

Tema 15: Equilibrio óxido-reducción

- 15.1 Reacciones de oxidación-reducción
- 15.2 Ajuste de reacciones redox: método del ión-electrón
- 15.3 Volumetrías redox. Indicadores.
- 15.4 Energía eléctrica asociada a procesos químicos
- 15.5 Potenciales de Volta y Galvani
- 15.6 Pilas y células electrolíticas
- 15.7 Fuerza electromotriz
- 15.8 Potencial de electrodo: electrodo normal de hidrógeno
- 15.9 Espontaneidad de las reacciones redox
- 15.10 Ecuación de Nernst
- 15.11 Pilas de concentración
- 15.12 Baterías y pilas
- 15.13 Corrosión
- 15.14 Electrolisis

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

1

15.1. Reacciones de oxidación-reducción (redox)

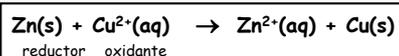
Son reacciones de transferencia de electrones

Los electrones son transferidos desde la especie que se oxida (aumenta su número de oxidación), llamada reductor (porque al oxidarse reduce a otra especie), a la especie que se reduce (disminuye su número de oxidación), llamada oxidante (porque al reducirse oxida otra especie)

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

2



Número de oxidación del Zn(s) = 0
Número de oxidación del Cu²⁺ = +2
Número de oxidación del Zn²⁺ = +2
Número de oxidación del Cu(s) = 0

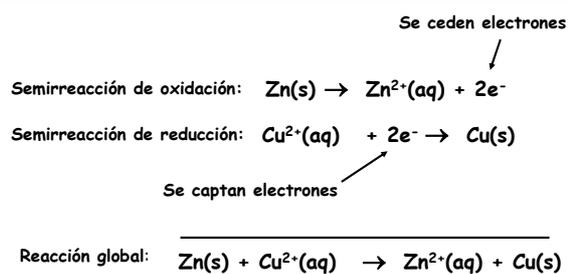
reducción oxidación

Las reacciones redox pueden dividirse en dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

3

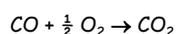


Intervienen dos pares redox conjugados $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \\ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \end{array} \right.$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

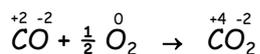
4



¿Cómo poner de manifiesto la transferencia electrónica?

Mediante los **números de oxidación**

A cada elemento se le asigna un número de oxidación:



Una reacción será redox si hay cambios en dichos estados.

Ventajas {

- Proporciona un mecanismo para reconocer reacciones redox
- Ayuda a ajustar reacciones redox

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

5

15.2 Ajuste de reacciones redox: método del ión-electrón

Etapas para ajustar una ecuación redox por este método:

- Identificar el oxidante y el reductor
- Escribir las correspondientes semirreacciones sin ajustar y sin considerar de momento los electrones involucrados.
- Ajustar en cada semirreacción todos los elementos de manera que aparezca el mismo número de electrones en ambas.
- Se suman las dos semirreacciones, cancelándose los electrones y obteniéndose la reacción neta ajustada

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

6

15.2.1 Ajuste de reacciones redox en medio ácido

Paso 1: Identificar el oxidante y el reductor

Paso 2: Escribir las correspondientes semirreacciones sin ajustar y sin considerar de momento los electrones involucrados.

Paso 3: Ajustar en cada semirreacción todos los elementos a excepción de los O y H.

Paso 4: En medio ácido, ajustar primero el O usando H₂O y después el H usando H⁺.

Paso 5: Ajustar las cargas añadiendo electrones en la izquierda (reducción) o en la derecha (oxidación).

Paso 6: Multiplicar las dos semirreacciones por los correspondientes factores para que el número de electrones intercambiados sea igual en ambos casos. Entonces sumar las dos semirreacciones.

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

7

Ejemplo: El ión permanganato reacciona con el ácido oxálico en disolución ácida para producir manganeso (II) y dióxido de carbono.

Paso 1: Oxidante: MnO₄⁻, Reductor: H₂C₂O₄

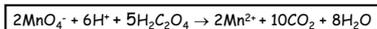
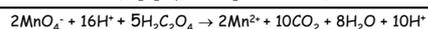
Paso 2: Reducción: MnO₄⁻ → Mn²⁺
Oxidación: H₂C₂O₄ → CO₂

Paso 3: Reducción: MnO₄⁻ → Mn²⁺
Oxidación: H₂C₂O₄ → 2CO₂

Paso 4: Reducción: MnO₄⁻ + 8H⁺ → Mn²⁺ + 4H₂O
Oxidación: H₂C₂O₄ → 2CO₂ + 2H⁺

Paso 5: Reducción: MnO₄⁻ + 8H⁺ + 5e⁻ → Mn²⁺ + 4H₂O
Oxidación: H₂C₂O₄ → 2CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻

Paso 6: Reducción: (MnO₄⁻ + 8H⁺ + 5e⁻ → Mn²⁺ + 4H₂O) × 2
Oxidación: (H₂C₂O₄ → 2CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻) × 5



13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

8

15.2.2 Ajuste de reacciones redox en medio básico



- 1) Oxidación: $\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$
 Reducción: $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_2$
- 2) Ajustar los átomos de I: $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$
- 3) Ajustar los átomos de O, añadiendo moléculas de H_2O
 $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) Ajustar los átomos de H, añadiendo H^+
 $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

13/03/2006

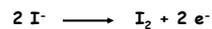
Fundamentos de Química
Tema 15

9

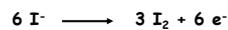
- 5) Como la reacción es en medio básico y hay 4 H^+ , se añaden 4 OH^- , en ambos lados de la ecuación:



- 6) Se ajustan las cargas de las 2 semirreacciones



- 7) Igualar el n° de e^-

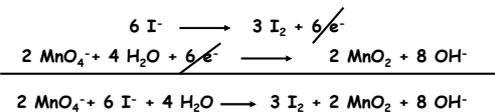


13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

10

- 8) Suma de las 2 semirreacciones



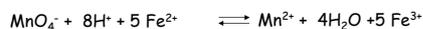
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

11

15.3 Volumetrías redox.

☆ Ejemplo



Agente oxidante: Gana electrones, se reduce

Agente reductor: Pierde electrones, se oxida

Indicador redox: Compuesto que cambia de color cuando pasa de su forma oxidada a su forma reducida

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

12

☆ Ejemplos

| Indicador Redox | COLOR | | E°(V) | n |
|------------------------------|----------------|---------------|-------|---|
| | Forma Reducida | Forma Oxidada | | |
| DIFENILAMINA | INCOLORO | VIOLETA | 0.76 | 2 |
| FERROÍNA | ROJO | AZUL | 1.06 | 1 |
| AZUL DE METILENO | INCOLORO | AZUL | 0.36 | 2 |
| ÁCIDO DIFENILAMINO SULFÓNICO | INCOLORO | VIOLETA | 0.84 | 2 |

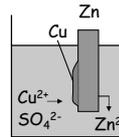
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

13

15.4 Energía eléctrica asociada a procesos químicos

Sistemas electroquímicos: Aquéllos en los que ocurren reacciones de transferencia de electrones.



Reacción por contacto directo.
Así no es un dispositivo útil para generar corriente eléctrica.

Si se separan físicamente las dos semireacciones de una reacción redox y se hace pasar el flujo de electrones a través de un circuito externo produciendo una corriente eléctrica, el resultado es una célula electroquímica.

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

14



Luigi Galvani
(1737-1798)



15.5 Potenciales de Volta y Galvani



Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta
(1745-1827)

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

15

Volta construyó la primera pila que nosotros podemos reproducir



Volta apiló discos de igual tamaño de cobre y de cinc, sólo o con estaño, alternados, que llevan intercalados entre cada uno de ellos un paño humedecido. Esta "pila de discos" empieza y termina con discos de diferente tipo.

Conectando con un alambre los discos situados en los extremos logró que fluyera un flujo eléctrico.

Impregnando el paño en determinadas sales la corriente obtenida era mucho mayor.

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

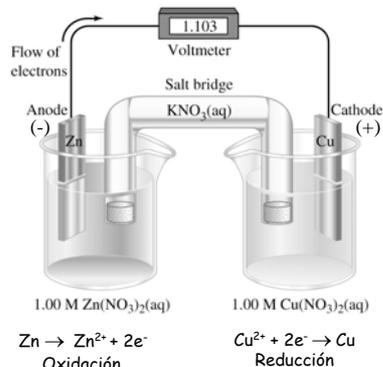
16

15.6 Pilas y células electroquímicas

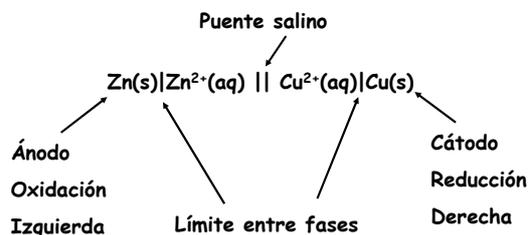
Las células **ELECTROQUÍMICAS** producen electricidad como resultado de reacciones químicas espontáneas y se llaman células voltaicas o galvánicas. También se utiliza el término **PILA**.

Las células o cubas **ELECTROLÍTICAS**, son células electroquímicas en las que se utiliza electricidad para llevar a cabo una transformación química no espontánea.

Pila Daniell



Las pilas se representan abreviadamente mediante esquemas



La parte del puente salino que está en contacto con las semicélulas está rellena de un material poroso que permite el paso de los iones pero impide el movimiento de líquido

El puente salino está relleno de un electrolito (p.ej. KI) que fluye dentro de las semicélulas para equilibrar el aumento o disminución de cargas

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque hay una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos.

La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide en forma experimental con un voltímetro, donde la lectura es el voltaje de la celda. Es una medida del trabajo que hay que realizar para que una carga eléctrica se mueva entre dos puntos.

Sin embargo, la fuerza electromotriz o fem (E) y el potencial de celda son términos que también se utilizan para expresar el voltaje de la celda.

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

21

15.7 Fuerza electromotriz de una pila

La corriente eléctrica fluye debido a una diferencia de potencial entre los dos electrodos, llamada fuerza electromotriz (fem, E).

15.8 Potencial de electrodo

Puede medirse la diferencia de potencial entre los dos electrodos pero no el potencial de un solo electrodo

Para poderlo hacer, se toma como cero el potencial del electrodo de hidrógeno y el resto se miden con respecto a él

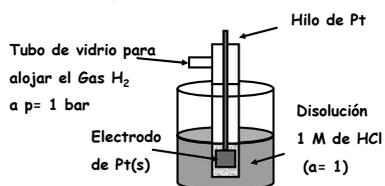
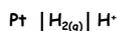
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

22

Electrodo estándar de hidrógeno

Esquema de la
semicélula:



Este tipo de electrodo, implica un equilibrio entre iones H⁺ de una disolución con actividad 1 y moléculas de H₂ en estado gaseoso a 1 bar de presión, este equilibrio se establece sobre la superficie de un metal inerte (Pt).

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

23

Cuando se mide el potencial de célula de una pila formada por un electrodo determinado y un electrodo de hidrógeno, tenemos el potencial del electrodo correspondiente (E), porque al potencial del electrodo de H se le asigna el valor 0.

Cuando las concentraciones involucradas en las reacciones redox son 1 M, tenemos el potencial estándar de electrodo (E⁰).

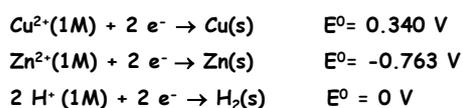
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

24

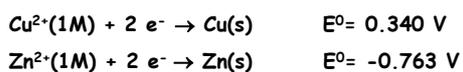
Operando de esta manera se pueden obtener tablas de potenciales de electrodo en las que aparecen tabuladas semirreacciones de reducción

Ejemplo:

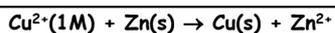
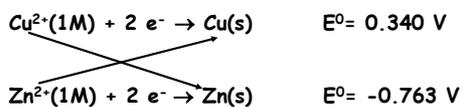


Cuando $E^{\circ} > 0$, la semirreacción es espontánea en el sentido en que está escrita. Si $E^{\circ} < 0$ la semirreacción es espontánea en sentido contrario

El potencial de la reacción es la suma de los de las dos semirreacciones escritas en el sentido que corresponda si $E^{\circ}_{\text{reacción}} > 0$ la reacción total es espontánea.



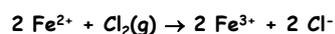
Como $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \otimes E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$:



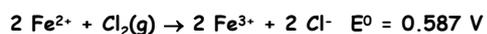
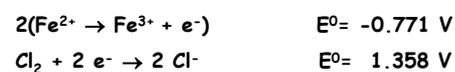
$$E^{\circ} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) = 0.34 - (-0.763) = 1.103 \text{ V}$$

Reacción espontánea $E^{\circ} > 0$

Ejemplo



Es la suma de



Aunque la reacción se tenga que multiplicar por 2 E° NO se multiplica. Se toma el valor de la tabla.



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n F} \ln Q \quad Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

número de e⁻

$$E = 0.340 - \frac{8.31 \text{ J/(K mol)} (273+25) \text{ K}}{(2 F)} \times \ln (1/0.5)$$

temperatura en K

$$E = 0.331 \text{ V}$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

33



Se toma la semireacción de reducción

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n F} \ln Q \quad Q = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

número de e⁻

$$E = -0.763 - \frac{8.31 \text{ J/(K mol)} (273+25) \text{ K}}{(2 F)} \times \ln (1/0.1)$$

temperatura en K

$$E = -0.793 \text{ V}$$

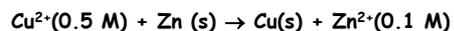
$$E_{\text{reacción}} = 0.331 + 0.793 = 1.124 \text{ V}$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

34

Para la reacción total



$$E^{\circ} = 1.103 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n F} \ln Q \quad Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.2$$

$$E = 1.103 - \frac{(8.31 \times 298)}{2 F} \ln 0.2 = 1.124 \text{ V}$$

Lo mismo que cuando se hace por separado

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

35

15.11 Pilas de concentración

Consiste en dos semicélulas con idénticos electrodos pero concentraciones iónicas diferentes. Como los dos electrodos son idénticos, los potenciales estándar de electrodo tienen igual valor numérico y al restarlo entre sí resulta $E^{\circ} = 0$. Sin embargo, como las concentraciones iónicas son distintas, hay una diferencia de potencial entre las dos semicélulas.

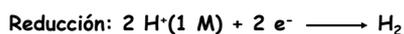
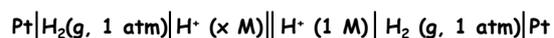
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n F} \ln Q$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

36

Ejemplo:



13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

37

15.12 Baterías y pilas

Una batería es un dispositivo que almacena energía química para ser liberada más tarde como electricidad.

Baterías primarias o pilas: La reacción de la célula no es reversible. Cuando los reactivos se han transformado casi por completo en productos, no se produce más electricidad y se dice que la batería se ha agotado.

Baterías secundarias: La reacción de la célula puede invertirse, haciendo pasar electricidad a través de la batería (cargándola).

Baterías de flujo y células de combustible: Los reactivos, Productos y electrolitos, pasan a través de la batería, convirtiendo energía química en eléctrica.

13/03/2006

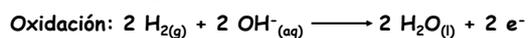
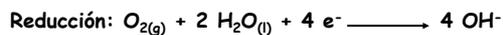
Fundamentos de Química
Tema 15

38

Células de combustible

Convierten la energía química de los combustibles directamente en electricidad.

Las primeras células de combustible, se basaron en la reacción entre el H_2 y el O_2 .



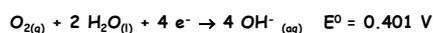
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

39

15.13 Corrosión

Es la oxidación de metales expuestos al aire mediante un proceso redox



$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0.401 - (-0.44) = 0.841 \text{ V}$$

Este valor indica que el proceso de corrosión sería espontáneo si los reactivos y productos estuviesen en sus estados estándar.

¿Cómo prevenir la corrosión?

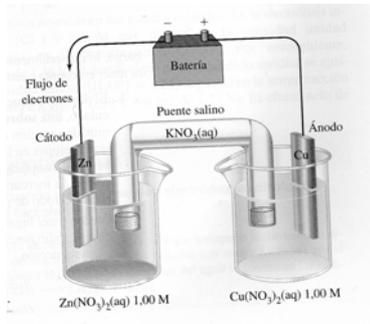
- Recubrimientos
- Galvanizado
- Protección catódica

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

40

15.14 Electrolisis



13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 15

41