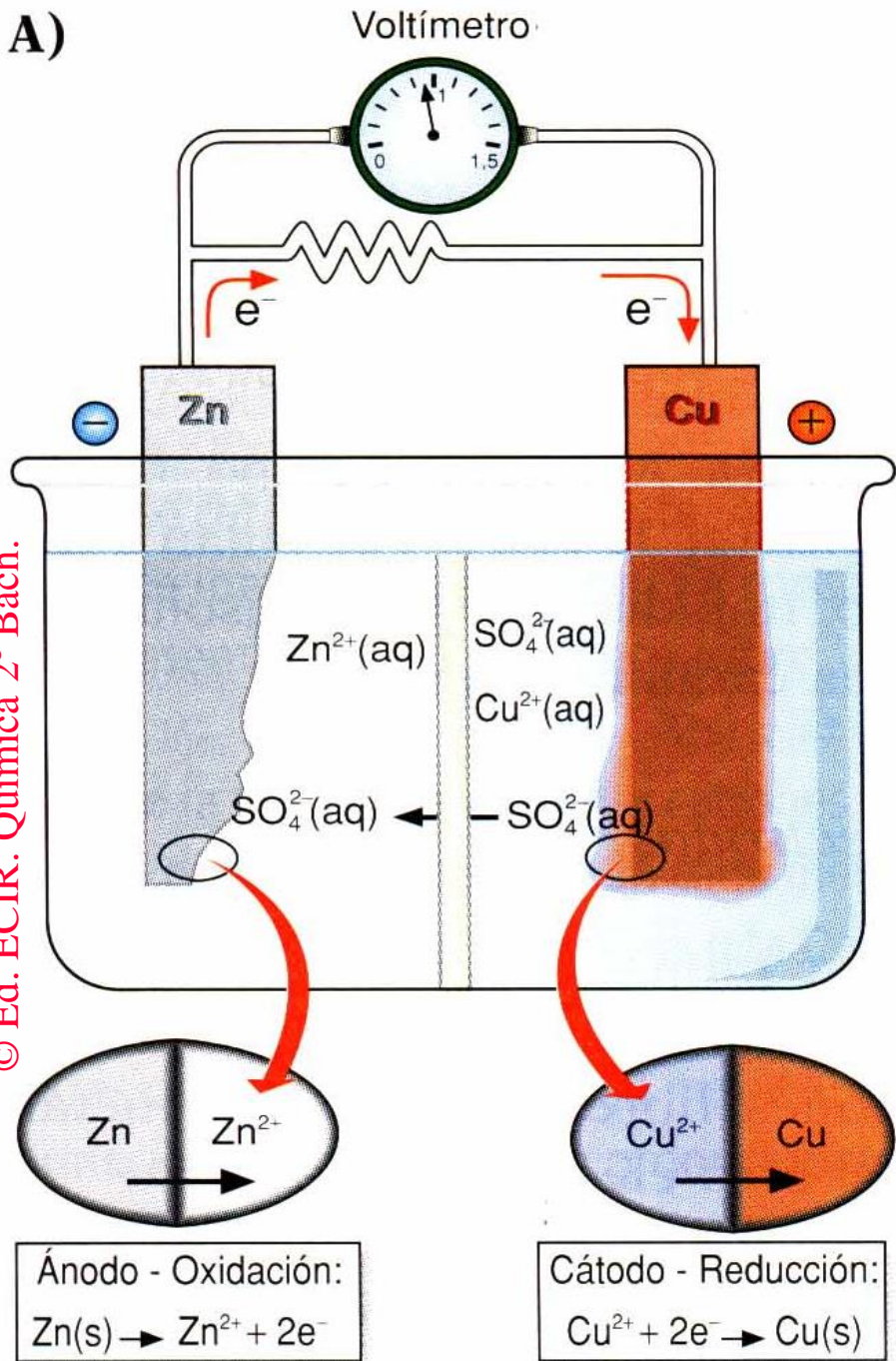
Tipos de electrodos

- ◆ 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.



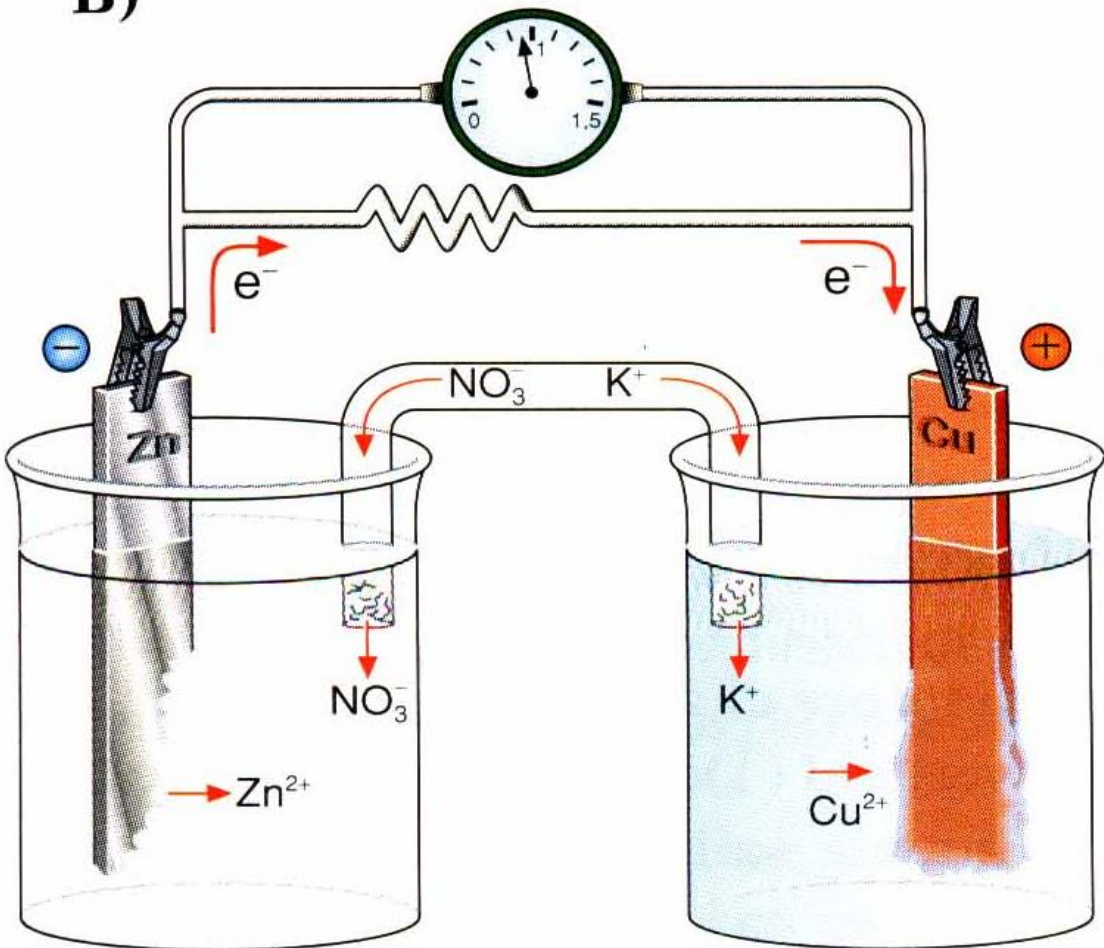
Pila Daniell

- ◆ Consta de dos semiceldas
- ◆ Una con un electrodo de Cu en una disolución de CuSO_4
- ◆ Otra con un electrodo de Zn en una disolución de ZnSO_4 .



© Ed. ECIR. Química 2º Bach.

B)



Movimiento de los cationes
en el interior de la pila



Movimiento de los aniones
en el interior de la pila



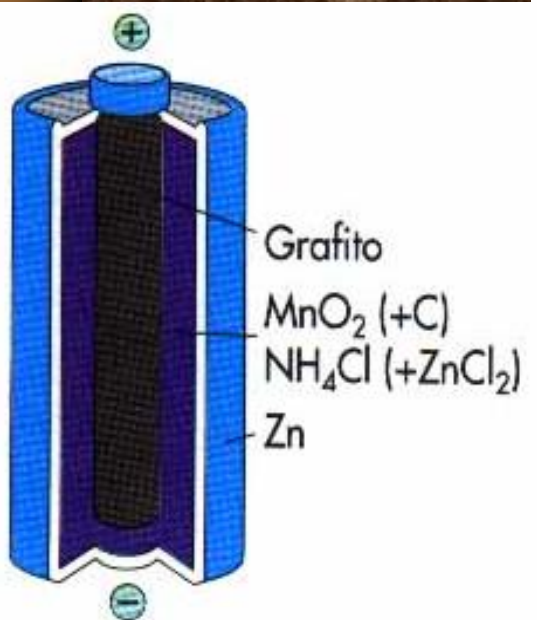
Pila Daniell

- ◆ 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.

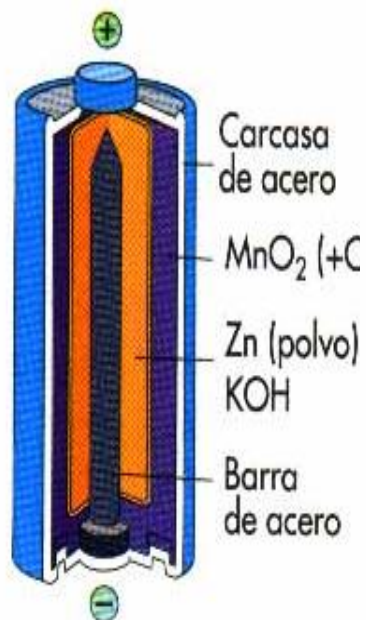


Pilas comerciales.

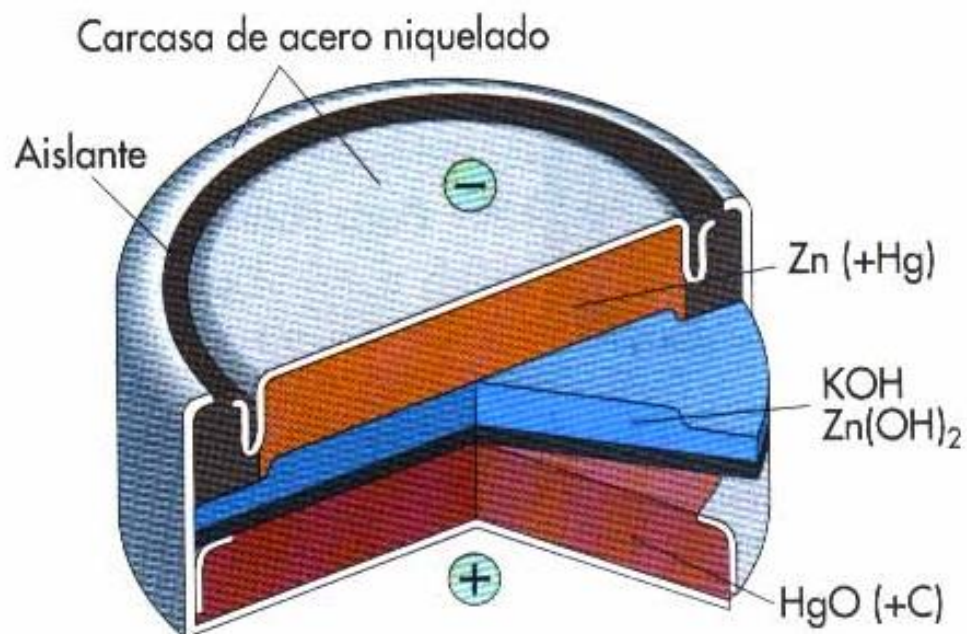
Salina



Alcalina



De mercurio (botón)



(Imágenes cedidas por © Grupo ANAYA. S.A. Química 2º Bachillerato)



Potencial de reducción. (Potencial estándar de electrodo)

- ◆ Las pilas producen una diferencia de potencial ($\Delta E_{pila} > 0$) que puede considerarse como la diferencia entre los potenciales de reducción de los dos electrodos que la conforman.

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

- ◆ Consideraremos que cada semirreacción escrita en el sentido de la de reducción viene dada por un potencial de reducción (“*su tendencia a reducirse*”). Como en el cátodo se produce la reducción, en todas las pilas $E_{cátodo} > E_{ánodo}$.



Potencial de reducción (cont).

- ◆ Cada pareja de sustancia oxidante-reductora (ir mirando pág. 260) 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.
- ◆ ¿Qué especie se reducirá?

Sencillamente, la que tenga un mayor potencial de reducción.

Para poder comparar de forma objetiva la tendencia a oxidarse/reducirse se toma como referencia el electrodo normal de hidrógeno...



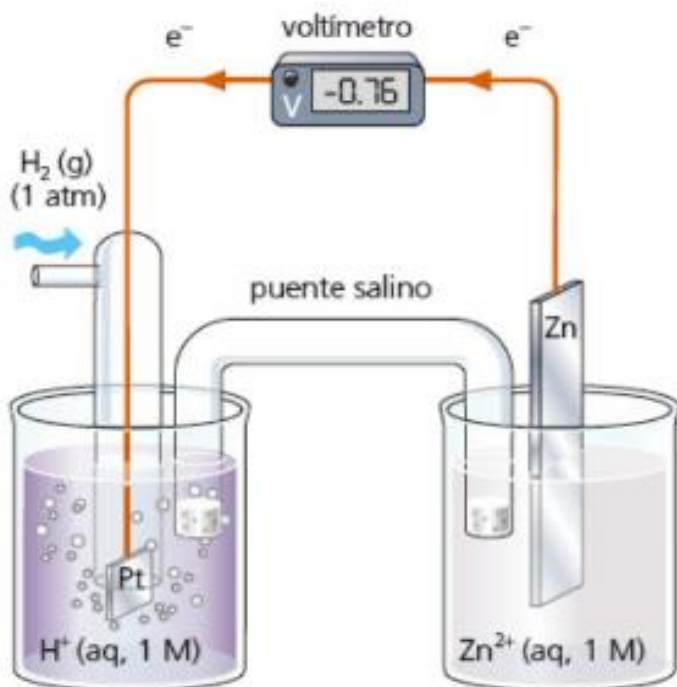
Electrodos de Hidrógeno

- ◆ 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^+ . (ver figura 7.15 de la página 257)
- ◆ Al potencial de reducción del electrodo de hidrógeno se le asigna por convenio un potencial de 0'0 V para $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.
- ◆ **Reac. de reducción:** $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

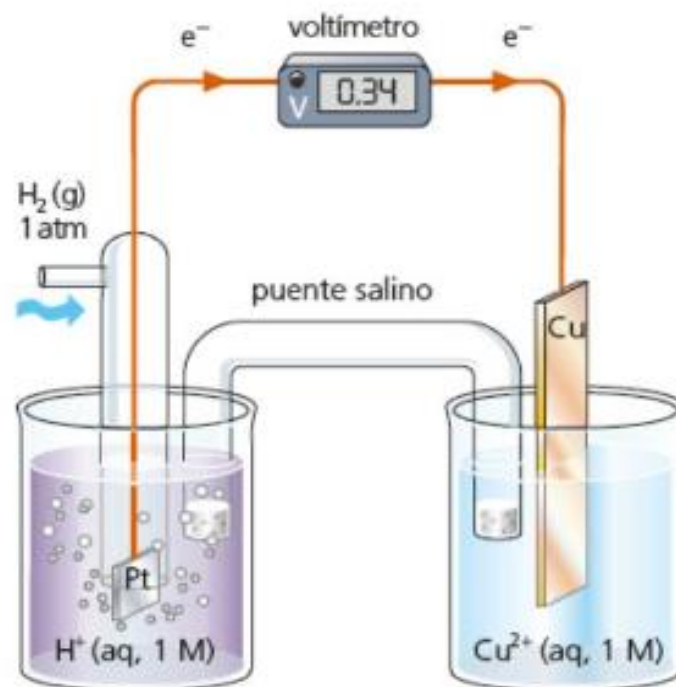


Al electrodo de hidrógeno se le conecta el electrodo cuyo potencial se quiere tabular...

Potenciales estándar de electrodo



Ánodo: $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}, 1 \text{ M}) + 2 e^-$
Cátodo: $2 \text{H}^+ (\text{aq}, 1 \text{ M}) + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 (1 \text{ atm})$
 $\varepsilon^\circ (\text{pila}) = \varepsilon^\circ (\text{oxidación del Zn}) + \varepsilon^\circ (\text{reducción del H}^+)$
 $0,76 \text{ V} = \varepsilon^\circ (\text{oxidación del Zn}) + 0 \text{ V}$
 $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}, 1 \text{ M}) + 2 e^- \quad \varepsilon^\circ = 0,76 \text{ V}$



Ánodo: $\text{H}_2 (1 \text{ atm}) \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{aq}, 1 \text{ M}) + 2 e^-$
Cátodo: $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}, 1 \text{ M}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu (s)}$
 $\varepsilon^\circ (\text{pila}) = \varepsilon^\circ (\text{oxidación del H}_2) + \varepsilon^\circ (\text{reducción del Cu}^{2+})$
 $0,34 \text{ V} = 0 \text{ V} + \varepsilon^\circ (\text{reducción del Cu}^{2+})$
 $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}, 1 \text{ M}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu (s)} \quad \varepsilon^\circ = 0,34 \text{ V}$





Tabla de potenciales de reducción

Sistema

Semirreacción

E° (V)

Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1 e ⁻ → Li	-3,04
K ⁺ / K	K ⁺ + 1 e ⁻ → K	-2,92
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ → Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1 e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ → Mg	-2,37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ → Al	-1,66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2 e ⁻ → Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0,76
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ → Cr	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,40
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	-0,25
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ → Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	-0,13
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0,00
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	0,34
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2 e ⁻ → 2 I ⁻	0,53
MnO ₄ ⁻ / MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O + 3 e ⁻ → MnO ₂ + 4 OH ⁻	0,53
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ → 2 Hg	0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1 e ⁻ → Ag	0,80
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻	1,07
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻	1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ → Au	1,500
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1,51



Metales frente a ácidos

- ◆ Según sea el potencial de reducción del metal menor o mayor que 0 reaccionará o no reaccionará con los ácidos para $[H^+] = 1$ M.
- ◆ Toda pareja oxidante-reductora que tenga más tendencia a reducirse que los H^+ tendrán un potencial de reducción $E > 0$.
 - Así, el Cu no reacciona con ácidos en concentraciones normales: $Cu + 2 H^+ \rightarrow$ no reacciona.
- ◆ Toda pareja oxidante-reductora que tenga menos tendencia a reducirse que los H^+ tendrán un potencial de reducción $E < 0$.
 - Así, el Zn reacciona con ácidos desprendiendo hidrógeno:
 $Zn + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$



ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO REDOX

1. Se identifica el semipar de oxidación y su ε° .

2. Se identifica el semipar de reducción y su ε° .

3. Se determina el ε° del proceso.

Si $\varepsilon^\circ > 0$, el proceso es espontáneo.

Si $\varepsilon^\circ < 0$, el proceso no es espontáneo.

$$\Delta G = W_{\text{máximo}} = -nF\varepsilon_{\text{pila}}$$

	Proceso espontáneo	Proceso no espontáneo
ΔG	< 0	> 0
$\varepsilon_{\text{pila}}$	> 0	< 0

Pto 6. Predicción espontaneidad reacciones redox



Ejemplo: Decir si será espontánea la siguiente reacción



- ◆ La reacción dada es la suma de las siguientes semirreacciones:
- ◆ **Red. (cátodo):** $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$
- ◆ **Oxid. (ánodo):** $2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^-$
- ◆ Para que la reacción sea espontánea ($\Delta G < 0$) tiene que cumplirse que $\Delta E_{\text{pila}} > 0$ (ya que $\Delta G = -nFE$):
- ◆
$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ánodo}} = +1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = +0,72 \text{ V} > 0$$
- ◆ luego es **espontánea** (las moléculas de Cl_2 tienen más tendencia a reducirse que las de I_2).

BAÍA: 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20



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?

- ◆ ¿Qué especie se reduce?
- ◆ La que tenga mayor potencial de reducción. En este caso la Ag (+0,80 V) frente a los -2,37 V del Mg.
- ◆ Red. (cátodo): $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$
- ◆ Oxid. (ánodo): $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
- ◆ $\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ánodo}} = +0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$

$$\Delta E_{\text{pila}} = 3,17 \text{ V}$$

Baía: 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29



Ejercicio E: Dada la siguiente tabla de potencia-

les normales expresados en voltios:

a) Escriba el nombre de: -La forma
reducida del oxidante más fuerte.

Cl⁻

-Un catión que pueda ser oxidante
y reductor.

Sn²⁺

-La especie más reductora. Sn⁰

-Un anión que pueda ser oxidante y reductor.

ClO₃⁻

b) Escriba y ajuste dos reacciones que sean espontaneas entre
especies de la tabla que correspondan a:

-Una oxidación de un catión por un anión.



-Una reducción de un catión por un anión.



Par redox	E ⁰ (V)	54
Cl ₂ / Cl ⁻	1,35	
ClO ₄ ⁻ / ClO ₃ ⁻	1,19	
ClO ₃ ⁻ / ClO ₂ ⁻	1,16	
Cu ²⁺ / Cu ⁰	0,35	
SO ₃ ²⁻ / S ²⁻	0,23	
SO ₄ ²⁻ / S ²⁻	0,15	
Sn ⁴⁺ / Sn ²⁺	0,15	
Sn ²⁺ / Sn ⁰	-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 y 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 Mg(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).



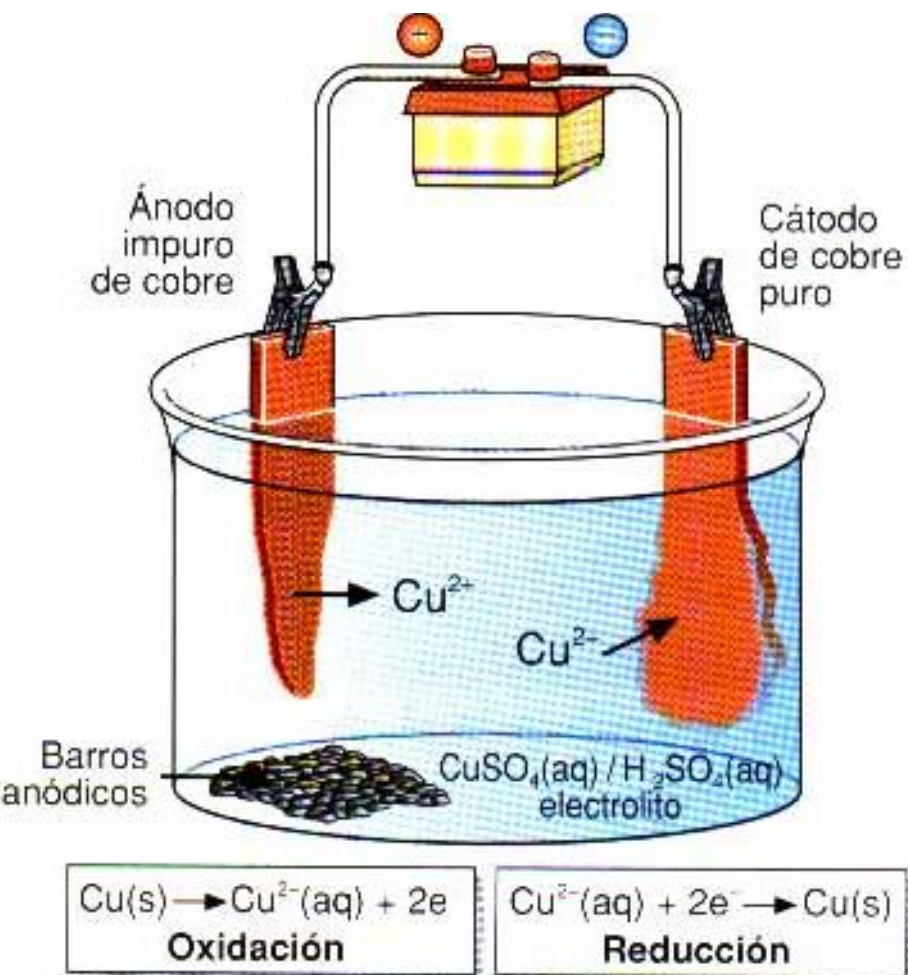
Aplicaciones de la electrólisis.

- ◆ 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:** $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$ (cincado)
(en este caso los electrones los suministra la corriente eléctrica)

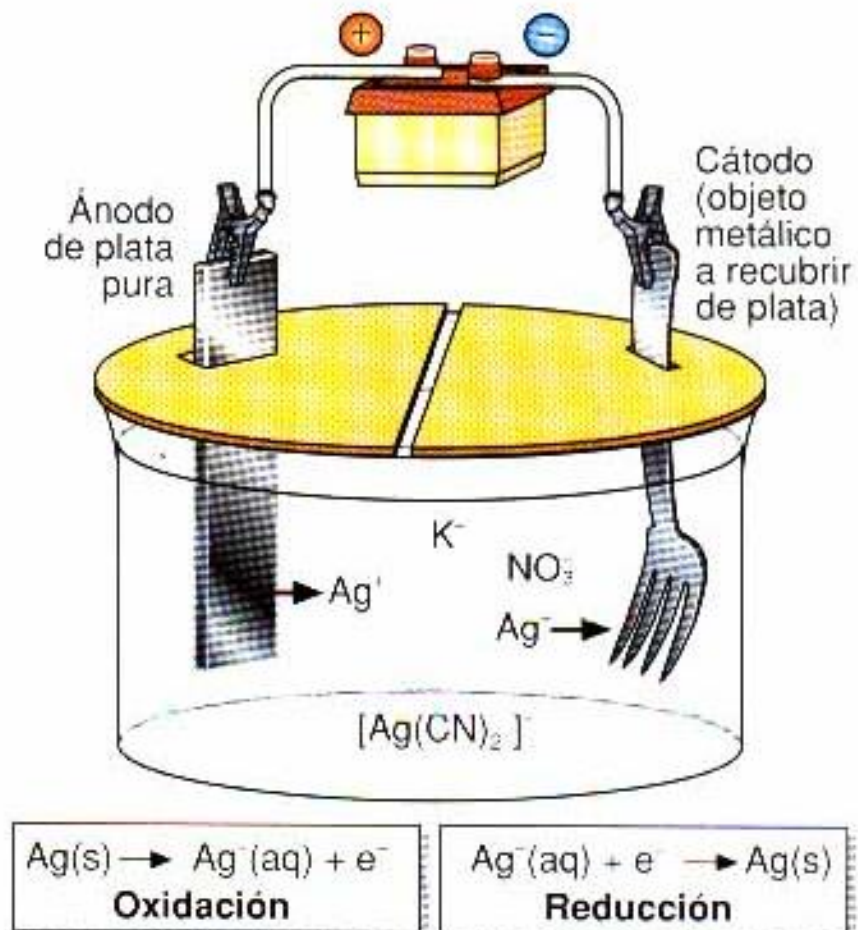


Aplicaciones de la electrólisis.

Electrorrefinado del Cu.

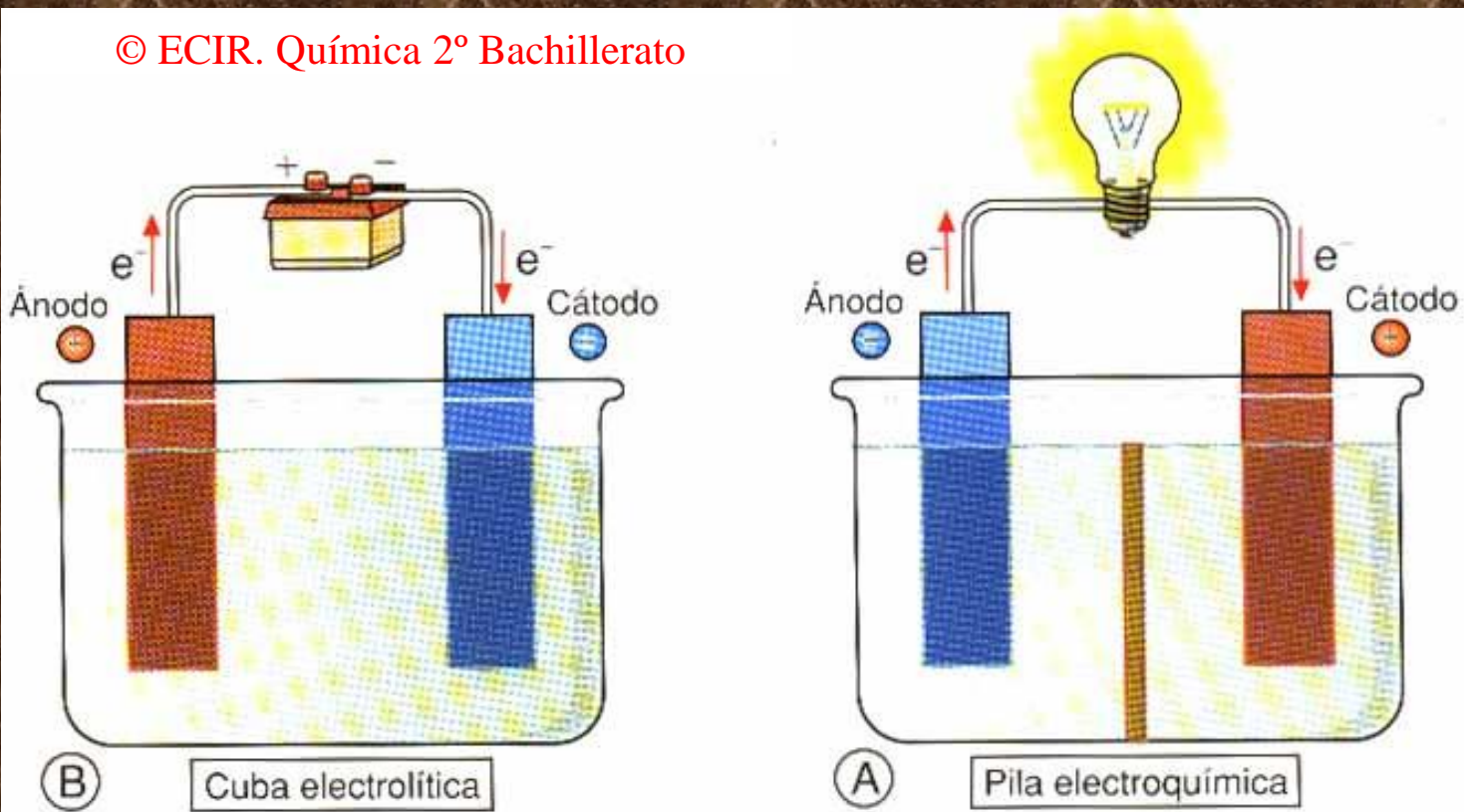


Electrodeposición de Ag.



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

© ECIR. Química 2º Bachillerato



(B)

Cuba electrolítica

(A)

Pila electroquímica

Anodo	Cátodo
+	-
Salida	Entrada
oxidación	reducción

Signo
Movimiento de electrones
Semirreacción

Anodo	Cátodo
-	+
Salida	Entrada
oxidación	reducción



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: $96500 \text{ C} = 1 \text{ F}$.
- ◆ Con un mol de electrones se es capaz de reducir 1 mol de metal monovalente o $\frac{1}{2}$ mol de metal divalente, es decir, un equivalente del metal ($M_{\text{at}}/\text{valencia}$).
- ◆ 1 equivalente precisa 96500 C
 $n_{\text{eq}} (m (\text{g})/M_{\text{eq}})$ precisarán Q



Ecuación de Faraday (cont.).

- ◆ De la proporción anterior se deduce:

$$n_{eq} = \frac{m}{M_{eq}} = \frac{Q}{96500 \text{ C/eq}}$$

- ◆ De donde, sustituyendo Q por $I \cdot t$ (más fáciles de medir) y despejando “ m ” se obtiene:

$$m (g) = \frac{M_{eq} \times I \times t}{96500} = \frac{M_{at} \times I \times t}{n^{\circ} e^{-} \times 96500}$$



Ejemplo: Se realiza la electrólisis de un 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 dissociado:



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

$$m \text{ (g)} = \frac{M_{\text{eq}} \times I \times t}{96500 \text{ C/eq}} = \frac{(55,8/3) \text{ g/eq} \times 10 \text{ A} \times 3 \times 3600 \text{ s}}{96500 \text{ C/eq}}$$

$$m \text{ (g)} = 20,82 \text{ g}$$



Ejercicio F: 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 : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{eq}^{-1}$

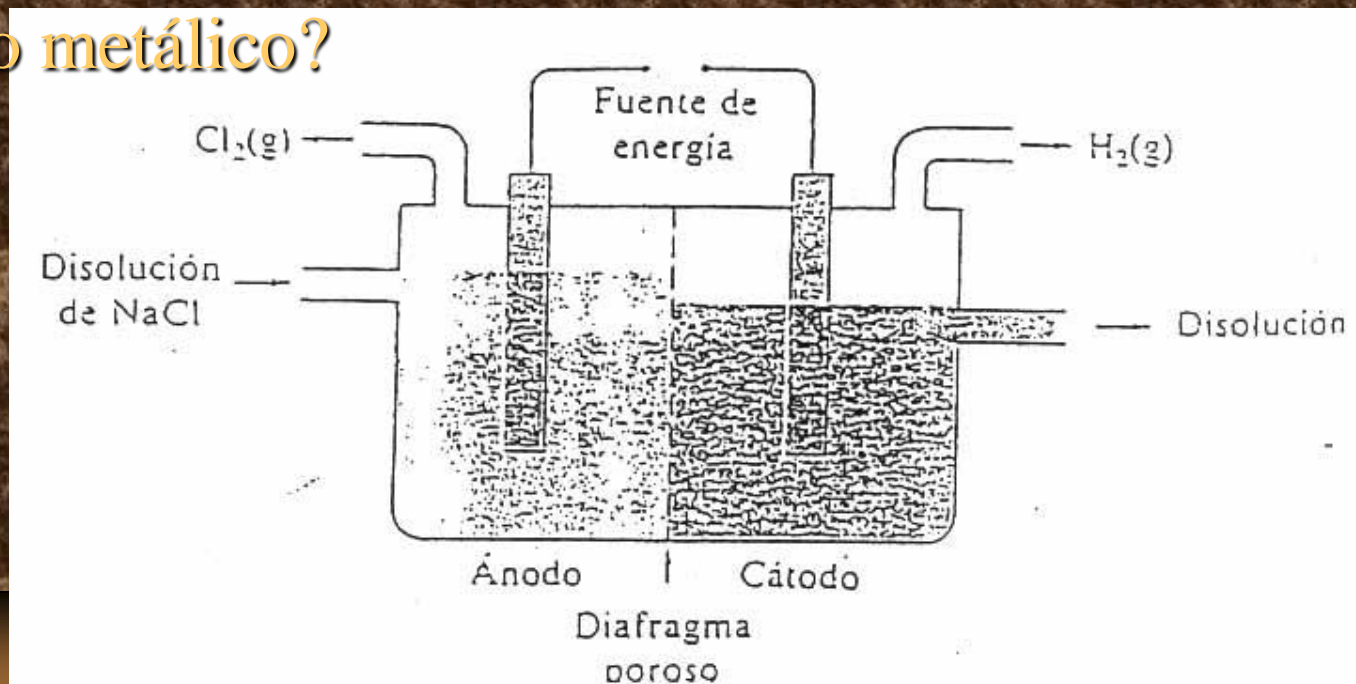


b)
$$m(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96500 \text{ C/eq}} = \frac{(63,5/2) \text{ g/eq} \cdot 4 \text{ A} \cdot 4200 \text{ s}}{96500 \text{ C/eq}} = 5,53 \text{ g}$$

$$m(\text{Al}) = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96500 \text{ C/eq}} = \frac{(27,0/3) \text{ g/eq} \cdot 4 \text{ A} \cdot 4200 \text{ s}}{96500 \text{ C/eq}} = 1,57 \text{ g}$$



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 $\text{pH} = 7$. Se produce modificación del pH durante la electrólisis? ¿Por qué? **d)** ¿Por qué se obtiene hidrógeno en lugar de sodio metálico?



Solución:



◆ **b) Oxidación: ánodo (1). Reducción: cátodo (2).**

◆ **c)** Al ir disminuyendo $[\text{H}^+]$, el pH va aumentando puesto que los OH^- traspasan el diafragma poroso para compensar la pérdida de Cl^- .

◆ **d)** Porque el potencial de reducción del H_2 es mayor que el del Na. y se precisa menos voltaje para que se produzca la electrólisis.

El del H_2 [$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$] es 0,0 V y se toma como unidad, mientras que el del Na

[$\text{Na}^+ (\text{aq}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na} (\text{s})$] es negativo (el Na, al ser un metal alcalino es muy fácilmente oxidable).

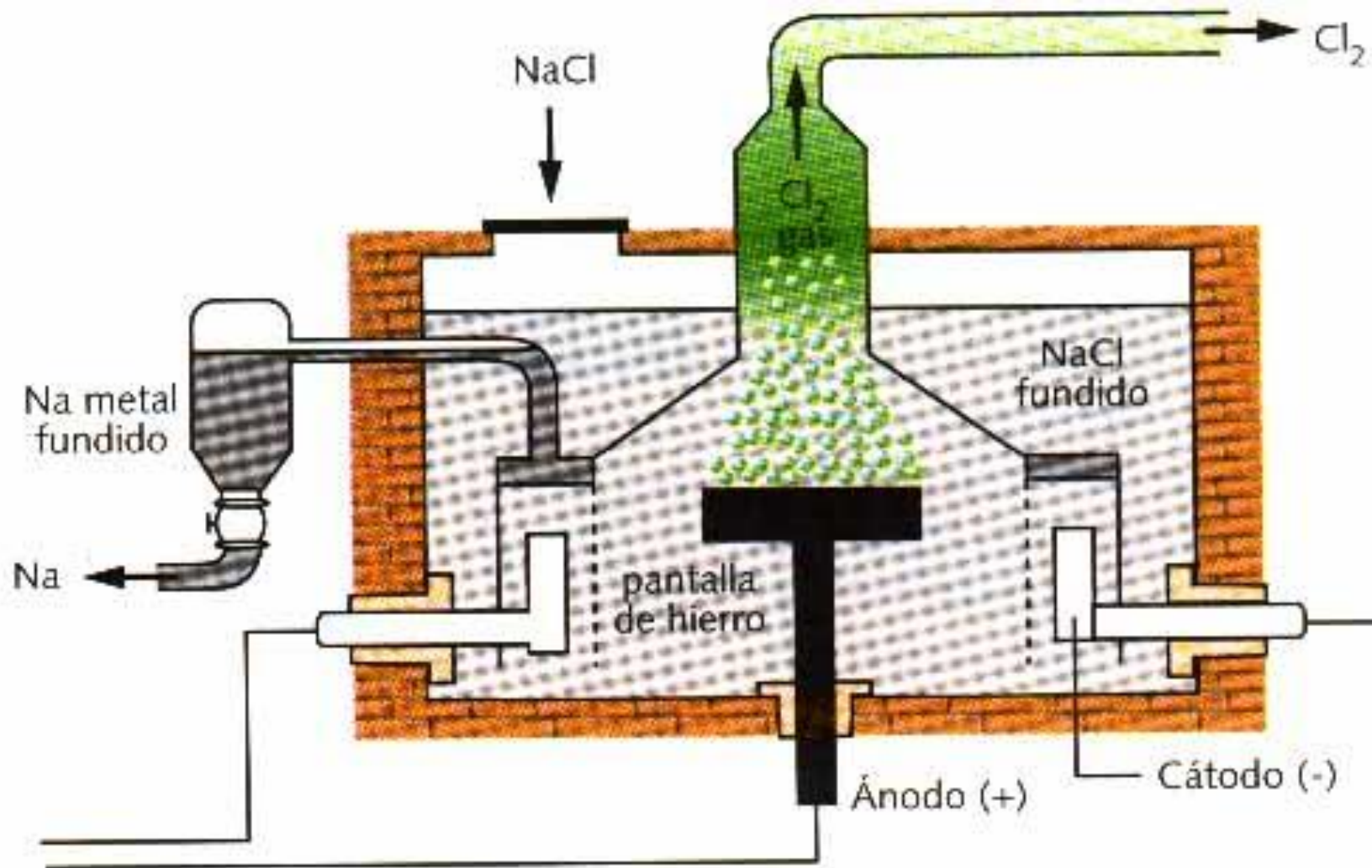


Electrólisis del NaCl

- ◆ La reacción $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl}$ es una reacción espontánea puesto que $E(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) > E(\text{Na}^+/\text{Na})$
- ◆ Y lógicamente, la reacción contraria será no espontánea: $2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$
- ◆ **Red. (cátodo):** $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na} (\text{s})$ **Oxid. (ánodo):** $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- ◆ $E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ánodo}} = -2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -4,07 \text{ V}$
- ◆ El valor negativo de E_{pila} reafirma que la reacción no es espontánea. Pero suministrando un voltaje superior a $4,07 \text{ V}$ se podrá descomponer el NaCl en sus elementos: Na y Cl_2



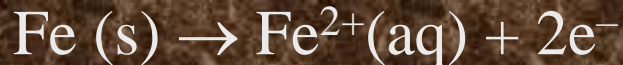
Electrólisis del NaCl



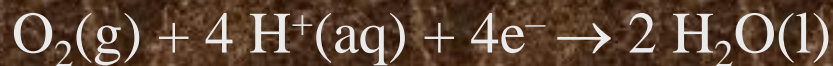
Corrosión.

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

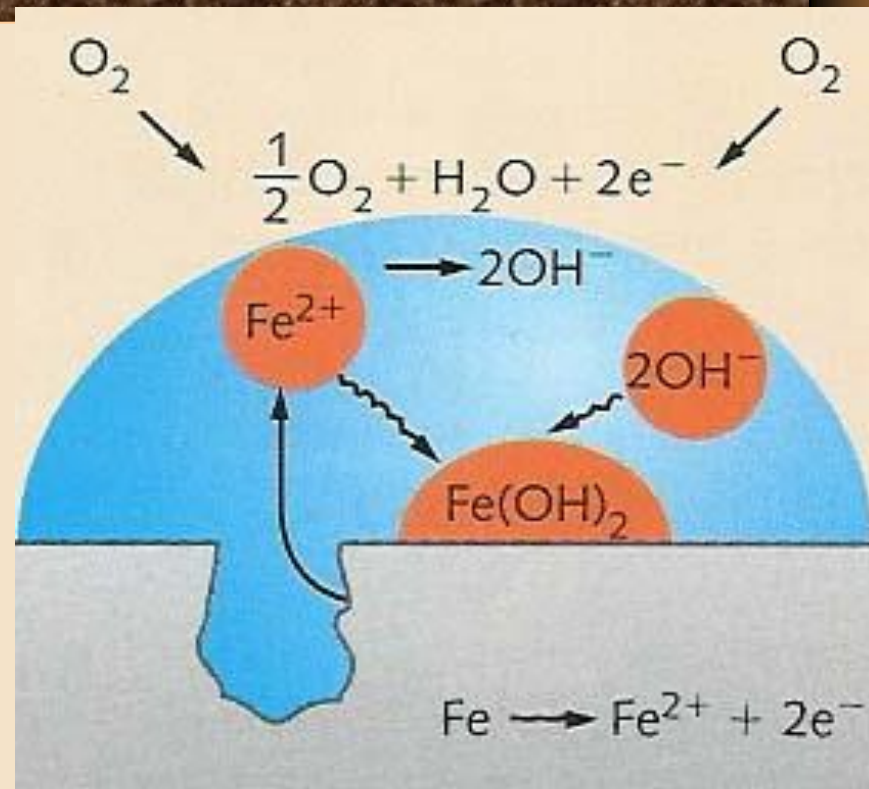
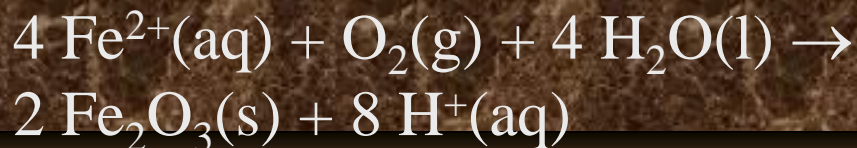
- ◆ **Oxid.** (ánodo):



- ◆ **Red.** (cátodo):



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



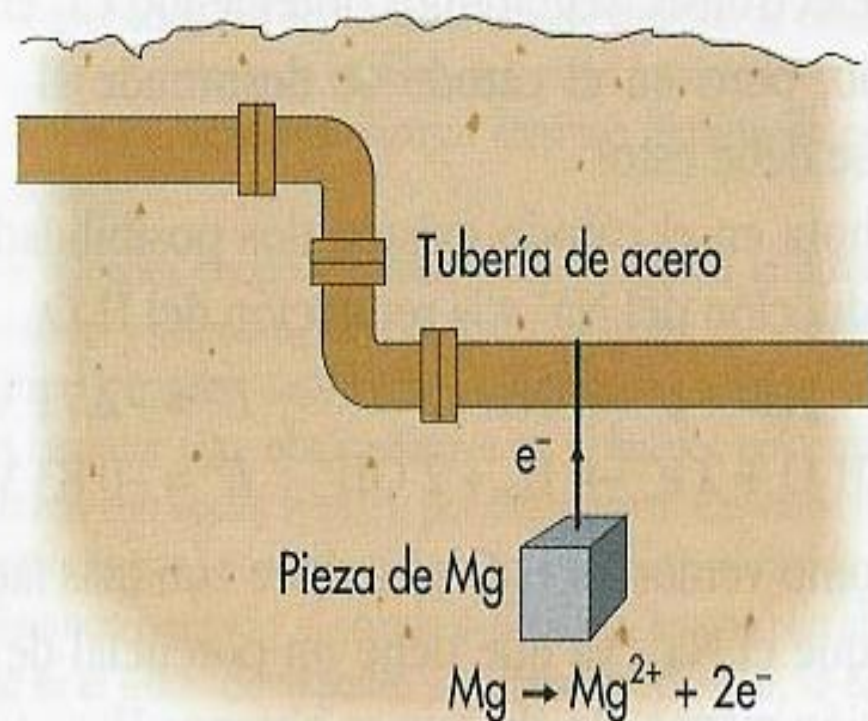
Gota de agua corroyendo una superficie de hierro.

© Ed. Santillana. Química 2º



Protección catódica.

- ◆ Sirve para prevenir la corrosión.
- ◆ 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.



Tubería protegida por un ánodo de Magnesio.

© Grupo ANAYA S.A. Química 2º.

