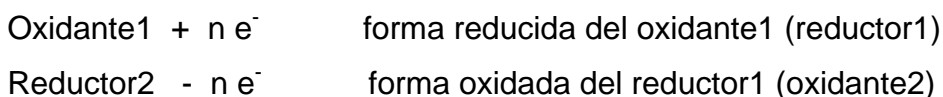


TEMA 13

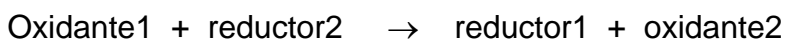
REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

I. CONCEPTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Una reacción de oxidación-reducción (redox) es una reacción de transferencia de electrones. La especie que pierde los electrones se oxida y la que los gana se reduce. Se llama reductor a la especie que cede los electrones y oxidante a la que los capta.



Ambas semireacciones no pueden ocurrir por separado. La reacción global sería:



Un sistema redox o par redox está formado por un oxidante y su reductor conjugado Ox1/Red1. Para que tenga lugar una reacción redox necesitamos dos semireacciones o sistemas redox. Podemos ver que siempre la oxidación y la reducción tienen lugar a la vez. No puede darse una sin la otra. Los electrones que se pierden en la reacción de oxidación son los ganados por la especie que se reduce.

II. NÚMERO DE OXIDACIÓN Y AJUSTE DE LAS REACCIONES REDOX

Con el fin de simplificar el ajuste de reacciones redox complejas, se introduce el concepto de número de oxidación que se define como la carga que tendría un átomo si los electrones del enlace se asignaran al elemento más

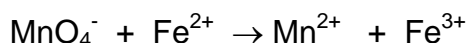
electronegativo (quedando así el compuesto constituido por iones). El número de oxidación de un átomo en una molécula es un concepto ficticio.

Reglas para la asignación del número de oxidación:

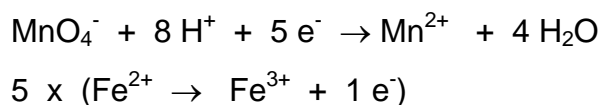
- a) El estado o número de oxidación de un elemento en estado fundamental o sin combinar es cero.
- b) El número de oxidación de un elemento en un ión monoatómico es igual a la carga del ión.
- c) Ciertos elementos tienen el mismo número de oxidación en todos o casi todos sus compuestos:
 - Alcalinos (+1) → Grupo I
 - Alcalinoterreos (+2) → Grupo II
 - Flúor (-1)
 - Oxígeno (-2). Excepto peróxidos O_2^{2-} que es (-1)
 - Hidrógeno (+1). Excepto en hidruros metálicos que es (-1)
- d) La suma de los números de oxidación de todos los átomos de una especie neutra es cero y de un ión es la carga del mismo (Ej.: SO_4Na_2 y MnO_4^-)

Ajuste de reacciones redox:

La reacción global se divide en dos semireacciones, una de oxidación y otra de reducción que se ajustan separadamente. Finalmente se combinan de tal manera que no haya cambio neto del número de electrones:



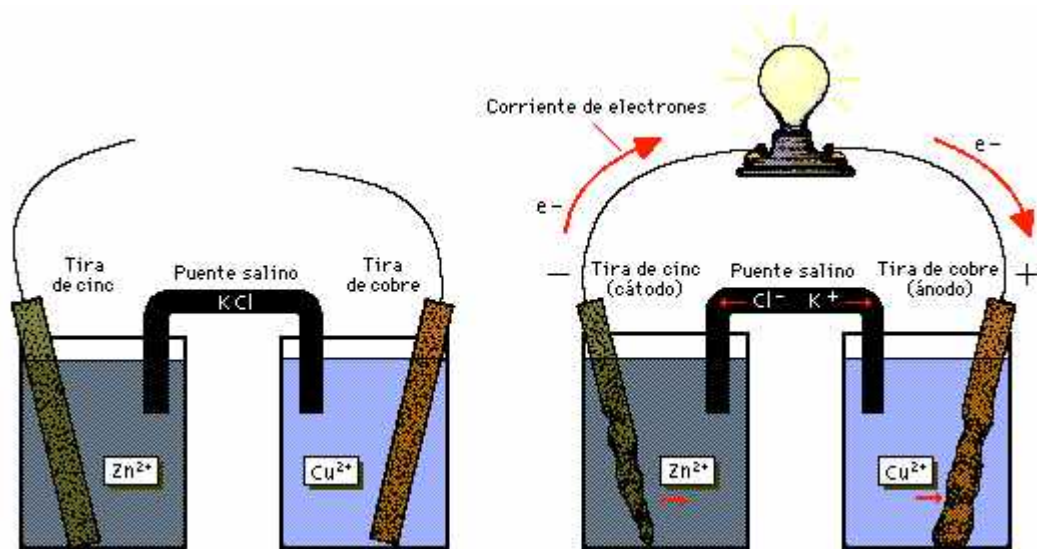
El ajuste quedaría:



Por lo general las reacciones redox tienen lugar en disolución por lo que las sustancias se comportan como electrolitos. Así, las reacciones suelen escribirse en forma iónica.

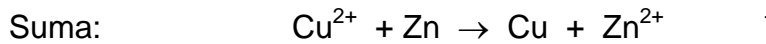
III. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En una pila electroquímica o galvánica se convierte la energía química en eléctrica. Están basadas en un proceso redox espontáneo. Por ejemplo, en el esquema siguiente se muestra una pila Zn/Cu:



En su forma más sencilla consta de dos cubas, en una hay una solución acuosa de $CuSO_4$ y un electrodo de cobre. En la otra hay una solución de $ZnSO_4$ y un electrodo de Zn. Ambos electrodos se conectan mediante un conductor metálico externo. Las disoluciones se mantienen en contacto a través de un puente salino que permite el contacto eléctrico y mantiene la electroneutralidad de las disoluciones. Si colocamos un voltímetro en el conductor externo se observa paso de corriente. Al cabo de cierto tiempo la disolución de Cu^{2+} (inicialmente azul) se va decolorando y el electrodo de Zn se

va disolviendo. Lo que sucede es que el Zn metálico se oxida a Zn^{2+} y el Cu^{2+} se reduce a Cu metálico.



El proceso prosigue hasta que se alcance el estado de equilibrio reversible. Los electrones pasan del Zn al Cu a través del conductor externo. En la cuba 1 los iones Cu^{2+} migran de la disolución al electrodo, en la cuba 2 los iones Zn^{2+} migran desde el electrodo a la disolución. El circuito se completa con la participación los iones del puente salino: los iones NO_3^{-} se dirigen hacia la cuba 2 y los Na^{+} hacia la 1.

Lo que marca el voltímetro externo es el potencial de la pila: la fuerza electromotriz.

Esto permite conocer diferencias de potencial. Esto se conoce como potencial de celda, y depende de la naturaleza y concentración de las especies electroactivas y de la temperatura.

IV. ECUACIÓN DE NERNST

Relaciona el potencial de celda con la concentración.

El trabajo eléctrico necesario para mover una carga q a través de una diferencia de potencial AE (f.e.m. de la celda) es:

$$W = -q AE \quad (1 \text{ Jul} = \text{cb} \times \text{vol})$$

El signo negativo aparece porque el trabajo lo realiza el sistema y es igual a la variación de la energía libre de Gibbs a presión y temperatura constantes: $W = \Delta G$

Si n moles de electrones pasan a través del conductor externo: $q = nF$

$$W = -nF(\Delta E) = \Delta G \quad \Delta E = -\Delta G/nF$$

Por otro lado:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{siendo } Q \text{ la relación de concentraciones}$$

En equilibrio ($\Delta G = 0$) y ($\ln Q = \ln K$)

Así tendremos:

$$\Delta E = -\Delta G^\circ/nF - RT/nF \ln Q = \Delta E^\circ - RT/nF \ln Q$$

ΔE° es una constante para cada sistema redox (potencial estándar de celda). Es el potencial de la pila cuando todas las actividades de las especies electroactivas son igual a 1.

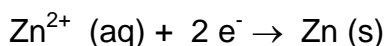
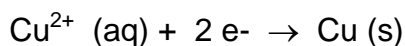
Teniendo en cuenta $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$; $F = 96500 \text{ cb}$; $R = 8.32 \text{ J/Kmol}$; $\ln A = 2.303 \lg A$

Podemos escribir: $\Delta E = \Delta E^\circ - 0.059/n \lg Q$ EC. NERNST

En el equilibrio $\Delta E = 0$, y $Q = K$, por lo que:

$$\lg K = \Delta E^\circ n / 0.059 \quad K = 10^{\Delta E^\circ n / 0.059}$$

Lo que es realmente posible experimentalmente son los potenciales de celda (diferencia de potencial entre las dos semiceldas), pero sería más cómodo disponer de una relación de potenciales de cada semicelda que nos permitiría calcular en cada caso el potencial de cualquier celda. Así si disponemos de los potenciales de reducción de la celda anterior:

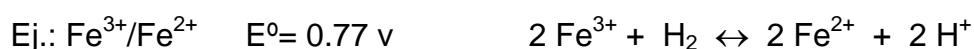


$$AE^0 = E^0 \text{ cátodo} - E^0 \text{ ánodo}$$

Como sólo podemos medir diferencias de potencial, tenemos que hacer que arbitrariamente el potencial de una semicelda sea cero y medir así las demás. Así surge el electrodo normal de hidrógeno. Está formado por un hilo de platino sumergido en una disolución 1M en H^+ , sobre la que se burbujea H_2 a la presión de 1 atmósfera. Todos los demás potenciales de semicelda se calculan combinando esta semicelda con el electrodo normal de hidrógeno.

La magnitud y signo del potencial de celda nos da el potencial estándar de la semicelda en cuestión:

- a) Si $E^0 > 0$. La forma oxidada es un oxidante más fuerte que el H^+ . La especie se reduce espontáneamente ante el electrodo de hidrógeno.



- b) Si $E^0 < 0$. La forma reducida del sistema es un reductor más potente que el H_2 . Tiene lugar espontáneamente la reacción de oxidación de esta especie.



Para un sistema cualquiera, cuanto mayor y más positivo sea el potencial normal, tanto más oxidante será la forma oxidada del sistema.

Así se establece la serie electroquímica o escala de potenciales, consistente en la ordenación de los elementos químicos de acuerdo con sus potenciales normales crecientes referidos al electrodo normal de hidrógeno. Un elemento será reducido por todos los que estén por encima y oxidado por los que estén por debajo. La mayor o menor extensión de la reacción vendrá dada por la diferencia entre los potenciales.

Toda celda galvánica se compone de dos semiceldas, cada una de ellas con un electrodo inmerso en la disolución. La interfase entre la disolución y el electrodo se representa por una línea vertical. La línea vertical doble representa el contacto entre las dos disoluciones (puente salino). Siempre se entiende que las sustancias están disueltas en agua, a no ser que se indique su estado: sol, liq o gas.

Por convenio: $E_{\text{celda}} = E_{\text{derecha}} - E_{\text{izquierda}}$

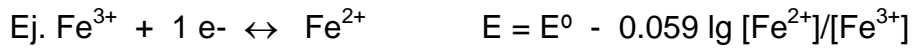
Los tipos de electrodos los podemos clasificar:

- a) 1ª especie. Electrodo metálico en contacto con una disolución de sus iones.
- b) 2ª especie. Electrodo metálico en contacto con un compuesto insoluble que contiene el ión del metal bañada por disolución con la sal soluble del anión
Ej.: electrodo de Ag/ClAg bañado en una disolución de Cl^- .
- c) 3ª especie. Electrodo inerte (Pt ó grafito) bañado en una disolución con los dos iones del metal. Ej.: electrodo de Pt en una disolución de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

V. FACTORES QUE AFECTAN AL POTENCIAL DE UN SISTEMA REDOX

Nos fijamos en la ecuación de Nernst. En primer lugar dependerá de la naturaleza del sistema (E^0). Además de esto, dependerá:

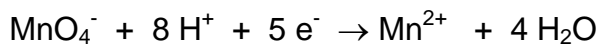
- a) Relación entre las concentraciones de la forma oxidada y la forma reducida



Si $[\text{Fe}^{3+}]$ disminuye (p.e. por formación de un precipitado o un complejo) entonces E disminuye.

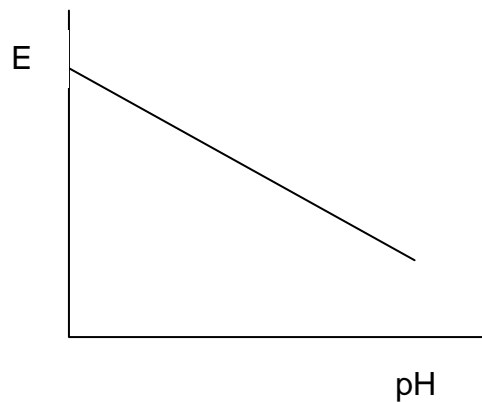
b) pH o acidez del medio. Podemos distinguir dos casos

b.1. Cuando el ión H^+ está presente en la ecuación de la reacción redox el pH influye cualquiera que sea su valor. Ej.: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-$. Como norma general el sistema es más oxidante en medio ácido y más reductor en medio alcalino.



$$E = E^0 - 0.059/5 \times \lg [\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8$$

$$E = E^0 - (0.059/5 \times \lg [\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-]) - (8/5 \times 0.059 \text{ pH})$$



b.2. El pH influye porque se produce la precipitación de alguno de los iones del sistema cambiando la relación de concentraciones. En este caso el pH sólo influye para aquellos valores en los que hay precipitación.

Así, para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en un medio suficientemente ácido, el pH no influye. Sin embargo, si la acidez disminuye, puede empezar a producirse la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A partir de este momento la concentración de Fe^{3+} es función de la acidez. Debe cumplirse:

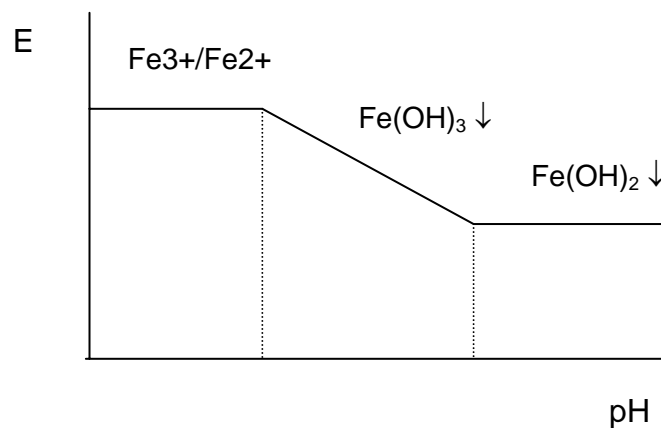
$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = K_{ps}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = K_{ps} / [\text{OH}^-]^3$$

$$E = E^0 - 0.059 \lg [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = E^0 - 0.059 \lg [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3 / K_{ps} =$$

$$E^0 + 0.059 \lg K_{ps} - 0.059 \lg [\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \times 3 \times \lg [\text{OH}^-] =$$

$$E^0 + 0.059 \lg K_{ps} - 0.059 \lg [\text{Fe}^{2+}] + 0.059 \times 3 \times (14 - \text{pH})$$



En la tercera parte de la curva, se cumple: $[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_{ps}$

En general el hidróxido de la forma oxidada suele ser más insoluble. Por eso los sistemas son más oxidantes en medio ácido que en medio alcalino.

c) Influencia de iones que formen precipitados con alguna de las especies electroactivas

El potencia pasa a depender de la concentración de precipitante y del Kps del precipitado. Si se precipita la forma oxidada el sistema se hace más reductor y si se precipita la forma reducida, el sistema se hace más oxidante.

En el sistema Ag^+/Ag

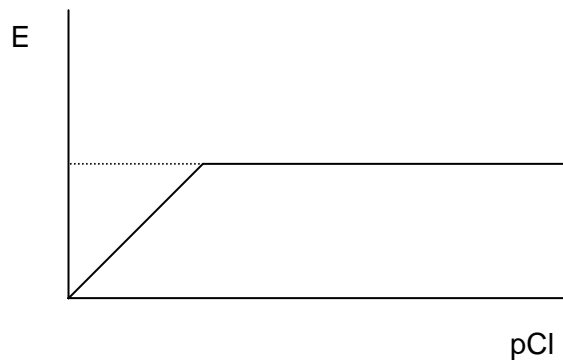
$$E = E^0 - 0.059 \lg 1/[Ag^+] = E^0 - 0.059 pAg \quad (\text{donde } pAg = -\lg [Ag^+])$$

Si añadimos cloruros al sistema, se forma $[AgCl]$. La $[Ag^+]$ será ahora la que permite la solubilidad.

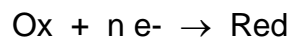
$$[Ag^+][Cl^-] = Kps \quad Kps = 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 10^{-10} / [Cl^-] \quad -\lg [Ag^+] = 10 + \lg [Cl^-]$$

$$pAg = 10 - pCl \quad E = E^0 - 10 \times 0.059 + 0.059 pCl$$



d) Influencia de los iones formadores de complejos.



Si se compleja la forma oxidada el sistema se hace más reductor.
Si se compleja la forma reducida el sistema se hace más oxidante.

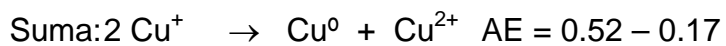
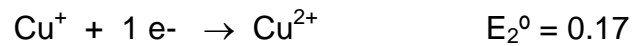
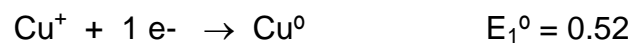
El potencial pasa a depender de la constante de formación del complejo y de la concentración de agente complejante.

Ej.: Fe^{3+}/Fe^{2+} al añadir F^- el sistema se hace más reductor.

DISMUTACIÓN

Consiste en una autotransformación de un ión para pasar a un estado de valencia superior y otro inferior. Se da en iones que tienen al menos tres estados de oxidación.

Ejemplo:



Para que el proceso sea espontáneo: $E_1^0 > E_2^0$

TABLA 7.1 POTENCIALES DE REDUCCION ESTANDAR A 25 °C*

Semirreacción, solución ácida	E° (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.890
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2.075
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.74
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.512
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.458
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.360
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36
$O_2(g) + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	1.210
$Br_2(\ell) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.078
$AuCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.001
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.908
$PtCl_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.811
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.799
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\ell)$	0.796
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0.535
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.535
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.518
$Cu^{2+} + 2Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$	0.447
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.361
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.339
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + 2Cl^-$	0.268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.222
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0.160
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0 (por definición)
$H^+ + D^+ + 2e^- \rightleftharpoons HD(g)\dagger$	-0.0076
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.236
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0.282
$Eu^{3+} + e^- \rightleftharpoons Eu^{2+}$	-0.35
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.355
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.42
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44

Relación de problemas: REACCIONES REDOX

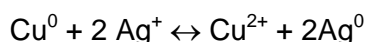
1. Completar y ajustar:

- a) $\text{VO}_2^+ (\text{aq}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{VO}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ (Medio ácido)
b) $\text{HCOOH} (\text{aq}) + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ (Medio ácido)
c) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) + \text{I}^- (\text{aq})$ (Medio ácido)
d) $\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{Br}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{Br}^- (\text{aq})$ (Medio básico)

2. Hacer un diagrama de la celda $\text{Pt} (\text{s}) / \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) // \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})$ indicando en qué dirección se mueven los electrones en el circuito externo y los iones en el puente salino. Escribir una ecuación ajustada para la reacción redox.

3. Calcular el potencial que adquiere una lámina de plata metálica sumergida en una disolución de sulfato de plata 10^{-2} M. $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.8$ v

4. Para la reacción:



Calcular la concentración de Ag^+ que se encuentra en equilibrio con una concentración 0.1 M de Cu^{2+}

$$E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.8 \text{ v}, E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ v}$$

5. A la temperatura de 25 °C y presión de 1 atmósfera, la f.e.m. de la celda $\text{Pt} (\text{H}_2) / \text{H}^+ (\text{x}) // \text{KCl} (\text{sat}) / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ es 0.4783 v. Calcular el pH de la disolución tampón sabiendo que el potencial del electrodo de calomelanos saturado en estas condiciones es 0.2420 v.

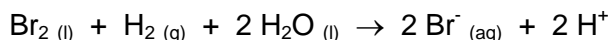
6. En medio suficientemente ácido el ión permanganato oxida al ión cloruro a cloro.

$$E^0 (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ v}; E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ v}.$$

Calcular la constante de equilibrio de dicha reacción a 25 °C.

7. Una pila galvánica está construida con un cátodo formado por $\text{Pt} (\text{s}) \text{H}_2 (\text{g}) / \text{H}^+ (\text{aq})$ (1 M) conectado a un ánodo de $\text{Pt} (\text{s}) \text{H}_2 (\text{g}) / \text{H}^+ (\text{aq})$ en el que no conocemos la concentración de H^+ , pero ésta se mantiene constante gracias a una disolución reguladora formada por un ácido débil HA (0.1 M) y a su base conjugada A^- (0.1 M). El potencial de esta pila es 0.150 v a 25 °C, con una presión de H_2 de 1 atm en ambos electrodos. Calcular: pH de la disolución reguladora y constante de acidez de HA.

8. Para una pila galvánica en la que la ecuación global es:



$$E^0 (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.065 \text{ v}; E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ v}.$$

a) Calcular ΔE^0 .

b) Se añade ión plata (I) hasta que precipita bromuro de plata en el cátodo y la concentración de plata (I) es 0.06 M. Entonces se mide el potencial de celda resultando ser 1.710 v a una $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ y una presión de H_2 de 1 atm. Calcular la concentración de bromuro en estas condiciones.

c) Calcular la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata.