**2º de Bachillerato. Reacciones de transferencia de electrones**



|  |
| --- |
| Los contenidos de esta unidad están bajo una [licencia Creative Commons](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/) si no se indica lo contrario |
| **[E:\Fisica_e_Quimica_2013\fichas_galego\2oquimica\LOE\presentacions\05_Redox\redox7\images\88x31.png](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/)** |

| Preámbulo |
| --- |
| Es frecuente encontrar reacciones de transferencia de electrones (también llamadas de oxidación y de reducción). Se dan en las combustiones, en la producción de electricidad en las baterías y pilas, en la corrosiónde los metales, en la respiración celular, en la fotosíntesis...     |  |  | | --- | --- | | Combustión | C(s) + O2(g) → CO2(g) | | Producción de electricidad | 2 Fe + 3 Cu2+ **→** 2 Fe3+ + 3 Cu | | Corrosión de los metales | 2 Fe + 3/2 O2 **→** Fe2O3 | | Respiración celular \* | C6H12O6 + 6 O2 +36 ADP + 36 Pi **→** 6 CO2 + 6 H2O + 36 ATP | | Fotosíntesis | 6CO2 + 6H2O + Energía solar **→** C6H12O6 + 6O2 |   \* ADP, Adenosin difosfato; ATP, adenosintrifosfato; Pi, grupo fosfato procedente del H3PO |
| Objetivos | | |
| * Exponer los conceptos de oxidación‑ reducción, especificando el oxidante y el reductor. * Identificar una reacción de oxidación‑reducción . * Comprender que en los procesos redox la oxidación y la reducción se realizan simultáneamente. * Establecer el concepto de número de oxidación y saber calcularlo. * Aprender a ajustar reacciones redox con diferentes métodos. * Comprender el concepto de potencial de electrodo. * Conocer el significado de los potenciales normales como medida cuantitativa de la fuerza relativa de oxidantes y reductores. * A la vista de la tabla de potenciales, predecir el sentido de funcionamiento de una pila y su f.e.m. * Dados los potenciales normales de una serie de pares, ordenarlos de acuerdo con su fuerza relativa como oxidantes o reductores. * Determinar la f.e.m. de una pila, conocidos los potenciales normales de sus electrodos. * Aprender a hacer valoraciones redox * Conocer, de forma cualitativa, la influencia de la concentración en los valores de la f.e.m. de una pila a través de la ecuación de Nernst. * Predecir la espontaneidad de un proceso redox a partir de los potenciales de los pares redox implicados. * Comprender la transformación energética que tiene lugar durante la electrolisis, así como sus posibles aplicaciones. * Conocer y aplicar las leyes de Faraday. | | |
| Introducción | | |
| Históricamente, el término de oxidación fue introducido por Lavoisier para explicar la combustión y, en general, todos los procesos en los que una sustancia se combina con el oxígeno. De forma independiente, se identificaban los procesos de reducción como aquellos en los que un óxido de metal se convertía en un metal con una disminución resultante en peso, de ahí probablemente su nombre.  Hay una serie de reacciones semejantes a la combustión que no se pueden explicar con la definición anterior. Con el tiempo se demostró que las reacciones de combustión, que se caracterizan por la energía desprendida en forma de calor y de luz, podían llevarse a cabo en presencia de elementos distintos al oxígeno, como la reacción del cloro con el sodio. Además, los metales pueden ser obtenidos a partir de otras sustancias distintas a la de sus óxidos (podemos obtener aluminio o potasio a partir de sus cloruros). También, cuando se pone el hierro en una solución de sulfato de cobre (II), se observa la precipitación de Cu metálico. Por tanto se hizo necesario el uso de una definición diferente a la usada por Lavoisier para englobar todas estas reacciones en un tipo común.  Hoy en día clasificamos como reacciones de oxidación y de reducción (redox) a todas las reacciones químicas en las que los átomos cambian su número (o estado) de oxidación. | | |

| Concepto |
| --- |
| Como hemos dicho anteriormente, hoy en día decimos que hay una reacción de oxidación o de reducción cuando hay átomos de las especies involucradas en la reacción que cambian su número de oxidación.  En los casos más evidentes este cambio en el número de oxidación coincide con el número de electrones transferidos de un átomo a otro, por ello se dice que una oxidación se produce cuando en una especie química hay pérdida de electrones y una reducción sería una transformación en la que una especie química gana electrones.   |  |  | | --- | --- | | Oxidación | Na → Na+ + 1 e- | | Reducción | Cl + 1 e- → Cl- |   Asimismo, podemos definir las especies que intervienen en la reacción como:  **Oxidante.** Es la especie química que capta los electrones de otra.  **Reductor.** Es la especie química que cede los electrones a otra.  La oxidación y la reducción son reaciones que se dan simultáneamente. Siempre que una especie se reduce hay otra que se oxida, por ello a estas reacciones se las denomina redox.   * Acerca el átomo de cloro con el pulsador al átomo de sodio. ¿Qué observas?   ¿Cuál es el agente oxidante en esta reacción?    En la reacción estudiada en el applet anterior, las especies implicadas eran directamente los átomos e iones, por ello resulta muy sencillo saber cuál es la especie que gana electrones y cuál es la que los pierde. No obstante, las reacciones redox no son siempre tan sencillas y se hace necesario "asignar cargas" de un modo arbitrario a los diferentes átomos de las especies que intervienen. Estas "cargas" asignadas reciben el nombre de números de oxidación.  Podemos saber si una determinada especie química sufrió un proceso de oxidación o de reducción si alguno de sus átomos varió su número de oxidación.  Para determinar el número de oxidación de un átomo seguiremos la siguientes reglas:  a) A los átomos de los elementos libres les asignaremos el valor de cero como número de oxidación.  b) En los iones monoatómicos, la carga de los mismos será su número de oxidación.  c) En los haluros consideraremos el número de oxidación del no metal como -1.  d) Al oxígeno combinado le asignaremos un número de oxidación de -2, excepto en el caso de los peróxidos en los que consideraremos su número de oxidación como -1.  e) Al hidrógeno combinado le asignaremos como número de oxidación el +1, excepto en los hidruros metálicos en los que consideraremos que es -1.  f) A los metales alcalinos combinados, +1; a los alcalinotérreos combinados, +2 y al aluminio combinado, +3.  g) En cualquier otro caso, diferente a los enumerados más arriba, tendremos en cuenta que la suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos que constituyen la especie química deberá ser igual a la carga de dicha especie.   * En amarillo se señalan los elementos más habituales. Pasa el ratón sobre el símbolo del elemento en la tabla para ver sus números de oxidación cuando está combinado.      * Escoge la especie química que quieras e inicia la animación. Observa atentamente cómo se calcula el número de oxidación desconocido. |
| Ajuste de las reacciones redox |
| **Método del ión-electrón**  Recuerda que ajustar una reacción consiste en escribirla de manera simbólica (ecuación química) de modo que el número y tipo de los átomos de reactivo desaparecido coincidan con el número y tipo de los átomos del producto formado. En las reacciones redox, usaremos un tercer criterio a la hora de ajustarlas: el número de electrones transferidos desde las especies reductoras tiene que ser igual al número de electrones aceptados por las especies oxidantes.   | **Ajuste en medio ácido:** | | | --- | --- | |  |  | |  |  | |  |  |  |  |  | | --- | --- | | Ajuste en medio básico | | |  |  | |  |  | |  |  |   Método del número de oxidación  Este método se usa, sobre todo, en las reacciones redox entre sustancias que no forman iones, como las que se dan en fase gaseosa.  Deberemos tener en cuenta que el cambio en el total de todos los números de oxidación debe ser cero. Es decir, las variaciones en el número de oxidación del oxidante y del reductor deben anularse entre si al sumarlas.   |  |  | | --- | --- | |  |  | |  |  |   Método del sistema de ecuaciones  Cualquier ecuación química se puede ajustar mediante el establecimiento de un sistema de ecuaciones, siempre que en la ecuación no ajustada aparezcan todas las especies químicas a considerar. Este método puede resultar tedioso si las incógnitas a tener en cuenta son muchas, pero es muy sencillo. A la hora de resolver el sistema de ecuaciones puedes usar cualquier método: reducción, sustitución, igualación, usando determinantes: Kramer...   |  |  | | --- | --- | |  |  | |  |  | |  |  | |  |  | |
| Potencial de reducción |
| Células galvánicas  Si sumergimos una pieza de hierro en una disolución de sulfato de cobre (II), veremos que al cabo de cierto tiempo la coloración azul va desapareciendo (siendo sustituida por una coloración verde-amarillenta, debido a la aparición de iones Fe2+ y Fe3+) y que parte de la pieza de hierro desaparece. Además, observaremos que sobre la pieza de hierro se deposita cobre metálico. Esta reacción es espontánea y la podemos escribir así:  Fe + CuSO4 → FeSO4+ Cu  Aunque en realidad sería mejor escribir esta reacción en forma iónica, ya que se da en disolución acuosa:  Fe + Cu2+ + SO42- → Fe2+ + SO42- + Cu   * Pulsa sobre os diferentes elementos de la animación y ponla después en marcha. Si quieres saber qué ocurre a nivel microscópico, pulsa sobre la lupa.   La reacción espontánea estudiada anteriormente se puede utilizar para aprovechar el trabajo que puede realizar si somos capaces de "encauzar" los electrones que se transfieren desde la especie reductora (el hierro) a la especie oxidante (el catión cobre).  Los dispositivos capaces de aprovechar las reacciones redox espontáneas se denominan células galvánicas y su funcionamiento se basa en la separación física de las dos semirreacciones, de manera que los electrones se transfieran a través de un conductor.  Para estudiar el funcionamiento de una célula galvánica usaremos la siguiente reacción que se da en medio acuoso:  Zn + Cu2+ + SO42- → Zn2+ + SO42- + Cu  Para la construcción de esta célula galvánica se introduce una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cinc (electrodo negativo) y, en otro recipiente, una lámina de cobre en una disolución de sulfato de cobre (II) (electrodo positivo). Finalmente, se unen las dos láminas metálicas mediante un hilo conductor, añadiendo un "puente salino" para evitar la polarización de los electrodos. En estas condiciones, si intercalamos un galvanómetro, observaremos el paso de corriente eléctrica y si introducimos un voltímetro, conoceremos la diferencia de potencial de la célula galvánica.  Las pilas suelen representarse mediante el llamado diagrama de pila que consiste en escribir el símbolo de las especies que intervienen de modo que a la izquierda representamos las del ánodo (polo negativo de la pila) y a la derecha los del cátodo (polo positivo de la pila). En el caso anterior:  Zn(s)| Zn2+(1M)||Cu2+(1M)|Cu(s)   |  |  | | --- | --- | | * Selecciona uno a uno todos los elementos de una pila galvánica y observa atentamente la situación inicial , Cierra el circuito y responde las siguientes preguntas; | a) A medida que pasa el tiempo, ¿qué ocurre con la concentración de iones cinc?  b) A medida que pasa el tiempo, ¿qué ocurre con la concentración de iones cobre?    c) ¿Cómo se evita que los electrodos queden polarizados (es decir, sin exceso de carga positiva o negativa)?  d) ¿Qué ocurre cuando se acaban los iones cobre? ¿Qúé ocurriría si desapareciera completamente la lámina de cinc?  e) Mientras la célula funciona, ¿qué diferencia de potencial marca el voltímetro? |   Pila Leclanché  Pilas eléctricas  Las pilas eléctricas son usadas en los aparatos eléctricos que requieren cierta autonomía como en radios portátiles, relojes, calculadoras... Las pilas eléctricas se pueden clasificar en :  Primarias. Cuando los reactivos se consumen a medida que funciona la pila sin que se puedan regenerar.  Pila de botón  Secundarias o acumuladores. Son las que se pueden recargar revirtiendo el proceso redox haciendo pasar una corriente eléctrica por su interior.  Entre las pilas más usadas en la actualidad encontramos la pila Leclanché, inventada por Georges Leclanché en 1860; las pilas de botón, caracterizadas por su pequeño tamaño; las pilas de combustible, que se perfilan como las pilas del futuro debido a su alto rendimiento; el acumulador (batería), empleado en los automóviles; el acumulador de hierro-níquel, inventado en 1904 por Edison; el acumulador de níquel-cadmio , empleado en aviación...   * Una combustión es una reacción redox. Las pilas de combustible aprovechan este hecho para convertir la energía contenida en los enlaces químicos en electricidad.   Pila de combustible   * Los electrodos de una batería de coche por ejemplo) están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico. El ánodo tiene huecos que están rellenos de plomo esponjoso. El cátodo tiene huecos rellenos de dióxido de plomo. El modo de aumentar el voltaje de las baterías consiste en colocar en serie varias placas anódicas y catódicas. Este tipo de batería se puede volver a cargar al someterla a una corriente eléctrica continua. ¿Cuál sería la fuerza electromotriz de esta batería si sólo estuviera constituida por una placa anódica y otra catódica? ¿Cuántas de estas placas serían necesarias para conseguir una fuerza electromotriz de 12 V?   Batería   * Acumulador de hierro-níquel. Fue inventado por Thomas Alva Edison en 1904. Su empleo principal se da en la industria. El cátodo está compuesto por rejillas de acero niquelado, estas rejillas están rellenas de hidróxido de níquel . El ánodo se compone de láminas perforadas de acero niquelado que contienen polvo de óxido de hierro (II) (FeO). El electrólito es alcalino, una disolución al 20% de hidróxido de potasio (KOH). Ni el ánodo ni el cátodo se disuelven en el electrolito y las reacciones de carga y descarga son completamente reversibles. Al formarse cristales de hierro, los electrodos quedan protegidos por lo que no se produce el "efecto memoria" lo que hace que esta batería tenga gran duración. Las reacciones de carga y de descarga son las siguientes:   En el cátodo: Ni2O3 + 3 H2O + 2 e– G:\..\images\flechaequilibrio.png 2 Ni(OH)2 + 2 OH–  En el ánodo: Fe + 2 OH– G:\..\images\flechaequilibrio.png Fe(OH)2 + 2 e–  G:\..\images\Ni-Cd.pngBatería de Níquel-Cadmio   * Acumulador de níquel-cadmio. Fue inventado en 1899 por Ealdemar Jungner. Pesa menos que el acumulador de hierro-níquel pero también tiene menor capacidad de almacenamiento. Una de sus mayores ventajas es que puede recargarse con sobretensiones y, además, funcionan en un amplio margen de temperaturas. Las reacciones en los electrodos son:   Cátodo: 2NiO(OH)+ 2H2O + 2e– G:\..\images\flechaequilibrio.png 2Ni(OH)2 + 2 OH–  Ánodo: Cd + 2OH– G:\..\images\flechaequilibrio.png Cd(OH)2 + 2e–  ¿Qué fuerza electromotriz cabe esperar de una batería de níquel-cadmio?  Electrodo de referencia  Como en una pila existe una diferencia de potencial entre los dos electrodos, se decidió asignar un potencial a cada uno de los posibles electrodos que se pueden usar para construir una pila. Se tomó como electrodo dereferencia el del hidrógeno (2H+/H2) al que se le asignó (arbitrariamente) el potencial de 0 V. El resto de potenciales de electrodos formados por los correspondientes pares redox se obtienen al formar la correspondiente pila con el electrodo de hidrógeno. Se llama electrodo normal de hidrógeno al electrodo a 25 ºC formado por una disolución 1 M de H+en la que se bombea H2 a 1 atm de presión. A este electrodo se le añade un hilo de platino que conducirá los electrones hacia (o desde) el otro electrodo. Así pues, podemos establecer una tabla de potenciales normales para los electrodos formados por cada par redox.En la simulación vas a ver cómo se determinan los potenciales normales para los diferentes pares redox. Tienes que construir una pila que tenga uno de los electrodos de hidrógeno (electrodo de referencia) y el otro a partir del par redox cuyo potencial es desconocido. Cierra el circuito y responde las siguientes preguntas:  a) ¿Por qué la polaridad del voltímetro no es siempre la misma?b) ¿Podríamos construir una tabla de potenciales normales de electrodo mediante este método (o similar)?  NOTA: Acuérdate de conectar el interruptor una vez que hayas acabado de construir la pila eléctrica.  Una vez calculados los potenciales redox, los podemos tabular como se muestra a continuación   |  | **Semirreacciones** | | |  | **Potencial estándar de reducción E°(V)** | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | G:\..\images\cartel.png | F2 + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2 F- | G:\..\images\cartel2.png | +2.87 | | Co3+ + 1e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Co2+ | +1.82 | | H2O2 + 2 H+ + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2 H2O | +1.78 | | MnO4-+ 8H++ 5e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Mn2+ + 4 H2O | +1.49 | | Cl2(g) + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2Cl- | +1.36 | | Cr2O72- + 14H+ + 6e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2Cr3+ + 7H2O | +1.33 | | O2 + 4H+ + 4e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2H2O | +1.23 | | IO3- + 6H+ + 5e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 1/2 I2 + 3H2O | +1.20 | | Br2 + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2Br - | +1.06 | | NO3- + 4H+ +3e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | NO+ 2H2O | +0.96 | | NO3- + 3H+ +2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | HNO2 + H2O | +0.94 | | Cu2+ + I- + 1e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | CuI | +0.86 | | Ag+ + 1e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Ag | +0.80 | | Fe3+ + 1e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Fe2+ | +0.77 | | 2HgCl42- + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Hg2Cl2(s) + 6Cl- | +0.69 | | I2 (aq) + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2I- | +0.62 | | I3- + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 3I- | +0.54 | | AsO43-+ 2H++ 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | AsO33-+ H2O | +0.58 | | SO32- + 6H+ + 4e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | S + 3H2O | +0.45 | | O2(g) + 2H2O + 4e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 4OH- | +0.40 | | Cu2+ + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Cu(s) | +0.34 | | Hg2Cl2(s) + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2Hg + 2Cl- | +0.27 | | AgCl + 1e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Ag + Cl- | +0.22 | | Sn4+ + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Sn2+ | +0.15 | | Cu2+ + 1e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Cu+ | +0.15 | | S + 2 H+ + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | H2S | +0.14 | | HCHO(aq) + 2H+ + 2e− | G:\..\images\flechaequilibrio.png | CH3OH(aq) | +0.13 | | H2O2+ 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2OH- | +0.12 | | S4O62- + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2S2O32- | +0.08 | | **2H+ + 2e-** | G:\..\images\flechaequilibrio.png | H2 | 0.00 | | CrO42- +4H2O + 3e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Cr3+ + 8OH- | -0.13 | | Sn2+ + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Sn | -0.14 | | 2CO2 (g) + 2H+ + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | H2C2O4 | -0.49 | | Zn2+ + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Zn | -0.76 | | 2H2O + 2e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | H2 + 2OH- | -0.88 | | Ca2+ + 2e− | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Ca(s) | −2.76 | | Li+ + 1 e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Li | -3.04 |   **Espontaneidad**  **A partir de la tabla de potenciales redox anterior, es posible predecir la espontaneidad (o no) de una reacción teniendo en cuenta que la especie oxidada del par redox más oxidante será capaz de oxidar a la especie reducida del par más reductor.**  Veamos esto con un ejemplo. Imaginemos que tenemos un sistema químico que implica a los dos pares redox siguientes:  Ag+/Ag (Eº = 0.80 V) y Mg2+/Mg (-2.37 V) y queremos saber cuál será el sentido espontáneo de la reacción. Buscamos en la tabla el potencial más positivo y escogemos la especie oxidada del par en cuestión que será capaz de oxidar la especie reducida del par más reductor; es decir, el sentido de la espontaneidad será:   |  |  |  | | --- | --- | --- | | 2 Ag+ + Mg | G:\..\images\flechaequilibrio.png⮀ | 2 Ag + Mg2+ | | La especie oxidada (Ag+) del par más oxidante (Ag+/Ag) oxida a la especie reducida (Mg) del par más reductor (Mg2+/Mg ) |  | Dando lugar a la especie reducida del par más oxidante (Ag) y a la especie oxidada del par más reductor (Mg2+). |  * Intenta dilucidar (consultando una tabla de potenciales redox) cuáles de las siguientes reacciones serán espontáneas   **Constante de equilibrio en las reacciones redox**  **Las reacciones redox, como cualquier reacción, tienen asociada una energía libre de Gibbs. Si recordamos que esta energía libre es el trabajo útil que es capaz de realizar un sistema que evoluciona desde un estado inicial a otro final y que el trabajo que realiza una pila es de tipo eléctrico, podemos relacionar esta energía libre y el potencial de la pila:**  ΔG = Wútil = - Q· E[pila](javascript:Abrir_ventana('escenas/potencialfisica.html'))  La carga (en valor absoluto) de un mol (6.022·1023) de electrones recibe el nombre de "Faraday" y se representa mediante la letra F. Su valor será, por tanto:  F = | 1 mol· (-1.602·10-19 C/e-) ·6.022·1023 e-/mol | = 96500 C  Si n es el numero de moles de electrones transferidos en un proceso, la carga (en valor absoluto será):  Q = n·F  y el trabajo útil:  ΔG = Wútil = - n·F· Epila  En condiciones normales:  ΔGº = - n·F· Epilaº  Esta ecuación nos permite predecir la espontaneidad de las reacciones redox y justifica la regla usada en el apartado anterior para predecir la espontaneidad de una reacción.   * Muchos autores elaboran tablas muy completas de potenciales normales de reducción; otros, no obstante, prefieren realizar una tabla pequeña a partir de la cual se puedan deducir los potenciales no tabulados.   Por ejemplo, imaginemos que en nuestra tabla no aparece el potencial de reducción correspondiente al par ClO4-/Cl2, procederemos del siguiente modo:  Escribiremos las dos semirreacciones de potenciales conocidos cuya suma nos de la semirreacción buscada. Como las energías de Gibbs son aditivas (función de estado), sumaremos las de las correspondientes semireacciones con el fin de obtener la semirreacción problema. Finalmente, como sabemos cuál es la relación entre la energía de Gibbs normal y los correspondientes potenciales de reducción, podemos calcular el potencial en cuestión:   |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | | ClO4- + 8 H+ + 8 e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Cl- + 4 H2O | E1º = + 1.37 V; | ΔG1º | | Cl2+ 2 e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2 Cl- | E2º = +1.36 V; | ΔG2º |   Invertimos la segunda ecuación, multiplicamos por dos la primera y sumamos:   |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | 2 ClO4- + 16 H+ + 16 e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | 2 Cl- + 8 H2O | ΔG1º = -16 F E1º | | 2 Cl- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Cl2+ 2 e- | -ΔG2º=-(-2 F E2º) | | ────────────────────────────────────────────────── | | | | | 2 ClO4- + 16 H+ + 14 e- | G:\..\images\flechaequilibrio.png | Cl2 + 8 H2O | ΔG3º = -14 F E3º |   Como ΔG3º = ΔG1º - ΔG2º:  -14 F E3º = -16 F E1º-(-2 F E2º)  14 F E3º = 16 F E1º - 2 F E2º  E3º = (16 E1º - 2 E2º)/14  **E3º = (16·1.37 - 2·1.36)/14 = 1.37 V**  **Constante de equilibrio en las reacciones redox**  Recordarás que ΔG = ΔGº + R·T·ln Q (Q aquí es el cociente de reacción). En el equilibrio ΔG =0 y el cociente de reacción es la constante de equilibrio, esto permite escribir:  ΔGº = - R·T·ln K  Y, por tanto:  - n·F· Epilaº = - R·T·ln K  Podemos, por tanto, deducir la constante de equilibrio de una reacción redox a partir de su potencial normal:  ln K = n·F· Eº/R·T  O, usando logaritmos decimales (con una temperatura de 25ºC):  log K = n·Eº/0.059  Donde Eº es el potencial que tendría una pila constituida por los electrodos correspondientes a las dos semirreaciones.   * Actividad:   **Corrosión**  **La corrosión es el deterioro que se produce en los metales cuando se someten a determinados procesos redox como la exposición del hierro al oxígeno del aire...**  La corrosión produce unas pérdidas económicas mundiales enormes ya que afecta a edificios, puentes, barcos... Cualquier modo de evitar la corrosión de los metales redundará en grandes ahorros; por eso, se trata siempre de evitar la corrosión mediante recubrimientos de pinturas, de esmaltes, de otros metales, con la composición del metal (aleaciones) y con la llamada protección catódica.   * **Corrosión del hierro**   Un modo de oxidación del hierro se debe a la presencia de aire y agua en un mismo ambiente.  El hierro, al entrar en contacto con la humedad del aire, se oxida según la siguiente reacción:  **Oxidación, 2 Fe → 2 Fe2+ + 4 e-**  **Reducción, O2 + 2 H2O + 4 e- → 4 OH-** **Global, 2 Fe + O2+ 2 H2O →** **2 Fe (OH)2**  Posteriormente, el hidróxido de hierro(II) es oxidado a hidróxido de hierro(III):  **4 Fe (OH)2 + O2 + 2 H2O →** **4 Fe (OH)3**   |  |  |  | | --- | --- | --- | |  |  |  |   Oxidación del hierro en un ambiente húmedo |
| Electrolisis |
| La electrolisis es el proceso inverso al llevado a cabo en una pila eléctrica; es decir, conseguir producir una reacción redox no espontánea utilizando energía eléctrica.  La electrolisis se puede producir haciendo pasar una intensidad de corriente por una disolución de un electrolito (compuesto iónico, ácidos, bases...) o por una cubeta con el electrolito fundido.  Una cuba electrolítica consiste en un recipiente con el electrolito fundido o disuelto en la que se introducen dos electrodos inertes (de grafito, platino...) conectados a una fuente de corriente eléctrica continua. Al contrario que en las pilas eléctricas, al electrodo positivo se le denomina ánodo y al negativo cátodo.  Podemos producir la electrolisis del agua (gracias a su autoionización, H2O G:\..\images\flechaequilibrio.png OH- + H+). La electrolisis del agua aumenta su eficacia si añadimos un poco de electrolito a la misma. Los procesos que se llevan a cabo en los electrodos son:  (+) Ánodo: 4OH- → O2 + 2H2O + 4e-  (-) Cátodo: 4H+ + 4e- → 2H2   * Pon en marcha la simulación de la electrolisis del agua (recuerda que las moléculas están muy ampliadas). Una vez puesta en marcha la simulación, conecta la batería mediante el interruptor de la parte superior de la escena. En el momento que conectes el interruptor, aparecerán dos nuevos botones que te permitirán visualizar los procesos anódico y catódico ¿En qué se está descomponiendo el agua? ¿Cuál sería la diferencia de potencial teórica mínima necesaria para que comience la electrolisis del agua?   Electrolisis del agua  Leyes de Faraday  Faraday se interesó por los aspectos cuantitativos de la electrolisis; es decir, por la cantidad de sustancia que se depositaba en los electrodos en el proceso. Sus estudios condujeron a las leyes que llevan su nombre y que podríamos enunciar del siguiente modo:  **1ª Ley**: La masa de la sustancia liberada en un electrodo és directamente proporcional a la carga que se inyectó en el electrolito; es decir, a la intensidad de corriente multiplicada por el tiempo (I·Δt).  **2ª Ley:** La masa de la sustancia depositada en un electrodo es directamente proporcional a su peso equivalente (Meq); es decir a su masa molar dividida por la carga de la especie que se descarga en el electrodo.  Ambas leyes se pueden resumir en:  G:\..\images\leyfar2.gif   * Vas a construir una celda electrolítica por partes. Deja que la simulación avance (puedes pararla en cualquier momento) y fíjate bien en todos los procesos que tienen lugar.   Electrolisis del NaCl  Tienes los siguientes aparatos de medición: un amperímetro, un voltímetro y un reloj digital que marca los minutos y los segundos.  a) ¿Por qué se usa un electrodo de grafito en la parte en que se descarga el cloro?  b) ¿Cuál es la mínima diferencia de potencial (teórica) para producir la electrolisis del cloruro de sodio fundido?  c) A la vista del applet, ¿que sustancia tiene mayor densidad, el sodio metálico o el cloruro de sodio fundido?  d) Cuando acabe la animación, introduce en el campo que aparece la masa de sodio (en gramos) que se habría depositado en el cátodo.  **Aplicaciones de la electrolisis**  **La electrolisis, como proceso inverso al que se da en la pila galvánica, puede usarse para cargar baterías pero, además, tiene otros usos.**  **Obtención de elementos.**  Obtención del cloro  Mediante la electrolisis podemos descomponer diferentes compuestos en sus elementos, la única condición es que estos compuestos fundidos o disueltos liberen iones. En el proceso catódico podemos obtener metales, hidrógeno:  Cátodo: Mn+ + ne- → M  De este modo se obtiene el sodio , el aluminio, el hidrógeno...  En el proceso anódico podemos obtener no metales como el [cloro](javascript:Abrir_ventana('escenas/obt_sodio.html')), el oxígeno:  Ánodo: X n-→ X + ne-  **Purificación de metales.**  Purificación del cobre  Para purificar un metal se usa como ánodo el metal impuro y como cátodo el mismo metal puro, ambos metales se sumergen en una cuba electrolítica con una disolución de una sal del metal en cuestión. Este método es muy usado en la purificación del [cobre](javascript:Abrir_ventana('escenas/puri_cobre.html'))  **Galvanotecnia.**  Dorado por galvanotecnia  La electrolisis es usada también para recubrir ciertos metales con otro metal con el fin de embellecerlo y/o evitar la corrosión. Los metales que habitualmente se depositan son el oro, la plata, el cromo, el estaño... A este proceso se le denomina [galvanotecnia](javascript:Abrir_ventana('escenas/galvano.html')) |
| Práctica |
| **Valoración redox**  **Cuando se ha ajustado una reacción redox, se pueden hacer cálculos estequiométricos, ya que son los coeficientes estequiométricos los que nos indican cuál es la proporción en moles que intevienen en los reactivos y en los productos. En un laboratorio de química se usa la valoración para determinar la concentración de una especie química de concentración desconocida. Para ello se utiliza como disolución valorante la de una especie de concentración perfectamente conocida que reaccione con la especie contenida en la disolución problema.**  En el caso de las reacciones redox podemos usar un agente oxidante de concentración conocida para valorar una especie reductora de concentración desconocida.  A partir de la estequiometría de la reacción, podemos escribir la siguiente expresión que nos permitirá hacer cálculos rápidos en una valoración:  Noxidante x Voxidante = Nreductor x Vreductor  Donde N es la normalidad[[1]](#footnote-2).  **Permanganimetría**  La permanganimetría es una valoración de especies que pueden oxidarse con permanganato. Se emplea en la valoración del agua oxigenada, materia orgánica, nitritos,....  El punto de equivalencia se alcanza cuando el número de equivalentes de la disolución valorada es el mismo que el de la disolución a valorar.  El permanganato es un oxidante enérgico y en medio ácido se reduce según esta semirreacción:  8 H+ + MnO4- + 5 e- → Mn2++ 4 H2O  Para que transcurra la reacción, se necesitan iones H+ que pueden ser suministrados por un ácido no oxidable por el permanganato como el ácido sulfúrico.  Las valoraciones de permanganato no necesitan indicador, ya que comunica a las disoluciones un color violeta intenso que pasa a incoloro debido a la reacción  MnO4- → Mn2+ violeta incoloro   * Los nitritos son ampliamente usados en las carnes (E249 , nitrito de potasio; E250 , nitrito de sodio). Su empleo se debe a su capacidad de mantener un color rojizo deseado en la carne (ya que reaccionan con la mioglobina) y a sus propiedades bacteriostáticas. Pero la concentración debe ser baja ya que, debido a su interacción con la hemoglobina, resultan tóxicos.   Permanganometría  En la base del soporte tienes 50 ml de una disolución de nitrito sódico de concentración desconocida que tendrás que valorar con cualquiera de las disoluciones de permanganato de concentración conocida de que dispones.  Cuando calcules la concentración en moles/litro, introdúcela en la caja de respuesta. Escoge en primer lugar el reactivo que vas a usar; después, toma la bureta y llévala al soporte con el ratón. Para verter el permanganato sobre la disolución problema haz clics espaciados en la llave de la bureta. Cuando cambie el color de la disolución problema, habrá acabado la valoración. Si se te pide que repitas la valoración (el applet sólo admite un 7% de error), coge un reactivo con menor concentración para mejorar el cálculo de la concentración. Para repetir la misma valoración, pulsa el botón 'Repetir' |
| Autoevaluación |
| **Consejos**   * Intenta resolver por ti mismo las diferentes cuestiones. Cuando acabes cada actividad, podrás ver las respuestas correctas. * Respeta el uso de mayúsculas y minúsculas, así como los acentos en las actividades de "Espacios en Blanco". * Cuando tengas que poner un número en la respuesta, usa la notación científica con un decimal así: 2.3E-45 (que sería 2.3·10-45).   **1.Introducción**  Históricamente, el término de oxidación fue introducido por Lavoisier para explicar la combustión y, en general, todos los procesos en los que una sustancia se combina con el oxígeno. De forma independiente, se identificaban los procesos de reducción como aquellos en los que un óxido de metal se convertía en un metal con una disminución resultante en peso, de ahí probablemente su nombre. Hay una serie de reacciones semejantes a la combustión que no se pueden explicar con la definición anterior. Con el tiempo se demostró que las reacciones de combustión, que se caracterizan por la energía desprendida en forma de calor y de luz, podían llevarse a cabo en presencia de elementos distintos al oxígeno, como la reacción del cloro con el sodio. Además, los metales pueden ser obtenidos a partir de otras sustancias distintas a la de sus óxidos (podemos obtener aluminio o potasio a partir de sus cloruros). También, cuando se pone el hierro en una solución de sulfato de cobre (II), se observa la precipitación de Cu metálico. Por tanto se hizo necesario el uso de una definición diferente a la usada por Lavoisier para englobar todas estas reacciones en un tipo común. Hoy en día clasificamos como reacciones de oxidación y de reducción (redox) a todas las reacciones químicas en las que los átomos cambian su número (o estado) de oxidación.    **2. Ajuste de ecuaciones químicas**  Ajustar una reacción consiste en escribirla de manera simbólica (ecuación química) de modo que el número y tipo de los átomos de reactivo desaparecido coincidan con el número y tipo de los átomos del producto formado. En las reacciones redox, usaremos un tercer criterio a la hora de ajustarlas: el número de electrones transferidos desde las especies reductoras tiene que ser igual al número de electrones aceptados por las especies oxidantes.        **3.Pilas galvánicas**  Si sumergimos una pieza de hierro en una disolución de sulfato de cobre (II), veremos que, al cabo de cierto tiempo, la coloración azul va desapareciendo (siendo sustituida por una coloración verde-amarillenta, debido a la aparición de iones Fe2+ y Fe3+) y que parte de la pieza de hierro desaparece. Además, observaremos que sobre la pieza de hierro se deposita cobre metálico. Esta reacción es espontánea y la podemos escribir así:  Fe + CuSO4 → FeSO4+ Cu  Aunque en realidad sería mejor escribir esta reacción en forma iónica, ya que se da en disolución acuosa:  Fe + Cu2+ + SO42- → Fe2+ + SO42- + Cu  La reacción espontánea estudiada anteriormente se puede utilizar para aprovechar el trabajo que puede realizar si somos capaces de "encauzar" los electrones que se transfieren desde la especie reductora (el hierro) a la especie oxidante (el catión cobre).  Los dispositivos capaces de aprovechar las reacciones redox espontáneas se denominan células galvánicas y su funcionamiento se basa en la separación física de las dos semirreacciones, de manera que los electrones se transfieran a través de un conductor.  Una vez tabulados los potenciales normales de electrodo, podemos calcular la fuerza electromotriz (normal) de cualquier pila:  Eºpila = Eºcátodo - Eºánodo        **4.Espontaneidad y constante de equilibrio**  A partir de la tabla de potenciales redox, es posible predecir la espontaneidad de una reacción teniendo en cuenta que la especie oxidada del par redox más oxidante será capaz de oxidar a la especie reducida del par más reductor.           1. **5. Electrolisis**   La electrolisis es el proceso inverso al llevado a cabo en una pila eléctrica; es decir, conseguir producir una reacción redox no espontánea utilizando energía eléctrica.  La electrolisis se realiza haciendo pasar una intensidad de corriente por una disolución de un electrolito (compuesto iónico, ácidos, bases...) o por una cubeta con el electrolito fundido.      **Comprueba lo que sabes**  Ahora, trata de resolver los siguientes ejercicio y preguntas. Después de tus respuestas verás una nota orientativa; si es mayor que el 50%, significa que vas bien. No obstante, intenta que sea del 100%.   1. **Para ajustar esta reacción redox:**   HNO3(aq) + H3AsO3(aq) → NO(g) + H3AsO4(aq) + H2O(l)  Los respectivos coeficientes estequiométricos serían:  3, 4.5, 6, 1  2, 3, 2, 3, 1  1, 1, 2, 3, 1  3,2, 1, 2, 3  El potencial redox de una pila que funcionase con estas reacciones sería:  8.09 V  0.38 V  0.55 V  0.21 V   1. **En esta reacción:**   Zn(s) + CuSO4(aq) = ZnSO4(aq) + Cu(s),  ¿Qué actúa como oxidante?  Zn  Cu2+  SO42-  Cu(s)  Esta reacción no es redox  En el ejercicio anterior el valor de la constante Kc en condiciones normales sería de:  1.94·1038  1.94·1037  3.94·1037   1. **Cuántos electrones se necesita para ajustar la semirreacción de reducción del yodato a yodo (supón que el medio es ácido y utiliza el número entero más bajo posible) indica también en qué lado de la ecuación habría que ponerlos?**   8, a la derecha  10, a la izquierda  ¿Y en el caso de que la semirreacción considerada sea la reducción del ión Cu2+ a cobre elemental?  5, a la izquierda  2, a la izquierda  2, a la derecha   1. En solución acuosa el nitrato de calcio es electrolizado. Usando la tabla de potenciales, indica cuál de las respuestas es correcta:   En una cubeta electrolítica el oxidante más fuerte se descargará en el cátodo y el reductor más fuerte en el ánodo; por tanto, en este caso se descargará hidrógeno en el cátodo debido a que en esta semireacción 2H2O + 2e- → H2 + 2OH- el potencial normal es de -0.88 V y el potencial de Ca2+ + 2e- → Ca es de -2.76 V  En una cubeta electrolítica el reductor más fuerte se descargará en el cátodo y el oxidante más fuerte en el ánodo; por tanto, en este caso se descargará hidrógeno en el ánodo debido a que en esta semireacción 2H2O + 2e- → H2 + 2OH- el potencial normal es de -0.88 V y el potencial de Ca2+ + 2e- ⇆ Ca es de -2.76 V  En una cubeta electrolítica el oxidante más fuerte se descargará en el cátodo y el reductor más fuerte en el ánodo; por tanto, en este caso se descargará clacio en el cátodo debido a que en esta semireacción Ca2+ + 2e- → Ca, el potencial normal es de -2.76 V y el potencial de 2H2O + 2e- → H2 + 2OH- es de -0.88 V   1. **Un objeto es galvanizado con cobre (con una cubeta electrolítica como la de la figura). Indica cuál de estas respuestas es correcta:**   La concentración de iones Cu2+ en el electrolito disminuye  El cobre se usa como cátodo  Los iones cobre captan los electrones existentes en el objeto que es galvanizado  Se desprende oxígeno en el ánodo   1. **Para analizar 0.8 g de un mineral de hierro se le añade suficiente ácido sulfúrico para que se produzca esta reacción:**   Fe + H2SO4 → H2 + FeSO4  Posteriormente se oxida el hierro (II) obtenido en la reacción anterior con permanganato potásico consumiéndose 10 ml de una disolución 0,05 M del mencionado permanganato.  Ajusta estas reacciones e indica cuál de estas respuestas es la correcta:  La riqueza en hierro del mineral es del 48%  La riqueza en hierro del mineral es del 94%  La riqueza en hierro del mineral es del 58%  La riqueza en hierro del mineral es del 78% |

| Autoevaluación. Soluciones |
| --- |
| |  |  | | --- | --- | |  |  | |  |  | |  |  | |  |  |  |  |  | | --- | --- | |  |  | |  |  | |  |  | |  |  |   Comprueba lo que sabes  Ahora, trata de resolver los siguientes ejercicio y preguntas. Después de tus respuestas verás una nota orientativa; si es mayor que el 50%, significa que vas bien. No obstante, intenta que sea del 100%.  **1. Para ajustar esta reacción redox:**  HNO3(aq) + H3AsO3(aq) → NO(g) + H3AsO4(aq) + H2O(l)  Los respectivos coeficientes estequiométricos serían:  3, 4.5, 6, 1  **2, 3, 2, 3, 1**  1, 1, 2, 3, 1  3,2, 1, 2, 3  El potencial redox de una pila que funcionase con estas reacciones sería:  8.09 V  **0.38 V**  0.55 V  0.21 V  **2. En esta reacción:**  Zn(s) + CuSO4(aq) = ZnSO4(aq) + Cu(s),  ¿Qué actúa como oxidante?  Zn  **Cu2+**  SO42-  Cu(s)  Esta reacción no es redox  En el ejercicio anterior el valor de la constante Kc en condiciones normales sería de:  1.94·1038  **1.94·1037**  3.94·1037   1. **¿Cuántos electrones se necesita para ajustar la semirreacción de reducción del yodato a yodo (supón que el medio es ácido y utiliza el número entero más bajo posible) indica también en qué lado de la ecuación habría que ponerlos?**   8, a la derecha  **10, a la izquierda**  ¿Y en el caso de que la semirreacción considerada sea la reducción del ión Cu2+ a cobre elemental?  5, a la izquierda  **2, a la izquierda**  2, a la derecha   1. **En solución acuosa el nitrato de calcio es electrolizado. Usando la tabla de potenciales, indica cuál de las respuestas es correcta:**   **En una cubeta electrolítica el oxidante más fuerte se descargará en el cátodo y el reductor más fuerte en el ánodo; por tanto, en este caso se descargará hidrógeno en el cátodo debido a que en esta semireacción 2H2O + 2e- → H2 + 2OH- el potencial normal es de -0.88 V y el potencial de Ca2+ + 2e- → Ca es de -2.76 V**  En una cubeta electrolítica el reductor más fuerte se descargará en el cátodo y el oxidante más fuerte en el ánodo; por tanto, en este caso se descargará hidrógeno en el ánodo debido a que en esta semireacción 2H2O + 2e- → H2 + 2OH- el potencial normal es de -0.88 V y el potencial de Ca2+ + 2e- ⇆ Ca es de -2.76 V  En una cubeta electrolítica el oxidante más fuerte se descargará en el cátodo y el reductor más fuerte en el ánodo; por tanto, en este caso se descargará clacio en el cátodo debido a que en esta semireacción Ca2+ + 2e- → Ca, el potencial normal es de -2.76 V y el potencial de 2H2O + 2e- → H2 + 2OH- es de -0.88 V   1. **Un objeto es galvanizado con cobre (con una cubeta electrolítica como la de la figura). Indica cuál de estas respuestas es correcta:**   La concentración de iones Cu2+ en el electrolito disminuye  El cobre se usa como cátodo  **Los iones cobre captan los electrones existentes en el objeto que es galvanizado**  Se desprende oxígeno en el ánodo   1. **Para analizar 0.8 g de un mineral de hierro se le añade suficiente ácido sulfúrico para que se produzca esta reacción:**   Fe + H2SO4 → H2 + FeSO4  Posteriormente se oxida el hierro (II) obtenido en la reacción anterior con permanganato potásico consumiéndose 10 ml de una disolución 0,05 M del mencionado permanganato.  Ajusta estas reacciones e indica cuál de estas respuestas es la correcta:  La riqueza en hierro del mineral es del 48%  **La riqueza en hierro del mineral es del 94%**  La riqueza en hierro del mineral es del 58%  La riqueza en hierro del mineral es del 78% |

1. Normalidad redox: Es la normalidad de una disolución cuando se utiliza en una reacción redox, es decir N = neq/V.

   Normalidad reducción-oxidación. Es la normalidad de una disolución cuando se utiliza en una reacción redox, es decir N = neq/V. Donde neq es el número de equivalentes y V el volumen de la disolución expresado en litros..

   En este caso el número de equivalentes se calcula de la siguiente forma:neq = moles de electrones que cede el reductor en su correspondiente semirreacción tabulada (por mol de sustancia),

   neq = moles de electrones que gana el oxidante en su correspondiente semirreacción tabulada (por mol de sustancia).

   Donde: neq es la cantidad de equivalentes.

   Por esto, podemos decir lo siguiente:Nreductor=M·nº e- cedidos por el reductor. Noxidante=M nº e- ganados por el oxidante.

   Donde:N es la normalidad de la disolución y M es la molaridad de la disolución.

   **Ejemplos:** Una disolución 1 M de Cl- puede ceder 1 mol (por litro) de e-, por lo tanto, es una disolución 1 N:

   2 Cl- → Cl2 + 2 e-

   Una disolución 1 M de MnO4- capta 5 moles (por litro) de e- para pasar a Mn2+, por lo tanto, es una disolución 5 N: [↑](#footnote-ref-2)