

CÁPITULO X
EQUILIBRIO REDOX

CONTENIDO:

PROCESOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.

NÚMERO DE OXIDACIÓN.

ESTEQUIOMETRÍA REDOX.

ENERGÍA LIBRE EN LAS REACCIONES REDOX.

CELIDAS GALVÁNICAS: Potenciales redox. Ecuación de Nernst. **Celdas de concentración. Celdas de combustible.**

Diagrama de Latimer y Diagrama de Frost. Corrosión.

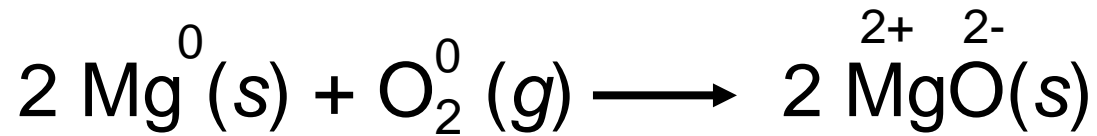
CELIDAS ELECTROLÍTICAS: Leyes de Faraday.

Sobretensión.

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

consisten en reacciones de oxido-reducción en las cuales:

- La energía liberada por una reacción espontánea es convertida en electricidad.
- La energía eléctrica es usada para hacer que una reacción no espontánea ocurra.



Oxidación (pierde e⁻)



Reducción (gana e⁻)

NÚMERO DE OXIDACIÓN

Es la carga que un átomo tendría en una molécula (o en un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente.

1. Los **elementos libres** o solos tienen un número de oxidación igual a cero.

Na, Be, K, Pb, H₂, O₂, P₄ **#oxid= 0**

2. En **iones monoatómicos**, el número de oxidación es igual a la carga del ion.

Li⁺ : **#oxid=+1** ; Fe³⁺ : **#oxid= +3** ; O²⁻ : **#oxid= -2**

3. El número de oxidación **del oxígeno** es por lo general **-2**. En peróxidos como el H₂O₂ y O₂⁻² es -1.

4. El número de oxidación **del hidrógeno** es +1 excepto cuando forma compuestos binarios con metales. En estos casos, su **número de oxidación es -1**.
5. Los metales del **grupo IA** tienen **+1**, los metales del **grupo IIA** tienen **+2** y el del **flúor** es **siempre -1**.
6. La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una molécula es igual a cero y en el caso de iones es igual a la carga del ión.

¿Cuáles son los números de oxidación de todos los átomos en el $(\text{HCO}_3)^{-1}$?



$$\text{O} = -2 \quad \text{H} = +1$$

$$3x(-2) + 1 + ? = -1$$

$$\text{C} = +4$$

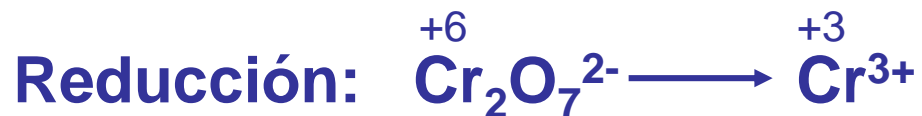
BALANCE REDOX

¿Cómo se balancea una reacción redox, en la que se oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en una solución ácida?

Escribir la ecuación sin balancear en forma iónica.



2. Separar la ecuación en dos semireacciones.



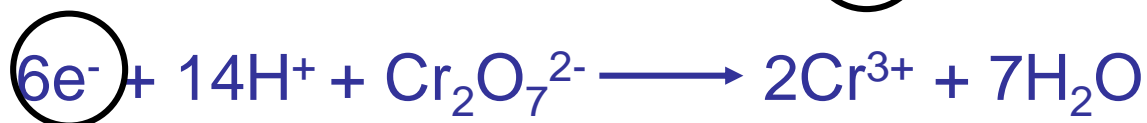
3. Balancear todos los elementos, que no sean ni oxígeno ni hidrógeno en las dos semireacciones.



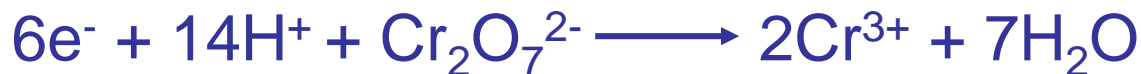
4. Para reacciones en medio ácido, agregar H_2O para balancear los átomos de O y H^+ para balancear los átomos de H.



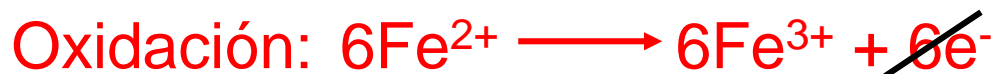
5. Agregar electrones en el lado apropiado de cada una de las semireacciones para balancear las cargas.



6. Si es necesario, igualar el número de electrones en las dos semireacciones multiplicando cada una de las reacciones por un coeficiente apropiado.



7. Multiplicar por un número entero ambas semirreacciones, si fuese necesario, para igualar el número de electrones ganados a los perdidos. Luego, **sumar** las semireacciones,



8. Verificar que el número de átomos y las cargas estén balanceadas.

$$14 \times 1 - 2 + 6 \times 2 = 24 = 6 \times 3 + 2 \times 3$$

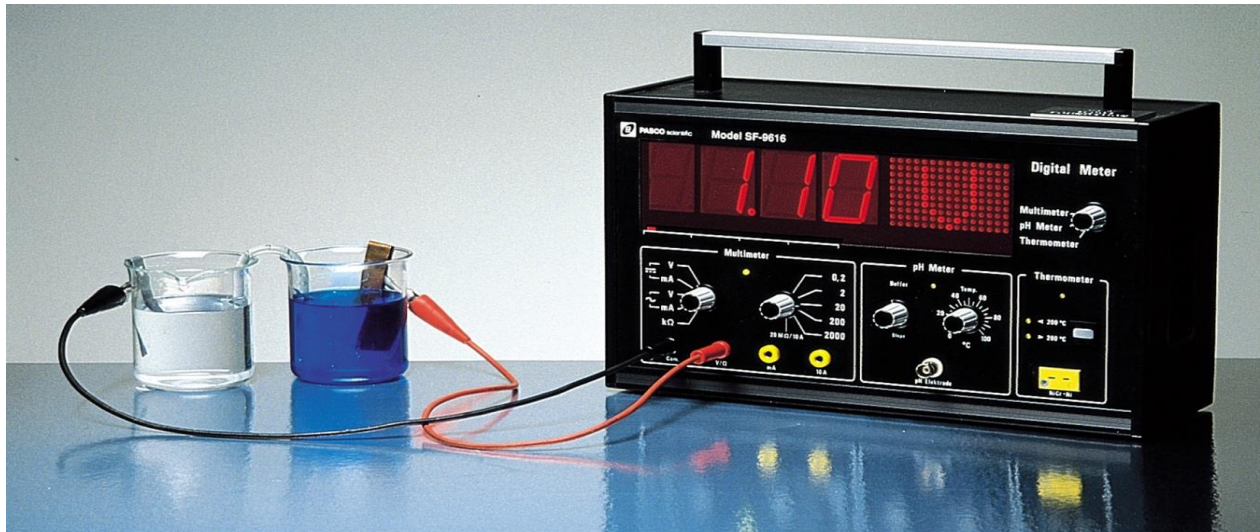
9. Para reacciones en solución básica, agregar $(\text{OH})^{-1}$ en ambos lados de la ecuación por cada H^+ que aparezca en la ecuación.

ELECTROQUIMICA

- ESTUDIA LAS REACCIONES REDOX.
- LAS REACCIONES SE LLEVAN A CABO EN LAS CELDAS ELECTROQUIMICAS.
- HAY DOS TIPOS DE CELDAS ELECTROQUIMICAS:
 - **CELDAS GALVANICAS**
REACCIONES ESPONTANEAS.
GENERAN UNA DIFERENCIAL DE POTENCIAL.
 - **CELDAS ELECTROLITICAS**
REACCIONES NO ESPONTANEAS.
CONSUMEN ENERGIA ELECTRICA.

CELDAS GALVÁNICAS

CELIDAS GALVÁNICAS



COMPONENTES:

- SOLUCIÓN(ES) ELECTROLÍTICA(S)
 - PUENTE SALINO O MEMBRANA POROSA
 - ELECTRODOS: INERTES O ACTIVOS
- DENOMINADOS:
- ANODO** (OXIDACIÓN) ; **CÁTODO** (REDUCCIÓN)
 - CABLES CONDUCTORES
 - VOLTÍMETRO O DISPOSITIVO/EQUIPO

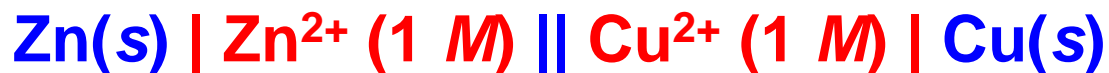
CELDA GALVÁNICA

La diferencia del potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se llama:

- Voltaje de la celda
- Fuerza electromotriz
- Potencial de celda



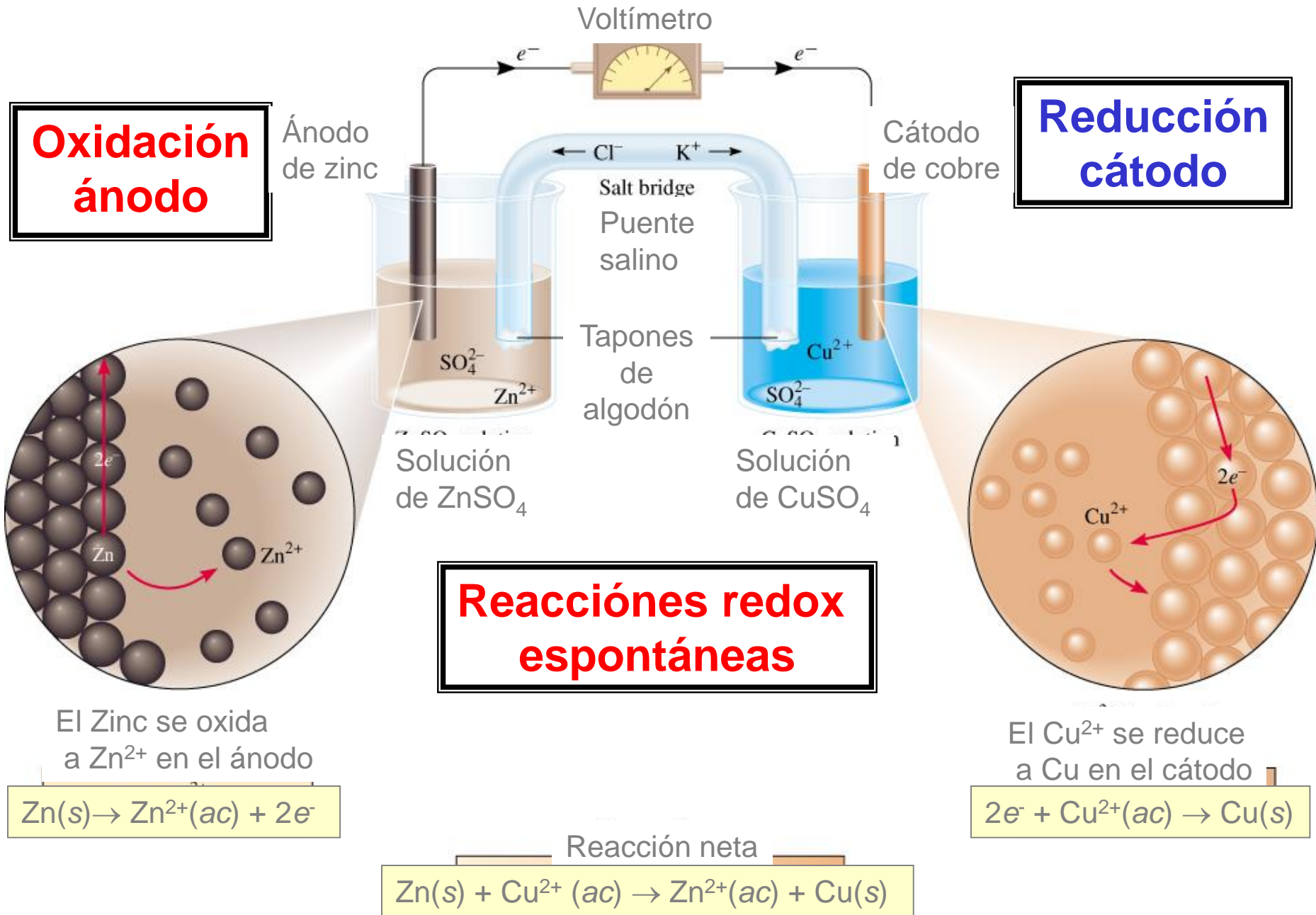
Representación abreviada de una celda



ánodo

cátodo

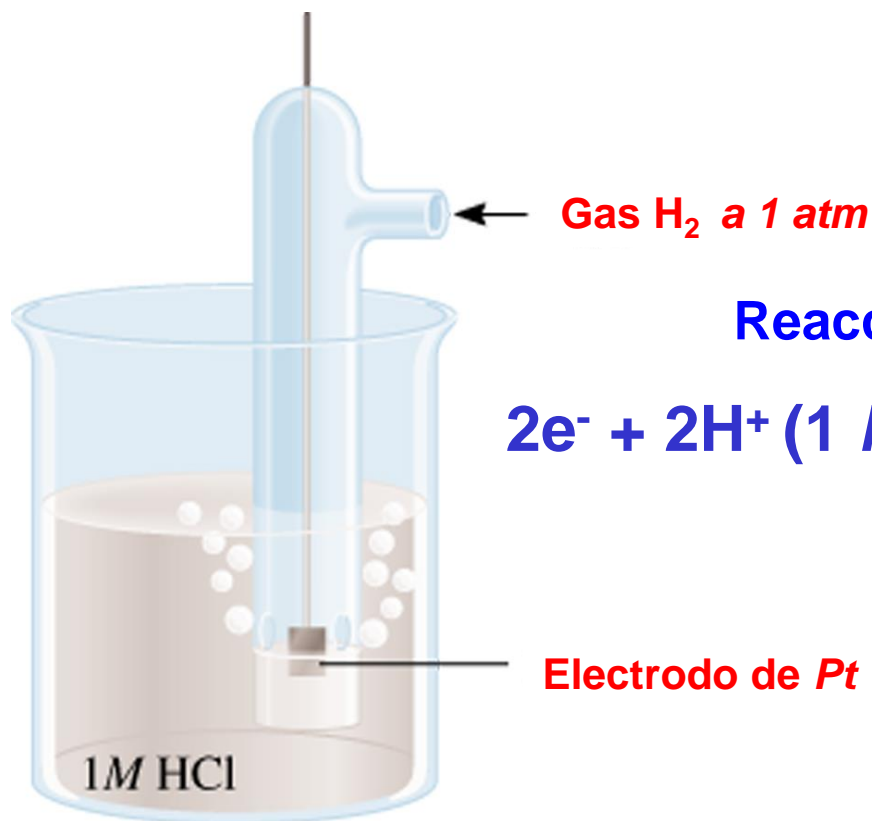
CELDA GALVANICA



POTENCIALES ESTÁNDARES DEL ELECTRODO

El potencial estándar de reducción (E^0) es el voltaje de una reacción de reducción en un electrodo cuando las soluciones son 1 M y los gases están a 1 atm y a 25°C.

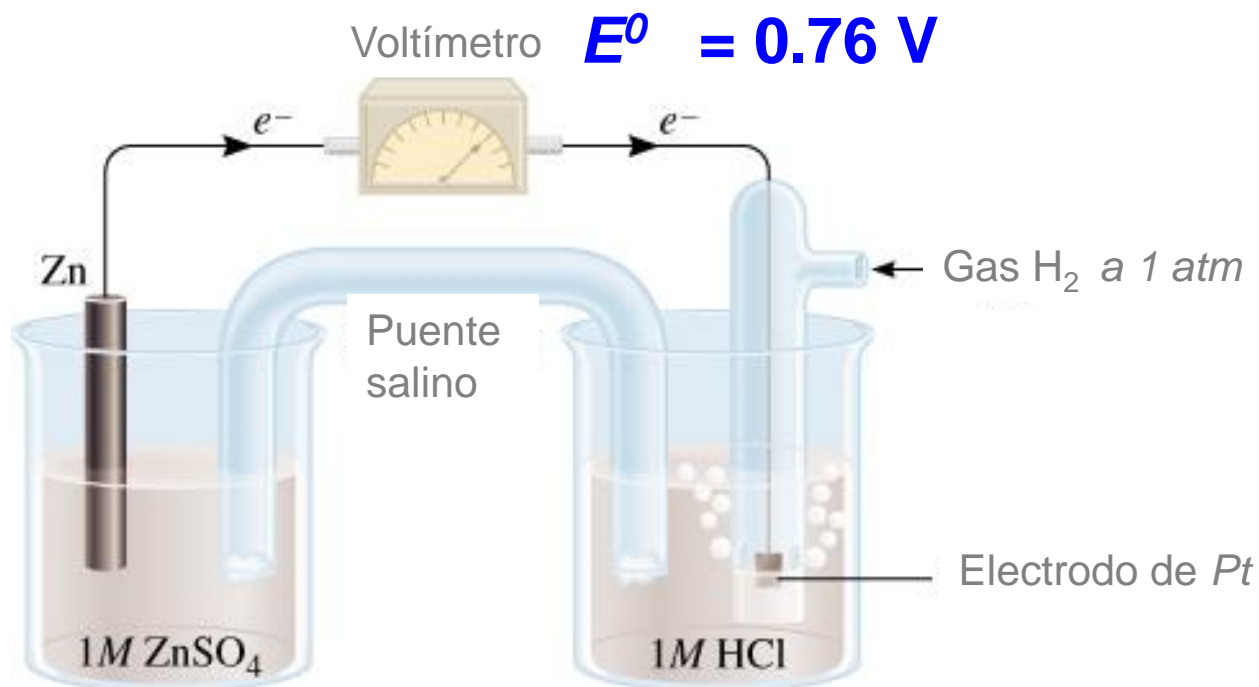
Electrodo estándar de hidrógeno



Reacción de reducción

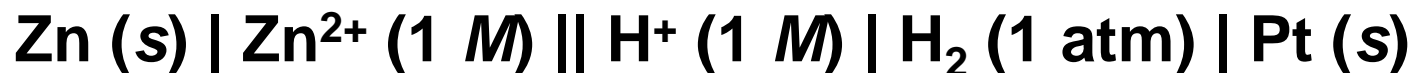


POTENCIALES ESTÁNDARES DEL ELECTRODO



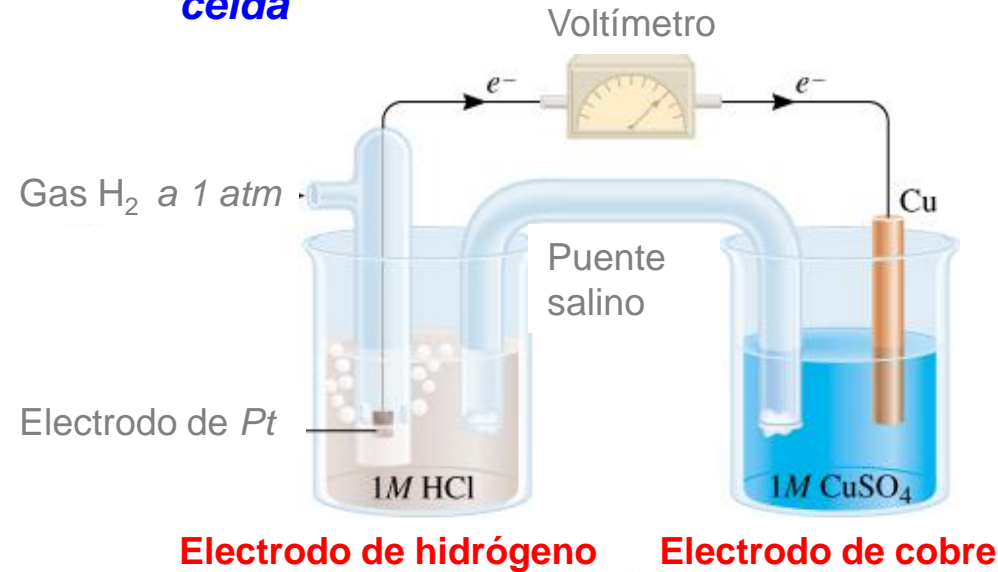
Electrodo de zinc

Electrodo de hidrógeno



Potenciales estándares del electrodo

$$E^0_{\text{celda}} = 0.34 \text{ V}$$

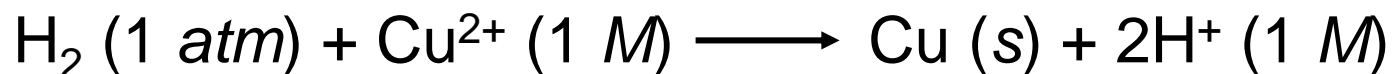
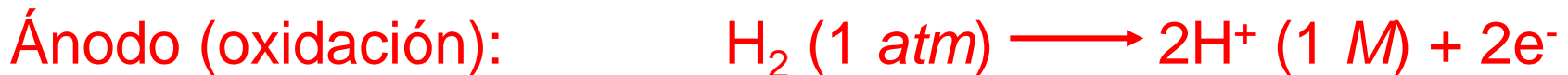
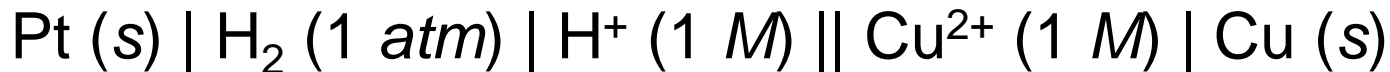


$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{cátodo}} + E^0_{\text{ánodo}}$$

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0.34 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0$$

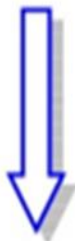
$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34$$



POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN



Electrodo	Proceso catódico de reducción	E° (Voltios)
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,045
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + e ⁻ → Cs	-3,02
Rb ⁺ / Rb	Rb ⁺ + e ⁻ → Rb	-2,99
K ⁺ / K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,92
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,90
Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ → Sr	-2,89
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,34
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,67
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,76
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,44
Cr ³⁺ / Cr ²⁺	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,40
Tl ⁺ / Tl	Tl ⁺ + e ⁻ → Tl	-0,34
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,28
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,25
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,13
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ → Fe	-0,04
H ⁺ / H ₂ (Pt)	2 H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,00
Sn ⁴⁺ / Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	0,15
Cu ²⁺ / Cu ⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	0,153
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0,34
Cu ⁺ / Cu	Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	0,52
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ → 2 I ⁻	0,53
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	0,77
Hg ₂ ²⁺ / Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2 Hg	0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,80
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	0,85
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ → 2 Br ⁻	1,07
H ⁺ / O ₂ (Pt)	O ₂ + 4 H ⁺ + 4e ⁻ → 2 H ₂ O	1,23
Tl ³⁺ / Tl ⁺	Tl ³⁺ + 2e ⁻ → Tl ⁺	1,25
Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ + 6e ⁻ → 2 Cr ³⁺ + 7 H ₂ O	1,33
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2 Cl ⁻	1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	1,50
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	1,51
Au ⁺ / Au	Au ⁺ + e ⁻ → Au	1,69
Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺	Pb ⁴⁺ + 2e ⁻ → Pb ²⁺	1,693



P
O
D
E
R

O
X
I
D
A
N
T
E



E^0 es para la reacción tal como está escrita

Cuanto más positivo es E^0 mayor será la tendencia de la sustancia a reducirse

Las reacciones de semicelda son reversibles

El signo de E^0 cambia cuando la reacción se invierte

Si se cambia los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda no cambia el valor de E^0



P
O
D
E
R

R
E
D
U
C
T
O
R



ENERGÍA LIBRE Y EL EFECTO DE LA CONCENTRACION EN FEM DE LA CELDA

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad \Delta G = -nFE \quad \Delta G^0 = -nFE^0$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K$$

LA ECUACIÓN DE NERNST

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

a 298°K

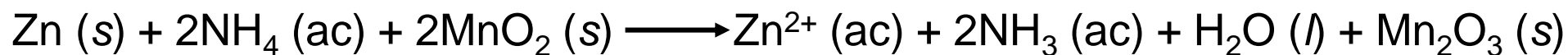
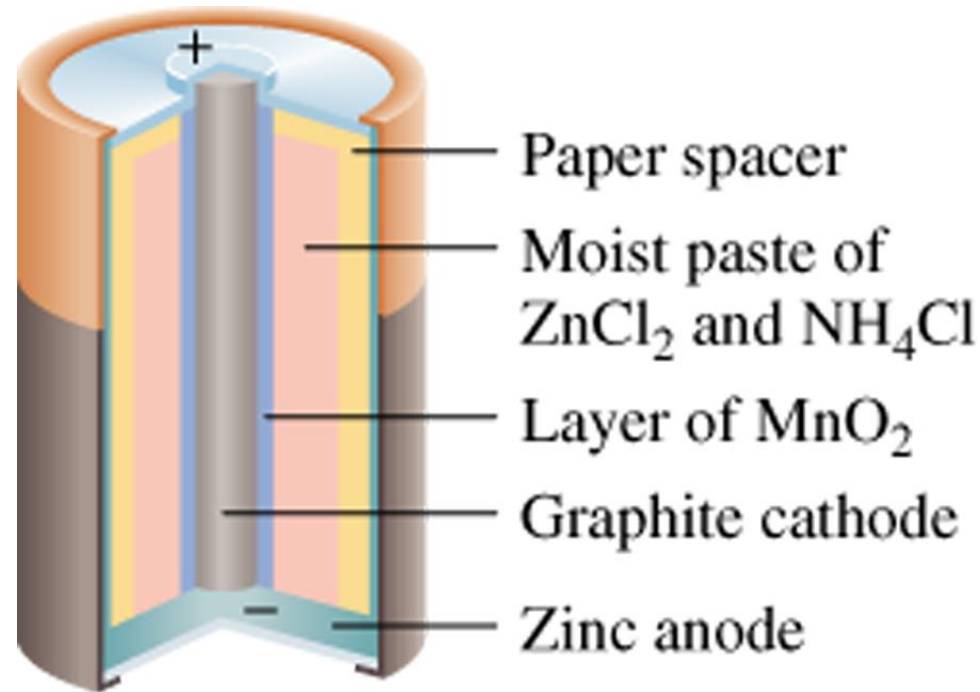
$$E = E^0 - \frac{0.0257}{n} \ln K$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log K$$

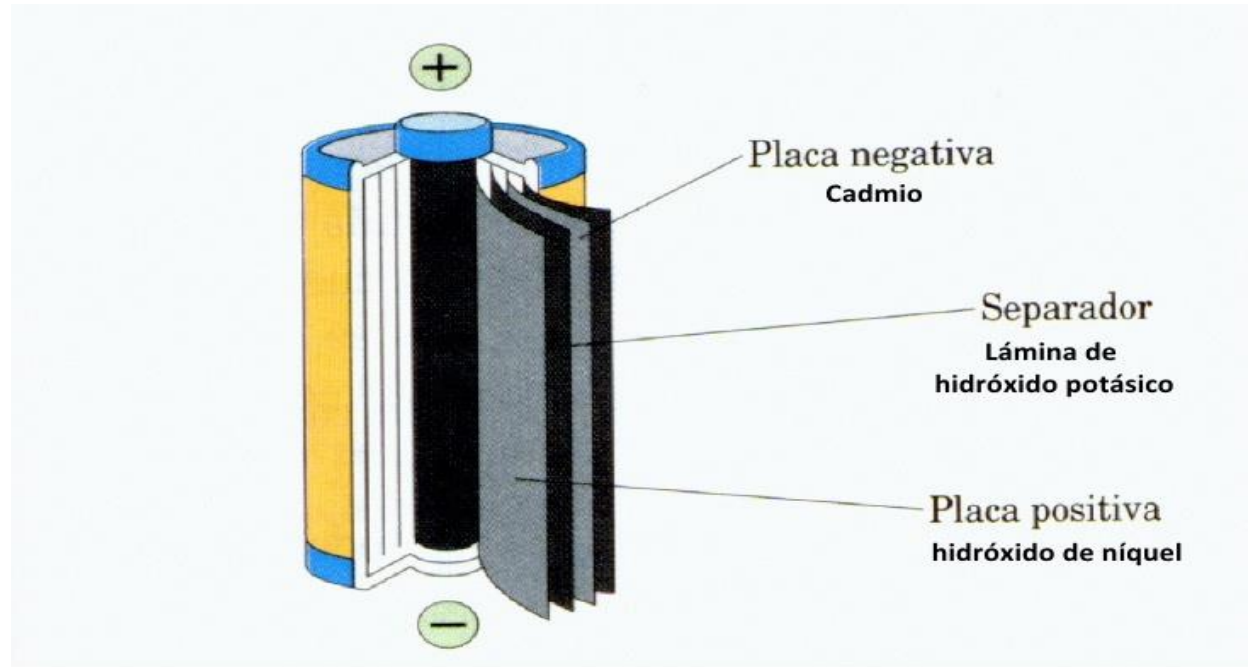
ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES REDOX

ΔG	K	E_{cell}°	Reaction under Standard-State Conditions
NEGATIVO	>1	POSITIVO	ESPONTANEA
0	$=1$	0	EN EQUILIBRIO
POSITIVO	<1	NEGATIVO	NO ESPONTANEA

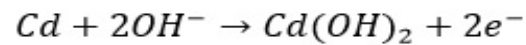
CELDA DE LECLANCHÉ



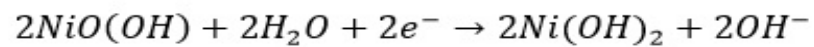
CELDA DE NIQUEL-CADMIO



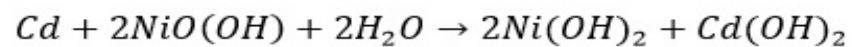
Ánodo



Cátodo



Reacción global



ASOCIACION DE CELDAS GALVÁNICAS

ASOCIACION EN SERIE:

AUMENTA EL VOLTAJE

ASOCIACION EN PARALELO:

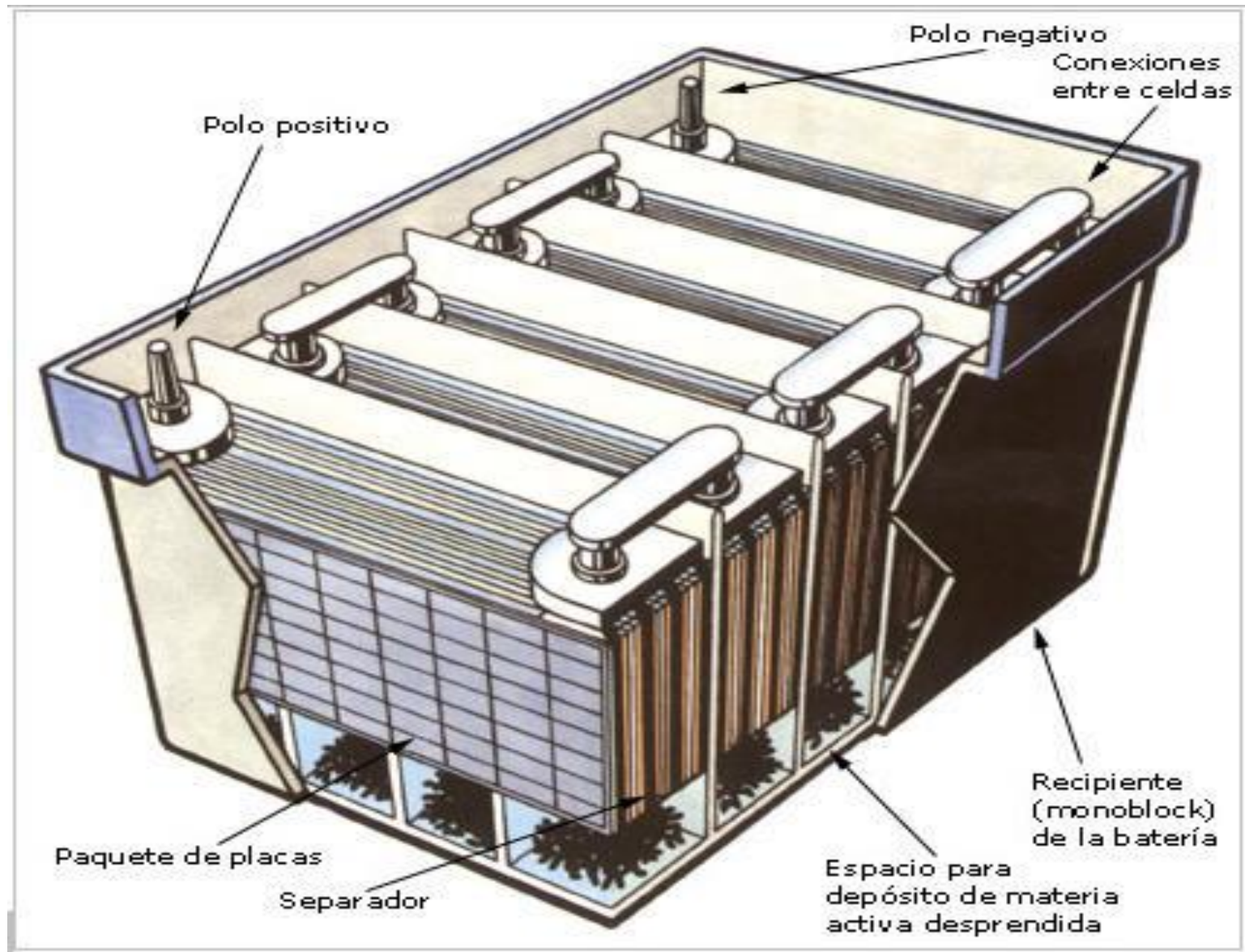
AUMENTA LA INTENSIDAD DE CORRIENTE

ASOCIACION MIXTA:

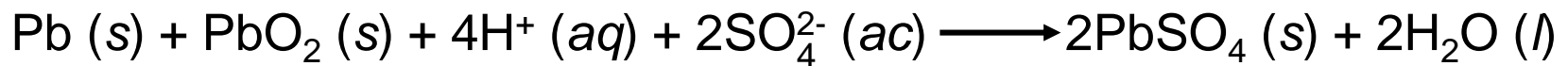
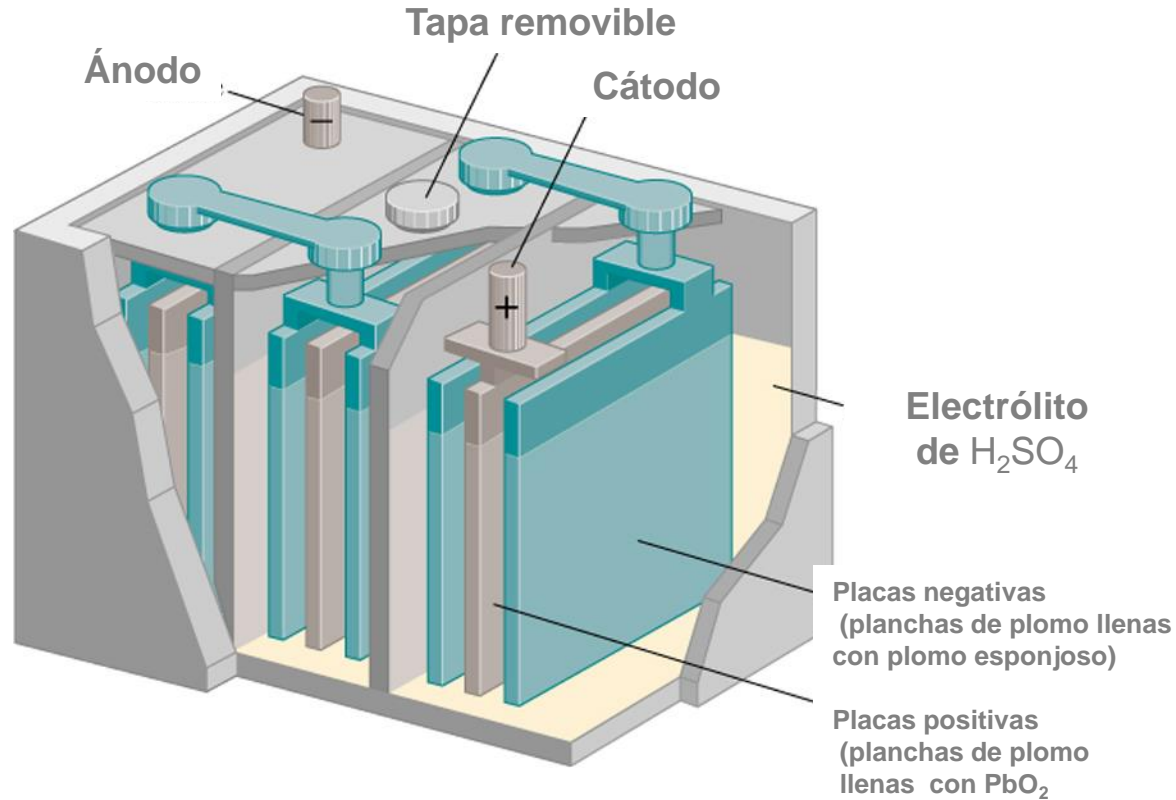
AUMENTA EL VOLTAJE Y LA INTENSIDAD DE CORRIENTE

ASOCIACION DE CELDAS GALVANICAS

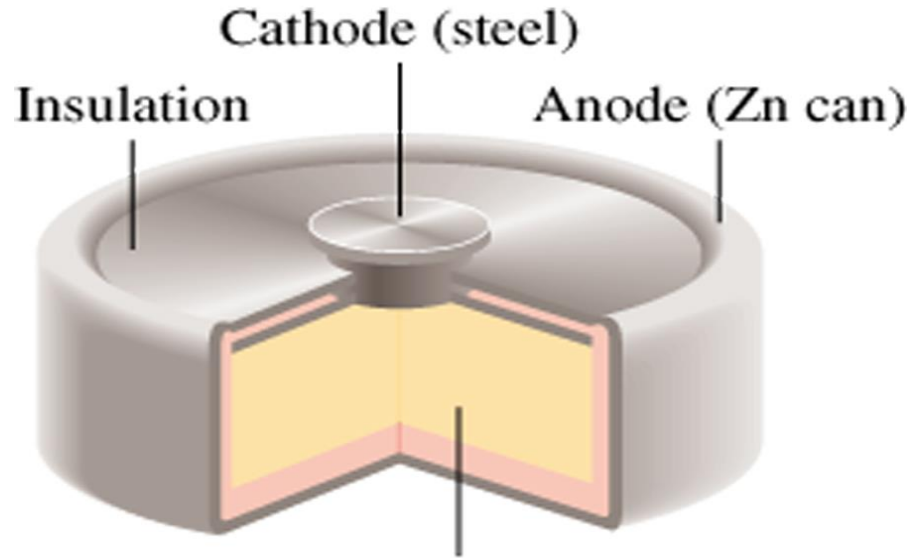
ACUMULADORES DE PLOMO



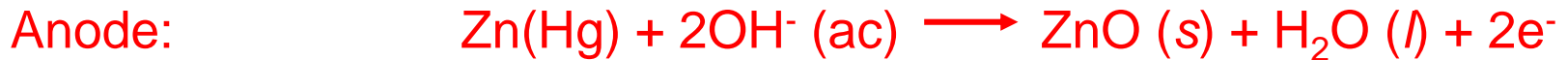
Batería o Acumulador de plomo



BATERÍA DE MERCURIO



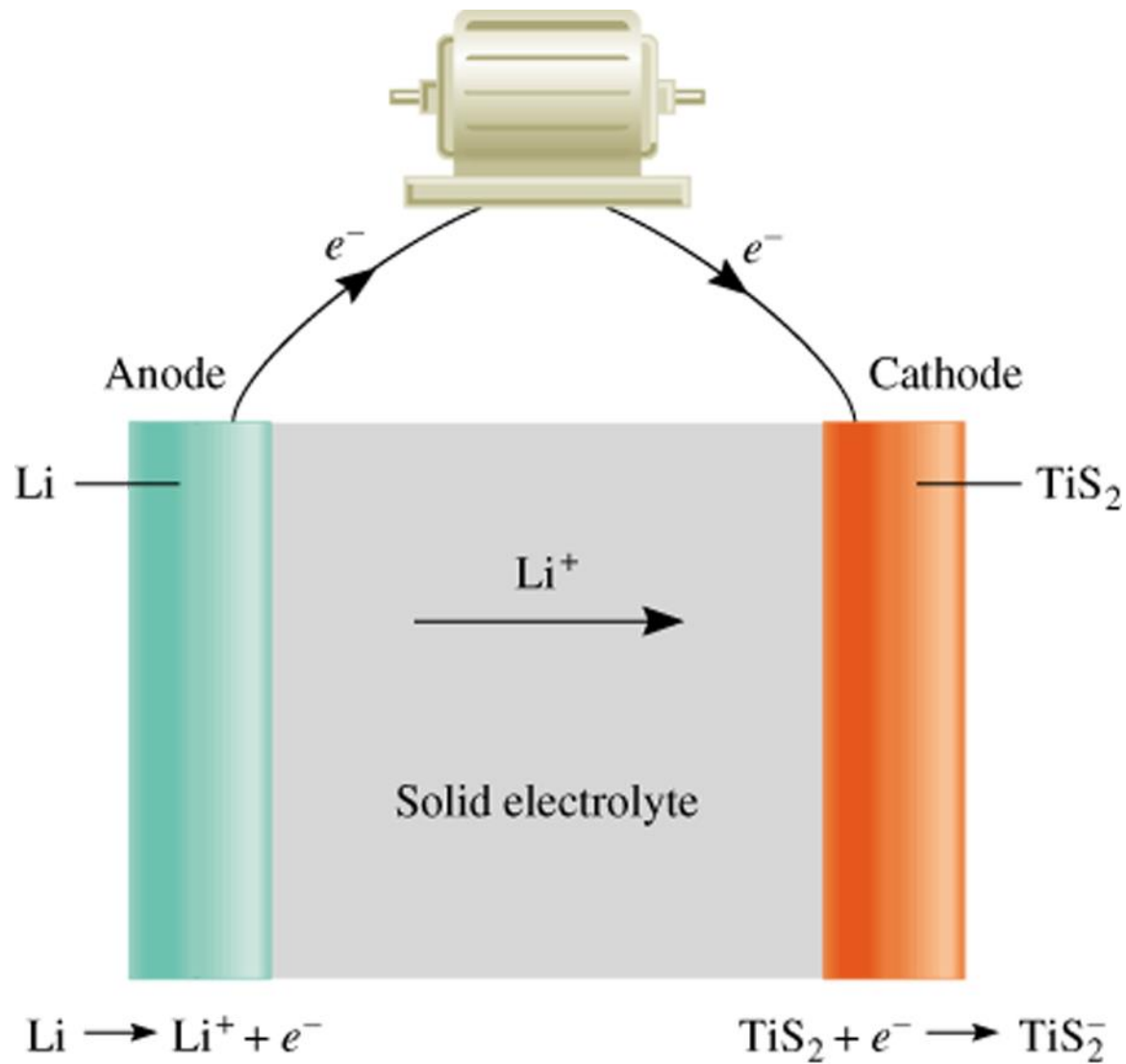
Electrolyte solution containing KOH and paste of Zn(OH)_2 and HgO



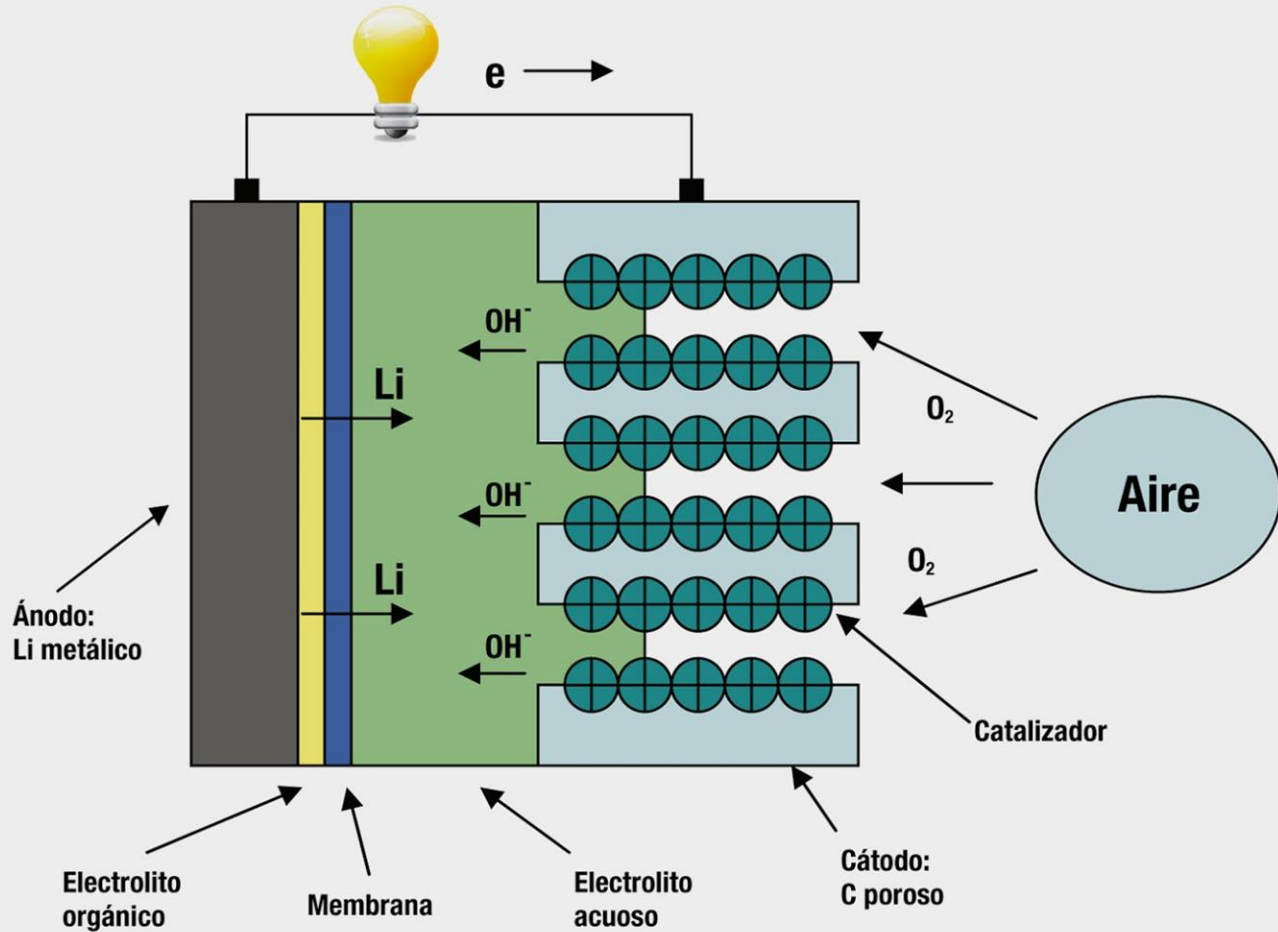
BATERÍAS DE LITIO



BATERÍA DE LITIO EN ESTADO SÓLIDO



Esquema de batería de litio-aire durante la descarga //////////////////////////////////////



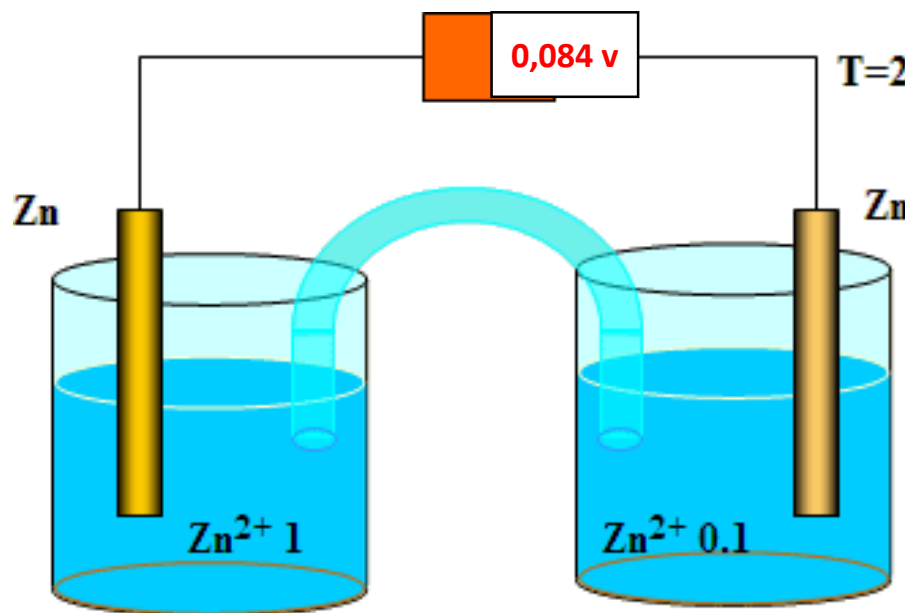
CELDA DE CONCENTRACIÓN

Las Celdas de Concentración están formadas por dos semiceldas hechas de los mismos materiales, es decir, electrodos iguales separados por un tabique poroso y soluciones de diferentes concentraciones.

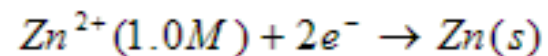
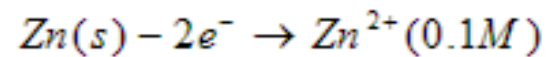
La tendencia para la reducción aumenta con el incremento de la concentración de la solución.

La reducción se lleva a cabo en la semicelda donde la solución es más concentrada y la oxidación en la semicelda donde la solución más diluída.

CELDA DE CONCENTRACIÓN DE Zn



$T=25^{\circ}\text{C}$ $\text{Zn}(s)|\text{Zn}^{2+}(0.1\text{M})||\text{Zn}(s)|\text{Zn}^{2+}(1.0\text{M})$



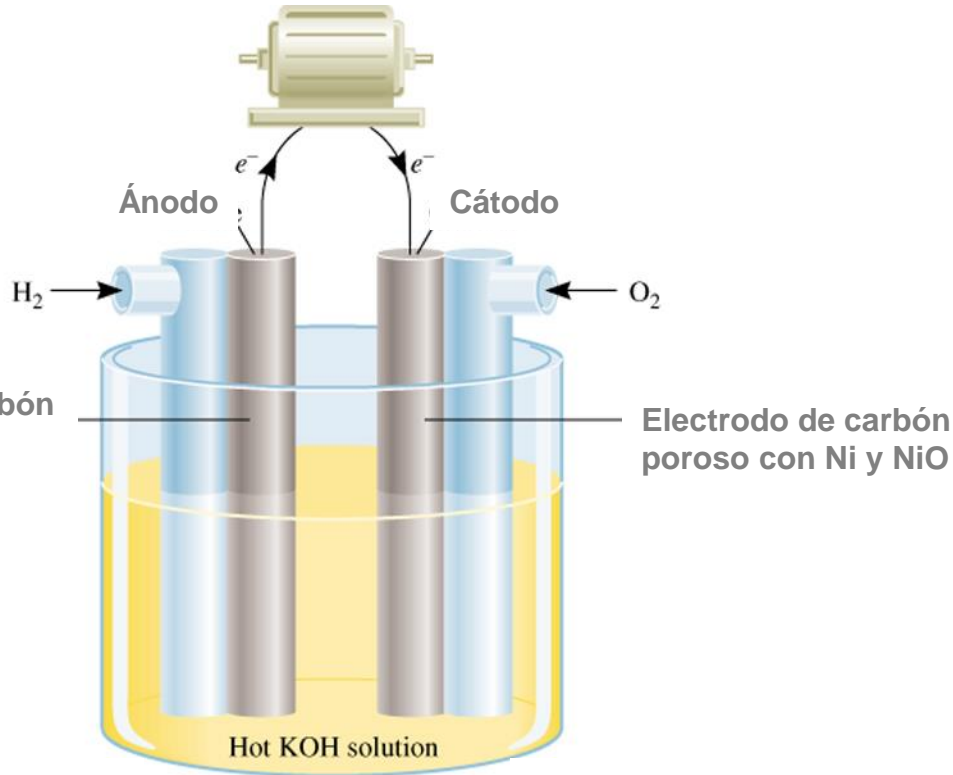
$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{diluida}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{concentrada}}}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log K$$

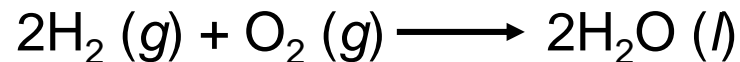
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0$$

$$E = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1.0} = 0.084 \text{ V}$$

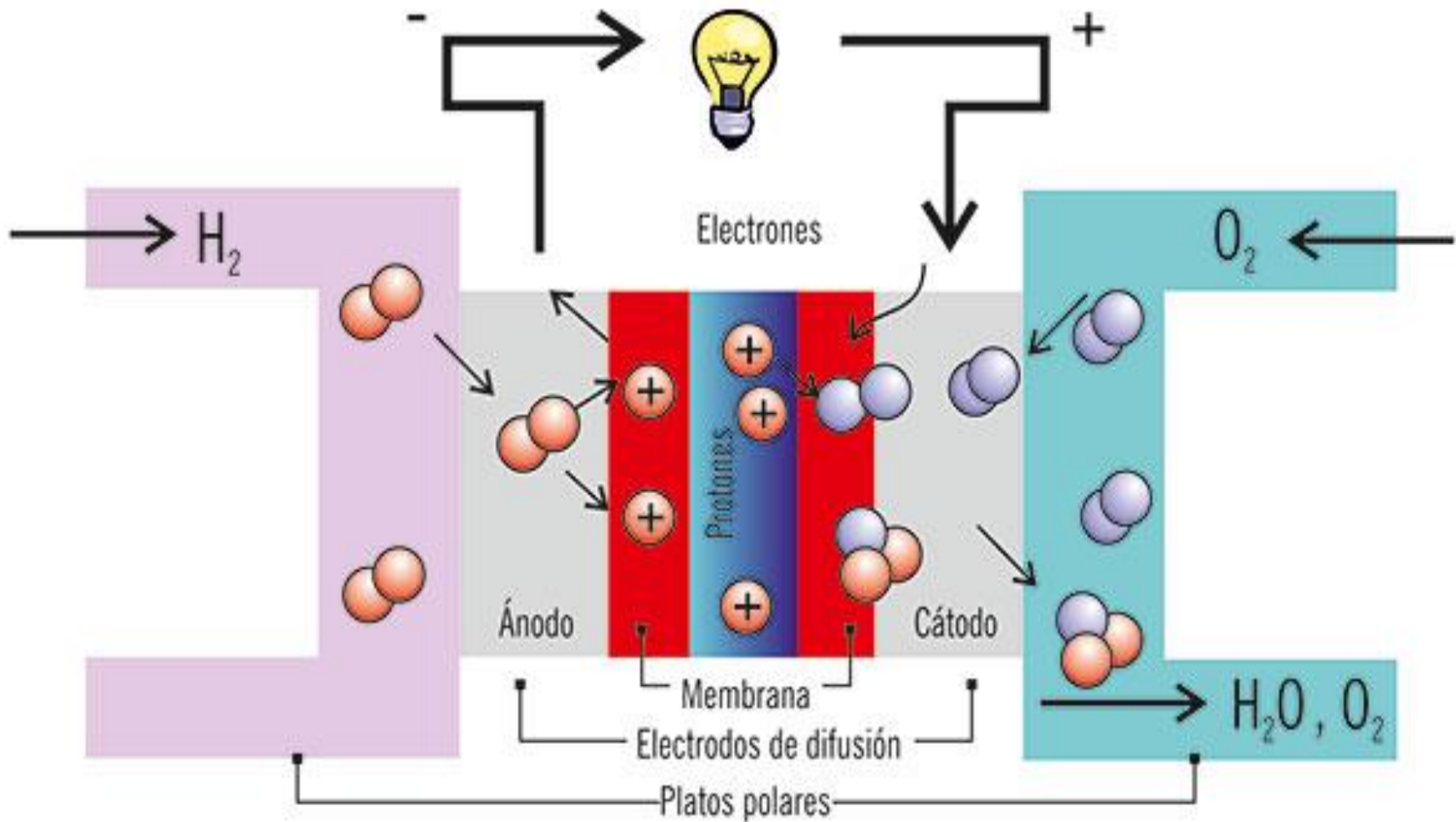
CELIDAS DE COMBUSTION

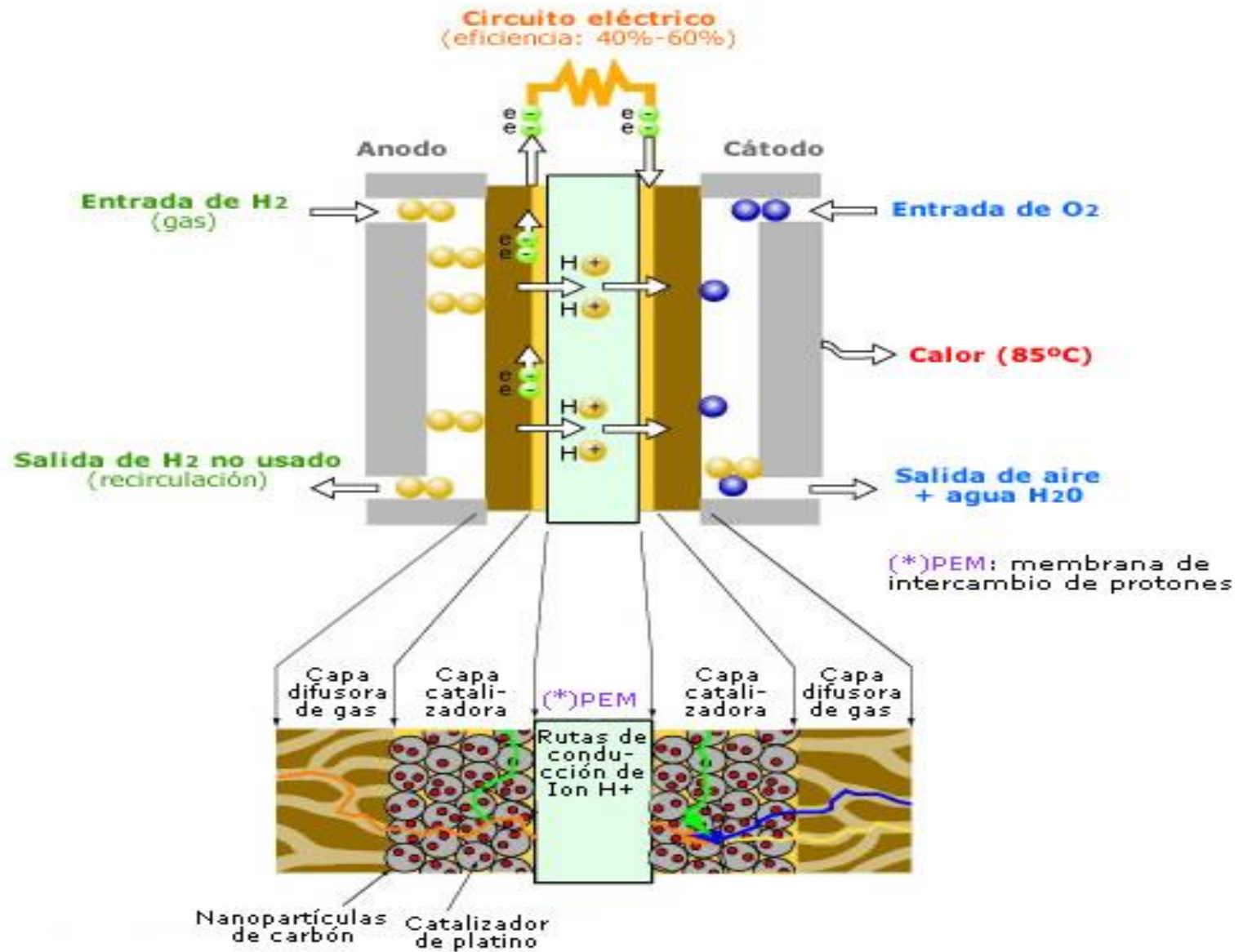


Una **celda de combustible** es una celda electroquímica que requiere un aporte continuo de reactivos para su funcionamiento



CELIDAS DE COMBUSTIBLE H2-O2





Esquema interno de una celda de combustible

CELDA DE COMBUSTIBLE HIDROGENO - OXIGENO

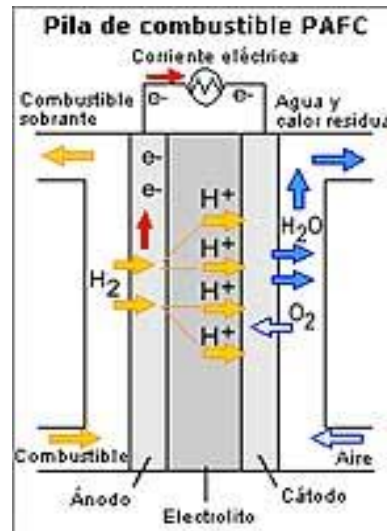
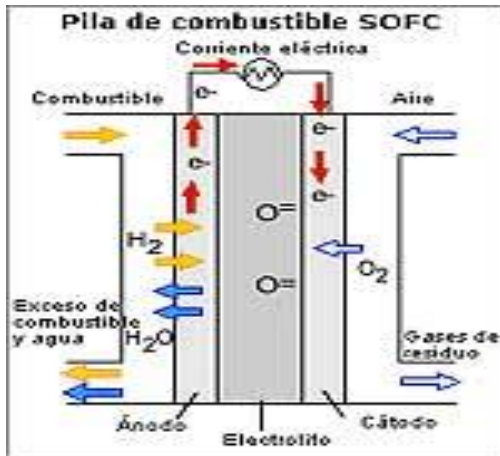


DIAGRAMA DE LATIMER Y FROST PARA EL O₂

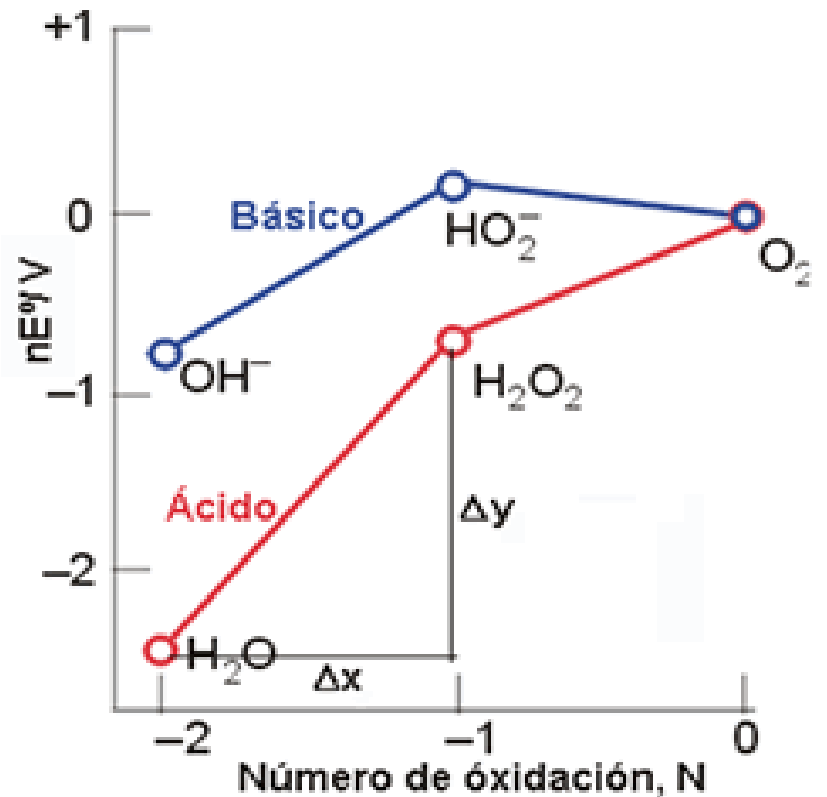
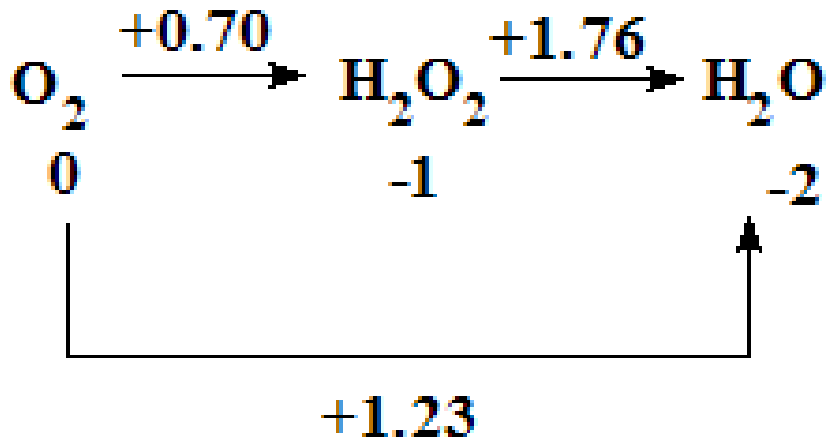
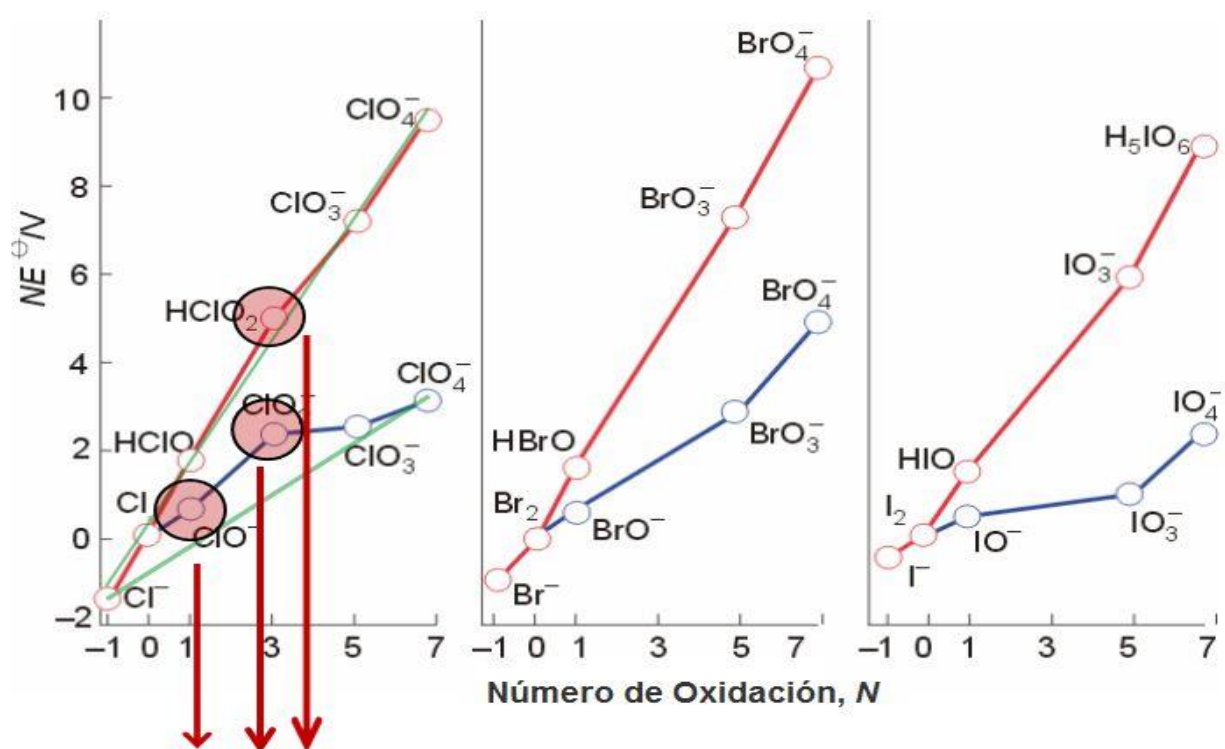


DIAGRAMA DE FROST

DIAGRAMA PARA CLORO, BROMO Y IODO



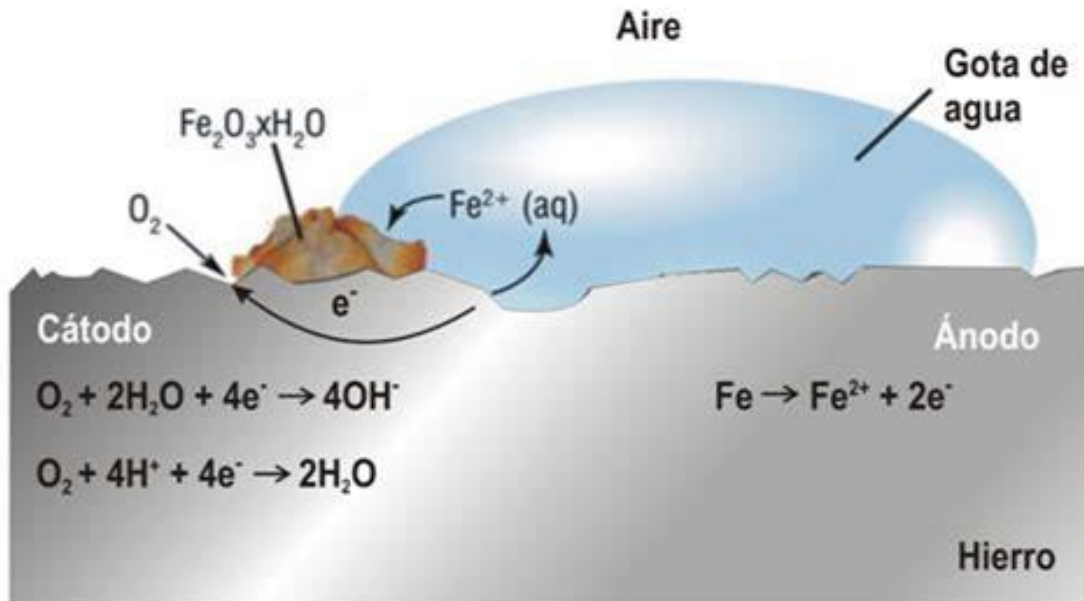
Todas las especies de cloro son inestables salvo el cloruro y el perclorato

PROCESOS DE CORROSIÓN

CORROSIÓN

Es el deterioro de los materiales por un proceso químico o electroquímico.

Ejemplos: hierro oxidado, plata empañada, el color verde que se forma sobre el Cu y el latón.



FORMAS DE PREVENIR LA CORROSIÓN

Son barreras físicas que aplicadas sobre la superficie evitan la corrosión de la misma. De esta forma se logran utilizar aleaciones poco resistentes al medio pero de bajo costo.

No
metálicos

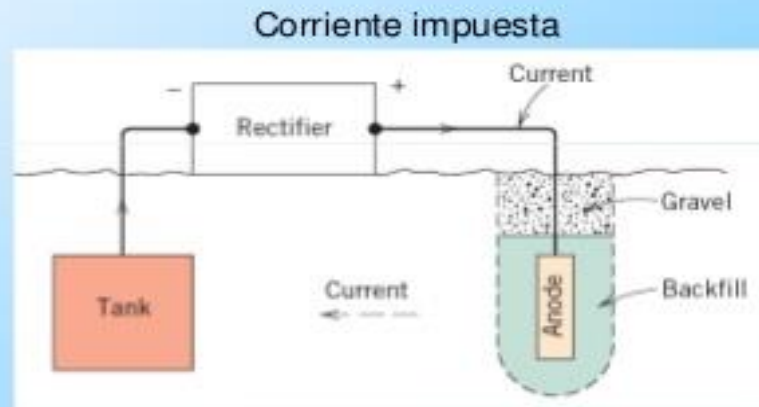
- Pinturas
- Cerámicos (esmaltes y porcelana)
- Polímeros (teflonado)
- Recubrimientos químicos: Anodizado del aluminio , fosfatizado del acero, etc.

Metálicos

- Tener en cuenta la resistencia mecánica y la relación galvánica entre metal base y el recubrimiento.
- Relación de áreas anódicas y catódicas
- Cladding o plaquado
- Galvanizado
- Estañado

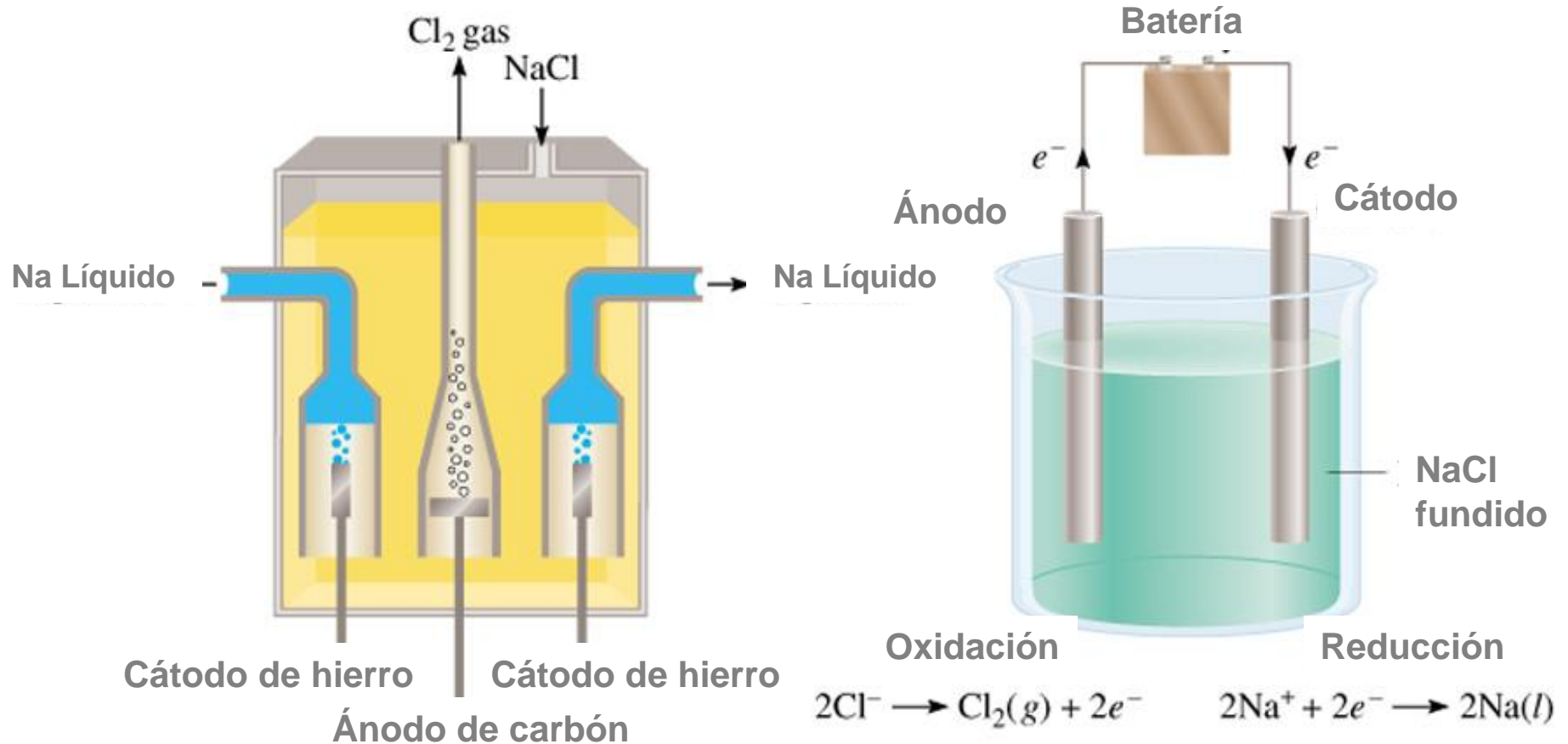
PROTECCIÓN CATÓDICA

Otra forma es imponer una corriente eléctrica a través de una fuente de corriente continua de electrones, conectando el polo negativo de la fuente al metal a proteger.

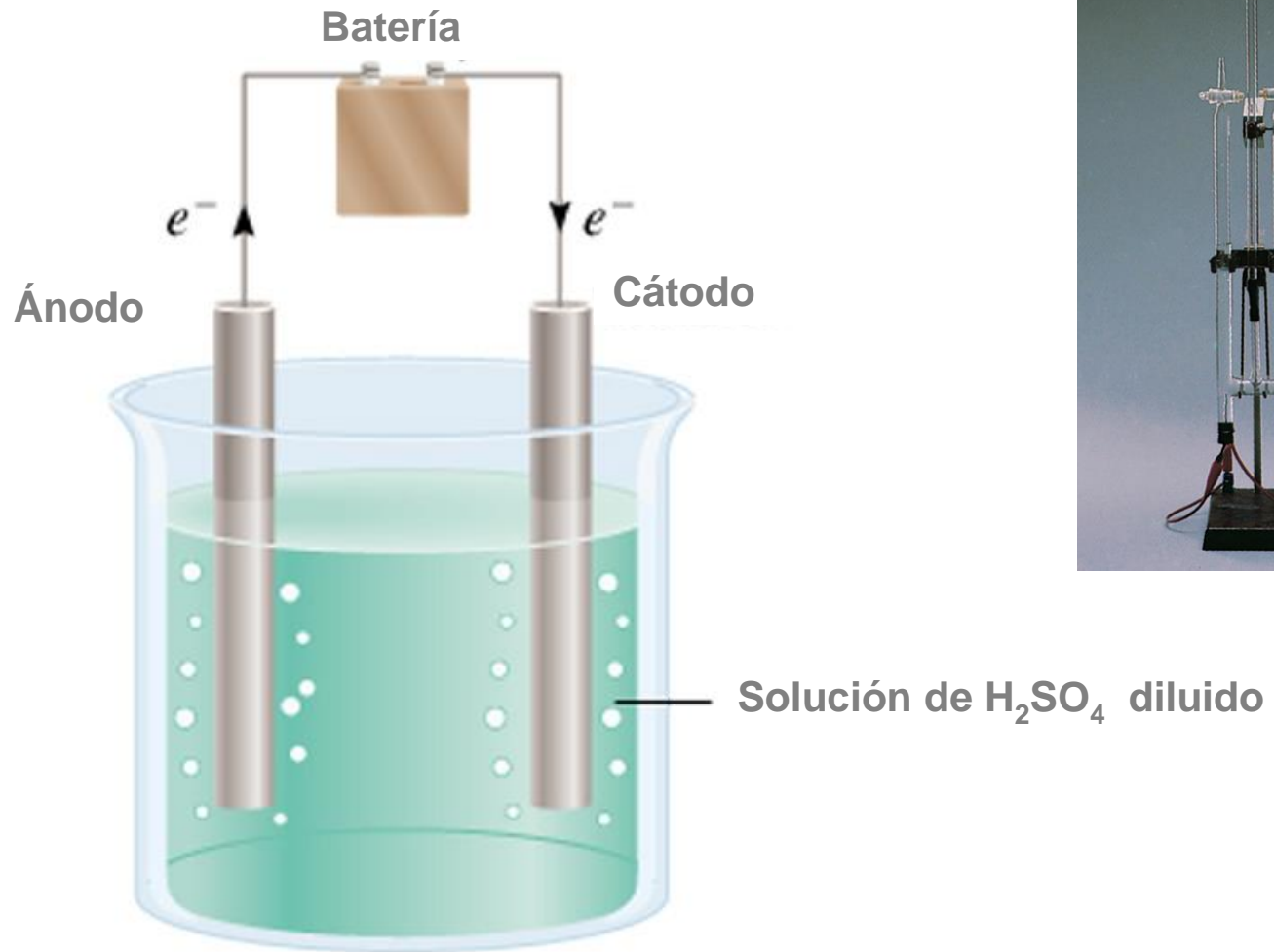


CELDAS ELECTROLITICAS

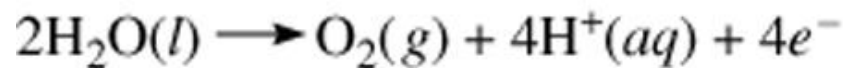
ELECTRÓLISIS Es el proceso en el cual la energía eléctrica se usa para inducir una reacción química no espontánea .



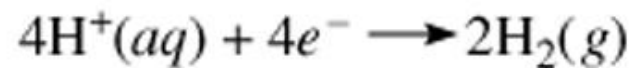
CELDA ELECTROLITICA



Oxidación



Reducción



LEY DE FARADAY

Número de Faradios = Número de equivalentes-gramos

$$\frac{I \cdot t}{96500} = \frac{e \cdot m}{PM}$$

Donde;

m es la masa depositada o liberada en el electrodo,

I.t es la carga total en coulombs que circula por la disolución

e los electrones transferidos

PM masa molar de la sustancia

F es la cantidad de carga denominada faraday, que equivale a la carga eléctrica de un mol de electrones, es decir:

1 faraday = 96 500 coulombs

Finalmente , **e** representa, en la fórmula, el número de cargas del ión en cuestión.

SOBRE TENSIÓN

En teoría

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

En realidad

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} (\pm E_{\text{unión líquida}} \pm E_{\text{caída óhmica}} \pm E_{\text{tranf. de masa}} \pm E_{\text{tranf. de carga}})$$

LA SOBRETENSIÓN

+: Corresponde a una **CELDA ELECTROLÍTICA** $\rightarrow E$ (teórico) < E (real)
 \rightarrow Hay que suministrar **más voltaje del esperado** para producir las reacciones redox.

-: Corresponde a una **CELDA GALVÁNICA** $\rightarrow E$ (teórico) > E (real) \rightarrow El voltaje de la pila es **menor del esperado**