

REACCIONES REDOX

1.- Concepto de reacción redox

Una reacción redox (oxidación-reducción) es un proceso químico en el que hay transferencia real o formal de electrones entre especies. Se reconoce porque, al comparar reactivos y productos, cambian los números de oxidación de algunos elementos.

Siempre hay dos semirreacciones acopladas:

– **Oxidación:**

Oxidación es el proceso en el que una especie química pierde electrones (cede e^-)

De forma equivalente, en química redox también se dice que una especie se oxida cuando aumenta su número de oxidación.

En muchas reacciones con oxígeno, oxidarse también coincide con combinarse con oxígeno, pero la definición correcta y general es la pérdida de electrones o el aumento del número de oxidación.

Ejemplo sencillo: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

– **Reducción:**

Reducción es el proceso en el que una especie química gana electrones. (gana e^-)

Ejemplo: $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$

Aquí el cobre gana 2 electrones, por eso se reduce.

Idea clave:

- oxidación = pérdida de electrones
- reducción = ganancia de electrones

Regla útil para memorizar:

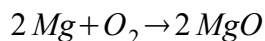
Una especie no puede oxidarse sola ni reducirse sola; en una reacción redox, mientras una se oxida, otra se reduce.

- La conservación de la carga y de la masa obliga a que el número total de electrones cedidos sea igual al total de electrones captados.

2.- Definición por oxígeno e hidrógeno (útil en química básica)

- **Oxidación:** ganancia de oxígeno o pérdida de hidrógeno
- **Reducción:** pérdida de oxígeno o ganancia de hidrógeno

Ejemplo:

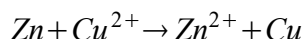


- Mg “se oxida” porque gana oxígeno, pero formalmente pierde e^-

3.- Agente oxidante y agente reductor

- **Agente oxidante:** se reduce (gana e^-) y provoca la oxidación de la otra especie
- **Agente reductor:** se oxida (pierde e^-) y provoca la reducción de la otra especie

Ejemplo:



- Zn es reductor (se oxida: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$)
- Cu^{2+} es oxidante (se reduce: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$)

4.- Número de oxidación: concepto y reglas de asignación

El número de oxidación (n.o.) es una contabilidad formal de electrones: la carga que tendría un átomo si los enlaces fueran 100% iónicos.

- La determinación del número de oxidación de los elementos consiste en asignar a cada átomo de una sustancia una carga formal aparente, suponiendo que los electrones de los enlaces pertenecen por completo al átomo más electronegativo.
- No es una carga real en todos los casos, sino una herramienta teórica para analizar reacciones redox y formular compuestos.

Reglas esenciales:

1º.- Elemento en estado libre: n.o. = 0 (H_2 , O_2 , Fe , S_8 ...)

2º.- Ion monoatómico: n.o. = carga del ion (Na^+ : +1; Cl^- : -1)

3º.- Suma de n.o. en molécula neutra = 0. En ion poliatómico = carga del ion

4º.- Grupo 1: +1; Grupo 2: +2 (en compuestos)

5º.- F es siempre -1

6º.- O suele ser -2, salvo :

- peróxidos: -1 (H_2O_2 , Na_2O_2)
- superóxidos: -1/2 (KO_2)
- con F (OF_2): O = +2

7º.- H suele ser +1, salvo hidruros metálicos: -1 (NaH , CaH_2)

Ejemplos de cálculo:

- En $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H} = +1; \text{O} = -2$

$$\text{S} + 2(+1) + 4(-2) = 0 \Rightarrow \text{S} + 2 - 8 = 0 \Rightarrow \text{S} = +6$$

- En $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{O} = -2$

$$\text{Mn} + 4(-2) = -1 \Rightarrow \text{Mn} - 8 = -1 \Rightarrow \text{Mn} = +7$$

- En resumen, determinar el número de oxidación consiste en aplicar estas reglas y ajustar los valores para que la suma final coincida con la carga total de la especie química. Es una herramienta fundamental para identificar qué elemento se oxida y cuál se reduce en una reacción química.

5.- Identificación de procesos redox mediante números de oxidación

La identificación de procesos redox mediante números de oxidación consiste en analizar cómo cambian los números de oxidación de los elementos entre reactivos y productos para saber si hay oxidación y reducción.

- Una reacción es redox cuando al menos un elemento cambia su número de oxidación.

Criterio fundamental:

- Si el número de oxidación aumenta, ese elemento se oxida
- Si el número de oxidación disminuye, ese elemento se reduce

Por tanto, en toda reacción redox ocurren simultáneamente dos procesos:

- una especie pierde electrones y se oxida, mientras otra gana electrones y se reduce.

Cómo se identifica paso a paso:

1º.- Se asignan los números de oxidación a todos los elementos en reactivos y productos.

2º.- Se comparan los valores de cada elemento antes y después de la reacción.

3º.- Se observa cuáles aumentan y cuáles disminuyen.

4º.- Si hay cambio en uno o más números de oxidación, la reacción es redox.

**Números de oxidación:**

- Zn(s) = 0
- Cu²⁺ = +2
- Zn²⁺ = +2
- Cu(s) = 0

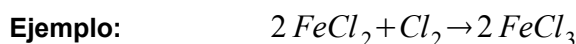
Comparación:

- Zn: 0 → +2 Aumenta su número de oxidación, luego se oxida
- Cu: +2 → 0 Disminuye su número de oxidación, luego se reduce

Conclusión:

La reacción es redox porque hay transferencia de electrones:

Zn cede electrones y Cu²⁺ los capta



- Fe: +2 → +3 (oxidación, pierde 1 e⁻ por Fe)
- Cl en Cl₂: 0 → -1 (reducción, gana e⁻)
- Balance electrónico: 2 Fe pierden 2 e⁻; Cl₂ gana 2 e⁻

Importancia:

Este método permite reconocer rápidamente si una reacción química es redox sin necesidad de ver directamente los electrones en la ecuación global.

- En resumen, la identificación de procesos redox mediante números de oxidación consiste en comprobar qué elementos aumentan o disminuyen su número de oxidación entre reactivos y productos: el que aumenta se oxida y el que disminuye se reduce.

6.- Disproporción y comproporción (reacciones especiales)

La disproporción y la comproporción son reacciones redox especiales en las que interviene un mismo elemento con distintos números de oxidación.

Disproporción

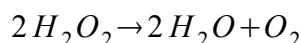
La disproporción, también llamada dismutación, es una reacción en la que una misma especie química se oxida y se reduce al mismo tiempo.

Esto significa que el mismo elemento, partiendo de un único número de oxidación, origina dos productos distintos:

- Uno con número de oxidación mayor y otro con número de oxidación menor.

Esquema general: $A^n \rightarrow A^{n^+a} + A^{n^-b}$

Ejemplo clásico:



Números de oxidación del oxígeno:

- en $H_2O_2 \rightarrow O = -1$
- en $H_2O \rightarrow O = -2$
- en $O_2 \rightarrow O = 0$

Análisis:

- una parte del oxígeno pasa de -1 a -2 , luego se reduce
- otra parte pasa de -1 a 0 , luego se oxida
- Por eso esta reacción es una disproporción

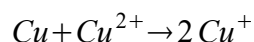
Comproporción

La comproporción es la reacción inversa a la disproporción

En ella, dos especies del mismo elemento con distintos números de oxidación reaccionan entre sí para dar una sola especie intermedia.

Esquema general: $A^{n^+a} + A^{n^-b} \rightarrow A^n$

Ejemplo:



Números de oxidación del cobre:

- $Cu \rightarrow 0$
- $Cu^{2+} \rightarrow +2$
- $Cu^+ \rightarrow +1$

Análisis:

- Cu de número 0 se oxida a $+1$
- Cu de $+2$ se reduce a $+1$
- Ambos originan una especie intermedia común, Cu^+ , por eso es una comproporción.

Diferencia esencial

En la disproporción:

- Una sola especie intermedia se transforma en dos especies distintas, una más oxidada y otra más reducida.

En la comproporción:

- Dos especies con números de oxidación distintos se transforman en una sola especie con número de oxidación intermedio.

Importancia

- Estas reacciones son especiales porque no siguen el patrón más simple de “una sustancia se oxida y otra distinta se reduce”, sino que el mismo elemento participa en ambos procesos redox de manera relacionada.
- En resumen, la disproporción ocurre cuando una misma especie da lugar simultáneamente a una forma más oxidada y otra más reducida; la comproporción ocurre cuando dos formas del mismo elemento, con diferentes números de oxidación, reaccionan para formar una especie con número de oxidación intermedio.

7.- Ajuste de ecuaciones redox

Existen dos enfoques: por números de oxidación (global) y por ion-electrón (semirreacciones). En Bachillerato se exige dominar el método ion-electrón en medio ácido y básico.

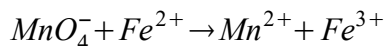
7.1.- Método del ion-electrón en medio ácido (procedimiento completo)

Objetivo: ajustar átomos y carga, introduciendo H_2O , H^+ y e^-

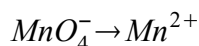
Pasos:

- 1º.- Separar en dos semirreacciones (oxidación y reducción)
- 2º.- Ajustar todos los elementos excepto H y O
- 3º.- Ajustar O añadiendo H_2O al lado deficitario de O
- 4º.- Ajustar H añadiendo H^+ al lado deficitario de H
- 5º.- Ajustar la carga añadiendo e^- al lado que lo necesite
- 6º.- Igualar los electrones entre ambas semirreacciones (m.c.m.)
- 7º.- Sumar y simplificar (cancelar e^- , H_2O , H^+ si procede)

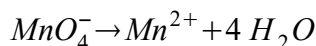
Ejemplo típico (medio ácido):



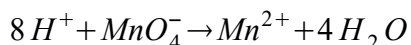
- Reducción (Mn +7 a +2):



1º.- Ajusto O: añadido 4 H_2O al lado de productos:

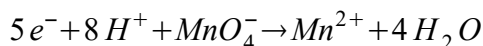


2º.- Ajusto H: añadido 8 H^+ al lado de reactivos:

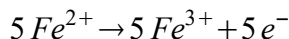


3º.- Ajusto carga:

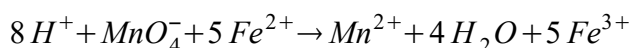
- izquierda = $8(+1) + (-1) = +7$
- derecha = +2
- Para bajar +7 a +2, añadido 5 e^- a la izquierda (cada e^- aporta -1):



1º.- Igualar e⁻: multiplico la oxidación por 5 y sumo:



– **Suma final:**



7.2.- Método del ion-electrón en medio básico (procedimiento completo)

El método del ion-electrón en medio básico es un procedimiento sistemático para ajustar ecuaciones redox iónicas cuando la reacción ocurre en presencia de base, es decir, en medio con OH⁻.

En básico se evita dejar H⁺. Se puede:

- Ajustar como en ácido y luego neutralizar H⁺ con OH⁻, o ajustar directamente con H₂O y OH⁻.
- Ajustar directamente con H₂O y OH⁻.

Sirve para igualar correctamente:

- la materia, las cargas eléctricas y los electrones intercambiados.
- La idea central es separar la reacción global en dos semirreacciones:

Método estándar (acidificar y convertir):

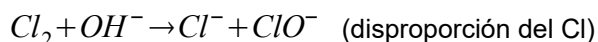
1º.- Ajustar semirreacciones como si fuera medio ácido (con H⁺ y H₂O)

2º.- Añadir OH⁻ a ambos lados para neutralizar cada H⁺: H⁺ + OH⁻ → H₂O

3º.- Simplificar H₂O que aparezca en ambos lados.

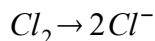
4.- Igualar e⁻, sumar, simplificar

Ejemplo (medio básico):

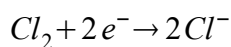


Planteo semirreacciones:

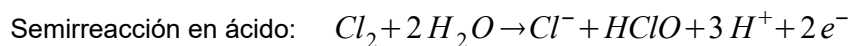
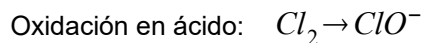
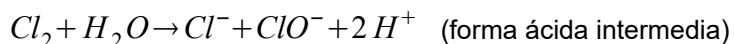
– **Reducción:**



Carga: izquierda 0, derecha -2, añadido 2 e⁻ a la izquierda:

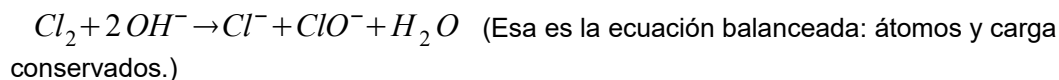


- **Oxidación:**



Luego convertir a básico añadiendo OH^- para neutralizar H^+ y pasar $\text{HClO} \leftrightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$

- En Bachillerato se suele presentar directamente la ecuación global ya ajustada en básico:



- **Nota didáctica importante:** en medio básico, una forma segura de no equivocarse es “ajustar en ácido y convertir”, porque el manejo directo de OH^- puede inducir errores de carga si no se comprueba al final.

7.3.- Método por números de oxidación (global)

Útil para ajustes rápidos cuando no hay medio ácido/básico explícito y la ecuación es molecular.

Pasos:

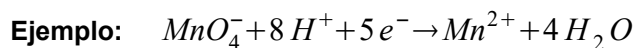
- 1º.- Asignar n.o.
 - 2º.- Identificar qué se oxida y reduce
 - 3º.- Calcular variación de n.o. por átomo y multiplicar por el número de átomos afectados.
 - 4º.- Igualar electrones cedidos/captados y poner coeficientes.
 - 5º.- Ajustar el resto de especies por conservación de átomos.
 - 6º.- Estequiometría en reacciones redox: electrones, equivalentes y normalidad
- En redox es frecuente calcular cantidades a partir del intercambio electrónico.

8.- Moles de electrones

Si una semirreacción implica $n\text{e}^-$,

entonces:

1 mol de especie (tal como aparece en semirreacción ajustada) intercambia n moles de e^-



1 mol de MnO_4^- consume 5 mol de e^-

8.1.- Concepto de equivalente redox

Equivalente = cantidad de sustancia que intercambia 1 mol de electrones

Si una especie intercambia $n\text{e}^-$ por mol, entonces:

- equivalentes = moles $\cdot n$

8.2.- Normalidad (N) en redox

Normalidad = equivalentes por litro:

$$N = \frac{\text{moles} \cdot n}{V} (L)$$

Relación básica en valoraciones:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad \text{porque equivalentes cedidos} = \text{equivalentes captados}$$

Ejemplo conceptual:

Si $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ($n = 1$) y $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ($n = 5$) $\rightarrow$ el permanganato es 5-equivalente por mol en ese medio

9.- Valoraciones e Indicadores redox

Las valoraciones e indicadores redox son conceptos propios de las volumetrías de oxidación-reducción, es decir, de los métodos analíticos en los que se determina la concentración de una sustancia haciendo reaccionar un agente oxidante con un agente reductor en proporción estequiométrica.

- Una valoración redox consiste en añadir, desde una bureta, una disolución de concentración conocida a otra disolución problema hasta que ambas hayan reaccionado exactamente según la ecuación redox ajustada.
- La base del método es que en el punto de equivalencia los equivalentes oxidantes y reductores son iguales. Dicho de otro modo, los electrones cedidos por la especie que se oxida son exactamente los mismos que los electrones captados por la especie que se reduce.

Idea fundamental

- En una valoración ácido-base se neutralizan H^+ y OH^-
- En una valoración redox se transfieren electrones

Por eso, para resolverlas correctamente, hay que conocer:

- la reacción redox ajustada
- el número de electrones intercambiados
- y la relación estequiométrica entre reactivos

9.1.- Qué es una valoración redox

Una valoración redox es una técnica de análisis volumétrico en la que una especie oxidante reacciona con una especie reductora.

Puede ocurrir de dos formas:

- se usa una disolución oxidante de concentración conocida para valorar un reductor desconocido
- o se usa una disolución reductora de concentración conocida para valorar un oxidante desconocido.

Ejemplos típicos de agentes valorantes son:

- $KMnO_4$ en medio ácido
- $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido
- I_2
- $Na_2S_2O_3$

Fundamento esteórico

En toda reacción redox:

- una especie se oxida, pierde electrones
- otra especie se reduce, gana electrones

En el punto de equivalencia:

- electrones perdidos = electrones ganados

Si se trabaja con equivalentes, se cumple:

- equivalentes del oxidante = equivalentes del reductor

Y como: equivalentes = moles · n

donde n es el número de electrones intercambiados por mol de especie, entonces:

$$n_1 \cdot \text{moles}_1 = n_2 \cdot \text{moles}_2$$

Si además usamos moles = C · V, queda: $n_1 \cdot C_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot C_2 \cdot V_2$

- Esta es la relación general más importante en una valoración redox.
- Aquí, el valor de n no es el subíndice de la fórmula, sino el número de electrones que gana o pierde cada mol de especie según la reacción ajustada.

AJUSTE REDOX EN MEDIO ÁCIDO

1. Separar semirreacciones.
2. Ajustar átomos (excepto H y O).
3. Ajustar O con H₂O.
4. Ajustar H con H⁺.
5. Ajustar carga con e⁻.
6. Igualar e⁻ y sumar.

Ejemplo: $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$5\text{Fe}^{2+} \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 5e^-$

$8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

LEYES DE FARADAY

$$Q = I \cdot t$$

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

$$n(\text{producto}) = \frac{n(e^-)}{z} / z$$

Ejemplo: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$

$I = 2\text{ A}, t = 30\text{ min}$

$m = 1,17\text{ g}$

AJUSTE REDOX EN MEDIO BÁSICO

1. Ajustar como en ácido.
2. Añadir OH⁺ para neutralizar H⁺: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
3. Simplificar.

Ejemplo: $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$

LEYES DE FARADAY

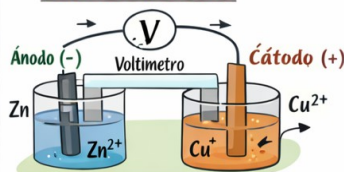
$$Q = I \cdot t$$

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

$$n(\text{producto}) = \frac{n(e^-)}{z} / z$$

$$m = M(\text{producto}) \cdot M$$

ECUACIÓN DE NERNST



Celda Electrolítica

(No espontánea)



Ejemplo conceptual

- Si el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$

cada mol de Fe^{2+} intercambia 1 electrón, luego $n = 1$

- Si el MnO_4^- en medio ácido se reduce a Mn^{2+} : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

cada mol de MnO_4^- intercambia 5 electrones, luego $n = 5$

- Entonces, en una valoración entre Fe^{2+} y MnO_4^-

$5 \cdot \text{moles de } \text{MnO}_4^- = 1 \cdot \text{moles de } \text{Fe}^{2+}$

- o equivalentemente: $5C(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) = C(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$

9.2.- Punto de equivalencia

El punto de equivalencia es el momento en que la cantidad de oxidante y la de reductor están exactamente en proporción estequiométrica.

En ese instante, la reacción ha consumido exactamente toda la especie problema.

No significa necesariamente que haya el mismo número de moles de ambos reactivos, sino que han reaccionado en la proporción que marca la ecuación ajustada.

Por ejemplo, si la reacción exige 1 mol de MnO_4^- por cada 5 moles de Fe^{2+} , el punto de equivalencia se alcanza con esa relación, no con una relación 1:1.

9.3.- Punto final

El punto final es el cambio experimental observable que indica que se ha alcanzado, o casi alcanzado, el punto de equivalencia.

Idealmente, punto final y punto de equivalencia coinciden, aunque en la práctica puede haber una pequeña diferencia.

Ese cambio observable suele detectarse con un indicador redox o, en algunos casos, por el propio color del reactivo.

9.3.- Indicadores redox

Un indicador redox es una sustancia cuyo color cambia según esté en su forma oxidada o en su forma reducida.

- Se representa de manera general así: $\text{Ind}_{\text{oxid}} + n e^- \rightleftharpoons \text{Ind}_{\text{reduc}}$

La forma oxidada tiene un color y la reducida otro distinto

El cambio de color ocurre en un intervalo de potencial redox determinado, de manera parecida a como un indicador ácido-base cambia de color en un cierto intervalo de pH.

Por tanto, el indicador debe elegirse de manera que su cambio de color tenga lugar lo más cerca posible del punto de equivalencia.

9.4.- Fundamento electroquímico del indicador

Durante una valoración redox, el potencial de la disolución va cambiando a medida que se añade valorante.

Cerca del punto de equivalencia, ese potencial cambia de forma brusca.

El indicador redox debe tener un potencial de transición dentro de esa zona de cambio brusco, para que el viraje sea nítido.

Esto significa que el indicador cambia de color cuando el sistema pasa de un medio más reductor a uno más oxidante, o al revés.

9.5.- Características que debe cumplir un buen indicador redox

Debe presentar colores claramente distintos en su forma oxidada y reducida.

Debe cambiar de color de forma rápida y reversible.

Su intervalo de cambio debe estar próximo al punto de equivalencia.

No debe reaccionar de forma secundaria con los reactivos de la valoración.

Debe usarse en pequeña cantidad, para no alterar la reacción principal.

Ejemplos de indicadores redox

- La ferroína presenta un color distinto según su estado oxidado o reducido y se emplea en algunas valoraciones redox.
- También se usan difenilamina o difenilaminosulfonato en ciertas volumetrías con dicromato.
- Sin embargo, en algunas valoraciones no hace falta indicador externo, porque el propio reactivo actúa como autoindicador.

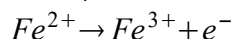
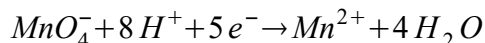
9.6.- Autoindicadores

Un autoindicador es una sustancia valorante cuyo propio color permite detectar el punto final sin añadir otro indicador.

- El caso clásico es el permanganato potásico
- El ion MnO_4^- tiene color violeta intenso. Cuando reacciona en medio ácido y se reduce a Mn^{2+} , la disolución pierde ese color. Mientras haya reductor en el matraz, cada gota de permanganato añadida se decolora. Cuando ya no queda reductor, el primer exceso pequeño de MnO_4^- deja una coloración rosada o violeta persistente.
- Por eso, en las permanganatometrías no suele añadirse indicador externo.

Ejemplo típico: $MnO_4^- + Fe^{2+}$

- **Semirreacciones:**



- **Ajuste global:** $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$

- **Relación estequiométrica:**

1 mol de MnO_4^- reacciona con 5 moles de Fe^{2+}

Si se conoce la concentración del permanganato y el volumen gastado, puede calcularse la concentración de Fe^{2+} .

Cálculo general en valoraciones redox

1º.- Ajustar la ecuación redox.

2º.- Obtener la proporción molar entre oxidante y reductor.

3º.- Pasar el volumen a litros.

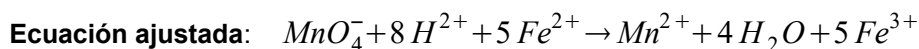
4º.- Calcular los moles del reactivo conocido.

5º.- Usar la estequiometría para hallar los del reactivo problema.

6º.- Calcular la concentración pedida.

Ejemplo numérico sencillo

- Se valoran 25,0 mL de una disolución de Fe^{2+} con KMnO_4 $0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en medio ácido. Se gastan 18,0 mL de permanganato. Calcular la concentración de Fe^{2+} .



- **Paso 1. Calcular moles de MnO_4^- :**

$$n = C \cdot V = 0,0200 \cdot 0,0180 = 3,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

- **Paso 2. Relación estequiométrica:** 1 mol de MnO_4^- reacciona con 5 mol de Fe^{2+}

Entonces:

$$\text{moles de } \text{Fe}^{2+} = 5 \cdot 3,60 \cdot 10^{-4} = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- **Paso 3. Calcular concentración de Fe^{2+} :** $C = \frac{n}{V} = \frac{1,80 \cdot 10^{-3}}{0,0250} = 7,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- **Resultado:** $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,0720 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

10.- Relación con la normalidad

En muchas valoraciones redox también puede trabajarse con normalidad.

Como: $N = n \cdot C$ entonces en el punto de equivalencia puede escribirse:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

- Esto simplifica mucho los cálculos, siempre que n esté correctamente determinado para la reacción concreta.

Por ejemplo, para MnO_4^- en medio ácido, $n = 5$

Si la molaridad del permanganato es C, su normalidad será: $N = 5C$

Pero hay que tener cuidado: el valor de n depende del medio y del producto de reducción.

No siempre es el mismo.

Por ejemplo, el permanganato puede reducirse a Mn^{2+} en medio ácido o a MnO_2 en medio neutro o básico, y eso cambia el número de electrones intercambiados.

Tipos de valoraciones redox más habituales

- Permanganatometrías: usan KMnO_4 como oxidante. Suelen hacerse en medio ácido y el permanganato actúa como autoindicador.
- Dicromatometrías: usan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como oxidante, normalmente en medio ácido. Suelen requerir indicador redox externo.
- Yodimetrías: usan I_2 como agente valorante para determinar reductores.
- Yodometrías: liberan I_2 a partir de un oxidante y luego el yodo liberado se valora con tiosulfato.

Ejemplo de reacción con tiosulfato $I_2 + 2 S_2 O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4 O_6^{2-}$

Aquí:

- 1 mol de I_2 reacciona con 2 moles de tiosulfato
- El almidón se añade cerca del final para detectar pequeñas cantidades de yodo libre: cuando desaparece el color azul, se alcanza el punto final.

Errores típicos

- Un error muy frecuente es igualar moles directamente sin mirar la estequiometría redox.
- Otro error es usar $N_1 V_1 = N_2 V_2$ sin haber calculado bien la normalidad.
- También es frecuente olvidar que el número de electrones intercambiados depende de la reacción concreta y del medio.
- Y en permanganato, un error clásico es no acidificar adecuadamente. Si el medio no es el correcto, el MnO_4^- puede reducirse a especies distintas y la valoración deja de seguir la reacción esperada.

Resumen esencial

- Las valoraciones redox son técnicas volumétricas basadas en reacciones de oxidación-reducción para determinar concentraciones.
- Su fundamento es que, en el punto de equivalencia, los electrones cedidos y captados son iguales, o equivalentemente, que los equivalentes de oxidante y reductor coinciden.
- Los indicadores redox son sustancias que cambian de color según su estado de oxidación y permiten detectar el punto final. En algunos casos no hace falta indicador externo porque el propio valorante actúa como autoindicador, como ocurre con el permanganato.
- En conclusión, las valoraciones e indicadores redox permiten cuantificar sustancias mediante transferencia de electrones y detectar experimentalmente el final de la reacción gracias a cambios de potencial y de color.

11.- Procesos Electroquímicos

Los procesos electroquímicos son transformaciones químicas en las que existe una relación directa entre la energía química y la energía eléctrica.

En estos procesos ocurre una reacción redox, es decir, una reacción en la que hay transferencia de electrones entre unas especies químicas y otras. Esa transferencia de electrones puede producir electricidad o puede ser provocada por una corriente eléctrica externa.

Por tanto, un proceso electroquímico es aquel en el que:

- una reacción química genera corriente eléctrica,
- o bien una corriente eléctrica fuerza una reacción química no espontánea.

Idea fundamental

Todo proceso electroquímico se basa en una reacción de oxidación-reducción:

- oxidación: una especie pierde electrones
- reducción: otra especie gana electrones
- Si los electrones circulan de forma controlada por un circuito externo, aparece una corriente eléctrica. Ahí está la base de la electroquímica.

Hay dos grandes tipos:

Procesos electroquímicos espontáneos:

- la reacción redox ocurre por sí sola y produce energía eléctrica.
- Son los que tienen lugar en pilas o celdas galvánicas.

Procesos electroquímicos no espontáneos:

- la reacción no ocurre por sí sola y hay que forzarla mediante una fuente externa de corriente.
- Son los que tienen lugar en la electrólisis o celdas electrolíticas.

12.- Pilas galvánicas (voltaicas): conversión química $\rightarrow$ eléctrica

Una pila es un dispositivo donde una reacción redox espontánea produce corriente eléctrica.

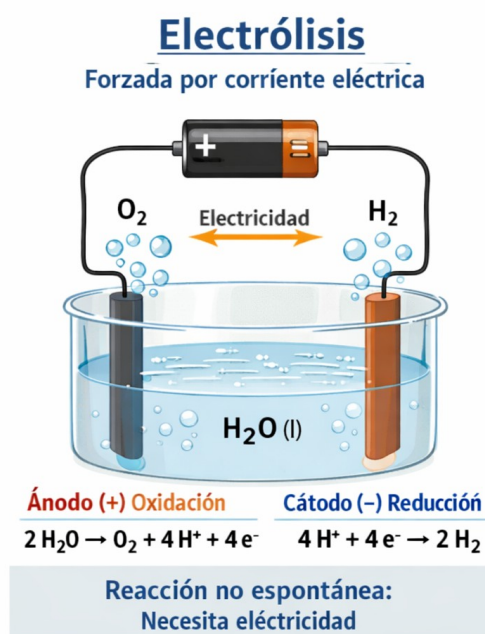
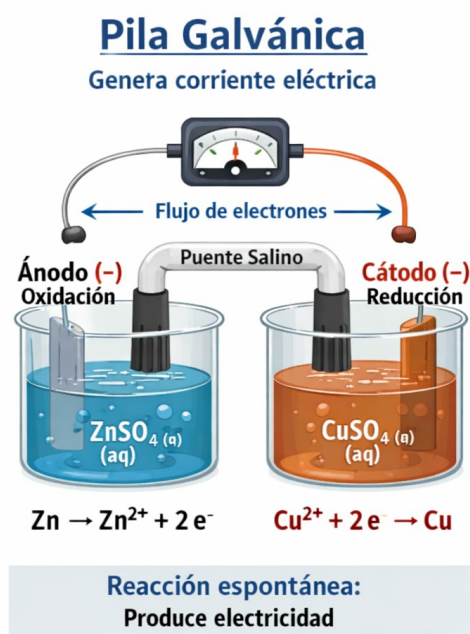
12.1.- Partes y terminología

- **Ánodo:** donde ocurre la oxidación.
- **Cátodo:** donde ocurre la reducción.
- **Electrones** circulan externamente del ánodo al cátodo.
- **Puente salino o membrana:** mantiene electroneutralidad, permite migración iónica.
- **Celdas se representan:** ánodo | disolución ánodo || disolución cátodo | cátodo

Ejemplo Daniell: $Zn(s) | Zn^{2+}(aq) || Cu^{2+}(aq) | Cu(s)$

Semirreacciones:

- **Ánodo (oxidación):** $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- **Cátodo (reducción):** $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
- **Global:** $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$



12.2.- Fuerza electromotriz (f.e.m.) o E de celda

La fuerza electromotriz, abreviada f.e.m., o E de celda, es la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos de una pila cuando esta funciona como sistema electroquímico.

Dicho de forma más clara: es la magnitud que mide la capacidad de una celda electroquímica para impulsar el movimiento de electrones por el circuito externo.

Su unidad es el voltio (V).

Interpretación física

La f.e.m. indica la tendencia de la reacción redox de la pila a producir corriente eléctrica.

Cuanto mayor es la E de celda, mayor es la tendencia de la reacción espontánea a transferir electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

- Si $E_{\text{celda}} > 0$ la reacción global es espontánea en el sentido escrito (condiciones estándar si son E°).

12.3.- Potenciales estándar de electrodo (E°): significado y uso

Un potencial estándar de reducción E° mide la tendencia de una semirreacción a reducirse (ganar e^-) respecto al electrodo estándar de hidrógeno ($E^\circ = 0 \text{ V}$), a 1 bar, 1 M y 25 °C.

- Cuanto mayor (más positivo) sea E° , mayor tendencia a la reducción.
- Para oxidación, se invierte la semirreacción y cambia el signo del potencial:

$$E^\circ_{\text{oxid}} = -E^\circ_{\text{reduc}}$$

- **Importante:** los potenciales no se multiplican por coeficientes estequiométricos.

12.3.- Definición de Celda

Una celda electroquímica es un sistema formado por dos electrodos y un medio que permite el movimiento de cargas, en el que tiene lugar una reacción redox y se produce una transformación entre energía química y energía eléctrica.

Dicho de forma más simple, una celda es el dispositivo donde ocurre un proceso electroquímico.

Elementos de una celda

Una celda electroquímica suele estar formada por:

- **Dos electrodos**
- **Electrolito** : medio que contiene iones y permite el transporte de carga en disolución o en estado fundido.

Tipos de celda

- **Celda galvánica o pila:** la reacción redox es espontánea y genera corriente eléctrica.
- **Celda electrolítica:** la reacción redox no es espontánea y necesita una corriente eléctrica externa para producirse.

13.- Criterio de espontaneidad: E° , ΔG° y K

Para una reacción redox en condiciones estándar:

- **Relación con energía libre** $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$
donde:
- **n** = moles de electrones intercambiados en la reacción global ajustada
- **F** = constante de Faraday $\approx 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **E°** = potencial estándar de la celda

- **Relación con constante de equilibrio** $\Delta G^\circ = -RT \ln K$
- **Combinando:** $-nF E^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{nF E^\circ}{RT}$
- **A 25 °C (298 K), puede usarse también:** $\log K = \frac{n E^\circ}{0,0592}$

(con E° en voltios), como aproximación muy común en Bachillerato

14.- Ecuación de Nernst (condiciones no estándar)

La ecuación de Nernst es la expresión que permite calcular el potencial de un electrodo o de una celda electroquímica cuando las condiciones no son estándar.

Es decir, se usa cuando las concentraciones, presiones o actividades de las especies químicas no valen 1 mol·L⁻¹, 1 atm o las condiciones estándar de referencia.

- **El potencial depende de concentraciones/actividades (o presiones en gases).**
- **Idea fundamental** $\Rightarrow$ **En condiciones estándar se trabaja con el potencial estándar, E°**
- Pero en una situación real, las concentraciones de reactivos y productos suelen ser distintas de las estándar. Entonces el potencial real de la celda ya no es E°, sino E, y se calcula con la ecuación de Nernst.

Expresión general

Para una reacción redox cualquiera: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Forma general para una semirreacción:

- **la ecuación de Nernst es** $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$

donde:

- **E** es el potencial de la celda en condiciones no estándar
- **E°** es el potencial estándar de la celda
- **R** es la constante de los gases
- **T** es la temperatura absoluta, en kelvin
- **F** es la constante de Faraday
- **Q** es el cociente de reacción

Significado de Q

Q es el cociente de reacción (actividades de productos/reactivos elevadas a sus coeficientes).

Q tiene la misma forma que la constante de equilibrio K, pero usando las condiciones instantáneas del sistema, no necesariamente las de equilibrio.

- Si E disminuye por efecto de Q, puede llegar a 0 en equilibrio.
- Para la reacción: $a A + b B \rightarrow c C + d D$ se escribe:

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- si se trabaja con disoluciones diluidas y gases ideales.
- Los sólidos puros y los líquidos puros no se incluyen en Q porque su actividad se toma igual a 1

– **Forma a 25 °C**

A 25 °C, es decir, a 298 K, la ecuación se simplifica mucho: $E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$

Esta es la forma más utilizada en 2º de Bachillerato

Interpretación física

La ecuación de Nernst muestra cómo varía el potencial con la composición del sistema.

- Si aumentan mucho los reactivos y disminuyen los productos, la reacción directa está más favorecida y el potencial suele aumentar.
- Si aumentan mucho los productos y disminuyen los reactivos, la reacción directa está menos favorecida y el potencial suele disminuir.
- Por tanto, el potencial depende del estado real del sistema, no solo de la naturaleza de las especies.

– **Atención: esta expresión usa logaritmo decimal, no logaritmo neperiano.**

– **Aplicación a la celda:** $E_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{RT}{nF} \ln Q_{\text{global}}$

14.1.- Relación con el equilibrio

Cuando el sistema alcanza el equilibrio: $E = 0$
y además: $Q = K$

– **Entonces la ecuación de Nernst queda:** $0 = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$

Reordenando: $E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$ o equivalentemente: $\Delta G^\circ = -nF E^\circ$

y también: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

– **Estas expresiones conectan electroquímica, equilibrio químico y termodinámica.**

Ejemplo típico

Para la celda:

$Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$ la reacción global es: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

- **El número de electrones intercambiados es:** $n = 2$
- **El cociente de reacción es:** $Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ porque Zn y Cu son sólidos y no se incluyen.

La ecuación de Nernst queda: $E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

- Si $E^\circ = 1,10 \text{ V}$, $[Zn^{2+}] = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $[Cu^{2+}] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$Q = \frac{1,0}{0,10} = 10 \quad \log 10 = 1$$

- Entonces: $E = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \cdot 1$

$$E = 1,10 - 0,0296$$

$$E = 1,0704 \text{ V}$$

- Se observa que el potencial disminuye respecto al estándar.

Por qué ocurre esto

- Disminuye porque hay relativamente más producto iónico Zn^{2+} y menos reactivo Cu^{2+} que en condiciones estándar, así que la reacción directa tiene menos tendencia a avanzar que en el caso estándar.

Casos importantes

- Si $Q = 1$, entonces $\log Q = 0$ y $E = E^\circ$
Esto corresponde a condiciones estándar
- Si $Q < 1$, entonces $\log Q$ es negativo y E resulta mayor que E°
- Si $Q > 1$, entonces $\log Q$ es positivo y E resulta menor que E°
- Esto es muy importante y conviene memorizarlo.

Aplicación a un electrodo aislado

La ecuación de Nernst también puede aplicarse a una semirreacción concreta.



Entonces: $E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$

o equivalentemente: $E = E^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [Cu^{2+}]$ porque el sólido Cu no entra en Q

- Así se ve que el potencial del electrodo depende de la concentración del ion Cu^{2+}

Errores típicos

- Un error frecuente es usar mal el valor de n. n no es un subíndice de la fórmula ni una carga aislada: es el número total de electrones intercambiados en la reacción redox ajustada.
- Otro error común es incluir sólidos o líquidos puros en Q

Resumen

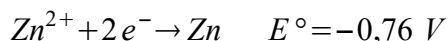
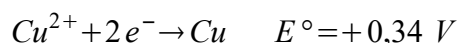
- La ecuación de Nernst permite calcular el potencial real de una celda o de un electrodo en condiciones no estándar, corrigiendo el potencial estándar según las concentraciones o presiones reales de las especies químicas.
- En conclusión, la ecuación de Nernst muestra que el potencial electroquímico no es fijo, sino que depende de la composición real del sistema y de su alejamiento respecto de las condiciones estándar o del equilibrio.

15.- Diagramas y series electroquímicas: predicción de reacciones

Los diagramas y series electroquímicas son herramientas que permiten comparar la tendencia de distintas especies a oxidarse o a reducirse y, con ello, predecir si una reacción redox será espontánea o no.

15.1.- Serie electroquímica

- La serie electroquímica es una ordenación de pares redox según sus potenciales estándar de reducción, E°
- Cada par redox se escribe en forma de reducción, por ejemplo:



Interpretación:

- cuanto más positivo es el potencial estándar de reducción, mayor es la tendencia de esa especie a reducirse.
- cuanto más negativo es el potencial estándar de reducción, menor es su tendencia a reducirse y mayor es la tendencia de la especie reducida conjugada a oxidarse.

Por eso:

- las especies con E° muy positivo suelen actuar como oxidantes más fuertes
- las especies con E° muy negativo suelen dar lugar a reductores más fuertes

Idea clave

- Un buen oxidante es una especie que se reduce con facilidad.
- Un buen reductor es una especie que se oxida con facilidad.

15.2.- Predicción de reacciones

Para predecir si una reacción redox es espontánea, se comparan los potenciales estándar de los dos pares redox implicados.

Regla fundamental:

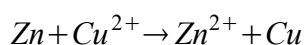
- la semirreacción con mayor E° ocurre como reducción
- la semirreacción con menor E° se invierte y ocurre como oxidación

Luego se calcula:

- $E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$
- Si $E^{\circ}_{\text{celda}} > 0$ la reacción es espontánea
- Si $E^{\circ}_{\text{celda}} < 0$ la reacción no es espontánea en ese sentido
- Si $E^{\circ}_{\text{celda}} = 0$ el sistema está en equilibrio

Ejemplo

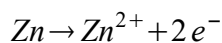
Predecir si reacciona:



Datos:



- Como +0,34 V es mayor, el cobre(II) se reduce
- La otra semirreacción se invierte:



Entonces: $E^{\circ}_{\text{celda}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$

- Como es positiva, la reacción es espontánea
- Conclusión: el Zn puede reducir al Cu^{2+}

Interpretación química

- Esto significa que un metal situado más abajo como reductor en la serie puede ceder electrones a los iones de un metal situado con mayor tendencia a reducirse
- Así, un metal más reductor puede desplazar a otro menos reductor de sus sales

Por ejemplo:



Pero: $\text{Cu} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Zn}$ **no ocurre espontáneamente**

15.3.- Diagramas electroquímicos

En este contexto, "diagramas" suele referirse a esquemas que representan los pares redox ordenados por su potencial o montajes de celda donde se ve qué especie se oxida y cuál se reduce.

- También puede entenderse como la representación de una pila:



- Este tipo de esquema ayuda a visualizar la reacción espontánea

15.4.- Reglas prácticas de predicción

- 1º.- Se escriben los dos pares redox con sus potenciales estándar de reducción.
- 2º.- Se elige como reducción la semirreacción con mayor E° .
- 3º.- La otra se invierte para representar la oxidación.
- 4º.- Se calcula E°_{celda}
- 5º.- Si el resultado es positivo, la reacción es espontánea

Serie Electroquímica

Reversión oxidación	Serie Electroquímica	E°
↑ Buenos oxidantes	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87 V
	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36 V
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34 V
↓ Reductores fuertes	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76 V
	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71 V
	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,04 V

Un buen oxidante se reduce con facilidad.
Un buen reductor se oxida con facilidad

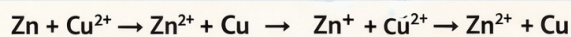
Diagrama de Celda



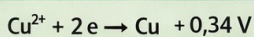
Predicción de Reacciones Redox

- 1 Comparar los E° de los dos pares redox.
- 2 La semirreacción con mayor E° ocurre como reducción.
- 3 El otro par se invierte y ocurre como oxidación.
- 4 Si $E^\circ_{\text{celda}} > 0$, la reacción es espontánea.

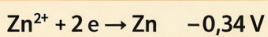
Ejemplo: Predecir si reacciona:



Reducción (mayor E°)



Oxidación (se invierte)



$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{Cu} - E^\circ_{Zn} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

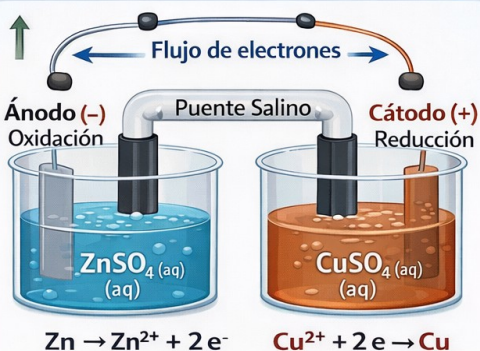
- ✓ Como $E^\circ_{\text{celda}} > 0$, la reacción es espontánea.

Idea Clave:



Ejemplo de Celda Redox: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

Serie de pares redox ordenada según su potencial estándar.



$$\text{f.e.m.} = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} = +0,34 \text{ V} - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

✓ El Zn reduce al Cu^{2+} : la reacción es espontánea

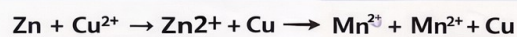


$$\text{f.e.m.} = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} = +0,34 \text{ V} - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

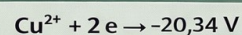
Otro Ejemplo: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{MnO}_4^-, \text{H}^+ \mid \text{Mn}^{2+}$

- 1 Comparar los E° de los dos pares redox.
- 2 La semirreacción con mayor E° ocurre reducción.
- 3 El otro par se invierte y ocurre como oxidación.
- 4 Si $E^\circ_{\text{celda}} > 0$, la reacción es espontánea.

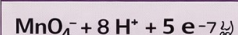
Ejemplo: Predecir si reacciona:



Oxidación (mayor E°)



Reducción (se invierte)



$$\text{f.e.m.} = +0,77 \text{ V} - (-0,44) = 1,21 \text{ V}$$

✓ El Fe reduce al MnO_4^- : la reacción es espontánea.

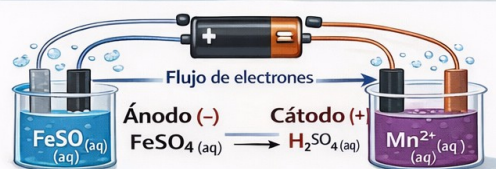
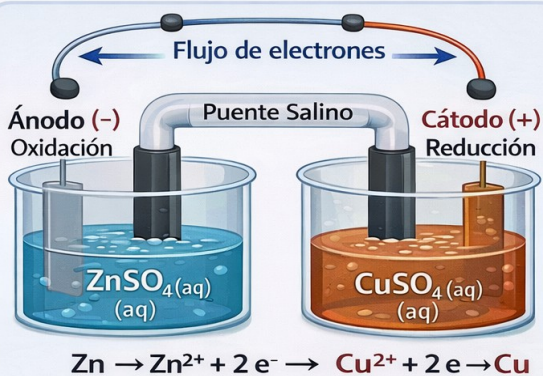


Diagrama Electroquímico $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$



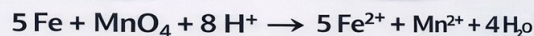
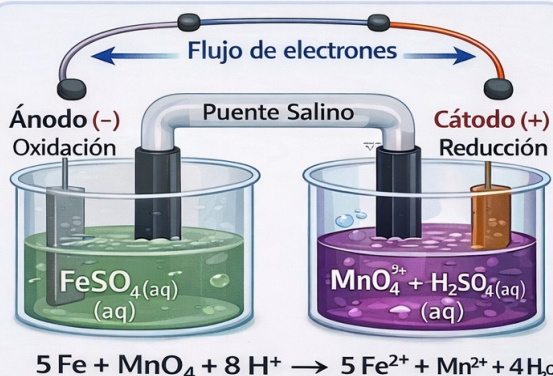
$$\text{f.e.m.} = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} = +0,34 \text{ V} - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m.} = 1,10 \text{ V}$$

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = 2 \times 3/7 = +0,34 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,10 \text{ V}$$

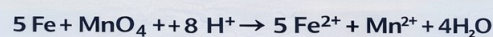
$$\text{f.e.m.} = 1,10 \text{ V}$$

Diagrama Electroquímico $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{MnO}_4^-, \text{H}^+ \mid \text{Mn}^{2+}$



$$\text{f.e.m.} = +0,77 \text{ V} - (-0,44) = 1,21 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m.} = 1,21 \text{ V}$$



$$\text{f.e.m.} = 1,21 \text{ V}$$

15.4.- Relación con oxidantes y reductores

En la serie electroquímica:

- cuanto mayor es E° , más fuerte es el oxidante de la izquierda
- cuanto menor es E° , más fuerte es el reductor de la derecha.
- Por eso, un oxidante fuerte puede oxidar al reductor conjugado de un par situado por debajo de él en la serie.

Errores típicos

- Un error frecuente es sumar directamente potenciales estándar. No se hace eso.
- **Siempre se usa:** $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$
- Otro error es multiplicar E° por coeficientes estequiométricos al ajustar electrones. Eso tampoco se hace. Los potenciales no se multiplican por 2, 3, etc.

Resumen

- La serie electroquímica ordena los pares redox según su potencial estándar de reducción y permite comparar la fuerza oxidante o reductora de las especies.
- Sirve para predecir reacciones espontáneas porque la especie con mayor E° se reduce y la de menor E° se oxida. Si al calcular la f.e.m. de la celda se obtiene un valor positivo, la reacción redox es espontánea.
- En conclusión, los diagramas y series electroquímicas permiten anticipar qué especies reaccionarán entre sí, cuál actuará como oxidante, cuál como reductor y si la reacción podrá ocurrir de forma espontánea.

16.- Corrosión: concepto, mecanismo y protección

La corrosión es el proceso por el cual un material, normalmente un metal, se deteriora por reacción química o electroquímica con el medio que lo rodea.

- En 2º de Bachillerato, lo más importante es entender que la corrosión de los metales suele ser un proceso redox espontáneo en el que el metal se oxida y se transforma en compuestos más estables, como óxidos, hidróxidos o sales.

Concepto

- Corroerse significa que el metal pierde su estado metálico y pasa a formas combinadas
- Por ejemplo, el hierro metálico tiende a transformarse en óxidos de hierro, que constituyen la herrumbre

De forma general: Metal $\rightarrow$ catión metálico + electrones

- Ese proceso es una oxidación.
- Los electrones liberados no desaparecen: son captados por otra especie del medio, que se reduce. Por eso la corrosión es un proceso redox.

Mecanismo

- La corrosión suele ser electroquímica, especialmente cuando hay humedad.

Sobre la superficie del metal se forman zonas con distinto comportamiento:

- unas zonas actúan como ánodo, donde el metal se oxida
- otras actúan como cátodo, donde una especie del medio se reduce
- Así se crea una especie de pila microscópica sobre el propio metal.

16.1.- Herrumbre del hierro (modelo electroquímico)

En presencia de O_2 y H_2O :

- Ánodo local: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
- Cátodo local: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (medio neutro/básico)
- Se forman hidróxidos y óxidos hidratados (herrumbre).

16.2.- Factores que aceleran

- Sales disueltas (aumentan conductividad)
- pH ácido
- Heterogeneidad del metal, tensiones, parejas galvánicas

16.3.- Métodos de protección

- Pinturas y recubrimientos (aislar del O_2/H_2O).
- Galvanizado (Zn): protección catódica por ánodo de sacrificio.
- Protección catódica con corriente impresa.
- Aleaciones resistentes (inoxidable con Cr)

17.- Electrólisis: conversión eléctrica $\rightarrow$ química (no espontánea)

La electrólisis es un proceso electroquímico no espontáneo en el que la energía eléctrica se transforma en energía química.

Esto significa que una corriente eléctrica externa obliga a que ocurra una reacción redox que, por sí sola, no tendría lugar en ese sentido.

Concepto

En una pila galvánica, una reacción química espontánea produce electricidad

En la electrólisis ocurre lo contrario:

- se suministra electricidad desde el exterior para forzar una transformación química.
- Por eso se dice que en la electrólisis hay conversión: energía eléctrica $\rightarrow$ energía química
- La energía eléctrica la aporta una fuente externa, como una batería o un generador.

Carácter no espontáneo

Una reacción electrolítica no avanza espontáneamente en el sentido en que se produce en la celda electrolítica.

- Para que ocurra, hay que aplicar una diferencia de potencial suficiente para vencer la tendencia natural del sistema
- Por eso la electrólisis es un proceso no espontáneo

Fundamento redox

La electrólisis sigue siendo una reacción de oxidación-reducción.

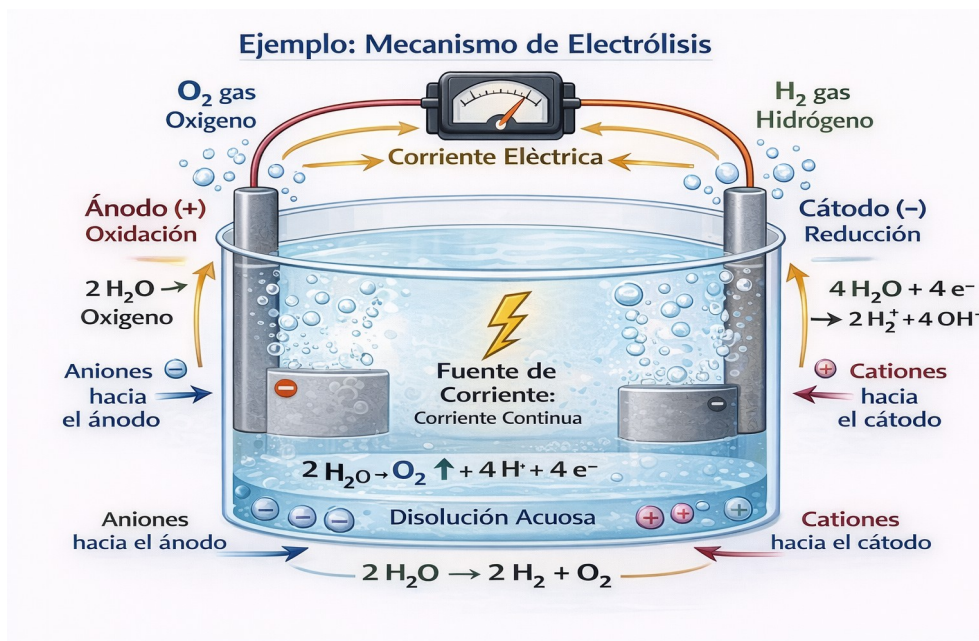
Siempre ocurren simultáneamente:

- oxidación en el ánodo
- reducción en el cátodo
- Esta regla no cambia nunca
- Lo que sí cambia respecto a una pila es que aquí la reacción está forzada por la corriente externa.

17.1.- Elementos de una electrólisis

Una instalación electrolítica básica consta de:

- **Fuente de corriente continua.**
- **Electrodos:**
- **Cátodo:** reducción (recibe e^- desde la fuente)
- **Ánodo:** oxidación (cede e^- a la fuente).
- **Ojo:** en electrólisis, aunque el signo de los electrodos se invierte respecto a una pila, la definición “ánodo = oxidación” y “cátodo = reducción” siempre se mantiene.



17.2.- Electrólisis de sales fundidas

La electrólisis de sales fundidas es el proceso electroquímico en el que una sal iónica, en estado líquido por fusión, se descompone mediante una corriente eléctrica externa, produciendo una reacción redox no espontánea.

Concepto

Una sal fundida es una sustancia iónica que se ha calentado hasta pasar a estado líquido. En ese estado, sus iones ya no están fijos en una red cristalina, sino que pueden moverse libremente. Ese movimiento de iones permite el paso de corriente eléctrica y hace posible la electrólisis.

Por tanto, en la electrólisis de sales fundidas:

- la sal actúa como electrolito
- los iones se desplazan hacia los electrodos
- la corriente eléctrica fuerza la descomposición química de la sal

Idea clave

- En estado sólido, una sal no conduce bien porque los iones están inmovilizados.
- En estado fundido, sí conduce, porque los iones pueden desplazarse.
- Por eso la sal debe estar fundida para que ocurra la electrólisis, si no hay disolvente.

Qué ocurre durante el proceso**En una sal fundida hay:**

- cationes, que migran hacia el cátodo
- aniones, que migran hacia el ánodo

Como la electrólisis es un proceso no espontáneo:

- en el cátodo ocurre la reducción
- en el ánodo ocurre la oxidación

Mecanismo general

Si una sal fundida se representa como: MX

- **al fundirse se separa en:** M^{+} y X^{-}
- **En el cátodo** $\rightarrow M^{2+} + e^{-} \rightarrow M$ el catión gana electrones y se reduce
- **En el ánodo** $\rightarrow 2 X^{-} \rightarrow X_2 + 2 e^{-}$ el anión pierde electrones y se oxida

Resultado global:

La sal se descompone en el metal y en el no metal correspondiente.

Ejemplo: NaCl(l)

- **Cátodo:** $Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na(l)$
- **Ánodo:** $2 Cl^{-} \rightarrow Cl_2(g) + 2 e^{-}$
- **Global:** $2 NaCl(l) \rightarrow 2 Na(l) + Cl_2(g)$

17.3.- Electrólisis de disoluciones acuosas

La electrólisis de disoluciones acuosas es el proceso electroquímico no espontáneo en el que una corriente eléctrica externa provoca la descomposición o transformación química de una disolución que contiene agua y iones disueltos.

- A diferencia de la electrólisis de sales fundidas, aquí no solo pueden intervenir los iones del soluto, sino también el agua. Esa es la clave del tema.

Concepto**En una disolución acuosa hay:**

- iones del soluto
- moléculas de agua y, en pequeña proporción, especies procedentes de la autoionización del agua

Cuando se aplica corriente continua:

- los cationes migran hacia el cátodo
- los aniones migran hacia el ánodo
- pero en los electrodos no siempre se descargan directamente esos iones; a veces se reduce o se oxida el agua porque resulta más favorable.
- Por eso, en la electrólisis de disoluciones acuosas, los productos dependen de qué especie se descarga preferentemente en cada electrodo

Características generales

- Es un proceso no espontáneo.
- Necesita una fuente externa de corriente continua.
- En el cátodo ocurre la reducción y es negativo.
- En el ánodo ocurre la oxidación y es positivo.

Diferencia esencial respecto a sales fundidas

- En sales fundidas solo están los iones de la sal.
- En disolución acuosa están los iones de la sal y el agua.

Por ello, en disolución acuosa hay competencia en cada electrodo:

- en el cátodo, entre el catión y el agua para reducirse
- en el ánodo, entre el anión y el agua para oxidarse

Las posibilidades más habituales son:

En cátodo (reducción) suelen competir:

- **Reducción del catión metálico:** $M^{n+} + n e^{-} \rightarrow M$
- **Reducción del agua:** $2 H_2 O + 2 e^{-} \rightarrow H_2 + 2 OH^{-}$

En ánodo (oxidación) suelen competir:

- **Oxidación del anión:** $2 X^{-} \rightarrow X_2 + 2 e^{-}$
- **Oxidación del agua:** $2 H_2 O \rightarrow O_2 + 4 H^{2+} + 4 e^{-}$ (medio ácido local)
 - o $4 OH^{-} \rightarrow O_2 + 2 H_2 O + 4 e^{-}$ (medio básico)
- **Qué ocurre depende de potenciales, sobrepotenciales, concentración y naturaleza del electrodo.**

18.- Leyes de Faraday: cálculos cuantitativos en electrólisis

Las leyes de Faraday son las relaciones cuantitativas que permiten calcular cuánta sustancia se deposita, se libera o se transforma en una electrólisis a partir de la cantidad de electricidad que ha circulado por el sistema.

- **Son, por tanto, la base matemática de los problemas de electrólisis.**

Idea fundamental

- En una electrólisis, la corriente eléctrica transporta electrones.
- Esos electrones son los que provocan las semirreacciones en los electrodos.
- Por eso, cuanto mayor sea la carga eléctrica que pasa por la celda, mayor será la cantidad de sustancia transformada.
- **Las leyes de Faraday expresan precisamente esa relación.**

18.1.- Primera ley de Faraday

La masa de sustancia liberada o depositada en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que circula por la celda.

Es decir: más carga eléctrica → más masa obtenida

Matemáticamente: $m \propto Q$ y por tanto $\rightarrow m = k \cdot Q$

donde:

- m es la masa obtenida
- Q es la carga eléctrica
- k es una constante que depende de la sustancia

18.2.- Segunda ley de Faraday

Si por varias celdas pasa la misma cantidad de electricidad, las masas de sustancias transformadas son proporcionales a sus equivalentes químicos.

- En la práctica de 2º de Bachillerato, esta segunda ley suele incorporarse dentro de la fórmula general de cálculo usando moles, electrones y carga.

La idea clave es que la cantidad de sustancia obtenida depende de:

- la carga total que ha pasado
- número de electrones necesarios por mol de sustancia

Carga eléctrica y corriente

La carga eléctrica total se calcula con:

$$Q = I \cdot t$$

La carga eléctrica Q que pasa está relacionada con la cantidad de electrones

- **Q es la carga en culombios (C)**
- **I es la intensidad de corriente en amperios (A)**
- **t es el tiempo en segundos (s)**

Recuerda: $1 \text{ A} = 1 \frac{\text{C}}{\text{s}}$

Por tanto, si una corriente de 2 A circula durante 10 s:

$$Q = 2 \cdot 10 = 20 \text{ C}$$

Constante de Faraday $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

- más exactamente, aproximadamente $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, pero en Bachillerato suele usarse $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Un mol de electrones transporta F culombios: $1 \text{ mol } e^- \leftrightarrow F \approx 96485 \text{ C}$

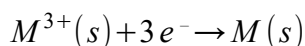
Moles de electrones: $n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F}$

Si para formar 1 mol de producto se requieren z moles de e^- , entonces:

$$n(\text{producto}) = \frac{n(e^-)}{z}$$

Masa depositada: $m = n(\text{producto}) \cdot M_{\text{molar}}$

Ejemplo tipo (depósito metálico):



$$z = 3 \rightarrow n(M) = \frac{I \cdot t}{3F} \rightarrow m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{molar}}}{3F}$$

19.- Volumen de gas en electrólisis (si se recoge un gas):

1º.- calcular n(gas) por estequiometría electrónica

2º.- usar $PV = nRT$ (si p, V, T son conocidas) o volumen molar aproximado si procede

3º.- Aplicaciones de reacciones redox

- **Pilas y baterías (alcalinas, plomo-ácido, ion-litio):** idea general de ánodo/cátodo).
- **Metalurgia:** obtención de metales por reducción (alto horno, electrólisis de Al_2O_3 en criolita).
- **Blanqueantes y desinfectantes:** Cl_2 , hipoclorito, H_2O_2 .
- **Procesos industriales:** galvanoplastia (niquelado/cromado), electrólisis cloro-sosa, refinado electrolítico.
- **Química analítica:** valoraciones redox (permanganato, dicromato, yodometría).

4º.- Valoraciones redox: idea y cálculos

Una valoración redox determina una concentración a partir de una reacción redox ajustada.

Paso clave: ajustar ecuación y obtener $n(e^-)$ intercambiados.

Método por equivalentes (muy usado):

- equivalentes oxidados = equivalentes reducidos
- $N_1 V_1 = N_2 V_2$ donde $N = \frac{\text{moles} \cdot n}{V}$

En problemas reales se trabaja también con:

$$\text{moles} = \text{Molaridad} \cdot \text{Volumen}(L)$$

y se enlaza con la estequiometría de la ecuación ajustada

- 5º.- Comprobaciones finales (criterios de control en cualquier ejercicio redox)
 6º.- Conservación de átomos (incluyendo O y H si se introdujeron H₂O, H⁺, OH⁻)
 7º.- Conservación de carga (suma de cargas a izquierda = derecha)
 8º.- Electrones cancelados en la suma global
 9º.- Si se usan E°:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$E^{\circ} > 0$$

10º.- Si se usa Nernst, verificar Q y el signo del término.

11º.- Constantes y datos que se usan en redox (habituales en Bachillerato)

- $F \approx 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ o $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ si se permite la aproximación
- A 298 K: 0,0592 V aparece en la forma decimal de Nernst para $\log_{10}$