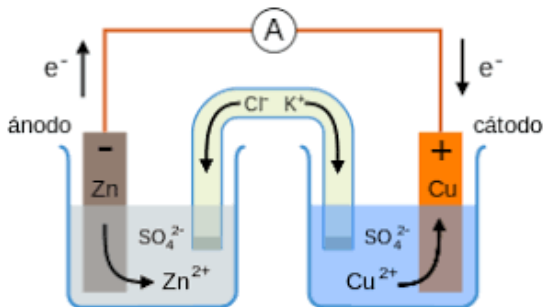


Equilibrios de oxidación-reducción. Principios de electroquímica.



Equilibrios de oxidación-reducción. Principios de electroquímica.

- Estudio de las reacciones red-ox: número de oxidación, ajuste de reacciones red-ox.
- Espontaneidad de reacciones red-ox.
- Potenciales de electrodo.
- Ecuación de Nernst.
- Corrosión.
- Electrolisis.

Número de oxidación

- El **número de oxidación** o **estado de oxidación** de un elemento en un compuesto es un número que le asignamos siguiendo ciertas reglas y que permite racionalizar los procesos químicos denominados como reacciones de **oxidación-reducción**
- El número de oxidación no se puede medir experimentalmente de forma directa.

Reglas para determinar el número de oxidación de un elemento en un compuesto (I)

- El número de oxidación de un elemento químico en un sistema (molécula o sólido cristalino) en el que se encuentra solo es **cero**.
P. ej. son cero los números de oxidación del Cl en el Cl_2 , del S en el S_6 , del C en el carbono sólido (grafito o diamante), o del Na en el sodio metálico.
- El número de oxidación de los metales alcalinos (grupo del Li) es siempre $+1$.
- El número de oxidación de los metales alcalinotérreos (grupo del Be) es siempre $+2$. El número de oxidación del H es siempre $+1$ salvo en los hidruros (unión de H con un metal) en que es -1 .
- El número de oxidación del O es siempre -2 salvo en los peróxidos, en que es -1 .

Reglas para determinar el número de oxidación de un elemento en un compuesto (II)

- El número de oxidación del F es siempre -1 , p. ej. en el HF, ClF_3 , SF_6 .
- El número de oxidación de los halógenos en sus ácidos binarios (hidrácidos) y sales binarias (haluros) es siempre -1 .
- El número de oxidación de un ion atómico es igual a su carga. P. ej. en el Cl^- es -1 y en el Ca^{2+} es $+2$.
- La suma de números de oxidación en un sistema (molécula o ion) debe ser igual a la carga neta del sistema.

P.ej. la suma debe ser nula en el H_2SO_4 , NaCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$; debe ser -1 en el MnO_4^- y NO_3^- , debe ser -3 en el PO_4^{3-} ; debe ser $+1$ en el NH_4^+ , etc.

Reglas para determinar el número de oxidación de un elemento en un compuesto (III)

- En los compuestos orgánicos, para enlaces simples el número de oxidación de un elemento se calcula sumando +1 por cada elemento más electronegativo unido a él, -1 por cada elemento menos electronegativo, y 0 por cada elemento igual de electronegativo.
- En el caso de enlaces múltiples (dobles o triples) se multiplica la correspondiente contribución por el orden del enlace (2 para los dobles y 3 para los triples).

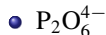
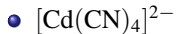
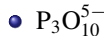
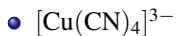
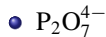
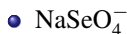
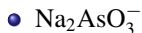
Ejercicio 1

Determinar los números de oxidación de los distintos átomos en los compuestos siguientes:

- HBr
- NH_4OH
- Na_2O_2
- N_2O
- H_2O
- H_2SO_4
- H_2O_2
- NO
- CaCl_2
- CaCO_3
- NaKLiPO_4
- N_2O_3
- NH_3
- $\text{Sr}(\text{OH})_2$
- KMnO_4
- NO_2
- Na_2O
- K_2CrO_4
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- N_2O_4
- Na_2O_2
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- N_2O_5

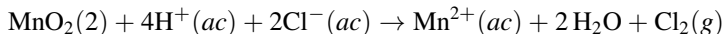
Ejercicio 2

Determinar los números de oxidación de los distintos átomos en los compuestos siguientes:



Reacciones redox

- Una reacción redox se caracteriza porque en ella hay elementos que cambian de número de oxidación.
- Ejemplo:



el número de oxidación del Mn pasa de ser **+4** en el MnO_2 a **+2** en el Mn^{2+} , y el del cloro, de **-1** en el Cl^- a **0** en el Cl_2 .

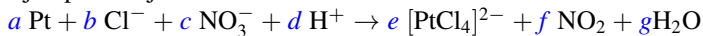
- Cuando el número de oxidación de un elemento disminuye, se dice que la especie reactiva correspondiente se **reduce**.
- Cuando el número de oxidación de un elemento aumenta, se dice que la especie reactiva correspondiente se **oxida**.
- En las reacciones redox hay al menos una especie que se oxida (**agente reductor**) y otra que se reduce (**agente oxidante**).

Ajuste de ecuaciones redox (I)

- Decimos que una ecuación química en la que aparecen especies cargadas cuando los **coeficientes estequiométricos** son tales que se cumplen dos leyes de conservación: de la **materia** y de la **carga**.
- **Ley de conservación de la materia:** en las reacciones químicas no se crean ni se destruyen átomos. Por tanto, todos los átomos que aparecen en los reactivos deben aparecer *en la misma cantidad* en los productos.
- **Ley de conservación de la carga:** en las reacciones químicas no se crea ni se destruye *carga neta*. Por tanto, la suma algebraica de cargas en los reactivos debe ser igual a la suma algebraica de cargas en los productos.

Ajuste de ecuaciones redox (II)

- Ejemplo de ajuste de ecuación redox:



- La ley de la conservación de la materia exige que:

$$\begin{array}{l} \text{Pt : } a = e \qquad \text{Cl : } b = 4e \qquad \text{N : } c = f \\ \text{O : } 3c = 2f + g \qquad \text{H : } d = 2g \end{array}$$

- La ley de la conservación de la carga exige que:

$$b \cdot (-1) + c \cdot (-1) + d \cdot (+1) = e \cdot (-2)$$

es decir:

$$d - b - c = -2e$$

Ajuste de ecuaciones redox (III)

- Es fácil comprobar que el juego de coeficientes: $a = 1, b = 4, c = 2, d = 4, e = 1, f = 2, g = 2$ cumple el sistema de ecuaciones.
- También lo cumple cualquier solución que consista en multiplicar todos los coeficientes por un mismo número distinto de cero. p: ej. $a = 1/2, b = 2, c = 1, d = 2, e = 1/2, f = 1, g = 1$

Método de ajuste de ecuaciones redox (I)

Como alternativa a la resolución del sistema de ecuaciones, se puede seguir el siguiente procedimiento:

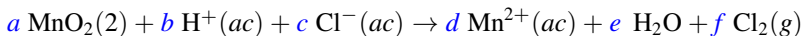
- 1 Identificar que especies se reducen y oxidan.
- 2 Escribir las semirreacciones separadas de ambos procesos.
- 3 En cada semireacción **por este orden**:
 - ajustar los átomos que no sean hidrógeno u oxígeno;
 - ajustar el número de átomos de oxígeno añadiendo **agua** donde sea necesario;
 - ajustar el número de átomos de hidrógeno añadiendo **protones** donde sea necesario;
 - ajustar la carga neta añadiendo **electrones** donde sea necesario.
- 4 Multiplicar las dos semireacciones por números tales que el número de electrones que aparecen en los reactivos de una coincida con el número de electrones que aparecen en los productos de la otra.
- 5 Sumar ambas ecuaciones para obtener la ecuación final.

Método de ajuste de ecuaciones redox (II)

Algunas **situaciones especiales**:

- 1 Si en la ecuación original aparecen ácidos no afectados por la oxidación ni por la reducción, se reajustan con los protones.
- 2 En medio básico, si aparecen protones será necesario añadir tantos hidroxilos (OH^-) como sea necesario para cancelarlos, dando lugar a agua.
- 3 En todos estos casos, si las especies están cargadas, deben ajustarse **antes de incluir los electrones**.

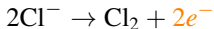
Ajuste de ecuaciones redox: ejemplo 1



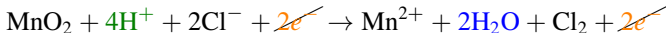
- 1 MnO_2 se reduce a Mn^{2+} .
- 2 El Cl^- se oxida a Cl_2 .
- 3 Aplicando las reglas anteriores a la ecuación de semirreacción para el MnO_2 :



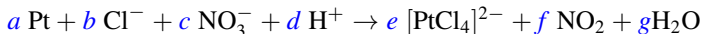
- 4 Aplicándolas a la ecuación de semirreacción para el Cl^- queda:



- 5 Como el número de electrones que aparecen en los reactivos de la primera semirreacción coincide con el de los que aparecen en los productos de la segunda, podemos sumar ambas sin más, cancelando los electrones en ambos lados:



Ajuste de ecuaciones redox: ejemplo 2



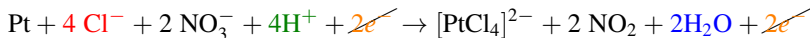
- 1 NO_3^- se reduce a NO_2 .
- 2 El Pt se oxida a $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.
- 3 Aplicando las reglas anteriores a la ecuación de semirreacción para el NO_3^- queda:



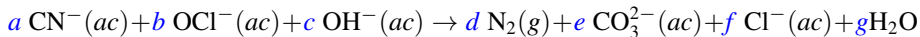
- 4 Aplicándolas a la ecuación de semirreacción para el Pt queda:



- 5 Para igualar el número de electrones en ambos lados, multiplicamos la primera ecuación por **2** y sumamos:



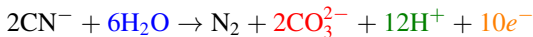
Ajuste de ecuaciones redox: ejemplo 3



- 1 OCl^{-} se reduce a Cl^{-} .
- 2 CN^{-} se oxida a N_2 .
- 3 Aplicando las reglas anteriores a la ecuación de semirreacción para el OCl^{-} queda:

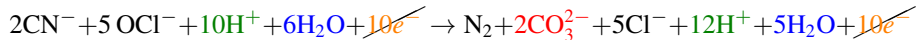


- 4 Aplicándolas a la ecuación de semirreacción para el CN^{-} queda:

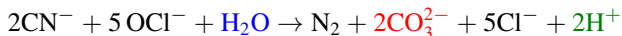


Ajuste de ecuaciones redox: ejemplo 3 (continuación)

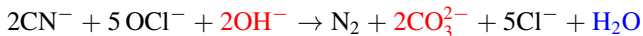
- 6 Para igualar el número de electrones en ambos lados, multiplicamos la primera ecuación por **5** y sumamos:



- 7 Simplificamos el agua y los protones:

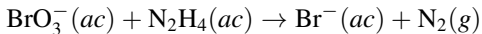
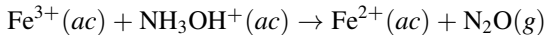
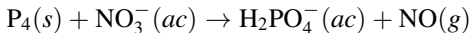
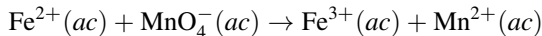
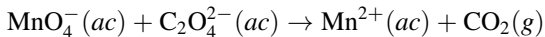
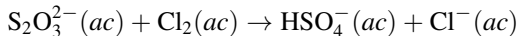
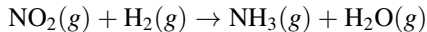
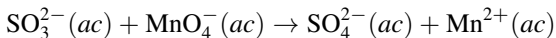


- 8 Como la ecuación original aparece en términos de OH^- en lugar de protones: *neutralizamos* los protones de la derecha sumando dos OH^- a cada miembro, y volvemos a simplificar las moléculas de agua:



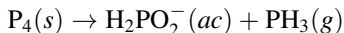
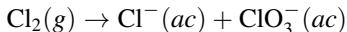
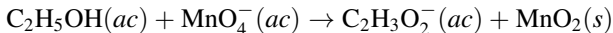
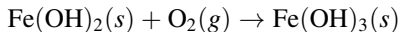
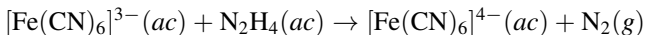
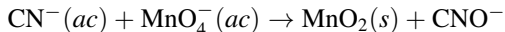
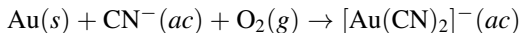
Ejercicio 3

Ajustar las ecuaciones redox siguientes (completar con agua y protones si es necesario):



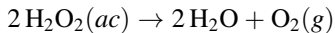
Ejercicio 4

Ajustar las ecuaciones redox siguientes en medio básico (completar con agua e hidroxilos si es necesario):

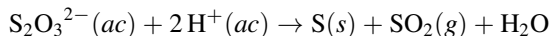


Reacciones de desproporción o dismutación

- Son reacciones redox en las que una misma especie se oxida y se reduce a la vez.
- Ejemplo:

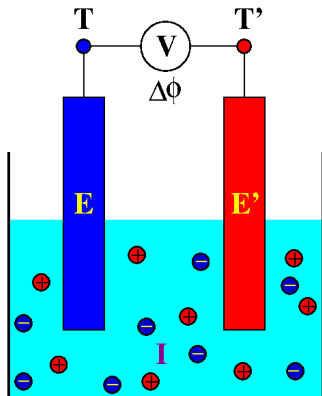


- Otro ejemplo:



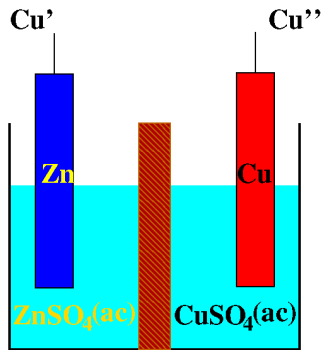
Células galvánicas (pilas)

- En ocasiones se puede conseguir que las reacciones de oxidación y de reducción de un procesos redox ocurran en lugares *físicamente separados*. Ese es el fundamento de las **células galvánicas**, también conocidas como **pilas**

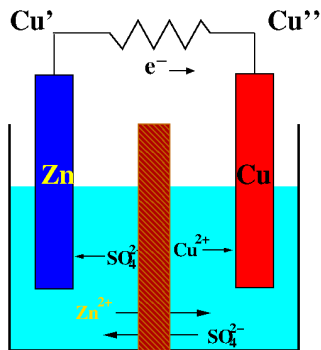


- **E, E'**: Electrodos
- **T, T'**: Terminales metálicos del mismo metal (conductores electrónicos)
- **I**: Conductor iónico
- **Fuerza electromotriz, \mathcal{E}** : $\Delta\phi$ a circuito abierto

Pila Daniell



- $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}(Zn)$
- $Cu^{2+}(ac) + 2e^{-}(Cu) \rightleftharpoons Cu$



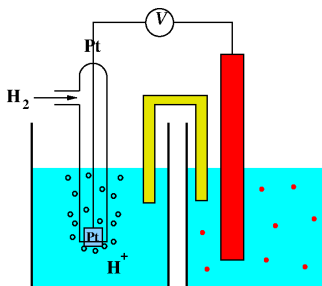
- **Ánodo:**
 $Zn \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}(Zn)$
- **Cátodo:**
 $Cu^{2+}(ac) + 2e^{-}(Cu) \longrightarrow Cu$

Electrodos

- Un electrodo es la parte de una pila en que tiene lugar la oxidación o la reducción de una especie química.
- El electrodo en que se produce la **oxidación** se denomina **ánodo**.
- El electrodo en que se produce la **reducción** se denomina **cátodo**.
- Un electrodo es **reversible** cuando el proceso que se produce en él se puede invertir de manera reversible aplicando una f.e.m. externa.
- Ejemplo: en la pila Daniell, los electrodos son reversibles, y los procesos asociados al ánodo y al cátodo (a circuito abierto) son:
 - $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-}(\text{Zn})$
 - $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-}(\text{Cu}) \rightleftharpoons \text{Cu}$

Potencial estándar de electrodo

- El potencial estándar de un electrodo es la fuerza electromotriz, \mathcal{E}^0 , de una pila como la indicada en la figura a 25°C , donde el electrodo de la izquierda es el **electrodo normal de hidrógeno**.
- Corresponde a un **potencial de reducción**.
- Se encuentran tabulados para muchas especies de interés.



- **Ánodo:** Electrodo de hidrógeno estándar: Presión de hidrógeno: 1 bar.
Actividad de H^+ : $a_{\text{H}^+} = 1$
- **Cátodo:** electrodo con potencial \mathcal{E}^0 en condiciones estándar (actividades de todas las especies iguales a 1).

POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN A 25 °C

Semirreacción de reducción	E°, V
<i>Fuente: oxidante</i>	
$\text{H}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3.0
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.05
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	+1.98
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.81
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.69
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	+1.67
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63
$\text{Ce}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{2+}$	+1.61
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.40
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+1.33
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1.24
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{ClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1.20
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.09
$\text{Pu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{2+}$	+0.97
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}^0$	+0.92
$\text{ClO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89
$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}^0$	+0.79
$\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	+0.78
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{BrO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.76
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
$\text{MnO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2^{\cdot-}$	+0.56
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.53
$\text{Ni(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_3 + \text{OH}^-$	+0.49
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	+0.36
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	+0.20
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.17
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0.15

$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	+0.15
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.07
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.01
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	0.00
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (por definición)	0
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.14
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Ti}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^+$	-0.37
$\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{In}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}^0$	-0.44
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56
$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-0.81
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.19
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.79
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{Ce}^{4+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2.52
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.91
$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.92
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

Fuente: reductor

Termodinámica de la célula galvánica

- La fuerza electromotriz de una célula galvánica, \mathcal{E} , se relaciona con la energía libre de Gibbs de la reacción redox asociada a ella por:

$$\Delta G = -n \mathcal{F} \mathcal{E}$$

n es el número de electrones intercambiado

$\mathcal{F} = 96485,3415 \text{ C mol}^{-1}$ es la *constante de Faraday*: carga de un mol de protones

\mathcal{E} es la fuerza electromotriz de la pila.

- En condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -n \mathcal{F} \mathcal{E}^0$$

Relación entre la fem estándar de una pila y los potenciales de electrodo

- La fuerza electromotriz estándar de una pila viene dada por:

$$\mathcal{E}_{pila}^0 = \mathcal{E}_{cátodo}^0 - \mathcal{E}_{ánodo}^0$$

donde $\mathcal{E}_{cátodo}^0$ y $\mathcal{E}_{ánodo}^0$ son los correspondientes **potenciales estándar de electrodo**.

Ejercicio 5

El acumulador de plomo tiene como ánodo un electrodo de $\text{Pb}(s)/\text{PbSO}_4(s)$ y como cátodo un electrodo $\text{PbO}_2(s)/\text{PbSO}_4(s)$ ambos sumergidos en una disolución concentrada de H_2SO_4 . Los potenciales estándar de electrodo son:

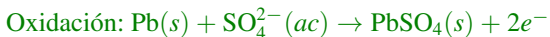
$$\mathcal{E}_{\text{PbSO}_4(s)/\text{Pb}(s)}^0 = -0,3588 \text{ V}, \quad \mathcal{E}_{\text{PbO}_2(s)/\text{PbSO}_4(s)}^0 = 1,6913 \text{ V}$$

- Escribe las semirreacciones correspondientes a ambos electrodos.
- Escribe la reacción total.
- Calcula el potencial estándar del acumulador.
- Calcula ΔG^0 a 25°C para esa reacción.
- Calcula el valor de la constante de equilibrio a 25°C para esa reacción.

Ejercicio 5 (solución)

El acumulador de plomo tiene como ánodo un electrodo de $\text{Pb}(s)/\text{PbSO}_4(s)$ y como cátodo un electrodo $\text{PbO}_2(s)/\text{PbSO}_4(s)$...

- Escribe las semirreacciones correspondientes a ambos electrodos.



- Escribe la reacción total.



- Calcula el potencial estándar del acumulador.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{acum}^0 &= \mathcal{E}_{cátodo}^0 - \mathcal{E}_{ánodo}^0 = \mathcal{E}_{\text{PbO}_2(s)/\text{PbSO}_4(s)}^0 - \mathcal{E}_{\text{PbSO}_4(s)/\text{Pb}(s)}^0 \\ &= 1,6913 - (-0,3588)\text{V} = 2,0501\text{V} \end{aligned}$$

Ejercicio 5 (solución, cont.)

El acumulador de plomo tiene como ánodo un electrodo de $\text{Pb}(s)/\text{PbSO}_4(s)$ y como cátodo un electrodo $\text{PbO}_2(s)/\text{PbSO}_4(s)$...

- Calcula ΔG^0 a 25°C para esa reacción.

$$\Delta G^0 = -2 \cdot \mathcal{F} \cdot \mathcal{E}_{acum}^0 = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 2,0501 \text{ V} = -395,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Calcula el valor de la constante de equilibrio a 25°C para esa reacción.

$$\begin{aligned} K_{eq} &= e^{-\Delta G^0 / (R T)} = e^{-395,6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} / (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K})} \\ &= 2,0 \cdot 10^{69} \end{aligned}$$

Ecuación de Nernst

- La energía libre de Gibbs asociada a una reacción viene dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

donde Q es el *cociente de reacción*

- Dividiendo ambos miembros de la ecuación entre $-n\mathcal{F}$ y simplificando se obtiene la **Ecuación de Nernst**:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q$$

Espontaneidad y equilibrio en las células galvánicas

- A temperatura y presión constantes, una reacción es espontánea si $\Delta G < 0$. En el caso de una célula galvánica esto corresponde a $\mathcal{E} > 0$
- El equilibrio se alcanza cuando $\Delta G = 0$. En la célula galvánica: $\mathcal{E} = 0$ (muerte de la pila):

$$0 = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K_{eq}$$

por tanto:

$$K_{eq} = e^{n\mathcal{F}\mathcal{E}^0/(RT)}$$

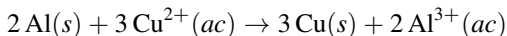
Termodinámica de las reacciones redox

- Las células galvánicas son procesos redox en los que la oxidación y la reducción ocurren en lugares físicamente separados.
- **Todo lo visto sobre espontaneidad y equilibrio para células galvánicas es aplicable a las correspondientes reacciones redox.**

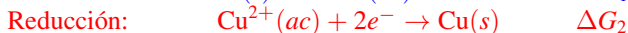
Ejemplo de ecuación de Nernst en un proceso redox

(I)

- Sea la reacción redox:



- los procesos de oxidación y reducción son:



- Multiplicando la primera ecuación por 2 y la segunda por 3, y sumándolas, se obtiene:



Ejemplo de ecuación de Nernst en un proceso redox

(II)

- $\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT \ln[\text{Al}^{3+}]$
- $\Delta G_1^0 = -3 \mathcal{F} (-\mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0) = 3 \mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0$
- $\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + RT \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$
- $\Delta G_2^0 = -2 \mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$

Ejemplo de ecuación de Nernst en un proceso redox (III)

$$\begin{aligned}\Delta G &= 2 \Delta G_1 - 3 \Delta G_2 \\ &= 2 \Delta G_1^0 + 3 \Delta G_2^0 + 2 RT \ln[\text{Al}^{3+}] + 3 RT \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ &= 2 \Delta G_1^0 + 3 \Delta G_2^0 + RT \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^3} \\ &= 6 \mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 - 6 \mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + RT \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^3}\end{aligned}$$

- Dividiendo los dos miembros de la ecuación entre $(-6 \mathcal{F})$ y teniendo en cuenta que $\Delta G/(-6 \mathcal{F}) = \mathcal{E}$:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 - \frac{RT}{6 \mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^3}$$

Diagramas de pilas (IUPAC)

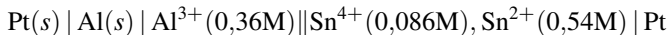
- Los electrodos metálicos (constituidos con material inerte), se colocan en los extremos del diagrama.
- Las sustancias insolubles y/o gases se colocan en posiciones interiores o adyacentes a los metales.
- Las sustancias solubles se colocan en la región media del diagrama.
- Una línea vertical: separación entre dos fases.
- Línea vertical de trazos o puntos: frontera entre dos líquidos miscibles.
- Las especies presentes en la misma fase se separan por comas.
- En las especies en disolución se dan las concentraciones entre paréntesis.
- En las fases gaseosas se dan las presiones parciales entre paréntesis.
- Dos líneas verticales: frontera física entre semiceldas (puente salino).
- El ánodo se escribe a la izquierda y el cátodo a la derecha.
- La fuerza electromotriz (\mathcal{E}) se da como el potencial de la semicelda escrita a la derecha menos el de la escrita a la izquierda.

Ejemplos de diagramas de pilas (IUPAC)

- $\text{Cu}' | \text{Zn} | \text{ZnSO}_4(ac, c) || \text{CuSO}_4(ac, c') | \text{Cu}$ (Pila Daniel)
- $\text{Pt} | \text{H}_2(g, 1at) | \text{H}^+(1M) || \text{Cu}^{2+}(1M) | \text{Cu}(s) | \text{Pt}$ $\mathcal{E} = 0,337V$
- $\text{Pt} | \text{Zn}(s) | \text{Zn}^{2+}(1M) || \text{H}^+(1M) | \text{H}_2(g, 1at) | \text{Pt}$ $\mathcal{E} = 0,763V$
- $\text{Pt} | \text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(0,34M) || \text{Cl}^-(0,098M) | \text{Cl}_2(g, 0,55at) | \text{Pt}$

Ejercicio 6

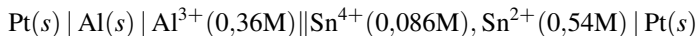
Sea la célula galvánica



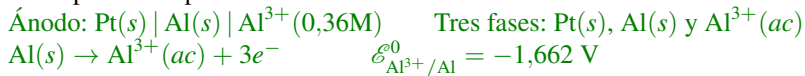
- Indica cuál es el ánodo y qué fases hay en él. Escribe su semirreacción y el correspondiente potencial de electrodo.
- Haz lo mismo con el cátodo.
- Escribe la reacción completa de la pila.
- Calcula el potencial estándar de la pila.
- Calcula el potencial de la pila en las condiciones indicadas.
- Calcula ΔG a 25°C para esa reacción. Compara ese valor con el estándar, ΔG^0 , e interpreta la diferencia.
- Calcula el valor de la constante de equilibrio a 25°C para esa reacción.

Ejercicio 6 (solución)

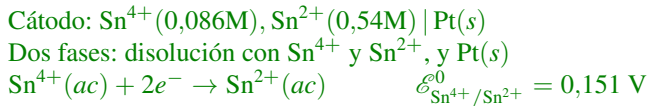
Sea la célula galvánica



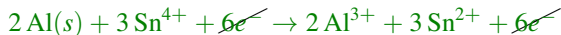
- Indica cuál es el ánodo y qué fases hay en él. Escribe su semirreacción y el correspondiente potencial de electrodo.



- Haz lo mismo con el cátodo.

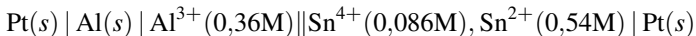


- Escribe la reacción completa de la pila.



Ejercicio 6 (solución, cont)

Sea la célula galvánica



- Calcula el potencial estándar de la pila.

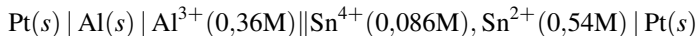
$$\mathcal{E}_{pila}^0 = \mathcal{E}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = 1,813 \text{ V}$$

- Calcula el potencial de la pila en las condiciones indicadas.

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{pila} &= \mathcal{E}_{pila}^0 - \frac{RT}{6 \mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]^3}{[\text{Sn}^{4+}]^3} \\ &= 1,813 \text{ V} - \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{6 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{0,36^2 \cdot 0,54^3}{0,086^3} \\ &= 1,798 \text{ V}\end{aligned}$$

Ejercicio 6 (solución, cont)

Sea la célula galvánica



- Calcula ΔG a 25°C para esa reacción. Compara ese valor con el estándar, ΔG^0 , e interpreta la diferencia.

$$\Delta G = -6 \mathcal{F} \mathcal{E}_{pila} = -6 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1,798 \text{ V} = -1,04 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

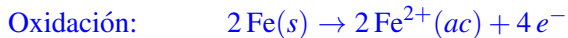
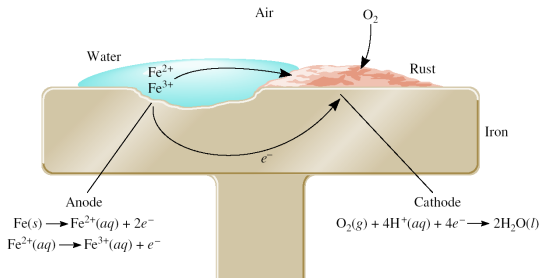
$$\Delta G^0 = -6 \mathcal{F} \mathcal{E}_{pila}^0 = -6 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1,813 \text{ V} = -1,05 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La pila está ligeramente más cerca del equilibrio que en condiciones estándar.

- Calcula el valor de la constante de equilibrio a 25°C para esa reacción.

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0/(R \cdot T)} = e^{1,05 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1} / (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})} = 7,7 \cdot 10^{183}$$

Corrosión



$$\mathcal{E}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,440\text{V}$$



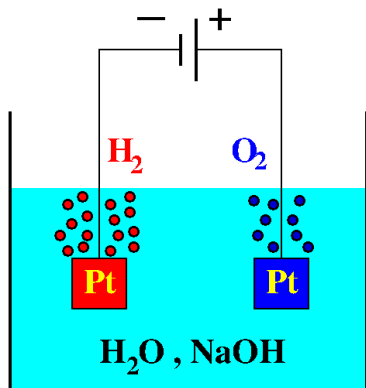
$$\mathcal{E}_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} = +0,401\text{V}$$

En medio ácido:



$$\mathcal{E}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = +1,229\text{V}$$

Célula electrolítica



- **Cátodo:** $2 \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$
- **Ánodo:** $4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^-$
- Cantidad de sustancia transformada por unidad de tiempo al paso de una corriente de intensidad I :

$$\Delta n = \frac{I}{n_e \mathcal{F}} \Delta t$$

Δn : número de moles transformados

n_e : moles de electrones intercambiados por mol de reactivo transformado

Influencia de la cinética en la electrolisis

Electrolisis del cloruro sódico: cuando se hace sobre la **sal fundida**:

- Oxidación: $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ $\mathcal{E}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ V}$
- Reducción: $2 \text{Na}^+ + 2e^- \longrightarrow 2 \text{Na}$ $\mathcal{E}_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ V}$

Cuando se hace en una **disolución acuosa**, además de los anteriores, aparecen dos nuevos procesos posibles:

- Oxidación: $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4e^-$ $\mathcal{E}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$
- Reducción: $2 \text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ V}$

Si la disolución de NaCl es concentrada (industrialmente 5.5 M) apenas se produce oxígeno (menos del 1 %).