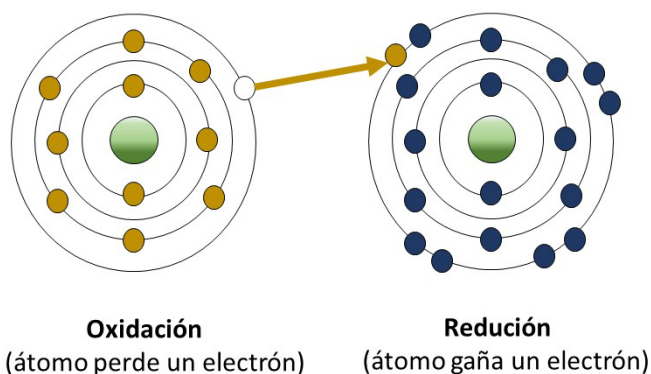


## Tema 6. REACCIÓNS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

A área da química que estuda a conversión entre a enerxía eléctrica e a enerxía química é a electroquímica. Os procesos electroquímicos son reaccións redox en donde a enerxía liberada por unha reacción espontánea transfórmase en electricidade, ou a electricidade utilízase para inducir unha reacción química. Este último proceso conócese como electrolise.



**Figura 6.1.** Esquema da transferencia dun electrón dun átomo a outro.

Nas reaccións redox transfírense electróns dunha substancia a outra (Figura 6.1). A perda de electróns durante a oxidación dun elemento distínguese por un aumento no seu número de oxidación ou estado de oxidación (nº de cargas que tería un átomo nunha molécula ou nun composto iónico se os electróns fosen transferidos completamente). A redución dun elemento implica unha diminución no seu estado de oxidación debido á ganancia de electróns.

En principio, é posible axustar calquera ecuación redox probando diferentes coeficientes para igualar o número de átomos de cada elemento en ambos lados da ecuación; pero se se empregan os métodos especiais para manexar as reaccións redox, é máis doado visualizar os procesos de transferencia de electróns. Nesta sección analizaremos un deles, o chamado método do ión-electrón. Neste método, a reacción global divídese en dúas semirreaccións: a reacción de oxidación e a reacción de redución. As ecuacións destas dúas semirreaccións axústanse por separado e logo súmanse para obter a reacción global axustada.

Para axustar a ecuación séguense os pasos que a continuación se relacionan:

- 1) Escríbese a ecuación non balanceada da reacción na súa forma iónica.
- 2) Dívídese a ecuación en dúas semirreaccións.
- 3) En cada semirreacción baláncanse os átomos diferentes de O e H.

4) As reaccións que se leven a cabo en medio ácido, para axustar os átomos de O engádese  $\text{H}_2\text{O}$ , e para axustar os átomos de H engádese  $\text{H}^+$ .

5) Para balancear as cargas engádense electróns a un lado de cada semirreacción. Se é necesario, iguálase o número de electróns nas dúas semirreaccións multiplicando unha delas ou ámbalas dúas-por coeficientes apropiados.

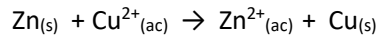
6) Súmanse as dúas semirreaccións e baláncase a ecuación final por inspección. Os electróns a ambos lados da ecuación deben cancelarse.

7) Verifícase que a ecuación conteña o mesmo tipo e número de átomos, así como as mesmas cargas en ambos lados da ecuación.

As reaccións en medio alcalino, baláncanse como en medio ácido. Logo, por cada ion  $\text{H}^+$  engádese un número igual de ions  $\text{OH}^-$  en ambos lados da ecuación.

## Celas galvánicas ou voltaicas

Pódese aproveitar a enerxía liberada por unha reacción redox espontánea. Os electróns son forzados a pasar a través dunha vía externa en lugar de actuar directamente sobre os reactivos:



Os metais conectados polo circuito externo chamámoslos electrodos sólidos.

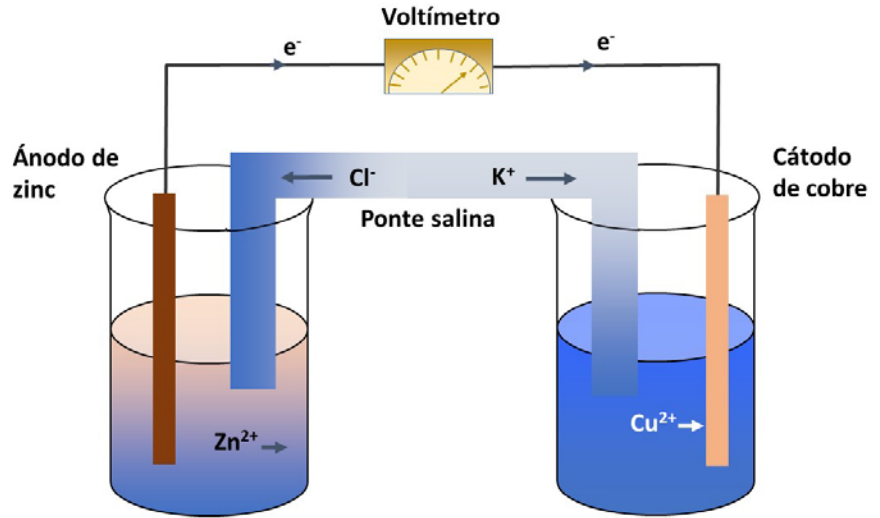


Figura 6.2. Esquema dunha cela voltaica

Electrodo no que se produce a oxidación: ánodo  $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(ac)} + 2e^-$

Electrodo no que se produce a redución: cátodo  $\text{Cu}^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

Ponte salina: cede ións para manter neutralidade de cargas nas dúas semicelas da pila.

Nunha cela voltaica é favorable enerxeticamente para os electróns fluir do ánodo cara ao cátodo pois hai unha diferenza de enerxía potencial entre as dúas semicelas.

Ao potencial ou forza motriz que move os electróns a través do circuito externo chamámola forza electromotriz (fem) ou potencial de cela. Depende de: i) a reacción química que ten lugar na cela; ii) a concentración dos reactivos/productos (nas condicións estándar ou normais: 1 M); iii) a temperatura (nas condicións estándar ou normais: 25 °C).

## Relación potencial-enerxía libre

O potencial da cela redox está relacionado coa enerxía libre de Gibbs segundo a expresión:

$$\Delta G = -nFE$$

onde F é a constante de Faraday (~96500 J/mol.e)

n é o número de moles de electróns transferidos

En condicións normais  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

Para condicións diferentes das normais aplícase a ecuación de Nerst:

$$E = E^\circ - (0.0591/n) \log Q, \text{ sendo } Q \text{ o cocente de reacción}$$

## Electrólise

Se as reaccións redox espontáneas dan lugar ás celas voltaicas e xeran electricidade, coa enerxía eléctrica pódese impulsar reaccións non espontáneas mediante os procesos electrolíticos.

Na electrólise os catións, cargados positivamente, deposítanse no cátodo, e os anións, cargados negativamente, fano no ánodo. O proceso de obtención de aluminio a partir do seu óxido é un exemplo de aplicación da electrólise, pero tamén se utiliza na galvanoplastia (pola que se recubre un obxecto metálico cunha capa fina doutro metal), na produción de cloro ou no refino do cobre.