



# REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

## REACCIONES DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN, O REACCIONES REDOX:

Reacciones, de gran interés, que son la base de la **electroquímica** que estudia la conversión de energía química en energía eléctrica y viceversa, y que permitió establecer los primeros indicios de la relación entre electricidad, estructura atómica y enlace.

Son reacciones redox: las combustiones, la corrosión de los metales, los procesos biológicos de la respiración y la fotosíntesis, la obtención de muchas sustancias y materiales químicos esenciales: *metales*, *NaOH* (usado para fabricar papel, textiles, jabones y detergentes), *cloro* (para la fabricación de plásticos, como el PVC, etc) o la obtención de energía eléctrica de bajo voltaje en pilas o acumuladores.

Antiguamente el término oxidación se refería a la combinación de un elemento con el oxígeno o al aumento de la proporción de O en una sustancia, y el de reducción al proceso inverso, la pérdida de O de una sustancia, pero hay procesos similares a la oxidación de los metales en los que no interviene el oxígeno, por eso recurrimos al **concepto electrónico de oxidación-reducción**:

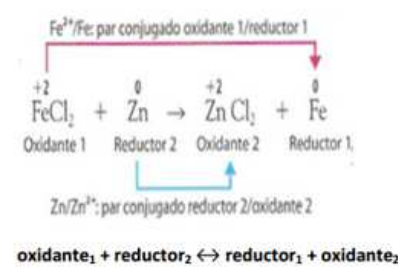


Si el nº de oxidación aumenta, pierde electrones.  
Cuando un elemento pierde electrones decimos que el elemento se oxida

Si el nº de oxidación disminuye, gana electrones.  
Cuando un elemento gana electrones decimos que el elemento se reduce.

**OXIDACIÓN = pérdida de electrones.**  
Aumento del nº de oxidación

**REDUCCIÓN = ganancia de electrones.**  
Disminución del nº de oxidación



- Los procesos de oxidación y de reducción **son siempre simultáneos**: una oxidación lleva consigo una reducción y viceversa.
- **Un elemento se reduce (capta electrones) porque otro lo pierde (se oxida).**
- **La causa de que un elemento se oxide es que otro se reduce y a la inversa. La sustancia que se reduce (gana electrones) es la que provoca la oxidación (que otro elemento pierda electrones). Por el contrario, la sustancia que se oxida provoca que otra se reduzca.**

La sustancia que se reduce es el **OXIDANTE**  
La sustancia que se oxida es el **REDUCTOR**

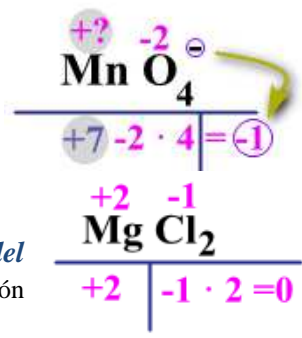
**Una reacción química es redox, si en el transcurso de la misma alguno de los átomos cambia su número de oxidación, debido a una transferencia de electrones desde la sustancia que se oxida a la que se reduce.**

Estas reacciones ocurren entre parejas de oxidación-reducción, pares conjugados o **PARES REDOX**, formados por un oxidante y el reductor en que se convierte tras un proceso redox o bien un reductor y el oxidante en que se convierte. Lo mismo que en los ácidos y bases, el concepto de oxidante y reductor es relativo (una sustancia se oxida o se reduce dependiendo de con cuál se enfrenta). Se puede establecer una escala de fuerza relativa de pares redox: cuanto mayor es la tendencia a ceder e<sup>-</sup>, mayor es el poder reductor y cuanto mayor es la tendencia a captarlos mayor es el poder oxidante. Si un oxidante es fuerte su reductor conjugado será débil; si un reductor es fuerte, su oxidante conjugado será débil, tendrá poca tendencia a captar e<sup>-</sup>.

**Número de oxidación** de un elemento en un compuesto es la carga que tendría este elemento si todo el compuesto estuviera formado por iones positivos y negativos. Se escribe como +n o -n sobre el símbolo del elemento, mientras que la carga se escribe en la parte superior derecha del ion. Reglas:

- El nº de oxidación de los elementos en su estado natural es cero. (Fe, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>,...)
- El número de oxidación del oxígeno es -2 salvo en los peróxidos que es -1.
- El número de oxidación del hidrógeno es +1 salvo en hidruros metálicos que es -1
- El número de oxidación de los halógenos en los haluros es -1.
- El nº de oxidación de los metales es positivo: alcalinos (+1), alcalinotérreos (+2)
- El número de oxidación de los no metales puede ser positivo o negativo.
- El número de oxidación de un ion monoatómico es la carga del ion.
- La asignación de número de oxidación al resto de los átomos, en un compuesto se hace de forma que la suma de los números de oxidación de todos los elementos presentes en una molécula neutra sea 0 y en un ion sea igual a su carga eléctrica.

- Un elemento se oxida cuando aumenta su número de oxidación.
- Un elemento se reduce cuando disminuye su número de oxidación



### AJUSTE de reacciones redox:

A veces puede resultar difícil por el método de tanteo, por eso utilizamos uno especial el **método del ion-electrón**, que consiste en separar la reacción redox en dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción, y seguir una serie de etapas.

▪ **Método del ion-electrón** para el ajuste de reacciones redox

Medio ácido	Medio básico
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ionizar las especies en la reacción global (solo se ionizan ácidos, bases y sales) = ecuación iónica</li> <li>2. Identificar qué especies cambian su nº de oxidación</li> <li>3. Plantear las dos semirreacciones: oxidación y reducción</li> <li>4. Ajustar los átomos que no sean H ni O</li> <li>5. Ajuste de H y O: en el miembro con menos átomos de oxígeno se añade una molécula de agua por cada átomo de O que falte. Los H introducidos se ajustan con H<sup>+</sup> en el otro miembro</li> <li>6. Ajuste de las cargas: se añaden electrones en el miembro con exceso de carga positiva</li> <li>7. Multiplicar cada semirreacción por un nº entero para que los e<sup>-</sup> que cede el reductor y los que gana el oxidante coincidan.</li> <li>8. Escribir la ecuación iónica ajustada</li> <li>9. Ecuación molecular ajustada: después de eliminar los e<sup>-</sup> se reemplazan las especies iónicas por las moleculares, manteniendo los coeficientes hallados. En ocasiones, hay que ajustar por tanteo, alguna especie que aparece en la reacción global, sin intervenir directamente en el intercambio electrónico.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ionizar las especies en la reacción global (solo se ionizan ácidos, bases y sales) = ecuación iónica</li> <li>2. Identificar qué especies cambian su nº de oxidación</li> <li>3. Plantear las dos semirreacciones: oxidación y reducción</li> <li>4. Ajustar los átomos que no sean H ni O</li> <li>5. Ajuste de H y O: en el miembro con exceso de oxígeno se añade 1 molécula de agua por cada átomo de O en exceso. Los excedentes de O e H en ese miembro se compensan con OH<sup>-</sup> en el otro miembro</li> <li>6. Ajuste de las cargas: se añaden electrones en el miembro con exceso de carga positiva</li> <li>7. Multiplicar cada semirreacción por un nº entero para que los e<sup>-</sup> que cede el reductor y los que gana el oxidante coincidan</li> <li>8. Escribir la ecuación iónica ajustada</li> <li>9. Ecuación molecular ajustada: después de eliminar los e<sup>-</sup> se reemplazan las especies iónicas por las moleculares, manteniendo los coeficientes hallados. En ocasiones, hay que ajustar por tanteo, alguna especie que aparece en la reacción global, sin intervenir directamente en el intercambio electrónico</li> </ol>
<p style="text-align: center;"><math>\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Ecuación iónica: <math>\text{Cu} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Se asignan nº de oxidación y se identifican las especies que cambian de nº de oxidación:</p> $\begin{array}{ccccccc} 0 & +1 & +5 & -2 & +2 & +5 & -2 & +2 & -2 & +1 & -2 \\ \text{Cu} & + & \text{H}^+ & + & \text{NO}_3^- & \rightarrow & \text{Cu}^{2+} & + & 2\text{NO}_3^- & + & \text{NO} & + & \text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p>Oxidación: <math>\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-</math></p> <p>reducción: <math>\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Oxidación: <math>\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-</math> )x3</p> <p>reducción: <math>\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}</math> )x2</p> <hr/> <p style="text-align: center;"><math>2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 3\text{Cu} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}^{2+} + 6\text{e}^-</math></p> <p>Ecuación molecular ajustada:</p> <p style="text-align: center;"><math>8\text{HNO}_3 + 3\text{Cu} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}</math></p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{I}_2 + \text{KOH}</math></p> <p>Ecuación iónica: <math>\text{K}^+ + \text{MnO}_4^- + \text{K}^+ + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{I}_2 + \text{K}^+ + \text{OH}^-</math></p> <p>Se asignan nº de oxidación y se identifican las especies que cambian de nº de oxidación:</p> $\begin{array}{ccccccc} & +7 & & -1 & & +4 & & 0 \\ \text{K}^+ & + & \text{MnO}_4^- & + & \text{K}^+ & + & \text{I}^- & + & \text{H}_2\text{O} & \rightarrow & \text{MnO}_2 & + & \text{I}_2 & + & \text{K}^+ & + & \text{OH}^- \end{array}$ <p>Oxidación: <math>2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-</math></p> <p>reducción: <math>\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-</math></p> <p>Oxidación: <math>2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-</math> )x3</p> <p>reducción: <math>\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-</math> )x2</p> <hr/> <p style="text-align: center;"><math>2\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{I}^- + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{I}_2 + 8\text{OH}^- + 6\text{e}^-</math></p> <p>Ecuación molecular ajustada:</p> <p style="text-align: center;"><math>2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{KI} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{I}_2 + 8\text{KOH}</math></p>

▪ **VOLUMETRÍAS REDOX:**

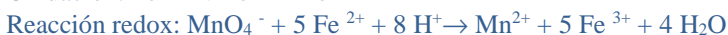
Técnica utilizada para conocer la concentración de una disolución al hacerla reaccionar en un proceso redox, con otra cuya concentración esté determinada con exactitud (valorante). Los cálculos se hacen a partir de la **estequiometría** del proceso en términos de moles, de forma muy similar a los realizados en las reacciones ácido-base.

El valorante se añade lentamente, desde la bureta, a un volumen conocido de la disolución problema. El indicador redox, señala con un brusco cambio de color, el final del proceso, momento en que la reacción se completa, sin que sobre nada del oxidante ni del reductor. En algunos casos, una sustancia puede usarse como oxidante y como indicador al mismo tiempo (PERMANGANIMETRÍAS)



Ej: Se valoran 50 mL de una disolución de FeSO<sub>4</sub>, acidulada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con 30 mL de KMnO<sub>4</sub> 0,25 M ¿cuál será la concentración del FeSO<sub>4</sub>?

Conforme se agrega el KMnO<sub>4</sub> al FeSO<sub>4</sub> se produce la r. redox y mientras haya FeSO<sub>4</sub> en el matraz, la disolución permanecerá incolora; cuando todo el FeSO<sub>4</sub> haya reaccionado, la adición de una gota de KMnO<sub>4</sub> hará que la disolución tome un color rosado (por el KMnO<sub>4</sub> que no reacciona) lo que nos indica el punto final de la valoración. El propio KMnO<sub>4</sub> actúa como indicador.



$$0.25 \text{ moles de MnO}_4^- \cdot \frac{0.031 \text{ de MnO}_4^-}{1 \text{ de MnO}_4^-} \cdot \frac{5 \text{ moles de FeSO}_4}{1 \text{ mol de MnO}_4^-} = 0.0375 \text{ mol de FeSO}_4$$

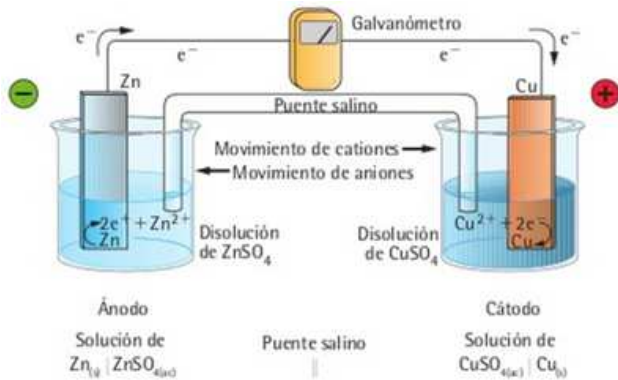
$$[\text{FeSO}_4] = \frac{0.0375 \text{ mol FeSO}_4}{0.051} = 0.75 \text{ M}$$

▪ **PILAS electroquímicas:** sistemas que transforman energía química en energía eléctrica.

Constan de dos electrodos, cada uno formado por una lámina metálica sumergida en una disolución que contiene iones del metal, unidos ambos por un tabique poroso o un puente salino (tubo con una disolución concentrada de un electrolito inerte respecto al proceso redox) que tienen una doble misión: cerrar el circuito, puesto que permite la circulación de iones a través de ellos y mantener la neutralidad eléctrica en las dos disoluciones.

Una de las propiedades más importantes de una pila es su **voltaje** o ddp entre sus electrodos que mide la energía eléctrica que suministra la pila a través de la reacción redox que en ella se produce. Esquema de la *pila Daniell*:



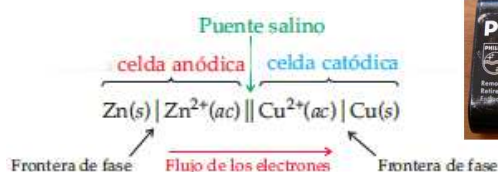
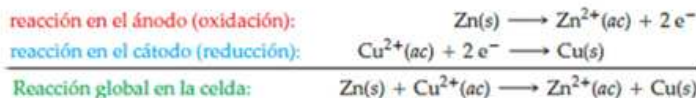


Es donde ocurre la **OXIDACIÓN**  
Es donde se producen los electrones  
Es hacia donde se dirigen los aniones  
Tiene un signo negativo

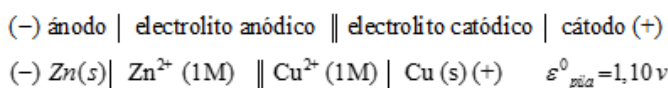
Es donde sucede la **REDUCCIÓN**  
Es donde se consumen los electrones  
Es hacia donde se dirigen los cationes  
Tiene un signo positivo

La diferencia de potencial entre ambos electrodos coincide con la fuerza electromotriz de la celda (E). La fuerza electromotriz (fem) depende de la naturaleza de los electrodos, de la concentración de las disoluciones y de la temperatura. Por eso las fem se tabulan en condiciones estándar: concentración 1,0 M y 25 °C y se notan como E°.

$$\varepsilon^{\circ}_{pila} = \varepsilon^{\circ}_{cátodo} - \varepsilon^{\circ}_{ánodo} > 0$$



## REPRESENTACIÓN SIMBÓLICA DE UNA PILA



## POTENCIAL DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR DE UN ELECTRODO E°

E°: representa la tendencia que tiene ese electrodo a reducirse frente al electrodo estándar de hidrógeno (se mide en voltios).

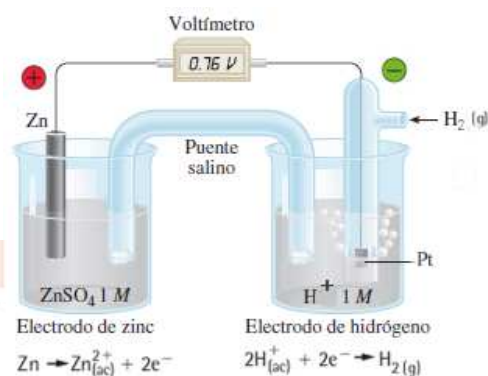
Medir el potencial de un electrodo aislado no es posible, solo pueden medirse ddp, entre dos electrodos. Pero se puede seleccionar un electrodo estándar como **electrodo de referencia**, al que arbitrariamente se le asigna un potencial cero, para expresar el resto de potenciales de electrodo en relación con él.

$$E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo}$$

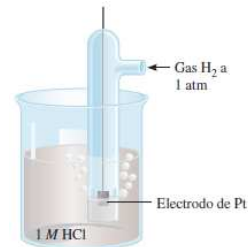
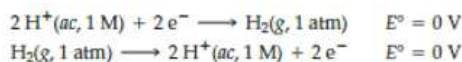
$$E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$0,76V = 0 - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$$



Para definir un "nivel del mar" electroquímico se elige el **electrodo estándar de hidrógeno**, formado por una lámina de platino, en contacto con H2 (g) e iones H+(ac) => [H2(g) a 1 atm, H+(ac) 1M, 25°C] cuyo E°=0



Construyendo pilas emparejando el electrodo estándar de hidrógeno con el electrodo de interés, pueden determinarse cientos de potenciales de electrodo, E° de reducción y construir la tabla de potenciales estándar de reducción.

- Si  $\varepsilon^{\circ}$  electrodo < 0, ese electrodo tiene **menos tendencia a reducirse que el hidrógeno**.
- Si  $\varepsilon^{\circ}$  electrodo > 0, ese electrodo tiene **más tendencia a reducirse que el hidrógeno**.
- Cuánto más negativo sea el E° electrodo, más tendencia a oxidarse, (mayor poder reductor).
- Cuánto más positivo sea el E° electrodo, más tendencia a reducirse (mayor poder oxidante).

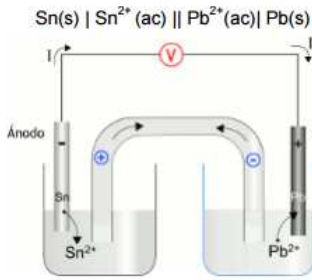
La TABLA de potenciales estándar de reducción, permite ordenar agentes oxidantes y reductores por su fuerza creciente, así como determinar la espontaneidad o no espontaneidad de miles de reacciones redox.

### Oxidantes y reductores de uso habitual

Oxidantes	Halógenos: F2, Cl2, Br2 y I2 Oxígeno: O2 Oxoaniones: NO3-, IO3-, MnO4-, Cr2O72-
Reductores	Metales alcalinos y alcalino-térreos: Li, Na, Mg, Ca Metales de transición: Zn, Fe, Sn Oxoaniones: C2O42-, SO32- No metales: H2, C

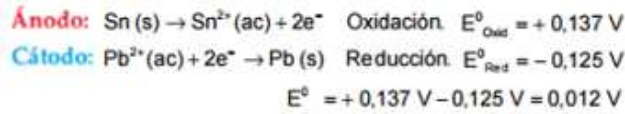
### Potenciales de reducción estándar a 25 °C

Agente oxidante más fuerte	Semireacción de reducción	E° (V)	Agente reductor más débil
	F2(g) + 2e- -> 2F-(ac)	2.87	
	H2O2(ac) + 2H+(ac) + 2e- -> 2H2O(l)	1.78	
	MnO4-(ac) + 8H+(ac) + 5e- -> Mn2+(ac) + 4H2O(l)	1.51	
	Cl2(g) + 2e- -> 2Cl-(ac)	1.36	
	Cr2O72-(ac) + 14H+(ac) + 6e- -> 2Cr3+(ac) + 7H2O(l)	1.33	
	O2(g) + 4H+(ac) + 4e- -> 2H2O(l)	1.23	
	Br2(ac) + 2e- -> 2Br-(ac)	1.09	
	Ag+(ac) + e- -> Ag(s)	0.80	
	Fe3+(ac) + e- -> Fe2+(ac)	0.77	
	O2(g) + 2H+(ac) + 2e- -> H2O2(ac)	0.70	
	I2(s) + 2e- -> 2I-(ac)	0.54	
	O2(g) + 2H2O(l) + 4e- -> 4OH-(ac)	0.40	
	Cu2+(ac) + 2e- -> Cu(s)	0.34	
	Sn4+(ac) + 2e- -> Sn2+(ac)	0.15	
	2H+(ac) + 2e- -> H2(g)	0	
	Pb2+(ac) + 2e- -> Pb(s)	-0.13	
	Ni2+(ac) + 2e- -> Ni(s)	-0.26	
	Cd2+(ac) + 2e- -> Cd(s)	-0.40	
	Fe2+(ac) + 2e- -> Fe(s)	-0.45	
	Zn2+(ac) + 2e- -> Zn(s)	-0.76	
	2H2O(l) + 2e- -> H2(g) + 2OH-(ac)	-0.83	
	Al3+(ac) + 3e- -> Al(s)	-1.66	
	Mg2+(ac) + 2e- -> Mg(s)	-2.37	
	Na+(ac) + e- -> Na(s)	-2.71	
	Li+(ac) + e- -> Li(s)	-3.04	
Agente oxidante más débil			Agente reductor más fuerte



Si enfrentamos dos electrodos cualesquiera, podemos predecir cómo sería la reacción resultante:

- Actuará como **cátodo** el electrodo con **mayor  $\epsilon^0$  reducción**
- Actuará como **ánodo** aquel que tenga menor  $\epsilon^0$  reducción.



**ESPONTANEIDAD EN PROCESOS REDOX:**

En general, un agente oxidante puede oxidar a cualquier reductor que esté por debajo de él en la tabla, pero no podrá oxidar a un reductor que esté por encima de él en la tabla.

Si en un proceso redox  $\Delta G < 0$ , éste es espontáneo:

(-) el trabajo lo hace el sistema sobre el entorno.

$F = \text{Faraday} = \text{carga que transporta 1 mol de electrones}$   
 $F = 96500 \text{ C/mol}$

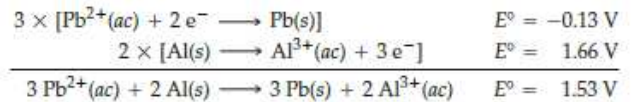
**Reacciones espontáneas:** Se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química): **Pilas voltaicas**

**Reacciones no espontáneas:** Se producen sustancias químicas a partir de energía eléctrica suministrada): **Electrólisis**

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot \epsilon^{\circ}_{\text{pila}}$$

- Si  $\epsilon^{\circ}_{\text{pila}} > 0 \Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow \text{reacción espontánea.}$
- Si  $\epsilon^{\circ}_{\text{pila}} < 0 \Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow \text{reacción no espontánea.}$

Para determinar si el  $\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$  puede oxidar al  $\text{Al (s)}$ , en condiciones estándar, calculamos  $E^{\circ}$  para la reacción global y como  $E^{\circ} > 0$ , la reacción es espontánea.



\*\*\* **No se multiplican los valores de  $E^{\circ}$  por ningún factor, ya que es una magnitud intensiva** \*\*\*

**ELECTROLISIS:**

Es el proceso inverso al que se da en una pila: la transformación de energía eléctrica en energía química.

Se realiza en las cubas electrolíticas: recipientes que contienen un electrolito, disuelto o fundido, en el que se sumergen los electrodos de grafito conectados ambos a una fuente de corriente continua, el **ánodo al polo (+)** y el **cátodo al polo (-)**.

**ánodo:** se da la **oxidación**  
**cátodo:** la **reducción**.

Para que se produzca, hay que establecer una ddp entre los electrodos, como mínimo igual a la f.e.m. de la pila, que funcionase con los mismos iones y procesos inversos, para forzar una r. redox no espontánea.

**PILA**

Ánodo - Oxidación:  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$   $\epsilon^{\circ} = -0,76 \text{ v}$   
 Cátodo - Reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$   $\epsilon^{\circ} = 0,34 \text{ v}$   
 reacción global  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu(s)}$   $\epsilon^{\circ}_{\text{pila}} = 1,10 \text{ v}$

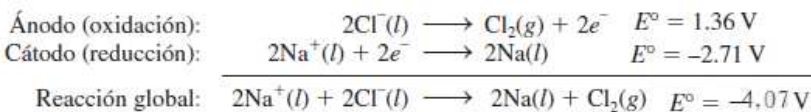
**CUBA**

Ánodo - Oxidación:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$   $\epsilon^{\circ} = -1,36 \text{ v}$   
 Cátodo - Reducción:  $\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na(l)}$   $\epsilon^{\circ} = -2,71 \text{ v}$   
 reacción global  $2 \text{Cl}^- + 2 \text{Na}^+ \rightarrow 2 \text{Na(l)} + \text{Cl}_2(\text{g})$   $\epsilon^{\circ}_{\text{pila}} = -4,07 \text{ v}$

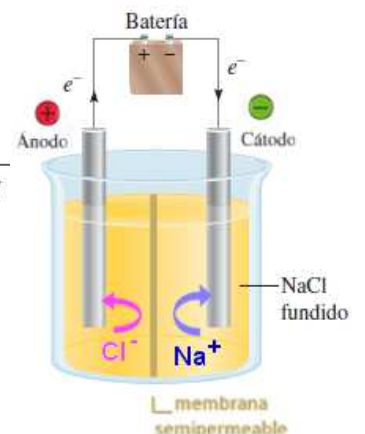
ÁNODO	CÁTODO		ÁNODO	CÁTODO
-	+	SIGNO	+	-
SALIDA	ENTRADA	MOV. ELECTRONES	SALIDA	ENTRADA
OXIDACIÓN	REDUCCIÓN	SEMIREACCIÓN	OXIDACIÓN	REDUCCIÓN

**Electrolisis del cloruro de sodio fundido:**

La reacción no será espontánea, y habrá que comunicar como mínimo, una ddp de 4,07 V para llevarla a cabo.



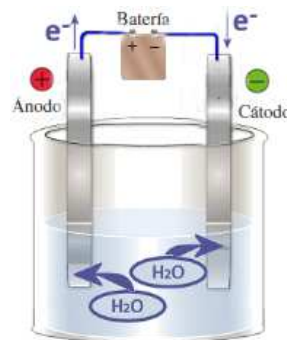
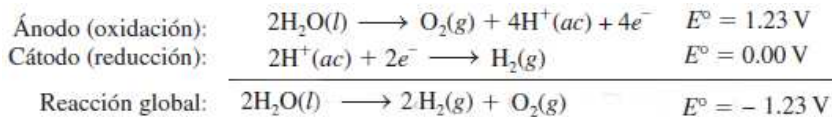
En la realidad, la ddp necesaria para la electrolisis suele ser bastante mayor, debido a las **sobretensiones**, fenómenos que dificultan los procesos de descarga que tienen lugar en los electrodos, especialmente importantes cuando se desprenden gases (la más alta la del  $\text{O}_2$ ). Finalmente se obtiene cloro gaseoso, que se emplea como agente blanqueante, en la industria papelera o como desinfectante para el agua, y sodio metálico





### - Electrolisis del agua:

El agua, al estar muy poco ionizada, es mala conductora de la electricidad, por ello para proceder a la electrolisis, se añade un electrolito cuyos iones se oxiden y se reduzcan con menos facilidad que el agua (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En el ánodo se reduce el agua antes que los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y en el cátodo se reduce también el agua. Por lo tanto se obtiene hidrógeno en el cátodo y O<sub>2</sub> en el ánodo.



### - Electrolisis del NaCl en disolución acuosa:

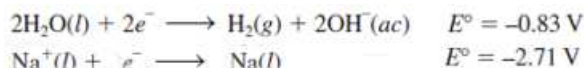
Las electrolisis de sustancias en disolución son más sencillas de realizar, pero es más difícil prever el resultado ya que entre los iones, hay una competencia por la descarga en los electrodos. Al ser una disolución neutra, y estar el agua muy poco ionizada, la [H<sup>+</sup>] y de [OH<sup>-</sup>] es muy pequeña, por lo que en el cátodo y en el ánodo, se descargan las moléculas de H<sub>2</sub>O.

En el **ÁNODO se descarga antes el ion con MENOR E°** (mayor tendencia a la oxidación), en este caso el Cl<sup>-</sup>, mientras que en el **CÁTODO se descarga antes el ion con MAYOR E°** (mayor tendencia a reducirse) en este caso el H<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O), obteniéndose cloro en el ánodo e hidrógeno en el cátodo.



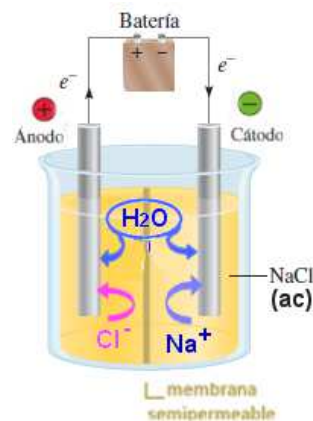
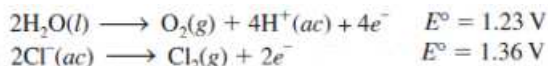
Hacia el **CÁTODO** se dirigen los iones (+) que experimentan una reducción.

Los cationes de metales muy activos (alcalinos y alcalinotérreos) es difícil que se reduzcan.; metales menos activos (Cu, Cr, Pb, Zn, Ag...) se reducen más fácilmente. Compiten los iones Na<sup>+</sup> y moléculas de agua, se descarga el agua y **se obtiene H<sub>2</sub>**.



Hacia el **ÁNODO** se dirigen los iones (-) que experimentan una oxidación.

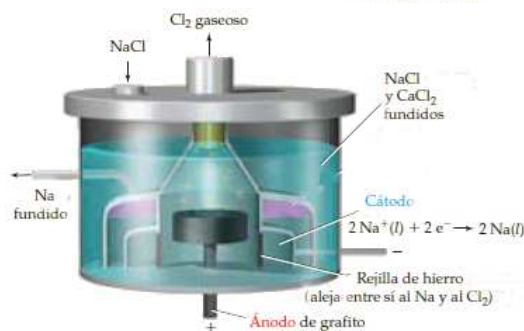
Hay aniones que no son oxidables (cuando el átomo central está en su estado de oxidación más alto, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ...). Compiten moléculas de H<sub>2</sub>O e iones Cl<sup>-</sup>; en teoría debería oxidarse el agua, pero en la práctica se obtiene **cloro**, por el sobrevoltaje del O<sub>2</sub>.



### ■ APLICACIONES DE LA ELECTROLISIS:

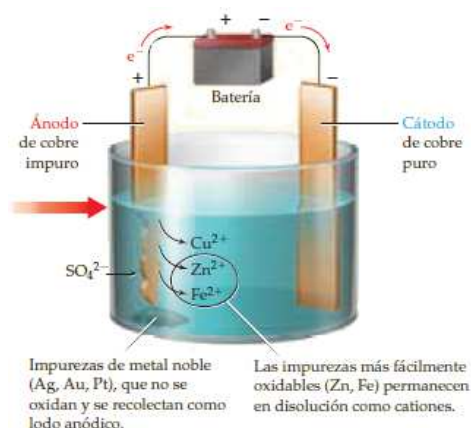
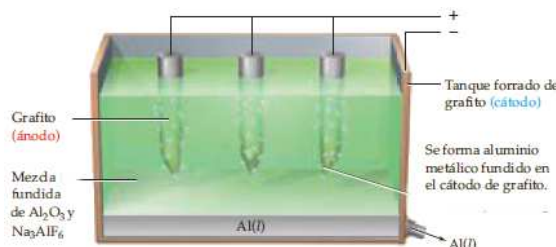
Se usa en la preparación de muchas sustancias químicas importantes y en muchos procesos de purificación y galvanoplastia de metales.

**Fabricación de sodio** (método Down): por electrolisis de una mezcla de NaCl y cloruro de calcio que se añade para rebajar la T<sub>FUSIÓN</sub> a 580°C. Se recoge Na (l) en el cátodo y Cl<sub>2</sub> gas en el ánodo. El diseño de la celda mantiene al cloro y al Na separados y fuera del contacto con el aire.



**Fabricación de cloro y NaOH** dos de las sustancias más importantes en términos de producción, que se obtienen por electrolisis de una disolución acuosa de NaCl. El Cl<sub>2</sub> se usa en el tratamiento de agua y aguas residuales, en la fabricación de papel y de plásticos (PVC) y el NaOH en la fabricación de papel, textiles, jabones y detergentes.

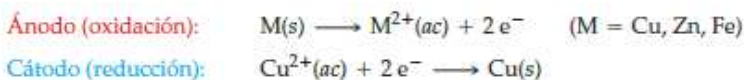
**Obtención de Aluminio:** por electrolisis de una mezcla fundida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) a unos 1000°C en una celda con electrodos de grafito. La criolita se añade para rebajar la T<sub>FUSIÓN</sub> del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2045°C).



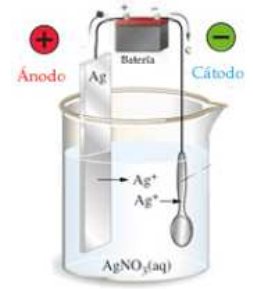
### Purificación de metales

como el cobre, en una cuba con ánodo de cobre impuro y cátodo de cobre puro.

El electrolito es una disolución acuosa de sulfato de cobre. En el ánodo de Cu impuro, el cobre se oxida junto con las impurezas metálicas más fácilmente oxidables como Zn y Fe; las impurezas menos fácilmente oxidables (Ag, Au, Pt) se van al fondo de la cuba (barros anódicos) que se procesan para recuperar los metales preciosos. En el cátodo de Cu puro, se reducen los iones Cu<sup>2+</sup> que forman Cu metálico, sin embargo los iones Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ... permanecen en la disolución



**Galvanoplastia** es el recubrimiento de un metal sobre la superficie de otro, mediante electrolisis. Muchos objetos metálicos como tornillos, pulseras, defensas de coches, piezas para equipos de sonido, etc, son galvanizados con capas de Cr, Ag, Au... Este revestimiento mejora alguna de las propiedades físicas de estos objetos como su resistencia a la corrosión, la conductividad eléctrica o su apariencia. La aplicación más importante de la galvanoplastia es el recubrimiento de piezas de hierro o de acero con capas de Zn o Cr respectivamente con el fin de hacerlas más resistentes a la corrosión. El plateado es de uso común para fabricar diferentes artículos. El objeto a platear se limpia con cuidado y se prepara como cátodo de una cuba que contiene una disolución de iones  $\text{Ag}^+$ , el metal que se va a depositar.



■ **LEYES DE FARADAY:**

Faraday desarrolló el tratamiento cuantitativo de la electrolisis al observar que:

- la masa de producto formado o de reactivo consumido en un electrodo de una cuba era proporcional a la cantidad de electricidad que la atraviesa y
- que para una misma carga eléctrica, la masa de sustancia depositada en un electrodo, es proporcional a su masa molar.

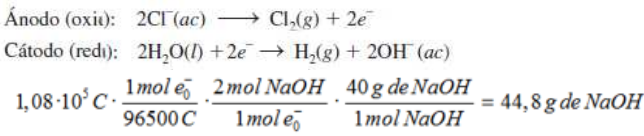
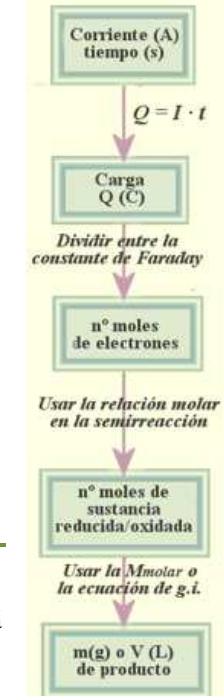
En el **esquema** se detallan los pasos a seguir para determinar las cantidades de sustancia depositadas en cada uno de los electrodos

Una corriente de 30 A pasa durante 1 h por una disolución acuosa de NaCl, ¿qué masa de NaOH y volumen de  $\text{Cl}_2$ , en c.n se obtiene?

$$m = \frac{M}{F} Q \quad \left. \begin{array}{l} \\ Q = I \cdot t \end{array} \right\} \Rightarrow m = \frac{M \cdot I \cdot t}{x \cdot F}$$

$m$  = masa de sustancia depositada (g)  
 $M$  = masa molecular (g/mol)  
 $x$  = nº de electrones intercambiados  
 $F$  = Faraday (96500 C/mol)  
 $I$  = Intensidad de corriente (A)  
 $t$  = tiempo (s)  
 $Q$  = carga (C)

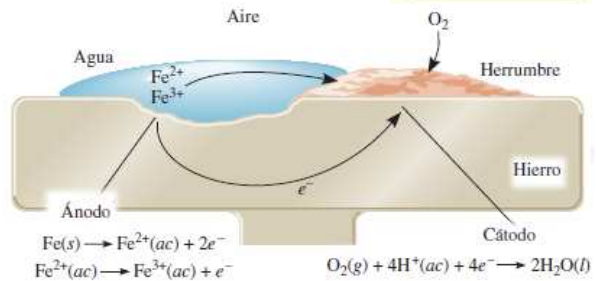
$$Q = I \cdot t = 30 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot 3600 \text{ s} = 1,08 \cdot 10^5 \text{ C}$$

$$1,12 \text{ mol } e_0^- \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Cl}_2}{2 \text{ mol } e_0^-} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol } \text{Cl}_2} = 12,5 \text{ L de } \text{Cl}_2$$


■ **LA CORROSIÓN:**

Deterioro de ciertos metales, por el proceso electroquímico que se produce, cuando su superficie está expuesta al ataque del oxígeno, en presencia de humedad.

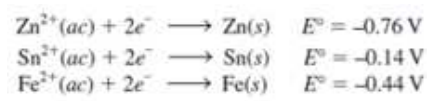
Es un proceso redox de gran importancia económica, ya que los daños que ocasiona en estructuras metálicas, obligan a destinar buena parte del hierro que se produce, a sustituir al que ya ha sido corroído. Para evitar la corrosión primero hay que comprender como se produce. En la oxidación del hierro se requieren  $\text{O}_2$  y agua a la vez. El metal y la gota de agua en su superficie, forman una diminuta celda galvánica:



La corrosión no se limita al hierro. El aluminio tiene más tendencia a oxidarse que éste, pero la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  insoluble que se forma en la superficie del metal expuesto al aire, protege al aluminio que está debajo, y la herrumbre, es demasiado porosa para proteger al hierro.

La corrosión del hierro se evitaría o se minimizaría si se blinda la superficie metálica contra el oxígeno y la humedad. Los diferentes **métodos de prevención**, tratan de evitar la formación del óxido:

- una mano de **pintura** es eficaz durante algún tiempo, pero se empieza a formar herrumbre tan pronto como la pintura se raya o se descascarilla.
- la tendencia del hierro a oxidarse disminuye al formar **aleaciones** con otros metales (acero inoxidable)
- la **pasivación** permite desactivar la superficie del metal, tratando el hierro con un oxidante fuerte ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) que lo oxide directamente a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en la superficie, formando una capa protectora fuertemente adherida al metal que evita que la corrosión progrese hacia el interior de la pieza.
- **recubrimientos metálicos** con una capa de Zn (galvanizado) protegen al hierro contra la corrosión aun cuando se raye la capa de Zn, ya que el Zn actúa como ánodo y el Fe como cátodo. El Fe no se oxidará hasta que no quede nada del Zn. En los recubrimientos con estaño, la herrumbre no se forma mientras la capa de Sn esté intacta, pero aparece enseguida si ésta se raya.



- La **protección catódica** se realiza conectando el metal con otro que se oxide más fácilmente. No hay que cubrir toda la superficie del metal como en el galvanizado, solo ha de haber contacto eléctrico con el segundo metal, de menor  $E^\circ_{\text{red}}$  que el Fe, para formar una pila en la que el Fe haga de cátodo y el otro metal de ánodo (**ánodo de sacrificio**) que ha de remplazarse cada cierto tiempo. Se usa en tuberías, tanques de almacenamiento subterráneos, cubiertas o cascos de barcos, etc.

