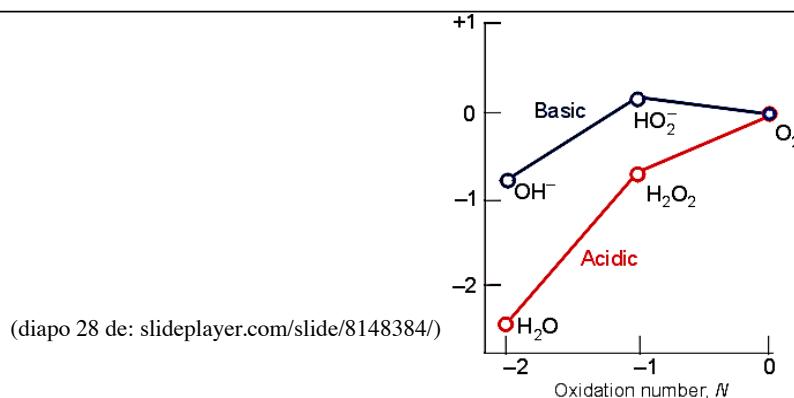
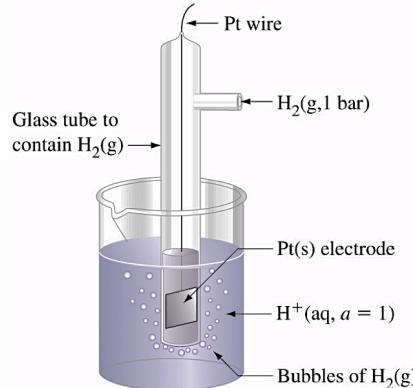
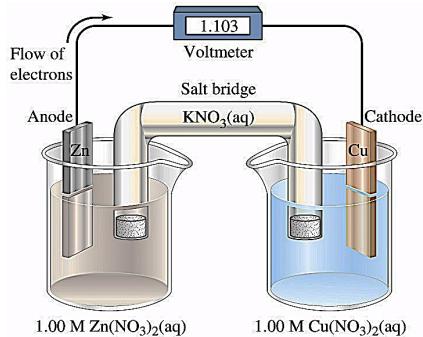




Facultat
de Química



Tema 3B. Procesos redox



(adaptadas de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 3B. Procesos rédox

Índice

- 0.- Objetivos básicos
- 1. Revisión de conceptos
 - 1.- Definición de reacción rédox
 - 2.- Ajuste de reacciones rédox (medio ácido y básico)
 - 3.- Celda galvánica (pila electroquímica)
- 2. Potenciales redox
 - 1.- Medida de potenciales estándar
 - 2.- Serie electroquímica
 - 3.- Determinación de constantes de equilibrio
 - 4.- Variación de la fem con la concentración: ecuación de Nernst
 - 5.- Dependencia del potencial electródico con la concentración
- 3. Factores cinéticos: Sobrepotencial



Indice

- 4. Estabilidad redox en disolución acuosa
 - 1.- Diagramas de Latimer
 - 2.- Diagramas de Frost
- 5. Celdas electrolíticas
 - 1.- Electrolisis: Introducción
 - 2.- Predicción de las reacciones de electrolisis
 - 3.- Aspectos cuantitativos de la electrolisis
 - 4.- Electrolisis con electrodos activos
 - 5.- Trabajo eléctrico en una celda electrolítica
- 6. Complementos formativos
 - 1.- ¿Cómo se genera un potencial electródico?
 - 2.- ¿Cómo se mide la f.e.m. de una celda galvánica?

Reactividad redox

• Objetivos básicos:

- 1) ajustar reacciones redox tanto en medio ácido como básico
- 2) conocer el funcionamiento de una pila y saber representarla
- 3) predecir espontaneidad de una reacción redox y calcular ΔG° y K
 - manejar con fluidez los potenciales redox
 - completar reacciones redox
- 4) calcular potenciales en condiciones no estándar (ecuación de Nernst)
- 5) analizar la estabilidad relativa de los EO's en medio ácido y básico
- 6) conocer el funcionamiento de una celda electrolítica

1.- Reacción redox. Definición

1. Revisión de conceptos

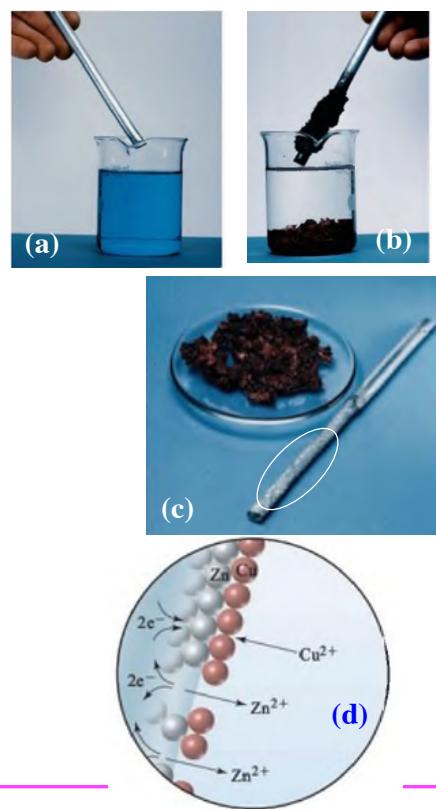
- reacción química en que una sustancia se oxida y otra se reduce
- **Experimento: reacción del cinc con CuSO₄(ac)**

a) Una barra de cinc va a introducirse en la disolución de sulfato de cobre(II) [el color azul de la disolución se debe al ión Cu²⁺(ac)].

b) Al sumergir la barra de cinc durante varias horas en CuSO₄(ac), desaparece el color azul y se deposita cobre metálico sobre la barra de cinc.

c) La barra de cinc está desgastada, demostrando que el metal cinc ha participado en la reacción química (depósito de cobre metálico en vidrio reloj).

d) Vista microscópica de la reacción: los átomos de cinc (esferas grises) ceden electrones a la superficie metálica y se incorporan a la disolución en forma de iones Zn²⁺. Mientras que los iones Cu²⁺ aceptan electrones de la superficie metálica y se depositan en forma de átomos de cobre (esferas rojas).



(adaptada de: R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonnette, *Química General*, 10^a ed, Pearson, 2011)

5

1.- Reacción redox. Definición

1. Revisión de conceptos

- **Experimento: reacción del cinc con CuSO₄(ac)**

– 1) *macro: el cinc reacciona con el sulfato de cobre*

observable macro → se deposita un sólido marrón, desaparece el color azul de la disolución y la barra de cinc está “atacada”

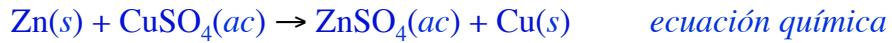
– 2) *submicro: para comprender lo que ocurre en esta reacción se analiza a nivel submicro el cinc metal en forma de ión cinc desplazará a un ión cobre de su sal; el ión cobre de la disolución se deposita en forma de átomo de cobre*

– 3) *simbólico:*

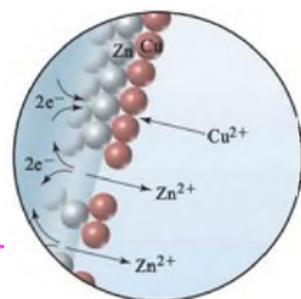
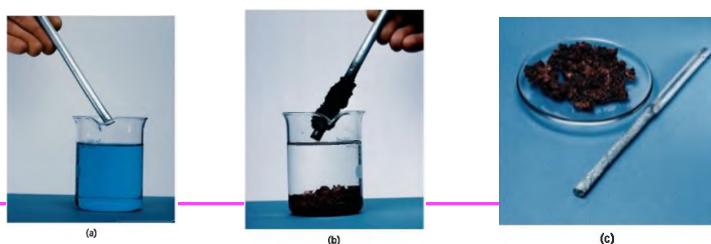
la reacción se puede representar mediante las ecuaciones iónica y química:



ecuación iónica



ecuación química

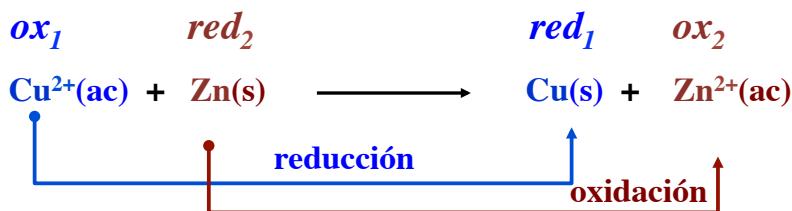


6

1.- Reacción redox. Definición

1. Revisión de conceptos

- reacción química donde una sustancia se oxida y otra se reduce



semirreacción de reducción: $Cu^{2+}(ac) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$ } **ambas semirreacciones**
semirreacción de oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2 e^-$ } **ocurren simultáneamente!!**

▪ **reducción:** ganancia de electrones

▪ **oxidación:** pérdida de electrones

▪ *Par redox:* Cu^{2+}/Cu

Par redox: Zn^{2+}/Zn

▪ es una reacción espontánea $\Delta G < 0$

▪ exotérmica $\Delta H < 0$, $(\Delta S \sim 0)$

▪ la energía química se transforma en calor

▪ **rédox** proviene de
reducción-oxidación

- no se detecta la transferencia de electrones ¿se podría aprovechar la energía química?*

7

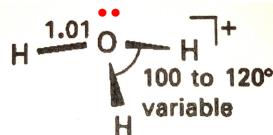
1.- Reacción redox. Estado de oxidación

1. Revisión de conceptos

- Diferenciar → valencia, EO y carga formal: Ejemplos

Table 1. Simple Definitions of Common Terms

Term	Definition
Valence	Number of electrons that an atom uses in bonding.
Oxidation number	The charge remaining on an atom when all ligands are removed heterolytically in their closed form, with the electrons being transferred to the more electronegative partner; homonuclear bonds do not contribute to the oxidation number.
Formal charge	The charge remaining on an atom when all ligands are removed homolytically.



[adaptada de: G. Parkin, *J. Chem. Educ.* 2006, 5, p. 791]

- 1) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ valencia(O) = 2 ; EO(O) = -2 ; CF(O) = 0
- 2) $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ valencia(O) = 4 ; EO(O) = -2 ; CF(O) = +1
- 3) $\text{NH}_3 \rightarrow$ valencia(N) = 3 ; EO(N) = -3 ; CF(N) = 0
- 4) $\text{NH}_4^+ \rightarrow$ valencia(N) = 5 ; EO(N) = -3 ; CF(N) = +1
- 5) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow$ valencia(C) = 4 ; EO(C) = 0 ; CF(C) = 0

8

2.- Ajuste de reacciones rédox

1. Revisión de conceptos

• 1. Medio ácido

- **Ejercicio 1:** En el manual de laboratorio de Química Inorgánica I se describe la preparación de los óxidos de nitrógeno NO y NO_2 . Ajusta la siguiente reacción rédox correspondiente a la obtención del NO_2 en medio ácido:



■ Procedimiento:

- 1.- Escribir por separado la semirreacción de oxidación y la de reducción

– 2.- Balance de masas:

- » 1) en cada semirreacción ajustar los átomos de la especie que se oxida/reduce
- » 2) ajustar los átomos de oxígeno
- » 3) ajustar los átomos de hidrógeno

– 3.- Balance de cargas:

- » ajuste de cargas de cada semirreacción utilizando electrones

– 4.- Multiplicar cada semirreacción por el nº adecuado, para que el nº de electrones sea el mismo en ambas semirreacciones

- » después sumarlas eliminando las especies repetidas

9

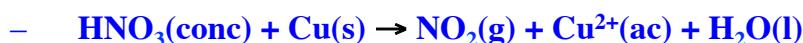
2.- Ajuste de reacciones rédox

1. Revisión de conceptos

• 1. Medio ácido

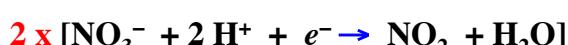
medio ácido (utilizar en el ajuste $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$)	añadir a reactivos	se genera en productos
necesito H	H^+	--
necesito eliminar H	--	H^+
necesito O	H_2O	2 H^+
necesito eliminar O	2 H^+	H_2O

■ **Ejercicio 1:** Ajustar



semirreacción de oxidación:

semirreacción de reducción:

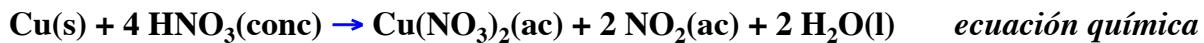
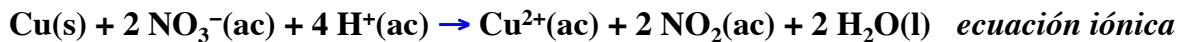
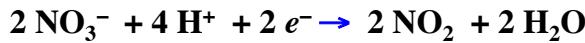


10

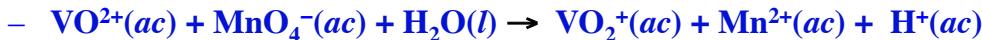
2.- Ajuste de reacciones rédox

1. Revisión de conceptos

• 1. Medio ácido



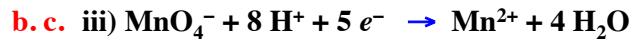
■ Ejercicio 2: Ajustar en medio ácido



semirreacción de oxidación:



semirreacción de reducción:



■ sumar ambas semirreacciones y eliminar repeticiones

11

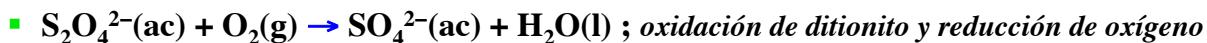
2.- Ajuste de reacciones rédox

1. Revisión de conceptos

• 2. Medio básico

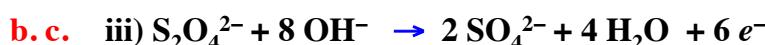
medio básico (utilizar en el ajuste $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$)	se requiere en reactivos	se genera en productos
si ... necesito añadir H	H_2O	OH^-
si ... necesito eliminar H	OH^-	H_2O
si ... necesito añadir O	2OH^-	H_2O
si ... necesito eliminar O	H_2O	2OH^-

• Ejercicio 3: Ajusta la siguiente reacción rédox en medio básico



• Solución: procedimiento para ajustar las semirreacciones en medio básico

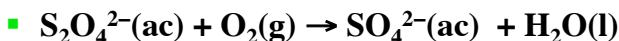
semirreacción de oxidación:



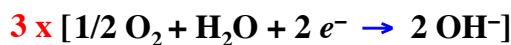
12

• 2. Medio básico

• **Ejercicio 3:** Ajusta la siguiente reacción rédox en medio básico

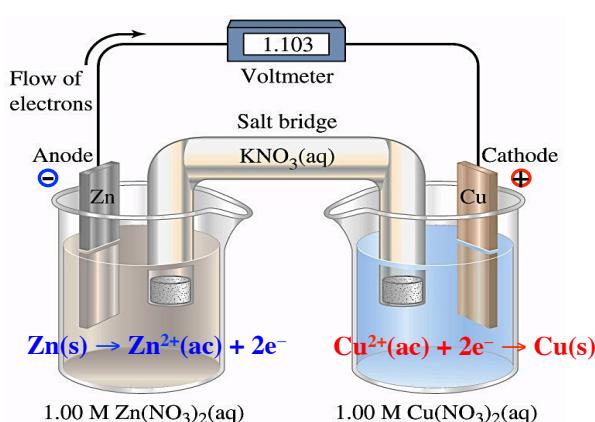


semirreacción de reducción:



• 1.- Terminología, elementos de la pila

- **celda galvánica, volvaca o pila** → celda electroquímica que produce electricidad
 - resultado de una reacción rédox espontánea
- **semicelda** → barra de un metal sumergido en una disolución de sus propios iones
- **electrodo** → la barra o pieza de metal que se sumerge en la disolución
- **conexión de los electrodos** → cable metálico



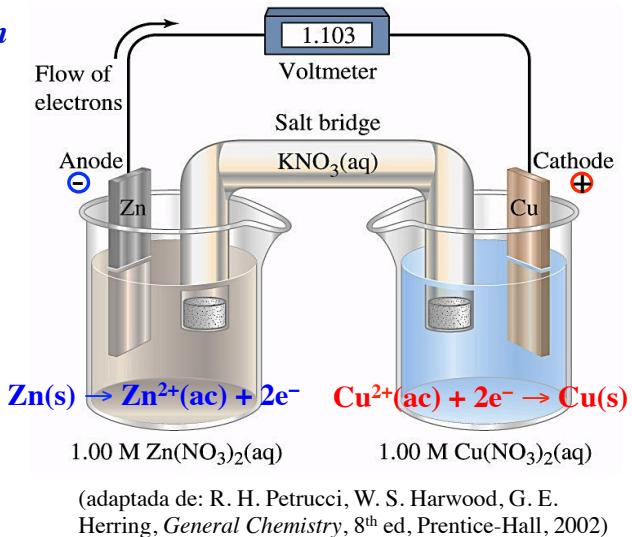
- **ponte salino** → disolución acuosa de una sal *inerte* que conecta ambas semiceldas
- **electrodo activo** → participa en proceso rédox
- **electrodo inerte** → *no participa* en el proceso rédox
 - sirve como superficie donde ocurren las semirreacciones rédox
 - » p. ej. electrodos de Pt o de grafito

3.- Celda galvánica (pila electroquímica)

1. Revisión de conceptos

• 2.- Funcionamiento de la pila

- en una pila galvánica la energía química se transforma en energía eléctrica
- se puede detectar la transferencia electrónica (*)
- ánodo → electrodo donde ocurre la oxidación
- cátodo → electrodo donde ocurre reducción
- ¿flujo de electrones? → del ánodo al cátodo
- ¿función del puente salino?
- la pila se caracteriza por su f.e.m. (ΔE)
 - d.d.p. entre los dos electrodos
 - como la diferencia de potencial es la fuerza impulsora para los electrones, suele denominarse fuerza electromotriz de la celda (f.e.m.)
- f.e.m. → relacionada con ΔG de reacción



(*) poner una bombilla

15

3.- Celda galvánica (pila electroquímica)

1. Revisión de conceptos



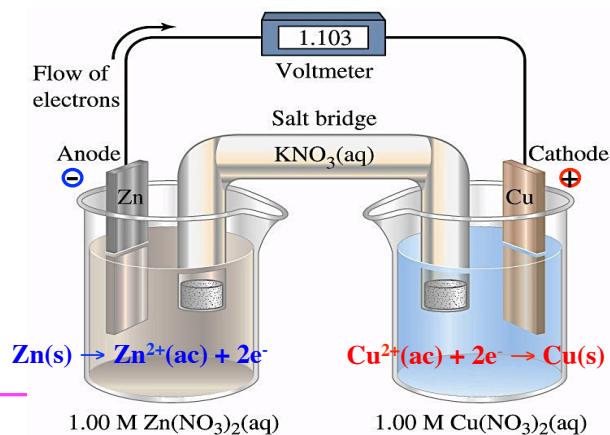
An electrochemical cell with a measured potential of 1.10 V.

(adaptada de: S. S. Zumdahl, S. A. Zumdahl, *Chemistry*, 7th ed, Houghton Mifflin Co, 2007)

• 3.- ¿función del puente salino?

- extremos del puente salino cerrados con material poroso
 - evita que fluya la disolución
 - pero... permite que emigren los iones
 - » para mantener *electroneutralidad* en cada semicelda
 - no utilizar cable metálico para esta conexión
 - » no permite migración de iones

• 4.- Significado de los signos (+) y (-) sobre los electrodos



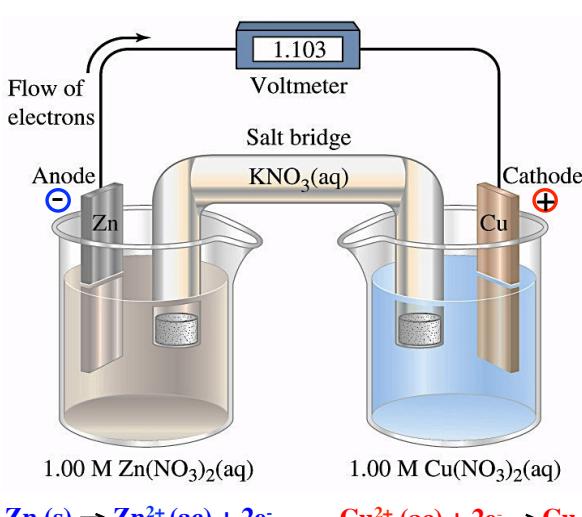
- una celda galvánica es una fuente de corriente y como tal tiene 2 polos
 - el de mayor potencial → polo positivo (+)
 - el de menor potencial → polo negativo (-)
- NOTA: *cuba o celda electrolítica* → *celda electroquímica que utiliza electricidad para producir una reacción redox no espontánea*

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

16

3.- Celda galvánica (pila electroquímica): Diagrama de celda

- **diagrama de celda** → forma simbólica de describir los componentes de una celda



- límite entre dos fases se representa con el símbolo \mid

$$\Delta E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

$$\Delta E^{\circ}_{\text{celda}} = 1,103 \text{ V}$$

3.- Pila electroquímica: realización de trabajo eléctrico

- Relación entre la f.e.m. (ΔE) y ΔG
 - celda voltaica/galvánica → producción de electricidad debido a una *reacción espontánea*
 - convierte energía química en energía eléctrica
 - » cuando una reacción espontánea procede hacia el equilibrio químico
 - ΔG → máximo trabajo (*de no expansión*), que puede generar una reacción química, a T y P ctes
 - la pila galvánica realiza un trabajo eléctrico, ω_{elec} ,
 - consistente en el transporte de e^- debido a un proceso espontáneo
 - trabajo realizado por el sistema, ω_{elec} , es *negativo*
 - $\Delta G = \omega_{elec}$
 - la energía libre de Gibbs se utiliza para transportar carga eléctrica

3.- Pila electroquímica: realización de trabajo eléctrico

1. Revisión de ...

• Relación entre la f.e.m. (ΔE) y ΔG

■ trabajo realizado por el sistema es *negativo* $\rightarrow \omega_{\text{elec}} = -n \cdot F \cdot \Delta E$

– $\Delta E \rightarrow$ trabajo realizado al transportar la unidad de carga eléctrica

» f.e.m. de la pila

– $n \cdot F \rightarrow$ carga transportada (Q)

» $n \rightarrow$ nº de moles de e^- transportados

» $F \rightarrow$ carga en culombios de 1 mol de e^-

» constante de Faraday $\rightarrow F = 96.485 \text{ C/mol e}^-$

■ $\Delta G = \omega_{\text{elec}}$; $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E; \quad \Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

Unidades: $\text{V} \cdot \text{C} = \text{J}$

(carga del electrón = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

19

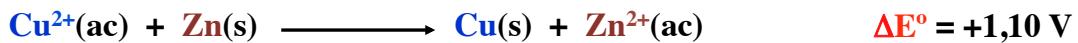
3.- Pila electroquímica: Criterio de espontaneidad

1. Revisión de ...

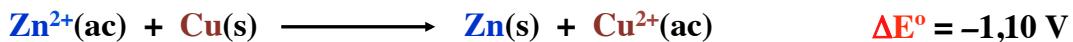
• Si $\Delta E_{\text{pila}} > 0$ ($\Delta G < 0$)

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E; \quad \Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

■ reacción *espontánea* tal como está escrita



• Si $\Delta E_{\text{pila}} < 0$ ($\Delta G > 0$)



■ reacción *no espontánea* tal como está escrita

– hay que aportar trabajo eléctrico para que se produzca

– conectando las semiceldas a una *batería externa* los electrones fluirán en dirección opuesta (al caso de la pila)

» *celda/cuba electrolítica*

• Si $\Delta E_{\text{pila}} = 0 \rightarrow$ *batería descargada* ($\Delta G = 0$)

■ ha perdido su capacidad para transportar electrones

■ pila donde la reacción está en equilibrio

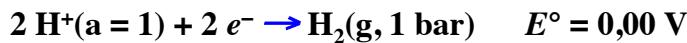
$$(*) \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q; \quad \text{si } \Delta G = 0 \rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

20

1.- Medida de Potenciales estándar

- no podemos medir potenciales electródicos
 - sólo podemos medir diferencias de potencial entre 2 electrodos
 - es necesario tomar una referencia arbitraria

- electrodo de referencia (convenio internacional):

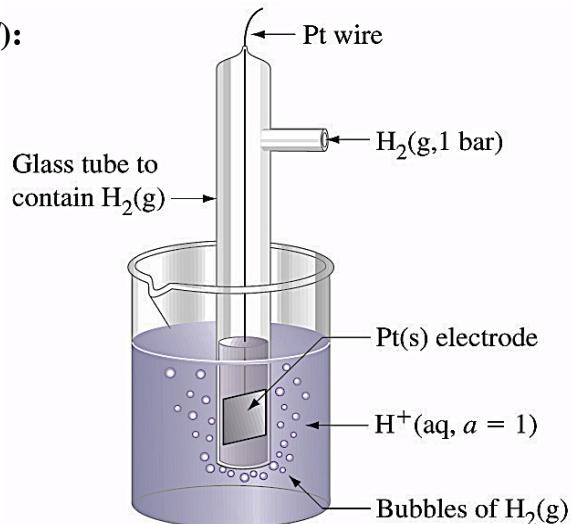


$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

- realizar medidas de ΔE° de diferentes pilas (siempre referidas al electrodo H^+/H_2)

- se determinan los valores de los potenciales estándar E°

Nota: 1 bar \equiv 100 kPa

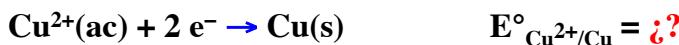


(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

(*) $a_i = \gamma_i [i]$ $\rightarrow \gamma_i = \text{coeficiente de actividad de la especie } i$

21

1.- Medida de Potenciales estándar

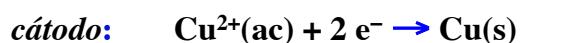
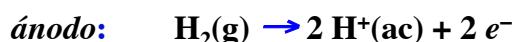


- si se conecta el electrodo de hidrógeno al terminal (-) del voltímetro y el electrodo de cobre al terminal (+)
 - lectura del voltímetro = + 0,34 V



ánodo

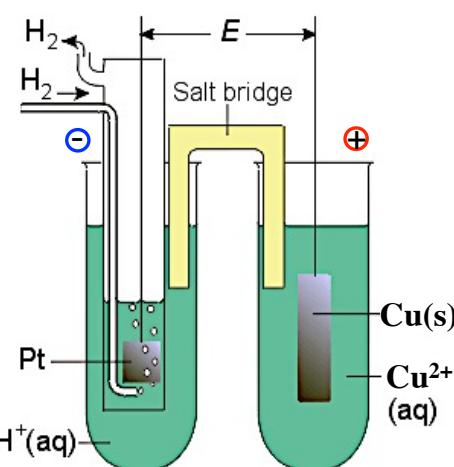
cátodo



$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0,34 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

$$\boxed{E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,34 \text{ V}}$$

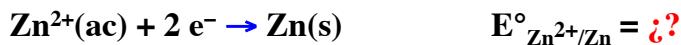


(*) $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ mejor oxidante que $\text{H}^+(\text{ac})$

22

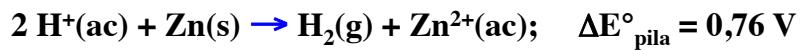
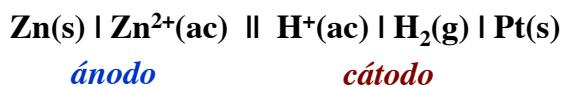
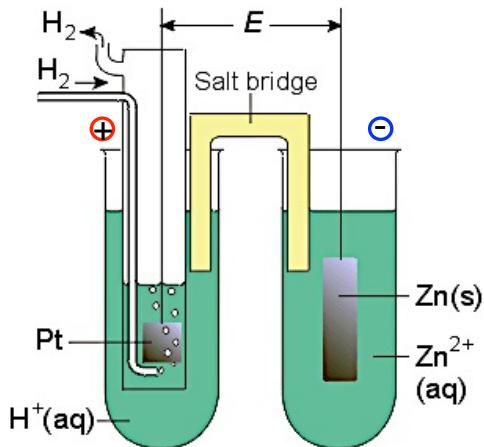
1.- Medida de Potenciales estándar

2. *Potenciales redox.*



- ## • si se conectan

- **electrodo de cinc al terminal (–) del voltímetro**
 - **electrodo de hidrógeno al terminal (+)**
 - **lectura del voltímetro = + 0,76 V**



$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}};$$

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}$$

El valor de E° nos da información sobre la capacidad oxidante/reductora de las especies del par redox

(*) $Zn^{2+}(ac) \rightarrow$ peor oxidante que $H^+(ac)$

23

2.- Potenciales estándar. Serie electroquímica

2. Potenciales redox

- ordenación de pares redox según valor del potencial redox estándar (a 25°C, pH = 0)

Reduction Half-Reaction		E° (V)
Stronger oxidizing agent	$\text{F}_2(g) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}(aq)$	2.87
	$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.78
	$\text{MnO}_4^-(aq) + 8 \text{H}^+(aq) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.51
	$\text{Cl}_2(g) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(aq)$	1.36
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14 \text{H}^+(aq) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(aq) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.33
	$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.23
	$\text{Br}_2(l) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(aq)$	1.09
	$\text{Ag}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	0.80
	$\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	0.77
	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	0.70
	$\text{I}_2(s) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(aq)$	0.54
	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(aq)$	0.40
	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	0.34
	$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	0.15
	$2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0
Weaker oxidizing agent	$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.26
	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.45
	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
	$2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq)$	-0.83
	$\text{Al}^{3+}(aq) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
	$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
	$\text{Na}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
	$\text{Li}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.04

(adaptada de: J. McMurry, R. C. Fay, *Chemistry: Matter and Measurement*, 4th ed., Pearson, 2004)

Stronger
reducing
agent

2.- Potenciales estándar. Serie electroquímica

2. Potenciales redox

- ordenación de pares redox según valor del potencial redox estándar (a 25°C, pH = 0)
 - si E° del par redox es muy positivo
 - especie oxidada del par → *agente oxidante enérgico*
 - cuanto más positivo es el potencial del par
 - más oxidante es la especie oxidada del par
 - *la especie reducida será más débil como reductor*
 - » *analogía formal con par ácido/base de Brönsted*
 - » F_2 excelente oxidante → F^- el peor reductor
 - si E° del par redox es muy negativo
 - especie reducida es muy reductora
 - ¿y la especie oxidada?
 - » *Li excelente reductor → Li^+ el peor oxidante*

25

3.- Potenciales estándar: Determinación de K y ΔG°

2. Potenciales redox

- Relación entre ΔE° y la constante de equilibrio K

- $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$; $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$; $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$
- cuando se alcanza el equilibrio $\Delta G = 0$ ($\Delta E_{\text{pila}} = 0$) → $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$
- $\Delta E_{\text{pila}}^\circ = (R \cdot T / n \cdot F) \ln K$

$$\Delta E_{\text{pila}}^\circ = \frac{0,05916}{n} \log K$$

Ejercicio 4: ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_{eq} para la reacción entre el Cu(s) y los iones $Fe^{3+}(ac)$ a 25°C? Datos: $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771$ V; $E^\circ(Cu^{+2}/Cu) = 0,34$ V.



$$\Delta E_{\text{pila}}^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,771 - (0,340) = 0,431 \text{ V}$$

$$0,431 = \frac{0,05916}{2} \log K; \log K = 14,57$$

$$K_{eq} = 3,72 \cdot 10^{14}$$

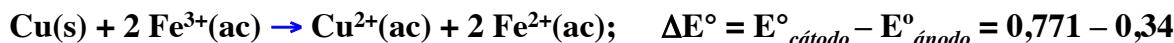
26

3.- Potenciales estándar: Determinación de K y ΔG°

2. Potenciales redox

Ejercicio 5: ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_{eq} para la reacción entre el Cu(s) y los iones $Fe^{3+}(ac)$ a $25^\circ C$? Calcula K a partir de ΔG° .

Datos: $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771 V$; $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$; $R = 8,3145 J/mol \cdot K$



$$\Delta G^\circ = - n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = - 2 \cdot 96485 \cdot (0,431)$$

$$\Delta G^\circ = - 83170,07 J;$$

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K; \quad - 83170,07 = - 8,3145 \cdot 298 \cdot \ln K;$$

$$33,567 = 2,303 \cdot \lg K; \quad \lg K = 14,57$$

$K_{eq} = 3,72 \cdot 10^{14}$

27

2. Potenciales redox

4.- Variación de la f.e.m. de la pila con la concentración: Ecuación de Nernst

- Predicción espontaneidad reacciones redox desde valores de ΔE°_{celda}
 - suelen ser válidas en un amplio intervalo de concentraciones
- pero ... si ΔE°_{celda} es pequeño hay que determinar ΔE_{celda} en condiciones no estándar para aplicar criterio de espontaneidad



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

$Q \rightarrow$ relación de concentraciones, elevadas a respectivos exponentes, para cualquier instante de la reacción

$$Q = [red_1]^c \cdot [ox_2]^d / [ox_1]^a \cdot [red_2]^b$$

$$- n \cdot F \cdot \Delta E_{pila} = - n \cdot F \cdot \Delta E^\circ_{pila} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta E_{pila} = \Delta E^\circ_{pila} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

$$\Delta E_{pila} = \Delta E^\circ_{pila} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log ([red_1]^c [ox_2]^d / [ox_1]^a [red_2]^b)$$



Walther Nernst (1864-1941)
(adaptada de: N. D. Jespersen, J. E. Brady, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter*, 6th ed, Wiley, 2012)

28

- *Ejercicio 6: La pila de Daniell y la correspondiente reacción son:*



ánode

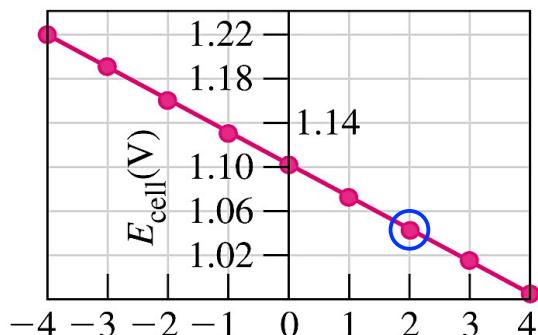
cátodo



$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = 1,10 \text{ V}$$

Calcula la fem de la pila si $[Zn^{2+}] = 0,10\text{ M}$ y $[Cu^{2+}] = 0,001\text{ M}$

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)



Solución:

$$\Delta E_{\text{pila}} = \Delta E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) (*)$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log 10^2 = 1,10 - 0,059$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = +1,04$$

(*) ecuación de una recta $y = a - bx$; $a = \Delta E^o$, $b = 0,0592/n$, $x = \log\{[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]\}$

29

5.- Dependencia del potencial eléctrico con la concentración (*)



$$\Delta E_{\text{pila}} = \Delta E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[\text{red}_1]^c [\text{ox}_2]^d}{[\text{ox}_1]^a [\text{red}_2]^b} \right)$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{anodo}} = E_{\text{ox1/red1}} - E_{\text{ox2/red2}}$$

$$E_{ox1/red1} - E_{ox2/red2} = E^o_{ox1/red1} - E^o_{ox2/red2} - \frac{0,0592}{n} \log \left([red_1]^c [ox_2]^d / [ox_1]^a [red_2]^b \right)$$

$$E_{ox1/red1} - E_{ox2/red2} = E^o_{ox1/red1} + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[ox_1]^a}{[red_1]^c} \right) - \{ E^o_{ox2/red2} + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[ox_2]^d}{[red_2]^b} \right) \}$$

$$E_{ox1/red1} = E_{ox1/red1}^o + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[ox_1]^a}{[red_1]^c} \right)$$

$$E_{ox2/red2} = E_{ox2/red2}^o + \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{[ox_2]^d}{[red_2]^b} \right)$$

Conclusión:

cuando [forma oxidada]↑, $E_{ox/redu}↑$

cuando [forma reducida]↑, $E_{ox/redu}$ ↓

(*) no podemos medir un potencial eléctrodico pero podemos calcular como varía con la concentración. 30

5.- Dependencia del potencial redox con la concentración

- **Ejercicio 7:** Calcula el potencial E_{H^+/H_2} a $pH = 7$ y $p_{H_2} = 1\text{ bar}$

- **Solución:**

- $2\text{ H}^+(\text{ac}) + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) ; \quad E^\circ = 0,0 \text{ V}$
- $E = 0 + (0,05916/2) \cdot \log ([\text{H}^+]^2/\text{p}_{\text{H}_2})$
- $E = 0 + (0,05916) \cdot (-7) = -0,414 \text{ V}$

- **Solución:** a $pH = 7$, $E_{H^+/H_2} = -0,414 \text{ V}$

- **Conclusión:**

- al disminuir la concentración de la forma oxidada del par
- » disminuye el potencial redox del par

Factores cinéticos: estabilidad redox del agua

- $E^\circ_{H^+/H_2} = 0,00 \text{ // } E^\circ_{O_2/H_2O} = +1,23 \text{ V}$
- velocidad de una reacción redox espontánea en disolución acuosa
 - la termoquímica no da información sobre su velocidad
 - no hay una regla de validez general para predecir dicha velocidad
 - los factores que la controlan son diversos
- **Sobrepotencial:** regla empírica
 - un metal M, cuyo $E(M^{n+}/M) < E(H^+/H_2)$ debería reducir al $H^+(\text{ac})$
 - *Datos (a pH = 7):* $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ_{H^+/H_2} = -0,41 \text{ V}$
 - a pH = 7, el Fe o el Zn no reducen al H_2O ¿por qué?
 - sobrepotencial: factor energético necesario para superar la barrera de energía activación del proceso de transferencia de e^- en la interfase electrodo/disolución

Factores cinéticos: estabilidad redox del agua

• Sobrepotencial: regla empírica

- factor energético necesario para superar la barrera de energía activación del proceso de transferencia de e^- en la interfase electrodo/disolución

– su determinación es *experimental*

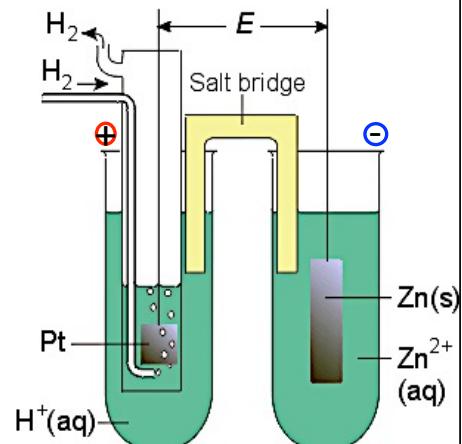
– su valor suele ser *elevado* cuando se desprenden gases

» oxidación o reducción del H_2O

- en el caso de la pila Zn^{2+}/Zn , los electrones fluyen hacia el cátodo de Pt y desde allí se han de transferir a la disolución donde:



- la barrera cinética (E_a) se presenta en la transferencia entre electrodo y disolución, y suele ser elevada cuando se desprenden gases como es el caso (H_2)



(*) el sobrepotencial también depende del tipo de electrodo: electrodos reversibles bajo sobrepotencial 33

• Sobrepotencial: regla empírica

▪ a) reacciones redox en medio acuosos donde se desprende H_2

– los pares con potenciales 0,6 V más negativos que $E(H^+/H_2)$ producen desprendimiento de H_2 a velocidad apreciable

▪ b) oxidación del agua con desprendimiento de O_2

– *Datos:* $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1,51$ V; $E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1,38$ V; $E^\circ_{O_2/H_2O} = +1,23$ V

– en medio ácido, oxidantes como MnO_4^- o $Cr_2O_7^{2-}$ no oxidan al H_2O (con desprendimiento de O_2) a velocidad apreciable

– los pares con potenciales 0,6 V más positivos que $E^\circ(O_2/H_2O)$ producen desprendimiento de O_2 a velocidad razonable

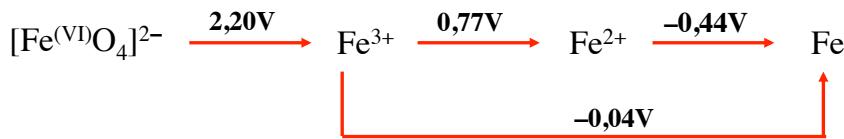
» hay algunos agentes oxidantes (p. e. Ag^{2+}) capaces de oxidar al agua con suficiente rapidez para que se aprecie el desprendimiento de O_2

▪ Sobrepotencial del agua: El campo de estabilidad del disolvente frente a procesos redox se amplia en ~1,2 V debido a efectos cinéticos

– campo de estabilidad redox del agua a $pH = 0 \rightarrow$ aprox. de -0,6 a +1,8 V

- a) forma compacta y simplificada de presentar los potenciales estándar de una serie de EO's de un elemento
- b) la especie con mayor EO se escribe a la izquierda (orden descendente)

Estados de oxidación del hierro: diagrama de Latimer en medio ácido



- c) permiten predecir el comportamiento redox de las especies y analizar su estabilidad relativa
 - i) $[\text{FeO}_4]^{2-}(\text{ac}) + 8 \text{H}^+(\text{ac}) + 3 e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $E^\circ_{[\text{FeO}_4]^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = 2,20 \text{ V}$
 - elevado valor positivo del potencial \rightarrow ión $[\text{FeO}_4]^{2-}$ es un agente oxidante *fuerte* (se reduce fácilmente)

(*) $[\text{FeO}_4]^{2-}$: anión tetraoxoferrato(VI)

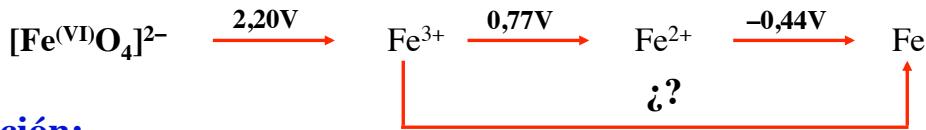
35

- ii) $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$
 - moderado valor positivo del potencial redox \rightarrow ión Fe^{3+} es un agente oxidante moderado
- iii) $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$
 - moderado valor negativo del potencial redox indica que la especie reducida (Fe) es un agente *reductor moderado*
- d) precisiones sobre los diagramas de Latimer
 - la conversión de los datos de un diagrama de Latimer en una semirreacción *requiere ajustarla*
 - tablas de datos disponibles para valores de $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 14$
 - las predicciones químicas sólo son válidas para estos valores de pH
 - predicciones químicas a otro pH \rightarrow requieren calcular los correspondientes potenciales redox

36

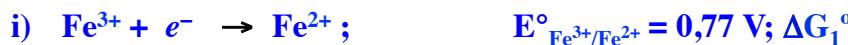
4. Estabilidad redox en disolución acuosa

Ejercicio 8: Calcula el potencial redox, $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe}$, no incluido en el diagrama



• Solución:

- los potenciales redox no son aditivos



▪ $\Delta G_3^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ}$; $-n_3 \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}_3 = -n_1 \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}_1 - n_2 \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}_2$;

$$\Delta E^{\circ}_3? = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} - 0 = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe}$$

▪ $-3 \cdot F \cdot E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = -1 \cdot F \cdot 0,77 - 2 \cdot F \cdot (-0,44)$;

▪ $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = (0,77 - 0,88)/3 = -0,04 \text{ V}$

37

• Dismutación:

4. Estabilidad redox en disolución acuosa

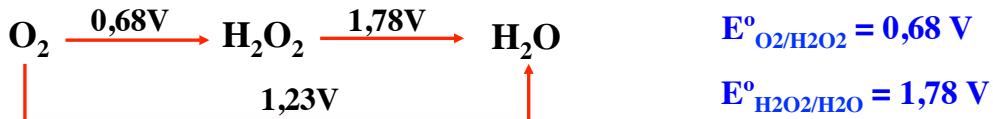
- una especie X^{n+} reacciona consigo misma para originar dos especies

– una con estado de oxidación superior y la otra con e.o. inferior

- una especie química ¿cuándo tenderá (termoquímicamente) a dismutar en las especies vecinas (estables)?

– cuando en el diagrama de Latimer el potencial a su derecha es mayor que a su izquierda

- ¿ H_2O_2 tiene tendencia a dismutar?

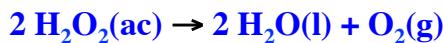
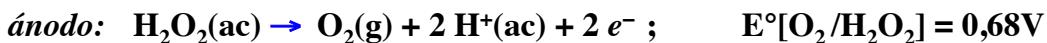


- NOTA.- descomposición de H_2O_2 :

– es lenta y origina una sustancia (O_2) con menor capacidad oxidante

38

4. Estabilidad redox en disolución acuosa



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

$$\Delta E^\circ = 1,78 - 0,68 = + 1,10\text{V}$$

- ¿dismutación del H_2O_2 ?
 - proceso *termoquímicamente* espontáneo ($\Delta E^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$)
 - pero *cinéticamente* lento

- descomposición del $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ se acelera por la presencia de catalizadores

- p. ej. ciertos iones de metales de transición

- *metabolismo humano* → genera pequeñas cantidades naturales de H_2O_2

- en el organismo humano ¿quién cataliza la eliminación del *agente tóxico* H_2O_2 ?
 - » el enzima *catalasa*

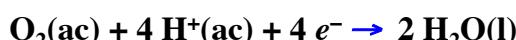
39

4. Estabilidad redox en disolución acuosa

- H_2O_2 , puede ser un compuesto intermedio en reacciones redox y puede ser el origen de reacciones lentas:

- la mayoría de las oxidaciones mediante O_2 ocurren vía H_2O_2 como producto intermedio

- la reducción directa de O_2 a H_2O es *altamente improbable* ¿por qué?



- cualquier reductor con $E^\circ < E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{ V}$, debería ser oxidado por el O_2

- el I^- es oxidado rápidamente a I_2 , ($E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,54\text{ V}$)

- *pero ... la oxidación del Br^- ($E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1,06\text{ V}$) es muy lenta, ¿por qué?*

- los reductores con $E^\circ_x(\text{ox}/\text{red})$

- $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 1,23 > E^\circ_x > E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,68\text{ V}$

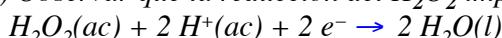
$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,68\text{ V};$

- suelen reaccionar con el O_2 con lentitud

$E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,78\text{ V};$

1) La reducción $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ es insuficiente para oxidar al Br^- ; se requiere que actúe como oxidante el H_2O_2 generado; $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, ($E^\circ = 1,78$).

2) Observar que la reducción del H_2O_2 implica la ruptura del enlace O–O:



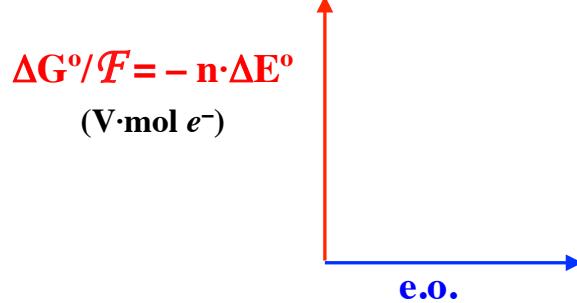
40

2.- Diagramas de Frost

4. Estabilidad redox en disolución acuosa

- permite obtener una *visión global* de la química redox de un elemento, tanto en medio ácido como básico
- la construcción se hace a partir de los datos del diagrama de Latimer, representando
 - *en ordenadas* → energía libre “relativa” $\Delta G^\circ/F$, (V·mol e^-), (*)
 - *en la abcisa* → estados de oxidación.
 - elemento en estado de oxidación 0 se toma como referencia de energía libre
 - se toma como cero → coordenadas (0,0)

Como $-n \cdot \Delta E^\circ$ es proporcional a la energía libre de la reacción, el estado de oxidación más estable del elemento corresponde a la especie situada más abajo en el diagrama.



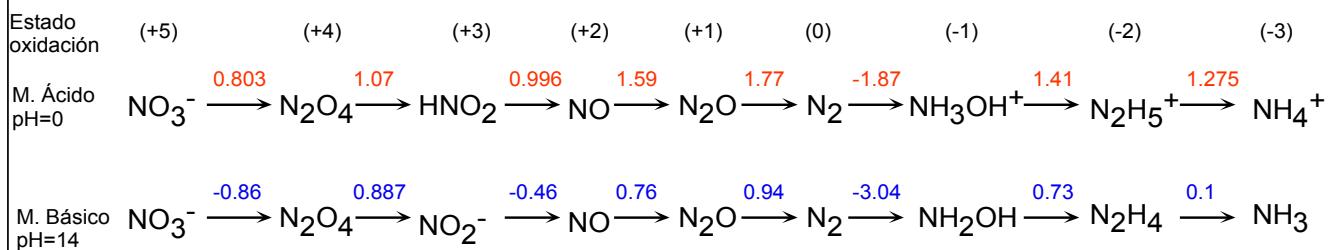
(*) tomando como cero $\Delta G^\circ/F(H^+/H_2) = 0$

41

4. Estabilidad redox en disolución acuosa

2.- Diagramas de Frost

- particularmente útil cuando el elemento presenta varios estados de oxidación
- 2.- Estabilidad de los EO's del nitrógeno (ver química del grupo 15)

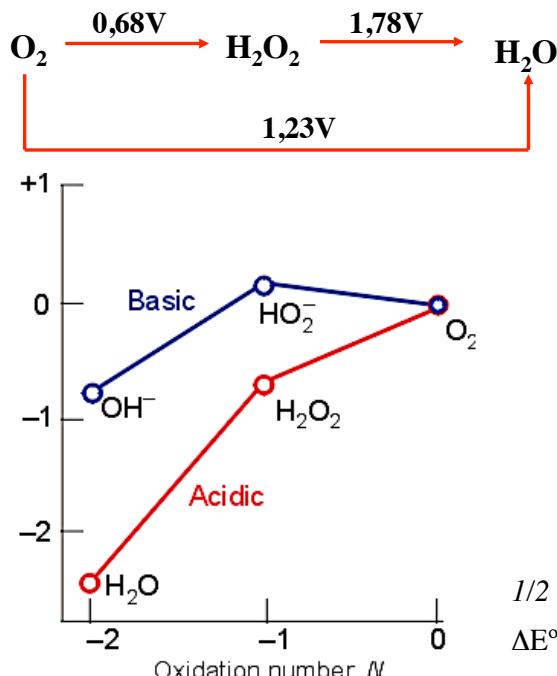


42

4. Estabilidad redox en disolución acuosa

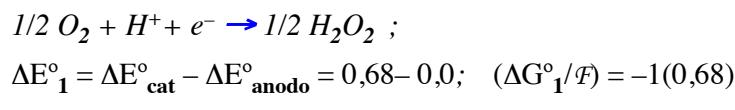
Construcción del diagrama de Frost para el O_2 ($pH = 0$)

- estados de oxidación del oxígeno $\rightarrow 0 (O_2), -1 (H_2O_2)$ y $-2 (H_2O)$



Par	e.o.	$n_i = \Delta(e.o.) $	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^\circ$
O_2 / H_2O_2	$0 \rightarrow -1$	1	+0,68	$-1 \cdot 0,68 = -0,68$
H_2O_2 / H_2O	$-1 \rightarrow -2$	1	+1,78	$-1(1,78) = -1,78$
O_2 / H_2O	$0 \rightarrow -2$	2	+1,23	$-2 \cdot 1,23 = -2,46$

especie	x	y
O_2	0	0
H_2O_2	-1	-0,68
H_2O	-2	-2,46



(diapo 28 de: slideplayer.com/slide/8148384/)

43

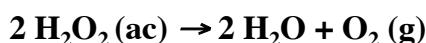
4. Estabilidad redox en disolución acuosa

- 1) termoquímicamente, la especie más estable será el H_2O

que está en el punto más bajo de la gráfica

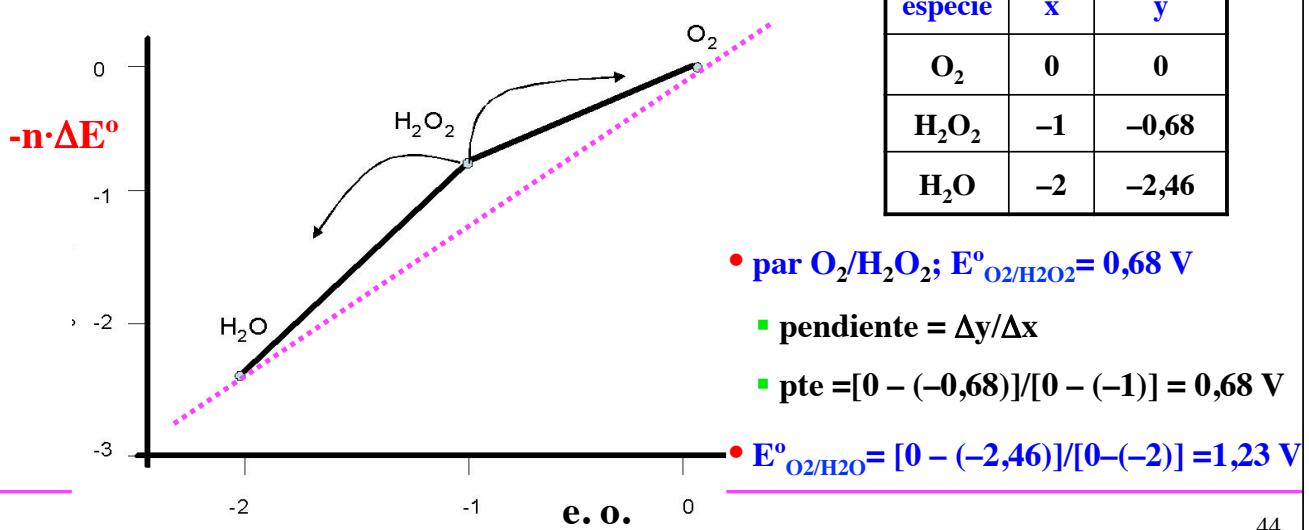


- 2) ¿el H_2O_2 será inestable frente a la dismutación?



$$\Delta E^\circ = 1,78 - 0,68 = 1,10 V$$

- la pendiente de la recta que une dos estados de oxidación corresponde al E° del par redox formado por ambas especies



especie	x	y
O_2	0	0
H_2O_2	-1	-0,68
H_2O	-2	-2,46

• par $O_2/H_2O_2; E^\circ_{O_2/H_2O_2} = 0,68 V$

• pendiente = $\Delta y / \Delta x$

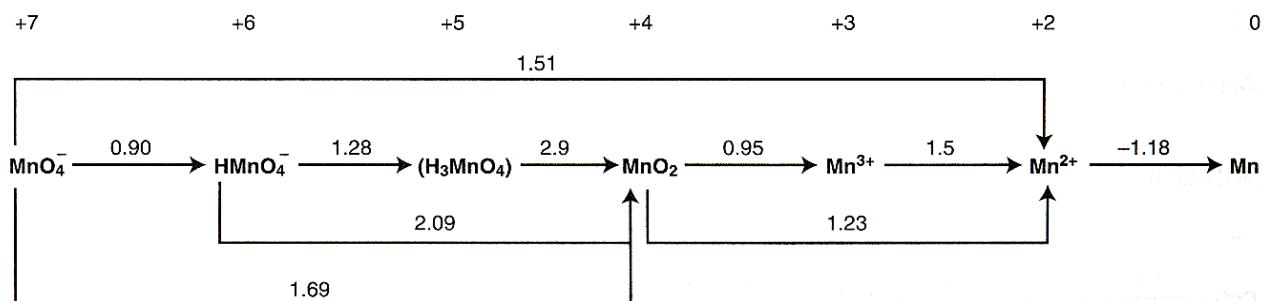
• pte = $[0 - (-0,68)] / [0 - (-1)] = 0,68 V$

• $E^\circ_{O_2/H_2O} = [0 - (-2,46)] / [0 - (-2)] = 1,23 V$

44

Construcción del diagrama de Frost para el Manganeso ($pH=0$)

Solución ácida



par	e. o.	$n_i = \Delta(e.o.) $	ΔE^o	$-n_i \cdot \Delta E^o$	valor de y
$Mn \rightarrow Mn^{2+}$	$0 \rightarrow +2$	2	+ 1,18	- 2,36	- 2,36
$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$	$+2 \rightarrow +3$	1	- 1,5	- 1 · (-1,5) = +1,5	- 2,36 + 1,5 = - 0,86
$Mn^{3+} \rightarrow MnO_2$	$+3 \rightarrow +4$	1	- 0,95	- 1 · (-0,95) = +0,95	- 0,86 + 0,95 = 0,09
$MnO_2 \rightarrow [MnO_4]^{3-}$	$+4 \rightarrow +5$	1	- 2,9	- 1 · (-2,9) = +2,9	0,09 + 2,9 = 2,99
$[MnO_4]^{3-} \rightarrow [MnO_4]^{2-}$	$+5 \rightarrow +6$	1	- 1,28	- 1 · (-1,28) = +1,28	2,99 + 1,28 = 4,27
$[MnO_4]^{2-} \rightarrow [MnO_4]^-$	$+6 \rightarrow +7$	1	- 0,9	- 1 · (-0,9) = +0,9	4,27 + 0,9 = 5,12

(*) $Mn \rightarrow Mn^{+2}$; $\Delta E^o = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = 0,0 - (-1,18) = +1,18 \text{ V}$

45

Aclarando conceptos

4. Estabilidad redox en disolución acuosa

• 1) Cálculo de $\Delta G^o/F$ para oxidación de Mn a Mn^{II}

- $E^o(Mn^{+2}/Mn) = -1,18 \text{ V}$
- **ánodo :** $Mn \rightarrow Mn^{+2} + 2 e^-$
- **cátodo:** $2 H^+(\text{ac}) + 2 e^- \rightarrow H_2(\text{g})$
- $\Delta E^o = 0 - (-1,18) = +1,18 \text{ V}; \quad \Delta G^o/F = -n \cdot \Delta E^o = -2 \cdot (1,18)$

• 2) Cálculo de $\Delta G^o/F$ para la oxidación de Mn^{II} a Mn^{III}

- $E^o(Mn^{3+}/Mn^{2+}) = +1,5 \text{ V}$
- **ánodo :** $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$
- **cátodo:** $H^+(\text{ac}) + e^- \rightarrow 1/2 H_2(\text{g})$
- $\Delta E^o = 0 - (1,5) = -1,5 \text{ V}; \quad \Delta G^o/F = -n \cdot \Delta E^o = -1 \cdot (-1,5) = +1,5$

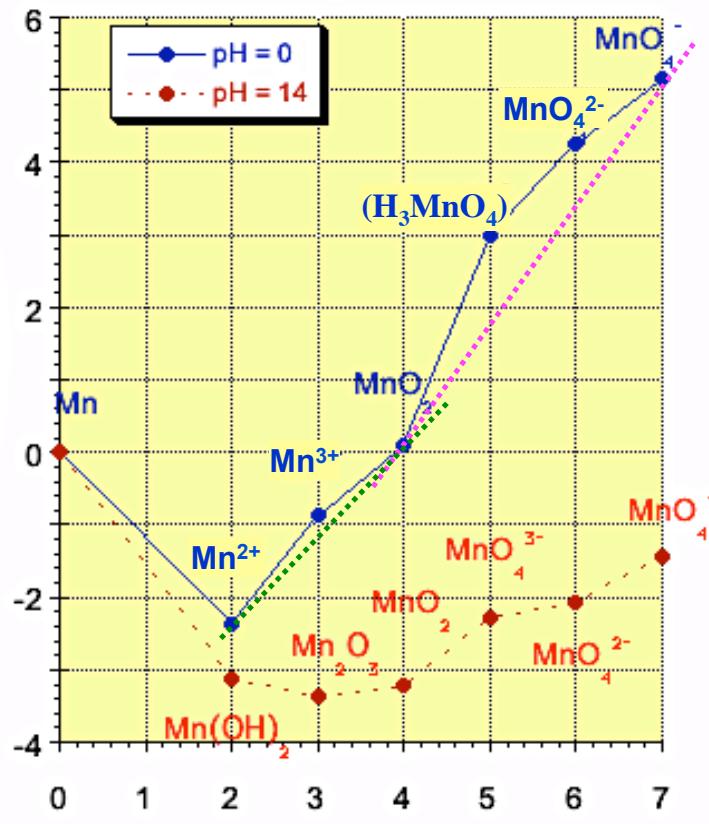
(*) si el par constituye el cátodo (reducción) $\rightarrow \Delta E^o = E^o_{cat} - 0$, coinciden ΔE^o y E^o_{cat}

46

diagrama de Frost para el Manganese ($pH = 0$)

Manganese

especie	x	y
Mn	0	0
Mn^{+2}	+2	-2,36
Mn^{+3}	+3	-0,86
MnO_2	+4	0,09
$[MnO_4]^{3-}$	+5	2,99
$[MnO_4]^{2-}$	+6	4,27
$[MnO_4]^-$	+7	5,12
en medio ácido ($pH = 0$)		



47

4. Estabilidad redox en disolución acuosa

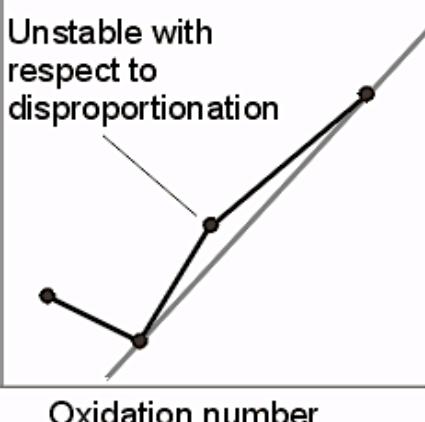
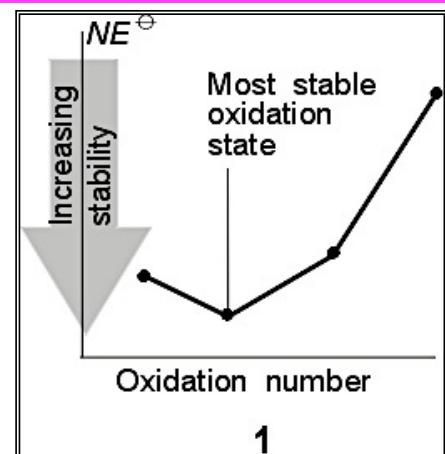
• Análisis del diagrama en medio ácido (línea azul)

- 1) estado termoquímicamente más estable → más bajo en el diagrama
 - el Mn^{II} es la especie más estable
- 2) especies situadas sobre las partes convexas → tienden a dismutar
 - Mn^{III} , Mn^{V} y Mn^{VI}
- 3) especies situadas en partes cóncavas → no dismutan
 - Mn^{II} , MnO_2
- 4) especies situadas en un punto alto y a la derecha (pendiente positiva)
 - especies fuertemente oxidantes: p. ej. MnO_4^-
- 5) especies situadas en un punto alto y a la izquierda (pendiente negativa)
 - son especies reductoras: Mn(s) es un reductor

48

Interpretación del diagrama de Frost: Resumen

- 1) especie termoquímicamente más estable
 - la que está en el punto más bajo de la gráfica (1)
- 2) pendiente de la recta que une dos E.O.'s
 - corresponde al E° del par redox formado por ambas especies



- 3) Una especie dismutará si ...

- sus coordenadas en el diagrama están por encima de la línea que conecta dos especies "adyacentes"

(adaptadas de: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed, Oxford University Press, 1994)

49

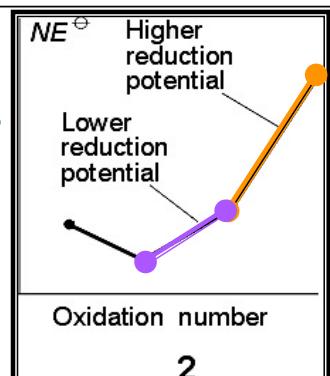
Interpretación del diagrama de Frost: resumen

- 4) cuánto más positiva sea la pendiente que une un par de especies, mayor será el potencial redox del par (2)

- mayor el poder oxidante de la forma oxidada

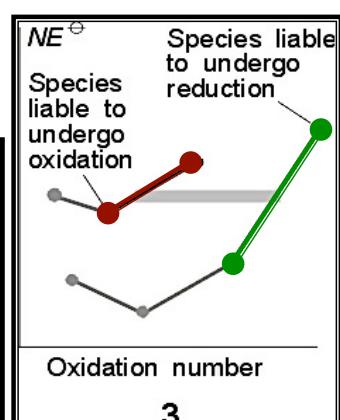
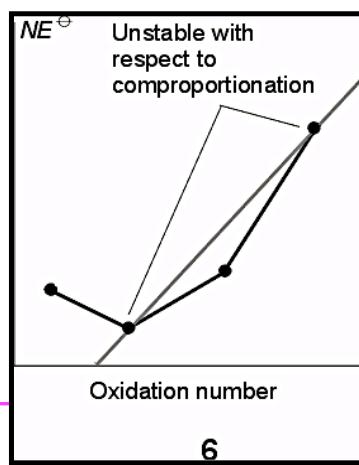
- 5) comparación de las pendientes de dos pares redox

- permite *predecir* cuál de los pares experimentará la reducción y cuál la oxidación.
 - en (3) la especie oxidada del par verde se reduce
 - la especie reducida del par rojo se oxida



- 6) ¿cuándo dos especies reaccionarán para formar una especie con E. O. intermedio? (6)

- reacción de *comproporción*
- cuando las coordenadas de la intermedia estén por debajo de la línea que une las especies vecinales



(adaptadas de: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed, Oxford University Press, 1994)

50

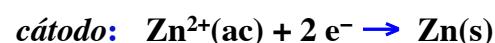
• 1.- Generalidades

- celda voltaica/galvánica → producción de electricidad debido a una *reacción rédox espontánea*
 - convierte energía química en energía eléctrica
 - » cuando una reacción espontánea procede hacia el equilibrio químico
- electrolisis → proceso donde se utiliza energía eléctrica para producir una reacción rédox *no espontánea* (se convierte energía eléctrica en energía química)
 - una corriente eléctrica origina un proceso rédox *no espontáneo* en la dirección que se aleja del equilibrio químico
- celda/cuba electrolítica → celda electroquímica donde se produce la electrolisis
- tipos de electrodos
 - a) **electrodos inertes** → no experimentan reacción rédox
 - » sirven como superficie donde ocurren las semirreacciones rédox
 - » p. ej. electrodos de Pt o de grafito
 - b) **electrodos activos** → participan en los procesos rédox

• 2.- Celda electrolítica

- ejemplo: conexión de la celda Daniell a una batería
 - electrodos conectados a una fuente de electricidad externa
 - se fuerza a los electrones a *entrar* en el electrodo de cinc (*cátodo*)
 - se extraen electrones del electrodo de cobre (*ánodo*)

semirreacciones:



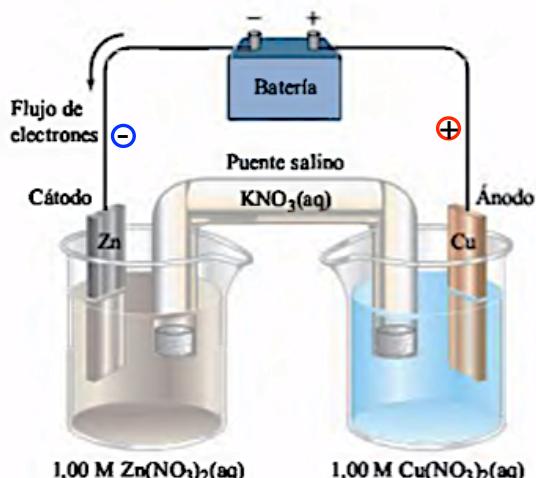
$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,763 - 0,34 = -1,103 \text{ V}$$

- para forzar la reacción no espontánea, en condiciones estándar, se debe aplicar una diferencia de potencial $> 1,103 \text{ V}$

• 2.- Celda electrolítica

- la batería externa actúa como *bomba impulsora* de electrones
 - impulsa los electrones hacia un electrodo (*cátodo*)
 - extrae electrones del otro electrodo (*ánodo*)
- electrodo conectado al *polo negativo* de la batería → *cátodo* de la celda
 - recibe electrones que se emplean en la reducción



- electrodo conectado al *polo positivo* de la batería → *ánodo* de la celda
 - de este electrodo se extraen electrones
 - » asociados al proceso de oxidación,
 - » que se desplazan hacia el polo positivo de la batería
- *las semirreacciones que ocurren en cada electrodo vienen determinadas por las conexiones a los polos de la batería externa*

(adaptada de: R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonnette, *Química General*, 10^a ed, Pearson, 2011)

53

2.- Predicción de las reacciones de electrolisis

• 1.- Electrolisis del agua.

- descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno → *no espontánea*

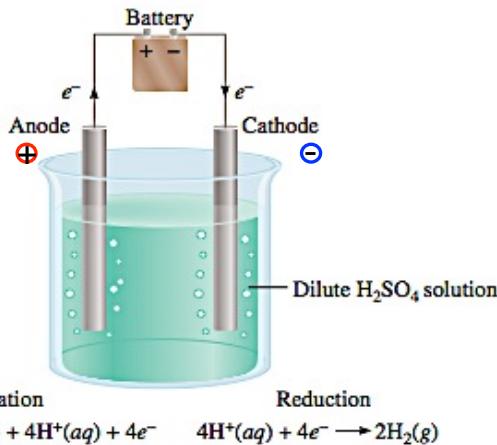


- celda electrolítica

- dos electrodos de Pt sumergidos en *agua destilada*

- se conectan los electrodos a la batería ¿qué ocurre?

» **¡¡ NADA !!** (el agua pura es un mal conductor de la electricidad)



- cambiar el agua pura por el electrolito H_2SO_4 0,1 M

- conectar a la batería ¿qué ocurre?

– **inmediatamente aparecen burbujas de gas en cada electrodo**

(adaptada de: R. Chang, *Chemistry*, 10th ed, McGraw-Hill, 2010)

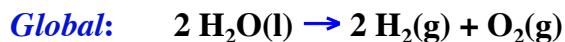
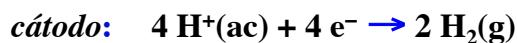
Nota: el que un electrodo de Pt sea ánodo o cátodo depende de las conexiones a la batería

54

• 1.- Electrolysis del agua.

■ $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}; \quad E^\circ(H^+/H_2) = 0,0 \text{ V} \quad \text{¿}\Delta E^\circ_{\text{celda}}\text{?}$

semirreacciones:



$\Delta E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{áñodo}}$

$\Delta E^\circ_{\text{celda}} = 0,0 - 1,23 = -1,23 \text{ V}$

- para forzar la descomposición del agua se debe aplicar una diferencia de potencial $> 1,23 \text{ V}$

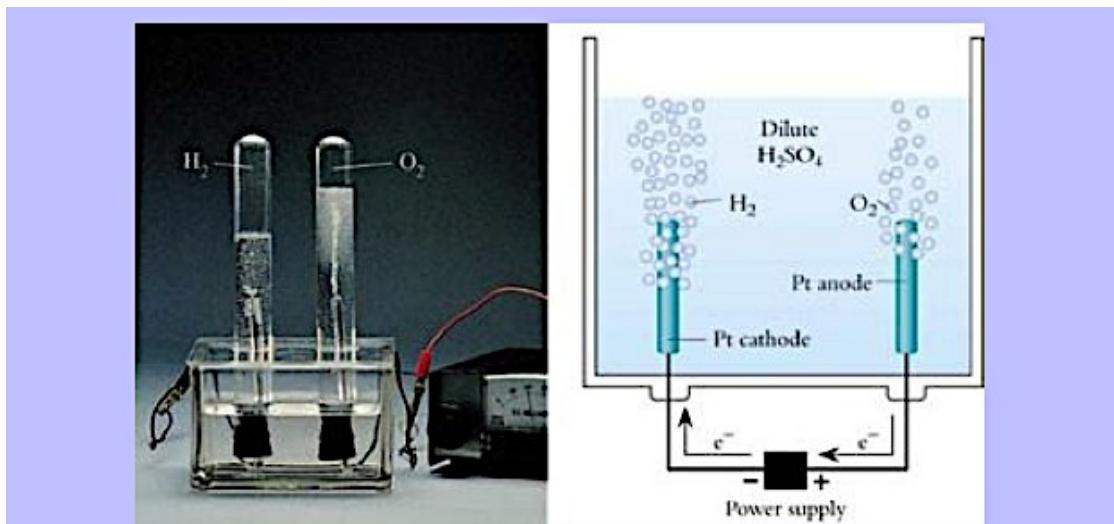
- ¿cuál es el cátodo y el áñodo en la celda de esta figura?



(adaptada de: XXIII Olimpiada Nacional de Química, Sevilla, 2010)

55

• 1.- Electrolysis del agua.



A photograph and a schematic diagram of a cell for the electrolysis of water. The cell generates H_2 gas and O_2 gas in a 2:1 ratio.

(adaptada de: J. Olmsted, G. Williams, *Chemistry*, 4th ed, Wiley, 2005)

56

• 2.- Electrolisis de NaCl(ac): sobrepotencial

- disolución acuosa de NaCl, pH ≈ 7
- ¿especies en disolución? → Na⁺, Cl⁻, H₂O, H⁺, OH⁻ { [H⁺] ≈ [OH⁻] ≈ 10⁻⁷ M }
- ¿qué especie se reducirá?



$$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$$



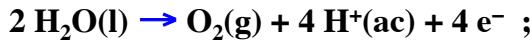
$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41 \text{ V (pH = 7)}$$

- H₂O mucho más fácil de reducir que Na⁺
- se desprenderá H₂ en el cátodo

- ¿qué especie debería oxidarse?



$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$



$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,82 \text{ V (pH = 7)}$$

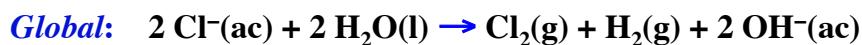
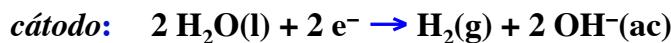
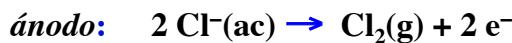
- H₂O más fácil de oxidar que Cl⁻
- debería desprenderse O₂, pero

» se desprende Cl₂ en el ánodo ¿por qué?

• 2.- Electrolisis de NaCl(ac): sobrepotencial

- ¿por qué se desprende Cl₂ en el ánodo?
 - sobrevoltaje para el desprendimiento de O₂
 - sobrevoltaje → debido a problemas cinéticos en la transferencia del electrón en la interfase electrodo-disolución
 - sobrevoltaje → mucho mayor para O₂ que para Cl₂

semirreacciones observadas en los electrodos:



$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41 \text{ V};$$

$$\Delta E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}; \quad \Delta E^\circ_{\text{celda}} = -0,41 - 1,36 = -1,77 \text{ V}$$

- ¿productos obtenidos? → Cl₂, H₂ y NaOH

- debido a sobrevoltaje, cuando los valores de E^o son “similares” puede ser difícil predecir qué semirreacción ocurrirá → sólo la experimentación dirá cual ocurre

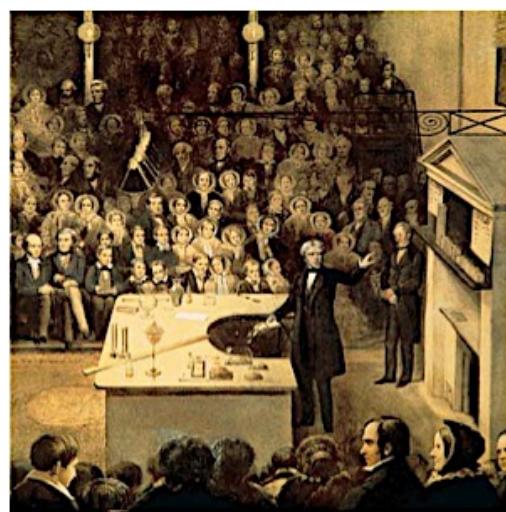
3.- Aspectos cuantitativos de la electrolisis

- los electrones se desplazan del ánodo al cátodo
- pero ... en el interior de la cuba electrolítica se produce un desplazamiento de iones
 - existe transporte de carga y de materia

• Faraday observó:

- masa de producto formado (o de reactivo consumido) en un electrodo
 - depende de la cantidad de carga que ha pasado a través de la celda
- en los procesos electrolíticos no se mide la carga sino la intensidad que circula por la cuba electrolítica durante un tiempo determinado
- I (A, amperios = culombios/s) y t (segundos)
 - $I = Q/t$; $Q = I \cdot t$ (C, culombios)

5. Celdas electrolíticas



Michael Faraday lecturing at the Royal Institution before Prince Albert and others (1855). The faraday was named in honor of Michael Faraday (1791–1867), an English-
(adaptada de: S. S. Zumdahl, S. A. Zumdahl, Chemistry, 7th ed, Houghton Mifflin Co, 2007)

59

3.- Aspectos cuantitativos de la electrolisis

5. Celdas electrolíticas

- Ejercicio 9:** Calcula la masa de aluminio producida en la electrolisis de una sal de aluminio fundida si la intensidad de corriente eléctrica es de 10 A durante 1 hora.
Datos: $A_r(Al) = 27,0$; $F = 96485 \text{ C/mol e}^-$.

▪ Solución

- semirreacción: $Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$
- moles de Al = $(1/3)$ moles de e^-
- $Q = I \cdot t = 10 \cdot 3600 = 3,6 \cdot 10^4 \text{ C}$; $Q = n \cdot F$
- moles de $e^- = Q / \text{carga 1 mol e}^-$; $\text{carga de 1 mol de e}^- = 96485 \text{ C}$
- moles de $e^- = 3,6 \cdot 10^4 / 96485 = 0,373$ moles de e^-
- moles de Al = $0,373/3 = 0,124$ moles
- g de Al = $0,124 \cdot 27,0 = 3,36$ g de aluminio

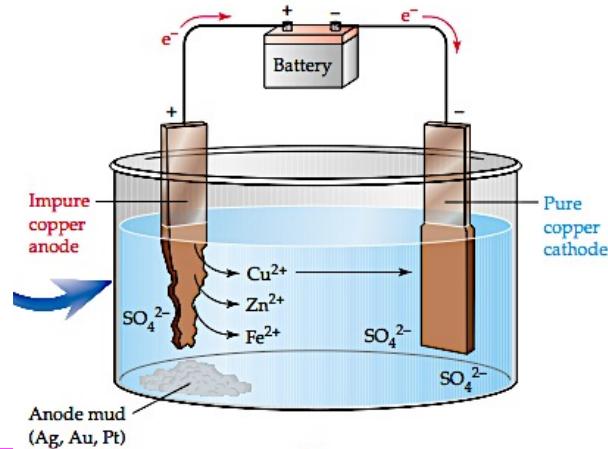
60

4.- Electrolisis con electrodos activos: Refinado electrolítico

5. Celdas ...

• Refinado electrolítico del cobre

- ¿objetivo? → obtener cobre de pureza 99,95%
 - para cumplir los requisitos de la industria eléctrica
 - pequeñas cantidades de impurezas reducen mucho conductividad del cobre
 - cobre obtenido en el tratamiento de sus minerales → pureza ~98%
- ánodo: placa de cobre impuro
- cátodo: placa de cobre de alta pureza
- electrolito: disolución de CuSO_4 en H_2SO_4
 - 45 g de Cu^{2+}/L ; 200 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$
- $\text{t}^a \sim 55^\circ\text{C}$ (para disminuir resistencia electrolito)
- ¿qué ocurre durante la electrolisis?



(adaptada de: J. McMurry, R. C. Fay, *Chemistry: Matter and Measurement*, 4th ed, Pearson, 2004)

61

4.- Electrolisis con electrodos activos: Refinado electrolítico

5. Celdas ...

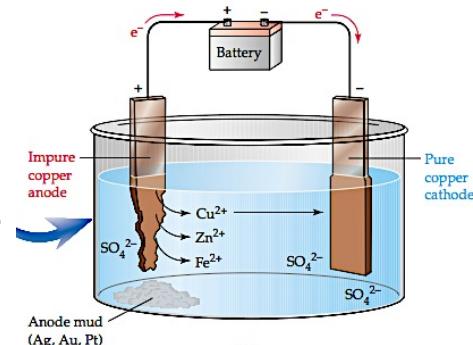
• Refinado electrolítico del cobre ¿qué ocurre durante la electrolisis?

- ánodo: cobre impuro se oxida
 - junto con las impurezas metálicas más fácilmente oxidables
 - » impurezas más difíciles de oxidar como Ag, Au y Pt se depositan en el fondo de la cuba electrolítica (barro anódico)
- ánodo se va consumiendo
- cátodo: los iones Cu^{2+} , se reducen a cobre y se depositan sobre el cátodo de Cu puro
 - aumenta la masa del cátodo

semirreacciones:



- no hay reacción redox neta
 - sólo implica transferencia de cobre metal desde el ánodo impuro al cátodo puro



62

- **Refinado electrolítico del cobre**

- sólo se necesita una pequeña *f.e.m.* externa para causar la transferencia de átomos de cobre de un electrodo al otro
 - *electrolisis se lleva a cabo a bajo voltaje 0,15–0,30 V*
- impurezas de Ag, Au, Pt no se oxidan en el ánodo
 - se depositan en el fondo de la cuba como sedimento denominado *barro anódico*
 - recuperación de Ag, Au, Pt (del *barro anódico*) compensa costo de la electrolisis

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- **NOTA:**

- Otros metales presentes (impurezas):
 - Sn, Bi, Sb y Pb, se oxidan y precipitan [el Pb como $\text{PbSO}_4(\text{s})$]
 - As, Fe, Ni, Co, Zn se oxidan pero forman especies solubles



- celda volálica/galvánica → producción de electricidad debido a una *reacción redox espontánea*

- el sistema produce un trabajo eléctrico consistente en la circulación de electrones debido a un proceso espontáneo
- *trabajo* realizado por el sistema es *negativo*: $\Delta G = \omega_{\text{elec}}$; $\omega_{\text{elec}} = -n \cdot F \cdot \Delta E$;
 - $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$; $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$

- celda/cuba electrolítica → la fuente de energía externa produce un trabajo eléctrico sobre el sistema

- *trabajo* realizado sobre el sistema es *positivo*: $\Delta G = \omega_{\text{elec}}$; $\omega_{\text{elec}} = n \cdot F \cdot \Delta E_{\text{ext}}$
 - $\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E_{\text{ext}}$; $\Delta G^\circ = n \cdot F \cdot \Delta E^\circ_{\text{ext}}$
- $n \rightarrow$ n° de moles de e^- forzados a desplazarse en el sistema al aplicar el potencial externo
- $n \cdot F \rightarrow$ carga eléctrica total suministrada al sistema por la fuente de electricidad externa

- **Ejercicio 10:** Calcula cuantos kWh de electricidad son necesarios para producir 10^3 kg de Al, mediante电解sis de una sal fundida de aluminio si la f.e.m. aplicada es 4,50 V. Datos: $A_r(\text{Al}) = 27,0$; $1F = 96485 \text{ C/mol e}^-$.

- semirreacción: $\text{Al}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Al}$
- $\omega = n \cdot F \cdot \Delta E_{ext} = Q \cdot \Delta E_{ext}$
- moles de $\text{e}^- = 3 \cdot \text{moles de Aluminio}$; moles de Aluminio $= 10^6 \text{ g} / 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- moles de $\text{e}^- = 3 \cdot 10^6 \text{ g} / 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- moles de $\text{e}^- = Q / \text{carga 1 mol e}^-$; $Q = n \cdot F$
- $Q = (3 \cdot 10^6 / 27) \cdot 96485 = 1,72 \cdot 10^{10} \text{ C}$
- $\omega = Q \cdot \Delta E_{ext} = 1,72 \cdot 10^{10} \cdot 4,50 = 4,824 \cdot 10^{10} \text{ J}$
- $1 \text{ kWh} = 1000 \text{ (J/s)} \cdot 3600 \text{ s} \rightarrow 3,6 \cdot 10^6 \text{ J/kWh}$
- $n^o \text{ de kWh} = 4,824 \cdot 10^{10} / 3,6 \cdot 10^6 = 1,34 \cdot 10^4 \text{ kWh}$



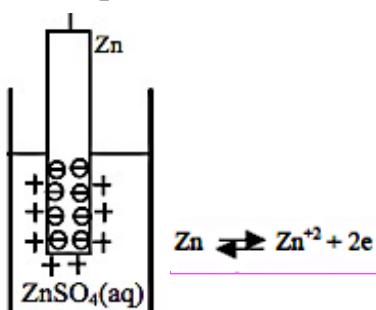
Facultat
de Química



6. Complementos Formativos

1.- ¿Cómo se genera un potencial eléctrico? Equilibrio electroquímico

- al sumergir un electrodo metálico en una disolución que contiene sus propios iones, se establece un equilibrio entre el electrodo metálico y sus iones
 - dependiendo de la naturaleza del metal, una pequeña cantidad del metal se disolverá o por el contrario una pequeña cantidad de iones metálicos se reducirán
 - estos procesos ocurren en pequeña extensión
 - el equilibrio suele alcanzarse en menos de un microsegundo
- mientras se alcanza el equilibrio tendrá lugar una pequeña transferencia de carga en la interfase metal/disolución (*doble capa eléctrica*)
 - ello originará una diferencia de potencial en la interfase metal/disolución que se opondrá a una transferencia de carga adicional



▪ este proceso es el origen de todos los potenciales eléctricos

- nº neto de e⁻ sobre el electrodo antes y después de alcanzarse el equilibrio electroquímico → algo diferente



67

1.- ¿Cómo se genera un potencial eléctrico?

- el electrodo presentará una pequeña carga eléctrica mientras que la disolución adquiere la carga opuesta
- este tipo de equilibrio se presenta en todos los metales
 - excepto para aquellos que reaccionan con el agua
- en ciertos metales la tendencia de los átomos metálicos de la superficie del electrodo a oxidarse es mayor que la tendencia de sus iones metálicos a reducirse
- mientras que para otros metales ocurre lo contrario → mayor tendencia a reducirse los iones metálicos de la disolución que a oxidarse los átomos metálicos del electrodo
- **resumiendo:**
 - para ciertos metales el equilibrio tiene mayor tendencia a ir hacia la derecha (dando carga positiva extra a la disolución y quedando electrones sobre el electrodo)
 - mientras que en otros metales la tendencia es mayor hacia la izquierda (los iones positivos abandonan la disolución, dando una carga global negativa a la disolución)

68

1.- ¿Cómo se genera un potencial eléctrico? Equilibrio electroquímico

- como ejemplo comentaremos los electrodos de la pila Daniell

- 1) electrodo de cinc [*separación de carga en cada interfase (polaridad del electrodo)*]

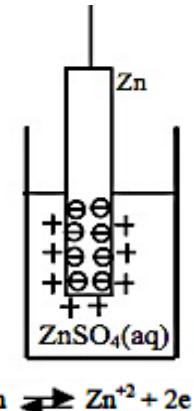
– cuando el electrodo de cinc se sumerge en una disolución de sus propios iones, algunos átomos de cinc se disolverán dando iones Zn^{2+} y quedando electrones en la lámina metálica

– por otro lado, algunos iones Zn^{2+} de la disolución atraerán cada uno de ellos 2 electrones de la superficie metálica y se depositan en la lámina

– *proceso neto:*

» debido al carácter *electropositivo* del cinc la primera tendencia es más fuerte que la segunda

» y por lo tanto conduce a que algunos átomos de cinc (en forma de iones) escapan de la superficie metálica dejando una carga negativa sobre dicha superficie, mientras que la disolución queda positivamente cargada



- consecuentemente *el electrodo tiene un potencial menor que la disolución*
» *el potencial del metal cinc es menor que el de la disolución de ZnSO4(ac)*

69

1.- ¿Cómo se genera un potencial eléctrico? Equilibrio electroquímico

- 2) electrodo de cobre

– el cobre es menos *electropositivo* que el cinc

» Cu menor tendencia a formar iones

– cuando el electrodo de cobre se sumerge en una disolución de sus propios iones, algunos átomos de cobre se disolverán dando iones Cu^{2+} y quedando electrones en la lámina metálica

– por otro lado, algunos iones Cu^{2+} de la disolución atraerán cada uno de ellos 2 electrones de la superficie metálica y se depositan en la lámina

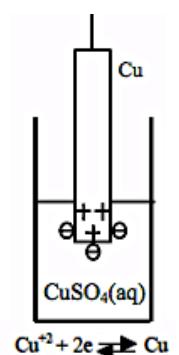
– *efecto neto:*

» debido al menor carácter *electropositivo* de este elemento la 2^a tendencia más fuerte que la 1^a → *domina la pérdida de electrones desde la superficie metálica*

» la superficie metálica quedará cargada positivamente, mientras que la disolución queda negativamente cargada

– *por lo tanto el electrodo tiene un potencial mayor que la disolución*

» *el potencial del metal Cu es mayor que el de la disolución de CuSO4(ac)*



70

1.- ¿Cómo se genera un potencial eléctrico? Equilibrio electroquímico

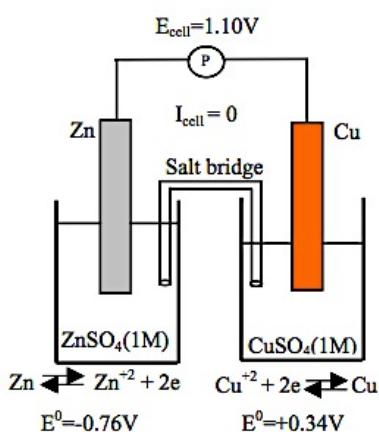
■ 3) comentario final

- como resultado de estos fenómenos la semicelda con electrodo de cinc tendrá menor potencial que la semicelda del cobre
- por lo tanto, en una celda galvánica los electrodos metálicos (el lado metálico de la doble capa eléctrica en cada semicelda) tienen cargas netas positiva o negativa
- pero ... estas cargas son extremadamente pequeñas (sólo 1 electrón por cada $\sim 10^{14}$ átomos metálicos) y muy difíciles de medir
- una celda galvánica es una fuente de corriente y como tal tiene 2 polos
 - » el de mayor potencial se denomina polo positivo
 - » el de menor potencial se denomina polo negativo
- consecuentemente, el electrodo de cobre es designado como (+) y el electrodo de cinc como (-)
- para obtener una corriente los dos polos tienen que estar conectados mediante un conductor metálico, y las dos semiceldas mediante un puente salino

2.- ¿Cómo se mide la f.e.m. de la celda galvánica?

• 1.- ¿Cómo se mide la diferencia de potencial en una celda electroquímica?

- no es posible medir un potencial eléctrico (la diferencia de potencial entre la disolución y el electrodo)
- pero sí que se puede medir la *diferencia entre dos diferencias*
 - o diferencia de potencial entre dos semiceldas
- *procedimiento:*
 - cada electrodo se une a uno de los terminales de un potenciómetro
 - *potenciómetro* → voltímetro especial con resistencia muy elevada
 - » para asegurar que se está midiendo el potencial de la celda sin que se produzca flujo de corriente ($I \approx 0$) (*)
 - » no puede ocurrir ninguna reacción electroquímica neta
 - la lectura del potenciómetro es el potencial de la celda



(adaptada de: A. R. Özkaya, M. Üce, H. Sarıçayır, M. Sahin, *J. Chem. Educ.*, 2006, 83(11), 1719-1722 (Supplemental Material))

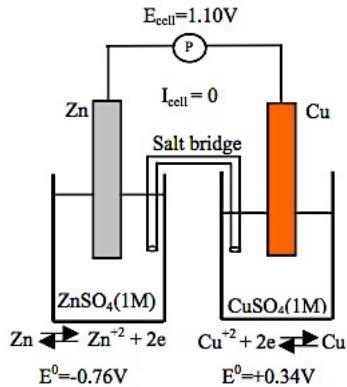
(*) Esta es una situación ideal. La resistencia típica de un voltímetro de alta calidad requerido para esta medida es $\sim 10^{12}$ a $10^{14} \Omega$, y por lo tanto fluirá una corriente muy pequeña 10^{-14} a $10^{-12} A$. Esta corriente se considera demasiado pequeña para perturbar el equilibrio electroquímico

2.- ¿Cómo se mide la f.e.m. de la celda galvánica?

6. Complementos ...

• ¿Cómo se mide la diferencia de potencial en una celda electroquímica?

- la lectura del potenciómetro es el potencial de la celda, E_{celda} , y representa la diferencia de potencial entre las dos semiceldas
- ya que esta diferencia de potencial es la *fuerza impulsora* para los electrones, suele denominarse *fuerza electromotriz de la celda* (f.e.m.)



■ ¿qué ocurrirá si hay flujo de corriente?

- cuando haya flujo de corriente la diferencia de potencial irá disminuyendo
- es decir, la diferencia de potencial entre los terminales será menor que la *fem* de la celda.
- la *f.e.m. de una celda nos indica la capacidad máxima de la celda para producir trabajo eléctrico*

Figura 1A.- Medida de la fem de una celda Daniell:

- *no hay* flujo neto de corriente en la celda
- hay equilibrio electroquímico en cada semicelda y en la celda
- *no hay* reacción neta ni en interfases ni en celda

- **NOTA:** un voltímetro ordinario conectado a los polos de una celda galvánica sólo mediría su *fem* de manera aproximada, ya que no puede funcionar sin un pequeño flujo de corriente.

73

2.- ¿Cómo se mide la f.e.m. de la celda galvánica?

6. Complementos ...

NOTA sobre los voltímetros:

- todos los voltímetros tienen dos terminales/entradas para medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda
- un input es rojo y el otro negro
- el aparato está construido para indicar el signo y la magnitud del potencial del electrodo conectado al input rojo con respecto al del electrodo conectado al input negro
- si el potencial del electrodo conectado al terminal rojo es más positivo que el conectado al terminal negro, la aguja se desplazará en dirección positiva (generalmente hacia la derecha), o si el aparato es digital aparecerá un signo + delante de la lectura
- en este caso se puede considerar al electrodo unido al terminal positivo como un *sumidero* de electrones respecto al electrodo conectado al terminal negativo, el cual se podría considerar a su vez como una *fuente* de electrones
 - alternativamente, el electrodo conectado al terminal negativo también se podría describir como teniendo una mayor presión de electrones
 - ello implica que si se proporciona una vía de baja impedancia los electrones fluirán espontáneamente desde el electrodo con menor potencial hacia el electrodo con mayor potencial

74