



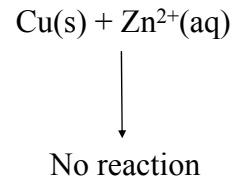
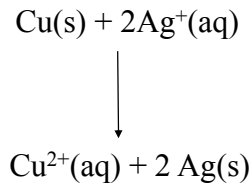
Tema 10: Oxidación-reducción

Francisco García Calvo-Flores

Contents

- 21-1 Electrode Potentials and Their Measurement
- 21-2 Standard Electrode Potentials
- 21-3 E_{cell} , ΔG , and K_{eq}
- 21-4 E_{cell} as a Function of Concentration
- 21-5 Batteries: Producing Electricity Through Chemical Reactions.
- 21-6 Corrosion: Unwanted Voltaic Cells
- 21-7 Electrolysis: Causing Non-spontaneous Reactions to Occur
- 21-8 Industrial Electrolysis Processes
 - *Focus On Membrane Potentials*

21-1 Electrode Potentials and Their Measurement



F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 3 de 33

Oxidación-reducción

OXIDACIÓN: PÉRDIDA de electrones de una molécula, átomo ó ión.

REDUCCIÓN: GANANCIA de electrones de una molécula, átomo ó ión.

nº de oxidación: número de cargas que tendría el átomo en una molécula si los electrones fueran transferidos al átomo más electronegativo.

Es la carga que poseería el átomo si el enlace fuese 100% iónico

Ej: HCl nº de oxidación del Cl en HCl -1

F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 4 de 33

Oxidación-reducción

Ánodo

$$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$$

Cátodo

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$$

F. G. Calvo-Flores
Tema 10. Oxidación-reducción
Diapositiva 8 de 33

Reacciones redox

Las reacciones en las que el nº de oxidación de dos o más sustancias cambia se llaman reacciones de oxidación reducción

$$\begin{matrix} (0) & (+1) & (+2) & (0) \\ \text{Zn (s)} + 2 \text{H}^+ (\text{ac}) & \rightarrow & \text{Zn}^{2+} (\text{ac}) + \text{H}_2 (\text{g}) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (0) & (0) & (+1)(-2) \\ 2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) & \rightarrow & 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \end{matrix}$$

Compuesto que acepta electrones: agente oxidante. (H⁺/O₂ se reduce)

Compuesto que cede electrones: agente reductor. (Zn/ H₂ se oxida)

Hay reacciones dónde no es tan fácil identificar la pérdida o ganancia de electrones

Algo se tiene que oxidar para que otra cosa se reduzca

F. G. Calvo-Flores
Tema 10. Oxidación-reducción
Diapositiva 6 de 33

Ajuste de reacciones

Escribir las reacciones inónicas netas

Localizar oxidantes reductores

Ajustar las semireacciones excepto O y H

Ajustar el O en las semireacciones
añadiendo agua en el lado con menos O y ajustar H
Añadiendo protones en el lado con menos H

Añadir a cada semireacción el número de electrones
En el lado con mayor carga positiva y multiplicar por
los coeficientes para igualar las cargas

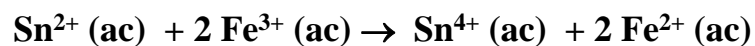
Sumar ambas semireacciones

F. G. Calvo-Flores

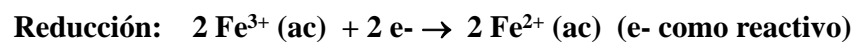
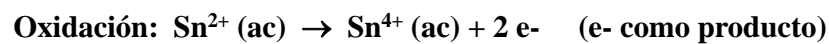
Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 7 de 33

Balance de las ecuaciones redox



Método de las semireacciones:

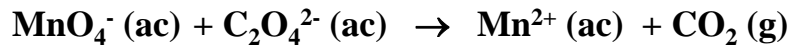


F. G. Calvo-Flores

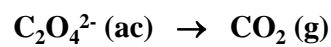
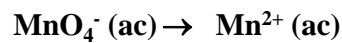
Tema 10. Oxidación-reducción

Slide 8 of 52

Ajuste de semireacciones



1. Localiza las especies que cambia su estado de oxidación y escribe las semireacciones:



F. G. Calvo-Flores

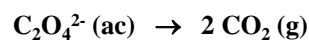
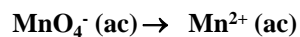
Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 9 de 33

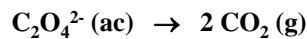
Ajuste de semireacciones

2. En cada semireacción:

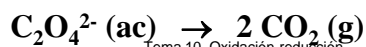
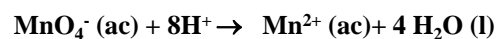
- a) Ajusta el n° de átomos cuyo n° de oxidación cambia:



- b) Ajusta el oxígeno añadiendo moléculas de H_2O a uno de los lados de la reacción:



- c) Ajusta el hidrógeno añadiendo iones hidrógeno H^+



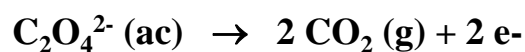
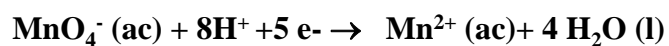
F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Slide 10 of 52

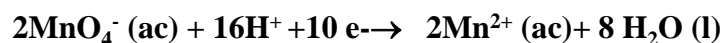
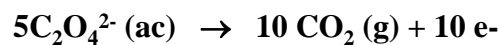
Ajuste de semireacciones

d) Ajusta la carga añadiendo electrones:



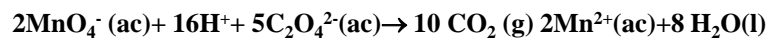
Ajuste de semireacciones

3. Multiplica las dos ecuaciones de manera que el n° de electrones ganados por una sea igual a los perdidos por la otra.



Ajuste de semireacciones

Suma las dos ecuaciones:



Si la reacción tiene lugar en medio básico en lugar de ácido, se sigue el mismo procedimiento y se neutralizan los iones H^+ añadiendo OH^- a ambos lados de la expresión

Terminología

- Células galvánicas
 - Producen electricidad mediante procesos espontáneos
- Células electrolíticas
 - Se producen reacciones químicas no espontáneas por efecto de la electricidad

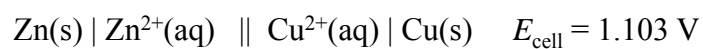
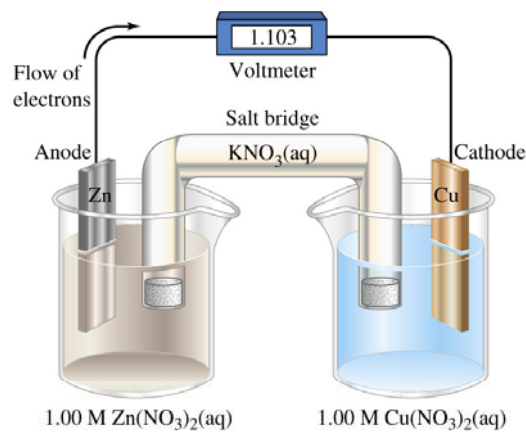
Terminología

- Fuerza electromotriz, E_{cell} .
 - Voltaje de la pila o potencial de pila
- Diagrama de la pila.
 - Muestra los componentes de una pila de forma simbólica
 - **Anodo** (Oxidación) on the *izquierda*.
 - **Catodo** (Reducción) on the *derecha*.
 - La separación entre fases se hace con |.
 - La separación entre semireacciones (generalmente puente salino) se indica con ||.

F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 15 de 33

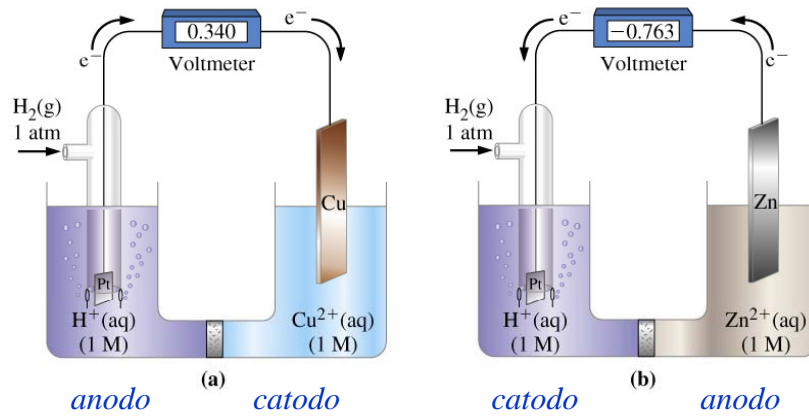


F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Slide 16 of 52

Potencial redox



F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 19 de 33

Potencial redox

- $E^\circ > 0$
 - Reacción espontánea.
- $E^\circ_{\text{cell}} = 0$
 - Equilibrio
- $E^\circ_{\text{cell}} < 0$
 - Reacción espontánea en el sentido inverso al que se ha escrito

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad pE = pE^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 20 de 33

Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E°, en volts
Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
I ₂	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
F ₂	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,870

F. G. Calvo-Flores Tema 10. Oxidación-reducción Slide 21 of 52

Pasivación

- Formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal), que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos.
- Aunque para algunos metales como Mg, Al, Fe, Cu, etc, la reacción de oxidación con el agua es termodinámicamente favorable, pueden ser usados por años en presencia de agua y oxígeno

Reacciones redox en medio acuático

- ❑ Oxidación de bisulfuros

$$2\text{O}_2 + \text{HS}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$$
- ❑ Oxidación de hierro

$$\text{O}_2 + 4\text{Fe}^{+2} + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- ❑ Nitrificación

$$2\text{O}_2 + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$$
- ❑ Oxidación de Manganese (II)

$$\square \text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$$
- ❑ Oxidación de sulfuro de hierro

$$15\text{O}_2 + 4\text{FeS}_2 + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$$

F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 23 de 33

Reacciones redox en medio acuático

- Degradación aeróbica

$$\blacksquare \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Desnitrificación

$$\blacksquare 3\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Reducción de Manganese (IV)

$$\blacksquare \text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Reducción de hierro (III)

$$\blacksquare \text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 10\text{H}_2\text{O}$$
- Reducción de sulfato

$$\blacksquare 2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$$
- Fermentación a metano

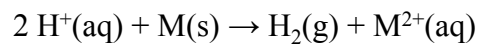
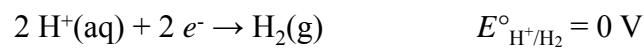
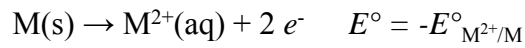
$$\blacksquare 2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$$

F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 24 de 33

Comportamiento de metales frente a ácidos



$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{M^{2+}/M} = -E^\circ_{M^{2+}/M}$$

When $E^\circ_{M^{2+}/M} < 0$, $E^\circ_{\text{cell}} > 0$. Therefore $\Delta G^\circ < 0$.

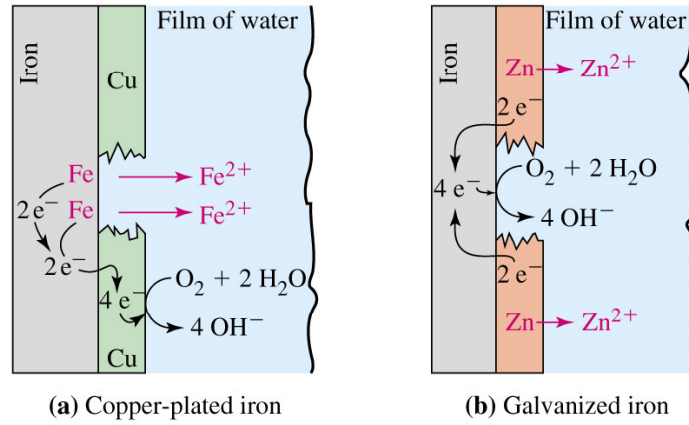
Los metales con potenciales negativos de reducción reaccionan con los ácidos

Relación entre E°_{cell} y K_{eq}

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$

Corrosion

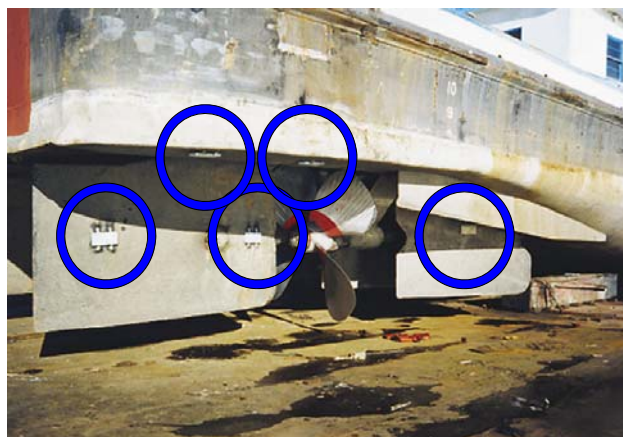


F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 27 de 33

Protección a la Corrosion

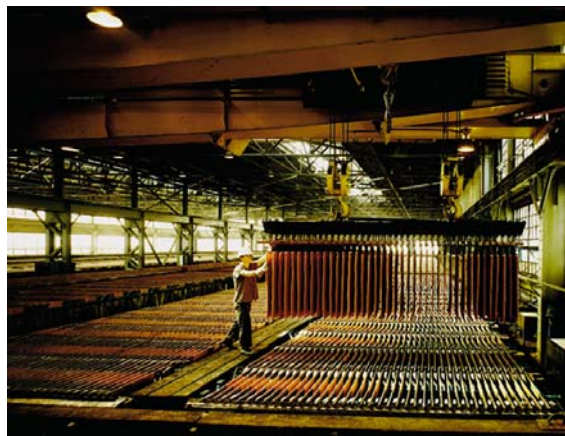


F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 28 de 33

Procesos electroquímicos industriales



F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 29 de 33

Electroplating

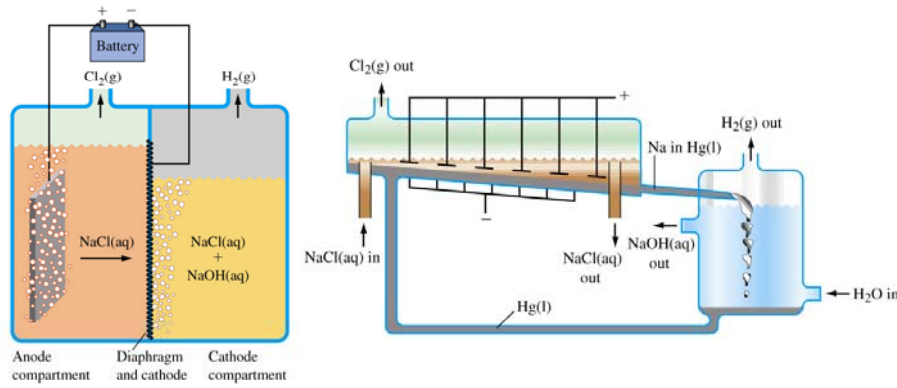


F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 30 de 33

Proceso Cloro-Alcali

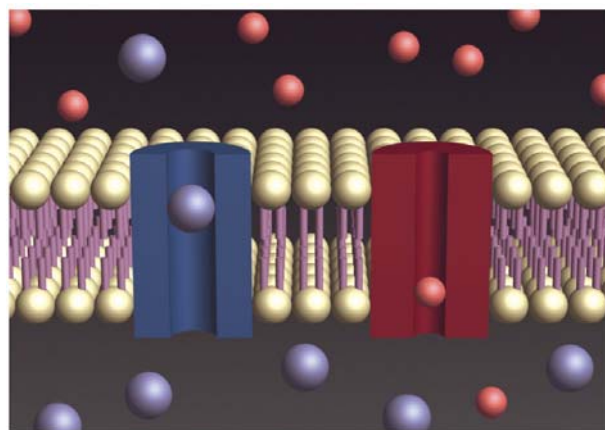


F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Slide 31 of 52

Potencial de membrana

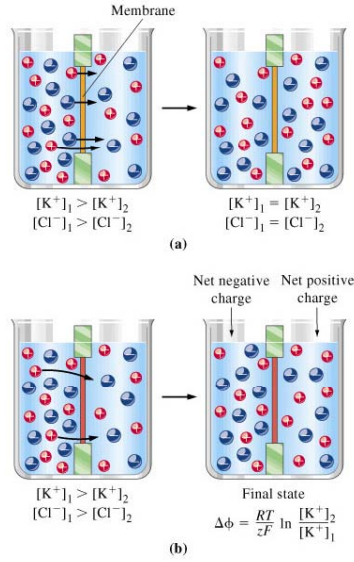


F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 32 de 33

Potencial de Nernst, $\Delta\Phi$



F. G. Calvo-Flores

Tema 10. Oxidación-reducción

Diapositiva 33 de 33