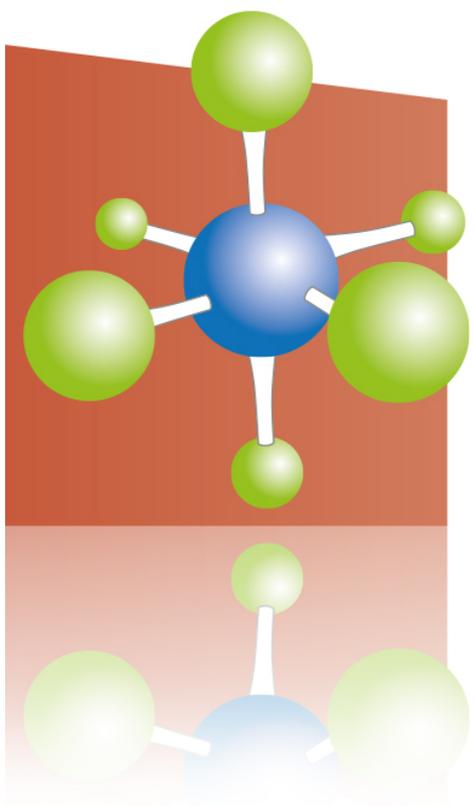


QUÍMICA

(G324)

BLOQUE I. ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ENLACE QUÍMICO

Tema 7. Reacciones de oxidación-reducción



Ana Carmen Perdigón Aller

Marina González Barriuso

Miguel García Iglesias

Departamento de Química e Ingeniería de
Procesos y Recursos

Este material se publica
bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



7 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

7.1 Conceptos básicos

7.2 Electroquímica. Serie electromotriz: semirreacciones y potenciales de electrodo. Aplicaciones. Reacciones espontáneas: pilas. Fuerza electromotriz y energía libre. Efecto de la concentración sobre el voltaje: ecuación de Nerst

7.1 Conceptos básicos

Electroquímica. Es el área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea.

En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra.

Estado de oxidación o número de oxidación de un átomo. Es un número que se le asigna y que indica de modo aproximado la estructura electrónica de ese átomo. Surge al considerar que los electrones de un enlace se han transferido completamente al átomo más electronegativo del enlace. Por tanto, un número de oxidación positivo indica que el átomo pierde total o parcialmente electrones en la molécula respecto al átomo aislado neutro. Un número de oxidación negativo indica que el átomo gana total o parcialmente electrones respecto al átomo aislado neutro.

Reglas básicas de asignación de estados de oxidación.

1. El e.o. de un átomo individual sin combinar químicamente con otros elementos es 0.
2. La suma de los e.o. de todos los átomos de una molécula neutra es 0; la de todos los átomos de un ión es la carga del ión.
3. En sus compuestos, los metales alcalinos tienen e.o. +1 y los alcalinotérreos tienen e.o. +2.
4. En sus compuestos, el e.o. del F es -1.
5. En sus compuestos, el e.o. del H es +1.
6. En sus compuestos, el e.o. del O es -2.
7. En sus compuestos binarios con metales, los elementos del grupo 17 (F, Cl..) tienen e.o. -1, los del Grupo 16 (O, S,..) tienen e.o. -2, y los del grupo 15 (N, P, ...) tienen e.o. -3.

Oxidación es el aumento del e.o. o la pérdida de electrones. **Reducción** es la disminución del e.o. y la ganancia de electrones. **Reacción redox o de oxidación-reducción** es una reacción química donde se transfieren electrones, en la que algunos elementos se oxidan y otros se reducen. El **agente oxidante** es el reactivo que gana electrones y se reduce y el **agente reductor** es el reactivo que cede electrones y se oxida.

Semirreacciones de reducción y de oxidación. Cada una de las dos partes en que se separa una reacción redox y en las que se aíslan la reducción y la oxidación.

Ajustes de reacciones redox mediante el método del ión-electrón.

1. Descomponer los compuestos en sus iones.
2. Identificar los elementos que cambian su e.o. y escribir las semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.
3. Ajustar las semirreacciones como si tienen lugar en medio ácido, con la ayuda de H⁺ y de H₂O. Ajustar primero los átomos que no sean ni H ni O. Posteriormente, ajustar los O utilizando H₂O y los H utilizando H⁺. Y finalmente, ajustar la carga utilizando electrones.
4. Sumar las semirreacciones ponderadas de modo que se equilibre el número de electrones. Los H⁺ y H₂O auxiliares se eliminarán automáticamente en este paso.
5. Si la reacción transcurre en medio básico sumar los grupos OH⁻ necesario para compensar los H⁺ en disolución.
6. Completar la reacción con los compuestos o iones que no participan en las oxidaciones y reducciones.
7. Obtener los compuestos que se habían disociado en iones en el paso 1 a partir de esos mismos iones.

Si la reacción ocurre en medio básico se suma en los dos miembros de la reacción la cantidad suficiente de iones OH⁻ necesarios para compensar los H⁺ en disolución formando H₂O.

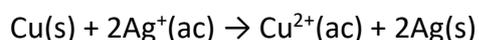
7.2. Electroquímica

Para conocer si una reacción es espontánea tenemos que conocer los potenciales de reducción.



Figura 7.1. Barra de cobre sumergida en una disolución de AgNO₃.

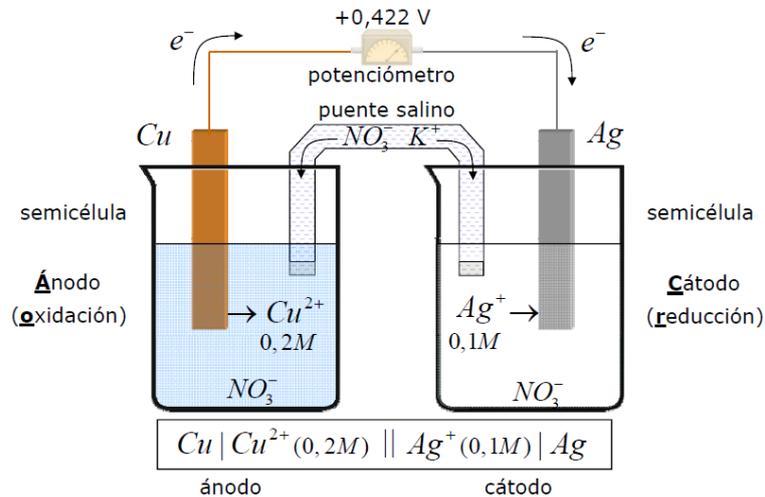
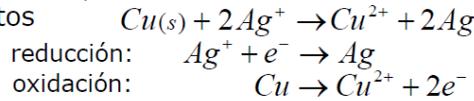
Con el paso del tiempo se observa un precipitado blanco en la barra de cobre, que corresponde a la reacción redox:



En este caso la transferencia de electrones ocurre directamente desde el agente reductor al agente oxidante, por lo que no se genera electricidad. Sin embargo, si separamos físicamente el agente oxidante del agente reductor en dos cubetas (**semiceldas**) la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor (alambre) generando electricidad. **Celda o célula electroquímica.**

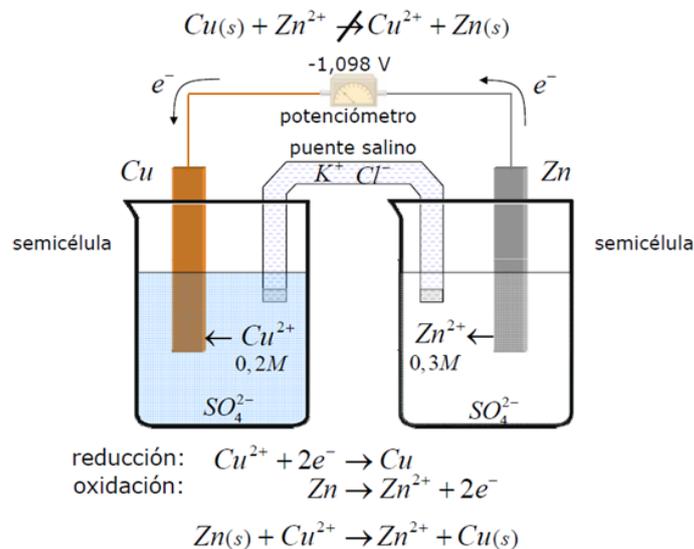
Células electroquímicas

Un instrumento para separar las semirreacciones de oxidación y de reducción en recipientes distintos



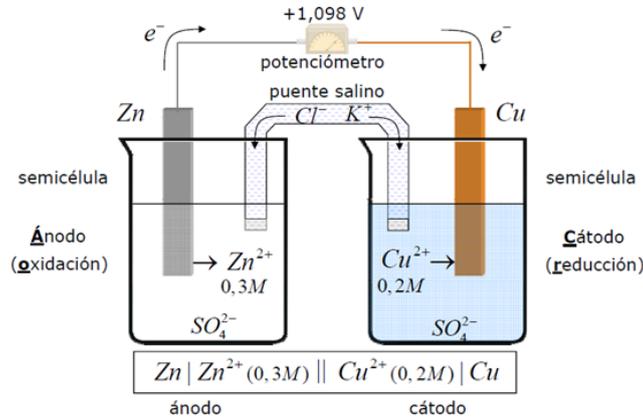
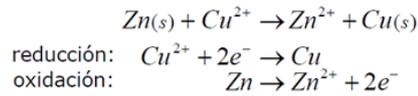
La diferencia de potencial que se establece entre las semiceldas es de 0,422 V (1V es el trabajo producido equivalente a 1 J por unidad de carga, 1C). Sin embargo al colocar una barra de Cu en una disolución de $Zn(NO_3)_2$ no ocurre ninguna reacción química.

En el caso:



La diferencia de potencial entre las celdas es de signo negativo, por lo que se requiere energía eléctrica para llevar a cabo la reacción química.

Al cambiar las semiceldas de posición:



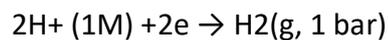
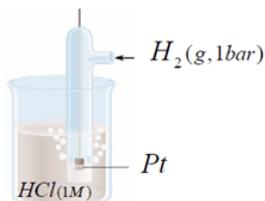
El potencial entre las dos semiceldas se vuelve positivo, por lo que en este caso se genera electricidad.

Fuerza electromotriz (fem). Voltaje medido en una celda electroquímica o diferencia de potencial entre sus electrodos.

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

Se podría calcular la fem de una celda a partir de los potenciales de sus electrodos. Para ello, se define una escala arbitraria de potenciales de electrodo, asignando potencial cero a un electrodo concreto, el electrodo estándar de hidrógeno. De la misma forma, se define el signo del potencial, a mayor valor de potencial mayor tendencia a reducirse.

Electrodo estándar de hidrógeno:



Se construye una celda con el electrodo correspondiente y el electrodo de referencia y se mide el voltaje de la celda. Se observa si el electrodo actúa como ánodo o como cátodo.

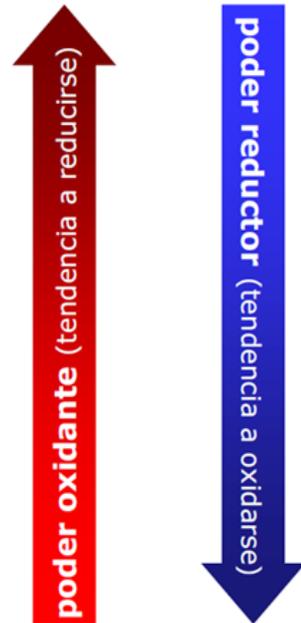
Un potencial de reducción > 0 indica una mayor capacidad para reducirse que el electrodo de referencia. Un potencial de reducción < 0 indica una menor capacidad para reducirse que el electrodo de referencia.

Solo se tabulan los potenciales estándar de reducción a 298 K.

TABLE 12.1 Standard Potentials at 25°C*

Species	Reduction half-reaction	E° (V)
Oxidized form is strongly oxidizing		
F ₂ /F ⁻	F ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 F ⁻ (aq)	+2.87
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ (aq) + e ⁻ → Au(s)	+1.69
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ (aq) + e ⁻ → Ce ³⁺ (aq)	+1.61
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ /Mn ²⁺ , H ₂ O	MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq) + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O(l)	+1.51
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻ (aq)	+1.36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Cr ³⁺ , H ₂ O	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ (aq) + 6 e ⁻ → 2 Cr ³⁺ (aq) + 7 H ₂ O(l)	+1.33
O ₂ , H ⁺ /H ₂ O	O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq) + 4 e ⁻ → 2 H ₂ O(l)	+1.23; +0.82 at pH = 7
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (l) + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻ (aq)	+1.09
NO ₃ ⁻ , H ⁺ /NO, H ₂ O	NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq) + 3 e ⁻ → NO(g) + 2 H ₂ O(l)	+0.96
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s)	+0.80
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq)	+0.77
I ₂ /I ⁻	I ₂ (s) + 2 e ⁻ → 2 I ⁻ (aq)	+0.54
O ₂ , H ₂ O/OH ⁻	O ₂ (g) + 2 H ₂ O(l) + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻ (aq)	+0.40; +0.82 at pH = 7
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cu(s)	+0.34
AgCl/Ag, Cl ⁻	AgCl(s) + e ⁻ → Ag(s) + Cl ⁻ (aq)	+0.22
H ⁺ /H ₂	2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → H ₂ (g)	0, by definition
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Fe(s)	-0.04
O ₂ , H ₂ O/HO ₂ ⁻ , OH ⁻	O ₂ (g) + H ₂ O(l) + 2 e ⁻ → HO ₂ ⁻ (aq) + OH ⁻ (aq)	-0.08
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Pb(s)	-0.13
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Sn(s)	-0.14
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Fe(s)	-0.44
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Zn(s)	-0.76
H ₂ O/H ₂ , OH ⁻	2 H ₂ O(l) + 2 e ⁻ → H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq)	-0.83; -0.42 at pH = 7
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Al(s)	-1.66
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Mg(s)	-2.36
Na ⁺ /Na	Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na(s)	-2.71
K ⁺ /K	K ⁺ (aq) + e ⁻ → K(s)	-2.93
Li ⁺ /Li	Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-3.05
Reduced form is strongly reducing		

*For a more extensive table, see Appendix 2B.



- La reacción es espontánea la fem, E° celda debe ser > 0.
- ΔG es el trabajo realizado en un proceso a P y T constantes.
- La carga que circula por una celda electroquímica en la que se transfieren n moles de electrones es igual a nF (1F = 96485 C/mol e).
- Por lo que ΔG = -nFE ; ΔG° = -nFE°.

Relación entre ΔG y la constante de equilibrio.

$$E^\circ = RT/nF \ln K_{eq}$$

Si no estamos en una situación de equilibrio, se puede calcular la fem de la pila en un determinado momento de la reacción, dependiendo de la concentración de los iones en disolución.

E = E° - RT/nF ln Q; Ecuación de Nerst.

$$\text{A } T = 298 \text{ K} \quad E = E^\circ - [(0,0592/n) \log Q]$$

$$E = E^\circ - [(0,02569/n) \ln Q]$$

PROBLEMAS

1. Ajustar en medio básico las siguientes reacciones, identifica el agente oxidante y el reductor.
 - a) $KCrO_2 + KClO \rightarrow K_2CrO_4 + KCl$
 - b) $Br_2(l) \rightarrow BrO_3^-(ac) + Br^-(ac)$
2. Podrán oxidar: a) los iones Fe³⁺ al Pb dando Pb²⁺; b) los iones dicromato a los iones fluoruro dando F₂; los iones permanganato al Cr³⁺. ¿Se podrá obtener H₂ tratando Zn

- con HCl?; ¿Se disolverá un anillo de plata en ácido nítrico?; ¿Se disolverá el Cu en ácido sulfúrico?; ¿Se disolverá el Cu en ácido clorhídrico?
3. Estimar brevemente, cómo variará el potencial al modificar el pH en la siguiente pila: Pt (H₂,g) (1 atm)/H⁺(ac)//Cu²⁺(ac)(1M)/Cu(s). Dato: E°/Cu²⁺/Cu) = 0,34V.
 4. El voltaje en la pila Daniell es 1,22 V, si la [Cu²⁺]=1M ¿Cuál es la [Zn²⁺] en la pila?
 5. Dada la pila construida por los pares Cu²⁺(ac)/Cu(s) y Ag⁺(ac)/Ag(s) cuyos E° son +0.30 V y +0.80 V respectivamente. Cuál de los electrodos hará de cátodo y cuál de ánodo en el caso en que las concentraciones de iones Cu²⁺ sea 1M y las de iones Ag⁺ 0,1M; cuál será el voltaje de la pila en dichas condiciones y en qué sentido fluyen los electrones en el circuito externo y los iones en el interno.
 6. El potencial normal de reducción del par V³⁺/V²⁺ es -0,24 V. ¿Será capaz el V²⁺(ac) de liberar H₂(g) de una disolución 1M de HCl en condiciones estándar? ¿y de agua pura?
 7. Se forma una pila con dos electrodos de hidrógeno (P=1atm) introducidos en disoluciones 0,1M de ácido fórmico y 1,0M de ácido acético respectivamente. Se pide: a) representar esquemáticamente la pila; b) indicar cuál será el polo positivo y el negativo; c) calcular la fem de la pila. Datos Ka(HCOOH) = 2,1x10⁻⁴; Ka(CH₃COOOH) = 1,8x10⁻⁵.
 8. Calcular el producto de solubilidad del cloruro de plata, a 25°C, a partir de los siguientes datos: E°(Ag⁺/Ag) = 0,799V y E (Ag⁺/Ag) en una disolución saturada de cloruro de plata en HCl 0,1M es 0,288 V.
 9. A un estudiante se le entregó una semicelda standard de Fe(s)/Fe²⁺(ac) y a otro, otra semicelda que contenía un metal desconocido M sumergido en MNO₃(ac) 1,00M. Cuando estas dos semiceldas se conectaron a 25°C, la celda completa funcionó como pila galvánica con E = +1,24 V. Se dejó continuar la reacción durante toda la noche y luego los electrodos fueron pesados. Se encontró que el electrodo de hierro era más liviano, y que el metal desconocido era más pesado. ¿Cuál es el potencial estándar del par desconocido M⁺/M? Si pasada la noche el potencial de la pila es +1.15 V, ¿habrá variado la [Fe²⁺]? ¿podremos determinar la concentración de [M⁺] en su correspondiente semicelda?