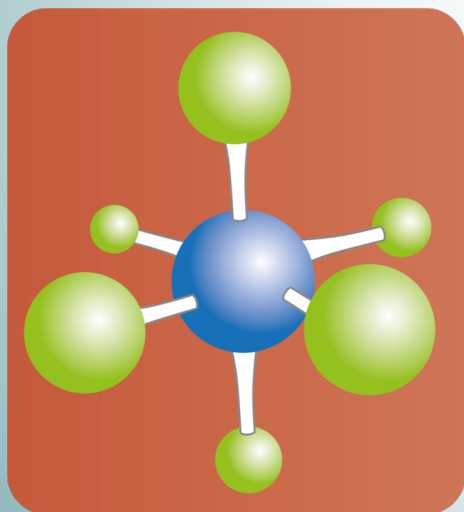


Química

BLOQUE II: REACCIÓN QUÍMICA COMO BASE DE PROCESOS INDUSTRIALES

TEMA 7: REACCIONES 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/)



TEMA 7. REACCIONES OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

1. Conceptos básicos.
2. Electroquímica.
3. Serie electromotriz: semirreacciones y potenciales de electrodo.
4. Aplicaciones.
5. Reacciones espontaneas: pilas.
6. Fuerza electromotriz y energía libre.
7. Efecto de la concentración sobre el voltaje: ecuación de Nerst.

1. Conceptos básicos

Estado de oxidación

- **Estado de oxidación (o número de oxidación) de un átomo en una molécula**
 - Es un número que se le asigna y que indica de modo aproximado la estructura electrónica de ese átomo en esa molécula
 - Regla general de asignación de estados de oxidación (e.o.):
 - se imagina la situación límite (no real) de que los electrones de un enlace se hayan transferido completamente al átomo más electronegativo del enlace
 - el estado de oxidación de cada átomo es la carga que tiene tras esta operación mental
 - e.o. positivo: el átomo pierde total o parcialmente electrones en la molécula respecto al átomo aislado neutro
 - e.o. negativo: el átomo gana total o parcialmente electrones en la molécula respecto al átomo aislado neutro

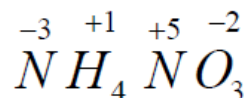
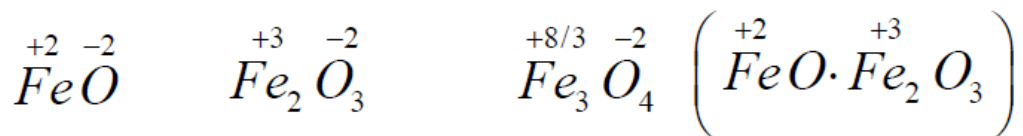
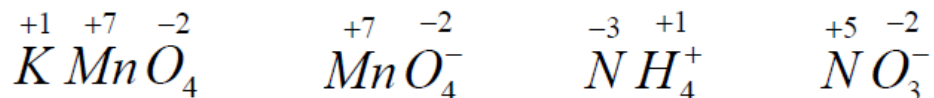
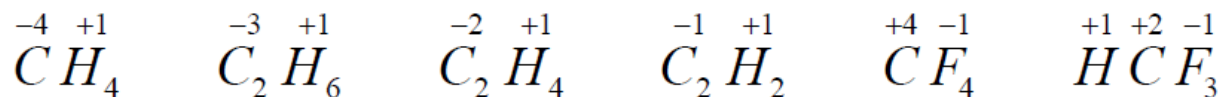
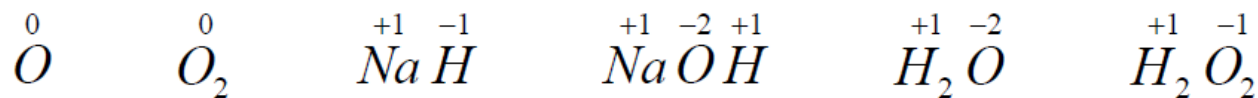
1. Conceptos básicos

Estado de oxidación

- Reglas básicas de asignación de estados de oxidación:
 - Los e.o. de los átomos en sus compuestos de determinan aplicando las reglas siguientes, en orden, hasta donde sea necesario:
 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 (Grupo 1) tienen e.o. +1 y los alcalinotérreos (Grupo 2) 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

1. Conceptos básicos

Ejemplos:



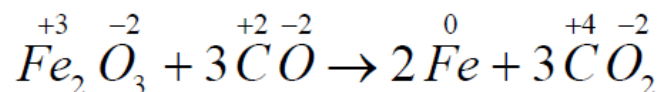
1. Conceptos básicos

Oxidación, reducción y reacción de oxidación-reducción o redox

- Oxidación:
 - aumento del e.o. o pérdida de electrones
- Reducción:
 - disminución del e.o. o ganancia de electrones
- Reacción redox o de oxidación-reducción:
 - reacción de transferencia de electrones, en la que algunos elementos se oxidan y otros se reducen
- Oxidante:
 - reactivo que gana electrones y se reduce
- Reductor:
 - reactivo que cede electrones y se oxida

1. Conceptos básicos

Oxidación, reducción y reacción de oxidación-reducción o redox



Fe gana electrones
y se reduce de +3 a 0

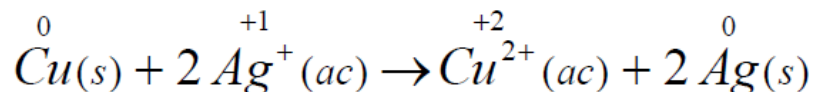
C pierde electrones
y se oxida de +2 a +4

*Fe*₂*O*₃ es el oxidante

CO es el reductor

*Fe*₂*O*₃ se reduce a *Fe*

CO se oxida a *CO*₂



Ag gana electrones
y se reduce de +1 a 0

Cu pierde electrones
y se oxida de 0 a +2

Ag⁺ es el oxidante

Cu es el reductor

Ag⁺ se reduce a *Ag*

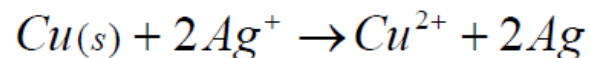
Cu se oxida a *Cu*²⁺

1. Conceptos básicos

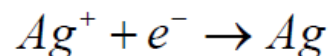
Semirreacciones

- 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 (ganancia de e^-) y la oxidación (pérdida de e^-)

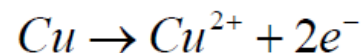
Reacción redox global



semirreacción de reducción



semirreacción de oxidación



1. Conceptos básicos

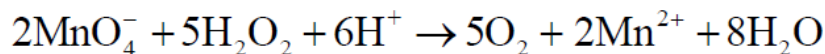
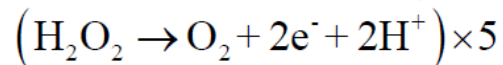
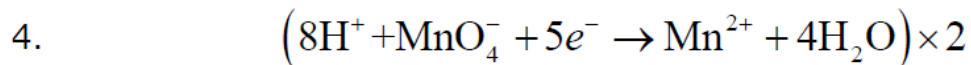
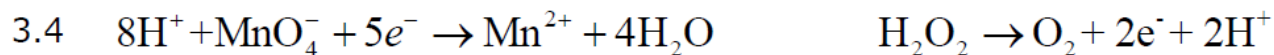
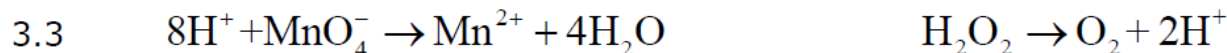
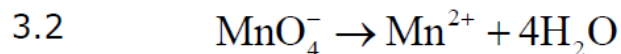
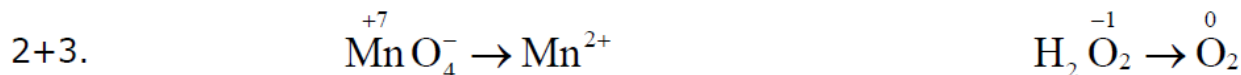
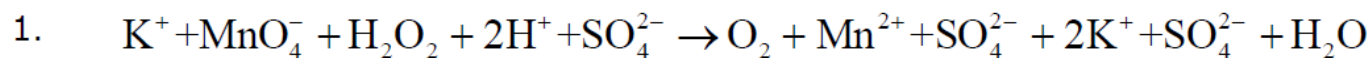
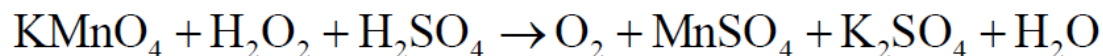
Ajustes de reacciones redox

- Método del ión-electrón
 1. Descomponer los compuestos en sus iones –los que se formarían en disolución acuosa-.
 2. Identificar elementos que cambian su número de oxidación y escribir semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.
 3. Ajustar las semirreacciones como si éstas tuviesen lugar en medio ácido, con la ayuda de H^+ y de H_2O .
 1. Ajustar los átomos que no sean H ni O
 2. Ajustar los O, utilizando H_2O
 3. Ajustar los H, utilizando H^+
 4. Ajustar la carga utilizando e^-
 4. Sumar las semirreacciones ponderadas de modo que se equilibre el número de electrones.
 1. Los H^+ y H_2O auxiliares se eliminarán automáticamente en este paso.
 5. Completar la reacción con los compuestos o iones que no participan en las oxidaciones y reducciones.
 6. Obtener los compuestos que se habían dissociado en iones en el paso 1. a partir de esos mismos iones

1. Conceptos básicos

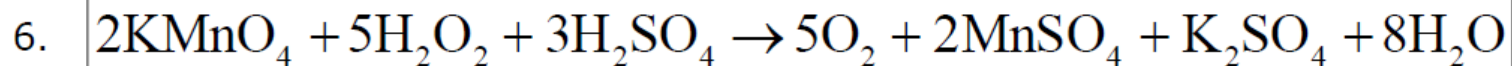
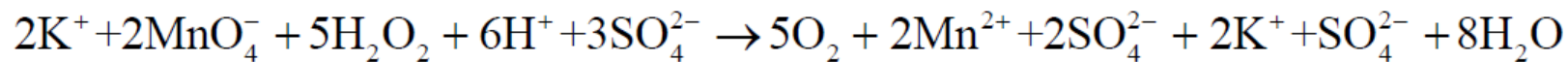
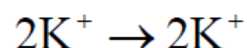
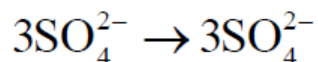
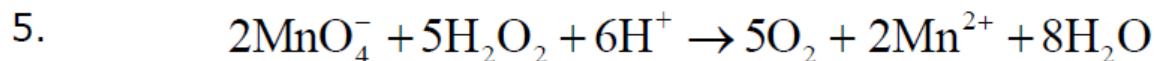
Ajustes de reacciones redox globales

Ejemplo:

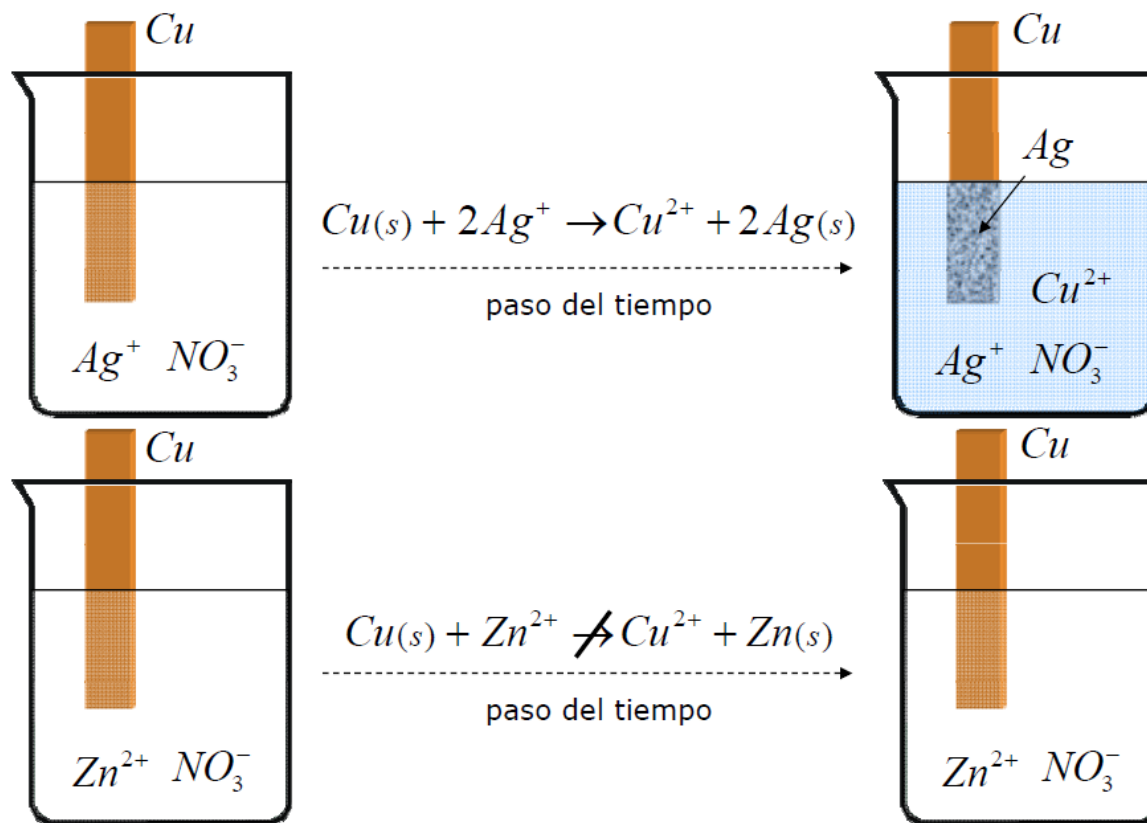


1. Conceptos básicos

Ajustes de reacciones redox globales



2. Electroquímica



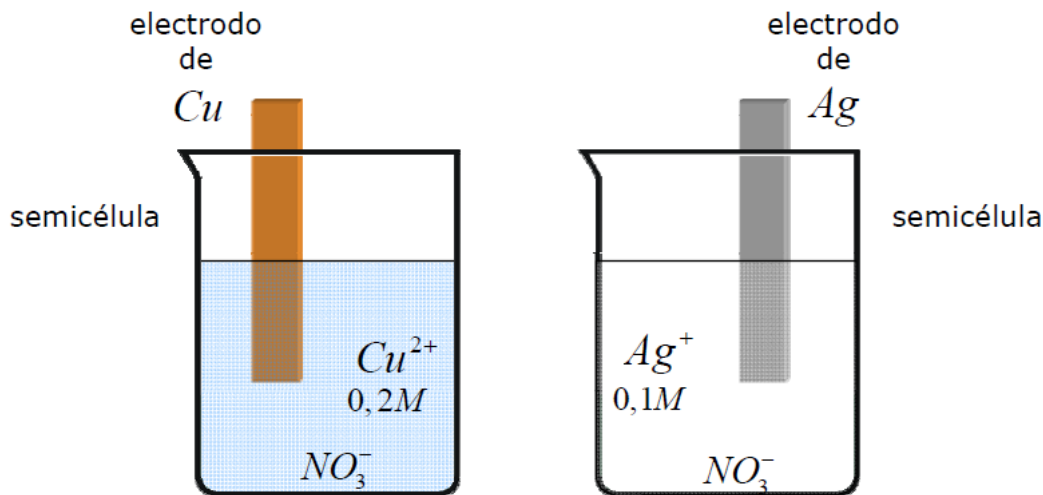
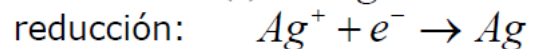
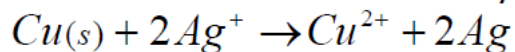
¿Podemos prever si se dará o no una reacción redox? (poder oxidante y reductor)

- ΔG
- Potenciales de electrodo (un criterio adicional, sencillo, derivado del anterior)

2. Electroquímica

Semicélulas electroquímicas

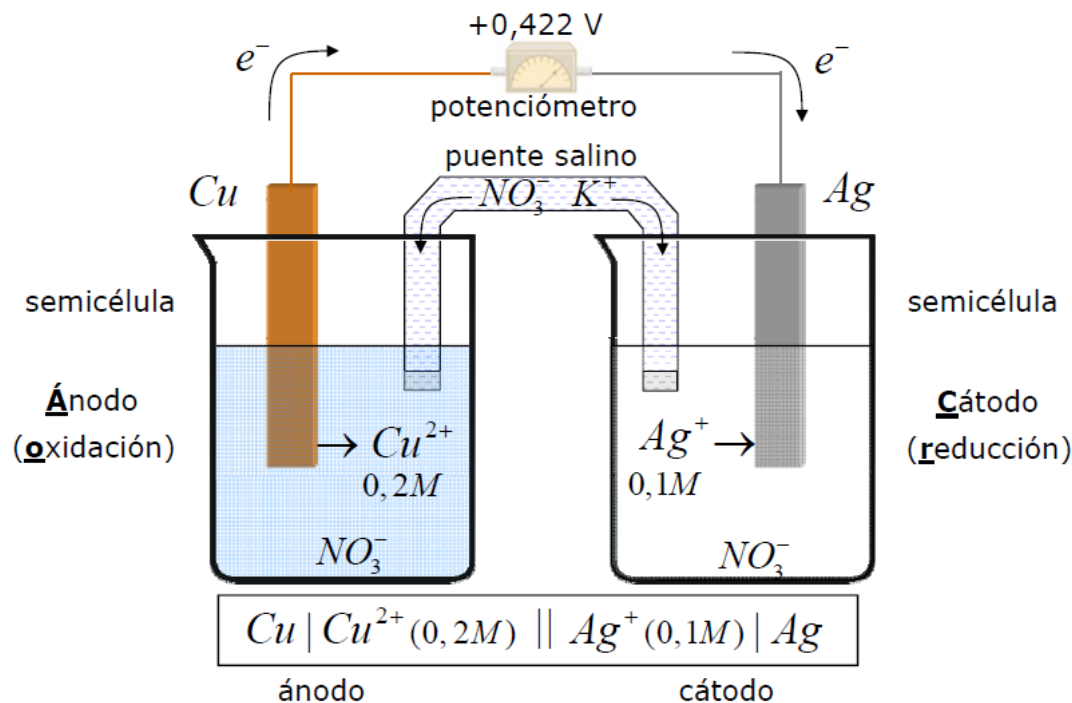
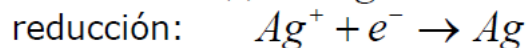
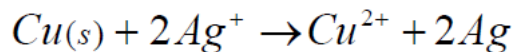
¿Podemos separar las semirreacciones de oxidación y de reducción?



2. Electroquímica

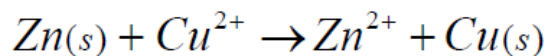
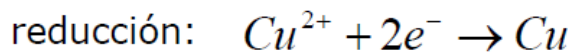
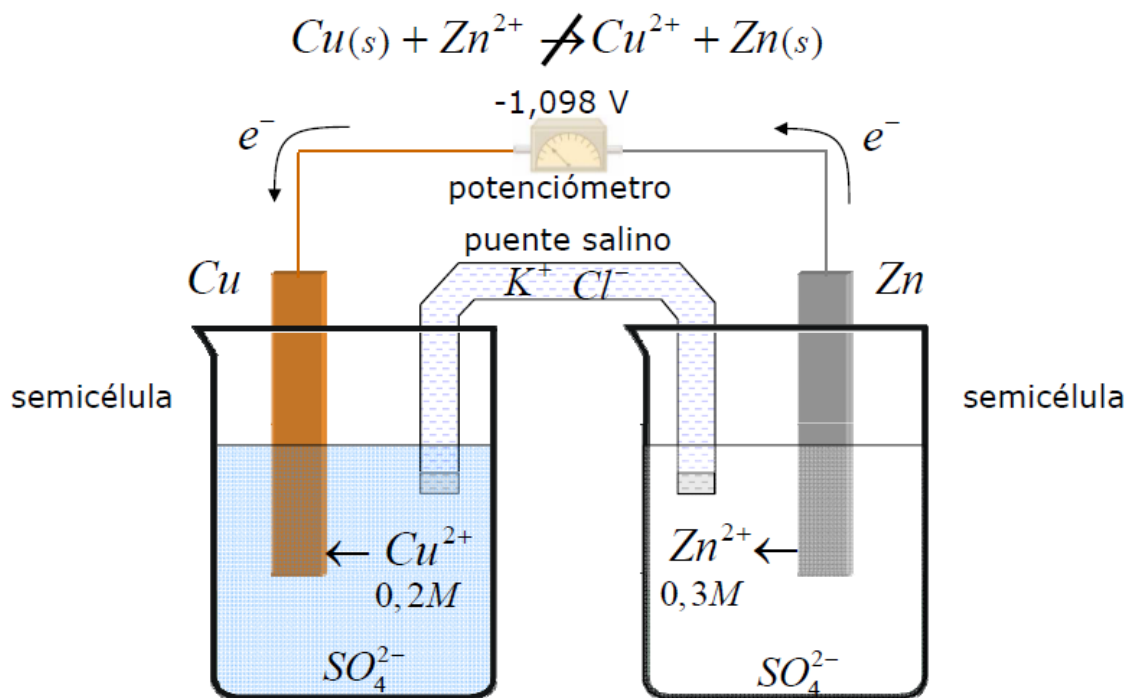
Células electroquímicas

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



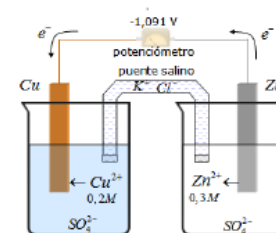
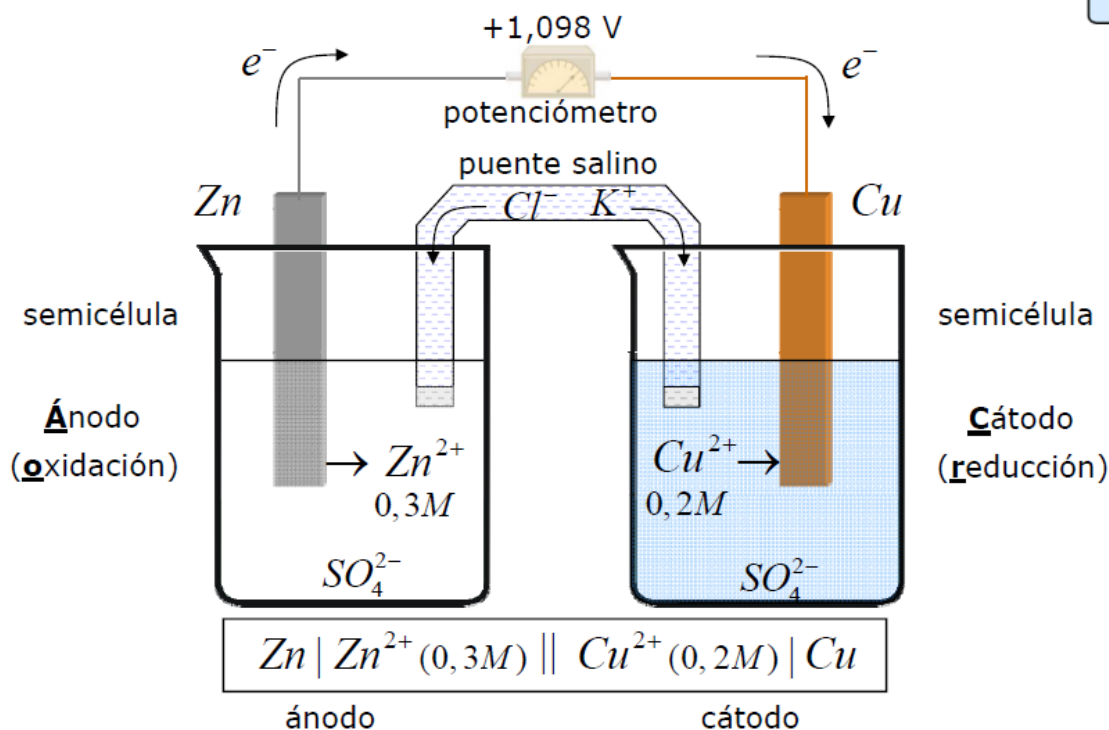
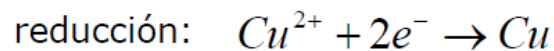
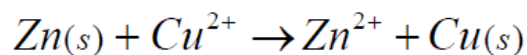
2. Electroquímica

Células electroquímicas



2. Electroquímica

Células electroquímicas

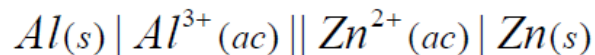
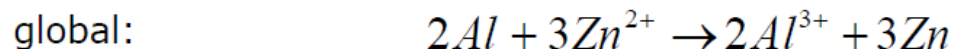
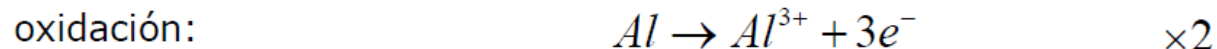
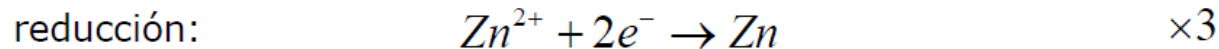
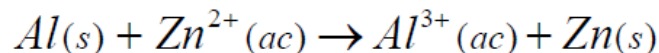


2. Electroquímica

Células electroquímicas

Ejemplo: El aluminio metálico desplaza al ion zinc(II) de sus disoluciones acuosas.

- a) Escribe las semirreacciones de reducción y oxidación y la ecuación global.
b) ¿Cuál es la notación de la célula electroquímica en la que tiene lugar esa reacción?



3. Potenciales de electrodo

Potenciales de electrodo (escala internacional)

- El voltaje medido en una célula electroquímica es la diferencia de potencial entre sus electrodos, o fuerza electromotriz FEM.

$$|E_{cel}| = E_{mayor} - E_{menor}$$

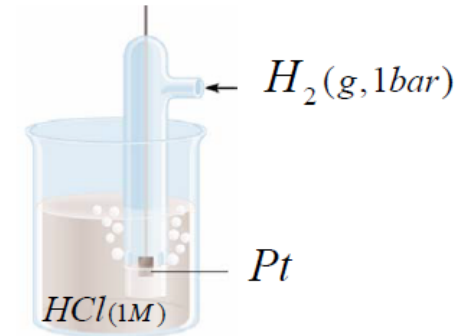
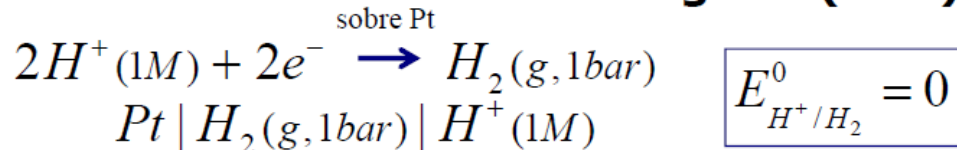
- Una dif. de potencial de 1 V indica que se realiza un trabajo de 1 J por cada 1 C de carga que pasa por el circuito eléctrico; o que hay suministrar una energía de 1 J para que pase 1 C de carga (según el convenio de signos)
- Podríamos calcular FEM de células electroquímicas hipotéticas si conociésemos los potenciales de sus electrodos, por resta.
- No existe una escala absoluta de potenciales de electrodo.
- Se define una escala arbitraria de potenciales de electrodo, por convenio internacional, por medio de:
 - asignar potencial cero a un electrodo concreto, el electrodo estándar de hidrógeno, y
 - elegir el signo de la FEM de modo que a mayor valor del potencial mayor tendencia a reducirse (poder oxidante).

3. Potenciales de electrodo

Potenciales de electrodo (escala internacional)

1) Electrodo de referencia:

electrodo estándar de hidrógeno (EEH)



2) (signo de los) Potenciales **de reducción**

$$FEM = E_{cel} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

electrodo en el que hay reducción ↗

↖ electrodo en el que hay oxidación

3) Potencial de reducción de una semicélula cualquiera (un electrodo):

- Se construye una célula con ella y con un EEH y se mide el voltaje E_{cel}
- Se observa si este electrodo actúa de ánodo o de cátodo

si en la semicélula hay reducción (cátodo):

$$E_{\text{electrodo}} - E_{H^+/H_2}^0 = |E_{cel}| \quad E_{\text{electrodo}} = |E_{cel}| > 0$$

si en la semicélula hay oxidación (ánodo):

$$E_{H^+/H_2}^0 - E_{\text{electrodo}} = |E_{cel}| \quad E_{\text{electrodo}} = -|E_{cel}| < 0$$

3. Potenciales de electrodo

Potenciales de electrodo (escala internacional)

- Un potencial de reducción >0 indica una mayor capacidad para reducirse que el EEH
 - en el electrodo habrá una reducción y en el EEH una oxidación
 - cuanto más positivo el potencial de reducción, mayor poder oxidante
 - cuanto más arriba/abajo en la escala de potenciales de reducción, mayor poder oxidante
- Un potencial de reducción <0 indica una menor capacidad para reducirse que el EEH
 - en el electrodo habrá una oxidación y en el EEH una reducción
 - Cuanto más negativo el potencial de reducción, mayor poder reductor
 - cuanto más abajo/arriba en la escala de potenciales de reducción, menor poder oxidante, o mayor poder reductor
- Sólo se tabulan los potenciales de electrodos en condiciones estándar a 298K:
 - **potenciales estándar de electrodo, o de reducción, a 298K**

3. Potenciales de electrodo

Potenciales estándar de reducción a 298K

TABLE 12.1 Standard Potentials at 25°C*

Species	Reduction half-reaction	E° (V)
Oxidized form is strongly oxidizing		
F_2/F^-	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.87
Au^+/Au	$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.69
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O$	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33
$O_2, H^+/H_2O$	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.23; +0.82 at pH = 7
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.09
$NO_3^-, H^+/NO, H_2O$	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0.96
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
I_2/I^-	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.54
$O_2, H_2O/OH^-$	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.40; +0.82 at pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl/Ag, Cl^-$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
H^+/H_2	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0, by definition
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.04
$O_2, H_2O/HO_2^-, OH^-$	$O_2(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$	-0.08
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$H_2O/H_2, OH^-$	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83; -0.42 at pH = 7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.36
Na^+/Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71
K^+/K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.93
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.05
Reduced form is strongly reducing		

poder oxidante (tendencia a reducirse)

poder reductor (tendencia a oxidarse)

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

3. Potenciales de electrodo

Potenciales de reducción a 298K

Preparación

$Cu | Cu^{2+}(0,2M)$
 $Pt | H_2(g,1bar) | H^+(1M)$
 298K

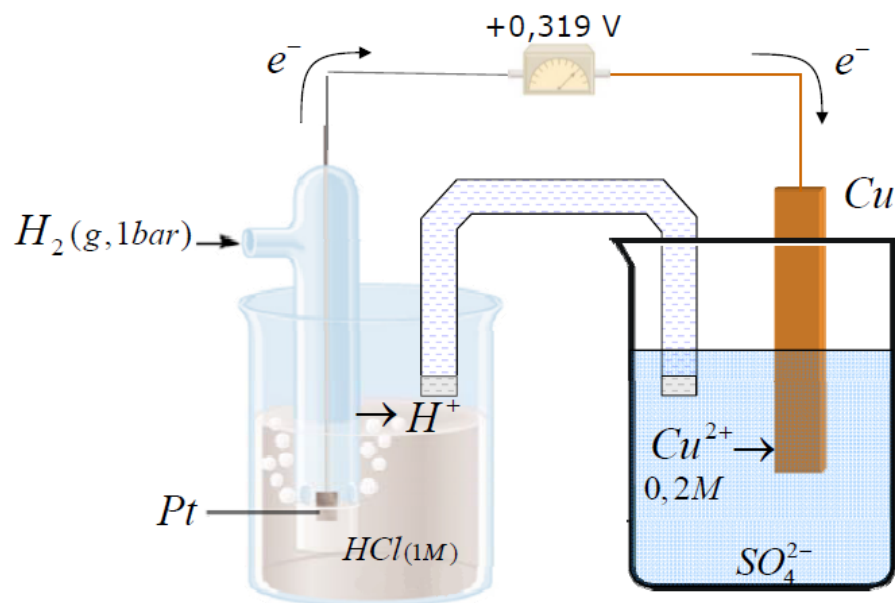
Observación

cátodo (reducción)
 ánodo (oxidación)
 $|E_{cel}| = 0,319V$

$Pt | H_2(g,1bar) | H^+(1M) || Cu^{2+}(0,2M) | Cu$

Conclusión

$E(Cu^{2+}(0,2M) | Cu) = 0,319V$ (no se tabula)



3. Potenciales de electrodo

Potenciales de reducción a 298K

Preparación	Observación	
$Cu Cu^{2+}(0,2M)$ $Pt H_2(g,1bar) H^+(1M)$ 298K	$\left. \begin{array}{l} \text{cátodo (reducción)} \\ \text{ánodo (oxidación)} \end{array} \right\}$ $ E_{cel} = 0,319V$	$Pt H_2(g,1bar) H^+(1M) Cu^{2+}(0,2M) Cu$ Conclusión $E(Cu^{2+}(0,2M) Cu) = 0,319V$ (no se tabula)
$Cu Cu^{2+}(1M)$ $Pt H_2(g,1bar) H^+(1M)$ 298K	$\left. \begin{array}{l} \text{cátodo (reducción)} \\ \text{ánodo (oxidación)} \end{array} \right\}$ $ E_{cel} = 0,340V$	$Pt H_2(g,1bar) H^+(1M) Cu^{2+}(1M) Cu$ Conclusión $E_{298}^0(Cu^{2+} Cu) = 0,340V$ (SE TABULA)
$Ag Ag^+(1M)$ $Pt H_2(g,1bar) H^+(1M)$ 298K	$\left. \begin{array}{l} \text{cátodo (reducción)} \\ \text{ánodo (oxidación)} \end{array} \right\}$ $ E_{cel} = 0,800V$	$Pt H_2(g,1bar) H^+(1M) Ag^+(1M) Ag$ Conclusión $E_{298}^0(Ag^+ Ag) = 0,800V$ (SE TABULA)

3. Potenciales de electrodo

Potenciales de reducción a 298K

Preparación

$Zn | Zn^{2+} (1M)$
 $Pt | H_2(g, 1bar) | H^+ (1M)$
 298K

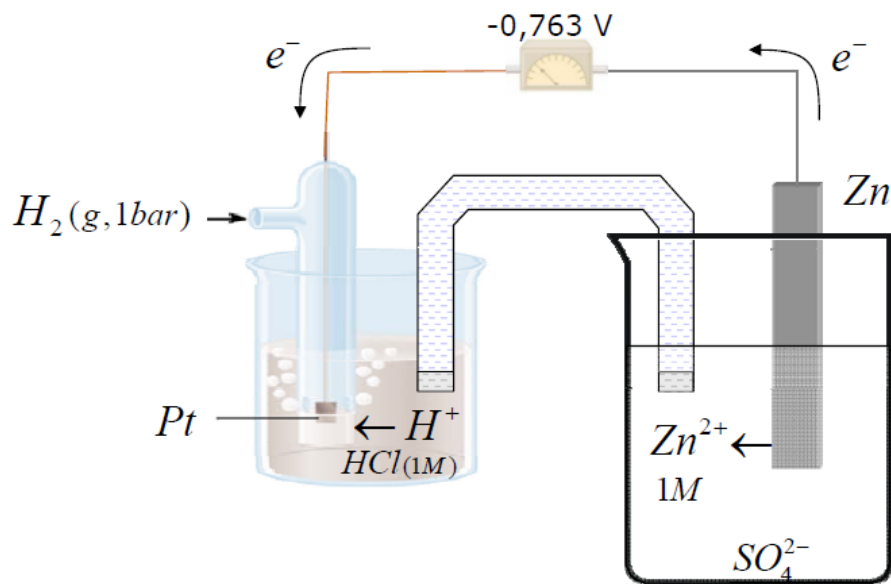
Observación

ánodo (oxidación)
 cátodo (reducción)
 $|E_{cel}| = 0,763V$

$Zn | Zn^{2+} || H^+ (1M) | H_2(g, 1bar) | Pt$

Conclusión

$E_{298}^0 (Zn^{2+} | Zn) = -0,763V$ (SE TABULA)



3. Potenciales de electrodo

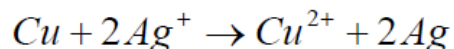
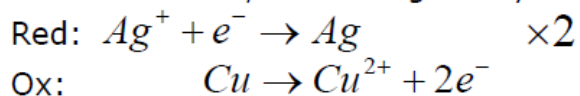
Potenciales estándar de reducción a 298K

Electrodo	Semirreacción de reducción	E_{298}^0 / V
$Cl_2 Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,358
$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,800
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,340
$H^+ H_2$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,763

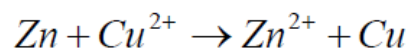
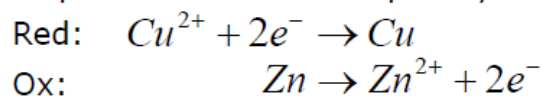
Ej.: La batería de zinc-cloro tiene como reacción neta: $Zn(s) + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(ac)$. ¿Cuánto vale el voltaje o FEM de la pila voltaica estándar a 298K?

$$E_{cel}^0 = +1,358V - (-0,763V) = 2,121V$$

Ej.: Semirreacciones, reacción global y voltaje de las pilas estándar cobre-plata y cobre-zinc a 298K?



$$E_{cel}^0 = +0,800V - 0,340V = 0,460V$$



$$E_{cel}^0 = +0,340V - (-0,763V) = 1,103V$$

4. Reacciones espontáneas

Relación $E_{\text{cel}}-\Delta G$

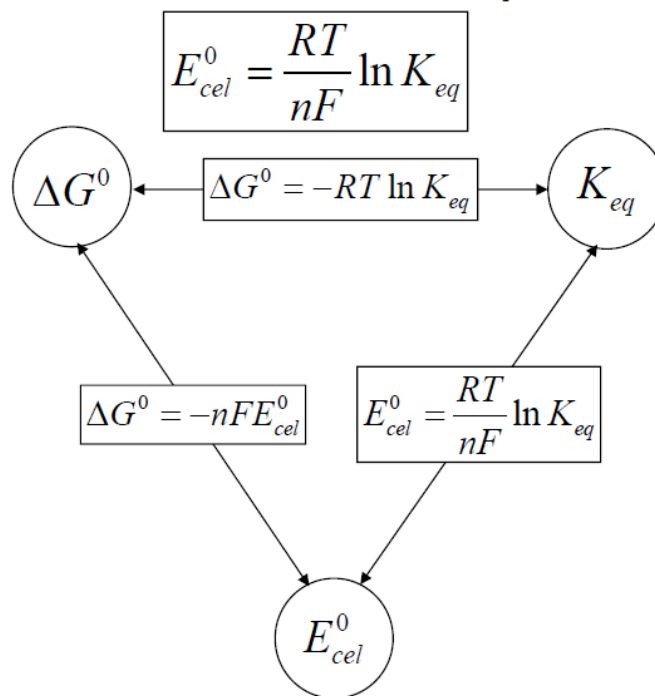
- $-\Delta G$ es el trabajo que se puede obtener de un proceso a P y T constantes. (Cuando la energía interna se convierte en trabajo, es necesario convertir parte de ella en calor.)
- La carga que circula por una célula electroquímica en la que se transfieren n mol de e^- , es: $n F$ $[1 F = 96485 \text{ C} / \text{mol } e^-]$
- El trabajo eléctrico que realiza una pila es: $w_{\text{elec}} = n F E_{\text{cel}}$
- Luego: $\Delta G = -n F E_{\text{cel}}$ $\Delta G^0 = -n F E_{\text{cel}}^0$
- Reacción (a P,T ctes) **espontánea** si $\Delta G < 0$; es decir, si $E_{\text{cel}} > 0$
 Si una reacción redox tiene $E_{\text{cel}} > 0$ en unas condiciones de concentraciones y temperatura dadas, es espontánea en esas condiciones.
 Si tiene $E_{\text{cel}} < 0$, la reacción inversa es espontánea en esas condiciones.

4. Reacciones espontáneas

Relación $E^0_{cel}-K_{eq}$

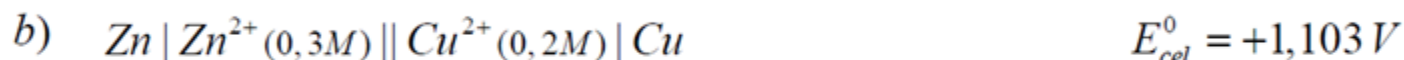
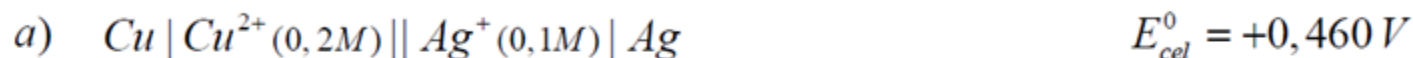
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \Delta G^0 = -n F E^0_{cel}$$

$$-n F E^0_{cel} = -RT \ln K_{eq}$$



4. Efecto de las concentraciones sobre los potenciales

Ecuación de Nernst



¿Cómo cambian los potenciales con las concentraciones?

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \Delta G = -n F E_{cel} \quad \Delta G^0 = -n F E_{cel}^0$$

$$-n F E_{cel} = -n F E_{cel}^0 + RT \ln Q$$

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Ecuación de Nernst

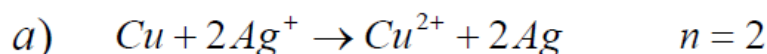
$$T = 298K \quad E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{0,02569 V}{n} \ln Q = E_{cel}^0 - \frac{0,0592 V}{n} \log Q$$

4. Efecto de las concentraciones sobre los potenciales

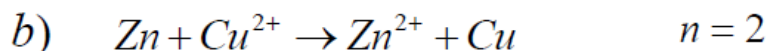
Ecuación de Nernst

$$a) \quad Cu | Cu^{2+} (0,2M) || Ag^+ (0,1M) | Ag \quad E_{cel,298} = +0,422 V \quad E_{cel,298}^0 = +0,460 V$$

$$b) \quad Zn | Zn^{2+} (0,3M) || Cu^{2+} (0,2M) | Cu \quad E_{cel,298} = +1,098 V \quad E_{cel,298}^0 = +1,103 V$$



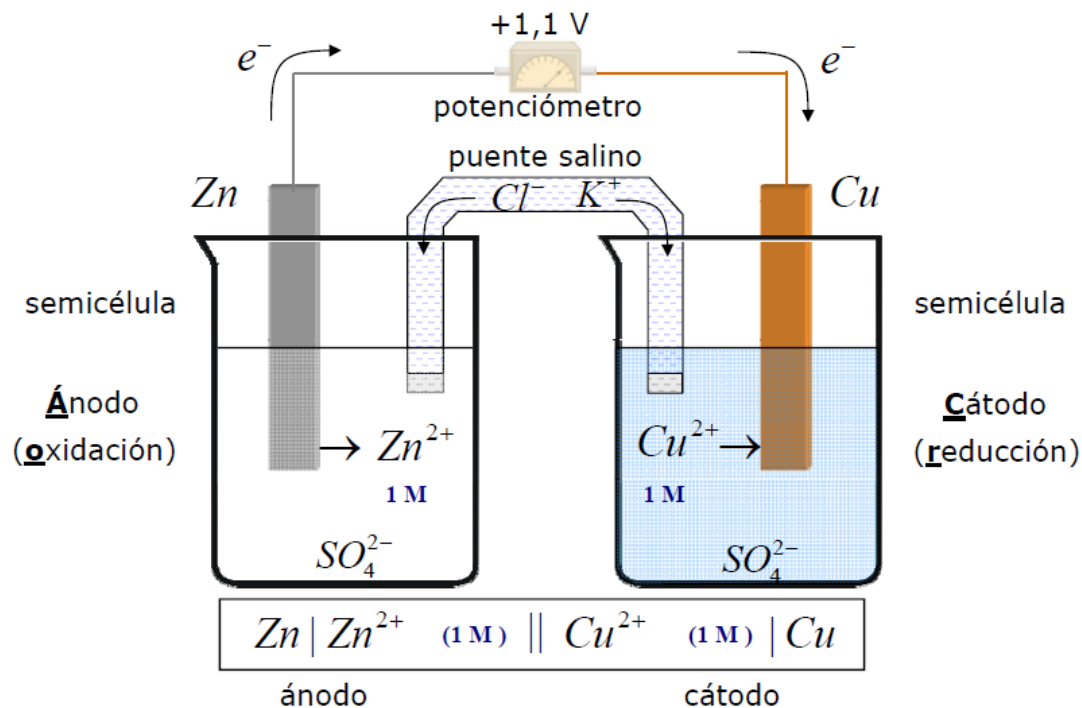
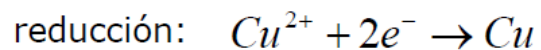
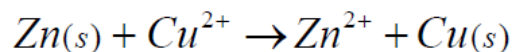
$$\begin{aligned} E_{cel,298} &= 0,460 V - \frac{0,02569 V}{2} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = 0,460 V - \frac{0,02569 V}{2} \ln \frac{0,2}{0,1^2} \\ &= 0,460 V - 0,038 V = 0,422 V \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E_{cel,298} &= 1,103 V - \frac{0,02569 V}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,103 V - \frac{0,02569 V}{2} \ln \frac{0,3}{0,2} \\ &= 1,103 V - 0,005 V = 1,098 V \end{aligned}$$

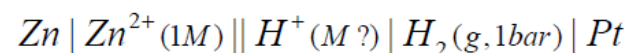
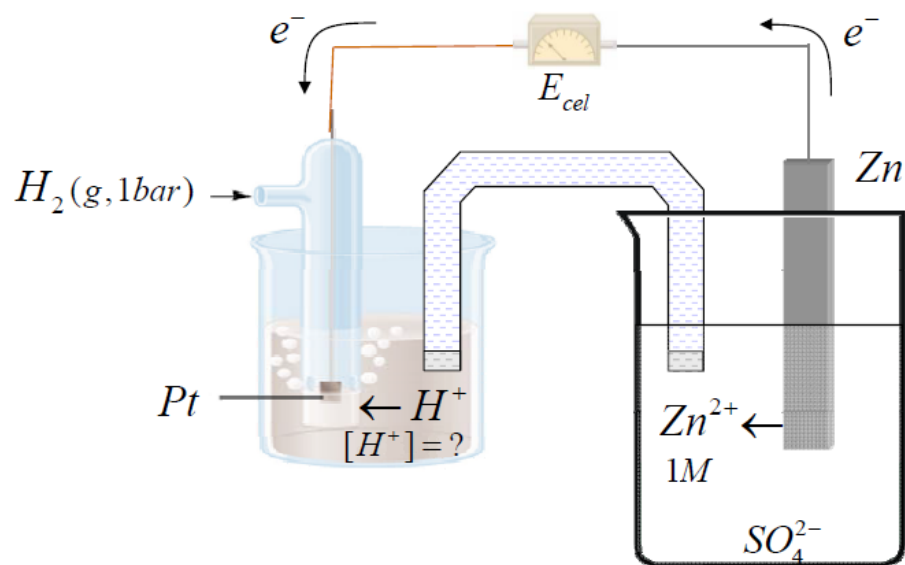
4. Efecto de las concentraciones sobre los potenciales

Pila Daniells

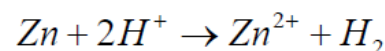


4. Efecto de las concentraciones sobre los potenciales

Fundamento del pH-metro



T



$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel},T}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}] p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

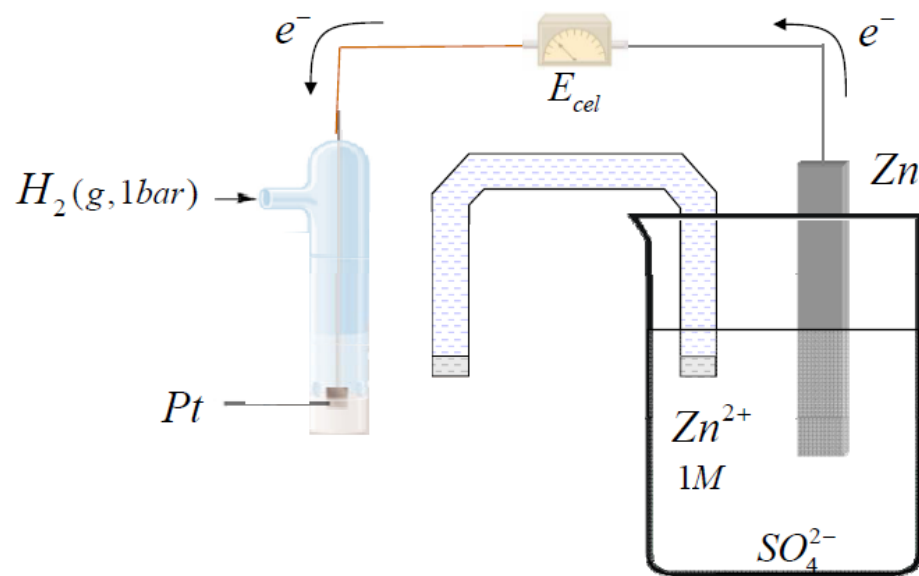
$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel},T}^0 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}] p_{\text{H}_2} - \frac{RT}{2F} 2 \cdot 2,303 \cdot (-\log [\text{H}^+])$$

$$E_{\text{cel}} = a + b \cdot \text{pH}$$

En cualquier célula electroquímica en que H^+ intervenga en una semicélula, el voltaje varía linealmente con el pH de dicha semicélula

4. Efecto de las concentraciones sobre los potenciales

Fundamento del pH-metro



$$E_{cel} = a + b \cdot pH$$

En cualquier célula electroquímica en que H^+ intervenga en una semicélula, el voltaje varía linealmente con el pH de dicha semicélula

4. Efecto de las concentraciones sobre los potenciales

Uso del pH-metro

$$E_{cel} = a + b \cdot pH$$

1) Calibrado

Dos disoluciones
reguladoras de pH conocido

$$pH_1, E_{cel,1}$$

$$pH_2, E_{cel,2}$$

2) Medida

$$E_{cel,problema} \rightarrow pH_{problema}$$

