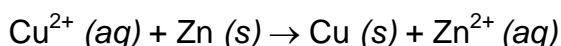


TIPOS DE REACCIONES REDOX (SEGÚN SU ESPONTANEIDAD).

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

PILAS VOLTAICAS (CÉLULAS GALVÁNICAS).

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



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

Si hacemos que las reacciones de oxidación y reducción se produzcan en recipientes separados (semiceldas), y las conectamos entre sí para que los electrones perdidos en la oxidación del Zn circulen por el exterior y sean los que producen la reducción del Cu^{2+} a Cu, tendremos una pila, puesto que la circulación de electrones es precisamente la corriente eléctrica.

Tipos de electrodos.

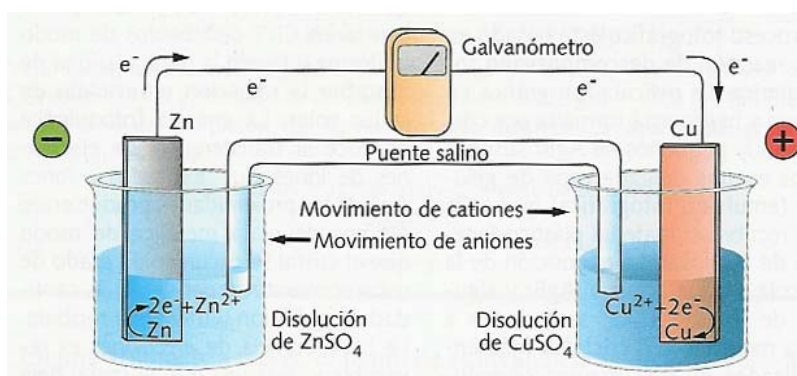
Se llama así a cada barra metálica sumergida en una disolución del mismo metal. En una pila hay dos electrodos:

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

Pila Daniell.

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

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



Pila Daniell.

(Imagen cedida por © Ed. Santillana. 2º de Bachillerato)

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

Representación esquemática de una pila

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

Pilas comerciales.



Hay varios tipos conocidos:

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

POTENCIAL DE REDUCCIÓN. ESCALA DE POTENCIALES.

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

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

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

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

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

Algunos potenciales normales de reducción (25 °C)

Sistema	Semirreacción	E° (V)
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1 e ⁻ → Li	-3,04
K ⁺ / K	K ⁺ + 1 e ⁻ → K	-2,92
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ → Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1 e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ → Mg	-2,37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ → Al	-1,66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2 e ⁻ → Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0,76
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ → Cr	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,40
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	-0,25
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ → Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	-0,13
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0,00
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	0,34
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2 e ⁻ → 2 I ⁻	0,53
MnO ₄ ⁻ / MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O + 3 e ⁻ → MnO ₂ + 4 OH ⁻	0,53
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ → 2 Hg	0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1 e ⁻ → Ag	0,80
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻	1,07
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻	1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ → Au	1,50
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1,51

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

Electrodo de hidrógeno. Pilas con hidrógeno.

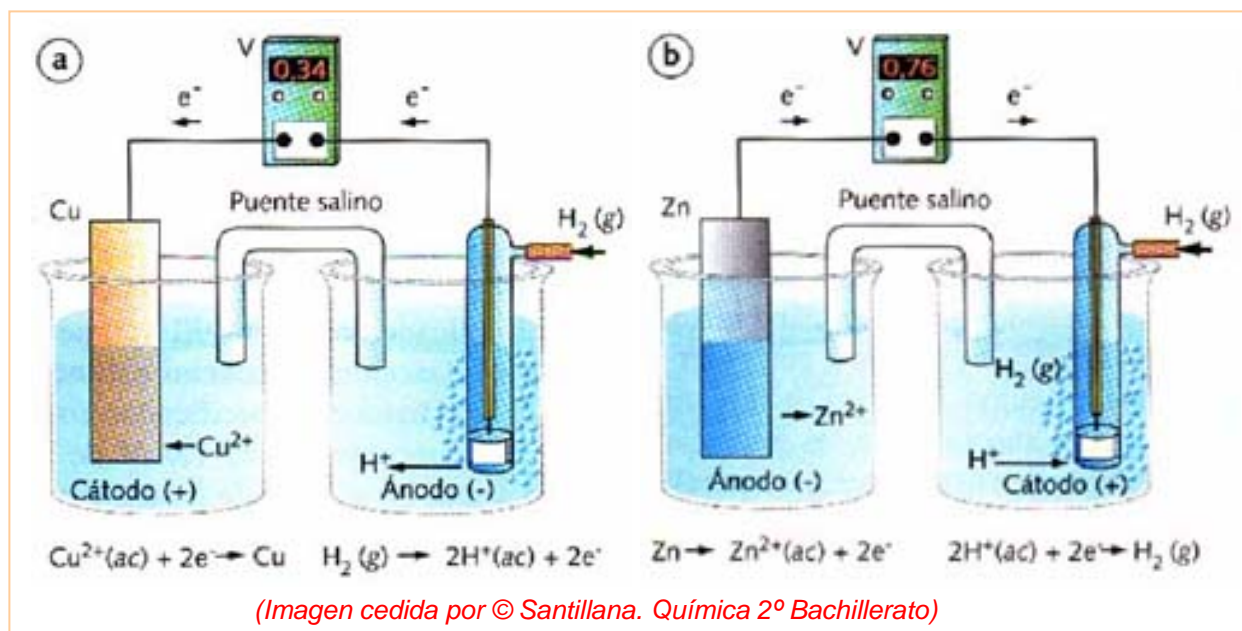
Al potencial de reducción del electrodo de hidrógeno se le asigna por convenio un potencial de 0,0 V.



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

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

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



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

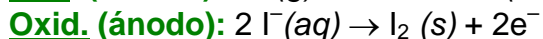
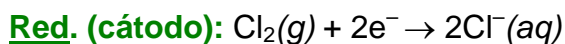
Ejemplos:

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

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

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

La reacción dada es la suma de las siguientes semirreacciones:



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

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

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

Ejercicio D:

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

Ejercicio E (Selectividad. Madrid Junio 1998):

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

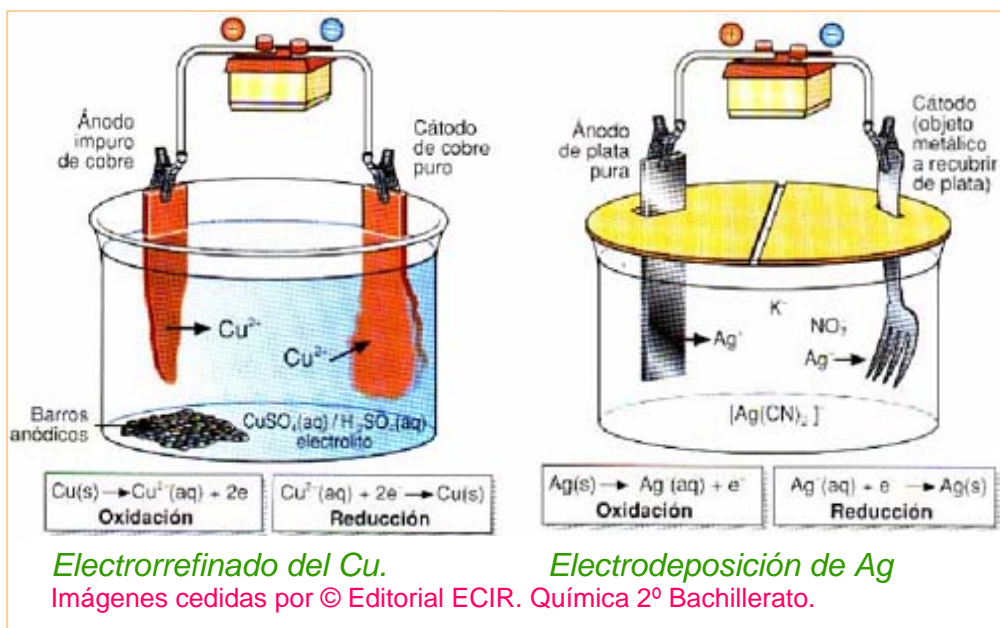
Par redox	E^0 (V)
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1,35
$\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$	1,19
$\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2^-$	1,16
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,35
$\text{SO}_3^{2-} / \text{S}^{2-}$	0,23
$\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$	0,15
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$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

ELECTRÓLISIS

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

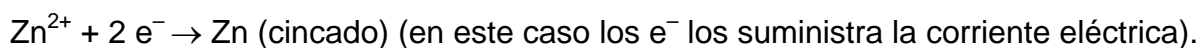
Aplicaciones de la electrólisis.

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

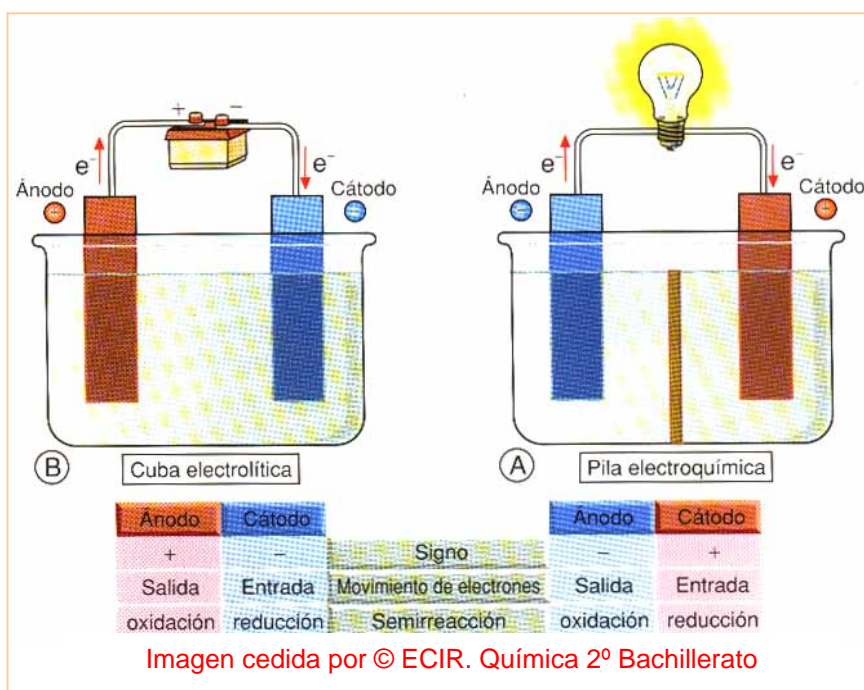


Se llama galvanoplastia al proceso de recubrir un objeto metálico con una capa fina de otro metal:

Ejemplo:



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



Ecuación de Faraday.

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

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

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

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

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

$$M_{eq} = \frac{M_{at}}{x} \quad x = \text{carga del ión/catión}$$

de manera que la fórmula queda también como:

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

Ejemplo:

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

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

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

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

Ejercicio F (Selectividad. Madrid Junio 1998):

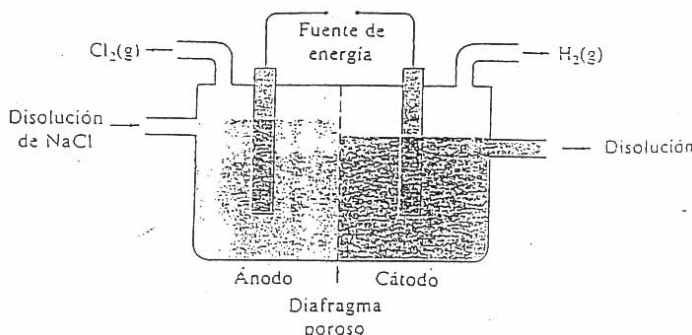
Una corriente de 4 amperios circula durante 1 hora y 10 minutos a través de dos células electrolíticas que contienen, respectivamente, sulfato de cobre (II) y cloruro de aluminio,

a) *Escriba las reacciones que se producen en el cátodo de ambas células electrolíticas.*

b) *Calcule los gramos de cobre y aluminio metálicos que se habrán depositado. Datos: Masas atómicas: Cu = 63,5 y Al = 27,0. Constante de Faraday: F = 96500 C·eq⁻¹ ☒*

Ejercicio G (Selectividad. Madrid Reserva 1998):

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

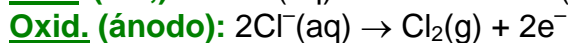
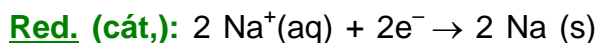
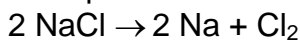


APLICACIONES INDUSTRIALES DE PROCESOS REDOX.

Electrólisis del NaCl

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

Lógicamente, la reacción contraria será no espontánea:



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

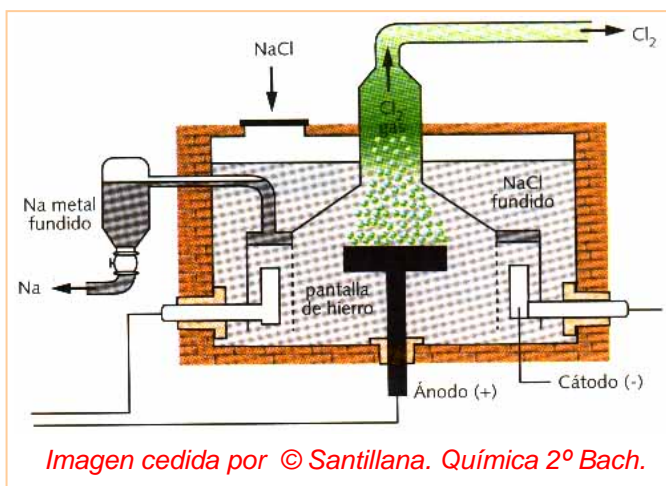
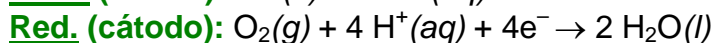
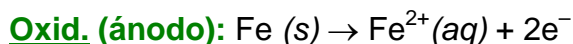


Imagen cedida por © Santillana. Química 2º Bach.

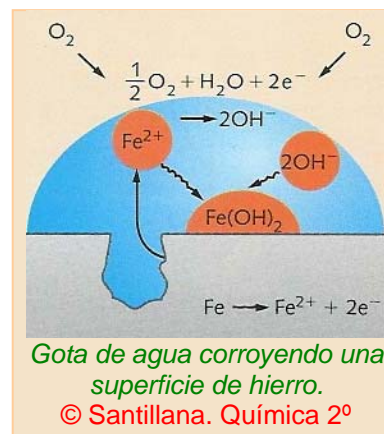
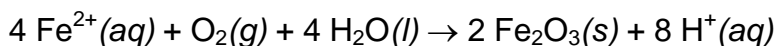
El valor negativo de E_{pila} reafirma que la reacción no es espontánea. Pero suministrando un voltaje superior a 4,07 V se podrá descomponer el NaCl en sus elementos: Na y Cl₂.

Corrosión

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



En una segunda fase el Fe²⁺ se oxida a Fe³⁺:

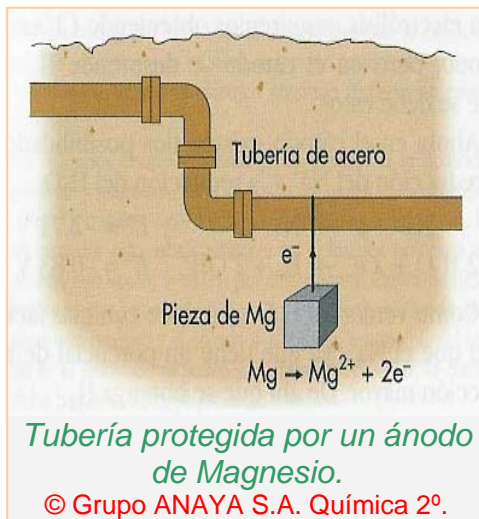


Gota de agua corroyendo una superficie de hierro.

© Santillana. Química 2º

Protección catódica.

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



Algunos enlaces interesantes:

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