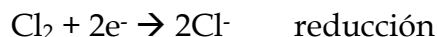
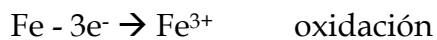
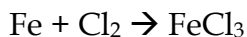


T. 7 : REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

7.1. Conceptos de oxidación-reducción, oxidante y reductor

Consideremos la reacción entre hierro y cloro :



El hierro se ha oxidado y el cloro se ha reducido.

Oxidación : proceso en el que tiene lugar una pérdida de electrones.

Reducción : proceso en el que tiene lugar una ganancia de electrones.

Para que una sustancia se reduzca es necesario que otra se oxide. La oxidación y la reducción son procesos que tienen lugar simultáneamente.

En esta reacción el cloro actúa como oxidante y el hierro como reductor.

Oxidante : sustancia que produce a otra una oxidación, pero ella se reduce.

Reductor : sustancia que produce a otra una reducción, pero ella se oxida.

7.2. Números de oxidación

En algunas reacciones resulta difícil determinar si se ha producido ganancia o pérdida de electrones por parte de algunas especies. Para resolver este problema se introduce un concepto llamado número de oxidación : carga eléctrica formal (teórica) que se asigna a un átomo en un compuesto o especie química.

Normas para asignar números de oxidación

En las **especies monoatómicas** el número de oxidación coincide con la carga real del átomo : $\text{C}^- \rightarrow -1$; $\text{Na}^+ \rightarrow +1$; $\text{Fe} \rightarrow 0$.

Para las **especies poliatómicas** :

1. Para todos los **elementos libres** : su número de oxidación es 0 ($\overset{0}{\text{H}}_2$, $\overset{0}{\text{Cl}}_2$, $\overset{0}{\text{Al}}$...).
2. Para el **hidrógeno** : en sus combinaciones su número de oxidación es +1, excepto en los hidruros donde es -1.
3. Para el **oxígeno** : en sus combinaciones su número de oxidación es -2, excepto en los peróxidos donde es -1.
4. Para los **alcalinos** : su número de oxidación es +1. Para los **alcalinotérreos** : su n.o. es +2.
5. Para los **halógenos** : en compuestos binarios su número de oxidación es -1.
6. En una **molécula** la suma algebraica de los números de oxidación es 0. En un **ion** la suma algebraica de los números de oxidación es igual a la carga del ion.

7.3. Ajuste de reacciones redox

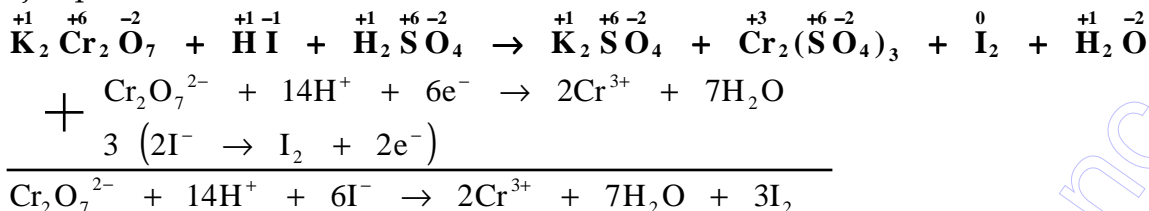
• Método del ion-electrón

Se utiliza para ajustar reacciones que tienen lugar en disolución. Consiste en ajustar por separado las semirreacciones de oxidación y de reducción. Si las sustancias que se oxidan o se reducen presentan enlace iónico se toman los iones correspondientes. Si, por el contrario, forman enlace covalente se escribe la molécula completa. Procedimiento :

1. Escribir la reacción global sin ajustar.
2. Asignar números de oxidación a todos los elementos.
3. Escribir por separado las semirreacciones de oxidación y de reducción.
4. Ajustar los átomos que no sean ni hidrógeno ni oxígeno.
5. Ajustar los átomos de oxígeno añadiendo moléculas de agua.
6. Ajustar los átomos de hidrógeno añadiendo protones.
7. Ajustar las cargas eléctricas con electrones.

8. Igualar los electrones en cada semirreacción.
9. Sumar las dos semirreacciones eliminando los términos comunes.

Ejemplo



- **Ajuste de reacciones en medio básico**

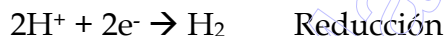
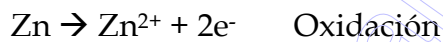
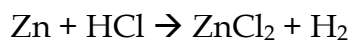
(a partir del paso 9)

10. Añadir en ambos lados tantos OH⁻ como protones haya.
11. Combinar los iones hidroxilo y los protones del mismo lado para formar agua.
12. Simplificar las moléculas de agua.

7.4. Equivalente en una reacción redox

Se define el equivalente-gramo en una reacción redox como la cantidad de sustancia que consume o produce un mol de electrones.

$$\text{Eq} = \frac{M_r(\text{A}_r)}{n^\circ \text{e}^-}$$



$$\text{Eq}(\text{Zn}) = 65,37/2 = 32,6$$

$$\text{Eq}(\text{HCl}) = 36,5/1 = 36,5$$

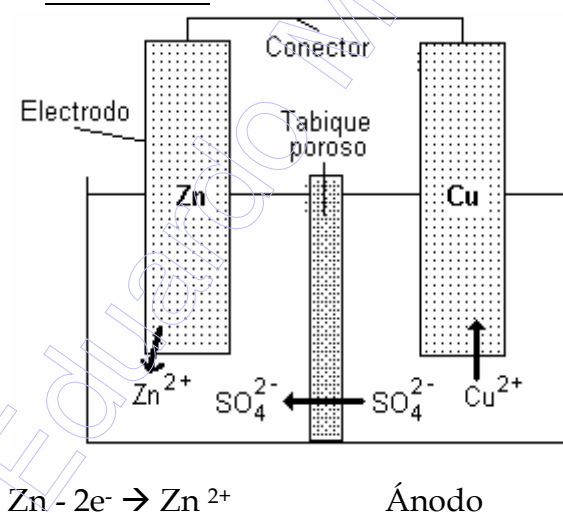
$$\text{Eq}(\text{H}_2) = 2/2 = 1$$

$$\text{Eq}(\text{Cl}_2) = 71/2 = 35,5$$

7.5. Pilas eléctricas

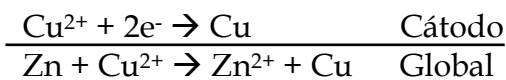
Una pila o célula galvánica es un depósito donde tiene lugar una reacción redox que da lugar a una corriente eléctrica. Una pila consta de dos compartimentos llamados electrodos o semipilas, puestos en contacto a través de un tabique poroso o de un puente salino. Para que circule la corriente eléctrica es preciso conectar externamente ambos electrodos a través de un conector.

- Pila Daniell



Tiene dos electrodos en los que uno de ellos es una lámina de zinc sumergida en una disolución de ZnSO₄. El otro electrodo es una lámina de cobre sumergida en una disolución de CuSO₄. Ambos compartimentos están en contacto a través de un tabique poroso o puente salino.

Los átomos de Zn se oxidan a Zn²⁺ perdiendo dos electrones. El electrodo donde tiene lugar esta reacción se llama ánodo (oxidación → ánodo). Los Cu²⁺ se reducen a Cu ganando dos electrones en el electrodo llamado cátodo (reducción → cátodo).



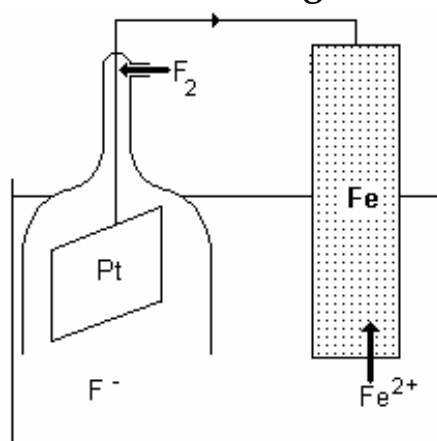
Misión del tabique poroso: sirve para mantener la neutralidad eléctrica en ambos electrodos gracias a que atraviesan iones sulfato del cátodo al ánodo para contrarrestar la carga positiva existente en el ánodo y la negativa del cátodo. Por el exterior de la pila circulan electrones y por el interior iones.

El tabique poroso puede ser sustituido por un puente salino, un tubo de vidrio con forma de U que contiene una disolución concentrada de un electrolito inerte respecto a la reacción redox (NH_4NO_3 , KCl ...) cerrado con lana de vidrio o algodón en sus extremos. Los iones positivos (NH_4^+) irían al cátodo y los negativos (NO_3^-) al ánodo para contrarrestar las cargas.

En una pila el ánodo es el polo negativo y el cátodo el polo positivo.

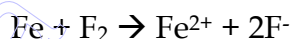
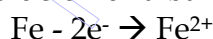
Representación de la pila : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

7.6. Electrodo de gases



En algunas reacciones redox intervienen sustancias gaseosas. En estos casos es necesario utilizar electrodos de gases. Un electrodo de gas está formado por un hilo de platino conectado a una lámina de platino. La lámina está recubierta a su vez de platino finamente dividido, todo ello dentro de un tubo de vidrio abierto por ambos extremos. Por la abertura superior se inyecta el gas en cuestión.

Con todo esto podríamos hacer una pila introduciendo en la disolución una barra metálica.



$\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{F}^- \mid \text{F}_2 (\text{Pt})$

7.7. Tipos de pilas

La principal utilidad de las pilas es la producción de energía eléctrica. En ocasiones, las pilas se agrupan en serie formando una batería para conseguir mayor suministro energético. En la construcción de pilas se utilizan aquellas reacciones redox que sean económicamente rentables. Las pilas se clasifican en primarias y secundarias. En las pilas primarias, cuando los reactivos se consumen la pila se agota y no se puede regenerar. En las pilas secundarias o acumuladores, en cambio, la reacción redox es reversible; una vez descargado el acumulador se puede recargar de nuevo haciendo pasar corriente eléctrica de manera que al reacción redox tenga lugar en sentido opuesto.

Hay tres tipos principales de pilas primarias. La pila seca o salina está constituida por una barra de grafito, que hace de polo positivo, y un recipiente de cinc, que es el polo negativo. En la pila alcalina además hay KOH , y es más duradera. En la pila de mercurio el polo positivo es de acero y el negativo de cinc. Es más pequeña y más contaminante.

El acumulador más tradicional es el formado por láminas de plomo (polo negativo), alternando con otras de dióxido de plomo (polo positivo), y sumergidas ambas en una disolución de ácido sulfúrico.

7.8. Potenciales d electrodo

En una pila tiene lugar una cesión de electrones por parte del reductor hacia el oxidante. La mayor o menor tendencia a ceder electrones se puede medir experimentalmente mediante un voltímetro en forma de potencial eléctrico. A la diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos de una pila se le llama fuerza electromotriz de la pila (ϵ).

$$\epsilon = \epsilon_{\text{CATODO}} - \epsilon_{\text{ANODO}}$$

En una pila se acepta por convenio que si el proceso redox es espontáneo su fuerza electromotriz es positiva, es decir, el potencial eléctrico del cátodo es mayor que el potencial eléctrico del ánodo.

$$\epsilon > 0 \rightarrow \epsilon_{\text{CAT}} > \epsilon_{\text{AN}} \rightarrow \Delta G < 0$$

En caso contrario debe cambiarse la polaridad de los electrodos si se quiere que la pila funcione como tal.

Si dispusiéramos de un electrodo cuyo potencial eléctrico fuese conocido, podríamos hallar el potencial eléctrico de cualquier otro electrodo construyendo la correspondiente pila y midiendo su fuerza electromotriz. Dado que no se conoce el potencial eléctrico de ningún electrodo, se ha tomado uno como referencia, al que se le ha asignado un potencial de 0,00 V. Éste es el electrodo normal de hidrógeno (e.n.h.). Este electrodo consiste en un hilo de platino conectado a una lámina de platino platinada, recubierto por un tubo de vidrio, introducido en una disolución H^+ 1M. Por la parte superior del tubo se inyecta hidrógeno gas con una presión de 1 atm. $\epsilon^{\text{o.e.n.h.}} = 0,00 \text{ V}$

A cualquier electrodo en que la concentración de sus iones sea 1M se le llama electrodo normal, y a su potencial eléctrico se le llama potencial normal.



Para medir el potencial eléctrico de un electrodo se construye la pila con ese electrodo y el e.n.h. y se mide la fuerza electromotriz de esa pila. Sabiendo si ese electrodo actúa como cátodo o como ánodo se calcula su potencial eléctrico utilizando la expresión :

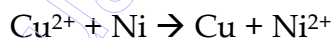
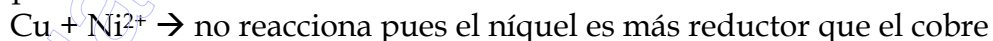
$$\epsilon = \epsilon_{\text{CATODO}} - \epsilon_{\text{ANODO}}$$

• Escala de potenciales normales de reducción

Los potenciales eléctricos de los diferentes electrodos se ordenan en una tabla llamada escala de potenciales normales de reducción o serie electroquímica de tensiones. Los valores de potencial eléctrica que figuran en ella son los correspondientes al proceso de reducción, todos ellos referidos al valor 0 para el potencial eléctrico del electrodo normal de hidrógeno.

Si el potencial normal de un electrodo es negativo, significa que, en la pila formada por ese electrodo y el e.n.h., dicho electrodo actúa como ánodo, es decir, esa especie química es más reductora que el hidrógeno. Si, por el contrario, el potencial normal de un electrodo es positivo, esa especie química es más oxidante que el hidrógeno.

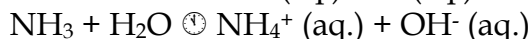
Cuanto mayor sea el potencial normal de un electrodo mayor será el carácter oxidante de esa especie, y cuanto menor sea el potencial normal, mayor será el carácter reductor de la especie en cuestión.



En el sistema periódico, en general, el carácter oxidante aumenta hacia la derecha y hacia arriba ; y el carácter reductor hacia la izquierda.

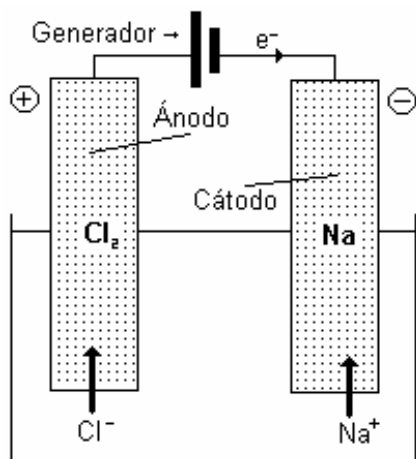
7.9. Electrolitos

Las sustancias cuyas disoluciones acuosas conducen la corriente eléctrica se llaman electrolitos. Estas sustancias, o bien son compuestos iónicos que al disolverse se separan en sus iones, o bien se trata de compuestos covalentes polares que se ionizan al disolverse.



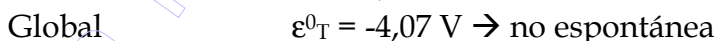
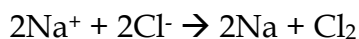
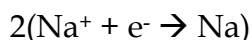
Los electrolitos se clasifican en fuertes y débiles. Fuertes son aquellos que en agua están completamente disociados ($\alpha=1$). Son electrolitos fuertes las sales, los ácidos fuertes y las bases fuertes. Electrolitos débiles son aquellos que están parcialmente disociados ($\alpha<1$), como los ácidos débiles y las bases débiles.

7.10. Electrólisis



Al igual que en una pila se origina una reacción química que origina una corriente eléctrica, también se da el caso opuesto, es decir, el paso de corriente eléctrica puede producir que se produzca una reacción química redox no espontánea. A las reacciones producidas por el paso de corriente eléctrica se les llama reacciones de electrólisis. Estas reacciones se llevan a cabo en una cuba o célula electrolítica, que consta de un recipiente, dos electrodos, un generador de corriente eléctrica, conductores y la sustancia a electrolizar (una sal fundida o una disolución).

•Electrólisis de NaCl



En las cubas electrolíticas el polo negativo es el cátodo porque está en contacto con el polo negativo de la pila, o bien, porque los cationes (+) van al cátodo (-) y los aniones (-) van al ánodo (+).

• Leyes de Faraday

Faraday estudió cuantitativamente las reacciones de electrólisis. Enunció sus resultados en forma de leyes :

1. La masa de sustancia depositada en cada electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado.
2. Para una misma cantidad de electricidad, la masa de sustancia obtenida es proporcional al equivalente-gramo de la misma.

Las dos leyes se resumen en al siguiente ecuación :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot Eq}{F}$$

$F = 96500$ = constante de Faraday : cantidad de electricidad necesaria para que se deposite un equivalente-gramo.

Eq = cantidad de sustancia que consume o produce un mol de electrones.

$$I = Q / t$$