



**UCSF**  
Universidad Católica  
de Santa Fe

**Farmacia**



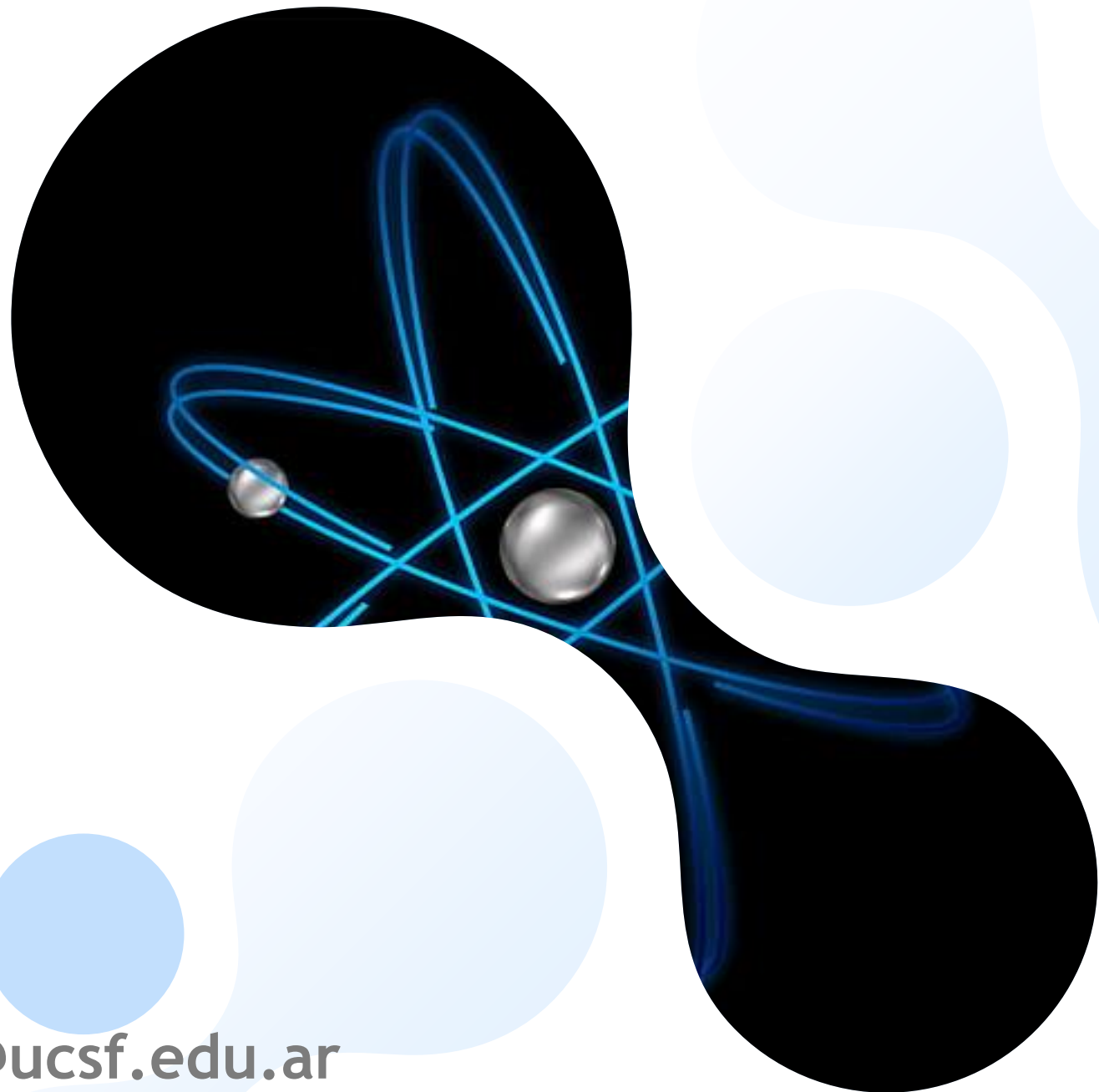
**Facultad de Ciencias de la Salud**

# Química General

**Cristhian Andrés  
Fonseca B.**



[cristhian.fonsecabenitez@ucsf.edu.ar](mailto:cristhian.fonsecabenitez@ucsf.edu.ar)



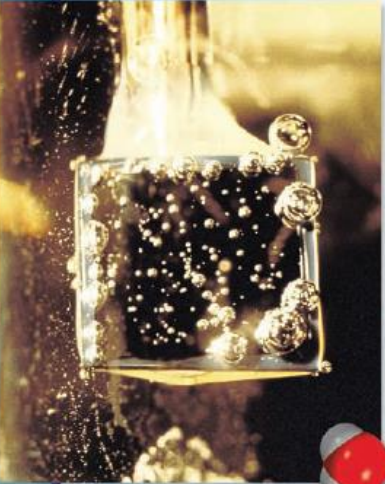


# Reacciones de Oxidación-Reducción. Electroquímica



# Bibliografía de apoyo

Electroquímica



Cas hidrógeno generado a partir de un fotoelectrodo iluminado. El uso de la energía luminosa para producir hidrógeno del agua puede tener una función importante en el desarrollo de celdas de combustible. Los modelos muestran moléculas de agua, hidrógeno y oxígeno.

19

Chang, Capítulo 19




VARIEDAD DE BATERÍAS de diferentes tamaños, composición y voltajes.

20

## ELECTROQUÍMICA

Brown, Capítulo 20

Electroquímica



21

CONTENIDO

- 21.1 Conducción eléctrica
- 21.2 Electrodo
- Celdas electroquímicas**
- 21.3 Electrólisis de cloruro de sodio fundido (celda de Downs)
- 21.4 Electrólisis de sulfato de sodio acuoso
- 21.5 Electrólisis de sulfato de sodio acuoso y ley de Faraday de la electrólisis
- 21.6 Conteo de electrones: coulometría y ley de Faraday de la electrólisis
- 21.7 Aplicaciones comerciales de las celdas electroquímicas
- Celdas voltaicas o galvánicas**
- 21.8 Construcción de celdas voltaicas sencillas
- 21.9 Celda zinc-cobre
- 21.10 Celda cobre-plata
- Potenciales estándar de electrodo**
- 21.11 Electrodo estándar de hidrógeno
- 21.12 Celda zinc-cu
- 21.13 Celda cobre-cu
- 21.14 Potenciales estándar de electrodo
- 21.15 Usos de los potenciales estándar de electrodo
- 21.16 Potenciales estándar de electrodo de otras semirreacciones
- 21.17 Corrosión
- 21.18 Protección contra la corrosión
- Efecto de la concentración (o presión parcial) sobre los potenciales de electrodo**
- 21.19 Ecuación de Nernst
- 21.20 Uso de celdas electroquímicas para determinar concentraciones
- 21.21 Relación de  $E_{\text{celda}}$  con  $\Delta G^\circ$  y  $K_{\text{eq}}$

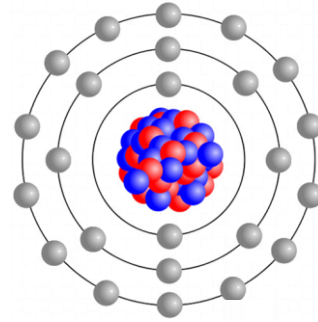
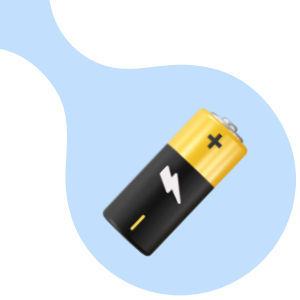
**Celdas voltaicas primarias**

- 21.22 Celdas (pilas) secas

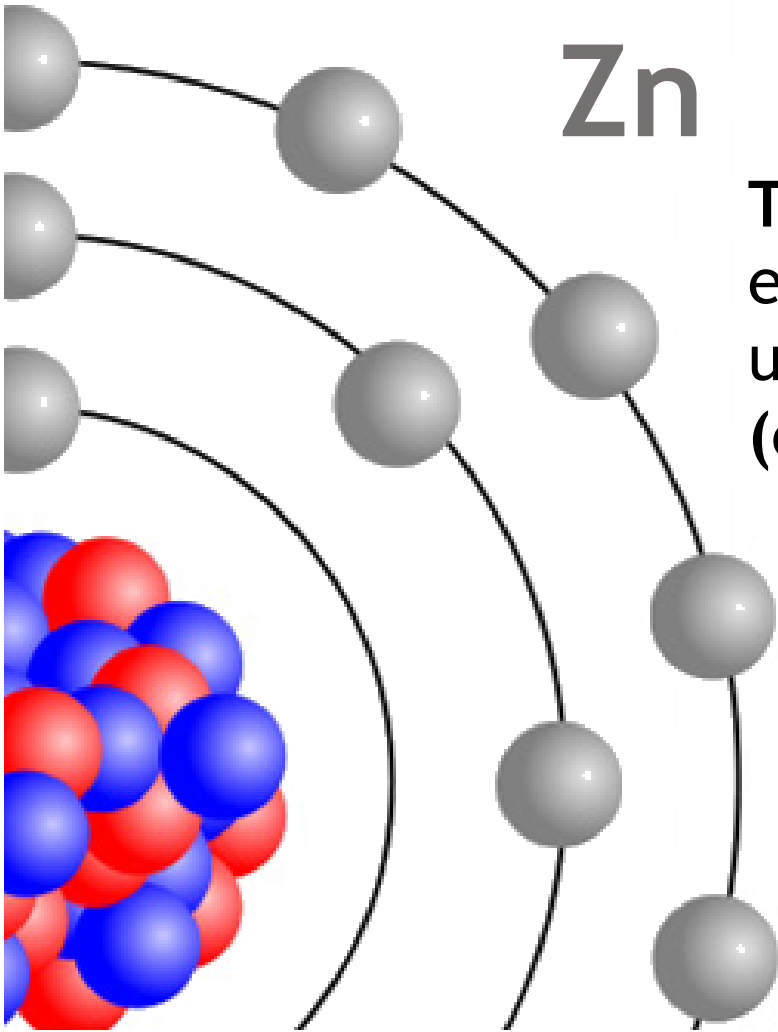
**Celdas voltaicas secundarias**

- 21.23 Acumulador de plomo
- 21.24 Celda (pila) níquel-cadmio (nicad)
- 21.25 Celda de combustible hidrógeno-oxígeno

Whitten, Capítulos 11 y 21



! Los electrones se pueden movilizar en el espacio vacío

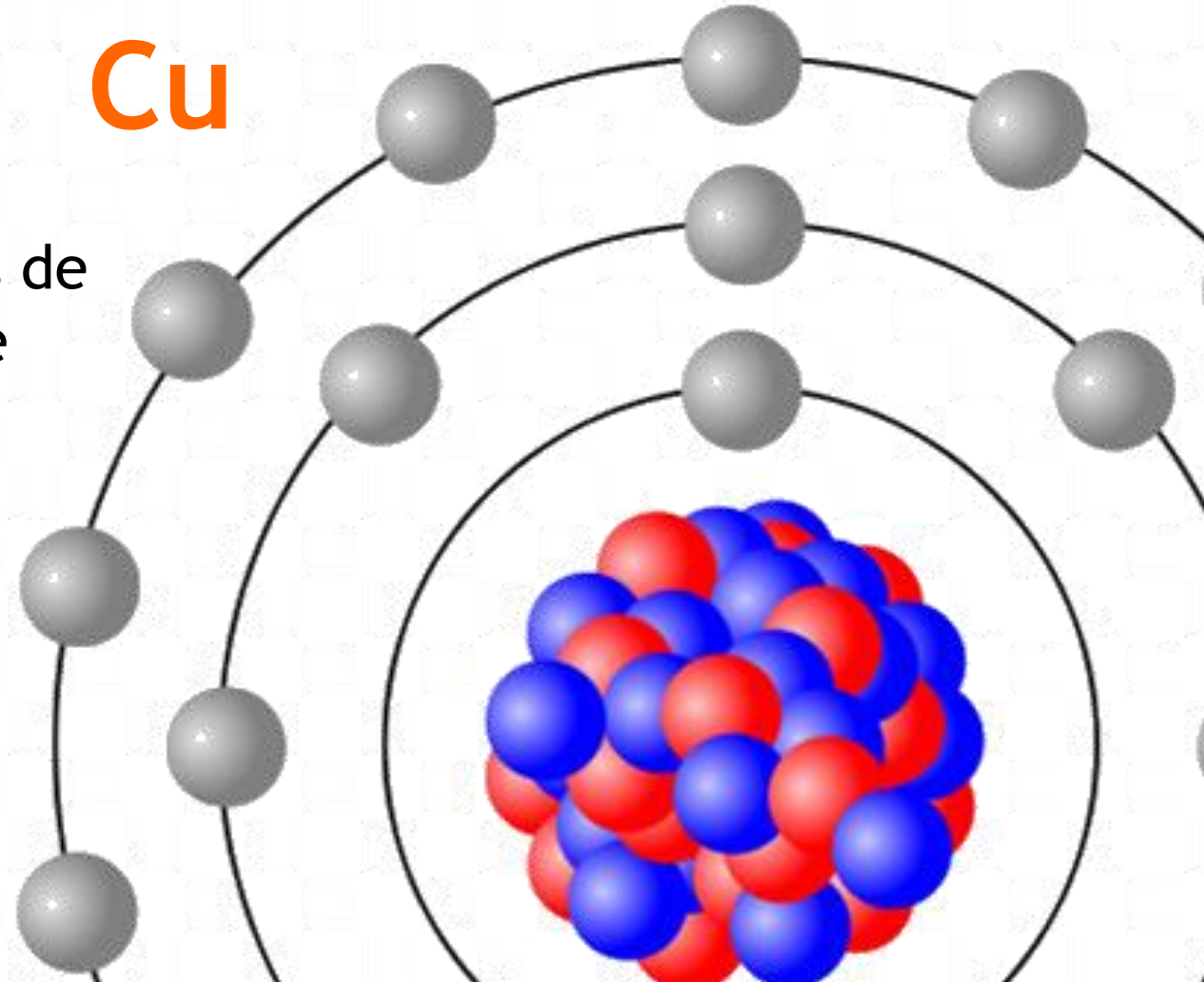


Transferencia de electrones a través de un medio favorable (electrolito)



NaCl

Redox





# Número de Oxidación

Como en los enlaces químicos hay transferencia total o parcial de electrones entre los átomos, se puede utilizar el número de electrones que gana o pierde un átomo cuando forma un compuesto para realizar un balanceo de materia y de energía. A este número de electrones transferidos se le conoce como **número de oxidación**.

Algunas reglas para asignar un número de oxidación a un átomo son:

1. El número de oxidación de un elemento no combinado con otro elemento diferente, es de cero (**0**). Esto comprende a elementos poliatómicos como el  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $P_4$  y  $S_8$ .
2. El número de oxidación de un ion sencillo (monoatómico) es igual a la carga del ion.
3. La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto neutro debe ser cero.
4. En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de los átomos que lo forman es igual a la carga del ion.
5. El número de oxidación del flúor en sus compuestos es de **-1**.





# Número de Oxidación

6. El número de oxidación del hidrógeno en sus compuestos es **+1**, a menos que esté combinado con metales, en cuyo caso su número de oxidación es **-1**; ejemplos de estas excepciones son el NaH y CaH<sub>2</sub>.
7. Por lo general, el número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es **-2**, pero existen algunas excepciones.
  - a) El número de oxidación del oxígeno en el peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es **-1** y también en peróxidos, que contienen el ion O<sub>2</sub><sup>-2</sup>; por ejemplo, CaO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
  - b) En los superóxidos, el número de oxidación del oxígeno es **-1/2**, que contienen el ion O<sub>2</sub><sup>-</sup>; por ejemplo, KO<sub>2</sub> y RbO<sub>2</sub>.
  - c) Cuando está combinado con flúor en el OF<sub>2</sub>, el número de oxidación del oxígeno es **+2** (única excepción).
8. La posición del elemento en la tabla periódica ayuda a asignar su número de oxidación:
  - a) El número de oxidación de los elementos del grupo 1 es **+1** en todos sus compuestos.
  - b) El número de oxidación de los elementos del grupo 2 es **+2** en todos sus compuestos.



# Número de Oxidación

- c) El número de oxidación de los elementos del grupo 3 es **+3** en todos sus compuestos, excepto en un reducido número de casos raros.
- d) El número de oxidación de los elementos del grupo 5 es **-3** en sus compuestos binarios con metales, H, o  $\text{NH}_4^+$ ; son excepciones los compuestos que forman los elementos del grupo 5 con elementos que están a la derecha de la tabla periódica. En este caso, los números de oxidación pueden obtenerse aplicando las reglas 3 y 4.
- e) El número de oxidación de los elementos del grupo 6 que están abajo del oxígeno es **-2** en compuestos binarios con metales, H o  $\text{NH}_4^+$ . Cuando estos elementos se combinan con oxígeno o con halógenos ligeros, su número de oxidación puede determinarse usando las reglas 3 y 4.
- f) El número de oxidación de los elementos del grupo 7 (halógenos) es **-1** en compuestos binarios con metales, H o  $\text{NH}_4^+$  o un halógeno más pesado. Cuando estos elementos, excepto el flúor, (p. ej., Cl, Br, I) se combinan con el oxígeno o un halógeno más ligero, su número de oxidación puede determinarse usando las reglas 3 y 4.

1A 1 H +1 -1											8A 2 He						
	2A 2											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	
3 Li +1	4 Be +2											5 B +3	6 C +4 +2 -4	7 N +5 +4 +3 +2 +1 -3	8 O +2 -1 -2	9 F -1	10 Ne
11 Na +1	12 Mg +2	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +3 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +6 +5 +4 +3 +1 -1	18 Ar
19 K +1	20 Ca +2	21 Sc +3	22 Ti +4 +3 +2	23 V +5 +4 +3 +2	24 Cr +6 +5 +4 +3 +2	25 Mn +7 +6 +4 +3 +2	26 Fe +3 +2	27 Co +3 +2	28 Ni +2	29 Cu +2 +1	30 Zn +2	31 Ga +3	32 Ge +4 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +5 +3 +1 -1	36 Kr +4 +2
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +5 +4	42 Mo +6 +4 +3	43 Tc +7 +6 +4	44 Ru +8 +6 +4 +3	45 Rh +4 +3 +2	46 Pd +4 +2	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3	50 Sn +4 +2	51 Sb +5 +3 -3	52 Te +6 +4 -2	53 I +7 +5 +1 -1	54 Xe +6 +4 +2
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +6 +4	75 Re +7 +6 +4	76 Os +8 +4	77 Ir +4 +3	78 Pt +4 +2	79 Au +3 +1	80 Hg +2 +1	81 Tl +3 +1	82 Pb +4 +2	83 Bi +5 +3	84 Po +2	85 At -1	86 Rn

Los números de oxidación de los elementos en sus compuestos. Los números de oxidación más comunes están a color.

<https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry>

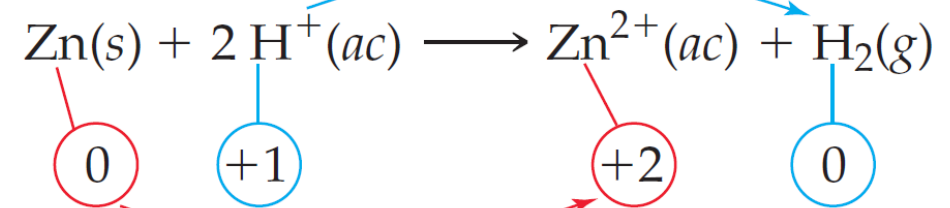
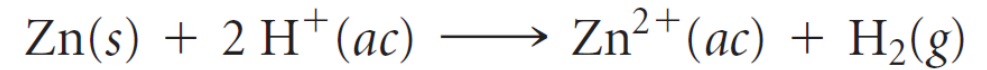
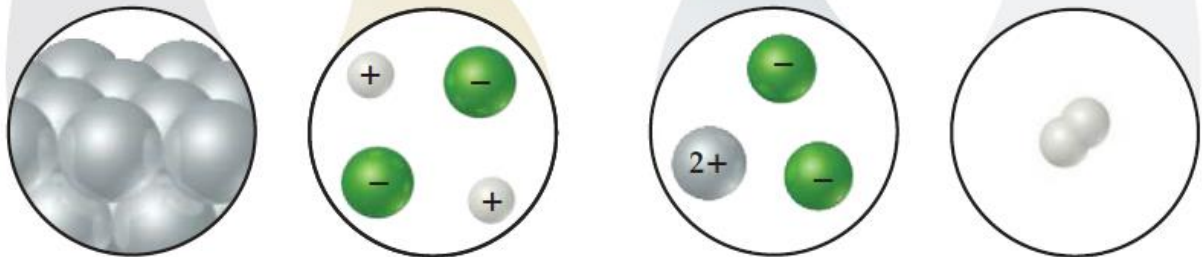
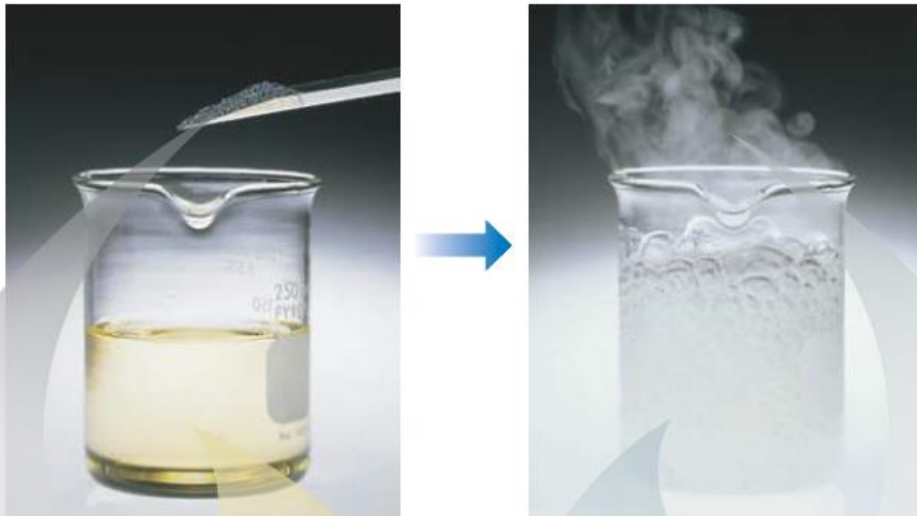






# Reacciones Redox

Para determinar si una reacción química es de oxidación-reducción, podemos dar seguimiento a los números de oxidación (estados de oxidación) de los elementos implicados.



Se reduce  $\text{H}^+$

Se oxida Zn

**Oxidación:** Pérdida de  $e^-$ , aumento del e. ox.

**Reducción:** Ganancia de  $e^-$ , disminución del e. ox.



# Reacciones Químicas

Síntesis o  
Combinación

Descomposición

Desplazamiento o  
sustitución

Metátesis, doble  
desplazamiento o  
doble sustitución

La gran mayoría de las reacciones químicas son de **oxidación-reducción**.

**Oxidación:** Pérdida de  $e^-$ , aumento del e. ox.

**Reducción:** Ganancia de  $e^-$ , disminución del e. ox.

Formación de gases

Desplazamiento de  
halógenos

Desplazamiento de  
metal

Neutralización

Precipitación

Oxidación



# Reacciones Redox

En cualquier reacción redox debe ocurrir tanto la oxidación como la reducción. Si una sustancia se oxida, entonces la otra se debe reducir. La sustancia que hace posible que otra se oxide se llama **agente oxidante** o simplemente oxidante. El agente oxidante adquiere los electrones de la otra sustancia y entonces se reduce. Un **agente reductor**, o simplemente reductor, es una sustancia que cede o pierde electrones y, en consecuencia, ocasiona que otra sustancia se reduzca.

**Oxidación:** Pérdida de  $e^-$ , aumento del e. ox. (agente reductor)

**Reducción:** Ganancia de  $e^-$ , disminución del e. ox. (agente oxidante)

En teoría, cualquier reacción química puede balancearse por el método de tanteo; sin embargo, en ocasiones resulta más sencillo balancear la ecuación visualizando los procesos de transferencia de electrones (**método del ion-electrón**)



# Reacciones Redox

## Balanceo de ecuaciones por el método del ion electrón (simplificado)

1. Se escribe la ecuación global sin balancear:



2. Se identifican los elementos que cambiaron su estado de oxidación, por un lado el elemento que perdió electrones (oxidación) y por otro lado el elemento que los aceptó (reducción).

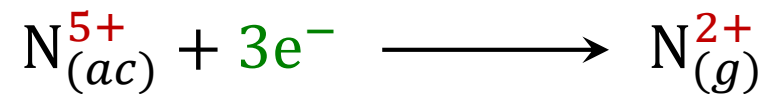
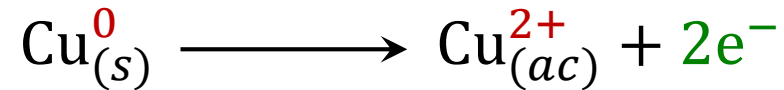




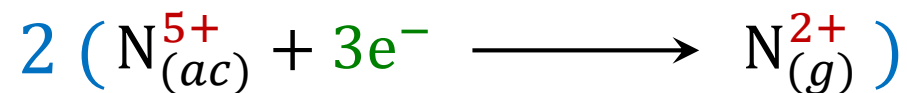
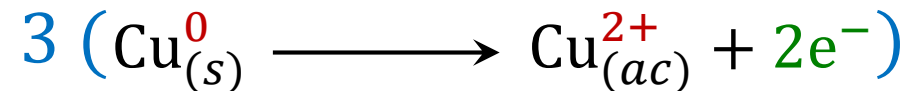
# Reacciones Redox

## Balanceo de ecuaciones por el método del ion electrón (simplificado)

3. Se escriben las semirreacciones de oxidación y reducción junto con la cantidad de electrones que intercambia cada sustancia ya sea en el lado de los productos o de los reactivos (tener en cuenta la estequiometría de la molécula):



4. Se busca igualar la cantidad de electrones de la semirreacción de oxidación con los de la semirreacción de reducción.

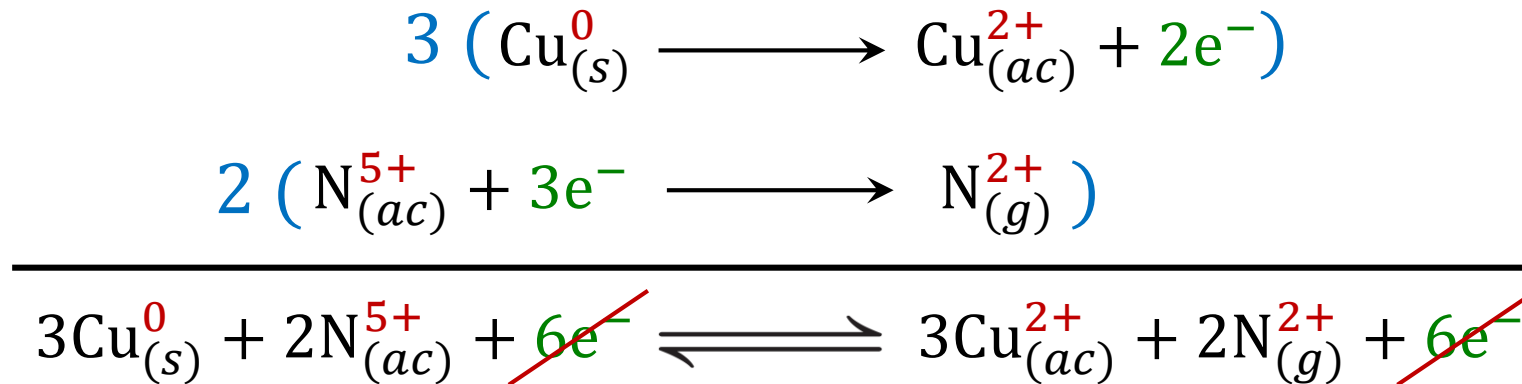




# Reacciones Redox

## Balanceo de ecuaciones por el método del ion electrón (simplificado)

5. Se “suman” las dos semirreacciones y se obtiene una reacción parcialmente balanceada:



La cantidad de  $e^-$  en los reactivos debe ser igual a la cantidad de  $e^-$  en los productos (balance de carga)

6. En la ecuación parcial se coloca la ecuación inicial con las moléculas completas incluyendo los coeficientes determinados anteriormente:







# Reacciones Redox

## Balanceo de ecuaciones por el método del ion electrón (simplificado)

7. Se verifica que cada elemento esté balanceado de cada lado de la ecuación. En este caso, todavía falta balancear los átomos de H y de O:



Para balancear los átomos de H y de O, se puede seguir el siguiente procedimiento:

En solución *ácida o neutra*:

Para balancear O

Por *cada* O que se necesite, se agrega *un*  
 $\text{H}_2\text{O}$

y ↓ luego

Para balancear H

Por *cada* H que se necesite, se agrega *un*  
 $\text{H}^+$

En solución *básica*:

Para balancear O

Por *cada* O que se necesite, se agrega *un*  
 $\text{H}_2\text{O}$

y ↓ luego

Para balancear H

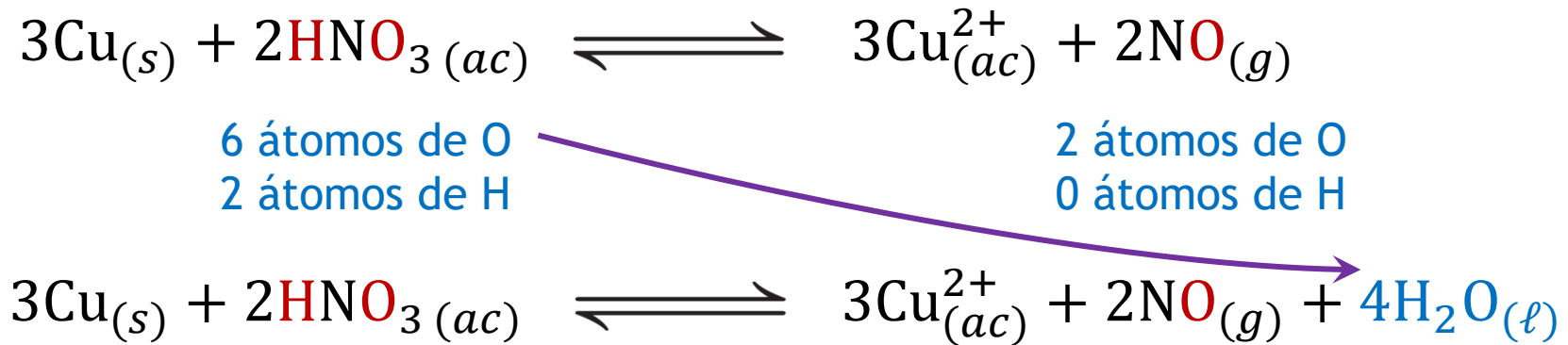
Por *cada* H que se necesite, se agrega *un*  
 $\text{H}_2\text{O}$  al miembro donde se necesite H y se  
agrega *un*  $\text{OH}^-$  en el *otro* miembro  
(Con esto se agrega H sin que cambie O.)



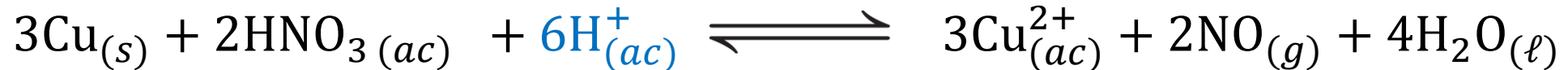
# Reacciones Redox

## Balanceo de ecuaciones por el método del ion electrón (simplificado)

8. De acuerdo con lo anterior, se procede a balancear los átomos de H y de O, en este caso, en medio ácido. Por cada átomo de O que se necesita, se agrega una molécula de H<sub>2</sub>O:



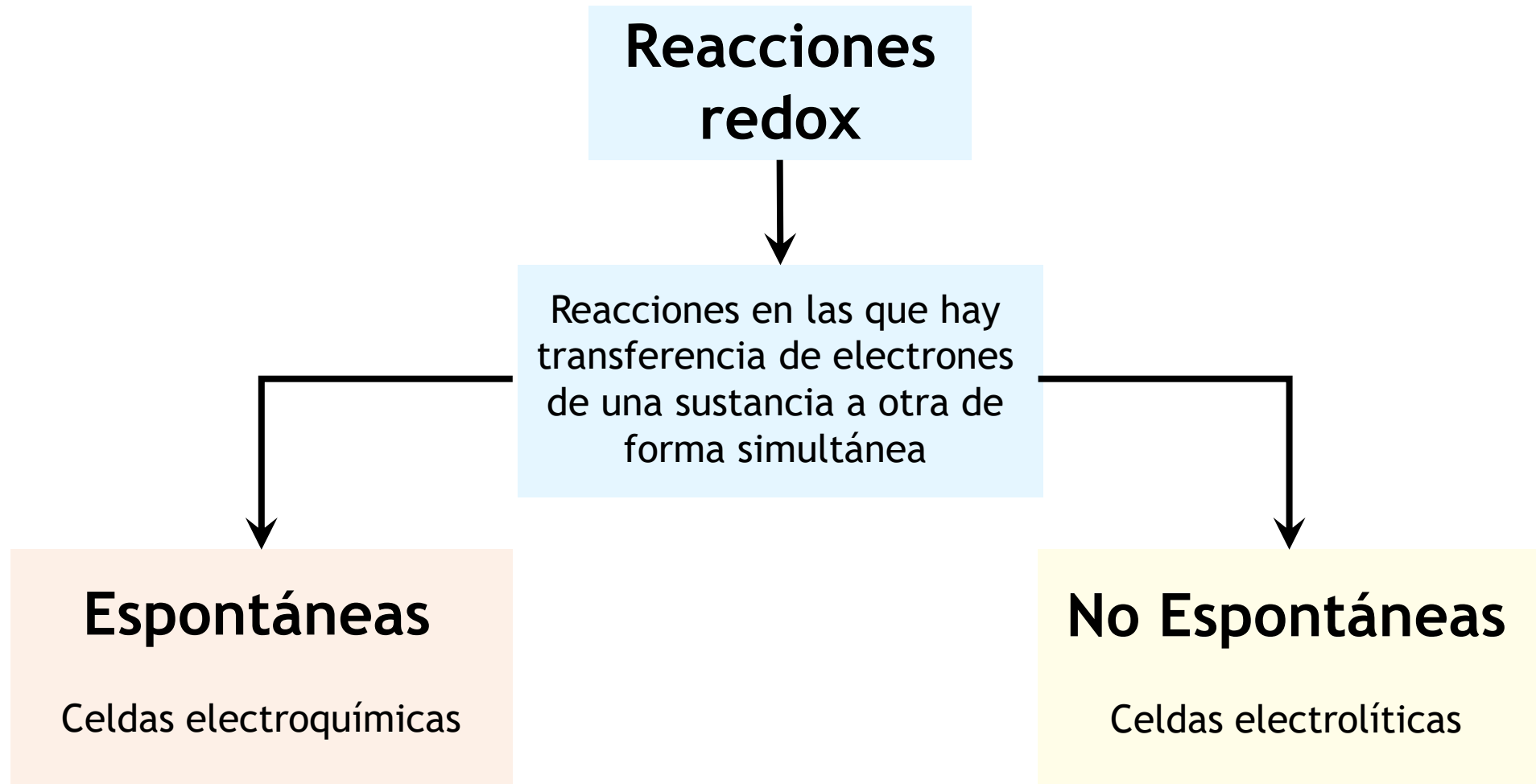
Ahora, por cada átomo de H que se necesita, se agrega un ion H<sup>+</sup>:



9. Se verifica el **balance de masa** (igual número de átomos de cada tipo como reactivos y productos) y se verifica el **balance de carga** (carga total igual en ambos miembros de la ecuación).



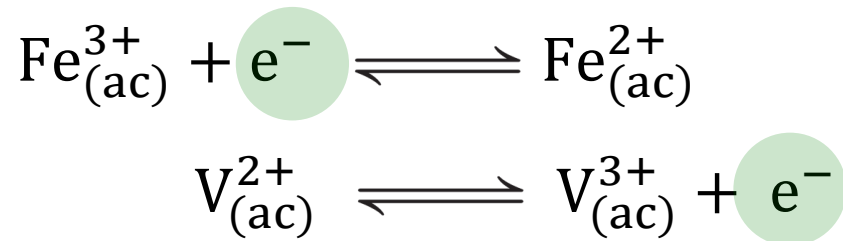
# Reacciones Redox





# Reacciones Redox

La oxidación y la reducción tienen lugar de forma simultánea. Por lo tanto, se habla de un **par redox**. Un par redox no es un oxidante o reductor por sí solo, sino que necesita de su contraparte para poder establecer su comportamiento.



**Agente Oxidante**  
Acepta  $e^{-}$   
Se reduce

**Agente Reductor**  
Cede  $e^{-}$   
Se oxida

## Par Redox



La capacidad de un par redox de actuar como oxidante o reductor va a depender de:

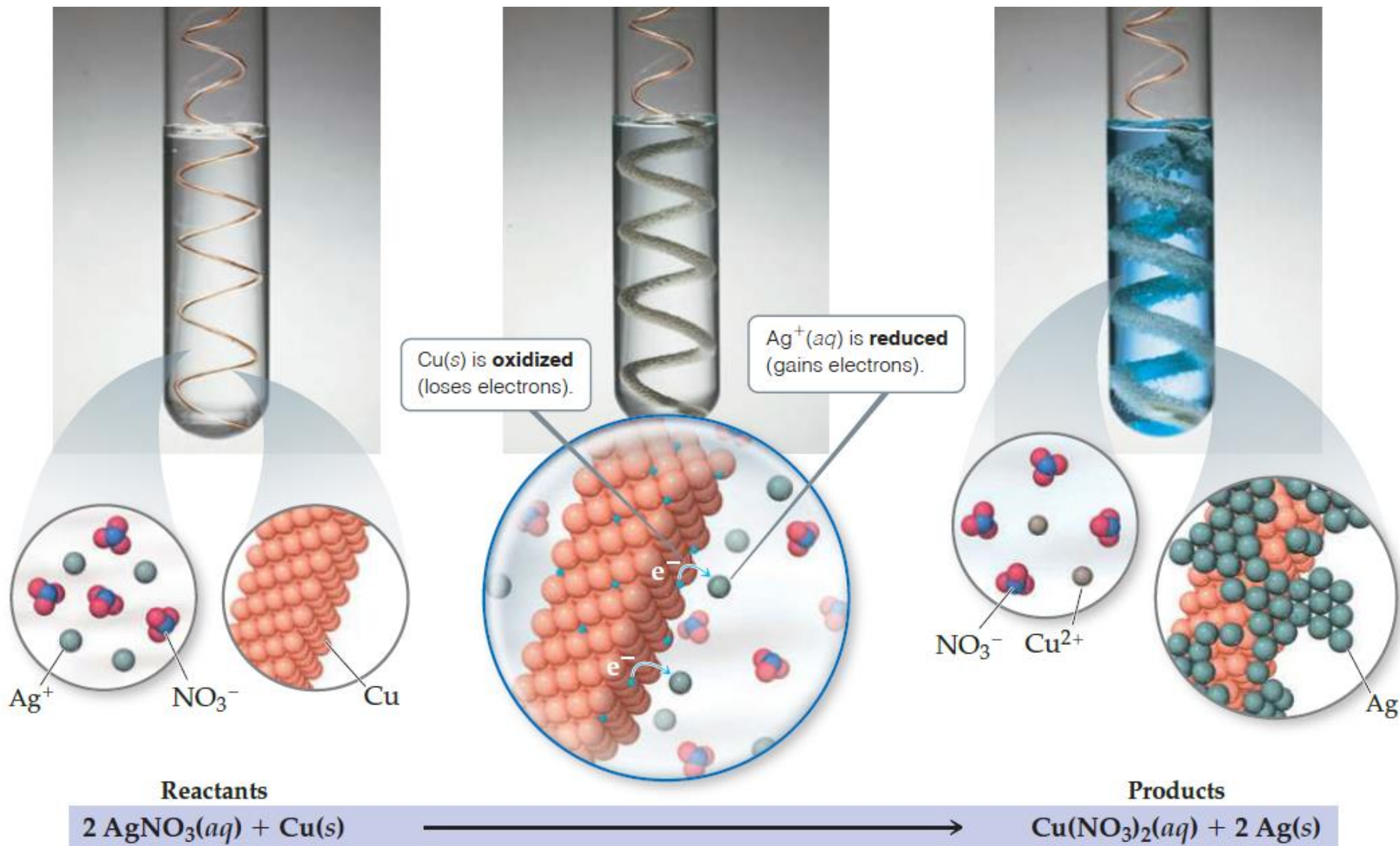
- El otro par redox
- Su potencial estándar de reducción ( $E^0$ )
- Las actividades de la forma reducida y la forma oxidada



# Reacciones Redox

Un tipo común de reacciones redox en solución acuosa se puede evidenciar cuando se sumerge un alambre de un metal en una solución acuosa de otro metal\*.

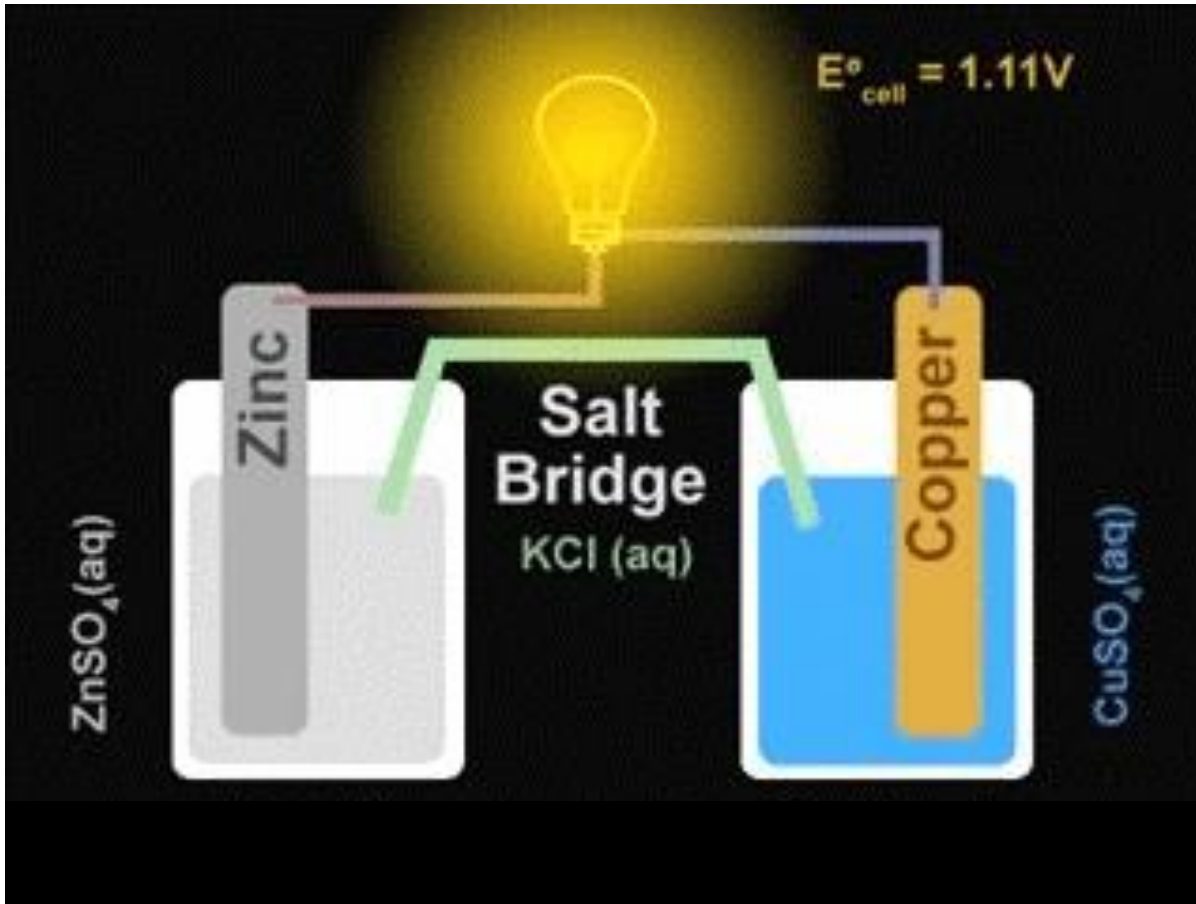
En este ejemplo, los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Cu) al agente oxidante ( $\text{Ag}^+$ ) en la solución.



\*Aplican condiciones



# Reacciones Redox



Si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (por ejemplo, un alambre metálico). A medida que progresa la reacción, se establece un flujo constante de electrones que genera electricidad (esto es, produce trabajo eléctrico como el que impulsa a un motor eléctrico).

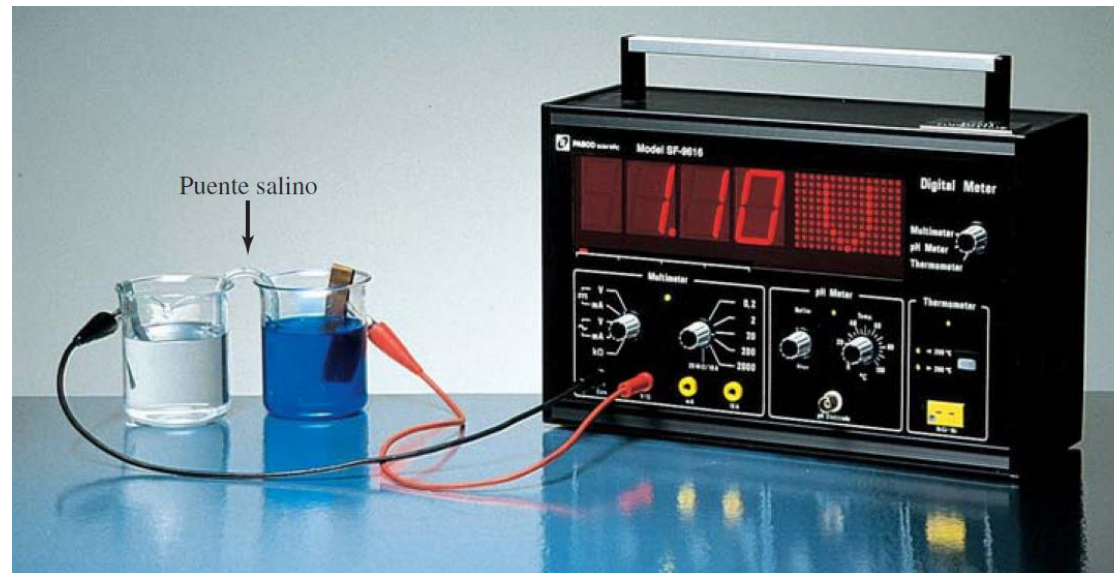
A las piezas de metal sumergidas en la solución acuosa del mismo metal se les denomina **electrodos**. Al electrodo positivo se le denomina **cátodo** y al electrodo negativo se le denomina **ánodo**.





# Reacciones Redox

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional. Experimentalmente la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide en forma experimental con un **voltímetro**. El voltaje a través de los electrodos de una celda galvánica se llama voltaje de la celda o potencial de la celda. Otro término común para el voltaje de la celda es *fuerza electromotriz* o *fem* ( $E$ ), que, a pesar de su nombre, es una medida del voltaje, no de la fuerza.





# Celdas electroquímicas

Las celdas voltaicas o galvánicas son celdas electroquímicas en las cuales las reacciones de oxidación-reducción espontáneas (que favorecen la formación de productos) generan energía eléctrica.

La construcción de celdas electroquímicas requiere de semiceldas. Una **semicelda** contiene las formas oxidada y reducida de un elemento, u otra especie más compleja, en contacto entre sí. Un tipo común de semicelda se compone de una pieza de metal (el electrodo) sumergida en una solución de sus iones (por ejemplo, un alambre de cobre metálico en contacto con una solución de sulfato de cobre).

Al conectar dos semiceldas de metales diferentes, se obtiene una corriente eléctrica como resultado de la reacción redox espontánea. El circuito se cierra mediante un **punto salino** que permita el contacto entre las soluciones, evita que se mezclen y mantiene la neutralidad eléctrica de cada semicelda.



Alessandro Volta

Luigi Galvani



# Celdas electroquímicas

## Celda zinc-cobre

La celda de zinc-cobre está conformada por dos semiceldas: Una conformada por una barra de cobre sumergida en una solución 1M de sulfato de cobre (II) y la otra conformada por una barra de zinc metálica sumergida en una solución de sulfato de zinc 1M. Esta celda se conoce como celda de Daniell y posee las siguientes características:

1. El voltaje inicial es de 1.100 volts.
2. La masa del electrodo de zinc disminuye; a medida que la celda está en funcionamiento, la concentración de  $Zn^{2+}$  aumenta en la solución que contiene el electrodo de zinc. Ocurre la reacción de oxidación (ánodo).
3. La masa del electrodo de cobre aumenta. Conforme la celda está en operación, la concentración de  $Cu^{2+}$  disminuye en la solución en torno a este electrodo. Ocurre la reacción de reducción (cátodo).

**Oxidación:** Pérdida de  $e^-$ , aumento del e. ox. (agente reductor, **Ánodo**)

**Reducción:** Ganancia de  $e^-$ , disminución del e. ox. (agente oxidante, **Cátodo**)

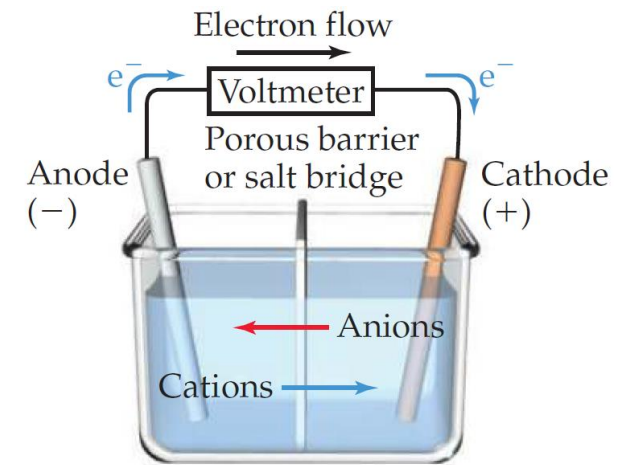
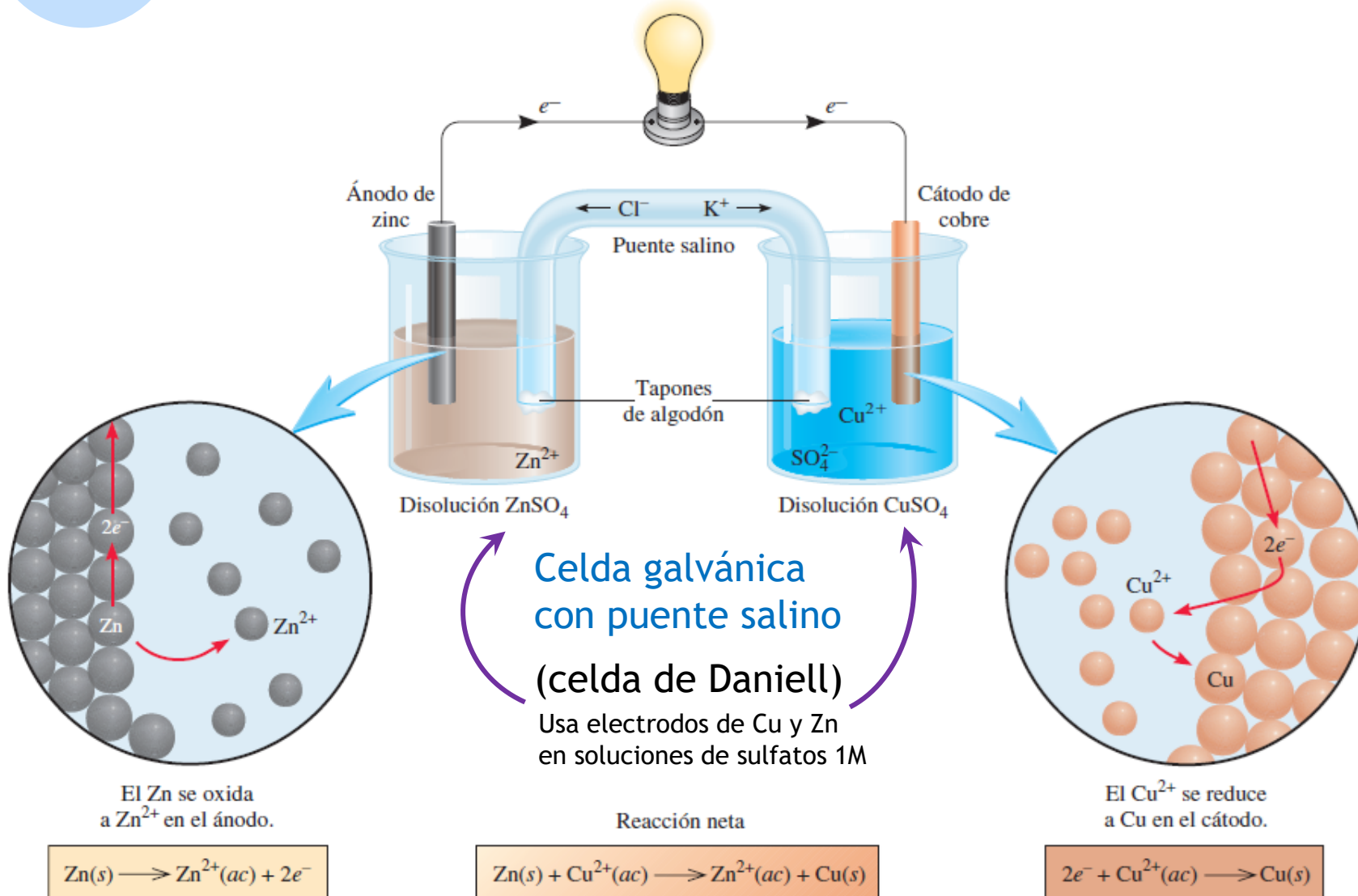
Red Cat





# Celdas electroquímicas

**Celdas electroquímicas:**  
Utilizan una reacción química espontánea para producir electricidad.



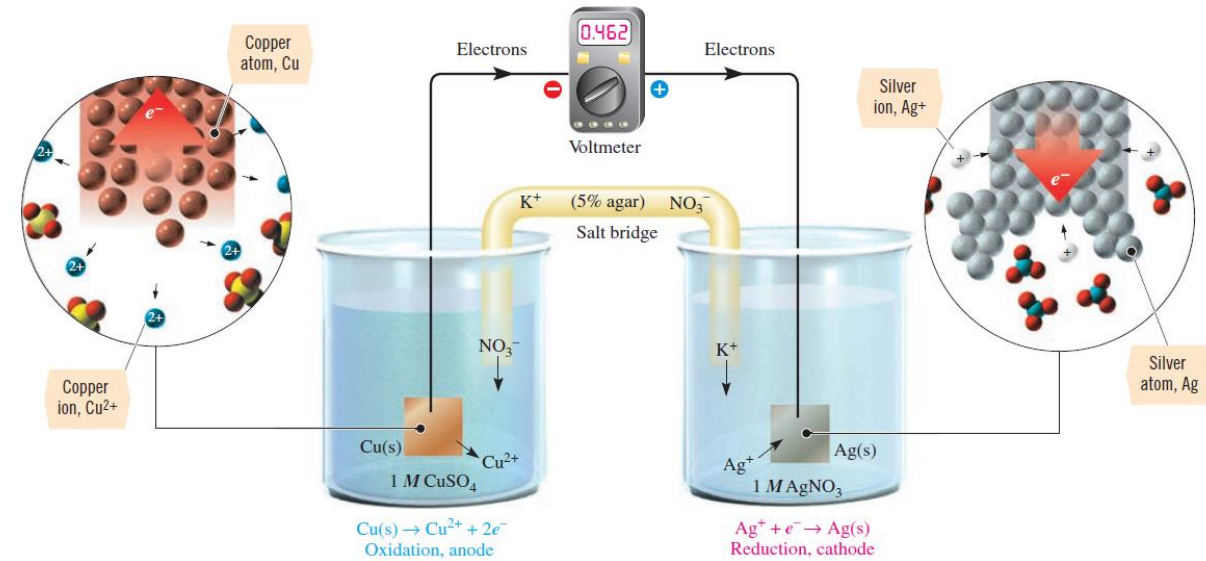
**Celda galvánica con placa porosa**



# Celdas electroquímicas

## Celda cobre-plata

La celda de cobre-plata está conformada por una semicelda de una lámina de cobre sumergida en una solución 1M de sulfato de cobre (II) y la otra conformada por una lámina de plata sumergida en una solución de nitrato de plata 1M. Un alambre metálico y un puente salino cierran el circuito y se observa lo siguiente:



1. El voltaje inicial es de 0.462 volts.
2. La masa del electrodo de cobre disminuye; a medida que la celda está en funcionamiento, la concentración de Cu<sup>2+</sup> aumenta en la solución que contiene el electrodo de cobre. Ocurre la reacción de oxidación (**ánodo**).
3. La masa del electrodo de plata aumenta. Conforme la celda está en operación, la concentración de Ag<sup>+</sup> disminuye en la solución en torno a este electrodo. Ocurre la reacción de reducción a través de la formación de plata metálica (**cátodo**).

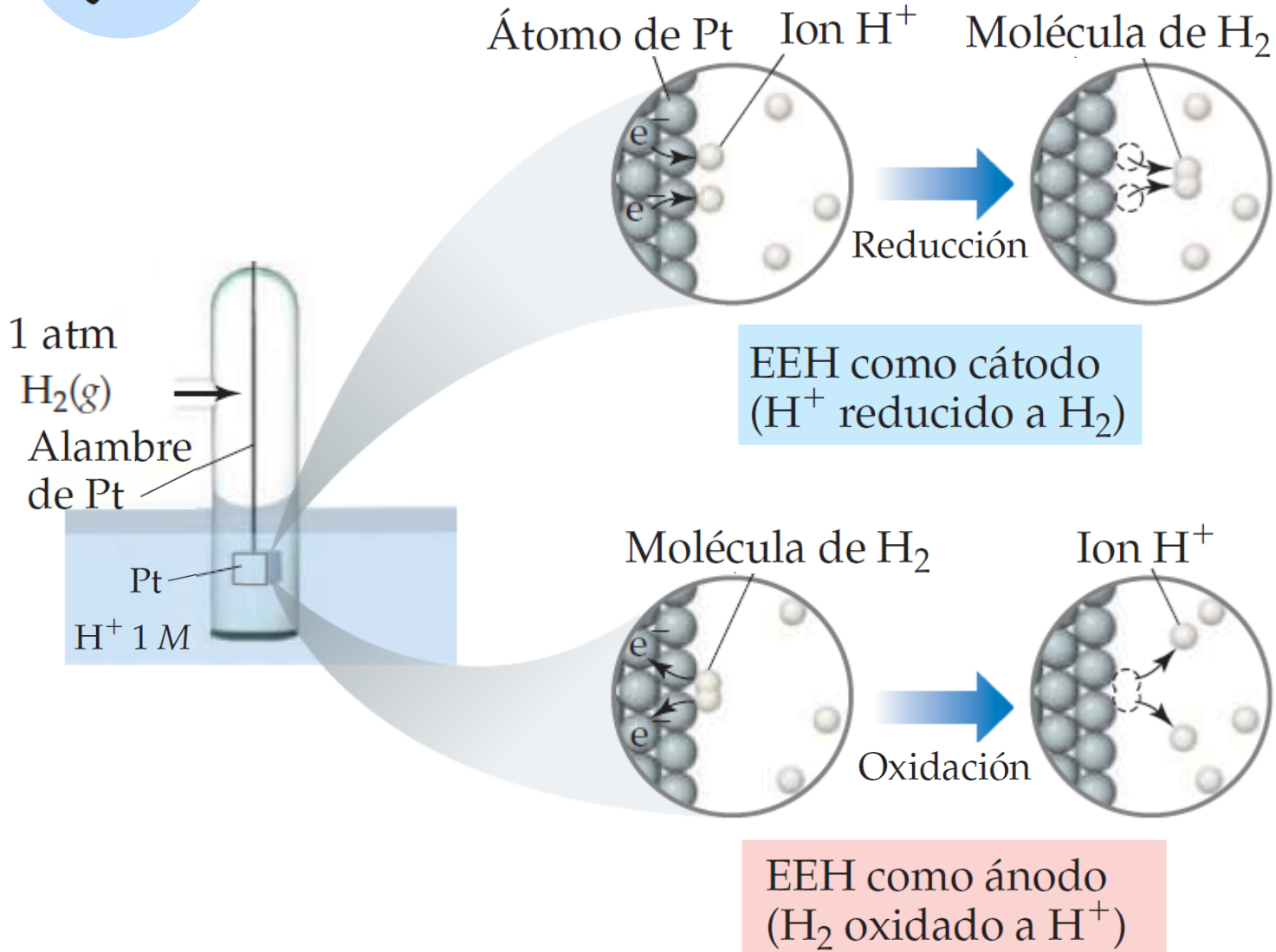






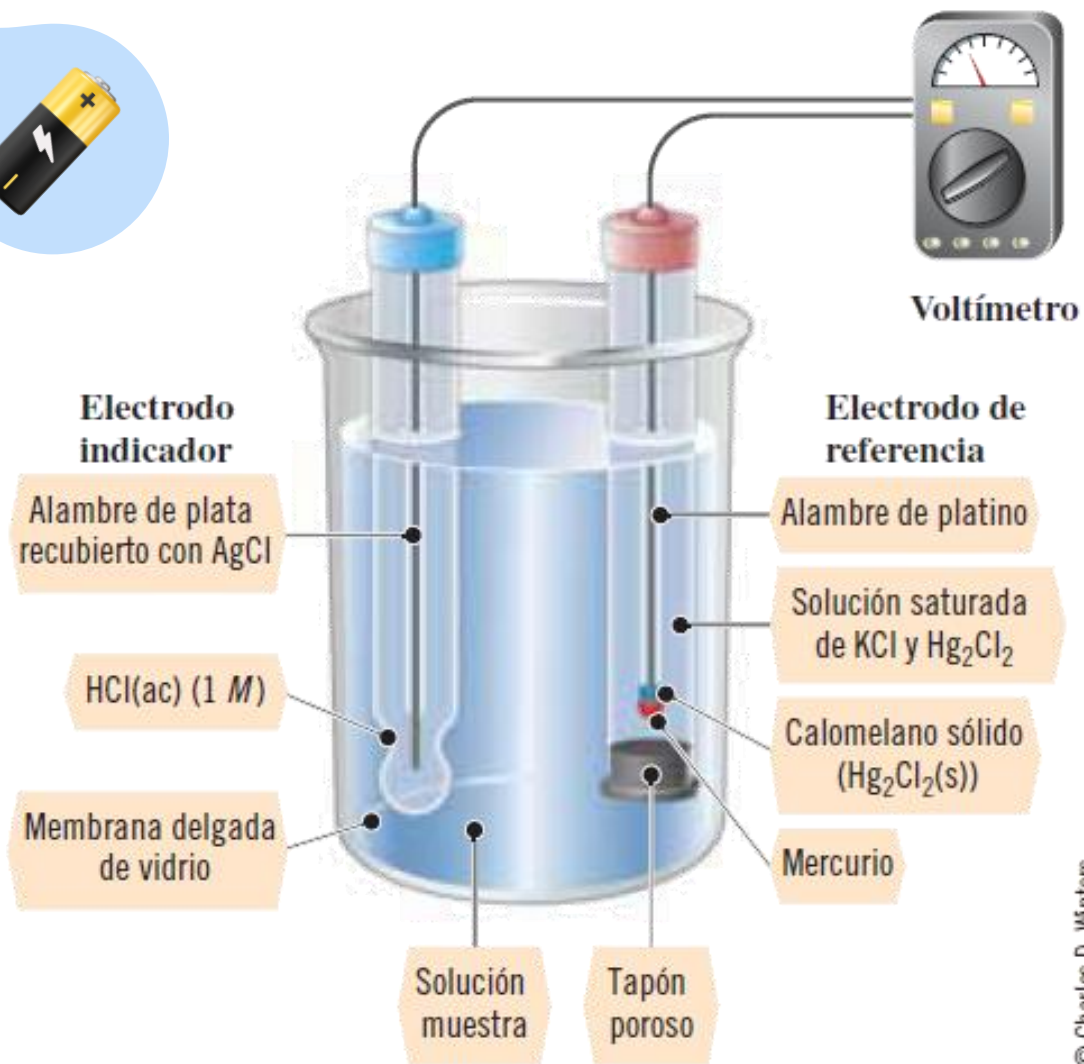


# Potenciales estándar



No es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de una semirreacción. Sin embargo, si se asigna un potencial estándar de reducción a una cierta semirreacción de referencia, entonces se podrán determinar los potenciales estándar de reducción de otras semirreacciones con respecto a ese valor de referencia.

El **Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH)** o electrodo de platino está compuesto de un alambre de platino que está en contacto con  $\text{H}^+_{(ac)}$  1.0 M y una corriente de gas hidrógeno a 1 atm. El EEH puede operar como el ánodo o el cátodo de una celda, dependiendo de la naturaleza del otro electrodo, y se le asigna un potencial de 0.00 V.



**A** El electrodo de vidrio (*izquierda*) es una semicelda de  $\text{Ag}(\text{s})/\text{AgCl}(\text{s})$  inmersa en una solución estándar de HCl encapsulada en una membrana delgada de vidrio. Este electrodo genera un potencial que es sensible al pH externo relativo al potencial interno de la solución de HCl. El electrodo de calomelanos saturado es el electrodo de referencia.

© Charles D. Winters



© Charles D. Winters

**B** Un medidor portátil de pH que puede emplearse en una amplia variedad de entornos.



**C** La punta frágil del electrodo de vidrio está por lo general rodeada de una cubierta protectora abierta de plástico.



# Potenciales estándar

## Desplazamiento de metales



Un metal de un compuesto puede ser desplazado por otro metal en estado libre. Un metal más activo puede desplazar a otro metal menos activo de una sal (ver **serie de actividad**). El Li (litio) es el metal más reactivo y el Au (oro) es el menos reactivo.

En esta serie cualquier especie de la serie reaccionará con alguna otra especie (en un compuesto) que se encuentre abajo de ella. Por ejemplo, el Zn está arriba del Cu, por tanto, el zinc metálico desplazará a los iones cobre de una sal de cobre.

Si se invierten los compuestos de los metales, la reacción no se lleva a cabo. Así, el cobre metálico no desplazará a los iones de zinc de una sal de zinc, o la plata metálica no desplazará a los iones de cobre de una sal de cobre.



**A  
C  
T  
I  
V  
I  
D  
A  
D**

Elemento
Li
K
Ca
Na
Mg
Al
Mn
Zn
Cr
Fe
Cd
Co
Ni
Sn
Pb
H (no metal)
Sb (metaloide)
Cu
Hg
Ag
Pt
Au

Desplazan al hidrógeno de los ácidos no oxidantes



# Potenciales estándar

Más oxidante

Más reductor

Semirreacción	$E^0(\text{V})$
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.695
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.20
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	0.88
$\text{Cu}^2 + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	0.86
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{I}_2(\text{ac}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.6197
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0.5355
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828

Para predecir si una sustancia se va a comportar como oxidante o como reductor de manera espontánea, lo más conveniente es conocer su **potencial estándar de reducción ( $E^0$ )**. **Observe que todas las semirreacciones son de reducción**.

$E^0 > 0$ : **sustancias más oxidantes**

$E^0 < 0$ : **sustancias más reductoras**

Para conocer el potencial o voltaje de una celda electroquímica, se aplica la siguiente fórmula:

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

**Precaución:** Utilice los valores directamente como aparecen en la tabla. No les cambie el signo para indicar una reacción de oxidación.



**TABLA 19.1** Potenciales estándar de reducción a 25°C\*

Semirreacción	E°(V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	+1.82
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.61
$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$	+1.07
$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	+0.68
$MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$	+0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0.22
$SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	+0.15
$Sn^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.13
<b><math>2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)</math></b>	<b>0.00</b>
$Pb^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	-0.31
$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$	-0.83
$Mn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.05

Fuerza creciente como agente oxidante

Fuerza creciente como agente reductor



# Potenciales estándar



## Consideraciones a tener en cuenta

- ✓ Cada vez que se asigna un potencial eléctrico a una semirreacción, **la reacción se escribe como una reducción**. Sin embargo, las semirreacciones son reversibles, siendo posible operar como reducciones u oxidaciones. En consecuencia, algunas veces las semirreacciones se escriben empleando dos flechas entre los reactivos y los productos, como en las reacciones en equilibrio.
- ✓ Debido a que el potencial eléctrico mide la energía potencial por carga eléctrica, los potenciales estándar de reducción son **propiedades intensivas**; es decir, **al cambiar el coeficiente estequiométrico en una semirreacción no afecta el valor del potencial estándar de reducción** ya que la proporción entre la energía y la carga eléctrica permanece constante.
- ✓ Cuanto más positivo sea el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , más grande será la tendencia para la reducción en condiciones estándar.
- ✓ Mientras más baja sea la electronegatividad de un metal, es más fácil que el metal se oxide, por lo se dice que es más activo.





# Potenciales estándar

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

$E_{\text{celda}}^{\circ}$  siempre será *positivo* para la reacción global de celda resultante, lo cual indica que la reacción tal como está escrita *favorece la formación de productos (es espontánea)*. Un valor *negativo* de  $E_{\text{celda}}^{\circ}$  indica que la reacción *favorece la formación de reactivos (no es espontánea)*.

Cuanto más positivo es un potencial de reducción, la especie de la izquierda es un agente oxidante más fuerte y la especie de la derecha es un agente reductor más débil.

## Electrodos con $E_{\text{reducción}}^{\circ}$ *positivo*

La reducción ocurre con *más facilidad* que la reducción de  $2\text{H}^{+}$  a  $\text{H}_2$ .

El electrodo actúa como *cátodo* frente al EEH (el cual actúa como ánodo).

## Electrodos con $E_{\text{reducción}}^{\circ}$ *negativo*

La reducción ocurre con *más dificultad* que la reducción de  $2\text{H}^{+}$  a  $\text{H}_2$ .

El electrodo actúa como *ánodo* frente al EEH (el cual actúa como cátodo).

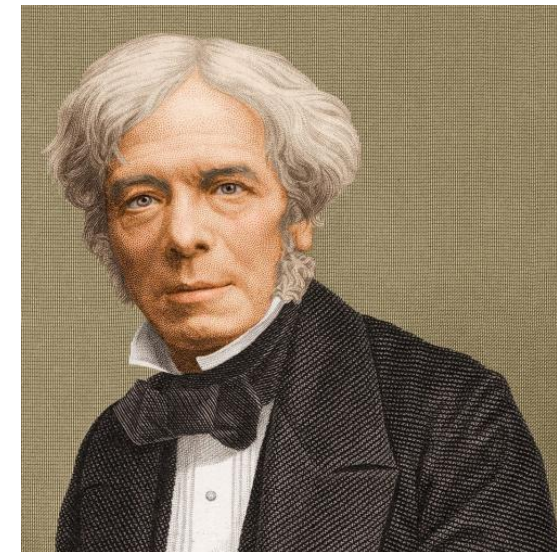


# Celdas electrolíticas

En algunas celdas electroquímicas se hace que ocurran reacciones químicas no espontáneas (que favorecen la formación de reactivos) por suministro de corriente eléctrica. Este proceso se conoce con el nombre de **electrólisis**. Una celda electrolítica se compone de un recipiente donde se encuentra el material de reacción equipado con electrodos sumergidos en él y conectado a una fuente de corriente directa.

La cantidad de sustancia que experimenta oxidación o reducción en cada electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la celda.

Un **faraday** es la cantidad de electricidad que corresponde a la ganancia o pérdida y, por lo tanto, al paso de  $6.022 \times 10^{23}$  electrones, o una mol de electrones.

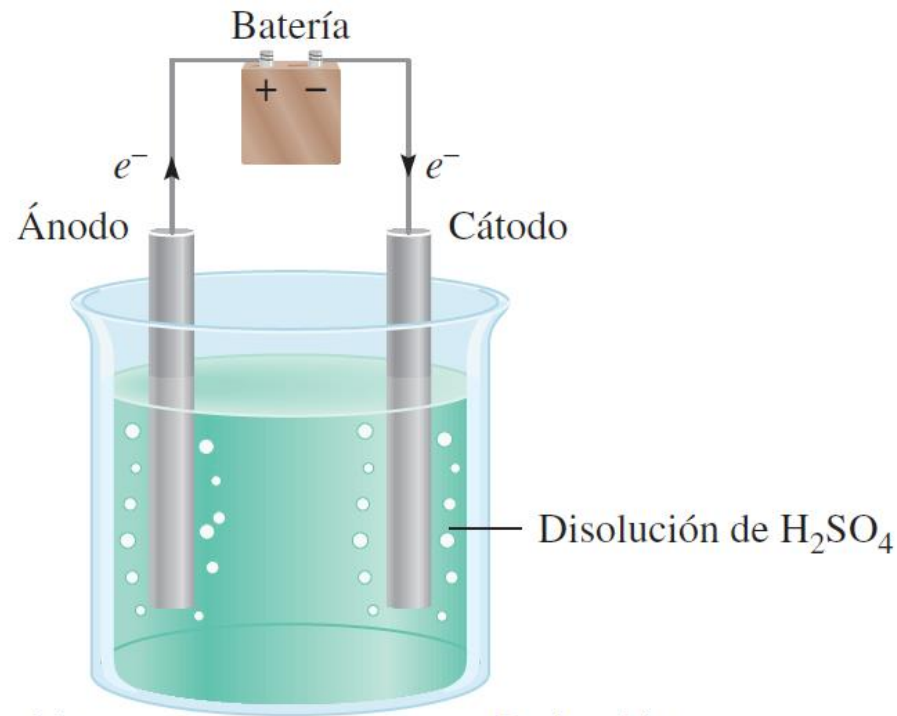


Michael Faraday

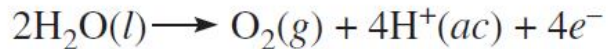


# Celdas electrolíticas

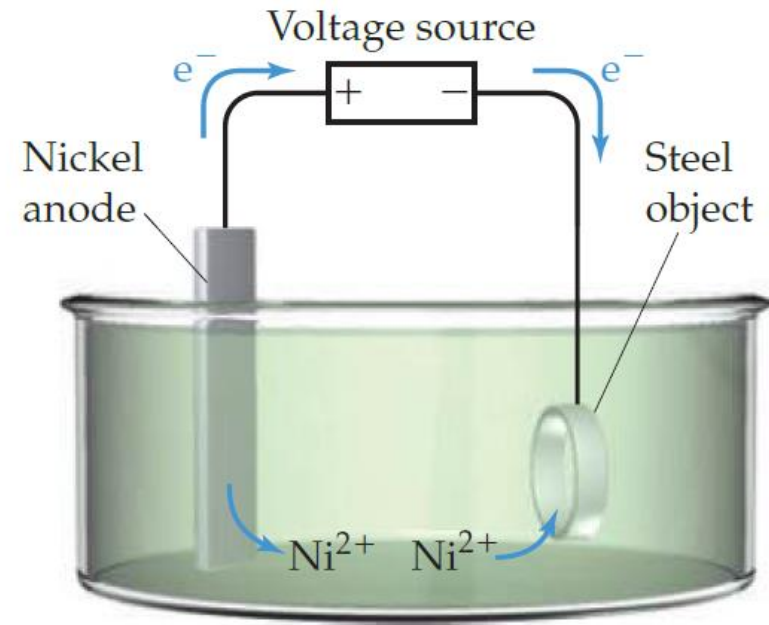
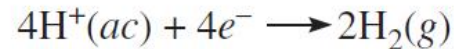
**Celdas electrolíticas:** Requiere energía para forzar la ocurrencia de una reacción química **no espontánea**.  
Ejemplo: electrólisis del agua, baño electroquímico de metales (galvanizado).



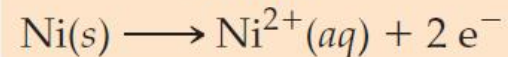
Oxidación



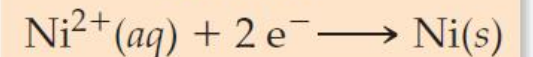
Reducción



**Anode**



**Cathode**





# Peso equivalente

## Cálculos estequiométricos con reacciones redox

Como ya se mencionó antes, para las reacciones redox es muy importante seguir el rastro de los electrones que se ceden y que se aceptan por parte de las especies químicas en un determinado proceso químico. Para contabilizar la cantidad de electrones que una sustancia aporta o recibe se habla de **equivalente**.

Un **equivalente** se refiere a:

- La cantidad de iones **protones** ( $\text{H}^+$ ) que libera un **ácido**
- La cantidad de iones **hidroxilo** ( $\text{OH}^-$ ) que libera un **hidróxido o base**
- La cantidad de **electrones** ( $e^-$ ) que puede aceptar o ceder un **ión**





# Peso equivalente

$$1 \text{ ampère} = \frac{1 \text{ coulomb}}{\text{segundo}} = \frac{1C}{s}$$

$$1 \text{ faraday} = 6.022 \times 10^{23} e^- = 96500 \text{ C}$$

$$Q = nF$$

El **peso equivalente** de una sustancia iónica corresponde al peso atómico o molecular (peso fórmula) de la sustancia dividido entre la cantidad de equivalentes involucrados en una semirreacción:

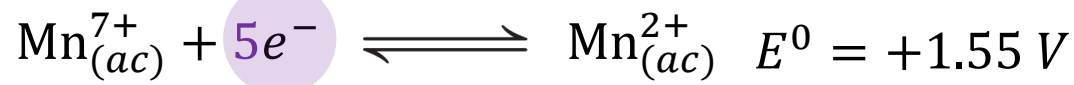
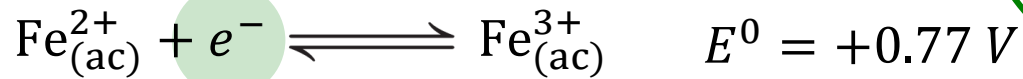
Semirreacción	Número de $e^-$ en la semirreacción	Producto (electrodo)	Cantidad que se produce
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	1	Ag (cátodo)	1 mol = 107.868 g
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	2	$\text{H}_2$ (cátodo)	$\frac{1}{2}$ mol = 1.008 g
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	2	Cu (cátodo)	$\frac{1}{2}$ mol = 31.773 g
$\text{Au}^{3+}(\text{ac}) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	3	Au (cátodo)	$\frac{1}{3}$ mol = 65.656 g
$2\text{Cl}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^-$	2	$\text{Cl}_2$ (ánodo)	$\frac{1}{2}$ mol = 35.453 g = 11.2 L <sub>TPE</sub>
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4e^-$	4	$\text{O}_2$ (ánodo)	$\frac{1}{4}$ mol = 8.000 g = 5.60 L <sub>TPE</sub>



# Peso equivalente

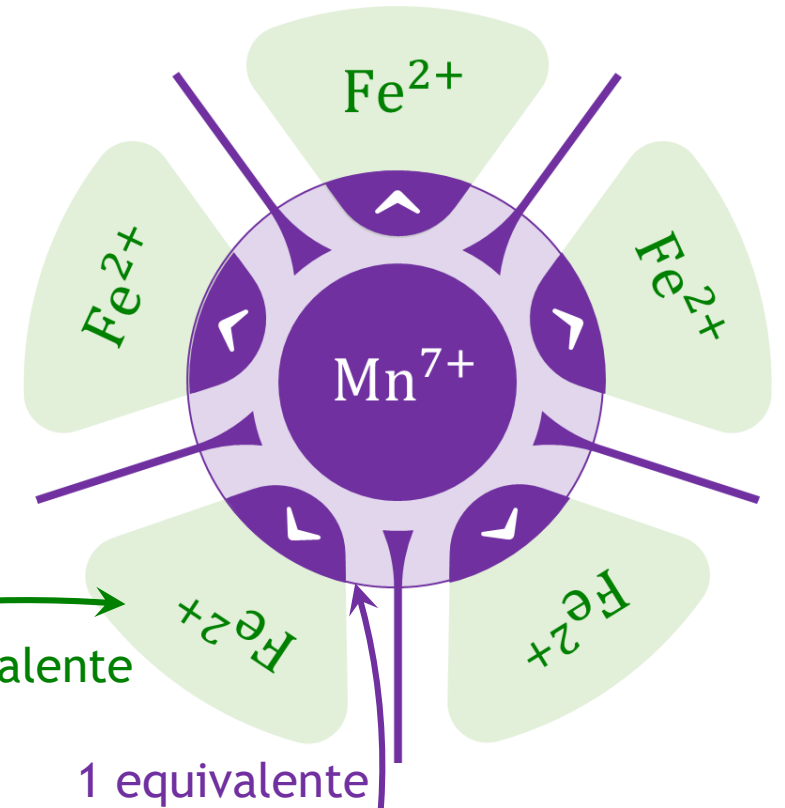
## Cálculos estequiométricos con reacciones redox

En las reacciones redox, un (1) equivalente de un oxidante reacciona con un (1) equivalente de un agente reductor, pero no siempre un mol del oxidante reacciona con un mol del reductor:



Menos positivo, más reductor  
1 equivalente por cada mol

Más positivo, más oxidante  
5 equivalentes por cada mol



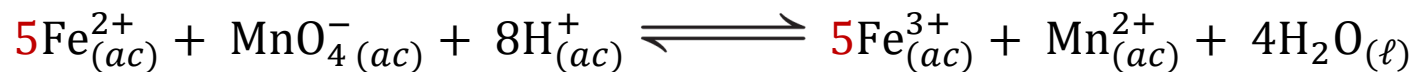
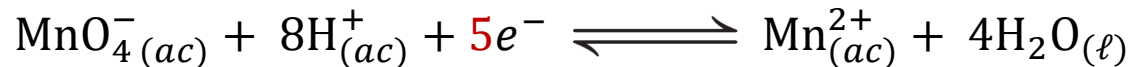
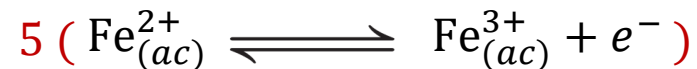
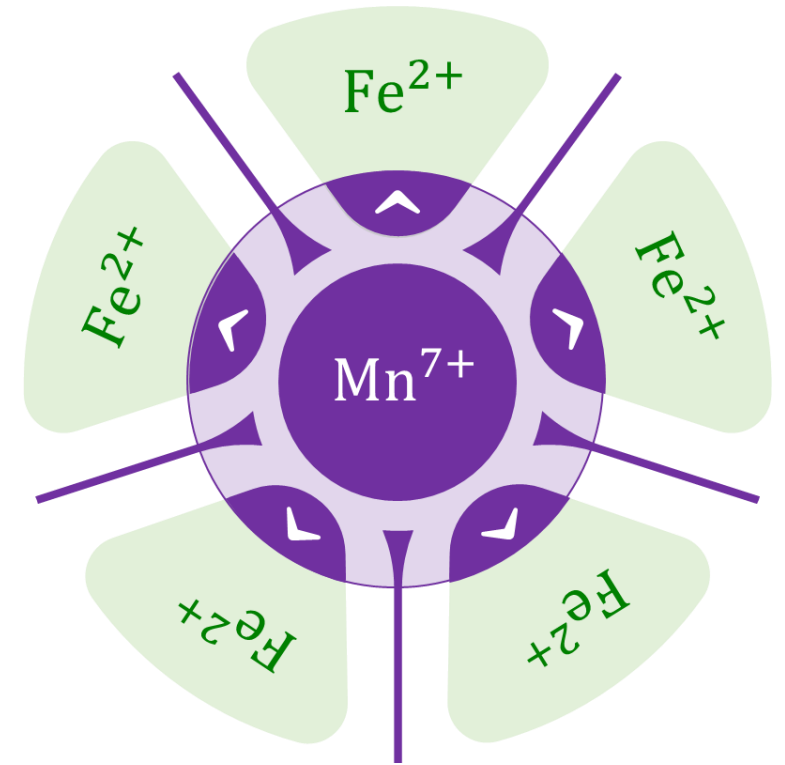




# Peso equivalente

## Cálculos estequiométricos con reacciones redox

Por ejemplo, un (1) equivalente de ion permanganato reacciona con un (1) equivalente de  $\text{Fe}^{2+}$ , pero un (1) mol de iones permanganato reacciona con cinco (5) moles de iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Se debe tener precaución al momento de realizar los cálculos estequiométricos en un ejercicio problema.



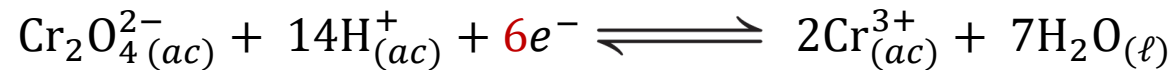
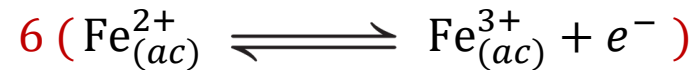
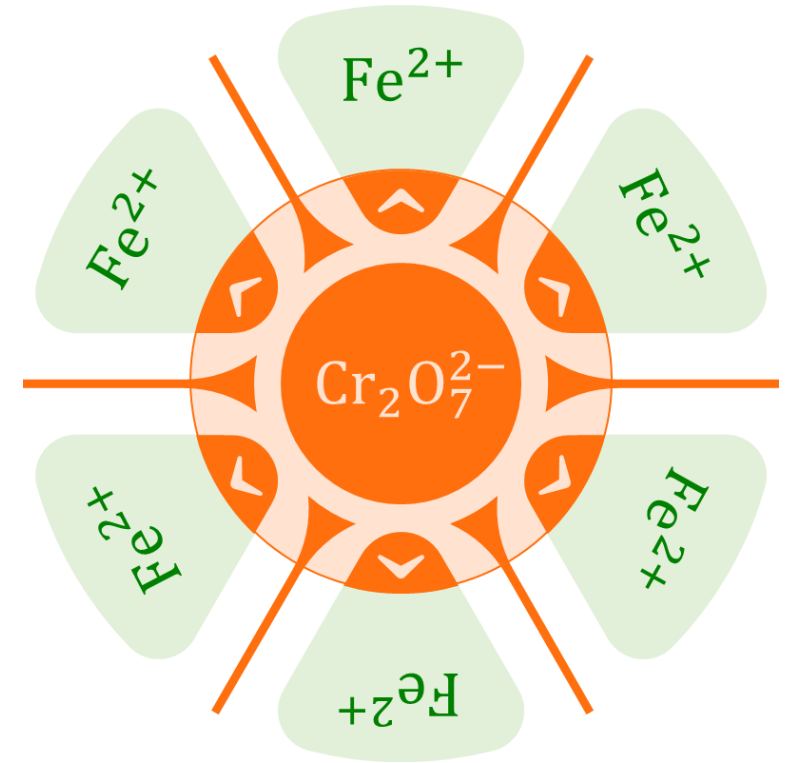


# Peso equivalente

## Cálculos estequiométricos con reacciones redox

En otro ejemplo, un (1) equivalente de ion dicromato reacciona con un (1) equivalente de  $\text{Fe}^{2+}$ , pero un (1) mol de iones dicromato reacciona con seis (6) moles de iones  $\text{Fe}^{2+}$ .

Es importante balancear las ecuaciones adecuadamente para evitar errores al trabajar con reacciones redox.



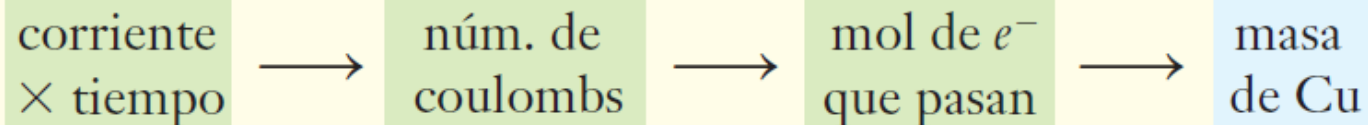


# Peso equivalente

## Cálculos estequiométricos con reacciones redox

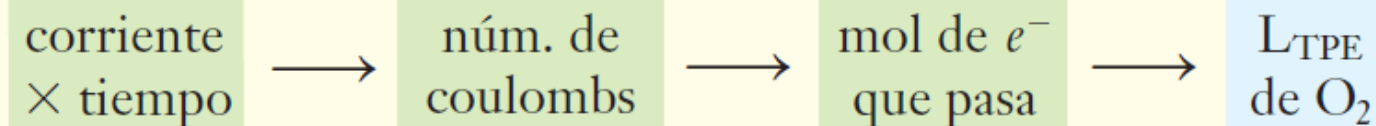
### Ejemplo 21.1 Electrólisis

Calcule la masa de cobre metálico que se deposita en el cátodo durante el paso de 2.50 amperes de corriente a través de una solución de sulfato de cobre(II) por 50.0 minutos.



### Ejemplo 21.2 Electrólisis

¿Qué volumen de oxígeno gaseoso (medido a TPE) se produce por oxidación del agua en el ánodo en la electrólisis del sulfato de cobre(II) del ejemplo 21.1?





# Celdas electrolíticas

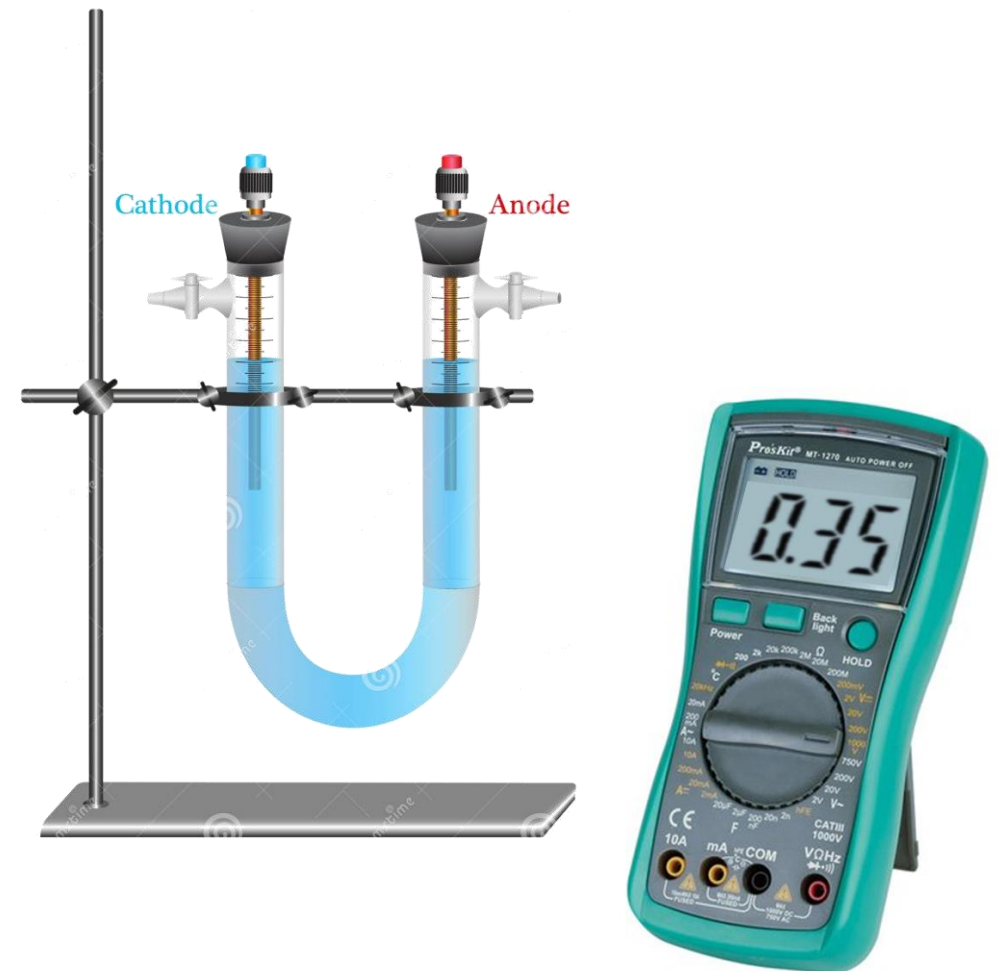
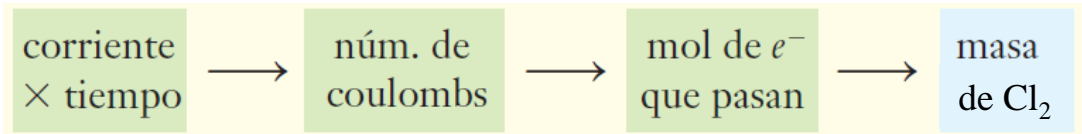
Cálculos estequiométricos con reacciones redox. Ejemplo:

Electrólisis de una solución de NaCl

Volumen de solución: 100 mL

Concentración de la solución: 0.5 M

Determinar la cantidad de cloro e hidrógeno que se obtiene durante el paso de 0.35 ampère por 30 minutos.





# Celdas electrolíticas

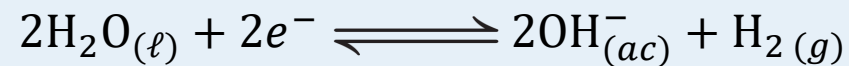
Cálculos estequiométricos con reacciones redox. Ejemplo:

Electrólisis de una solución de NaCl

$$1 \text{ ampère} = \frac{1 \text{ coulomb}}{\text{segundo}} = \frac{1\text{C}}{\text{s}}$$

$$0.35 \text{ ampère} \times 30 \text{ min} \times \left( \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 630 \text{ C}$$

**Cátodo**



$$\frac{2 \text{ moles de } e^- \times \frac{96500 \text{ C}}{\text{mol } e^-}}{2 \text{ moles de OH}^-} = \frac{630 \text{ C}}{\text{X moles de OH}^-}$$

$$\text{X} = 6.53 \times 10^{-3} \text{ moles OH}^-$$

**Ánodo**



$$\frac{2 \text{ moles de } e^- \times \frac{96500 \text{ C}}{\text{mol } e^-}}{1 \text{ mol de Cl}_2} = \frac{630 \text{ C}}{\text{Y moles de Cl}_2}$$

$$\text{Y} = 3.26 \times 10^{-3} \text{ moles Cl}_2$$

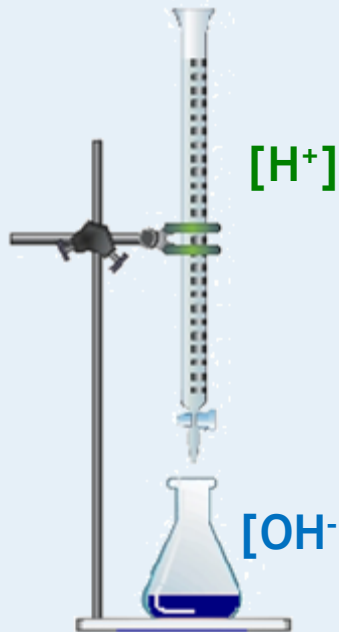


# Celdas electrolíticas

## Cátodo

$$\frac{6.53 \times 10^{-3} \text{ moles OH}^-}{0.1 \text{ L}} = 0.0653 \text{ M}$$

Concentración  
teórica



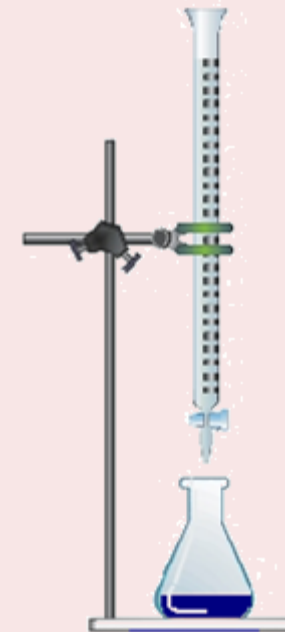
Valoración  
Ácido-Base

Concentración  
Real

## Ánodo

$$\frac{3.26 \times 10^{-3} \text{ moles Cl}_2}{0.1 \text{ L}} = 0.0326 \text{ M}$$

Concentración  
teórica



Valoración  
Redox

Ley de los  
Gases  
Ideales

Concentración  
Real





# Ecuación de Nernst

Los potenciales estándar de electrodo, representados por  $E^{\circ}$ , corresponden a condiciones de estados estándar; sin embargo, las celdas que se construyen con concentraciones de solución diferentes de uno molar, o presiones de gas diferentes de una atmósfera, provocan que los potenciales correspondientes muestren desviaciones de los valores de los potenciales estándar de electrodo. La **ecuación de Nernst** se utiliza para calcular potenciales de electrodo y potenciales de celda cuya concentración y presión parcial difieren de las de estado estándar.

Donde:

$E$  = potencial en condiciones *diferentes de las estándar*

$E^{\circ}$  = potencial *estándar*

$R$  = constante de los gases, 8.314 J/mol·K

$T$  = temperatura absoluta en K

$n$  = moles de electrones que se transfieren en la reacción o semirreacción

$F$  = faraday, 96500 C/mol  $e^{-}$

$Q$  = cociente de reacción (presiones o concentraciones)

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q$$



# Ecuación de Nernst

A 25°C, la ecuación de Nernst se simplifica:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

Par Redox



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x}$$

La ecuación de Nernst puede aplicarse a ecuaciones balanceadas de reacciones redox. Un enfoque es corregir el potencial de reducción de cada semirreacción para tomar en cuenta las concentraciones o presiones parciales diferentes de las estándar.



# Relación $E_{celda}^{\circ}$ con $\Delta G^{\circ}$ y $K_{eq}$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \quad \Delta G^{\circ} = -n F E_{celda}^{\circ}$$

$$-RT \ln K_{eq} = -n F E_{celda}^{\circ}$$

$$RT \ln K_{eq} = n F E_{celda}^{\circ}$$

$$E_{celda}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{n F E_{celda}^{\circ}}{RT}$$

## Equilibrio Redox

Para que no circule corriente en una pila, los dos potenciales (oxidación y reducción) deben ser iguales

$$FEM = 0$$

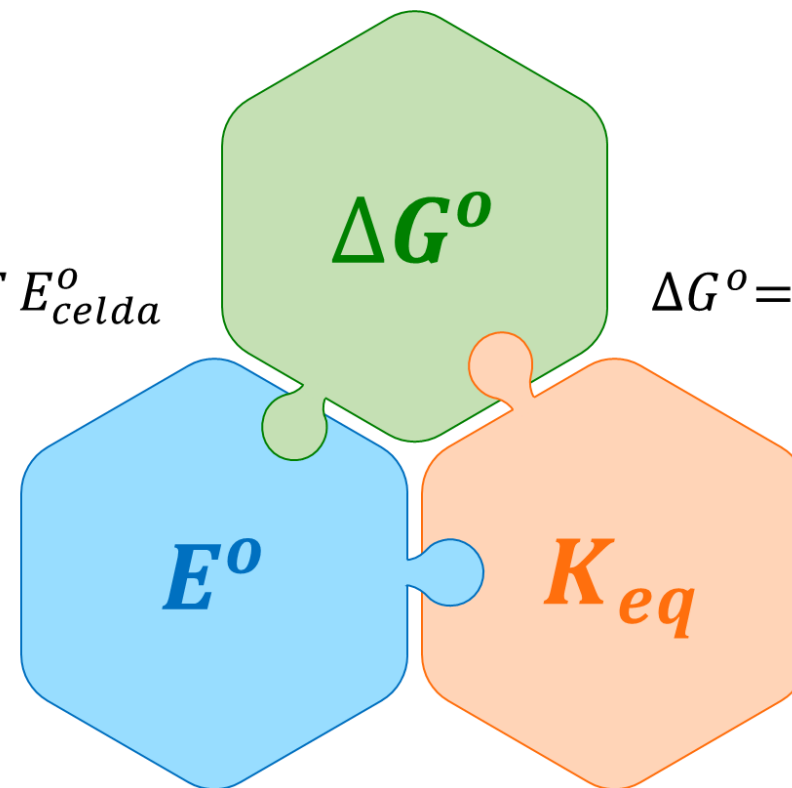


# Relación $E_{celda}^0$ con $\Delta G^0$ y $K_{eq}$

En condiciones estándar, si se conoce alguna de las tres magnitudes,  $\Delta G^0$ ,  $K_{eq}$  y  $E_{celda}^0$ , las otras dos pueden calcularse mediante estas ecuaciones:

$$\Delta G^0 = -n F E_{celda}^0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$



$$E_{celda}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

Reacción directa	$\Delta G^0$	$K_{eq}$	$E_{celda}^0$
formación de productos (espontánea)	-	>1	+
en equilibrio	0	1	0
formación de reactivos (no espontánea)	+	<1	-



# Relación $E^{\circ}_{celda}$ con $K_{eq}$

Al tratarse de reacciones que presentan un equilibrio químico y siguen el principio de Le Châtelier, la constante de equilibrio de una reacción redox se relaciona con el potencial así:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x}$$

En equilibrio

$$0 = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x}$$

$$\frac{-E^{\circ} \cdot n}{-0,0592} = \log \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x}$$

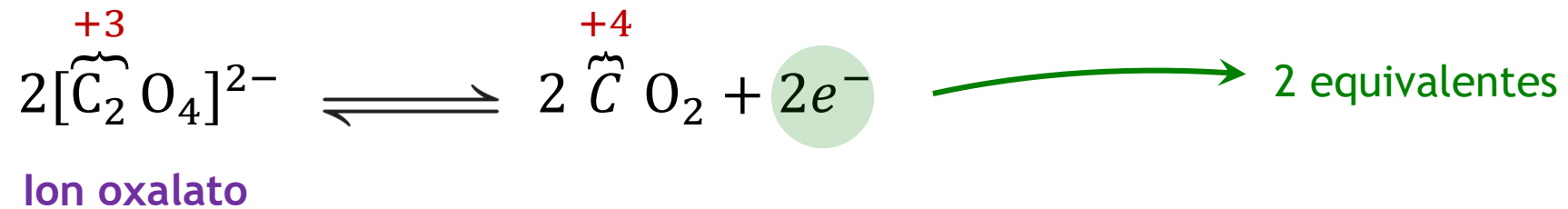
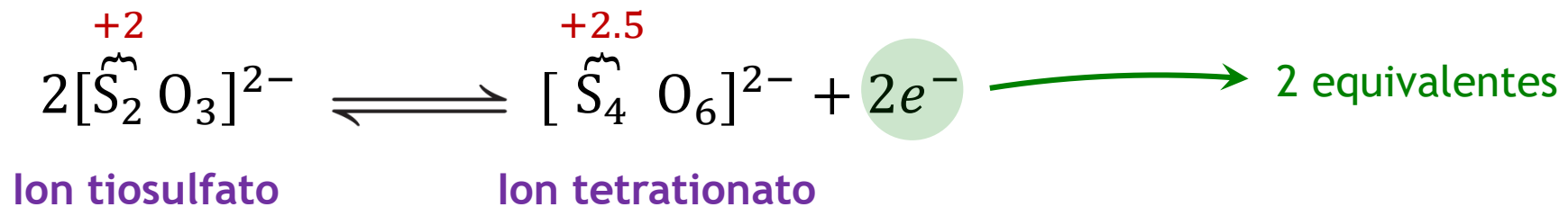
$$16,95 E^{\circ} \cdot n = \log K$$

Por el *método K-Log K* (ecuación de Nernst) se pueden conocer los valores del potencial de una semirreacción al conocer su constante de equilibrio, y viceversa.



# Casos especiales

Algunos compuestos del azufre y del carbono presentan estados de oxidación poco comunes:

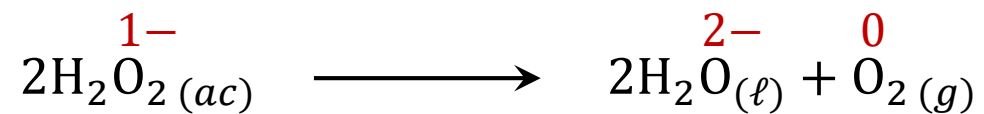






# Reacciones de desproporción

La **reacción de desproporción** es un tipo especial de reacción redox. En una reacción de desproporción, un mismo elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo. En una reacción de desproporción un reactivo siempre contiene un elemento que puede tener por lo menos tres estados de oxidación. El elemento mismo está en un estado de oxidación intermedio, es decir, pueden existir estados de oxidación superior e inferior para el mismo elemento. La descomposición del peróxido de hidrógeno es un ejemplo de una reacción de desproporción:



En condiciones estándar, por cada dos moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4 equivalentes) se libera 1 mol (22.4 litros) de  $\text{O}_{2(g)}$ .

Al ser tan inestable, ¿cómo se previene la descomposición del peróxido de hidrógeno en las soluciones comerciales?



# Reacciones de desproporción

Los halógenos en medio alcalino también presentan reacciones de desproporción. El cloro gaseoso en medio alcalino genera iones hipoclorito e iones cloruro:



A  $T > 60^\circ \text{C}$ , los iones hipoclorito pueden generar iones clorato:



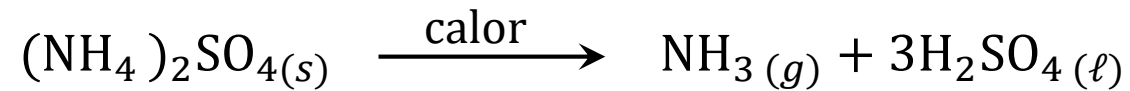
El bromo y el yodo presentan desproporción casi directa hacia los iones bromato y yodato, respectivamente:





# Reacciones de descomposición

Las sales de amonio pierden amoníaco.



Si la sal de amonio contiene un anión que es un agente oxidante fuerte (p. ej., nitrato, nitrito o dicromato), su reacción de descomposición produce un óxido, agua (en forma de vapor a temperatura elevada) y nitrógeno gaseoso. Ésta es una reacción redox:

