

TEMA 7: ELECTROQUÍMICA (resumen)

1. Concepto de oxidación e reducción. Número de oxidación. Oxidantes y reductores.
2. Ajuste de reacciones químicas por el método de ión - electrón. Estequiometría de las reacciones redox.
3. Estudio de la célula galvánica. Tipos de electrodos. Potencial de electrodo. Escala normal de potenciales. Potencial de una pila.
4. Relación entre E^0 y ΔG . Espontaneidad de los procesos redox.
5. Electrolisis: estudio de la celda electrolítica. Leyes de Faraday. Principales aplicaciones industriales.

1.- Concepto de oxidación - reducción. Número de oxidación. Oxidantes y reductores.

Concepto restringido de oxidación-reducción

Oxidación es el proceso en el que un elemento o compuesto gana oxígeno

Reducción es el proceso en el que un elemento o compuesto pierde oxígeno

Ambos procesos pueden darse simultáneamente.

Concepto ampliado de oxidación-reducción

Oxidación: es el proceso en el cual una especie química pierde electrones

Reducción: es el proceso en el que alguna especie química gana electrones

Agente oxidante y agente reductor:

Agente reductor: especie que cede electrones (se oxida)

Agente oxidante: especie que gana electrones (se reduce)

En las reacciones redox, el reductor se oxida y el oxidante se reduce.

Número de oxidación: Es la carga que un átomo tendría si los electrones de cada uno de los enlaces que forma perteneciesen exclusivamente al átomo más electronegativo.

- Cualquier elemento, cuando no está combinado con átomos de otro elemento diferente, tiene un número de oxidación igual a cero.
- En iones monoatómicos el número de oxidación es la carga real del ión.
- En compuestos, la suma de los números de oxidación de todos los átomos es igual a cero.
- En iones poliatómicos la suma de todos los números de oxidación debe ser igual a la carga total del ion.
- Metales alcalinos (grupo IA): +1 al combinarse ceden siempre su electrón de valencia.
- Metales alcalinotérreos (grupo II A): +2 al combinarse ceden siempre sus dos electrones de valencia.
- Flúor (es el elemento más electronegativo): -1.
- Oxígeno (el segundo elemento más electronegativo): - 2 casi siempre, -1 en peróxidos, +2 en OF_2 .
- Hidrógeno: +1 casi siempre, -1 en hidruros iónicos.

Una reacción química es redox si, en el curso de la misma, alguno de los átomos cambia de número de oxidación:

- Reducción: disminución del número de oxidación
- Oxidación: aumento del número de oxidación

2.- Ajuste de reacciones químicas por el método de ión electrón. Estequiometría de las reacciones redox.

Método del número de oxidación

El ajuste por el método del número de oxidación se realiza comprobando el aumento en el número de oxidación que sufre el átomo que se oxida con la disminución que experimenta el átomo que se reduce.

El número total de electrones ganados por los elementos químicos que se reducen debe ser igual al número total de electrones que ceden los elementos químicos que se oxidan.

1º paso: Asignar número de oxidación a cada uno de los átomos de la ecuación

2º paso: Identificar los átomos que se oxidan y los que se reducen.

3º paso: Calcular las variaciones producidas en los números de oxidación:

4º paso. Introducir los coeficientes apropiados para que la variación positiva total del número de oxidación (experimentada por el átomo que se oxida) sea igual a la variación negativa (sufrida por el átomo que se reduce).

5º paso. Comprobar que la reacción está ajustada. Si fuera necesario, se ajustan las sustancias cuyos átomos no sufren cambios del número de oxidación:

Método del ion electrón en medio ácido

1º paso. Escribir la ecuación de forma iónica. Los compuestos covalentes no se disocian en agua

2º paso. Escribir por separado las semirreacciones de oxidación y de reducción

3º paso. Ajustar los átomos que no sean hidrógeno y oxígeno:

4º paso. Ajustar los átomos de oxígeno añadiendo las moléculas de agua que sean necesarias:

5º paso. Ajustar los átomos de hidrógeno añadiendo los iones H^+ necesarios

6º paso. Ajustar las cargas eléctricas añadiendo electrones

7º paso. Igualar los electrones cedidos a los ganados, y luego sumar las dos semirreacciones.

8º paso. Simplificar las especies que se encuentren en los dos lados.

9º paso. Escribir la ecuación global en forma molecular. Se identifican los iones con las moléculas de que proceden.

Método del ión electrón en medio básico

En las reacciones que transcurren en medio básico, hay que realizar los mismos ocho primeros pasos que en medio ácido hasta llegar a la ecuación iónica neta.

9º paso. Sumar, en los dos lados, tantos OH^- como H^+ haya

10º paso. Combinar los OH^- con los H^+ para formar H_2O

11º paso. Simplificar las moléculas de agua

Estequiometría de las reacciones redox.

EQUIVALENTE GRAMO: El equivalente gramo de una sustancia implicada en un proceso redox es la cantidad de esa sustancia que gana o pierde un mol de electrones:

N° equivalentes de oxidante consumidos = N° equivalentes de reductor consumidos

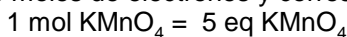
N° electrones ganados por el oxidante = N° electrones cedidos por el reductor



•El agente oxidante es el ión permanganato (procedente del $KMnO_4$) que se reduce a ion manganeso (II)



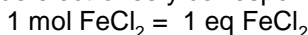
Cada mol de MnO_4^- gana cinco moles de electrones y corresponde, pues, a cinco equivalentes gramo:



•El agente reductor es el ión Fe^{2+} (procedente del $FeCl_2$) que se oxida a Fe^{3+}

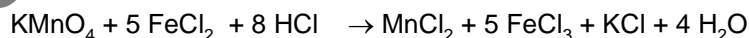


Cada mol de Fe^{2+} cede un mol de electrones y corresponde, pues, a un equivalentes gramo:



VALORACIÓN REDOX

En las valoraciones redox, el propio color de los reactivos y productos indica cuándo se completa la reacción. Por ejemplo:



El ión MnO_4^- tiene color violeta, mientras que el Mn^{2+} es incoloro. Cuando la disolución violeta de $KMnO_4$ cae en el matraz con $FeCl_2$, pierde su color (ya que el MnO_4^- es reducido a Mn^{2+}).

Cuando se consuman las últimas trazas de $FeCl_2$, la siguiente gota de $KMnO_4$ ya no tiene con qué reaccionar, así que mantiene su color comunicando a la disolución del matraz un tono rosáceo. Esta es la señal de que la reacción acaba de completarse.

N° equivalentes de oxidante ($KMnO_4$) = N° equivalentes de reductor ($FeCl_2$)

$N_{ox} V_{ox} = N_{red} V_{red} \Rightarrow$ Se puede calcular la normalidad de una de las especies, conociendo la normalidad de la disolución que se añade, ya que los volúmenes consumidos de ambos reactivos pueden medirse.

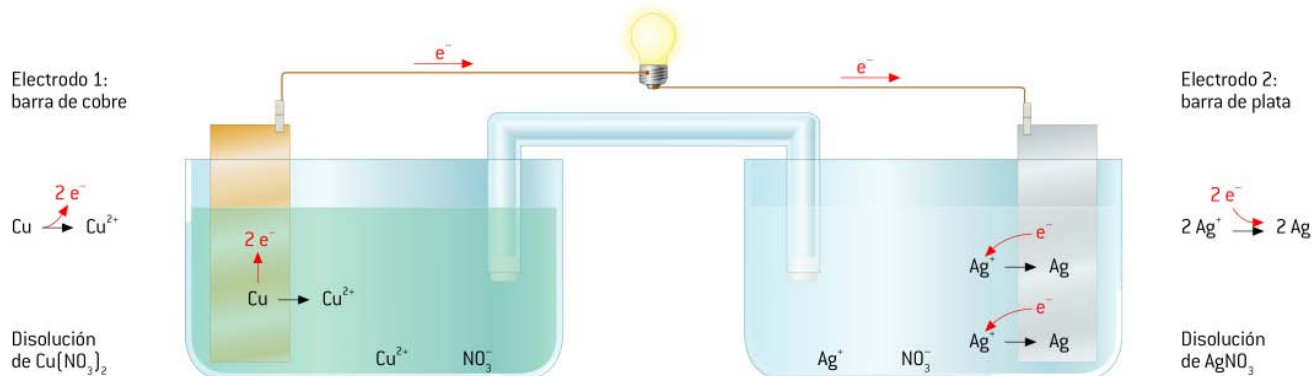
Par oxidante - reductor conjugados: Se denominan **par oxidante - reductor conjugados** a las especies oxidante y reductor que se diferencien en "n" electrones.

Cuanto más fuerte sea un oxidante, más débil es su reductor conjugado. Las consecuencias que se pueden deducir son:

- El mejor oxidante es el flúor y el peor es el ión Li^+ . En consecuencia, el reductor más débil es el ión F^- y el más fuerte el litio metálico.
- Un valor elevado de potencial, indica que es un agente oxidante fuerte y entonces, su reductor conjugado, es muy débil y tiene poca tendencia a oxidarse.
- Por el contrario, un valor pequeño de E^0 indica que es un agente oxidante débil y entonces su reductor conjugado, es un reductor fuerte con gran tendencia a oxidarse.

3.- Estudio de la célula galvánica. Tipos de electrodos. Potencial de electrodo. Escala normal de Potenciales. Potencial de una pila.

Pilas galvánicas: Una pila galvánica es un generador de corriente basado en las reacciones redox, donde los electrones se entregan indirectamente a través de un hilo conductor.



El electrodo donde se produce la **oxidación** se denomina **ánodo**: $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$

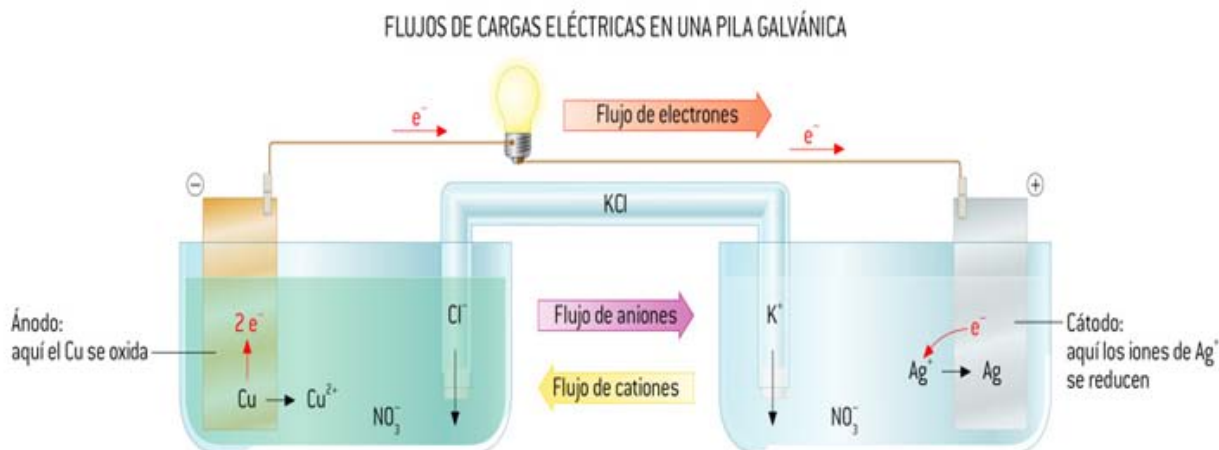
El electrodo donde se produce la **reducción** se denomina **cátodo**: $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s})$

La reacción global de la pila: $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

La energía generada en la reacción espontánea dada en una pila galvánica se manifiesta como energía eléctrica.

Flujo de cargas electrónicas en una pila galvánica

Para que una pila funcione, los compartimentos anódico y catódico deben permanecer eléctricamente neutros. Para mantener la neutralidad se utiliza un **punto salino**, con un electrolito ajeno a la reacción, donde los **iones negativos** se difunden hacia el **ánodo** (que se carga positivamente), y los **iones positivos** hacia el **cátodo** (que se carga negativamente).



Esquema de una pila de Cu y Ag:



Potencial normal de electrodo. Electrodo de referencia.

Electrodo estándar de hidrógeno

La **fuerza electromotriz** dada por una pila galvánica, mide la diferencia de potencial entre sus electrodos (fem = potencial cátodo - potencial ánodo) Lo designaremos así: $E_{\text{pila}} = E_{\text{cát}} - E_{\text{ánodo}}$

El potencial de los electrodos depende de las concentraciones de todas las especies que intervienen en las semirreacciones de electrodo.

Cuando las condiciones que aplicamos son las estándar (concentración de los iones 1M, presión de los gases 1 atm y temperatura de 25 °C) hablamos entonces de fem estándar o normal: $E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$

El potencial absoluto de un electrodo no se puede medir, por lo que se escoge uno como referencia y se le asigna un valor arbitrario. El elegido es el **electrodo estándar o normal de hidrógeno (EEH)**. $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ (a 25°C).

Ver imagen página 286 del libro de texto (lateral izquierdo).

La reacción que ocurre en la superficie de platino es: $2\text{H}^+ \text{ (aq, 1M)} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 \text{ (g, 1atm)}$

Potencial estándar de reducción

Los potenciales estándar de reducción de los distintos electrodos se determinan formando pilas galvánicas entre ellos y el electrodo estándar de H_2

Por ejemplo: ver imagen página 286 del libro de texto (parte inferior).

Este ejemplo es una pila constituida por un electrodo formado por una barra de cobre en una disolución 1M de iones Cu^{2+} , a 25°C, y el electrodo normal de hidrógeno. El potencial de esta pila medido con un voltímetro es de 0,34 V

Significado físico de los potenciales de electrodo

El valor del potencial de un electrodo es una medida de la tendencia a que en él se produzca una reducción.

- En la pila constituida con el electrodo estándar de Cu^{2+}/Cu y el EEH:

Cátodo (reducción): $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$ **Ánodo** (oxidación): $\text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{H}^+ \text{ (aq)} + 2\text{e}^-$

Reacción global: $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Cu (s)} + 2\text{H}^+ \text{ (aq)}$

La fem de la pila es 0,34 V. El 0,34 es un valor relativo, significa que el potencial normal del electrodo Cu^{2+}/Cu es 0,34 V más alto que el de EEH.

- En la pila constituida con el electrodo estándar de Cd^{2+}/Cd y el EEH:

Cátodo (reducción): $2\text{H}^+ \text{ (aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$ **Ánodo** (oxidación): $\text{Cd (s)} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}^-$

Reacción global: $2\text{H}^+ \text{ (aq)} + \text{Cd (s)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{Cd}^{2+} \text{ (aq)}$

La fem de la pila es 0,40 V. El valor negativo indica que el electrodo de Cd es el **ánodo** y el EEH el **cátodo**. Si el potencial de un electrodo es positivo, actúa de cátodo al conectarlo con el EEH (se produce la reducción), por el contrario si es negativo, actúa de ánodo (y se dará la oxidación).

Como veremos ahora, un potencial positivo de la reacción global, indicará su espontaneidad.

4.- Relación entre E° y ΔG . Espontaneidad de los procesos redox.

Si se construye una pila, de manera que con las reacciones que se producen, su fem E° es mayor que cero, nos confirma, que en efecto, la reacción tiene una tendencia espontánea a ocurrir, impulsando a los electrones a través del circuito eléctrico. Esto nos sugiere que debe existir una relación entre la fem de una pila y la variación de energía libre de Gibbs ΔG de la reacción.

En las reacciones espontáneas, ΔG es negativa, y cuanto mayor sea la tendencia de la reacción a ocurrir, mayores serán el valor absoluto de ΔG y el valor de E (positivo). La relación entre ambas magnitudes es:

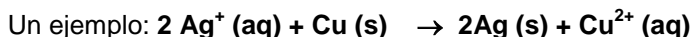
$$\Delta G^0 = - n F E^0$$

en donde n es el número de electrones que figura en la ecuación redox y F es la llamada constante de Faraday, que veremos en el punto 6.

Reacciones redox espontáneas

En las reacciones redox espontáneas, la sustancia que se oxida, (reductor) cede electrones a la sustancia que se reduce (oxidante).

En cuanto las moléculas del reductor entran en contacto con el oxidante, la transferencia de electrones ocurre espontáneamente:



Los iones Ag^+ se **reducen** a plata metálica (**ganan** los electrones cedidos por un átomo de cobre) y el cobre se **oxida** a Cu^{2+} (**cede** los dos electrones).

La energía producida se disipa mediante calor y es difícil de aprovechar .

Predicción de reacciones redox

El valor de $E^0_{\text{ox/red}}$ indica en qué extensión está desplazada hacia la derecha la semirreacción: $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$. Cuanto mayor sea su potencial $E^0_{\text{ox/red}}$, mayor es la tendencia de la especie oxidante a reducirse ganando "n" electrones y por tanto, menor es la tendencia de la especie reductora a oxidarse, cediendo "n" electrones

POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN

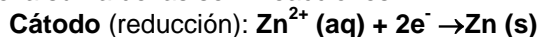
Oxidante + n e ⁻	Reductor	E ⁰ (en V)
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 e^-$	2F^-	+ 2,65
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 e^-$	$\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 3 e^-$	$\text{Au} (\text{s})$	+ 1,36
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 e^-$	$2 \text{Cl}^- (\text{aq})$	+ 1,09
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2 e^-$	$2 \text{Br}^- (\text{aq})$	+ 0,96
$\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 3 e^-$	$\text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+ 0,80
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + e^-$	$\text{Ag} (\text{s})$	+ 0,54
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Cu} (\text{s})$	+ 0,34
$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{H}_2 (\text{g})$	+ 0,0
$\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Sn} (\text{s})$	- 0,14
$\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Cd} (\text{s})$	- 0,40
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Zn} (\text{s})$	- 0,76
$\text{Al}^{3+} (\text{aq}) + 3 e^-$	$\text{Al} (\text{s})$	- 1,67
$\text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Mg} (\text{s})$	- 2,38
$\text{Na}^+ (\text{aq}) + e^-$	$\text{Na} (\text{s})$	- 2,71
$\text{Li}^+ (\text{aq}) + e^-$	$\text{Li} (\text{s})$	- 3,05

Espontaneidad de las reacciones

Los valores de los potenciales estándar de reducción permiten predecir si una reacción redox es o no espontánea en un sentido determinado



Esta reacción es el resultado de la suma de las semirreacciones:



Para una pila con esta reacción, su potencial normal será $- 0,76 - (-0,14) = - 0,62 \text{ V}$

Como el **potencial es negativo**, significa que la **reacción no es espontánea**. Los iones Sn^{2+} tienen más tendencia a reducirse a estaño que los iones Zn^{2+} a cinc, luego el equilibrio está desplazado de derecha a izquierda.

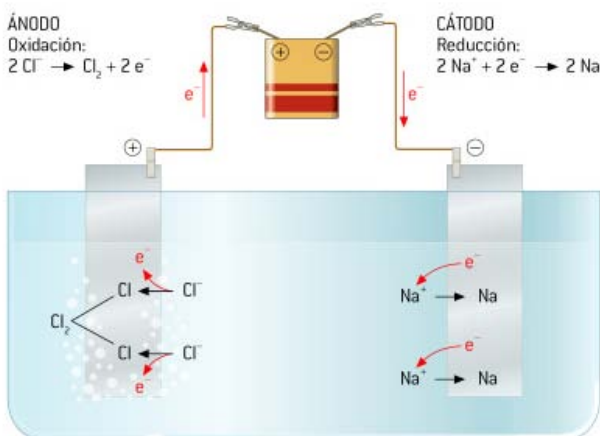
5.- Electrólisis: estudio de la cuba electrolítica: Leyes de Faraday. Principales aplicaciones industriales.

Electrólisis La **electrólisis** es el proceso en el que se consigue forzar una reacción redox no espontánea mediante la aplicación de una fem adecuada

Por ejemplo:

- $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Na Cl}$ $\Delta G < 0$ luego, **es espontánea**
- $2\text{Na Cl} \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$ $\Delta G > 0$ luego, **no es espontánea**

Se puede obligar a que los iones Cl^- cedan $1 e^-$ a un ión Na^+ , con la ayuda de una pila de fem adecuada



Al igual que en la pila galvánica se produce la **reducción en el cátodo** y la **oxidación en el ánodo** pero en la electrólisis, el **cátodo es negativo** y el **ánodo es positivo**



El **valor negativo** del potencial indica que la reacción **no es espontánea**; para forzar la electrólisis es necesario utilizar una pila cuya fem sea mayor de 4,07 V

En la práctica, debido a la resistencia de los hilos conductores y de la propia cuba electrolítica, es necesario aplicar una tensión mayor de 4,07 V

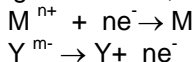
El recipiente donde se realiza la electrólisis se denomina **cuba electrolítica**

Catión	__	Cátodo	__	Reducción
Anión	__	Ánodo	__	Oxidación

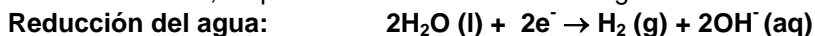
Electrólisis de sustancias fundidas y disueltas

De forma general, en la electrólisis de una sal del tipo M_mY_n fundida, sucede lo siguiente:

- Los cationes metálicos M^{n+} avanzan hacia el cátodo donde se produce la reducción de:
- Los aniones Y^{m-} se dirigen al ánodo, donde entregan electrones, oxidándose al estado elemental:



Cuando se electróliza una sal en solución acuosa es más difícil predecir qué reacciones se darán en los electrodos ya que tanto en el cátodo como en el ánodo, además de producirse las reacciones de los iones correspondientes a la sal, se producen las reacciones del agua:



Para ver qué reacciones se producen habrá que comparar los potenciales

Por ejemplo en el caso de una disolución acuosa de NaCl, en el cátodo se reduce el agua y no los iones Na^+ debido a que $E^\circ (\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 + \text{OH}^-) > E^\circ (\text{Na}^+ / \text{Na})$



Facilidad para oxidarse en el ánodo

Las leyes de Faraday

- La **cantidad de una sustancia** producida durante una electrólisis es directamente **proporcional a la intensidad** de corriente y al tiempo que circula por la misma, es decir, a la cantidad de electricidad (carga eléctrica) que circula por el electrolito
- Para una misma carga eléctrica, **la masa de una sustancia obtenida** en una electrólisis es **proporcional a su equivalente gramo** (eq)

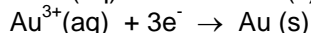
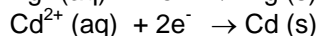
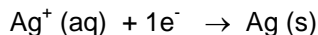
Si lo aplicamos para una sustancia reducida cualquiera, la ecuación de la semirreacción que tiene lugar en uno de los electrodos de una célula electrolítica sería: $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$
Esto indica que deben fluir n moles de electrones para que se deposite 1 mol del metal M

\Rightarrow 1 mol de electrones deposita 1 mol / n del metal M.

Sabemos que equivalente gramo se define como 1 mol / $n \Rightarrow$ **1 mol de electrones deposita 1 equivalente**.
En un proceso electrolítico, el paso de 1 Faraday de electricidad reduce en el cátodo u oxida en el ánodo un equivalente gramo de la sustancia considerada.

Aplicaciones de las leyes de Faraday

Si tenemos las siguientes semirreacciones de reducción catódicas:



1 Faraday : carga eléctrica de 1 mol de electrones = $N_A \cdot q_e = 6,023 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96487 \text{ C}$
--

Se puede deducir que:

- 1 mol de electrones produce 1 mol Ag \Rightarrow 1 Faraday produce 1 mol Ag = 1 eq
- 2 mol de electrones produce 1 mol Cd \Rightarrow 1 Faraday produce 1/2 mol Cd = 1 eq
- 3 mol de electrones produce 1 mol Au \Rightarrow 1 Faraday produce 1/3 mol Au = 1 eq

Algunas de las aplicaciones de las leyes son:

- Determinar con gran precisión el n° de Avogadro.
- Determinar con gran precisión la carga eléctrica que ha pasado o la intensidad de corriente que atraviesa la disolución de un electrolito.

Corrosión del hierro

Un 20% del hierro que se produce anualmente es para reemplazar el hierro que ha sido inutilizado a causa de la corrosión

- Es necesario la presencia simultánea de agua y oxígeno para que se de la corrosión
- El pH, la presencia de sales o el contacto con metales, pueden acelerar el proceso

La **corrosión** del hierro es de **naturaleza electroquímica**, la superficie de un trozo de hierro se puede considerar como un conjunto de pequeñas pilas voltaicas, donde el hierro actúa como conductor de electrones y los iones circulan por la disolución.

Una región del hierro actúa de ánodo donde se da la oxidación del hierro: $\text{Fe} (\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

Los electrones viajan a la otra zona de la superficie del hierro que actúa de cátodo y se produce la reducción del oxígeno: $\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

Prevención de la corrosión

Hay dos formas principales:

Recubrimiento con capas protectoras: El hierro se recubre frecuentemente con una capa de pintura o de otros metales (cinc, estaño, cromo) para protegerlo de la corrosión

Protección catódica: Se protege un metal convirtiéndolo en el cátodo de una **pila eléctrica**

Por ejemplo el hierro galvanizado, (hierro recubierto por un fina capa de zinc) además de impedir la corrosión por recubrimiento, se beneficia de la protección catódica

- el **hierro** hace de **cátodo** (electrodo positivo) donde se reduce el oxígeno

- el **cinc** hace de **ánodo** (electrodo negativo) donde se oxida, ya que su potencial es mayor que el del hierro

El metal que se utiliza para que se oxide se denomina **ánodo de sacrificio** (Zn).