

Reacciones Redox

14.1. Oxidación-Reducción

14.1.1. Semirreacciones

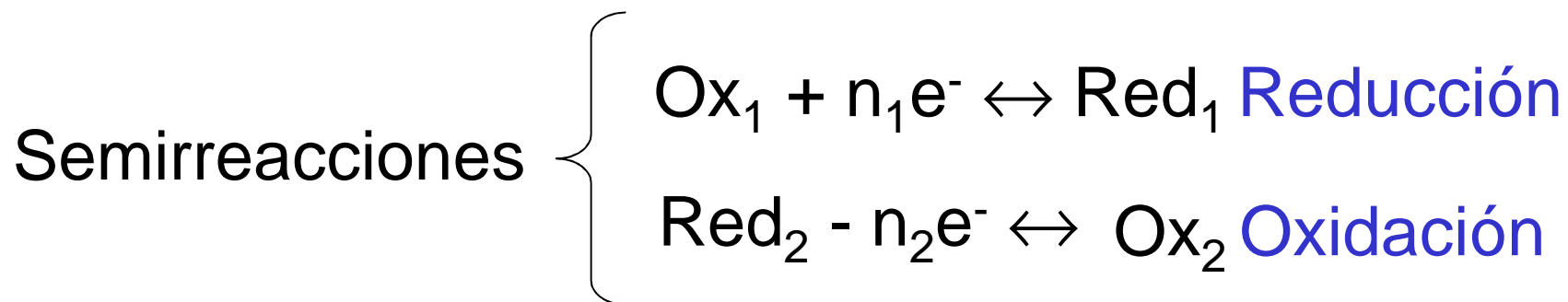
14.2. Procesos redox espontáneos. Pilas eléctricas

14.3. Potencial y Energía libre

14.3.1. Ecuación de Nerst

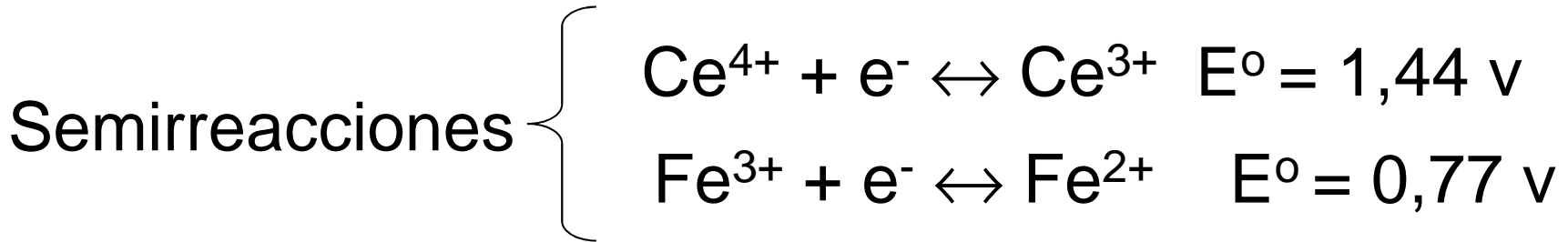
Reacciones Redox

En las reacciones de oxidación/reducción (redox) se transfieren electrones de un reactivo a otro



Reacciones Redox

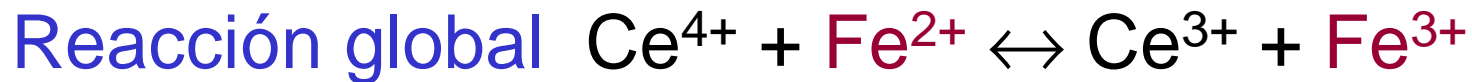
Reacción entre Ce^{4+} y Fe^{2+}



Oxidante



Reductor



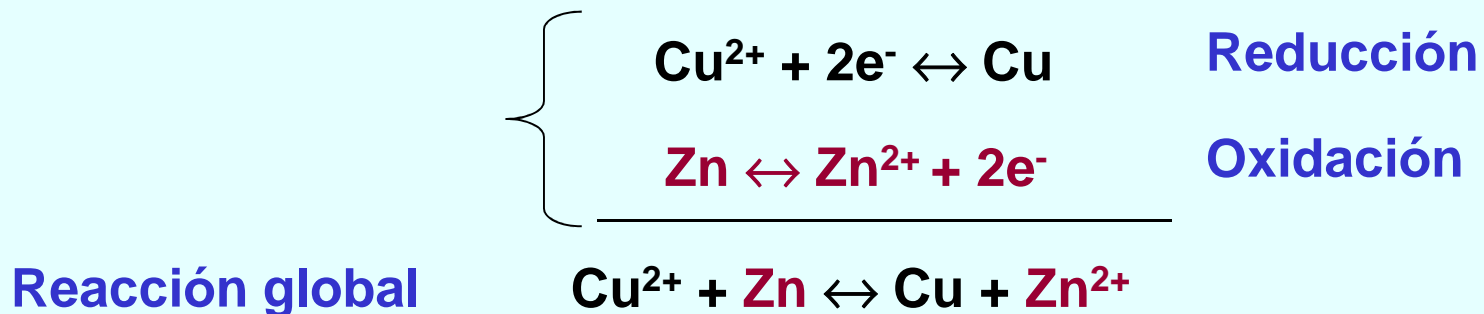
$$E = 1,44 \text{ v} - 0,77 \text{ v} = 0,67 \text{ v}$$

Reacciones Redox

Las reacciones redox se pueden llevarse cabo:

1. Poniendo en contacto los reactivos oxidante y reductor
2. En una celda electroquímica: los reactivos están en recipientes separados

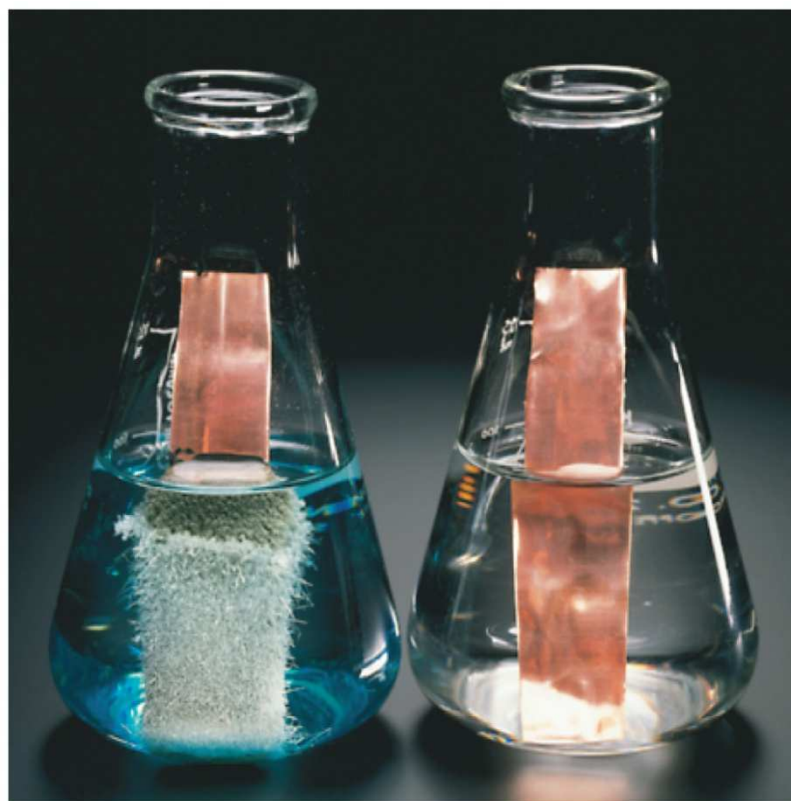
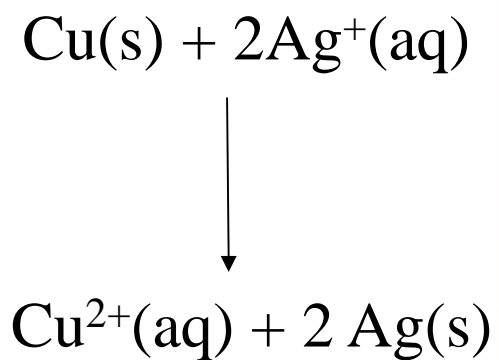
1. Ejemplo: Si consideramos la reacción espontánea:



En la reacción el Zn metálico en una disolución de iones Cu^{2+} se oxida, transfiriendo 2 electrones y reduciendo al Cu^{2+} a Cu^0 .

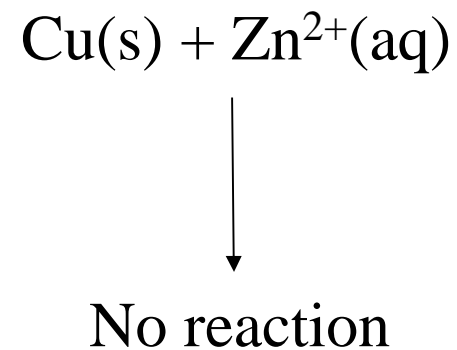
Reacciones Redox

1. Poniendo en contacto los reactivos oxidante y reductor



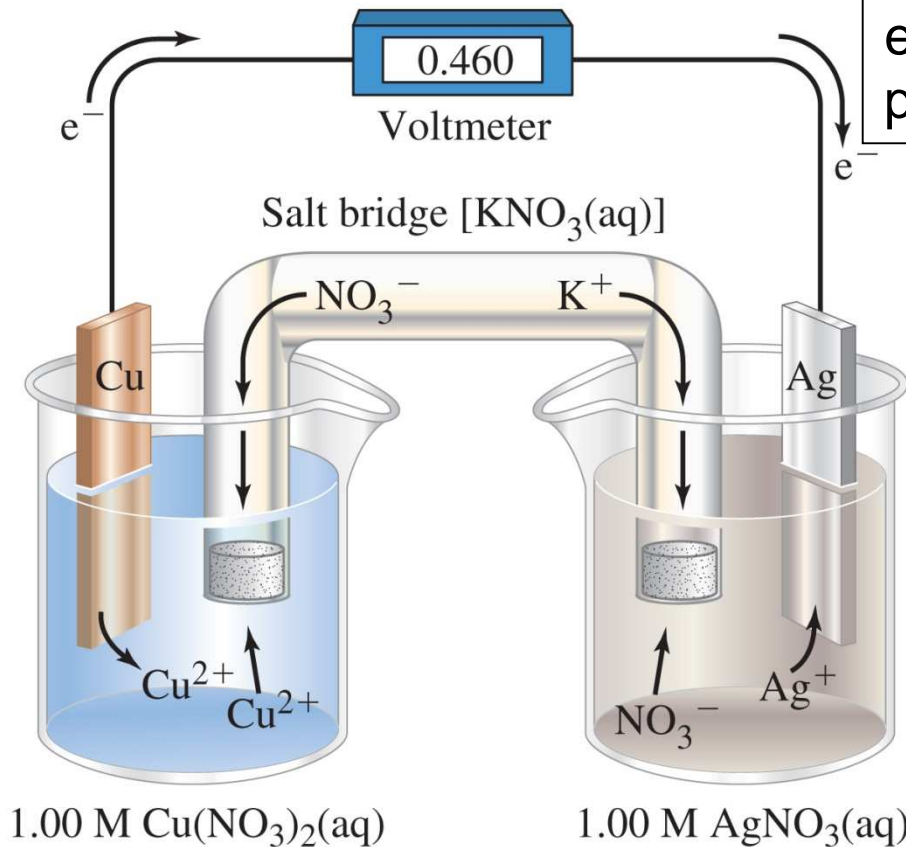
(a)

(b)



Reacciones Redox

2. Celdas electroquímicas



Puente salino – Contiene un electrólito inerte en disolución que permite que las cargas se compensen.

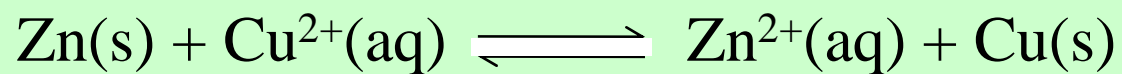
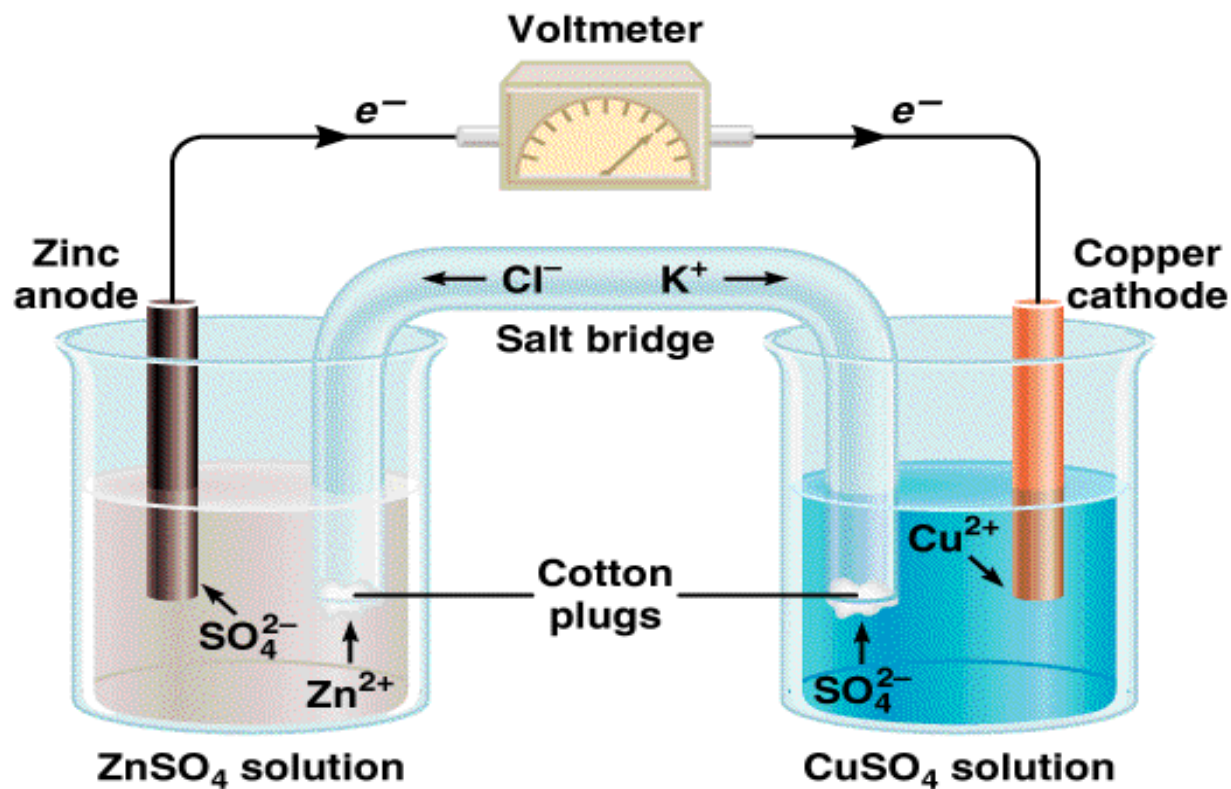
- ✓ Electrodo Cu transfiere 2 electrones y reduce a 2 átomos Ag^+ a Ag^0 .
- ✓ La transferencia de electrones se produce a través de un cable del ánodo al cátodo.
- ✓ Voltaje de la celda o diferencia de potencial o potencial de celda hace mover los electrones.

Ánodo – electrodo en donde se produce la oxidación

Cátodo – electrodo donde se produce la reducción

Reacciones Redox

2. Celdas electroquímicas



$$E_{\text{cell}} = 1.103 \text{ V}$$

Reacciones Redox

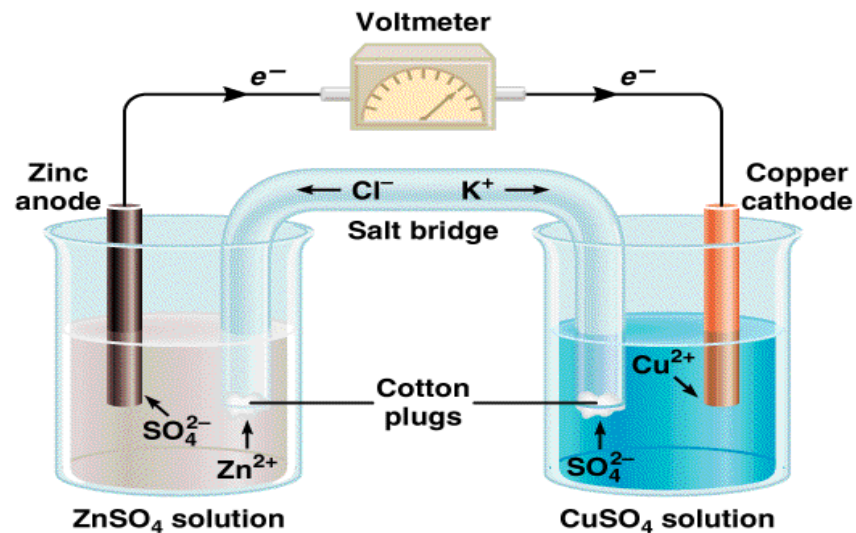
2. Celdas electroquímicas

Existen dos tipos de celdas electroquímicas:

✓ **Celdas Galvánicas:** reacción redox espontánea y se genera energía eléctrica.

✓ **Celdas Electrolíticas:** reacción redox no espontánea y cuando se aplica una diferencia de potencial externo superior al de la propia celda para que tenga lugar la reacción.

Celdas galvánicas: pilas eléctricas



Notación de una celda galvánica:



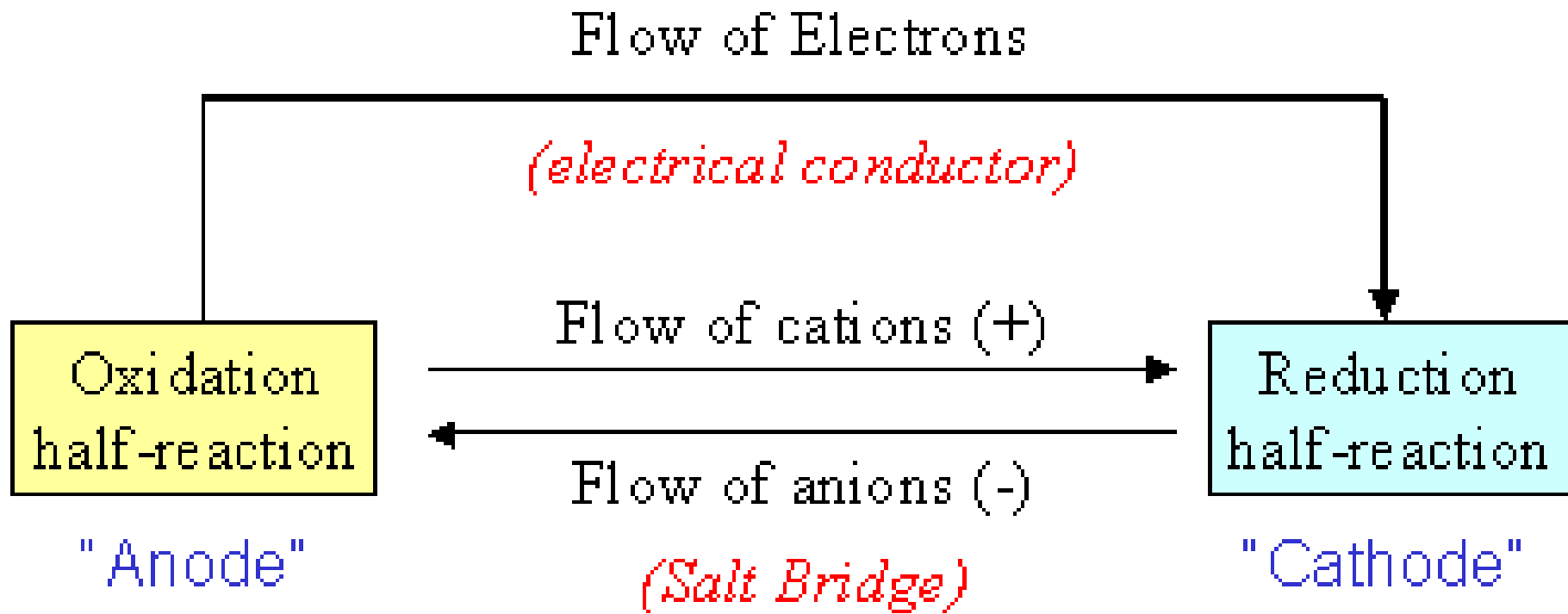
Ánodo

Cátodo

Representa la
diferencia entre fases

Representa el
puente salino

Celdas galvánicas: pilas eléctricas



Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Ejemplo. El aluminio metálico desplaza al ión cinc (II) de las disoluciones acuosas.

- a) Escribe las semirreacciones redox y la ecuación global**
- b) Escribe un esquema de la celda en la que tiene lugar la reacción**

a)

Oxidación

Reducción

Global

Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Ejemplo. El aluminio metálico desplaza al ión cinc (II) de las disoluciones acuosas.

- a) Escribe las semirreacciones redox y la ecuación global**
- b) Escribe un esquema de la celda en la que tiene lugar la reacción**

b)

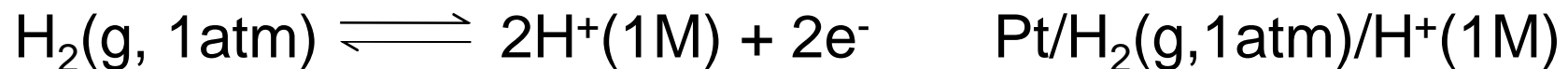
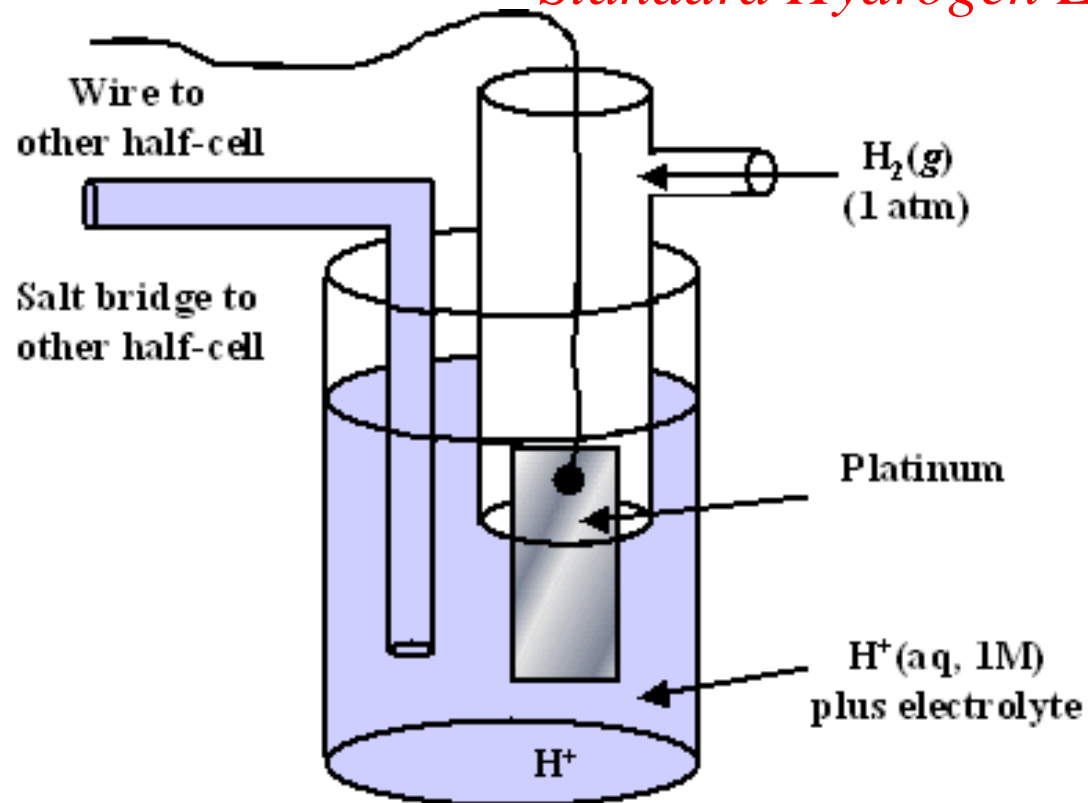
Ánodo

Cátodo

Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Electrodo de referencia: electrodo de hidrógeno

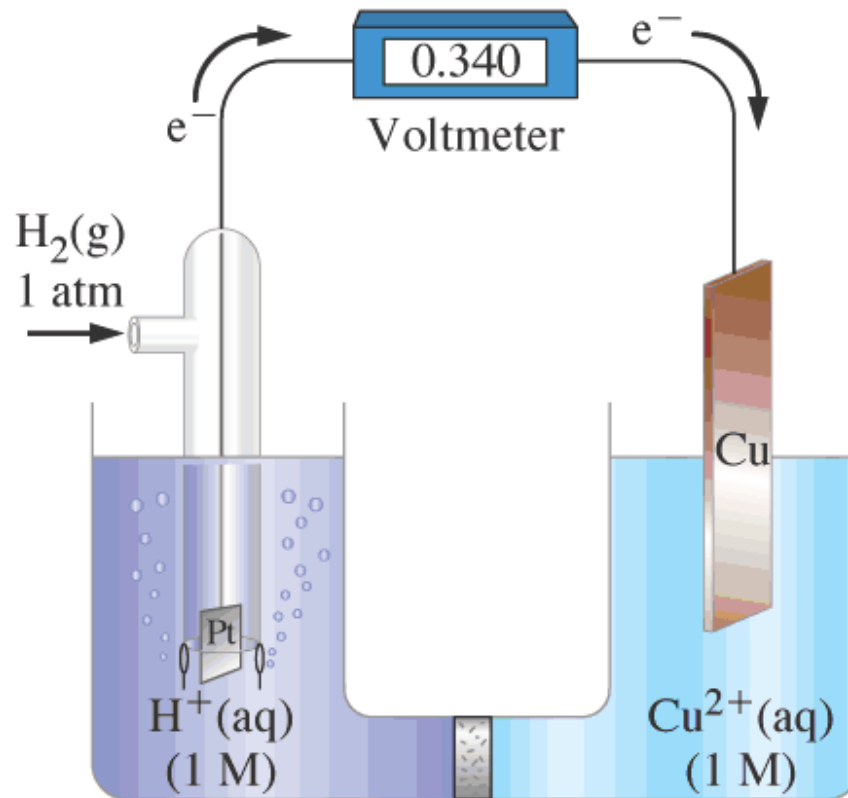
Standard Hydrogen Electrode (SHE)



Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Potenciales estándar de Electrodo

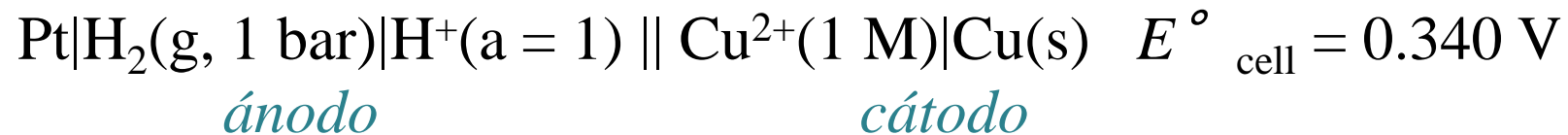
E° o potencial estándar de un par redox es la E°_{cel} de una pila constituida por el SHE como ánodo y el otro par redox como cátodo



Experimentalmente: $E^\circ_{\text{cel}} = 0,340 \text{ v}$

Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Potenciales estándar de Electrodo



$$E_{\text{celda}} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0.340 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.340 \text{ V}$$

Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Tabla de Potenciales de reducción estándar de Electrodo a 25°C

$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.866
$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.075
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.01
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.763
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.455
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229
$2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.065
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.695
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0.17
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.154
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0

Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Tabla de Potenciales de reducción estándar de Electrodo a 25°C

$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040

Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Ejemplo. El cadmio se encuentra en pequeñas cantidades acompañando al cinc. Al contrario que el cinc que en pequeñas cantidades es un elemento esencial para la vida, el cadmio es un veneno para el medio ambiente. Para determinar las concentraciones de cadmio por medidas de propiedades eléctricas, se necesita el potencial de reducción estándar Cd^{2+}/Cd . Se mide el voltaje de la siguiente pila:

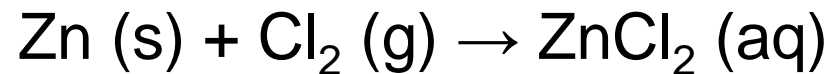


¿Cuál es el potencial estándar del electrodo Cd^{2+}/Cd ?

$$E_{\text{celda}} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$$

Celdas galvánicas: pilas eléctricas

Ejemplo. La batería cinc-cloro es un nuevo sistema de batería que está siendo estudiado para su posible utilización en vehículos eléctricos. La reacción global que produce electricidad en esta celda es:



¿Cuál es el valor de E°_{cel} de esta pila?

Oxidación

Reducción

Global

Potencial y Energía libre

$$W_{\text{elec}} = nFE$$

$$\Delta G = -W_{\text{elec}} = -nFE$$

n = electrones transferidos
F = 96485 C/mol cte de Faraday
E = potencial celda

Si $E > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ y la reacción es espontánea

Si $E < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ y la reacción es no espontánea



Reducción



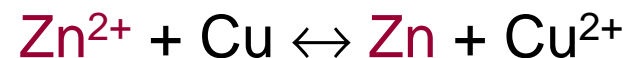
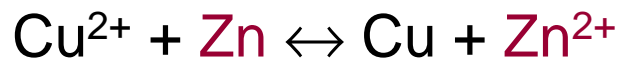
Reducción



Oxidación



Oxidación



$$E = 1,10 \text{ V}$$

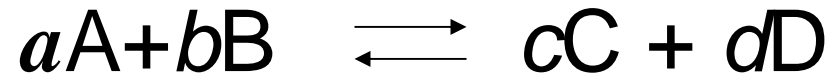
$$E = -1,10 \text{ V}$$

$$W_{\text{elec}} > 0 \text{ y } \Delta G < 0$$

$$W_{\text{elec}} < 0 \text{ y } \Delta G > 0$$

Potencial y Energía libre

Ecuación de Nernst



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \longrightarrow \quad \text{Cociente de reacción}$$

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Siendo ΔG^0 la Variación de energía libre en condiciones estándar

$$\Delta G = -nFE; \quad \Delta G^0 = -nFE^0$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

E^0 Potencial en condiciones estándar
R= 8,314 J/molK constante de los Gases
T = temperatura (K)

Ecuación de Nernst

$$R = 8,314 \text{ J/molK}$$

$$T = 298,15 \text{ K (25}^\circ\text{C)}$$

$$F = 96497 \text{ C/mol}$$

$$\frac{RT}{F} = 0,0257 \text{ V}$$

$$\text{Log}_e 10 = 2,303$$

$$\text{Ln} N = 2,303 \log N$$

$$E = E^0 - \frac{2,303 \times 0,0257}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

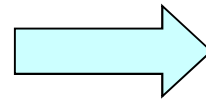
$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Ecuación de Nernst

En equilibrio $E = 0$ y $Q=K$ (constante de Equilibrio)

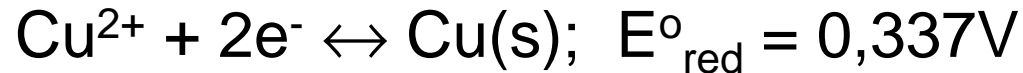
$$E^0 = \frac{0,0591}{n} \log K$$



$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,0591}}$$

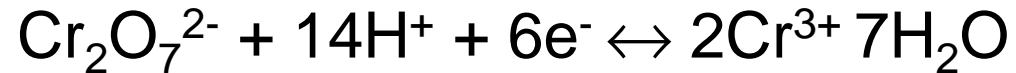
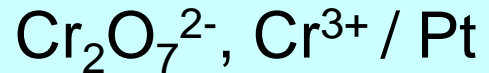
Ejemplo 1.

Calcular el potencial de reducción del electrodo **Cu²⁺ (0.1 M) / Cu(s)**



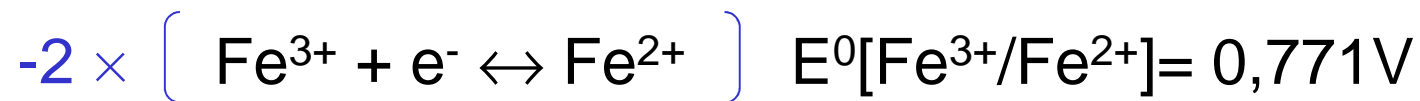
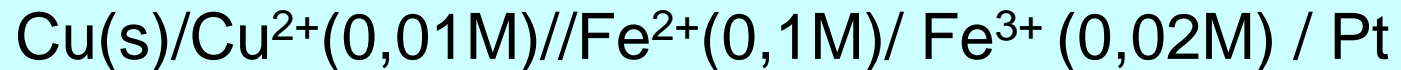
Ejemplo 2.

Calcular la expresión general para el potencial de reducción del electrodo



Ejemplo 3.

Calcular el potencial de la celda:



Ejemplo 3.



1) Aplicando la ecuación de Nernst a la ecuación global

$$E = 0,434 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$E = 0,434 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{(0,01)(0,1)^2}{(0,02)^2} = 0,452\text{V}$$

2) Calculo de potencial por separado para cada electrodo

$$E[\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}] = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{0,1}{0,02} = 0,730$$

$$E[\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}] = 0,337 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{0,01} = 0,278$$

$$E^0_{\text{celda}} = 0,730 - 0,278 = 0,452\text{V}$$

Ejemplo 4.

Calcular la constante de equilibrio de la reacción redox del ejemplo 3



$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,0591}} \quad \log K = \frac{nE^0}{0,0591}$$

$$K = 10^{\frac{2 \times 0,434}{0,0591}} = 10^{14,68} = 4,86 \cdot 10^{14}$$