

TEMA 2 . REACCIONES REDOX

I. AJUSTE DE ECUACIONES REDOX POR EL MÉTODO DEL ION-ELECTRON

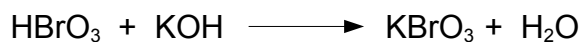
1 Concepto “antiguo” de oxidación y reducción.

OXIDACION: toda reacción química en la que una sustancia **aumenta su contenido en oxígeno**, ya sea porque carecía de él o por aumentar su proporción de oxígeno.

REDUCCION; es el proceso contrario; reacción en la que alguna sustancia **disminuye su proporción de oxígeno**.

OXIDACIONES	REDUCCIONES
Ganancia de oxígeno	Pérdida de oxígeno
$\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{FeO}$ $4 \text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}$ $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \longrightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$
$\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$	$\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$
$\text{C}_2\text{H}_{4(g)} + 3 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$2 \text{KClO}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2 + 2 \text{KCl}$
Pérdida de H	Ganancia de H
$\text{C}_2\text{H}_{6(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$
$2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_{2(g)}$ $2 \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	$\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$ $\text{I}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$
Reacciones análogas a oxidaciones (pero que no intervienen ni O ni H)	Reacciones análogas a reducciones (pero que no intervienen ni hidrogeno ni oxígeno)
$\text{Fe}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{FeCl}_2$ $\text{Fe} + \text{S} \longrightarrow \text{FeS}$	$\text{PCl}_{5(g)} \longrightarrow \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ $\text{Cu}_2\text{S} + \text{C} \longrightarrow \text{Cu} + \text{CS}_2$

¿Todas las reacciones químicas son oxidaciones o reducciones? Por ejemplo: ¿cuales de las siguientes son oxidaciones y cuales reducciones, cuales no corresponden a ningún tipo?



2. NUMEROS DE OXIDACIÓN

El **número de oxidación** de un átomo en un compuesto es la carga que tendría si el compuesto del que forma parte estuviese constituido por iones.

Por ello en los compuestos iónicos coincide con la carga real de los iones (positiva o negativa).

Pero en los compuestos covalentes representa solo una carga ficticia y para determinarla se aplican las siguientes reglas:

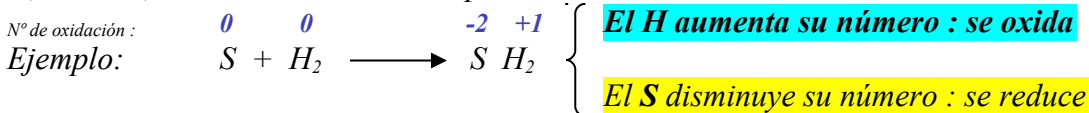
1. El número de oxidación de cualquier átomo de una sustancia elemental es **0** (tanto si es un metal : Na(s), Cu (s), o un elemento no metálico que forme moléculas: H₂, S₈, o un gas noble, Ar(g)).
2. El número de oxidación del **oxígeno** en todos sus compuestos es **-2**.
Excepto en los peróxidos que es **-1**.
3. El número de oxidación del **hidrógeno** en todos sus compuestos es **+1** .
Excepto en los hidruros metálicos que es **-1**.
4. El número de oxidación de los **metales es siempre positivo**
 - El de los **metales alcalinos y Ag** es **+1** en todos sus compuestos.
 - El de los **metales alcalinotérreos y Zn** es **+2** en todos sus compuestos.
 - El de Al es **+3**
5. El número de oxidación del **flúor** es **-1** en todos sus compuestos.
6. La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos de una molécula neutra es **0**.
Para un ion dicha suma es igual a la carga del mismo.

Si en una reacción química algún elemento cambia su número de oxidación dicha reacción es de oxidación-reducción.

Un elemento se **oxida** cuando aumenta su número de oxidación.

Un elemento se **reduce** cuando disminuye su número de oxidación.

Siempre que una reacción un elemento aumenta su número de oxidación otro elemento disminuye su número, es decir, toda oxidación va acompañada de una reducción.



La sustancia que se oxida provoca la reducción de otra por eso se llama **agente reductor**.

La sustancia que se reduce provoca que la otra se oxide es entonces el **agente oxidante**.

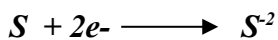
El H (se oxida) es el agente reductor, el S (se reduce) es el agente oxidante

En un proceso redox se produce un intercambio de electrones entre dos especies químicas:

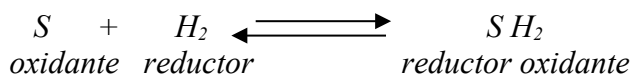
- **AGENTE REDUCTOR** es una sustancia que pierde electrones, por tanto aumenta su número de oxidación y **se oxida**,



- **EL AGENTE OXIDANTE** es la sustancia que gana electrones, disminuye su número de oxidación: **se reduce**,



Si el proceso redox alcanza el equilibrio los iones H^+ pueden captar electrones y convertirse de nuevo en H_2 molecular e, es decir reducirse, a su vez el ion S^{2-} perdería 2 e- para dar S, se oxidaría; por tanto podemos observar que en el proceso hay dos oxidantes y dos reductores agrupados en dos parejas:



Por consiguiente las reacciones redox transcurren entre parejas de sustancias llamadas **pares conjugados redox**.



3 .AJUSTE DE REACCIONES RE-DOX POR EL MÉTODO DEL ION ELECTRÓN.

3.1 MEDIO ÁCIDO

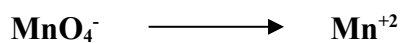
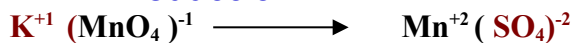
1. Se calculan los números de oxidación de todos los elementos en reactivos y productos para determinar que sustancia se oxida y cual se reduce. (Los demás elementos no cambian su número de oxidación).
2. Se escriben por separado las semirreacciones de oxidación y reducción.
 - Si las sustancias que se oxida o reducen son electrolitos (ácidos , bases o sales) en disolución están disociados en iones , luego deben escribirse como tales : MnO_4^- , NO_3^- , Fe^{+3} , Cl^-
 - Los iones que no participan en el proceso, no se oxidan ni reducen se dejan aparte, son los iones espectadores
 - Si forma parte de una molécula, un óxido o un compuesto orgánico se escribe éste.
(Ejemplo: MnO_2 y no Mn^{+4} , SO_2 , Cl_2 (no Cl^-) , H_2O_2 , CH_3CHO , etc
3. Se ajustan por tanteo los átomos que no sean hidrógenos ni oxígenos.
4. Se ajustan los átomos de oxígeno en cada semirreacción añadiendo moléculas de H_2O en el lado de la ecuación que sea necesario.
5. Se ajustan los hidrógenos añadiendo iones H^+ al miembro de la ecuación que esté en defecto.
6. Se ajustan las cargas de cada ecuación añadiendo el número de electrones que sea necesario para que la carga sea la misma en ambos lados .
7. Si el proceso se hace correctamente será preciso añadir electrones a la izquierda en la reacción de reducción y en la derecha en la de oxidación.
8. Se multiplica cada ecuación por el número que sea necesario para que los electrones intercambiados sean los mismo en ambas.
9. Se suman las dos semirreacciones para obtener la ecuación iónica.
10. Se ajusta la ecuación molecular con los coeficientes obtenidos o sus correspondientes correcciones (o bien se añaden los contraiones necesarios a ambos lados para obtener la ecuación molecular)

Ejemplo: Ajusta la siguiente reacción:

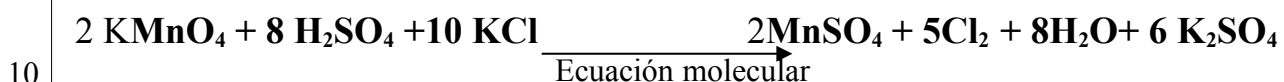
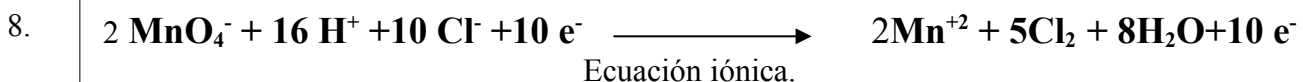
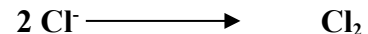
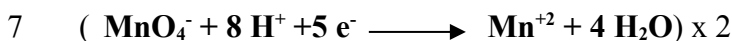
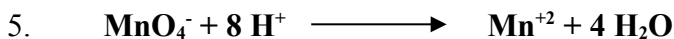
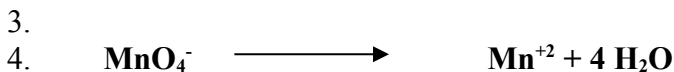
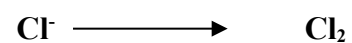
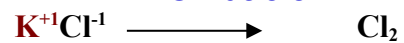


2. Semirreacciones:

Reducción



Oxidación



3.2 MEDIO BÁSICO

Se procede igual que en medio ácido pero una vez obtenida la ecuación iónica se le suman a ambos miembros tantos iones OH^- como iones H^+ haya a la derecha. Estos se neutralizan y se escribe en su lugar el mismo nº de moléculas de agua. A la izquierda quedarían los iones OH^- .

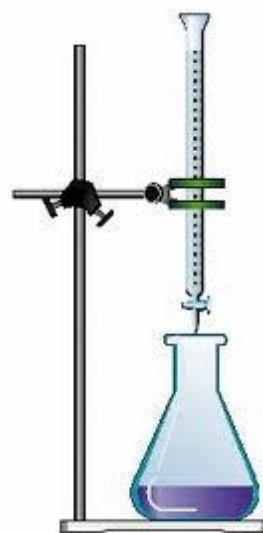
4 VALORACIONES REDOX

La valoración es una técnica de laboratorio que permite calcular la concentración de una disolución de una sustancia al hacerla reaccionar con otra cuya concentración se conoce con exactitud.

Las valoraciones redox se utilizan cuando la sustancia, cuya concentración se quiere conocer, es un **oxidante** (en cuyo caso se valora contra un reductor) o un **reductor** (y en ese caso se valora contra un oxidante).

Ejemplo: supongamos que se quiere determinar la concentración de una disolución de FeSO_4 , y en el laboratorio se dispone de una disolución ya preparada de KMnO_4 de concentración 1,5 M.

- Se mide un volumen (por ejemplo 20 ml) de la disolución de KMnO_4 que tiene color morado, y se vierte en un erlenmeyer. Se añade unos ml de ácido sulfúrico.
- Se le añade desde una bureta poco a poco la disolución de FeSO_4 , incolora.
- Se producirá la reacción redox: los iones Fe^{+2} serán oxidados por el MnO_4^- (morado), que se reduce a Mn^{+2} (incoloro)



- Dejamos de añadir sulfato de hierro cuando el color morado del MnO_4^- haya desaparecido, señal de que todo él se ha reducido a Mn^{+2} , se anota el volumen de disolución de FeSO_4 , que se gastó en ello (37 ml)
- Se realizan los cálculos:

$$\text{moles de } \text{MnO}_4^- = 1,5 \text{ M} \cdot 0,02 \text{ l} = 0,03 \text{ moles}$$

$$0,03 \text{ moles } \text{MnO}_4^- \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{Fe}^{+2}}{1 \text{ mol } \text{MnO}_4^-} = 0,15 \text{ moles } \text{Fe}^{+2}$$

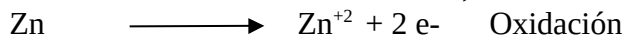
Entonces :

$$M \text{ Fe}^{+2} = \frac{0,15 \text{ moles}}{0,037 \text{ l}} = 4,05 \text{ mol/l}$$

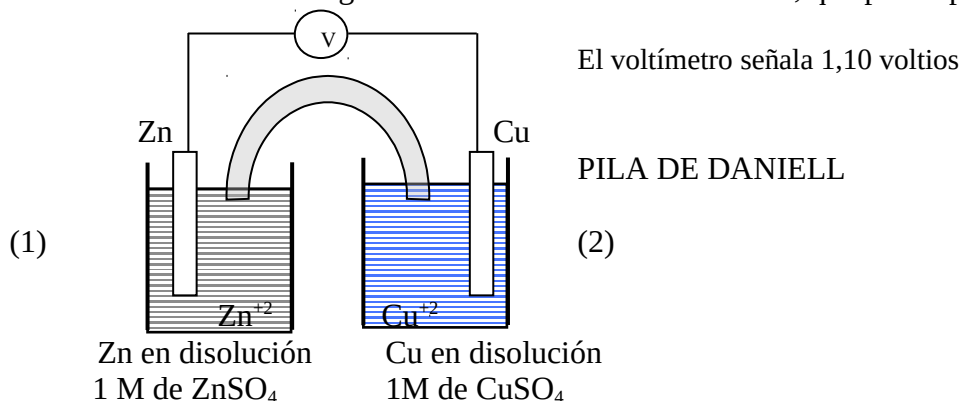
II. CELDAS GALVÁNICAS.

1 ¿Que es una celda galvánica?

Si introducimos una lámina de zinc en una disolución de sulfato de cobre 1 M observaremos que el Zn se oxida, la lámina pierde peso, y el Cu^{+2} se reduce a cobre, desaparece el color azul de la disolución y se observa la formación de cobre metálico de color rojo, es decir la reacción que tiene lugar es:



Pero si realizamos la misma reacción de forma que las semirreacciones ocurran en lugares separados y las conectamos mediante un conductor que permita que los electrones producidos en la lámina de Zn lleguen hasta la disolución que contiene los iones Cu^{+2} generaremos una corriente eléctrica, que puede ponerse de manifiesto



mediante un voltímetro que marcará la diferencia de potencial entre la barra de Cu, polo positivo, y la barra de zinc, polo negativo. El proceso químico es el mismo que cuando ambas sustancias estaban en contacto: los átomos de Zn de la barra se oxidan a iones Zn^{+2} perdiendo 2e^- , que se mueven por el conductor externo hasta la lámina de cobre del otro recipiente, allí los iones Cu^{+2} de la disolución captan 2e^- cada uno reduciéndose a Cu metálico, el circuito se cierra mediante el tubo en U que conecta ambas disoluciones y contiene una disolución de KCl, los iones negativos de la disolución se mueven a través de ese tubo hacia la disolución de Zn^{+2} , y lo positivos en sentido contrario.

Este dispositivo se llama **CELDA GALVANICA O PILA**, en él se produce una transformación de **Energía química en energía eléctrica**, es un generador químico de corriente continua : produce un flujo de electrones desde el polo – al + hasta que las sustancias se “gastan”.

Para generar corriente eléctrica con una celda galvánica es preciso que:

- La reacción sea REDOX: donde una sustancia se oxide, cede e^- y otra se reduce , capta e^-
- Los procesos de oxidación y reducción estén separados en el espacio
- Estén conectados mediante un conductor externo
- El circuito esté cerrado mediante una conexión iónica, a través de la que se mueven los iones negativos de (2) a (1). En caso contrario la disolución (1) aumentaría su carga + al generarse iones Zn^{+2} mientras que la otra se volvería mas negativa al desaparecer los iones Cu^{+2} , con lo que en poco tiempo los e^- dejarían de moverse por el cable.

Elementos de una celda galvánica o pila :

CUBETAS: recipientes que contiene las disoluciones.

PUENTE SALINO: Es una conducción electrolítica consta de un tubo tapado en sus extremos por lana de vidrio u otro material poroso y contiene una dilución de un electrolito fuerte: KCl saturado o NH_4NO_3

A veces se sustituye por un tabique poroso que permite el intercambio de los iones y así puede usarse un solo recipiente.



ELECTRODOS: son las láminas conductoras (normalmente metálicas o de grafito) sobre las que se realizan los procesos de oxidación o reducción.

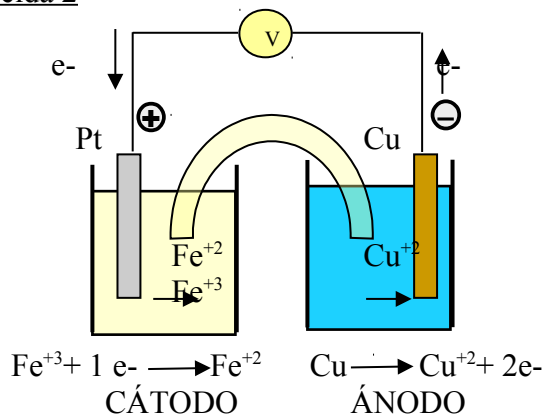
ÁNODO : electrodo donde se produce la OXIDACIÓN ($M \longrightarrow M^+ + e^-$) Polo $\ominus$

CÁTODO : electrodo donde tiene lugar la REDUCCIÓN ($M^+ + e^- \longrightarrow M$) Polo $\oplus$

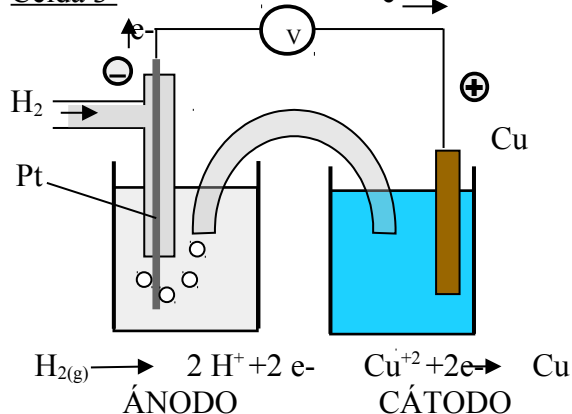
Según el tipo de sustancias y el papel que desempeñe, el electrodo puede ser:

- **Activo:** el electrodo participa en la oxidación (o reducción). Ejemplo: el electrodo de Zn, o el de cobre en la pila de Daniell.
- **Inerte:** el electrodo es solo el soporte de los electrones, pero no sufre ningún cambio, el electrodo de platino de la celda 2.
- **De gases:** si alguna de las sustancias que sufre la oxidación o reducción es un gas. Llevan un metal inerte (platino) y un tubo para recoger o hacer entrar el gas. Ejemplo el electrodo de hidrógeno, en que el H_2 gas es reducido a H^+ . (Celda 3)

Celda 2



Celda 3



Representación o notación simplificada de la pila

Para evitar la realización del dibujo de las pilas se utiliza una notación simplificada.

- Se escriben solo las sustancias que se oxidan o reducen (se omiten los iones acompañantes)
- Se escribe LA OXIDACIÓN A LA IZQUIERDA y LA REDUCCIÓN A LA DERECHA
- Si se usa puente salino se representa por: ||, si tabique poroso por línea discontinua.
- Si dos sustancias están en distinta fase se separan por |
- Se indican las concentraciones y/o las presiones entre paréntesis. (si no aparecen se supone que son 1M)
- El potencial de la pila se escribe a la derecha
- En primer lugar debe figurar el electrodo - y en último el electrodo +

Ejemplos :

ÁNODO || CÁTODO

Celda de Daniell. $Zn_{(s)} / Zn^{+2}(1M) || Cu^{+2}(1M) / Cu_{(s)}$ $E = 1,10v$

Celda nº 2 : $Cu_{(s)} / Cu^{+2}(0,1M) || Fe^{+3}(1M), Fe^{+2}(1M) / Pt_{(s)}$ $E = 0,33v$

Celda nº 3 : $Pt_{(s)} / H_{2(g)}(1 atm) / H^{+}(1M) || Cu^{+2}(1M) / Cu_{(s)}$ $E = 0,34 v$

Potencial de la celda o fuerza electromotriz de la celda

Se define la fuerza electromotriz de la pila, (f.e.m.), o potencial de la celda, E, como la diferencia de potencial que existe entre sus electrodos medida mediante un potenciómetro de manera que no pase corriente a través de la pila y esta funcione reversiblemente.

En la práctica esta medida puede hacerse directamente con un voltímetro conectado entre los bornes de la pila obteniéndose un buen resultado.

$$E_{pila} = V_+ - V_- = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Recuérdese que los e^- se mueven de - a +, de potenciales bajos a potenciales altos, entonces el potencial del cátodo(polo +) es mayor que el del ánodo (polo -)

Experimentalmente se puede comprobar que el potencial de una celda galvánica depende de:

- * La reacción redox que tiene lugar
- * Las concentraciones de las sustancias
- * La temperatura

Por el contrario no depende de la cantidad de sustancia utilizada, es decir, se trata de una **magnitud intensiva**

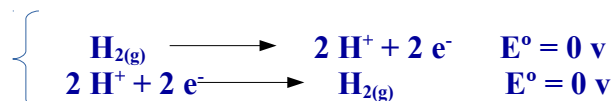
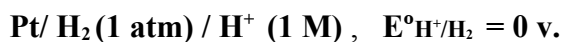
Potencial normal (o standard): E° , es el potencial de la pila cuando tiene lugar en **condiciones normales**

* concentraciones 1M y
* presión de los gases 1 atm,
* temperatura de trabajo 25° C

2 POTENCIAL DE ELECTRODO. ELECTRODO DE REFERENCIA

El potencial de un solo electrodo aislado no se puede medir directamente, al introducir el borne del voltímetro ya tendríamos una pila y mediríamos una diferencia, para subsanar este problema se elige un electrodo de referencia al que se asigna un potencial 0 y los demás se miden respecto a él.

Por convenio se toma el electrodo normal de hidrógeno como referencia:



Pueden ocurrir cualquiera de las dos reacciones señaladas, que se produzca una u otra dependerá de que sustancias constituyen el otro electrodo y que reacción se produzca en él.

Potencial normal de reduccion de electrodo

Potencial normal de reduccion de un electrodo, (o potencial de semipila) $E^\circ_{\text{A}^{+n}/\text{A}}$ es el potencial de una celda galvánica en la que un electrodo es el de hidrógeno (H_2 se oxida a H^+) y el otro el electrodo dado (A^{+n} se reduce a A)

Para determinar los potenciales de electrodo de una semirreacción se montan pilas enfrentando la sustancia en cuestión con el electrodo de hidrógeno y se mide el potencial de la pila: $E_{\text{pila}} = E_{\text{c}} - E_{\text{a}}$, como el de hidrógeno es 0 se calcula el potencial buscado:

Experimento	SE OBSERVA	Epila (V)	Ánodo	Cátodo	CONCLUSIÓN	E° electrodo
H_2 / H^+ y Cu^{+2}/Cu	H_2 se oxida Cu^{+2} se reduce	0,34	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Cu^{+2} es mas oxidante que H^+	$0,34 = E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - 0$ $E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,34$
H_2 / H^+ y Au^{+3}/Au	H_2 se oxida Au^{+3} se reduce	1,42	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	Au^{+3} es mas oxidante que H^+	$1,42 = E^\circ_{\text{Au}^{+3}/\text{Au}} - 0$ $E^\circ_{\text{Au}^{+3}/\text{Au}} = 1,42 \text{ v}$
H_2 / H^+ y Pb^{+2}/Pb	Pb se oxida H^+ se reduce	0,13	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	H^+ es mas oxidante que Pb^{+2}	$0,13 = 0 - E^\circ_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}}$ $E^\circ_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}} = -0,13$
H_2 / H^+ y Mg^{+2}/Mg	Mg se oxida H^+ se reduce	2.34	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	H^+ es mas oxidante que Mg^{+2}	$2,34 = 0 - E^\circ_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}}$ $E^\circ_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}} = -2,34$
Cu^{+2}/Cu y Au^{+3}/Au	Cu se oxida Au^{+3} se reduce	1,08	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	Au^{+3} es mas oxidante que Cu^{+2}	$1,08 = E^\circ_{\text{Au}^{+3}/\text{Au}} - E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}$

- Puede observarse que en unos casos el electrodo de hidrogeno actúa de ánodo, (el H_2 se oxida) y en otros actúa como cátodo (el ion H^+ se reduce)
- Así de los experimentos 1 y 2 se deduce que los iones metálicos Cu^{+2} y Au^{+3} enfrentados con el electrodo de hidrógeno son capaces de oxidar el H_2 a H^+ , luego **son mas oxidantes que él**, y por tanto el E° de esos electrodos es mayor que 0, cuanto mayor sea el valor del E° mas oxidante será.
- En cambio la situación de los experimentos 3 y 4 es la inversa : el Pb o el Mg son oxidados, y el ion H^+ se reduce a H_2 , luego H^+ es mas oxidante que Mg^{+2} o que Pb^{+2} , el potencial del electrodo de hidrógeno (0 voltios) es mas alto que el de esos metales, luego dichos potenciales son negativos.
- Si construimos una pila enfrentando los electrodos de Cobre y Oro, ambos más oxidantes que H^+ , se observa que el Cu se oxida por acción del Au^{+3} que se reduce, por lo que éste es mas oxidante, puede comprobarse que el potencial de esta pila es la diferencia entre el potencial del oro(cátodo) y el del cobre (ánodo).

De esta forma se recopilan los datos de los E° de reducción de distintos electrodos y se ordenan de mayor a menor y constituyen la llamada **serie electromotriz o serie electroquímica**:

CARÁCTER OXIDANTE

Potenciales normales de reducción a 298K	
Semirreacción	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2 F^-_{(aq)}$	+2,87
$O_{3(g)} + 2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	+2,07
$H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$	+1,77
$Ce^{4+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Ce^{3+}_{(aq)}$	+1,61
$MnO_4^-_{(aq)} + 8 H^+_{(aq)} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(l)}$	+1,51
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,50
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2 Cl^-_{(aq)}$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14 H^+_{(aq)} + 6e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}_{(aq)} + 7 H_2O_{(l)}$	+1,33
$O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$	+1,23
$MnO_{2(s)} + 4 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$	+1,21
$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2 Br^-_{(aq)}$	+1,07
$NO_3^-_{(aq)} + 4 H^+_{(aq)} + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2 H_2O_{(l)}$	+0,96
$2 Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Hg_{2(s)}$	+0,92
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Hg_{(l)}$	+0,79
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$O_{2(g)} + 2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2O_{2(aq)}$	+0,68
$MnO_4^-_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)} + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 4 OH^-_{(aq)}$	+0,59
$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2 I^-_{(aq)}$	+0,53
$Cu^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,52
$O_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4 OH^-_{(aq)}$	+0,40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$SO_4^{2-}_{(aq)} + 4 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow SO_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$	+0,20
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu^+_{(aq)}$	+0,15
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	+0,13
$2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,00

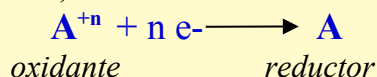
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	-0,13
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	-0,40
$Cr^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cr^{2+}_{(aq)}$	-0,41
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	-0,74
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2 OH^-_{(aq)}$	-0,83
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	-1,18
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	-1,66
$H_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2 H^-_{(aq)}$	-2,23
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	-2,37
$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na_{(s)}$	-2,71
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ca_{(s)}$	-2,87
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ba_{(s)}$	-2,90
$K^+_{(aq)} + e^- \rightarrow K_{(s)}$	-2,93
$Li^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Li_{(s)}$	-3,05

CARÁCTER REDUCTOR

[Enlace a pagina para consultar](#)

Significado físico del potencial de electrodo

El potencial de electrodo, $E^\circ A^{+n}/A$, mide la tendencia a reducirse, o el carácter oxidante, del ion A^{+n}



(Recuérdese que las sustancias A^{+n} y A constituyen un par conjugado)

- Cuanto mayor sea el valor del potencial de electrodo mas tendencia tiene la especie A^{+n} a reducirse y mayor sera su carácter oxidante.
- Cuanto mas bajo sea el valor del potencial de electrodo, mas difícil será el proceso de reducción, y mas tenderá a producirse el proceso contrario : oxidación de A , y por tanto mayor sera ecarácter reductor de A
- Si $E^\circ A^{+n}/A > 0$, A^{+n} tiene mas tendencia a reducirse que H^+ , es mas oxidante que H^+ puede decirse que A^{+n} es un “buen oxidante”
- Si $E^\circ A^{+n}/A < 0$, A^{+n} es menos oxidante que H^+ , y por tanto poca tendencia a reducirse. Entonces el proceso contrario, la oxidación de A para dar A^{+n} esta favorecido y A será un “buen reductor”.

Uso de la tabla de potenciales

El electrodo F_2/F^- , es el que tiene el valor mas alto, eso significa que el $F_{2(g)}$ es el mejor oxidante de todos los que figuran en la tabla, mientras que su par conjugado, F^- (ion fluoruro) es el peor reductor.

Por eso cuando se describe el carácter oxidante o reductor de una especie debe especificarse claramente de quien se trata: Cl_2 o Cl^- , Mg^{+2} o Mg , H_2 o H^+ , y evitar denominaciones ambiguas como : cloro, magnesio o hidrógeno.

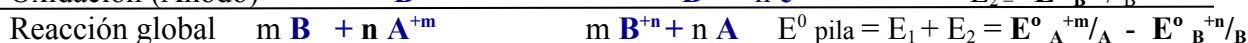
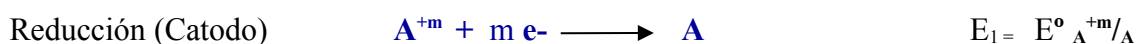
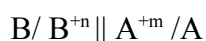
En la tabla aparecen los electrodos de reducción de mayor a menor potencial. Es decir están ordenados por:

- Carácter oxidante** (de mayor a menor) de la especie que figura a la izquierda en cada semirreaccion (agentes oxidantes). Ejemplos: Cl_2 , NO_3^{-1} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , ..
- Carácter reductor** (de menor a mayor) de la especie que figura a la derecha, (conjugado del anterior) en cada semirreaccion (agentes reductores), ejemplos : Cl^- , NO , Cu , Fe .
- Una sustancia oxidante A^{+n} , oxidará a cualquier otra, B (reductor) cuyo potencial ($E^\circ_{B^{+n}/B}$) sea mas bajo: así el Cl_2 puede oxidar al I^- o al Cu , pero no puede oxidar al F^- .
- El ion H^+ (cuyo E° es 0) puede oxidar a cualquier metal que tenga un potencial negativo. En cambio no puede oxidar a aquellos cuyo E° sea positivo, observando la tabla puede comprobarse que son muy pocos los metales en esta situación: Cu , Ag , Au , (metales nobles).
- Todas las disoluciones de ácidos contienen iones H^+ , luego los ácidos en concentración 1M (condiciones normales) oxidan a los metales con potencial negativo.

Cálculo del potencial de una celda a partir de la tabla.

Si se construye una pila con dos electrodos A y B , tales que $E^\circ A^{+n}/A > E^\circ B^{+n}/B$, A^{+n} sera mas oxidante que B^{+n} , luego A^{+n} se reducirá y oxidara a B , A será el cátodo y B el ánodo.

El voltímetro marcará la diferencia entre el potencial entre el electrodo A (cátodo) y el B (ánodo)



$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ A^{+m}/A - E^\circ B^{+n}/B = E_c - E_a > 0$$

Nota: el numero de electrones ganados o perdidos en la semireacción no afecta al potencial de electrodo, ni al potencial de la pila. Pero sí deben ajustarse para obtener la reacción global.

Nota 2. Se podría trabajar con una tabla análoga pero de potenciales de oxidación, cuyo valor seria el mismo que el de reducción pero de signo opuesto:



3 ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS REDOX

Recuerdo de algunos conceptos de Termodinámica

La termoquímica estudia los cambios energéticos que se producen en las reacciones químicas y los factores que afectan a la espontaneidad de las mismas.

Sistema estudiado (reacción química)

Reactivos (R) $\longrightarrow$ Productos(P)

ΔH = variación de **entalpía** = calor intercambiado a presión constante
(Es un tipo de energía : J)

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{Reactivos}}$$

$\Delta H > 0$ Absorbe calor **Endotérmica**

$\Delta H < 0$ Desprende calor **Exotérmica**

ΔS = variación de **entropía** (grado de desorden del sistema)
(no es Energía : J/ K)

$$\Delta S = S_{\text{productos}} - S_{\text{Reactivos}}$$

$\Delta S > 0$ El **desorden** aumenta

$\Delta S < 0$ El orden aumenta

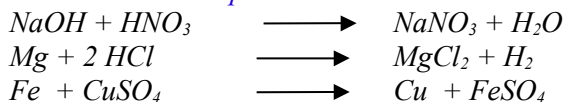
La entropía de un sistema (sustancia química en este caso) depende de:

- Su constitución interna. Así una molécula compleja (ej: C_4H_{10}) tiene mas S que una mas simple (O_2)
- Estado físico: $S_{\text{gas}} > S_{\text{liquido}} > S_{\text{sólido}}$
- La temperatura: cuanto mayor sea la T la velocidad media de las partículas sera mayor y por tanto el sistema esta en un estado mas desordenado. La situación en que todas las partículas estén completamente ordenadas y en reposo, 0 K, le corresponde una entropía 0

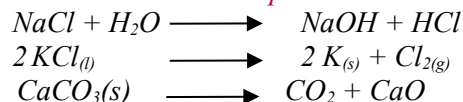
Proceso espontaneo es aquel que sucede sin intervención exterior.

Proceso no espontaneo: el sistema abandonado a si mismo no evoluciona en el sentido señalado. Ejemplos:

Espontáneos



No espontáneos



Si una reacción química es espontanea, la reacción inversa no lo es (y viceversa)

Es muy útil saber si una reacción química va a producirse (es espontanea) o no, o si podemos cambiar alguna condición para que si se produzca, por ejemplo la descomposición del carbonato de calcio no es espontanea a temperatura ambiente, el carbonato es estable, pero en un horno a $1000^\circ C$ si se produce la descomposición espontáneamente.

¿Cual es el criterio de espontaneidad? ¿Puede asociarse la espontaneidad a alguna magnitud física?

- En un principio se observó que las reacciones exotérmicas eran espontaneas, pero dicha regla tenia muchas excepciones (hay reacciones que desprende calor y no son espontaneas y hay otras que absorbiendo calor si lo son).
Espontaneidad asociada a $\Delta H < 0$ (hay excepciones)

- También es fácil comprobar que muchos procesos en los que aumenta el desorden se producen espontáneamente (y los opuestos: aumento de orden, no). De hecho “para una sistema aislado (no intercambia ni materia ni energía con el exterior) la evolución solo es posible en el sentido en que aumente el desorden (2º principio de la Termodinámica)”, y no tiene excepciones pero en la practica no es fácil conseguir un sistema totalmente aislado)

Espontaneidad asociada a $\Delta S > 0$ (para sistemas aislados)

Para sistemas (reacciones químicas) cerrados, que evolucionan a P y T constantes

El criterio de espontaneidad viene dado por la energía libre, o de Gibbs, G

ΔG = variación de **energía libre** (Gibbs) (J)

Se define como :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Esta magnitud engloba los 3 factores que determinan la espontaneidad: factor energético (ΔH), grado de desorden (ΔS) y Temperatura, T.

- | | |
|---|-----------------------------------|
| • $\Delta G < 0$ la Reacción es espontanea | (evoluciona de R $\rightarrow$ P) |
| • $\Delta G > 0$ la Reacción es no espontanea | (evoluciona de P $\rightarrow$ R) |
| • $\Delta G = 0$ corresponde a la situación de equilibrio | (evoluciona en ambos sentidos) |

El valor (y por tanto el signo) de la variación de energía libre se puede calcular a partir de los datos recogidos en tablas termodinámicas.

La espontaneidad en los procesos redox.

Se puede demostrar que la **variación de energía libre es igual al trabajo útil que puede realizar el sistema**, en el caso de una celda galvánica **será trabajo eléctrico**, $\Delta G = w_{\text{útil}}$

Si entre dos puntos hay una diferencia de potencial V , el w eléctrico realizado por la carga, q , al moverse entre ellos es $W = q \cdot V_{ab}$ (Julios)

- En una pila la diferencia de potencial, $V_{ab} = E_{\text{pila}}$.

- La carga que circula a través del conductor externo es la de los electrones que se desplazan de ánodo a cátodo: si el proceso intercambia n moles de e^- : $q = n F$

- F , constante de Faraday, es la carga de 1 mol de electrones = $6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} C = 96500 C$.

- Por ser trabajo realizado por el sistema debe tener signo negativo

Sustituyendo en (4)

$$\Delta G = -n F E_{\text{pila}} \quad (7)$$

Podemos predecir la espontaneidad de un proceso redox en función de ΔG o del potencial de la pila, en la práctica mas fácil de obtener:

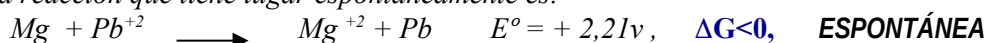
$\Delta G < 0$	$E_{\text{pila}} > 0$	Espontáneo
$\Delta G = 0$	$E_{\text{pila}} = 0$	Equilibrio
$\Delta G > 0$	$E_{\text{pila}} < 0$	No espontáneo (Es espontáneo el proceso inverso)

Una pila “produce” energía eléctrica a partir de una **reacción redox espontánea**

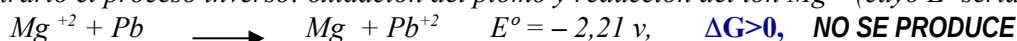
Ejemplo 1. Si se monta una pila con electrodos de magnesio y plomo ¿que reacción tendrá lugar?

Consultando la tabla se observa que el Pb^{+2} tiene un potencial de reducción mas alto, es mas oxidante que Mg^{+2} , luego se reducirá a Pb , sera el **cátodo**, y el Mg metálico se oxidara a Mg^{+2} , (será el **ánodo**) y el voltímetro señalará: $E^{\circ} \text{ pila} = E_c - E_a = 2,34 - 0,13 = + 2,21 \text{ v}$.

Es decir la reacción que tiene lugar espontáneamente es:



Por el contrario el proceso inverso: oxidación del plomo y reducción del ion Mg^{+2} (cuyo E° sería $-2,21 \text{ v}$)



Para predecir si un proceso redox va a tener lugar (es espontáneo) o no, no es necesario montar la pila y observar que sustancia se oxida. Basta calcular teóricamente el potencial que tendría dicha pila con ayuda de las tablas y el signo indica la espontaneidad

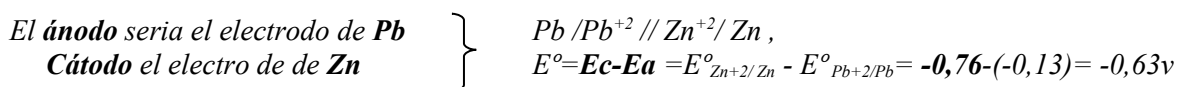
Reacción espontánea E° positivo

Reacción no espontánea E° negativo.

Ejemplo 2: ¿Se oxidará una lamina de Pb sumergida en una disolución que contenga iones Zn^{+2} en condiciones normales ?

Nos estan preguntando si la oxidación del plomo por acción del ion Zn^{+2} es espontanea

1. Se escribe el proceso tal como indica el enunciado: $Pb + Zn^{+2} \longrightarrow Pb^{+2} + Zn$
2. Se calcula el potencial de la pila correspondiente a esa reacción:



Como E_{pila} es negativo y $\Delta G = -n F E_{\text{pila}}$, entonces $\Delta G > 0$ y por tanto el proceso señalado no es espontáneo, es decir, **la lámina de Pb no se oxida en disolución de Zn^{+2}**

Nota: Si se montase la pila con esos electrodos tendría lugar la reacción inversa con un $E^{\circ} = 0,63 \text{ v}$)

En el problema planteado no hay pila solo dos sustancias: Pb y iones Zn^{+2} : el Pb no se oxida, el ion Zn^{+2} no se reduce. **¡No ocurre nada!**

También se puede justificar comparando los valores de los potenciales normales: como $E^{\circ} Pb^{+2}/Pb$ es mayor que el $E^{\circ} Zn^{+2}/Zn$, el ion Pb^{+2} es mas oxidante que el Zn^{+2} , entonces el Zn^{+2} no puede oxidar al plomo.

III. ELECTROLISIS.

1 ¿Qué es la electrolisis?

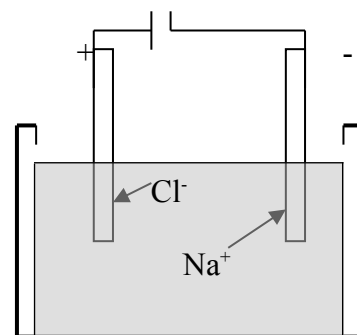
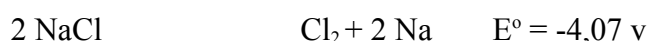
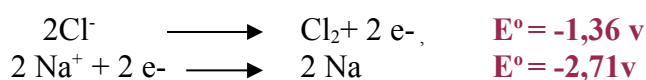
En una celda galvánica se produce la transformación de energía química en energía eléctrica a partir de una reacción redox espontánea.

El proceso inverso, es decir, la realización de una reacción redox no espontánea mediante el suministro de energía eléctrica en forma de corriente continua a través de un electrolito se denomina **electrólisis**.

Electrólisis de NaCl fundido.

En un recipiente adecuado, **cuba electrolítica**, se vierte NaCl fundido, se introducen dos electrodos inertes (de platino o grafito) y se conectan a los bornes de un generador de corriente continua, pasado un tiempo puede observarse

- En el electrodo (+) se desprende gas Cl₂
 - En el electrodo (-) se deposita Na metálico.
- Por tanto los procesos que han tenido lugar son:



Es decir se ha producido la descomposición de la sal NaCl en cloro y sodio, proceso que no se da nunca espontáneamente como puede deducirse del elevado valor negativo del E⁰, y que se corrobora con la observación experimental (no se observa la descomposición del NaCl pero sí el proceso inverso, formación de la sal a partir de sus elementos).

Esto ha sido posible al comunicar al sistema energía en forma de corriente eléctrica: es necesario que el potencial de la fuente sea al menos de 4,07 v que es el mínimo teórico, en la práctica la electrolisis se verifica irreversiblemente y hay que suministrar un potencial ligeramente superior al teórico (la diferencia entre ambos se llama sobretensión).

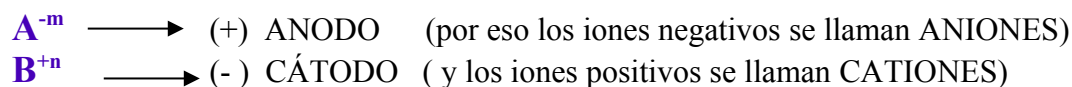
Condiciones para que tenga lugar la electrólisis

- La sustancia a electrolizar tiene que ser conductora : **electrolitos fundidos o disueltos** (las sales sólidas no valen, los compuestos covalentes tampoco).
- La **corriente debe ser continua**, con c. alterna los iones nunca llegarían a depositarse en los electrodos.
- Suministrar una **tensión suficiente** para que se produzca el proceso no espontáneo.
- La intensidad de la corriente no influye en la producción del proceso pero sí en la cantidad de sustancia descompuesta.

2 Procesos de la electrólisis de una sustancia AnBm.

1º El electrolito se disocia en sus iones: $\text{AnBm} \longrightarrow \text{A}^{-m} + \text{B}^{+n}$

2º Los iones emigran hacia el electrodo de signo opuesto al conectar la corriente



3º **Descarga de los iones** en los electrodos, es el auténtico proceso redox:

ANODO (+) : Se produce la **oxidación** de los aniones: $\text{A}^{-m} \longrightarrow \text{A} + n\text{e}^-$

CÁTODO (-): Se produce la **reducción** de los cationes: $\text{B}^{+m} + m\text{e}^- \longrightarrow \text{B}$

Pueden diferenciarse dos casos: que se electrolice una sal fundida (en estado líquido) o que la sal, u otro electrolito esté disuelta en agua

- Si la electrolisis es de una sal fundida los únicos iones son los procedentes de la misma y se descargan siempre que la tensión aplicada sea suficiente (caso del NaCl antes analizado).



- Si se electroliza una sustancia disuelta en agua además de los iones A^{+} y B^{-} existen también los H^{+} y OH^{-} procedentes del agua y que compiten para descargarse también en los electrodos,



este es un proceso que se da en una proporción muy baja:
solo es sufrido por 1 de cada 10 millones de moléculas)

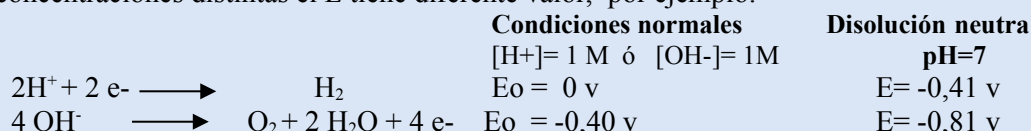
En este caso hay que tener en cuenta los siguientes factores que determinarán el orden de descarga:

- **Potencial de reducción u oxidación** : se descargan los iones cuyo potencial sea mas alto, (si $E > 0$, es muy favorable). Así:

Los cationes de los metales nobles cuyos E^0 de reducción son positivos se descargan fácilmente.

Los cationes de metales alcalinos, cuyos E^0 son muy negativos, en disolución **no suelen descargarse**

- **Concentración del ion**. El valor del potencial de electrodo, E , depende de la concentración, (Ecuación de Nerst), los valores recogidos en la tabla corresponden a condiciones normales: concentración de los iones 1M, es el E^0 , pero a concentraciones distintas el E tiene diferente valor, por ejemplo:



Es decir, en disoluciones neutras estas reacciones están un poco mas desfavorecidas que en c.n.

En general si un ion esta mucho mas concentrado su potencial se hace mas positivo (o menos negativo) y por tanto se descarga mas fácilmente.

- Si el **anión** del electrolito disuelto **está en su estado de oxidación mas elevado** (nitratos, sulfatos, permanganatos, percloratos, etc.) **no puede oxidarse** y por tanto serán los iones OH^{-} del agua los que se oxiden.
- Si utiliza como ánodo un trozo de un metal cuyo potencial de oxidación es mayor que el de los aniones presentes **puede oxidarse el propio ánodo** y pasar a la disolución.

Ejemplo : Electrolisis de una disolución de SnI_2 1 M.



2º *Los cationes Sn^{+2} y H^{+} migran hacia el polo -*
Los aniones I^{-} y OH^{-} migran hacia el polo +

3º *Descarga de los iones:*

CÁTODO (-)	ÁNODO (+)
Podrían descargarse los iones Cu^{+2} o los H^{+} $Sn^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Sn$ $E^0 = -0,14 \text{ v}$ mas favorable $2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$ $E^0 = -0,41 \text{ v}$.	Pueden ocurrir dos procesos : $2I^{-} \longrightarrow I_2 + 2e^{-}$ $E^0 = +0,53 \text{ v}$ favorable $4OH^{-} \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^{-}$ $E^0 = -0,81 \text{ v}$
$Sn^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Sn$	$2I^{-} \longrightarrow I_2 + 2e^{-}$
Se deposita estaño metálico en el cátodo	Se desprende yodo en el ánodo

Proceso ionico total: $Sn^{+2} + 2I^{-} \longrightarrow Sn + I_2$



3 Aspectos cuantitativos de la electrolisis. Leyes de Faraday

Faraday realizó estudios sobre la electrolisis y enunció las dos leyes que llevan su nombre

1ª Ley : La masa de sustancia liberada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad (carga) que ha pasado por el electrolito.

Como la intensidad de corriente: $I = Q/t$ (I : Amperios y Q: Culombios)

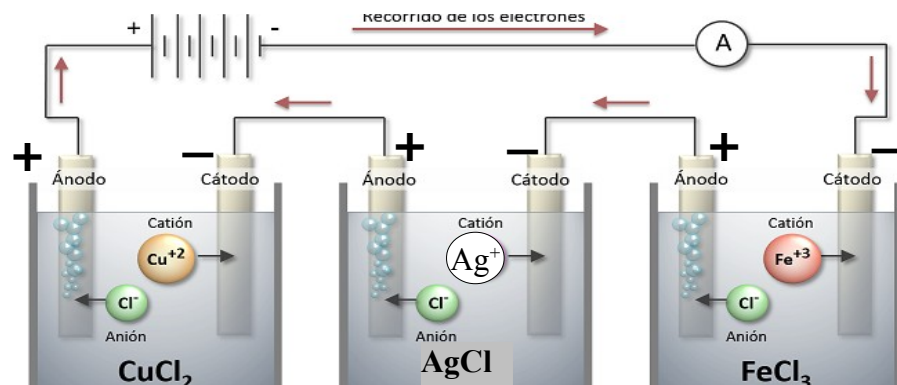
Es decir, a mayor Intensidad de corriente, I , y a mayor tiempo transcurrido, t, más carga atraviesa la cuba y mas masa se deposita

2ª Ley: Si cubas diferentes son atravesadas por una carga de 96500 C (1 Faraday) en cada electrodo se deposita una cantidad de sustancia llamada equivalente electroquímico (que es igual a la masa molar de dicha sustancia dividida por el número de electrones intercambiados por cada mol de la misma en el proceso de oxidación o reducción: M_A / n)

Es decir: una carga de 1F deposita una masa = M_A / n
O bien : **una carga de n.F deposita 1 mol de sustancia** $\frac{1 \text{ mol A}}{n.F}$

Recuérdese que la carga de 1 mol de electrones = $1F = 96500 \text{ C}$

Por ejemplo: si a través de 3 cubetas, conectadas en serie, que contiene cloruros de plata, cobre (II) y hierro (III) , circulan 96500 C (1F) se observa que las cantidades depositadas en los respectivos electrodos son: 35,45g Cl_2 en el ánodo , 31,77g de Cu , 108 g de Ag y 18,61 g Fe en los cátodos.



Equivalentes electroquímicos $35,45\text{g} = M_{\text{Cl}_2}/2$ $31,77\text{g} = M_{\text{Cu}}/2$ $108 \text{ g} = M_{\text{Ag}}/1$ $18,61 \text{ g} = M_{\text{Fe}}/3$

Ambas leyes se pueden justificar fácilmente: si una sustancia se reduce : $A^{+n} + n e^- \longrightarrow A$.
Eso significa que para depositar una masa de 1 mol de A (M_A) deben pasar una carga de **n** moles de electrones,(**n.F**), luego para depositar una masa *m* se necesita una carga *Q*

$$m = \frac{Q \cdot M_A}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M_A}{n \cdot F}$$

Ejemplo 1.: Se electroliza una disolución de AgNO_3 mediante una corriente de 0,5 A durante 3 horas.
Calcula: a) que masa de plata se deposita. ¿en que electrodo?. Y b) que volumen de oxígeno se recogería en el otro si se mide a 19°C y 1 atm.

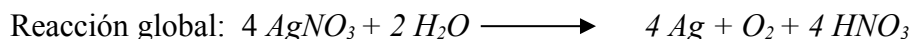
Q que circuló por la cuba = $I \cdot t = 0,5 \text{ A} \cdot 3 \cdot 3600 \text{ s} = 5400 \text{ C}$

A) **En el cátodo (-) :** $\text{Ag}^+ + 1 e^- \longrightarrow \text{Ag}$ $n=1$

$$5400 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \cdot 96500 \text{ C}} \cdot \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol Ag}} = 6,04 \text{ g de Ag}$$

B) *En el ánodo (+)*: $4 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$ $n=4$

$$5400 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \cdot 96500 \text{ C}} = 0,014 \text{ moles de O}_2 \quad p.v = n RT \quad v = 0,014 \cdot R \cdot 297 / l = 0,34 \text{ l}$$



Ejemplo 2. Calcula durante cuanto tiempo hay que electrolizar una disolución de cloruro de cobre (II), mediante una corriente de 0,6 A, para que se depositen 0,5 g de cobre en el cátodo.



$$0,5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g}} \cdot \frac{2 \cdot 96500 \text{ C}}{1 \text{ mol Cu}} = 1519,7 \text{ C que se necesitan}$$

$$Q = I \cdot t \quad t = 1519,7 \text{ C} / 0,6 \text{ A} = 2533 \text{ s} = 42' 13'$$

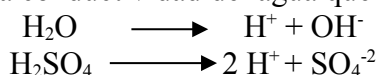
Ejemplos de procesos electrolíticos

Electrolisis del agua acidulada con ácido sulfúrico

Es el proceso en el que se produce la **descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno**, que no es espontaneo

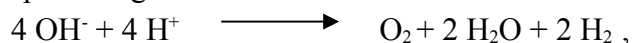


El ácido sulfúrico se añade para mejora la conductividad del agua que es muy baja



CÁTODO (-)	ÁNODO (+)
Se descarga el H^+ pues es el único cation presente en la disolución	De los iones presentes el sulfato no puede oxidarse, luego lo hará el OH^- ,
$2\text{H}^+ + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	$4 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$
Se desprende hidrógeno en el cátodo	Se desprende oxígeno gas en el ánodo

El proceso global:



que eliminando términos comunes:

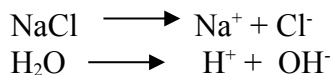


Es decir, se ha producido la descomposición del agua en sus elementos, obteniéndose doble nº de moles oxígeno que de hidrógeno, si ambos se miden en las mismas condiciones de P y T **el hidrógeno ocupará doble volumen que el oxígeno**.

Observese que el ácido sulfúrico no participa realmente en el proceso redox, se añade para mejorar la conductividad.

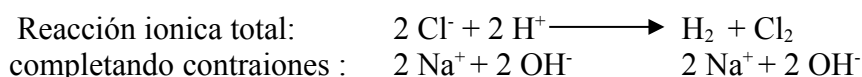


Electrolisis de una disolución de NaCl 1M.



CÁTODO (-):	ÁNODO (+)
El potencial de reducción del Na^+ es muy desfavorable (-2,72 v.) por lo que se descargará el H^+ .	$4 \text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \quad E^0 = -0,81 \text{ v}$ $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \quad E^0 = -1,36 \text{ v} \quad (*)$
$2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	$2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$
Se desprende hidrógeno en el cátodo	Se desprende cloro gas en el ánodo

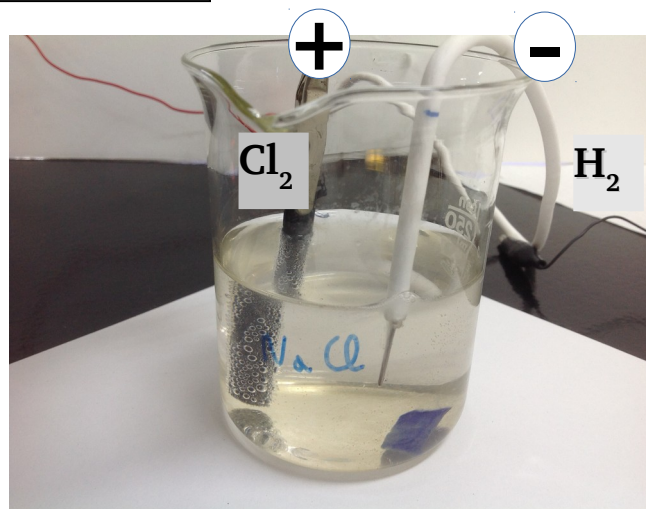
(*)Ambos son desfavorables (potenciales negativos), si la disolución fuese muy diluida, habría pocos iones cloruro, se descargaría el OH^- , obteniéndose O_2 en el ánodo. Si se electroliza una disolución mas concentrada, como en este caso 1M, (hay muchos mas iones cloruro que OH^- y como este ademas tiene una sobretension de casi 1 v.), se descarga el cloruro obteniéndose cloro :



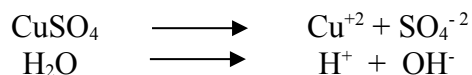
La disolución se va haciendo más básica, pues los iones H^+ del agua desaparecen pero no los OH^- .

Este proceso es de gran importancia industrial pues permite obtener dos sustancias, cloro y sosa, muy útiles en la industria química a partir de una sustancia abundante (cloruro sódico).

El color azul del papel indicador señala que la disolución es básica



Electrolisis de disolucion de sulfato de cobre (II)



a) Con ánodo inerte (de platino)

CÁTODO (-)	ÁNODO (+) (de Pt)
Podrían descargarse los iones Cu^{+2} o los H^+ $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} \quad E^0 = +0,34$ muy favorable $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \quad E^0 = -0,41 \text{ v.}$	El ion sulfato no puede descargarse, por tanto lo hará el OH^-
$\text{Cu}^{+2} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	$4 \text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$
Se deposita cobre en el cátodo	Se desprende oxigeno en el ánodo



b) Con ánodo de cobre

CÁTODO (-)	ÁNODO (+) (de Cu)
Igual que en el caso anterior se descarga el Cu^{+2}	En lugar de oxidarse el OH^- ($E^\circ = -0,81 \text{ v}$) como en el caso anterior lo hace el propio electrodo de Cu utilizado como ánodo, que se disuelve pasando a la disolución como Cu^{+2} .
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$	$\text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \quad E^\circ = -0,34 \text{ v}$



Se ha producido una transferencia del cobre del ánodo (que se va disolviendo) al cátodo (donde se va depositando sobre la superficie) , este proceso se utiliza para refinar cobre natural impuro o para recubrir un objeto de otro metal menos noble de una fina capa de Cu (galvanostegia); el cromado, plateado o dorado de metales se efectúa de forma análoga con ánodo de Cr, Ag , Au, etc. en disolución de su ion correspondiente.

Diferencias entre celdas galvánicas y electrolíticas

	Celda galvánica	Celda electrolítica
Proceso	<i>Esponáneo</i>	
Conversión de energía		
Ánodo	Oxidación : $\text{A} \longrightarrow \text{A}^+ + \text{e}^-$	Oxidación $\text{A}^- \longrightarrow \text{A}$
	Polaridad:	
Cátodo	$\text{B}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{B}$	$\text{B}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{B}$
Circulación e-		

4 Aplicaciones.

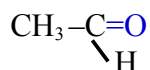
A título informativo se indican algunas aplicaciones de los procesos redox que no son materia de examen,

Determinación de azúcares reductores.

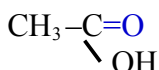
Alcohol



Aldehído



Ácido



Se oxida a ácido, es reductor

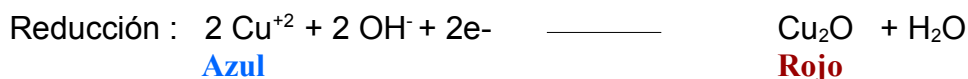
http://www.edu.xunta.gal/centros/iespuntacandieira/system/files/02_GI%C3%BAcidos.pdf

- Los aldehídos pueden oxidarse a ácidos mediante un agente oxidante suave, son buenos reductores.
- Las cetonas por el contrario no, en condiciones más extremas, con agentes oxidantes más fuertes, se oxidan pero la molécula se rompe.

El ion Cu^{+2} en medio básico y en caliente, es capaz de oxidar a los aldehídos (pero no a las cetonas), reduciéndose a óxido de cobre. Por ello se puede usar esta reacción para distinguir si un compuesto orgánico contiene un grupo aldehído o cetona.

Los monosacáridos son polihidroxialdehídos, **aldosas**, o polihidroxicetonas, **cetosas**.

Reactivo de Fehling contiene **ion cobre (II) azul** en medio básico, al añadirlo sobre un compuesto con un grupo aldehído se reduce a **óxido de cobre de color rojo**, y el aldehído se oxida a ácido.



Si no se observa cambio de color es que no se produjo la reducción del ion cobre (II), por lo que la sustancia no es reductora (no contiene grupo aldehído)

- Todos los **monosacáridos** (tanto aldosas como cetosas) son reductores pues en la forma cíclica el carbono anomérico es susceptible de oxidarse (no así el resto de los carbonos)
- Los **disacáridos** están formados por la unión de dos monosacáridos pueden ser o no reductores
 - Si la unión se establece entre el carbono anomérico de un monosacárido y el OH de otro carbono diferente (enlace 1-4) la molécula será reductora pues mantiene el carbono anomérico del segundo. **Maltosa y lactosa**
 - Si la unión se establece entre los dos carbonos anoméricos (1-1) ya no puede oxidarse, no es reductor: **sacarosa**

5 TIPOS DE PILAS (*)

PILAS PRIMARIAS

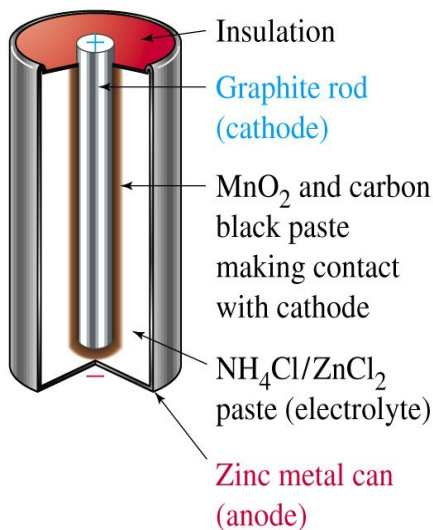
- **Transforman energía química en energía eléctrica**, cuando las sustancias se gastan la pila se agota y no es posible reutilizarla.

Las pilas comerciales no utilizan disoluciones en recipientes separados, muy poco prácticas, sino que se compacta el electrolito en una pasta húmeda y el ánodo suele ser el propio recipiente, normalmente de Zn, que contiene al resto de los componentes, así se consigue una **pila seca**

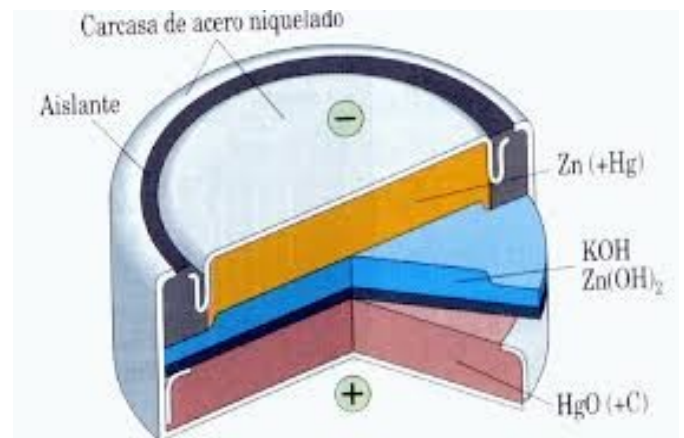
Para conseguir mayor f.e.m. las pilas se asocian entre sí en serie: **batería**

	Ánodo (-)	Cátodo (+)	Electrolito	E
Leclanché	$\text{Zn}_{(s)} \quad \text{Zn}^{+2}_{(ac)} + 2e^-$	$2\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{NH}_4^+_{(ac)} + 2e^- \quad \text{Mn}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{NH}_{3(ac)} + \text{H}_2\text{O}$	Pasta de NH_4Cl	1,5
Alcalina	$\text{Zn}_{(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)} \quad \text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$2\text{MnO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \quad \text{Mn}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)}$	KOH ó NaOH	1,5
De Hg	$\text{Zn}_{(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)} \quad \text{Zn(OH)}_{2(s)} + 2e^-$	$\text{HgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \quad \text{Hg}_{(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)}$	Pasta KOH Zn(OH)_2 HgO	1,35
Zn-Ag	$\text{Zn}_{(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)} \quad \text{Zn(OH)}_{2(s)} + 2e^-$	$2\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \quad 2\text{Ag}_{(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)}$	KOH ó NaOH	1,8

Pila Leclanché



Pila de Hg



PILAS SECUNDARIAS (Pilas recargables, o "baterías")

- Cuando se agotan **se puede invertir el proceso**, es decir producir la reacción inversa (no espontánea) suministrando energía en forma de corriente eléctrica continua.

	Ánodo	Cátodo	Electrolito	E
Batería de plomo	$\text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-} \quad \text{PbSO}_4_{(s)} + 2e^-$	$\text{PbO}_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(ac)} + 4\text{H}^+ + 2e^- \quad \text{PbSO}_4_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4 35%	2,1
Ni-Cd	$\text{Cd}_{(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)} \quad \text{Cd(OH)}_{2(s)} + 2e^-$	$\text{Ni(OH)}_{3(s)} + 1e^- \quad \text{Ni(OH)}_{2(s)} + \text{OH}^-_{(ac)}$	KOH ó NaOH	
Litio	$\text{Li}_{(s)} \quad \text{Li}^{+1}_{(ac)} + 1e^-$	$\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O} + 1e^- \quad \text{Mn(OH)}_{(s)} + \text{OH}^-_{(ac)}$	Fibra de polímero impregnada de electrolito	3
	$\text{Li}_{(s)} \quad \text{Li}^{+1}_{(ac)} + 1e^-$	$2\text{SOCl}_{2(s)} + 2e^- \quad 4\text{Cl}^-_{(ac)} + \text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(ac)}$		

Batería de ion-litio

Se utiliza un electrolito no acuoso (el Li es muy reactivo con el agua) aprotico pero polar para disolver las sales de Litio.

- **Como pila (descarga)**

Li se oxida a Li^+ (y libera e^-), los iones Li^+ migra a través del electrolito hacia el cátodo allí se produce la reducción del FeS_2 a Fe metálico, captando 4 e^-

- **Como celda electrolítica (carga)**

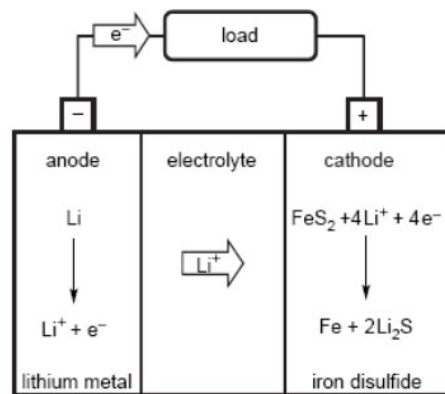
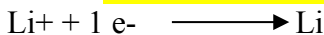
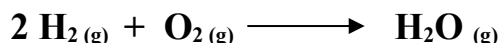


Figure 2. Lithium-metal battery with a solid cathode of iron disulfide

PILAS DE COMBUSTIBLE

- Utilizan la reacción de combustión del hidrógeno para dar agua



Ventajas:

No utilizan metales pesados

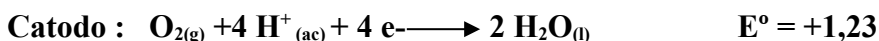
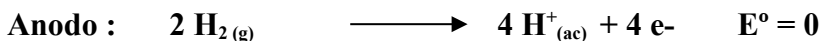
El oxígeno está en el aire

No producen CO_2

El único producto de la reacción es el agua

Para que los electrones circulen por el conducto externo es necesario separar los compartimentos que contienen el H_2 y el O_2 , mediante un electrolito que contiene los iones (H^+ u OH^-) y hace de puente salino

En medio ácido:



En medio básico:

