

Tema 8: Equilibrio en fase acuosa. Reacciones de oxidación - reducción

- 8.1 Introducción
- 8.2 Oxidantes, reductores y números de oxidación
- 8.3 Ajuste de ecuaciones redox
- 8.4 Celdas electroquímicas
 - 8.4.1 Diagrama de celda
- 8.5 Potenciales estándar de reducción
 - 8.5.1 Tabla de potenciales estándar de reducción
- 8.6 Termodinámica de las reacciones redox
- 8.7 Ecuación de Nernst
- 8.8 Electrólisis
 - 8.8.1 Electrólisis del agua
 - 8.8.2 Electrólisis de NaCl fundido
 - 8.8.2 Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl
 - 8.8.3 Leyes de Faraday
- 8.9 Estabilidad de especies en agua
- 8.10 Diagramas redox: diagramas de Latimer



Introducción

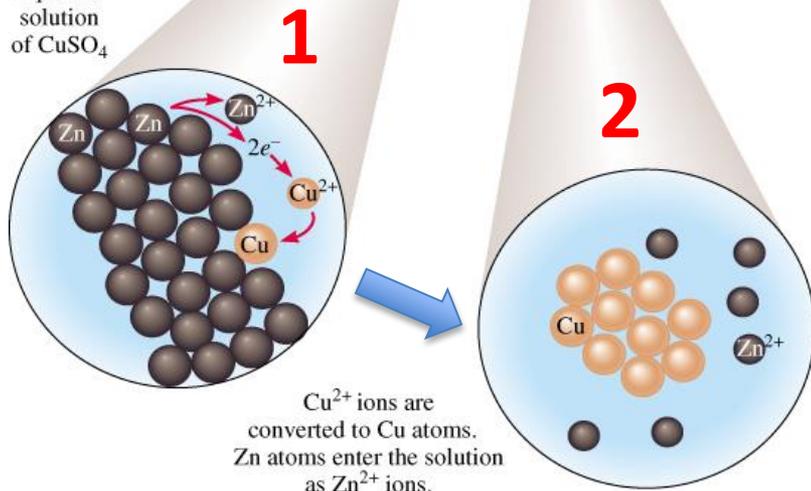
Los productos químicos cotidianos que podemos tener envasados para poder ser utilizados en procesos redox son menos comunes que los ácido-base: lejía, agua oxigenada ... Sin embargo, este tipo de procesos son los más comunes en nuestra vida cotidiana: la respiración, el crecimiento, la descomposición de los alimentos, la combustión, la fermentación, la muerte La vida, en general, se sustenta sobre una serie de complejos procesos de oxidación-reducción (redox). Igualmente, muchos procesos industriales se basan en transformaciones redox. Las pilas y las células electrolíticas, el cracking del petróleo y obtención de sus derivados, la obtención de amoníaco, ácido nítrico, sulfúrico... La industria alimentaria, con el uso de antioxidantes, supone también una parte muy importante de la manufactura de productos alimenticios. La oxidación del hierro supone un proceso que tiene muchas implicaciones económicas, de ahí el uso de pinturas para proteger las superficies metálicas de la corrosión. La química atmosférica también presenta una gran cantidad de procesos redox son innumerables estos procesos.



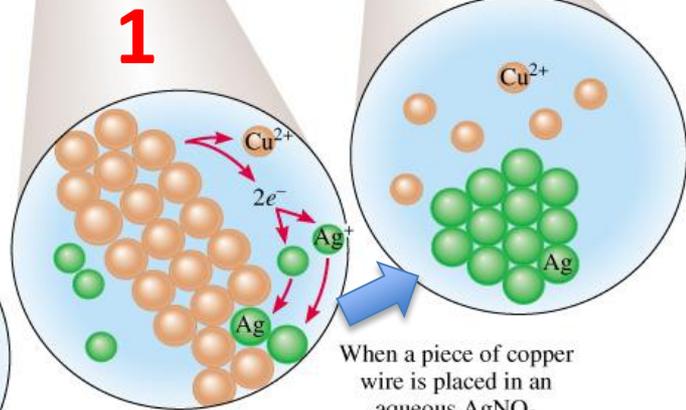
Introducción



The Zn bar is in aqueous solution of CuSO_4



Cu^{2+} ions are converted to Cu atoms. Zn atoms enter the solution as Zn^{2+} ions.



When a piece of copper wire is placed in an aqueous AgNO_3 solution Cu atoms enter the solution as Cu^{2+} ions, and Ag^+ ions are converted to solid Ag.

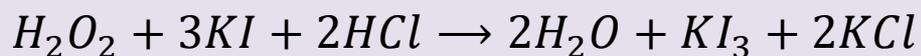
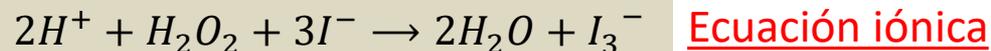
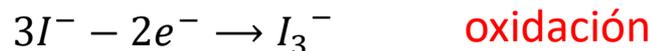
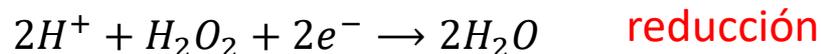


Oxidantes, reductores y números de oxidación

Así como las reacciones ácido-base se caracterizan por procesos de transferencia de protones, las reacciones redox se consideran como reacciones de transferencia de electrones. Por conveniencia, suele ser conveniente dividir estas reacciones en dos etapas: la de oxidación y la de reducción. Cada una de estas etapas se denomina **semirreacción**, y *muestran explícitamente los electrones transferidos en el proceso de oxidación y en el de reducción*.

Una **semirreacción de oxidación** se refiere a aquella *que implica la pérdida de electrones*. Una **semirreacción de reducción** es aquella *que implica la ganancia de electrones*.

Dichas semirreacciones han de estar ajustadas en masa y su suma directa nos da el **proceso iónico** completo. Nosotros nos referiremos únicamente a procesos en disolución acuosa.



Ecuación molecular



Oxidantes, reductores y números de oxidación

Se pueden seguir las siguientes reglas para asignar números de oxidación:

1. En los elementos en su estado natural, cada átomo tiene estado de oxidación cero.
2. Para los iones monoatómicos, el estado de oxidación es igual a la carga del ion.
3. El número de oxidación del oxígeno en la mayoría de los compuestos es -2, excepto cuando está como peróxido que tiene -1.
4. El del H es +1, excepto cuando está formando hidruros binarios con metales, que entonces tiene -1.
5. El F tiene siempre -1. El resto de los halógenos (Cl, Br y I) tienen estados de oxidación negativos cuando forman iones halogenuros. Cuando están combinados con oxígeno en oxoácidos y oxoaniones tienen números de oxidación positivos.

En una molécula neutra la suma de todos los estados de oxidación debe ser cero. En un ion poliatómico, en cambio, la suma de los estados de oxidación debe ser igual a la carga neta del ion.

Los números de oxidación no tienen por qué ser necesariamente enteros.



Oxidantes, reductores y números de oxidación

Estados de oxidación comunes para elementos seleccionados:

NO METALES		METALES	
H ⁽¹⁾	±1	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ag, NH ₄ ⁺	+1
F	-1	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd	+2
Cl, Br, I	-1; +1, +3, +5, +7	Cu, Hg ⁽⁵⁾	+1, +2
O ⁽²⁾	-2	Al	+3
S ⁽³⁾ , Se, Te	-2; +2, +4, +6	Au	+1, +3
N ⁽⁴⁾	-3; +1, +2, +3, +4, +5	Fe, Co, Ni	+2, +3
P	-3; +1, +3, +5	Sn, Pb, Pt, Pd	+2, +4
As, Sb, Bi	-3; +3, +5	Ir	+3, +4
B	-3; +3	Cr ⁽⁶⁾	+2, +3, +6
C	-4; +2, +4	Mn ⁽⁶⁾	+2, +3, +4, +6, +7
Si	-4, +4	V ⁽⁶⁾	+2, +3, +4, +5

Publicado por José Luíz García García en
Cómo leer los estados de oxidación o valencias en la tabla periódica
Blog Ciencias de Joseleg

Nota.- No olvidar que el estado de oxidación cero está presente siempre para todos los elementos.



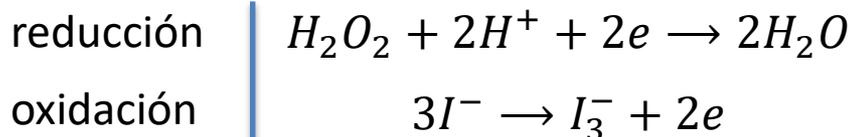
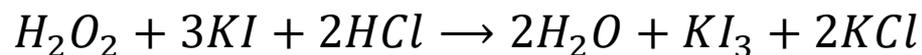
Oxidantes, reductores y números de oxidación

No siempre los estados de oxidación son evidentes.

Determinar los estados de oxidación del oxígeno en cada uno de estos compuestos:



Oxidantes, reductores y números de oxidación

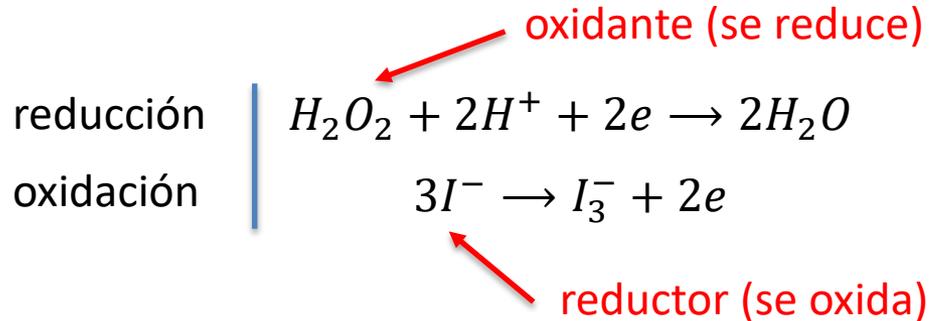
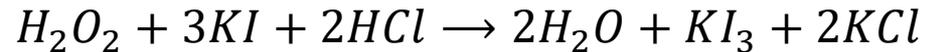


Para hacer un seguimiento de los electrones en las reacciones redox, hay que asignar número de oxidación a los reactivos y productos. El **número o estado de oxidación** es *el número de cargas (con su signo) que tendría un átomo en una molécula o compuesto iónico si los electrones fuesen transferidos completamente al elemento más electronegativo o al que actúe con un número de oxidación fijo por el tipo de compuestos que forme.*

Los cambios en los estados de oxidación reflejan el número de electrones transferidos y permiten identificar a simple vista los elementos que se han oxidado y reducido.



Oxidantes, reductores y números de oxidación

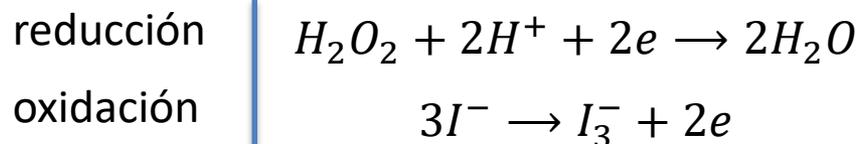


La sustancia que se oxida actúa como **agente reductor**, porque dona electrones. La sustancia que se reduce actúa como **agente oxidante**, porque acepta electrones. El número de electrones que dona el agente reductor debe ser finalmente el mismo que el número de electrones que gana el agente oxidante.



Oxidantes, reductores y números de oxidación

Para que la carga quede ajustada (garantizando así la electroneutralidad del proceso global) las semirreacciones se multiplican convenientemente para que los electrones transferidos en ambas semirreacciones sean iguales. Si ya lo son, no es necesario hacer nada:



Ecuación iónica

Solo aparecen las especies implicadas en el proceso redox



Ajuste de reacciones redox

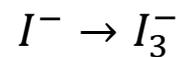
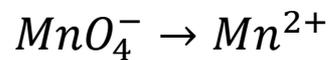
Lo mejor es usar el **método del ion-electrón**. La ecuación así ajustada es lo que se denomina **ecuación iónica**, donde solo están representadas las especies que se oxidan o reducen, no así los denominados iones expectantes.

1. Se divide el proceso redox en dos semirreacciones: una de oxidación y otra de reducción.
2. Cada semirreacción se ajusta en masa. Si existen especies con oxígeno (del tipo XO_m^{n+}), en medio ácido se agrega agua en los productos para ajustar los átomos de O y protones en los reactivos para ajustar los átomos de H; en medio básico se agregan doble número de aniones hidróxido en los productos del necesario para ajustar los átomos de O, y agua en los reactivos para ajustar los átomos restantes de oxígeno e hidrógeno.
3. Si las semirreacciones tienen diferente número de electrones, tendremos que multiplicar una o las dos semirreacciones por un número entero para igualar el número de electrones transferidos en ambas.
4. Se suman ambas semirreacciones y se revisa el ajuste de la ecuación global. Se verifica entonces que la reacción global tiene el mismo número de átomos y de cargas totales a ambos lados de la ecuación.



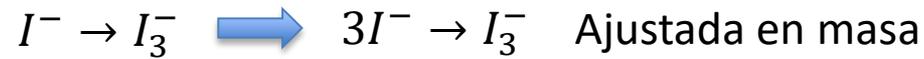
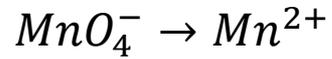
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



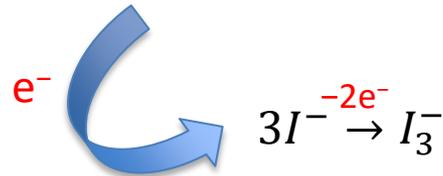
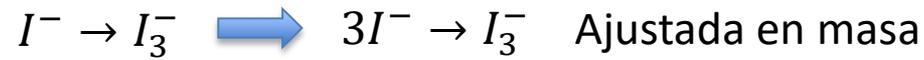
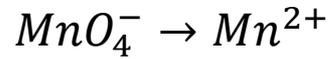
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



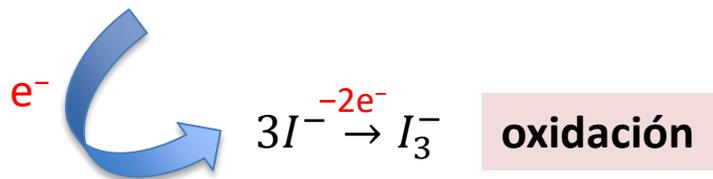
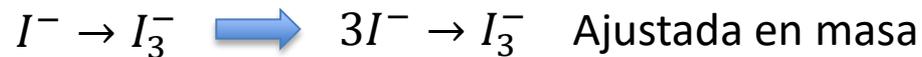
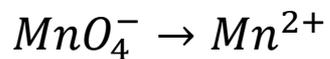
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



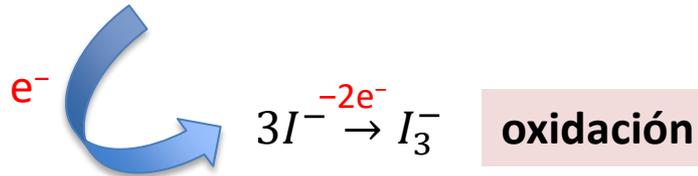
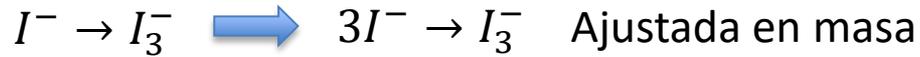
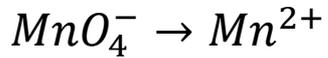
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



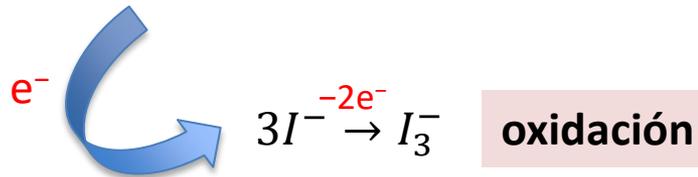
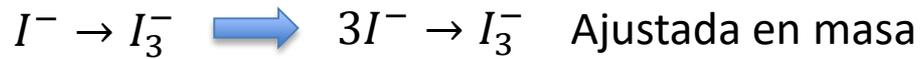
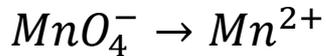
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



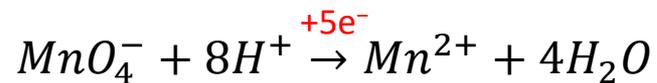
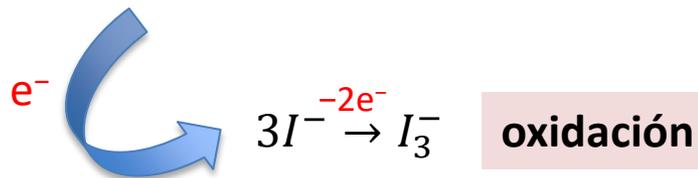
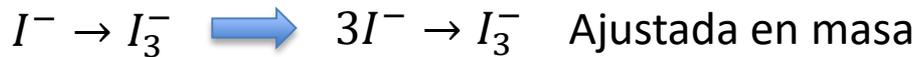
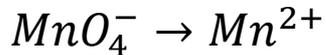
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



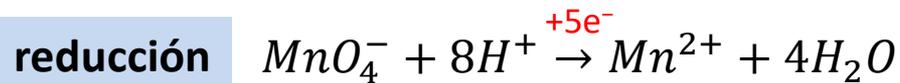
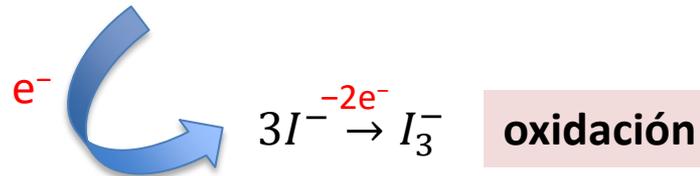
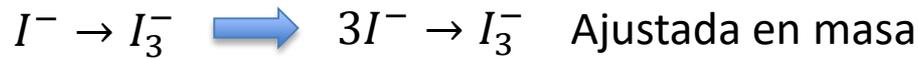
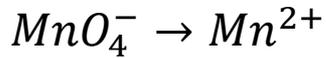
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



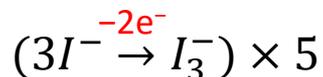
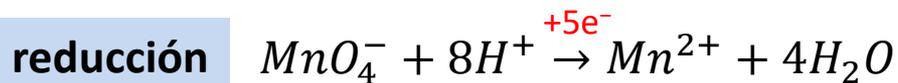
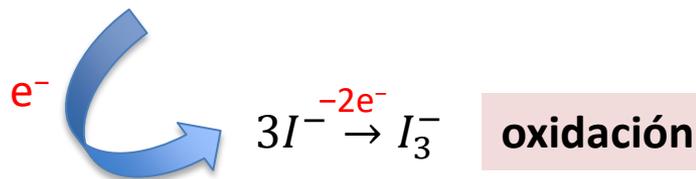
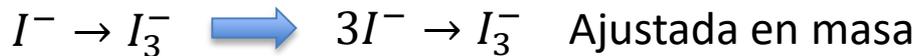
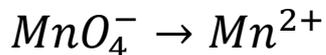
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



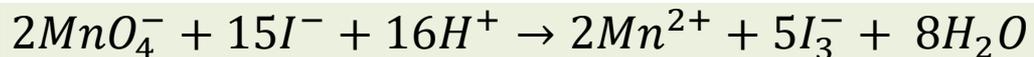
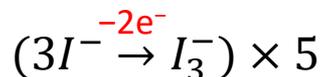
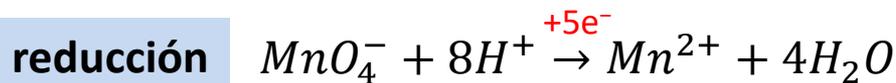
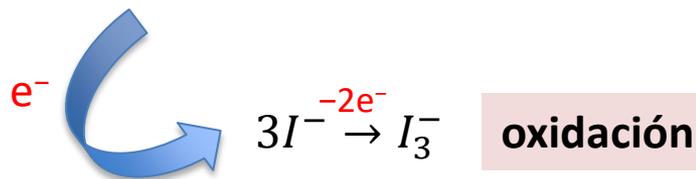
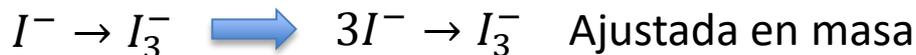
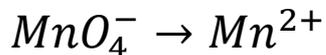
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido



Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio ácido

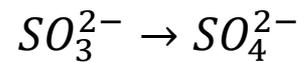
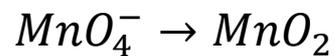


**Ecuación iónica
ajustada en carga y masa**



Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio básico



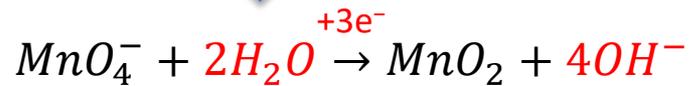
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio básico



Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio básico



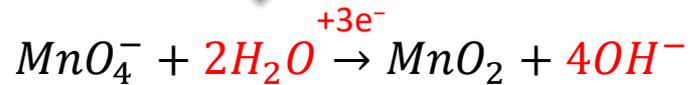
reducción

Ajustada en masa



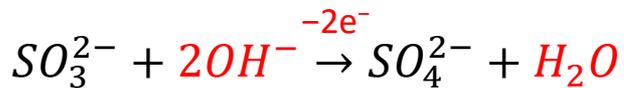
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio básico



reducción

Ajustada en masa



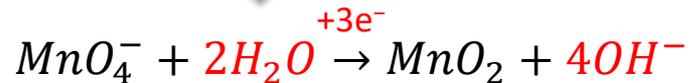
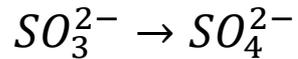
oxidación

Ajustada en masa



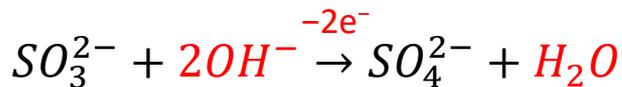
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio básico



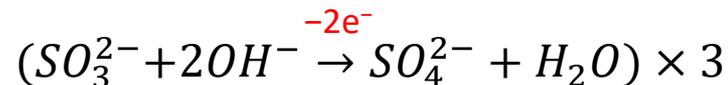
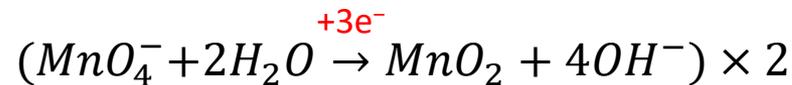
reducción

Ajustada en masa



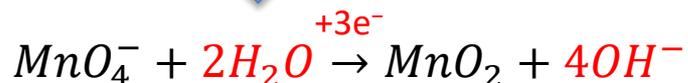
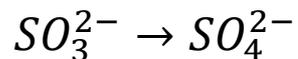
oxidación

Ajustada en masa



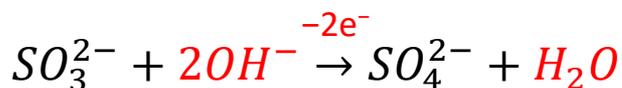
Ajuste de reacciones redox

Ajuste en medio básico



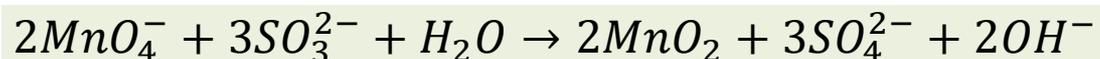
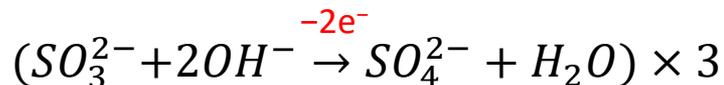
reducción

Ajustada en masa



oxidación

Ajustada en masa



Ecuación iónica ajustada en carga y masa



Un anión especial: el triyoduro

El anión triyoduro (I_3^-) suele emplearse como equivalente del yodo molecular (I_2), dado el equilibrio: $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, donde el I_2 presenta un estado de oxidación cero.

Sin embargo, el anión triyoduro es una estructura física, lineal y simétrica, constituida por tres átomos de yodo que comparten una carga negativa.

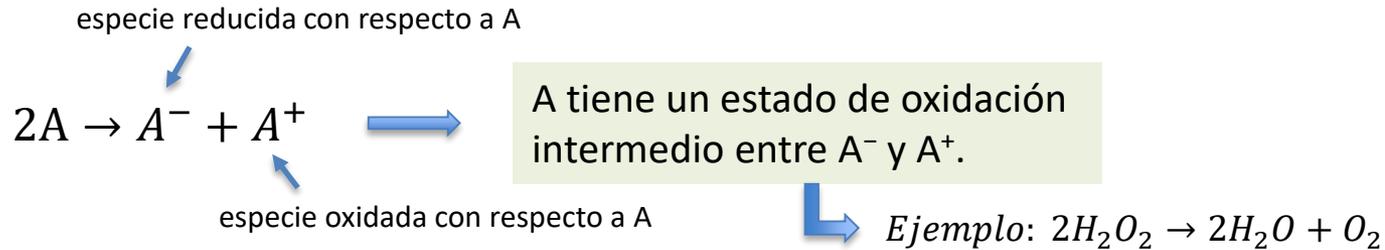
Según esto, el estado de oxidación del yodo en esta especie debería de ser $-1/3 = -0.33$, al igual que el estado de oxidación del oxígeno en el ozono (O_3) es cero.

Normalmente se evita la discusión acerca del estado de oxidación considerando el cambio en la carga en ambos miembros de la semireacción de oxidación:



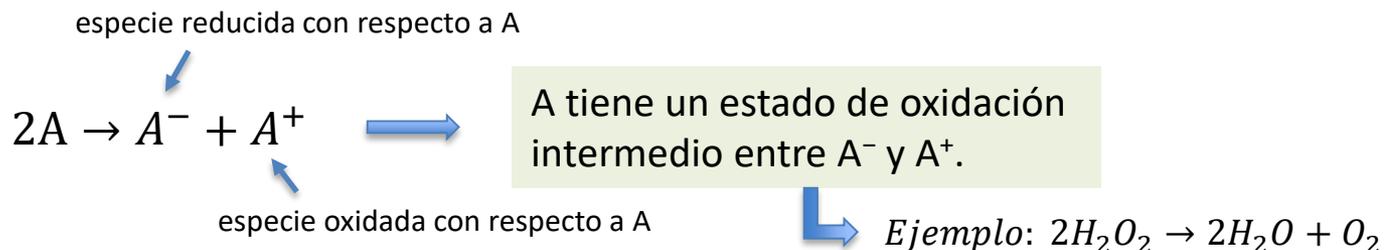
Desproporción y coproporción

En algunas ocasiones sucede que ciertas sustancias, en agua, no son estables desde un punto de vista redox, pudiendo sufrir reacciones en las que estas se oxidan y se reducen. Se habla entonces de **desproporción o dismutación**.

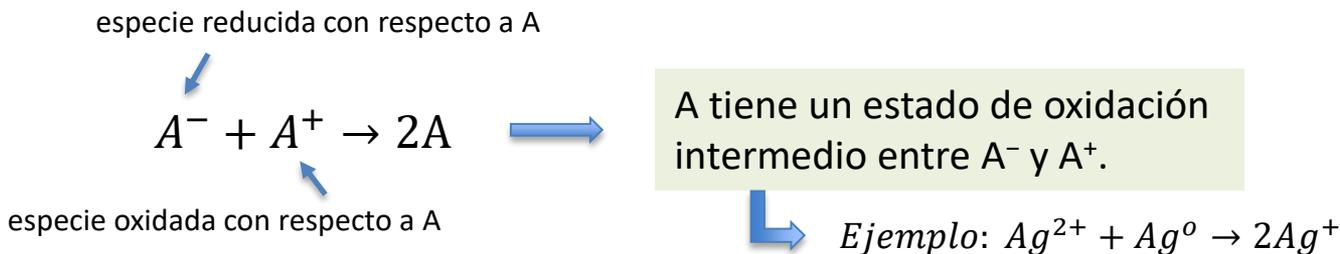


Desproporción y coproporción

En algunas ocasiones sucede que ciertas sustancias, en agua, no son estables desde un punto de vista redox, pudiendo sufrir reacciones en las que estas se oxidan y se reducen. Se habla entonces de **desproporción o dismutación**.



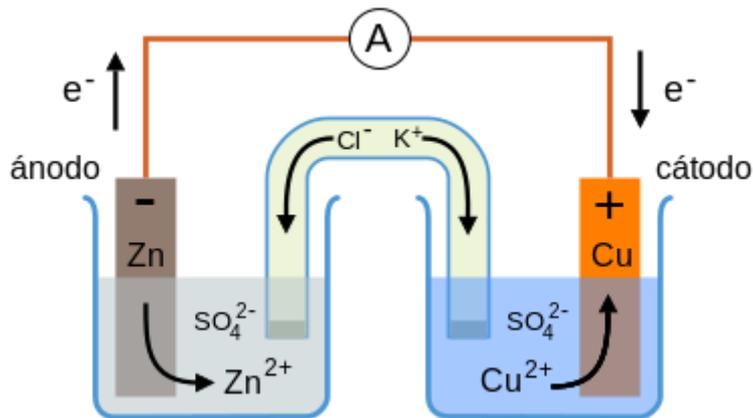
También puede darse el caso en el que una especie oxidada y otra reducida reaccionen entre sí para dar una misma especie. Se habla entonces de reacciones de **coproporción**.



Celdas electroquímicas

Ya hemos visto antes en un ejemplo que si sumergimos una pieza de Zn metálico en una disolución de CuSO_4 , el metal se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico. En esta reacción los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Zn) al agente oxidante (Cu^{2+}), en lo que supone una reacción redox. Sin embargo, si separamos físicamente el oxidante del reductor, pero dejamos que la transferencia de electrones tenga lugar a través de un medio conductor, podemos generar, conforme la reacción progresa, un flujo de electrones que genera electricidad (trabajo eléctrico).

Una **celda electroquímica o galvánica o voltaica o simplemente pila**, es un dispositivo para generar electricidad a partir de una reacción redox espontánea.

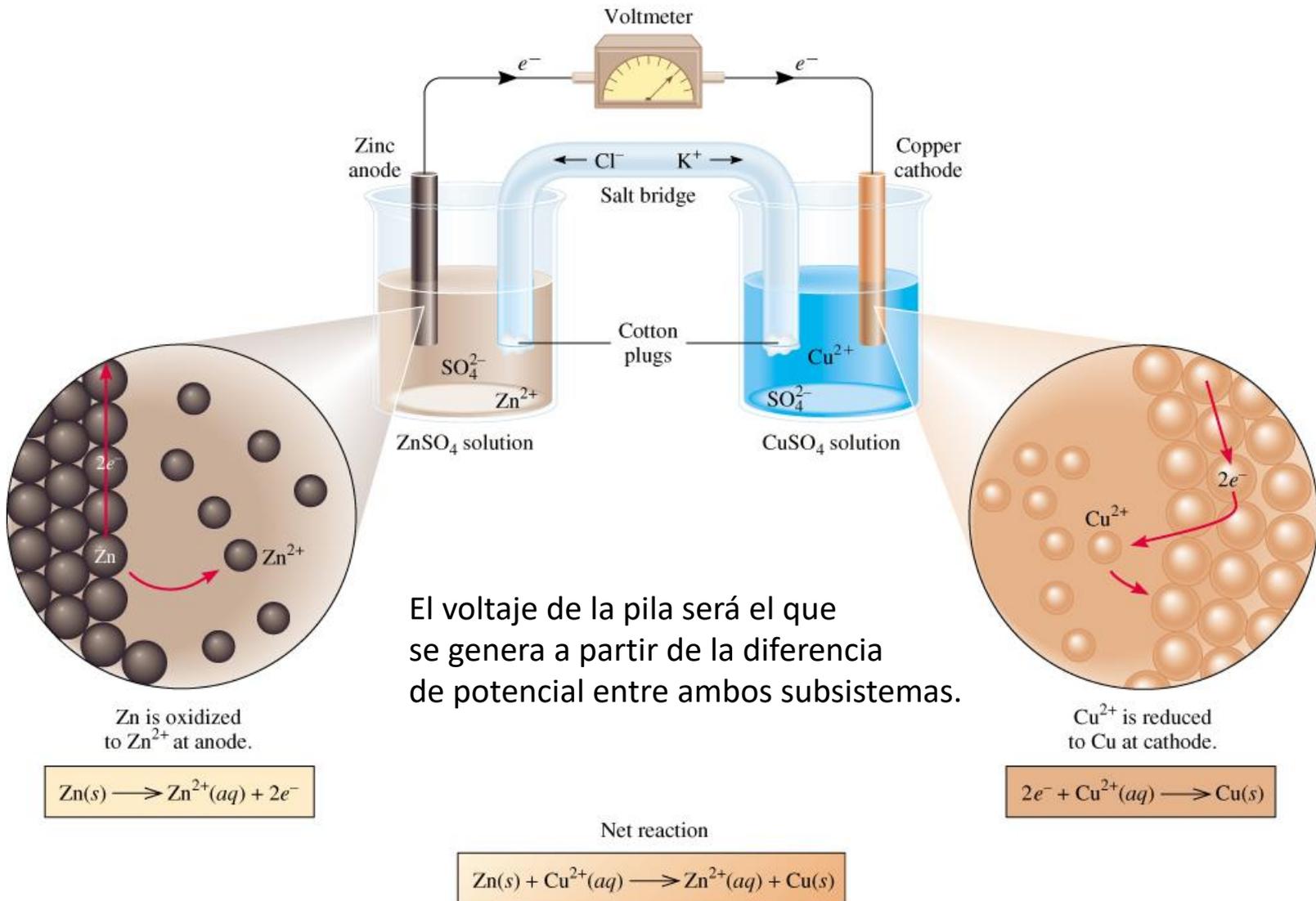


Pila Daniell

De Jfmlero - Trabajo propio, CC BY-SA 4.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=39451310>



Celdas electroquímicas



Celdas electroquímicas

En el ejemplo, las barras de zinc y cobre serían los **electrodos**. Por definición, el **ánodo** (-) es el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación y el **cátodo** (+) donde se lleva a cabo la reducción. Para que la celda funcione tiene que haber un *puente salino* (barrera conductora que impide la mezcla de las disoluciones de cada electrodo) que solucione la acumulación de cargas en ambos electrodos, ya que los cationes del mismo van hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo, manteniendo así la electroneutralidad.

La corriente fluye del ánodo al cátodo porque hay una diferencia de potencial eléctrica entre los electrodos. Esta diferencia de potencial puede medirse con un voltímetro y es lo que se denomina **voltaje de celda, potencial de celda o fem** (fuerza electromotriz). Este *potencial de celda* depende de los electrodos y de los iones, es decir, de la reacción en sí, pero también de las concentraciones y de la temperatura a la que opera la celda. Para representar una celda electroquímica se usa lo que se conoce como *diagrama de celda*:



(La línea vertical denota el límite entre las fases, y la doble línea vertical representa el puente salino). El ánodo se representa siempre a la izquierda.



Diagrama de celda

Forma de representar la pila en la escritura tal y como se disponen los diferentes elementos y reacciones que tienen lugar de forma experimental.

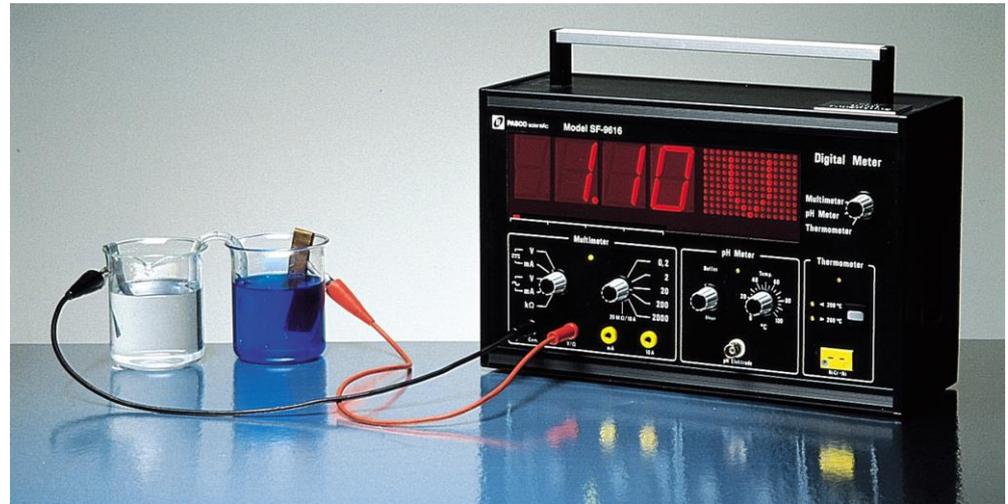


Diagrama de celda



$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$$



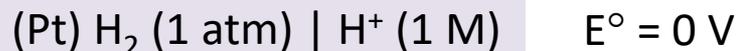
ánodo

cátodo



Potenciales estándar de reducción

Para poder asignar un potencial a cada electrodo y así poder calcular el potencial de una celda (como suma de los potenciales eléctricos en los electrodos) necesitamos usar un electrodo de referencia que nos sirva para determinar los potenciales relativos de los demás. Este electrodo es el electrodo de hidrógeno para el que, a 25 grados y 1 atm de presión de H_2 y una concentración de HCl 1 M, su potencial para la reducción se define exactamente como cero.



E° es el potencial estándar de reducción, que se define como el potencial de un electrodo asociado con una semirreacción de reducción cuando todos los solutos son 1 M y todos los gases están a 1 atm. El electrodo de hidrógeno en esas condiciones se conoce como el **electrodo estándar de hidrógeno**.

Por convenio, el potencial estándar de celda que resulta de las contribuciones de los potenciales de reducción del ánodo y el cátodo viene dada por

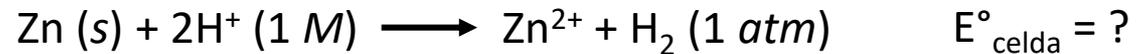
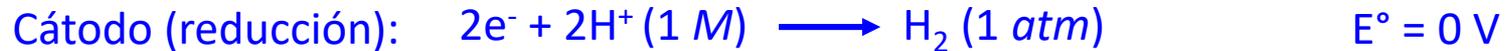
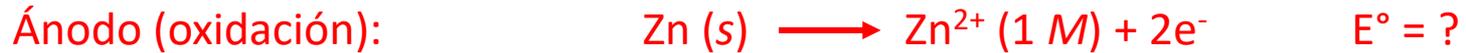
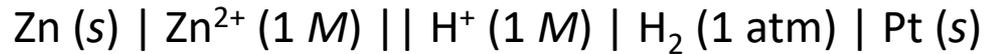
$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo} = E^\circ_{reducción} + E^\circ_{oxidación}$$

Descripción solo válida para pilas

De esta manera podemos obtener un potencial estándar de reducción para cada semirreacción de reducción comparándola con el electrodo estándar de hidrógeno (electrodo de referencia) y generar una tabla de potenciales estándar de reducción. Esto nos permite calcular el potencial estándar de una celda conociendo el de ambos potenciales estándar de reducción.



Electrodo estándar de hidrógeno



$$\text{f.e.m} = +0.76 \text{ V} = E^\circ_{\text{celda}} \longrightarrow E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

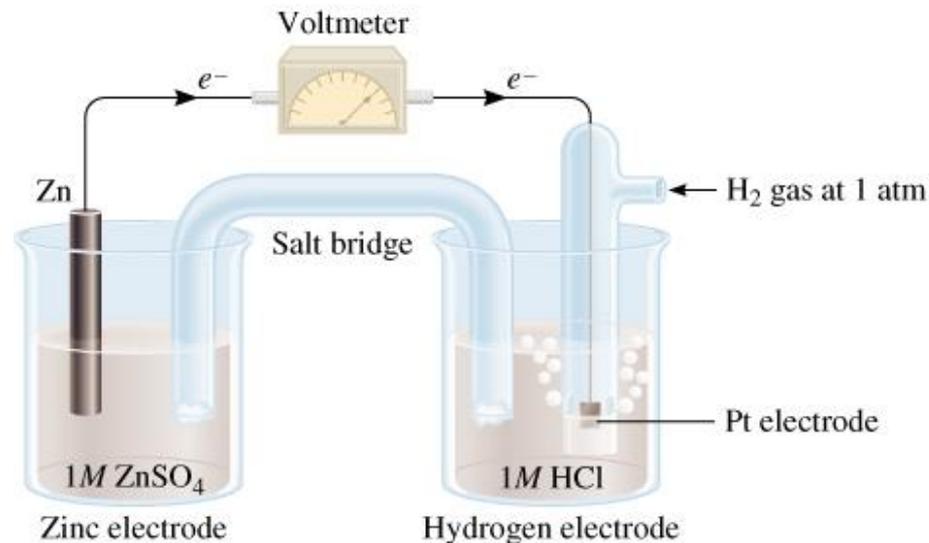


Tabla de potenciales estándar de reducción

- Los valores de E° están tabulados solo para los procesos de reducción. Por tanto, cuanto más positivo es E° , mayor es la tendencia a reducirse.
- Así, valores muy positivos implican fuertes oxidantes (gran tendencia a reducirse) y valores muy negativos implican fuertes reductores (gran tendencia a oxidarse).
- Las semirreacciones son reversibles, y el signo de E° cambia cuando se invierte la reacción (reducción por oxidación y viceversa), pero su valor se mantiene igual.
- El cambio de los coeficientes estequiométricos de una semirreacción no afecta al valor de E° porque es una propiedad intensiva, es decir, el valor de E° no se modifica por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de disolución (sí afecta la concentración).
- Es importante señalar que el uso de los potenciales de reducción estándar solo tiene sentido en disolución acuosa y no son aplicables ni a reacciones en fase sólida, ni gaseosa, ni en otros disolventes diferentes a agua.

Half-Reaction	$E^\circ(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.07
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.92
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.68
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.59
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.53
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{Cu}^2+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

[†] For all half-reactions the concentration is 1 M for dissolved species and the pressure is 1 atm for gases. These are the standard-state values.



Ejercicio 3 (relación redox)

Preguntas previas

¿Es el oxidante más débil, el reductor más fuerte? ¿Es el oxidante más fuerte, el reductor más débil?

Respuesta

No, en ambos casos lo es su forma reducida.

Y también

¿Es el reductor más débil, el oxidante más fuerte? ¿Es el reductor más fuerte, el oxidante más débil?

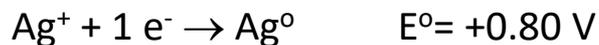
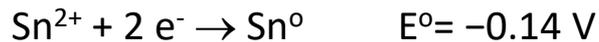
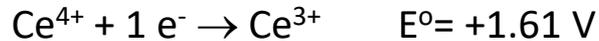
Respuesta

No, en ambos casos lo es su forma oxidada.



Ejercicio 3 (relación redox)

3. Dadas las siguientes semirreacciones y sus valores de potencial de reducción estándar:



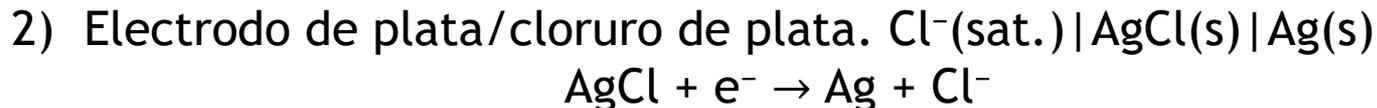
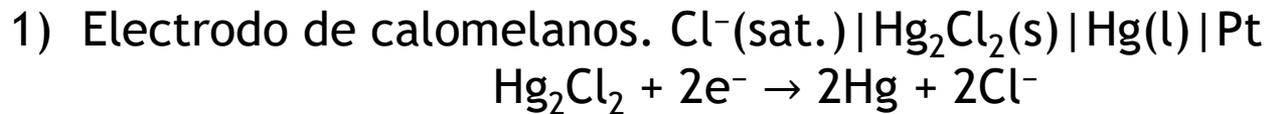
Indica:

- ¿Cuál es el agente oxidante más débil?
- ¿Cuál es el agente oxidante más energético?
- ¿Cuál es el agente reductor más fuerte?
- ¿Cuál es el agente reductor más débil?
- ¿Puede el Sn° reducir al ión Ag^{+} a Ag° ?
- ¿Puede el Hg° reducir al Sn^{2+} a Sn° ?
- ¿Qué iones podrían ser reducidos por el Sn° ?
- ¿Qué metales podrían ser oxidados por el ión Ag^{+} ?



Otros electrodos estándar

Antiguamente, dadas las dificultades operativas que presentaba el manejo de un electrodo de hidrógeno, demasiado frágil para la mayoría de las aplicaciones prácticas, dio lugar a la utilización de otros electrodos de referencia que lógicamente deben de reunir determinadas condiciones. Aparte de ser manejables y de construcción sencilla, la condición fundamental es que el potencial de equilibrio de la reacción de óxido-reducción (redox) que tenga lugar en ellos, permanezca constante respecto al electrodo de hidrógeno. En estas condiciones, en cualquier momento se podría referir un potencial a estos y, por ende, al del electrodo de hidrógeno dado que la relación que existe entre estos electrodos y el de hidrógeno es perfectamente conocida. Los más importantes son:



Otros electrodos estándar

<i>Tipo de electrodo</i>	<i>Reacción electródica</i>	<i>Potencial a 25°C V vs. ENH</i>
Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$E = 0.276 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$ KCL sat. E = 0.244 V coeficiente temperatura: - 0.65 mV/°C
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$E = 0.6151 - 0.295 \log [\text{SO}_4^{2-}]$ K ₂ SO ₄ sat. E = 0.710 V
Plata/cloruro de plata Ag/AgCl, Cl ⁻	$\text{AgCl} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$E = 0.2224 - 0.0591 \log [\text{Cl}^-]$ coeficiente temperatura: - 0.6mV/°C 0.1 M KCl E = 0.288 V 1 M KCl E = 0.222 V agua mar E = 0.250 V
Cobre/sulfato de cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E = 0.340 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}]$ CuSO ₄ sat. E = 0.318 V, coeficiente temperatura: - 0.9mV/°C
Zinc/agua de mar	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$E \cong - 0.80 \text{ V}$



Termodinámica de las reacciones redox

El trabajo eléctrico que puede hacer la celda viene dado por el producto de la carga total (número de moles de electrones intercambiados entre el agente oxidante y el reductor, n , multiplicado por la carga molar del electrón o constante de Faraday, F) y la f.e.m de la celda en una pila o el potencial resultante de un proceso redox. Dado que la variación de energía libre es la energía disponible para hacer trabajo, puede escribirse, en condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

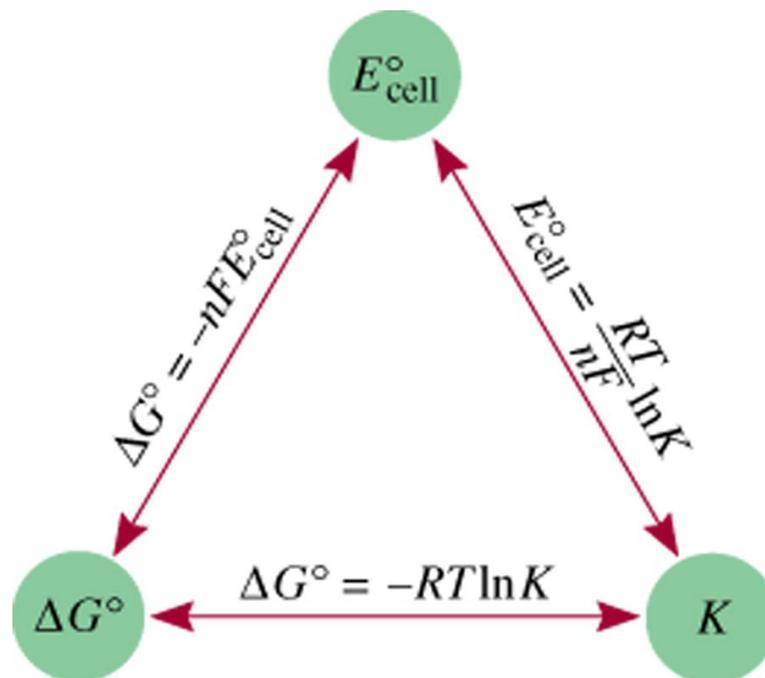
El signo negativo denota que el trabajo eléctrico lo realiza el sistema sobre los alrededores. De aquí se desprende que, para que la reacción sea espontánea ($\Delta G^\circ < 0$), el potencial de la celda debe de ser positivo. F es igual a $N_A \cdot e$ y equivale a 96485 C/mol o 96485 J/(V·mol).

Como también $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, se puede relacionar E° con K .

$$-nFE^\circ = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{0.0257V}{n} \ln K = \frac{0.0591 V}{n} \log K$$



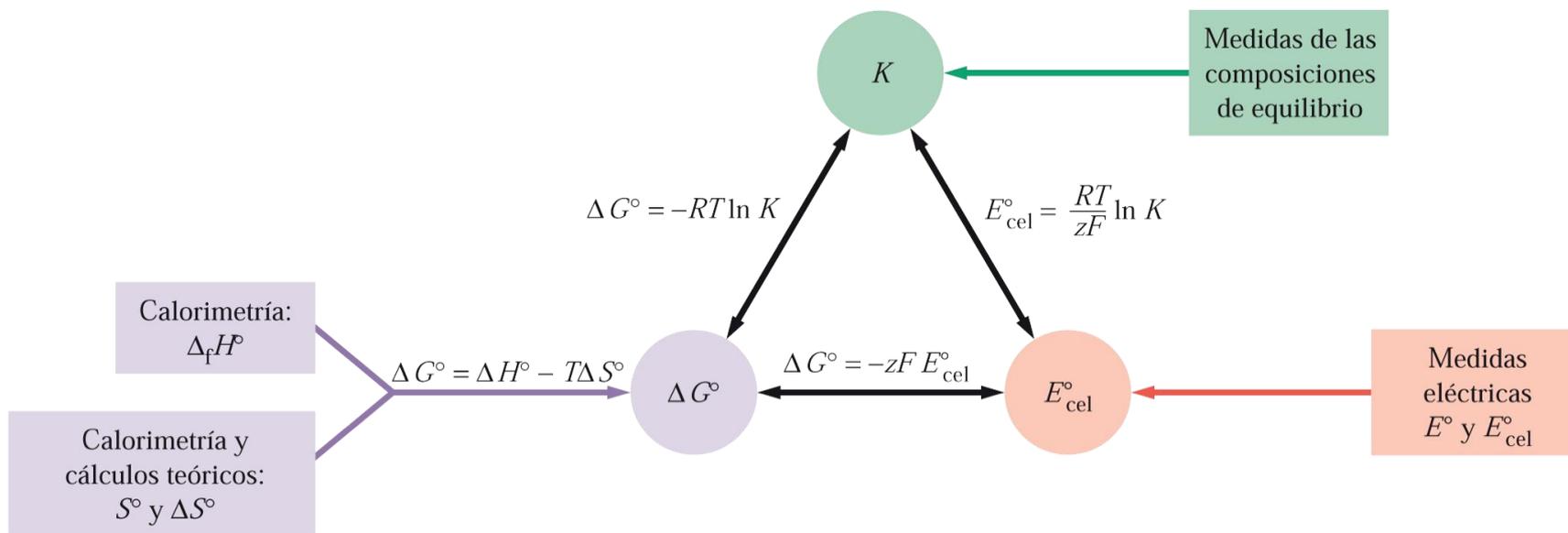
Termodinámica de las reacciones redox



ΔG°	K	E°_{cell}	Reaction under Standard-State Conditions
Negative	>1	Positive	Spontaneous
0	$=1$	0	At equilibrium
Positive	<1	Negative	Nonspontaneous. Reaction is spontaneous in the reverse direction.



Relación entre E°_{cel} , ΔG° y K



Ecuación de Nernst

El potencial de celda estándar solo es válido cuando las concentraciones de las especies presentes son 1 M. Esas no suelen ser las condiciones habituales. No obstante, se puede relacionar el potencial de celda con la concentración de reactivos y productos para una reacción que no se encuentra en estado estándar. En este caso, basta con introducir Q en lugar de K. Así,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ -nFE &= -nFE^\circ + RT \ln Q\end{aligned}$$

Potencial en condiciones
no estándar



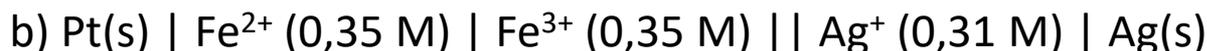
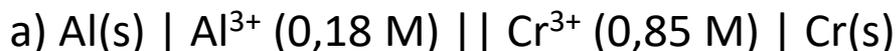
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \log Q$$

La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y de los productos en una reacción redox (cuando en la reacción de celda participan gases, sus concentraciones deben expresarse en atmósferas). Durante el funcionamiento de la celda electroquímica, los electrones fluyen del ánodo al cátodo, generándose los productos y consumiéndose los reactivos. Esto supone que Q va aumentando y, por tanto, E tiene que disminuir. Finalmente, cuando se alcanza el equilibrio ($Q = K$) ya no hay transferencia de electrones ($E = 0$).



Ejercicio 7 (relación redox)

7. Usando los valores necesarios de potencial estándar, calcular la fuerza electromotriz, a 25 °C, asociada a las siguientes pilas.

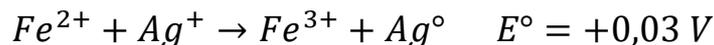


Datos: a) $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$
b) $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$
c) $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Ecuación de Nernst (a 25 °C):

$$E = E^\circ - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \log Q$$

a) $E = +0,93 \text{ V}$; c) $E = +0,67 \text{ V}$



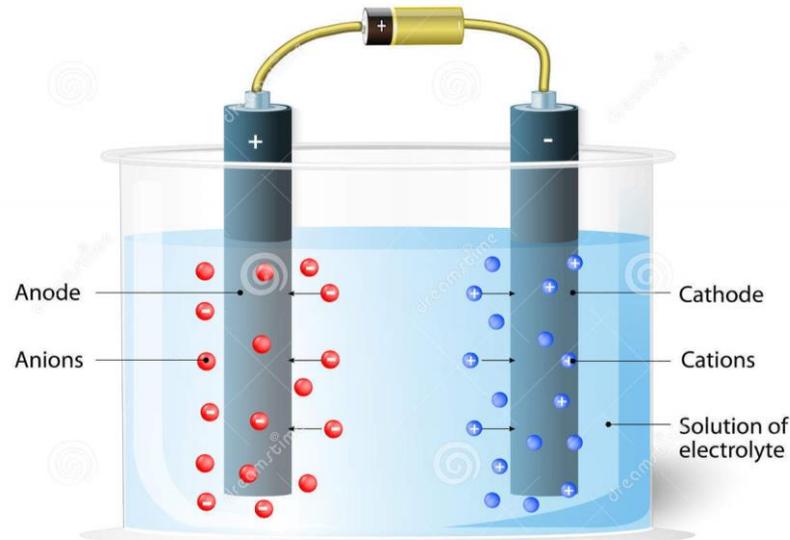
$$E = +0,03 \text{ V} - 0,0591 \text{ V} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]} \approx 0 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad \text{Equilibrio (Q = K)}$$

Nota.- Cuando haya que multiplicar semirreacciones, n es igual al mínimo común múltiplo.



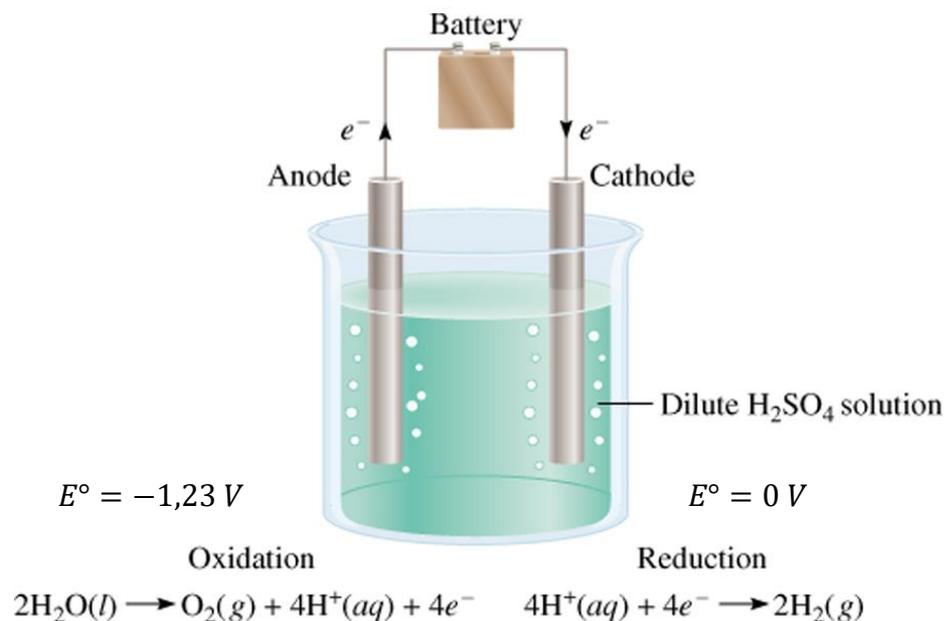
Electrólisis

A diferencia de una pila, en la **electrólisis** *utilizamos energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea*. Este proceso se lleva a cabo en una **celda electrolítica**. En ella ocurre la captura de electrones por los cationes en el cátodo (reducción) y la liberación de electrones por los aniones en el ánodo (oxidación). En este caso, el polo positivo es el ánodo y el negativo es el cátodo y se cierra el circuito a través de la propia disolución, siempre que contenga iones suficientes para conducir la electricidad (electrolito).



Electrólisis del agua

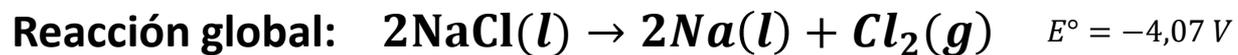
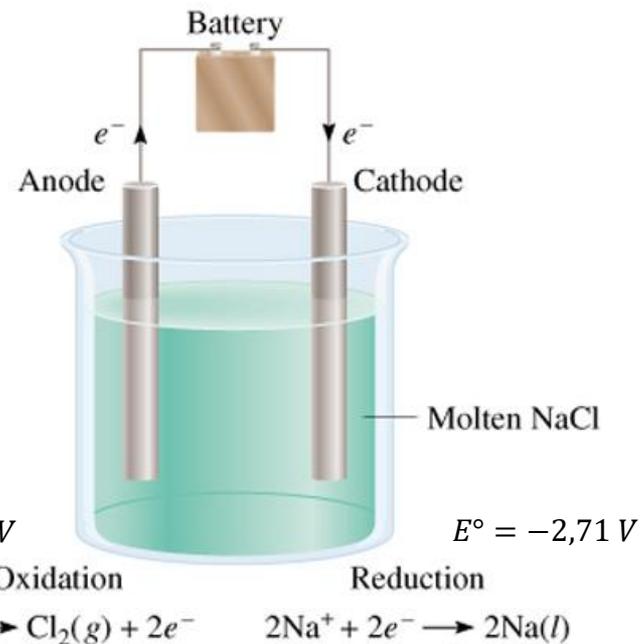
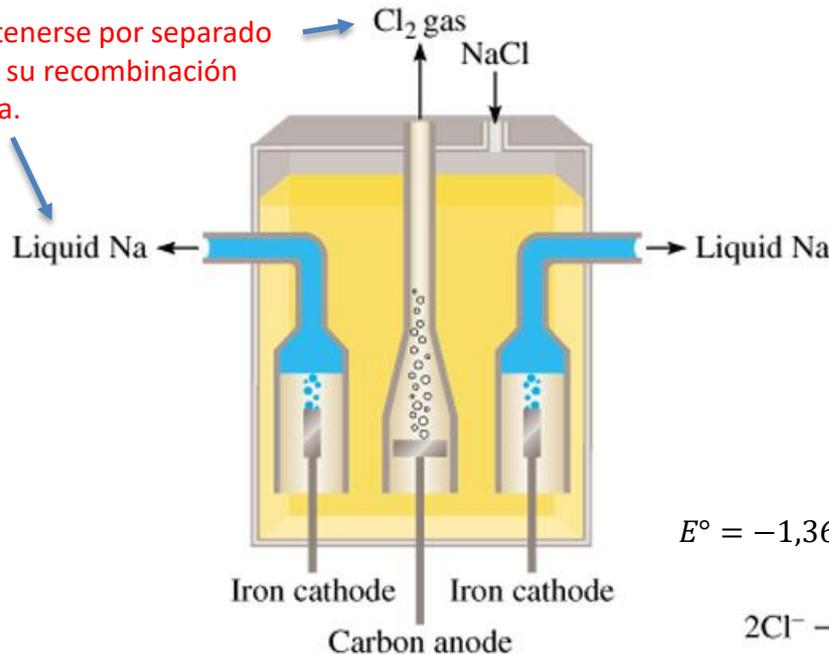
Podemos usar una celda electrolítica para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Esto se hace con dos electrodos inertes de platino, pero hay que tener en cuenta que en el agua pura no hay suficientes iones para que haya corriente eléctrica efectiva, por lo que es necesario usar electrolitos que aporten los iones necesarios para el paso de corriente, como el uso de disoluciones ácidas basadas en H_2SO_4 (ej. 0,1 M). El ácido no se consume durante el proceso.



Electrólisis de NaCl fundido

Se realiza a gran escala en la denominada celda Downs, cuya temperatura de trabajo es de unos 600 °C bajo una corriente continua de unos 7 V. En ausencia de agua, el NaCl semifluido (p.f. = 801 °C) actúa por sí mismo como electrolito ya que la red cristalina está rota. En este caso, la reducción del Na⁺ conduce, en el cátodo, a la obtención de Na metálico (fundido), mientras que la oxidación de los Cl⁻, en el ánodo, nos conduce a la obtención de Cl₂ (gas).

Han de obtenerse por separado para evitar su recombinación espontánea.

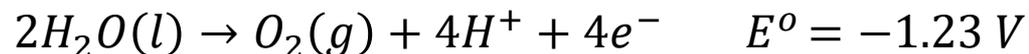
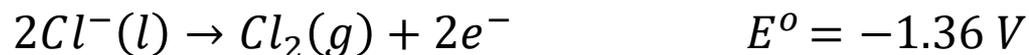


Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl:

Síntesis Cl_2/NaOH

El caso de la electrolisis de una disolución acuosa de NaCl (síntesis cloro/sosa) es algo más complejo. Se trata de uno de los procesos electrolíticos más importantes a nivel industrial.

Reacciones de oxidación posibles en el ánodo:



Dado que el potencial de oxidación para el agua es menos negativo, se supone que debería de tener lugar antes, observándose el desprendimiento de oxígeno en el ánodo, al menos de forma preferente al tener valores de potencial similares. No obstante, la formación electrolítica de un gas en el seno de un líquido requiere de potenciales algo mayores debido a una elevada energía de activación. Esta diferencia (resistencia de la célula aparte) entre el potencial que se precisa y el teórico deducido a partir de los potenciales estándar se denomina **sobrepotencial** y es la razón por la que hay que emplear voltajes superiores a los teóricos.

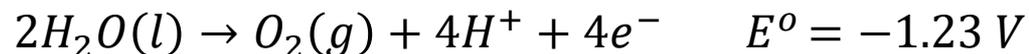
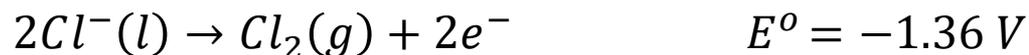


Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl:

Síntesis Cl₂/NaOH

El caso de la electrolisis de una disolución acuosa de NaCl (síntesis cloro/sosa) es algo más complejo. Se trata de uno de los procesos electrolíticos más importantes a nivel industrial.

Reacciones de oxidación posibles en el ánodo:



Los valores de sobrepotencial pueden modularse mediante el empleo de **electrocatalizadores**, es decir, electrodos que actúan a la vez de catalizadores disminuyendo la energía de activación de un proceso dado, facilitando así la reacción química en cuestión.

Así pues, la llave la tienen los electrodos, los cuales (en general) facilitan mucho más la formación de Cl₂(g) al presentar valores de sobrepotencial mucho más bajos que en el caso de la formación de O₂(g), haciendo que sea el cloro el gas obtenido preferentemente en este proceso. Así, generalmente se usan electrodos de titanio en el ánodo por tal cuestión.

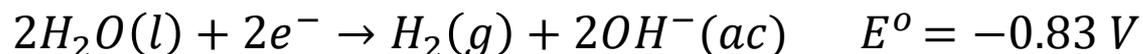


Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl:

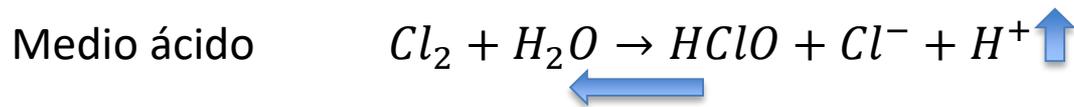
Síntesis Cl₂/NaOH

El caso de la electrolisis de una disolución acuosa de NaCl (síntesis cloro/sosa) es algo más complejo. Se trata de uno de los procesos electrolíticos más importantes a nivel industrial.

Reacciones de reducción posibles en el cátodo:



La primera reacción presenta ese valor de potencial a pH 14 y su valor depende exclusivamente del pH de trabajo (ej. a pH = 7, $E^o = -0.41 V$). Debido a esto, la obtención de Cl₂ tiene que tener lugar en un recipiente separado donde el pH de trabajo se mantenga por debajo de 4 para evitar la dismutación del Cl₂ en agua y aprovechar el efecto de ión común:

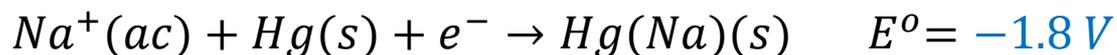


Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl:

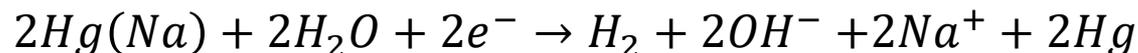
Síntesis Cl₂/NaOH

El caso de la electrolisis de una disolución acuosa de NaCl (síntesis cloro/sosa) es algo más complejo. Se trata de uno de los procesos electrolíticos más importantes a nivel industrial.

Reacciones de reducción posibles en el cátodo:



El empleo de un cátodo de mercurio hace que el sobrepotencial para la obtención de H₂ sea muy elevado, disminuyendo mucho el potencial de reducción del sodio y provocando que se dé esta reacción de forma preferente. La amalgama de sodio generada se desliza a un tanque con agua con la que el sodio presente reacciona de forma suave, generando H₂(g) y OH⁻.

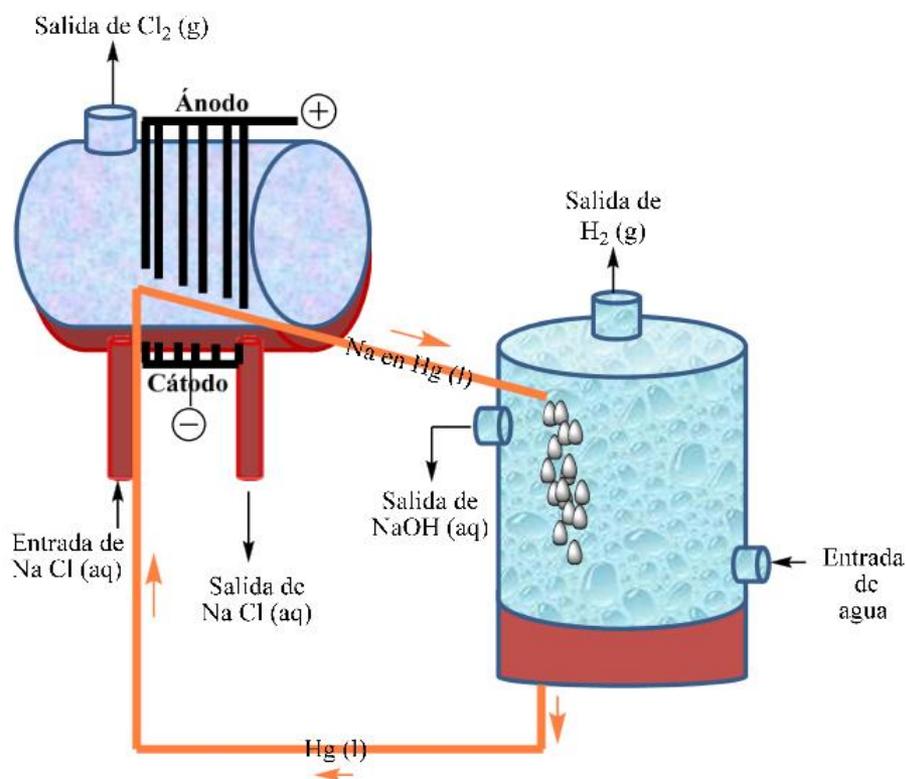


El potencial de trabajo en este caso es de 4,5 V y pueden conseguirse disoluciones de NaOH de hasta el 50%.



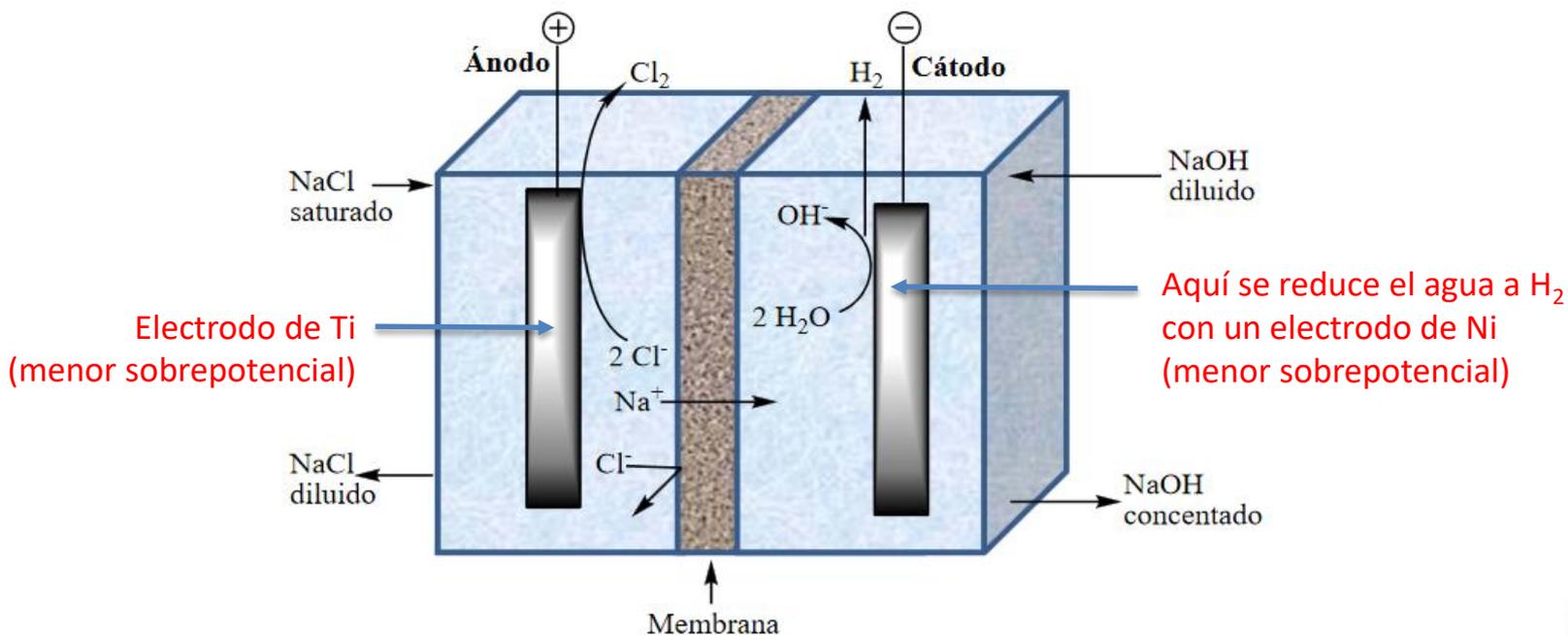
Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl: Síntesis Cl_2/NaOH

El caso de la electrólisis de una disolución acuosa de NaCl (síntesis cloro/sosa) es algo más complejo. Se trata de uno de los procesos electrolíticos más importantes a nivel industrial.



Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl: Síntesis Cl_2/NaOH

Debido a la toxicidad del mercurio, ya que se requiere una posterior purificación del mismo, este método está prohibido ya en ciertos países y muchos otros están migrando hacia *celdas de membrana*, donde se permite el paso de cationes pero se restringe en gran medida el paso de aniones, evitando así la dismutación del cloro gas por aumento del pH. El voltaje de trabajo es de 3.5 V y se consiguen disoluciones de NaOH del 30-35%.



Leyes de Faraday

Faraday observó que existía una relación entre la cantidad de electricidad que pasaba por el electrodo en un tiempo dado y la cantidad de producto formado o consumido.

1ª ley de Faraday de la electrólisis - La masa de una sustancia depositada en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de dicho electrodo.

2ª ley de Faraday de la electrólisis - Para una determinada cantidad de electricidad, la masa depositada (o consumida) de una especie química en un electrodo es directamente proporcional a su peso equivalente.

En un experimento de electrolisis se mide normalmente la corriente en amperios (A), donde $1\text{ C} = 1\text{ A} \cdot 1\text{ s}$; es decir, que la carga que pasa por un electrodo será la corriente por el tiempo. Esto nos permite calcular qué cantidad de producto se depositará (o reaccionará) en un electrodo conociendo la corriente en la celda y el tiempo que está funcionando.



Leyes de Faraday

$$m = \frac{M \times Q}{nF} = \frac{M}{n} \cdot \frac{Q}{96485 \text{ C/eq}} = P_{eq} \cdot \frac{I \cdot t}{96485 \text{ C/eq}}$$

m es la masa de la sustancia producida en el electrodo (en gramos)

Q es la carga eléctrica total que pasó por la solución (en culombios)

n es el número de electrones transferidos en el proceso en cuestión (eq/mol)

$F = qN_A = 96485 \text{ C} \cdot \text{eq}^{-1}$ es la Constante de Faraday

M es la masa molar de la sustancia (en gramos por mol)

I es la corriente eléctrica (en amperios)

t es el tiempo transcurrido (en segundos)

Problemas resueltos

1. ¿Qué intensidad debe tener una corriente para que deposite 1 gramo de calcio en una hora?

El calcio se depositará a partir de su catión divalente: $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$

$$I = \frac{m \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{eq}}}{t \cdot M/2} = \frac{1\text{g} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{eq}}}{3600\text{s} \cdot 20 \frac{\text{g}}{\text{eq}}} = \mathbf{1.34 \text{ A}}$$



Leyes de Faraday

2. Se realiza la electrolisis de una disolución de FeCl_3 haciendo pasar una corriente de 1 A durante 5 horas. Calcula la cantidad de hierro depositada en el cátodo.

El hierro se depositará a partir de su catión trivalente: $\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$

$$m = \frac{M}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{96485 \text{ C/eq}} = \frac{55,845 \text{ g/(at} \cdot \text{g)}}{3 \text{ eq/(at} \cdot \text{g)}} \cdot \frac{1 \text{ A} \cdot 18000 \text{ s}}{96485 \text{ C/eq}} = 3.47 \text{ g}$$

3. Se colocan dos células electrolíticas en serie, una conteniendo una disolución de nitrato de plata y la otra una de sulfato de cobre(II). Si al cabo de un tiempo de paso de corriente a través de las celdas se depositaron 1,36 g de plata, calcula la cantidad de cobre depositada en el mismo tiempo.

Las reacciones son: $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ y $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{P_{\text{eqAg}}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{P_{\text{eqCu}}} \Rightarrow \frac{1.36 \text{ g}}{107.87 \text{ g/eq}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{\frac{63.54}{2} \text{ g/eq}} \Rightarrow m_{\text{Cu}} = 0.40 \text{ g}$$



Células electroquímicas vs. células electrolíticas

Pila voltaica	Cuba electrolítica
La reacción redox es espontánea	La reacción redox no espontánea
La reacción química produce una corriente eléctrica	La corriente eléctrica produce una reacción química
Se convierte la energía química en eléctrica	Se convierte la energía eléctrica en química
El ánodo es el polo negativo El cátodo es el polo positivo	El ánodo es el polo positivo El cátodo es el polo negativo
Hay dos electrolitos	Hay un solo electrolito

Solo se habla de potencial de celda o de potencial del ánodo y del cátodo en el caso de celdas electroquímicas o electrolíticas. Para reacciones redox (oxidante y reductor en contacto) hablaremos de potencial de oxidación y de reducción y de potencial de reacción (no de celda).

