

-
- 1.- *Estado de oxidación.*
 - 2.- *Concepto de oxidación y reducción.*
 - 3.- *Ajuste de ecuaciones redox por el método del ión-electrón.*
 - 3.1. *Reacciones en medio ácido.*
 - 3.2. *Reacciones en medio básico.*
 - 4.- *Valoraciones de oxidación-reducción.*
 - 5.- *Pilas electroquímicas (células galvánicas).*
 - 6.- *Potenciales de reducción estándar. Escala de potenciales.*
 - 6.1. *Electrodo de hidrógeno. Pilas con hidrógeno.*
 - 6.2. *Espontaneidad de los procesos redox.*
 - 7.- *Electrólisis.*
 - 7.1. *Aplicaciones. Electrólisis de sales*
 - 7.2. *Comparación de pilas y cubas electrolíticas.*
 - 7.3. *Ecuación de Faraday.*
 - 8.- *Aplicaciones industriales de procesos redox:*
 - 8.1. *Corrosión.*
 - 8.2. *Protección catódica.*
-

1.-ESTADO DE OXIDACIÓN (E.O.) (NÚMERO DE OXIDACIÓN).

“Es la carga que tendría un átomo si todos sus enlaces fueran iónicos, es decir, considerando todos los enlaces covalentes polares como si en vez de tener fracciones de carga tuvieran cargas completas”.

En el caso de enlaces covalentes polares habría que suponer que la pareja de electrones compartidos están totalmente desplazados hacia el elemento más electronegativo.

El E.O. no tiene porqué ser la carga real que tiene un átomo, aunque a veces coincide.

Ejemplos

CO_2 : el átomo de C forma dos enlaces covalentes con dos átomos de O más electronegativo que él. Comparte los $4e^-$, pero para saber cuales son los E.O. hay que suponer que el C los pierde, y que el O los gana, con lo cual la carga que tendría el C sería “+4” y la del O “-2”, E.O. (C) = +4; E.O. (O) = -2. El S tiene estados de oxidación +2, +4 y +6 según comparta 2, 4 o los 6 electrones de valencia con un elemento más electronegativo (por ejemplo O).

Cálculo de estado de oxidación (E.O.).

La suma de los E.O. de una molécula neutra es siempre 0 y de un ion es igual a su carga eléctrica.

2.-DEFINICIÓN DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

El término **OXIDACIÓN** comenzó a usarse para indicar que un compuesto incrementaba la proporción de átomos de Oxígeno.

Igualmente, se utilizó el termino de **REDUCCIÓN** para indicar una disminución en la proporción de oxígeno.

Actualmente, ambos conceptos no van ligados a la mayor o menor presencia de Oxígeno. Se utilizan las siguientes definiciones:

- **OXIDACIÓN:** Pérdida de electrones (o aumento en el número de oxidación).
- **REDUCCIÓN:** Ganancia de electrones (o disminución en el número de oxidación).

Siempre que se produce una **oxidación** debe producirse simultáneamente una **reducción**. Cada una de estas reacciones se denomina semirreacción.

Ejemplos:

a) Si introducimos un electrodo de cobre en una disolución de AgNO_3 , de manera espontánea el cobre se oxidará pasando a la disolución como Cu^{2+} , mientras que la Ag^+ de la misma se reducirá pasando a ser plata metálica: a) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidación); b) $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ (reducción).

b) Igualmente, al introducir una lámina de cinc en una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ésta se recubre de una capa de plomo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidación); $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ (reducción).

c) Al añadir $\text{HCl}(\text{ac})$ sobre $\text{Zn}(\text{s})$ se produce ZnCl_2 y se desprende $\text{H}_2(\text{g})$ que, al ser un gas inflamable, produce una pequeña explosión al acercarle un cerilla encendida.

OXIDANTES Y REDUCTORES

- **OXIDANTE:** Es la sustancia capaz de oxidar a otra, con lo que ésta se reduce.
- **REDUCTOR:** Es la sustancia capaz de reducir a otra, con lo que ésta se oxida.

Ejemplo:

Reacción: $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

Oxidación: $\text{Zn} (\text{reductor}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reducción: $\text{Ag}^+ (\text{oxidante}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

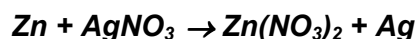
3.-AJUSTE DE REACCIONES REDOX (MÉTODO DEL ION-ELECTRÓN)

Se basa en la conservación tanto de la masa como de la carga (los electrones que se pierden en la oxidación son los mismos que los que se ganan en la reducción).

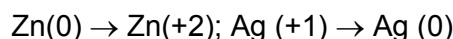
Se trata de escribir las dos semirreacciones que tienen lugar y después igualar el nº de e^- de ambas, para que al sumarlas los electrones desaparezcan.

Etapas en el ajuste redox

Ejemplo:



Primera: Identificar los átomos que cambian su E.O.

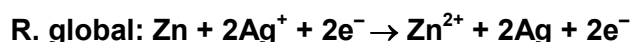
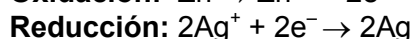


Segunda: Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el nº de átomos: (Zn, Ag^+ , NO_3^- , Zn^{2+} , Ag)

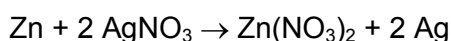


Tercera: Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan.

En el ejemplo se consigue multiplicando la segunda semirreacción por 2.



Cuarta: Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox (en el ejemplo, el ion NO_3^-) y comprobando que toda la reacción queda ajustada:

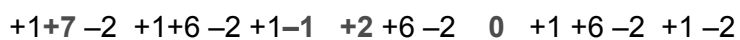


Si la reacción se produce en disolución acuosa, aparecen iones poliatómicos con O (ej SO_4^{2-}), y el ajuste se complica pues aparecen también iones H^+ , OH^- así como moléculas de H_2O .

3.1.-Ajuste redox en medio ácido.

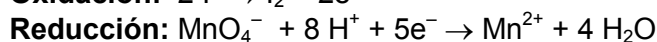
En medio ácido los átomos de O que se pierdan en la reducción van a parar al agua (los que se ganen en la oxidación provienen del agua). Los átomos de H provienen del ácido.

Ejemplo:



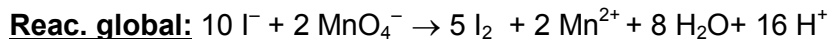
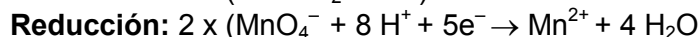
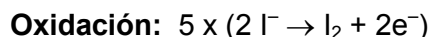
Primera: Identificar los átomos que cambian su E.O.:

Segunda: Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el nº de átomos:



Los 4 átomos de O del MnO_4^- han ido a parar al H_2O , pero para formar ésta se han necesitado además 8 H^+ .

Tercera: Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



Cuarta: Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:

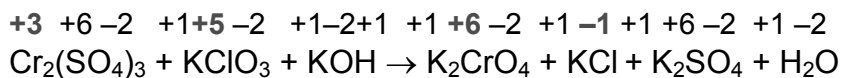
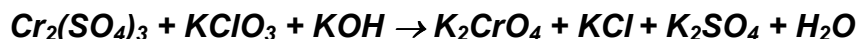


La 6 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.

3.2.-Ajuste redox en medio básico

En medio básico los átomos de O que se ganan en la oxidación (o pierden en la reducción) provienen de los OH^- (en doble número), formándose o necesitándose tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno se ganen o pierdan, respectivamente.

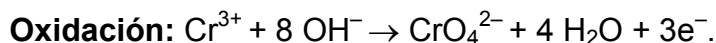
Ejemplo:



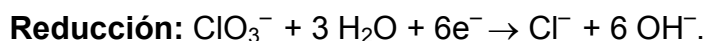
Primera: Identificar los átomos que cambian su E.O.:

Moléculas o iones existentes en la disolución:

Segunda: Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el nº de átomos:

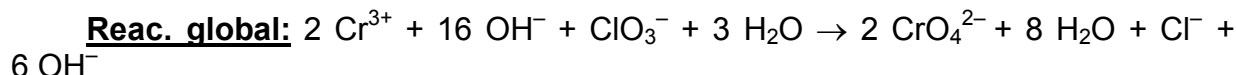
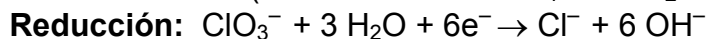
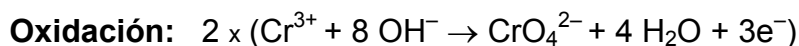


Los 4 átomos de O que se precisan para formar el CrO_4^{2-} provienen de los OH^- existentes en el medio básico. Se necesitan el doble pues la mitad de éstos van a parar al H_2O junto con todos los átomos de H.

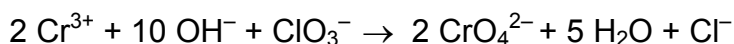


Se precisan tantas moléculas de H_2O como átomos de O se pierdan. Así habrá el mismo nº de O e H.

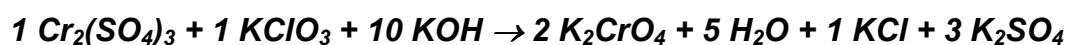
Tercera: Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



Eliminando 6 OH⁻ de ambos miembros:



Cuarta: Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



Las 3 moléculas de K₂SO₄ (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.

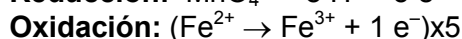
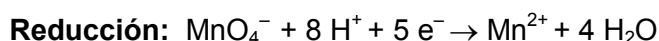
4.-VALORACIONES REDOX.-

Intentaremos utilizar directamente el concepto de mol , con el inconveniente que conlleva de previo ajuste de reacciones REDOX. En cualquier caso explicaremos todos los conceptos , ejemplificando cada caso.

Para el siguiente ejemplo:

Ejemplo:

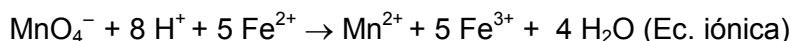
Se valoran 50 ml de una disolución de FeSO₄ acidulada con H₂SO₄ con 30 ml de KMnO₄ 0,25 M. ¿Cuál será la concentración del FeSO₄ si el MnO₄⁻ pasa a Mn²⁺?



Como el MnO₄⁻ (oxidante) precisa de 5 e⁻ para reducirse y el Fe²⁺ (reductor) pierde 1 e⁻, sabemos que 5 moles de FeSO₄ reaccionan por cada mol de KMnO₄

En general y en el caso de disoluciones: $n = V \times \text{Molaridad}$

Así, aplicando la proporción estequiométrica:



Utilizando el factor de conversión(recomendado):

$$\frac{0.25 \text{ moles de } \cancel{\text{MnO}_4^-}}{1 \text{ l de } \cancel{\text{MnO}_4^-}} \cdot \frac{0.03 \text{ l de } \cancel{\text{MnO}_4^-}}{1 \text{ mol de } \cancel{\text{MnO}_4^-}} \cdot \frac{5 \text{ moles de FeSO}_4}{1 \text{ mol de } \cancel{\text{MnO}_4^-}} = 0.0375 \text{ moles de FeSO}_4$$

$$[FeSO_4] = \frac{0.0375 \text{ mol } FeSO_4}{0.05l} = 0.75 \text{ M}$$

Utilizando el concepto de equivalente:

Sabemos que 1 equivalente redox se corresponde con el número de electrones que pierde o gana la especie química por mol de sustancia.

Así: $1 \text{ mol } MnO_4^- \rightarrow 5 \text{ equivalentes de } MnO_4^-$

$1 \text{ mol de } Fe^{2+} \rightarrow 1 \text{ equivalente de } Fe^{2+}$

Por tanto **nº equivalentes = nº moles · valencia redox (1)**

De lo anterior se sabe $MnO_4^- + 5 Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+}$

$1 \text{ mol} \cdot (5 \text{ eq } MnO_4^-) = 5 \text{ moles} (1 \text{ eq } Fe^{2+})$

De esta manera: $n_{eq}(\text{oxidante}) = n_{eq}(\text{reductora})$

Es decir: **$V(\text{ox.}) \cdot N(\text{ox.}) = V(\text{red.}) \cdot N(\text{red.})$**

Para saber cual es la masa equivalente, además de saber de qué sustancia se trata, es necesario conocer en qué sustancia se transforma (semirreacción).

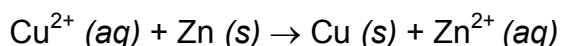
-dividiendo la expresión (1) entre el volumen :

$N = M \cdot \text{valencia} \rightarrow$ En el ejemplo: $N(KMnO_4) = 0,25 \text{ M} \times 5 = 1,25 \text{ N}$

$n_{eq}(MnO_4^-) = n_{eq}(Fe^{2+}) \Rightarrow V(KMnO_4) \times N(KMnO_4) = V(FeSO_4) \times N(FeSO_4)$

5.-PILAS VOLTAICAS (CÉLULAS GALVÁNICAS).

Si se introduce una barra de Zn en una disolución de $CuSO_4$ ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) se producirá espontáneamente la siguiente reacción:



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

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

Tipos de electrodos.

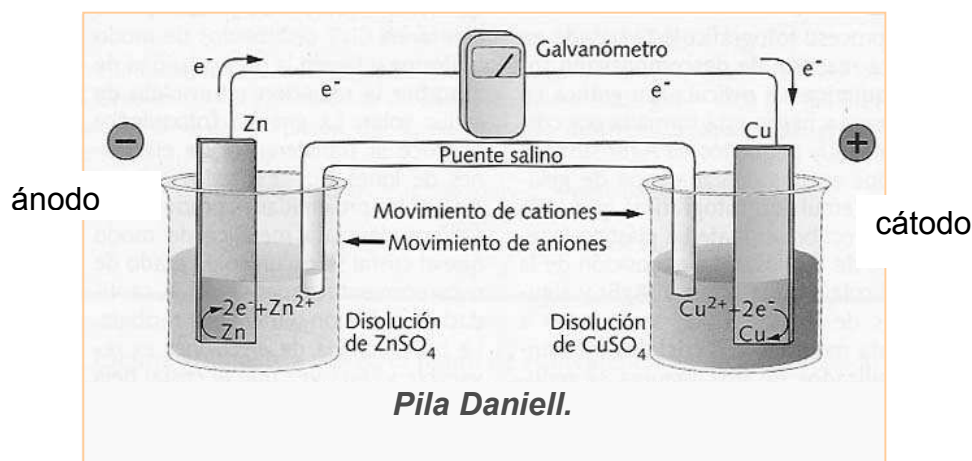
Se llama así a cada barra metálica sumergida en una disolución del mismo metal. En una pila hay dos electrodos:

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

5.1.-Pila Daniell.

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

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



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

Representación esquemática de una pila

La pila anterior se representaría:

Ánodo **Puente salino** **Cátodo**

$\text{Zn (s)} \mid \text{ZnSO}_4 (\text{aq}) \parallel \text{CuSO}_4 (\text{aq}) \mid \text{Cu (s)}$

6.-POTENCIAL DE REDUCCIÓN. ESCALA DE POTENCIALES.

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

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

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

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

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

Algunos potenciales normales de reducción (25 °C)

Sistema	Semirreacción	E° (V)
$\text{Li}^{+} / \text{Li}$	$\text{Li}^{+} + 1 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}$	-3,04
K^{+} / K	$\text{K}^{+} + 1 \text{e}^{-} \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^{+} / \text{Na}$	$\text{Na}^{+} + 1 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0,41
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{H}^{+} / \text{H}_2$	$2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{I}_2 / \text{I}^{-}$	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{I}^{-}$	0,53
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^{+} / \text{Ag}$	$\text{Ag}^{+} + 1 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Br}_2 / \text{Br}^{-}$	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Br}^{-}$	1,07
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}$	1,36
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}$	1,50

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

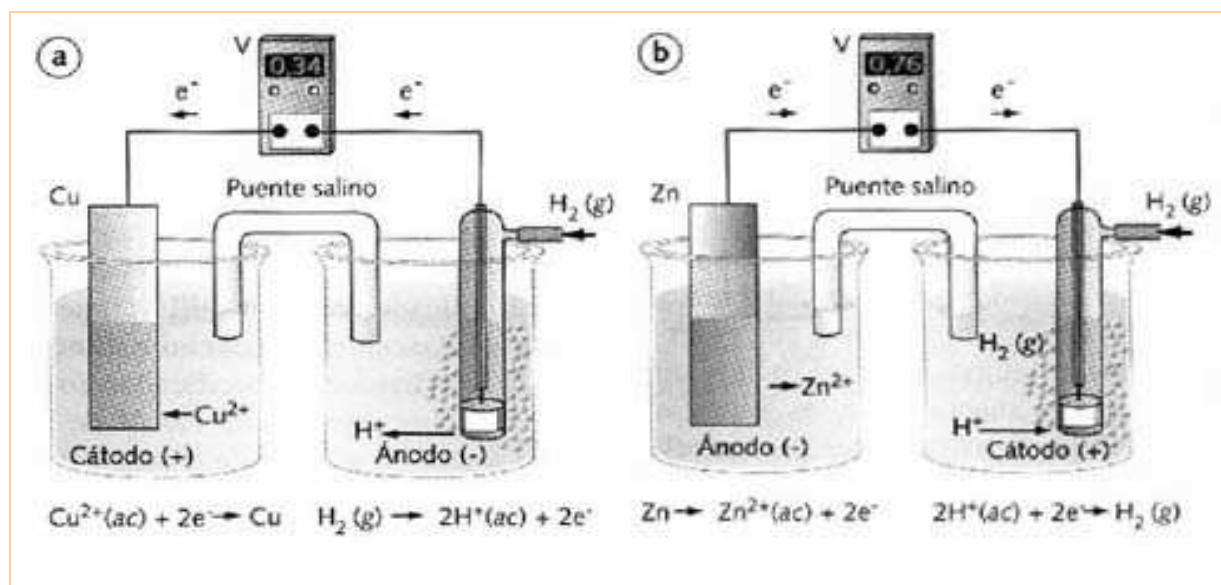
6.1.-Electrodo de hidrógeno. Pilas con hidrógeno.(Electrodo patrón o de referencia).

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



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

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



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

Resumiendo:

El Potencial estándar de un electrodo es la diferencia de potencial medida en una pila formada por ese electrodo y el electrodo de hidrógeno, ambos en condiciones estándar.

La fem (fuerza electromotriz) de una pila es la diferencia entre los potenciales de reducción estándar de cada electrodo, cuando se combinan:

$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

NOTA.-El superíndice $^\circ$ indica condiciones estándar para el proceso. Si no fuese así habría que aplicar la variación en los potenciales de electrodo de cátodo y ánodo aplicando la ecuación de Nerst.

6.2.-ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO REDOX.-

- **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**

Una reacción redox es espontánea si es positivo el valor el valor de la fuerza electromotriz (fem) o potencial estándar de la pila que podrían formar las dos semirreacciones que constituyen la reacción redox tal como aparece en la ecuación correspondiente.

Si $\Delta E^\circ_{\text{pila}} > 0$ Espontánea

Si $\Delta E^\circ_{\text{pila}} < 0$ No Espontánea

Ejemplo: ¿ Será espontánea la siguiente reacción redox: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{s})$?

La reacción dada es la suma de las siguientes semirreacciones:

Red. (cátodo): $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

Oxid. (ánodo): $2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^-$

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

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ánodo}} = +1,36 \text{ V} - 0,53 \text{ V} = +0,73 \text{ V} > 0$$

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

7.-ELECTROLÍSIS.-

Es el proceso en el que el paso de la corriente eléctrica por una disolución o por un electrolito fundido produce una reacción de oxidación-reducción no espontánea.

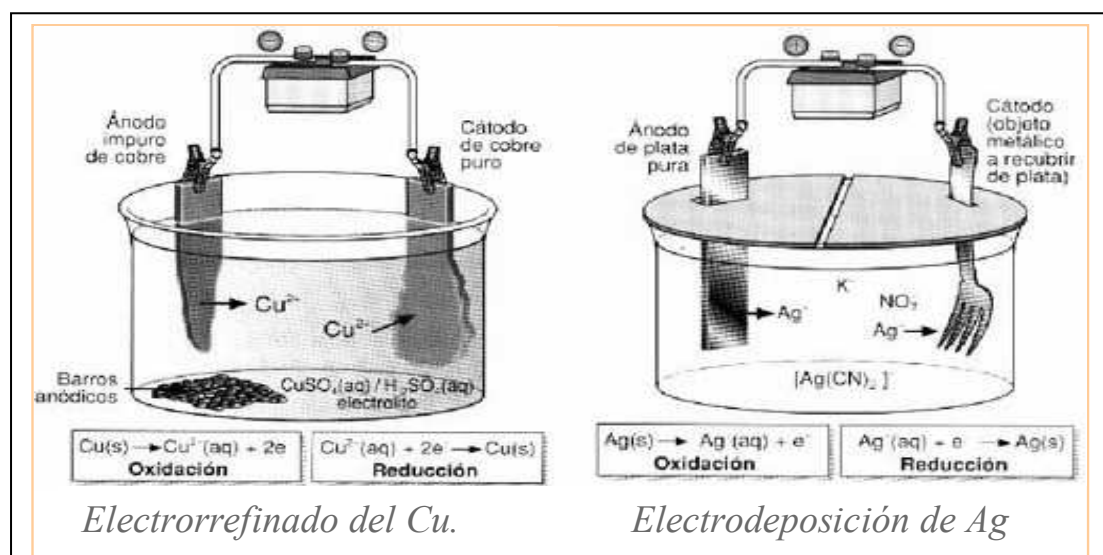
La cuba electrolítica es el recipiente en el que se realiza el proceso .Contiene la disolución o el electrolito fundido en el que se sumergen los electrodos conectados a una fuente de corriente continua en la que la cuba recibe los electrones.

El ánodo , el electrodo en que se produce la oxidación , se conecta al polo positivo de la fuente de corriente continua.

El cátodo , el electrodo en que sucede la reducción , se conecta la polo negativo.

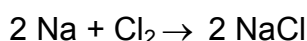
Cuando la reacción redox no es espontánea en un sentido, podrá suceder si desde el exterior se suministran los electrones. Cuando el electrodo de Magnesio hace de ánodo (se oxida) frente al de plata que hace de cátodo formando una pila de f.e.m = 3,17 V, se puede forzar la formación de $\text{Mg}(\text{s})$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

7.1.-Aplicación electrolisis: La electrólisis se utiliza industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales, utilizando la electricidad como fuente de energía. Se pueden utilizar como recubrimientos metálicos.

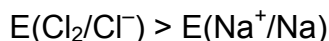


Electrólisis del NaCl fundido.-

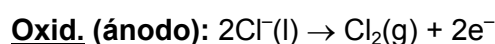
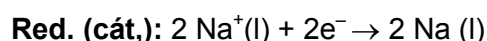
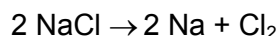
La reacción:



es una reacción espontánea puesto que



Lógicamente, la reacción contraria será no espontánea:



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

El valor negativo de E_{pila} reafirma que la reacción no es espontánea. Pero suministrando un voltaje superior a 4,07 V se podrá descomponer el NaCl en sus elementos: Na y Cl_2 .

Electrólisis de CuSO_4 en disolución.-

Tenemos dos especies que pueden reducirse, los iones Cu^{2+} y el H_2O . Pero ahora, el potencial de reducción del agua, -1.23 V, es menor que el del Cu^{2+} (+0.34V), por lo que será esta especie la que se reduzca. El anión SO_4^{2-} , que podría oxidarse en lugar del agua, requiere un potencial mucho mayor, de ahí que se oxide antes el agua y no haya consumo de SO_4^{2-} . (Utilizaremos este procedimiento para este tipo de sales).

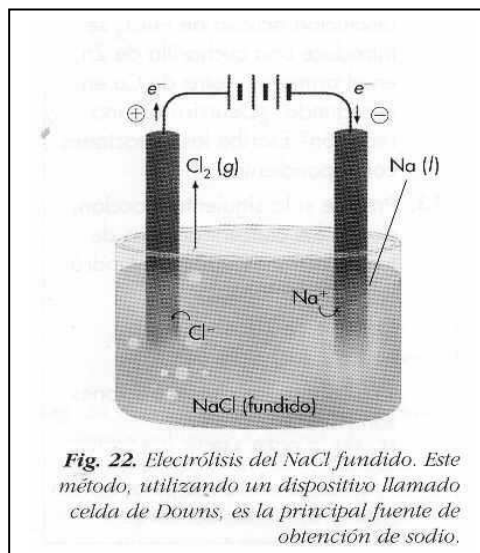
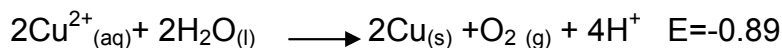
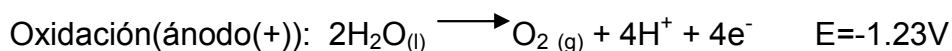
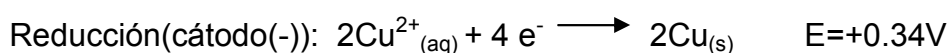


Fig. 22. Electrólisis del NaCl fundido. Este método, utilizando un dispositivo llamado celda de Downs, es la principal fuente de obtención de sodio.

7.2.-Comparación PILA – CUBA ELECTROLÍTICA.-

Pila voltaica	Cuba electrolítica
Produce energía	La energía produce reacción química
Dos electrolitos	Un solo electrolito
Reacción espontáneo	Reacción no espontánea
Ánodo negativo, cátodo positivo	Ánodo positivo, cátodo negativo

7.3.-Ley de Faraday

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

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

$$\text{Nº de moles de metal} = m(g)/M_m$$

$$\text{Nº de moles de electrones} = a \cdot m(g)/M_m$$

Como la carga transportada por un mol de electrones es igual a 1 Faraday (96500 C), la carga total que circula es:

$$Q = a \frac{m(g)}{M_m} F$$

despejando m:

$$m(g) = \frac{M_m}{a \cdot F} Q$$

$$m(g) = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{a \cdot F} \quad I = \text{intensidad de corriente}; t: \text{tiempo}$$

Ejemplo:

Se realiza la electrólisis de una disolución de tricloruro de hierro, haciendo pasar una corriente de 10 A durante 1 hora. Calcula la cantidad de hierro depositado en el cátodo.

El tricloruro en disolución estará disociado: $\text{FeCl}_3 \rightarrow 3 \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$

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

$$m(g) = \frac{M_{at} \times I \times t}{a \times 96500} = \frac{55,8 \frac{g}{mol} \times 10 A \times 3600 s}{\frac{3 mol e^-}{mol M} \times \frac{96500 C}{mol e^-}} = \boxed{6.94 g}$$

Ejemplo: Se han conectado en serie dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones acuosas de una sal de Ag^+ y otra de Fe^{3+} . Calcula las masas de plata y hierro que se depositan por electrolisis con una corriente de 1.5 Amperios durante 3 minutos.



Como están en serie por cada celda circula la misma carga:

$$Q = I \cdot t = 1.5 A \cdot 3 \text{ min} \cdot (60 \text{ s}/1 \text{ min}) = 270 C$$

Aplicando la expresión de la ley de Faraday , obtenemos la masa depositada de cada elemento :

$$m(\text{Ag}) = \frac{Mm \cdot Q}{a \cdot F} = \frac{107.87 \text{ g} \cdot 270 \text{ C}}{1 \cdot 96500 \text{ C}} = 0.302 \text{ g}$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{Mm \cdot Q}{a \cdot F} = \frac{55.847 \text{ g} \cdot 270 \text{ C}}{3 \cdot 96500 \text{ C}} = 0.052 \text{ g}$$

Se puede resolver aplicando factores de conversión:

$$m(\text{Ag}) = 270 \cancel{\text{C}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol e}^-}}{96500 \cancel{\text{C}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol Ag}}}{1 \cancel{\text{mol e}^-}} \cdot \frac{107.87 \text{ g}}{1 \cancel{\text{mol Ag}}} = 0.302 \text{ g}$$

$$m(\text{Fe}) = 270 \cancel{\text{C}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol e}^-}}{96500 \cancel{\text{C}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol Fe}}}{3 \cancel{\text{mol e}^-}} \cdot \frac{55.847 \text{ g}}{1 \cancel{\text{mol Fe}}} = 0.052 \text{ g}$$

8.-ALICACIONES INDUSTRIALES DE PROCESOS REDOX.-

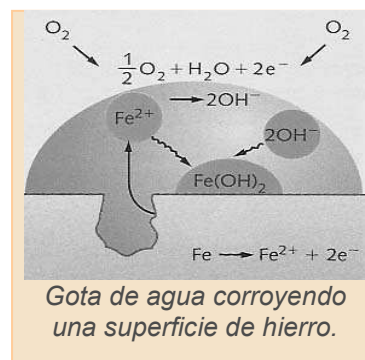
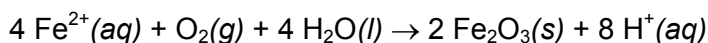
8.1.-Corrosión

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

Oxid. (ánodo): $\text{Fe (s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Red. (cátodo): $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

En una segunda fase el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} :



8.2.-Protección catódica.

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

