

Unidad 6. Reacciones de transferencia de electrones.

Oxidación-Reducción

- Concepto de oxidación-reducción
- Número de oxidación
- Ajuste de reacciones de oxidación-reducción. Estequiometría
- Electroquímica
- Pilas galvánicas. Representación
- Potencial de electrodo
- Potencial de reducción
- Interpretación y uso de las tablas de potencial estándar de reducción de electrodo
- Espontaneidad de las reacciones redox
- Electrolisis
- Leyes de Faraday para la electrolisis
- Corrosión de metales
- Ecuación de Nerst

CONCEPTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Tradicionalmente se ha considerado la **oxidación** como el proceso en el que un elemento o compuesto gana oxígeno.

Ejemplo: $2 \text{Na} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2 \text{O}$.

La **reducción** se consideraba como el proceso contrario, pérdida de oxígeno.

Ejemplo: $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$.

Estas definiciones se quedan insuficiente, por lo tanto, en la actualidad, tenemos:

- **Oxidación** es todo proceso en el que una especie química pierde electrones.
- **Reducción** es todo proceso en el que una especie química gana electrones.

Como los electrones no pueden crearse ni destruirse, la oxidación y la reducción deben de ser procesos simultáneos. En estos procesos se distingue el agente oxidante y el agente reductor:

- **Agente oxidante**, es el que produce la oxidación de la otra especie, y por lo tanto él se reducirá, ya que gana electrones.
- **Agente reductor**, es el que produce la reducción de la otra especie, y por lo tanto el se oxidará, ya que pierde electrones.

NÚMERO DE OXIDACIÓN

Con el fin de ajustar las reacciones redox y seguir la pista a las modificaciones en estas reacciones es conveniente utilizar el llamado número de oxidación, ya que en la mayoría de ocasiones no es fácil notar la transferencia de electrones.

A modo de resumen las reglas de asignación son:

- En los elementos libres, el nº de oxidación es cero (H_2 , Na, O_2 etc).
- En los iones monoatómicos, el número de oxidación es la carga del ión.
- Metales alcalinos +1.
- Metales alcalinotérreos +2.
- El oxígeno es -2, excepto en los peróxidos -1.
- El oxígeno es +1, excepto en los hidruros metálicos que es -1.
- La suma algebraica de los números e oxidación de todos los elementos debe ser:
 - Cero en un compuesto neutro.
 - La carga del ion si se trata de un ion poliatómico.

Ahora podremos definir un proceso redox como aquel en el que tiene lugar una variación en el número de oxidación de los elementos.

La oxidación será aquella reacción en la que un átomo aumenta su nº de oxidación (dicha sustancia será el **agente reductor**), por el contrario la reducción será la reacción en la que un átomo disminuye su nº de oxidación (**agente oxidante**).

AJUSTE DE REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. ESTEQUIOMETRÍA

Se usará el método del ión electrón, para ello se seguirán los siguientes pasos:

- Determinar el nº de oxidación de cada átomo para localizar la especie oxidada y reducida.
- Se divide la reacción en dos semirreacciones, una la de oxidación y otra la de reducción. Hay que tener en cuenta las disociaciones de ácidos y sales, los óxidos no se disocian.
- Se igualan, tanto en masa como eléctricamente ambas semirreacciones, teniendo en cuenta el medio en el cual tiene lugar la reacción, si es en medio ácido se pueden añadir H^+ y H_2O , si es básico OH^- y H_2O . Para el ajuste electrónico se añaden los electrones necesarios.
- Se multiplican ambas semirreacciones por el menor número que iguale los electrones intercambiados del apartado anterior.
- Se suman las dos semirreacciones, simplificándose los términos comunes. La ecuación inicial si es necesario se ajusta por tanteo.

Al montar una pila solamente se podrá medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos, es por tanto necesario el tomar un potencial de referencia, que es el de hidrógeno, al cual se le asignará un potencial E° estándar de 0 V, formado por una lamina de platino sumergida en una disolución de ácido clorhídrico, HCl, 1,0 M a 25 °C, por la que se burbujea $H_2(g)$ a una presión de 1 atm. Este puede actuar como ánodo o como cátodo.

- Como ánodo: $H_2(g) - 2e^- \rightarrow 2H^+$
- Como cátodo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

Midiendo las diferencias de potenciales de las posibles pilas formadas se podrá obtener una serie de potenciales estándar de reducción, ya tabulados.

Para calcular la fuerza electromotriz de una pila, se usará:

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

La serie de potenciales de reducción nos permite determinar el poder oxidante y el poder reductor de una especie, cada especie provoca la oxidación de cualquier otra especie situada en la tabla por encima de ella. Según, esto el flúor es el agente oxidante más fuerte.

También podremos decir que cada especie provoca la reducción de cualquier otra especie situada en la tabla por debajo de él. Por lo tanto el litio será el agente reductor más fuerte.

Por último, para saber si un proceso redox es espontáneo tendremos que calcular la variación de la energía libre de Gibbs, la cual está relacionada con la fem de la pila por la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ}$$

por tanto si $E^{\circ} > 0$ será espontánea, en cambio si $E^{\circ} < 0$ el proceso no será espontáneo.

ELECTROLISIS. LEYES DE FARADAY PARA LA ELECTROLISIS

Electrólisis es el proceso en el que el paso de la corriente eléctrica por una disolución o por un electrolito fundido produce una reacción redox no espontánea, al recipiente donde se produce se llama cuba o celda electrolítica.

Los **electrodos** son las superficies donde se producen las semirreacciones de oxidación-reducción y suelen ser inertes con a los reactivos que contiene la celda electrolítica.

El ánodo se conecta al polo positivo del generador externo y en el tiene lugar la oxidación. El cátodo se conecta al polo negativo y en el tiene lugar la reducción.

En cuanto a los aspectos cuantitativos de este proceso en las leyes de Faraday (consultar libro de texto), pero de ella se puede obtener la ecuación:

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} Meq$$

donde m =masa en gramos de la sustancia depositada o liberada, I =intensidad de la corriente eléctrica en amperios, t =tiempo de circulación de la corriente; Meq es el equivalente químico y se obtiene:

$$Meq = \frac{\text{Masa atómica}}{\text{n}^{\circ} \text{ de electrones intercambiados en la semirreacción}}$$

ECUACIÓN DE NERST

Nos permite determinar la fem de una pila cuando las condiciones no son estándar y su expresión es para una reacción del tipo: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$