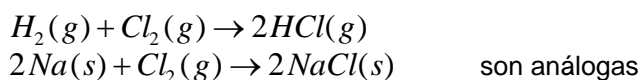


**1. Concepto electrónico de oxidación-reducción.**

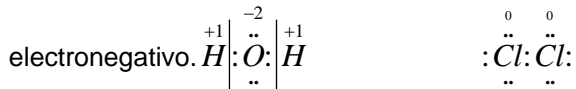


El H<sub>2</sub> y el Na se oxidan.  
 El Cl<sub>2</sub> se reduce.  
 El H<sub>2</sub> y el Na son los reductores.  
 El Cl<sub>2</sub> es el oxidante.

No obstante existen diferencias estructurales: el NaCl es un compuesto iónico sólido, mientras el HCl es una molécula gaseosa.

En el HCl existe una compartición de un par de electrones:  $H:\ddot{Cl}$ : aunque el par compartido está fuertemente desplazado hacia el Cl (más electronegativo), y si tuviésemos que asignárselo a alguien lo haríamos al cloro:  $H^+:\ddot{Cl}^-$ .

Esto nos lleva al concepto de número de oxidación para representar la carga que tendría un átomo si los electrones del enlace se asignasen arbitrariamente al elemento más



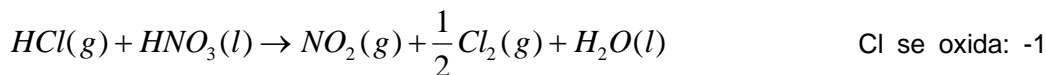
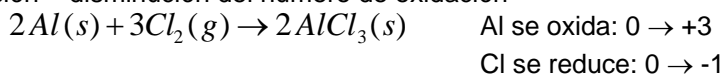
puede considerarse como una pseudo carga.

Reglas para asignar números de oxidación:

- a) el número de oxidación de un elemento en una sustancia simple es 0 (Cl<sub>2</sub>, Na, ...)
- b) el número de oxidación de un elemento en un ion monoatómico es igual a la carga del ion (Na<sup>+</sup>: +1)
- c) ciertos elementos tienen el mismo número de oxidación en todos o casi todos sus compuestos:
  - alcalinos: +1
  - alcalinotérreos: +2
  - flúor: -1
  - oxígeno: -2 (excepto peróxidos: -1)
  - hidrógeno: +1 (excepto hidruros metálicos: -1)
- d) la suma de los números de oxidación de todos los átomos de una especie es 0 si la especie es neutra, o igual a su carga si es un ion (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>: Mn = +7; O = -2; 7-2x4=-1)

Definición práctica de oxidación-reducción:

Oxidación = aumento del número de oxidación  
 Reducción = disminución del número de oxidación

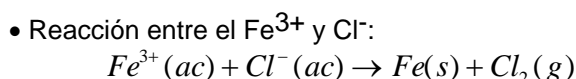


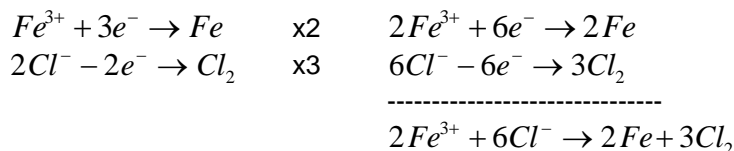
N se reduce: +5 → +4

Sistema más práctico que la ganancia-pérdida de electrones.  
 El Al y el HCl son agentes reductores; mientras el Cl<sub>2</sub> y el HNO<sub>3</sub> son agentes oxidantes.

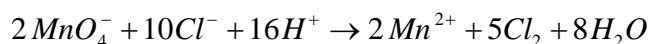
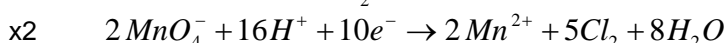
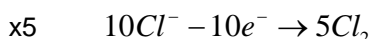
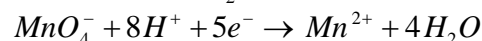
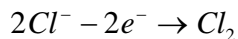
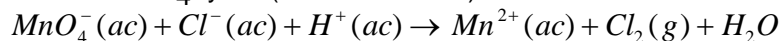
**2. Ajuste de reacciones redox.**

Método del ion-electrón: se divide la reacción completa en dos semirreacciones (una de oxidación y otra de reducción); se ajustan separadamente, y se combinan de tal manera que obtengamos una reacción total en la que no haya cambio neto en el número de electrones.





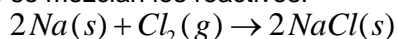
• Reacción entre  $MnO_4^{-}$  y  $Cl^{-}$  (disolución ácida):



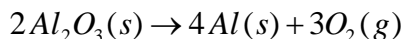
### 3. Pilas voltaicas.

Dos tipos de reacciones redox:

a) espontáneas: tienen lugar *por ellas mismas*, es decir sin necesidad de realizar trabajo, cuando se mezclan los reactivos.



b) no espontáneas: no ocurren *por si solas*, independientemente del tiempo que esperemos.

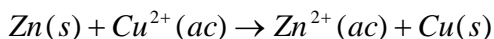


Algunas de estas últimas se pueden producir por electrolisis, suministrando energía eléctrica desde una fuente externa para producir la reacción.

Ahora estudiaremos las células voltaicas, donde tienen lugar reacciones redox espontáneas y se produce energía eléctrica.

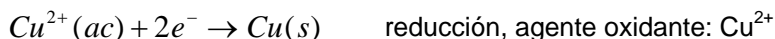
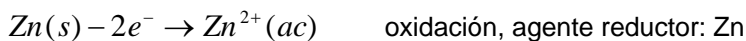
#### La pila Zn / $Cu^{2+}$ (pila Daniell)

Cuando se añade Zn a una disolución acuosa de  $Cu^{2+}$ :

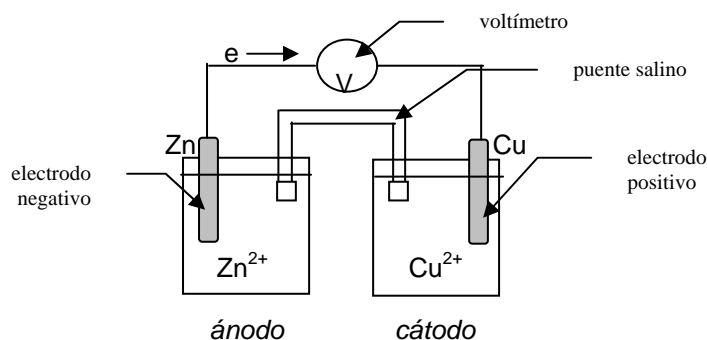


se deposita cobre sobre la superficie del cinc, el color azul de los iones  $Cu^{2+}$  en la disolución desaparece a medida que van siendo sustituidos por los iones  $Zn^{2+}$ .

Está ocurriendo una transferencia de electrones de los átomos de Zn a los iones  $Cu^{2+}$  :



Para poder utilizar esta reacción como pila voltaica, la transferencia debe realizarse de modo indirecto, a través de un circuito eléctrico externo.

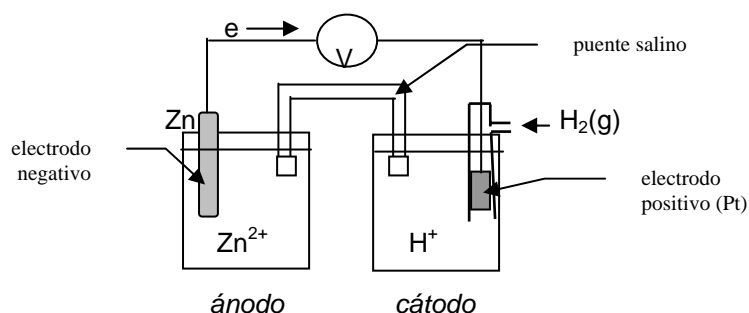
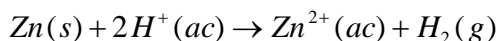


## REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

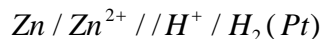
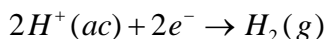
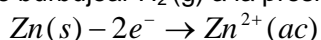
- En el ánodo de Zn se produce la oxidación, es el polo negativo (envía los electrones hacia el circuito externo).
- Los electrones pasan del circuito externo al cátodo de cobre donde se produce la reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  próximos, es el polo positivo.
- En la disolución de cobre se produce una disminución de iones, mientras en la de cinc se produce un aumento; para mantener la neutralidad eléctrica se utiliza un punte salino de  $\text{KNO}_3$  (los iones  $\text{K}^+$  se mueven hacia la semipila de cobre, y los  $\text{NO}_3^-$  hacia la de cinc).
- La pila se puede abreviar:  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$   

ánodo
cátodo

### Pila Zn / $\text{H}^+$



Se usa un electrodo inerte como cátodo (Pt).  
 Se hace burbujear  $\text{H}_2(g)$  a la presión de 1 atm.



### 4. Potenciales estándar.

El potencial de una pila es una medida de la espontaneidad de la reacción.

A una temperatura dada depende de:

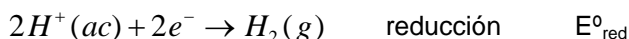
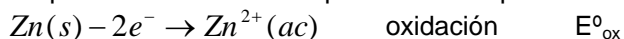
- la naturaleza de la reacción de la pila,
- la concentración de las especies que intervienen en la reacción.

El potencial estándar,  $E^0$ , es aquel que se obtiene en una medida cuando todos los iones o moléculas en disolución se encuentran a concentración 1 M y todos los gases a la presión parcial de 1 atm.

En el caso de la pila Zn/ $\text{H}^+$ :  $E^0 = +0,76\text{V}$ .

#### • $E^0_{\text{ox}}$ y $E^0_{\text{red}}$

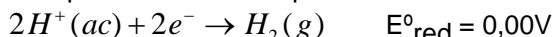
Como cualquier reacción redox se puede descomponer en dos semirreacciones:



El potencial estándar de la pila es la suma de estos dos potenciales:  $E^0 = E^0_{\text{ox}} + E^0_{\text{red}}$

## REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

Tomamos el potencial estándar para la reducción de los iones  $H^+$  a  $H_2$  como cero:



Con este convenio:  $E^0_{ox}(Zn \rightarrow Zn^{2+}) = +0,76V$

Con los potenciales de las pilas determinadas experimentalmente se pueden determinar otros potenciales de semirreacciones de oxidación o reducción:

-Para la pila  $Zn/Cu^{2+}$ :  $E^0 = +1,10V$

$$1,10 = 0,76 + E^0_{red}(Cu^{2+} \rightarrow Cu)$$

$$E^0_{red}(Cu^{2+} \rightarrow Cu) = +0,34V$$

- Los potenciales estándar se tabulan como potenciales de reducción de las semirreacciones
- Los potenciales estándar de oxidación de las semirreacciones se obtienen cambiando el signo de reducción:  $E^0_{red}(Zn^{2+} \rightarrow Zn) = -0,76V$

Poder de oxidantes y reductores.

Un agente oxidante (gana electrones, *columna izquierda de la tabla*) "poderoso" es aquel que tiene una gran atracción por los electrones y cuanto más positivo se  $E^0_{red}$  más "poderoso" es el agente oxidante.

Los agentes oxidantes más importantes son especies como  $F_2$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Cl_2$ ,  $MnO_4^-$ , ...

Por el contrario los agentes reductores son las especies de la *columna derecha*, cuanto más positivo sea  $E^0_{ox}$ , o cuanto más negativo sea  $E^0_{red}$ :  $Li$ ,  $Mg$ ,  $Zn$ , ...

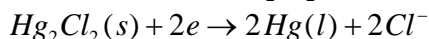
*Tabla de potenciales estándar de reducción:*

semi-reacción	$E^0/V$
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.93
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.90
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.25
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.07
$O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87

Electrodos de referencia.

Como resulta muy difícil preparar el electrodo normal de hidrógeno (disolución 1 M de H<sup>+</sup>, electrodo de platino, gas hidrógeno purísimo exento de oxígeno a la presión exacta de 1 atm), para estudiar el comportamiento del potencial de un electrodo con otro de referencia adecuado, se emplean electrodos fáciles de preparar y manejar cuyo potencial se conozca con gran precisión.

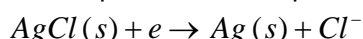
a) Electrodo de calomelanos: *Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl(saturada)*



A 25°C, en una solución saturada de KCl la concentración de Cl<sup>-</sup> es tal que el potencial del electrodo es +0,241 V.

La ventaja de usar una solución saturada de KCl es que su concentración no cambia aunque se evapore algo de líquido.

b) Electrodo de plata-cloruro de plata: *Ag, AgCl, KCl(saturada)*



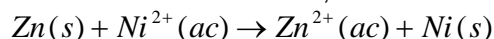
A 25°C, en una solución saturada de KCl la concentración de Cl<sup>-</sup> es tal que el potencial del electrodo es +0,197 V.

Espontaneidad de las reacciones redox.

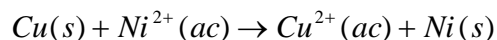
La relación entre la f.e.m. de la pila y la variación de energía libre de la reacción viene dada por la ecuación:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Si el potencial de una reacción redox es positivo, la reacción ocurrirá espontáneamente; pero si es negativo la reacción no ocurrirá, o en su defecto, la reacción inversa será espontánea.



$$E^0 = E_{ox}^0 + E_{red}^0 = +0,76 - 0,25 = +0,51V \quad (\text{espontáneo})$$



$$E^0 = E_{ox}^0 + E_{red}^0 = -0,34 - 0,25 = -0,59V \quad (\text{no espontáneo})$$

*Ejemplo: Usando los potenciales de la tabla, decidir si:*

*a) el Fe(s) se oxidará a Fe<sup>2+</sup> al tratarlo con HCl 1M*

*b) el Cu(s) se oxidará a Cu<sup>2+</sup> al tratarlo con HCl 1M*

*c) el Cu(s) se oxidará a Cu<sup>2+</sup> al tratarlo con HNO<sub>3</sub> 1M*

**5. Electrolisis.**

En las cubas electrolíticas se producen reacciones redox no-espontáneas mediante energía eléctrica, siempre que el voltaje aplicado sea suficiente.

Muchas sustancias químicas (hidrógeno, oxígeno, cloro, hidróxido de sodio, magnesio, calcio, aluminio, cinc, níquel,...) se obtiene por este proceso.

En una solución electrolítica o sales fundidas la conducción de la electricidad se realiza por migración de iones (conducción iónica o electrolítica).

Esta conducción va acompañada de cambios químicos que tienen lugar en los electrodos (de un metal o de grafito), conectados a un generador de corriente continua.

Electrolisis del cloruro de sodio fundido

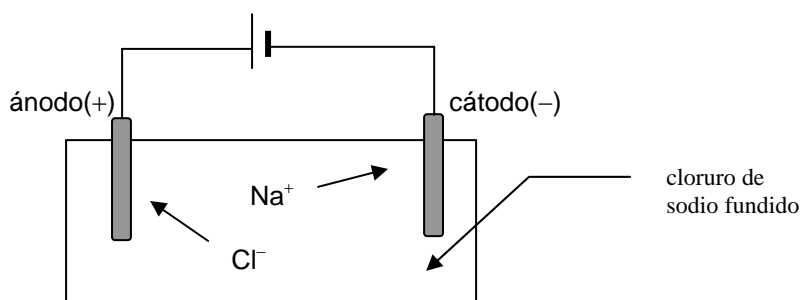
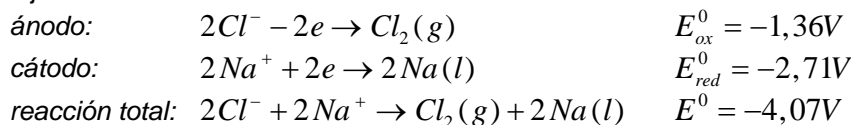
El NaCl es un sólido a temperatura ordinaria, en el que los iones Cl<sup>-</sup> y los iones Na<sup>+</sup> están fijados en una red cristalina, por lo que no pueden conducir la corriente eléctrica.

Si la sal está fundida o disuelta los iones pueden moverse libremente.

## REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

Si calentamos el NaCl por encima de su temperatura de fusión, 800°C, e introducimos dos electrodos inertes de grafito conectados a un generador de corriente continua, los iones negativos, Cl<sup>-</sup>, emigrarán al electrodo positivo (*ánodo*) y los iones positivos, Na<sup>+</sup>, lo harán hacia el electrodo negativo (*cátodo*).

Si el voltaje es suficiente entre ambos electrodos:



Esta reacción es justo la inversa de la reacción espontánea en la que el Cl<sub>2</sub> y el Na reaccionan de forma espontánea y enérgica para formar NaCl.

Como hemos visto, han cambiado los signos de los electrodos, aunque se mantiene el criterio de que en el ánodo se produce la oxidación y en el cátodo la reducción.

### Electrolisis en solución acuosa

La electrolisis en solución acuosa con electrodos inertes es algo más complicada ya que además de los iones de la sal puede ser oxidado o reducido el disolvente en lugar de los iones de la sal.

Teniendo en cuenta estos aspectos podemos predecir:

- en el cátodo: se depositarán todos los metales que estén por debajo del hidrógeno en la serie de tensiones, como Cu, Ag, Au,...(incluso en soluciones ácidas) y otros como Ni, Sn, Pb, ...(en soluciones neutras).

En otro caso se desprenderá hidrógeno:



- en el ánodo: si el electrodo es inerte (grafito) pueden oxidarse los aniones de la sal ( como Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).

Pero cuando el anión es un no-metal de número de oxidación alto, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, no puede oxidarse más, desprendiéndose oxígeno en el ánodo:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$

*Ejemplos: Decidir cuáles serán los productos de la electrolisis de las siguientes disoluciones:*

a) disolución 1 M de CuCl<sub>2</sub> con electrodos de grafito.

b) disolución 1 M de NaCl con electrodos de grafito.

c) disoluciones acuosas de nitratos o sulfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos con electrodos inertes.

## REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

---

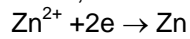
### Aspectos cuantitativos de la electrólisis:

El peso de una sustancia depositada es proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado por el electrolito:  $q = I \times t$  (=) Amperios  $\times$  segundos

1 faraday(F) = 96500 C = carga de 1 mol de electrones

$$\frac{q}{F} = \frac{I \times t}{96500} = \text{moles de electrones}$$

Para depositar un mol de Zn en la electrólisis de una disolución de  $\text{ZnSO}_4$  se requieren 2 moles de electrones, 2F:



*Ejemplo: En tres cubas que contienen soluciones acuosas 1 M de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ , respectivamente, se realiza la electrólisis aplicando entre sus electrodos el voltaje conveniente. Calcula la cantidad de Ag, Cu y Au que se ha depositado en el cátodo de cada una cuando ha pasado una corriente de 1,5 A durante 2 h.*