



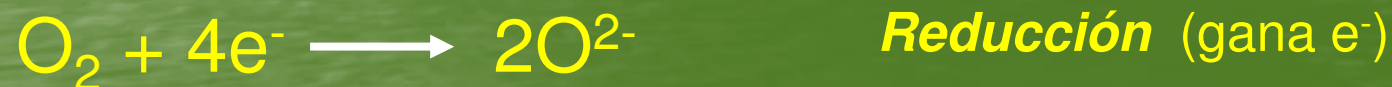
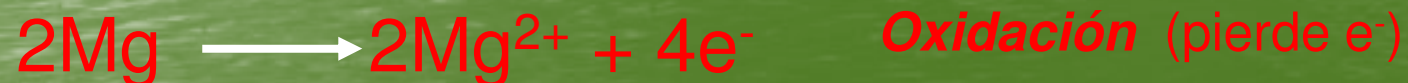
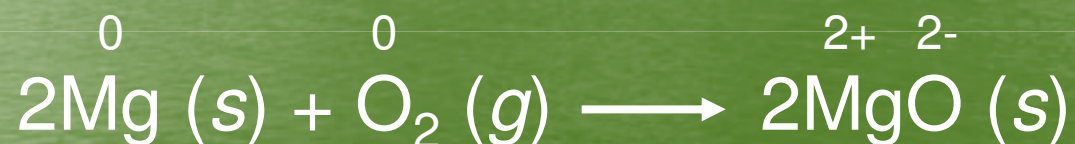
## Tema 5. Oxidación Reducción

Prof(a). María Angélica Sánchez Palacios



Los procesos electroquímicos consisten en reacciones de oxido-reducción en las cuales:

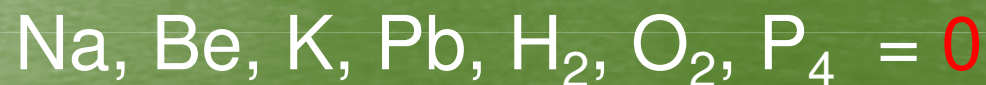
- La energía liberada por una reacción espontánea, es convertida en electricidad.
- La energía eléctrica, es usada para hacer que una reacción no espontánea ocurra.



## Número de oxidación

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

1. Los elementos libres o solos (sin combinar) tienen un número de oxidación igual a cero.



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



3. El número de oxidación del oxígeno es por lo general -2. En peróxidos como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_2^{-2}$  es -1.



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



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



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

$$3 \times (-2) + 1 + ? = -1$$

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

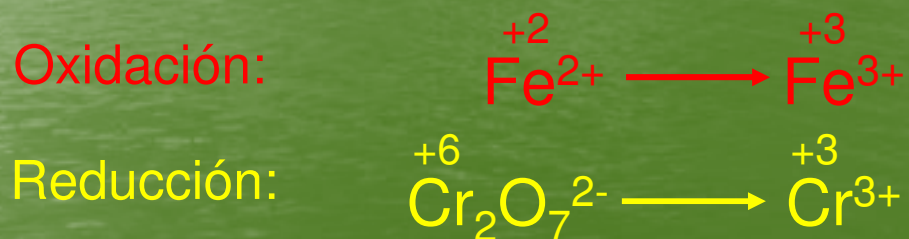
## Balanceo Ecuaciones Redox (Método ion electrón)

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

1. Escribir la ecuación sin balancear en forma iónica.



2. Separar la ecuación en dos semireacciones.



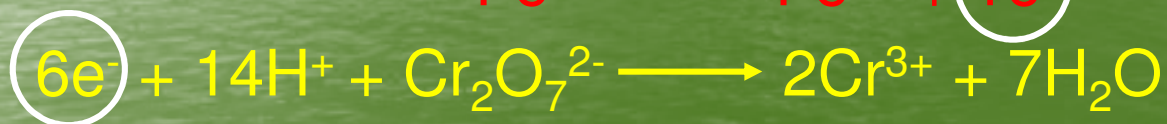
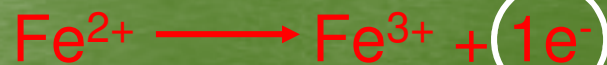
3. Balancear por inspección todos los elementos que no sean ni oxígeno ni hidrógeno en las dos semireacciones.



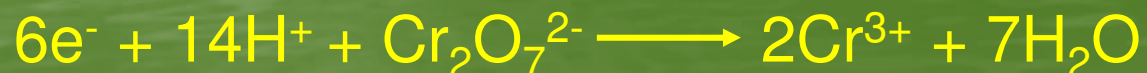
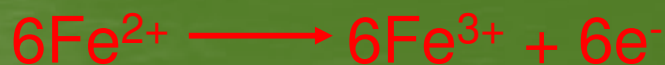
4. Para reacciones en medio ácido, agregar  $\text{H}_2\text{O}$  para balancear los átomos de O y  $\text{H}^+$  para balancear los átomos de H.



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

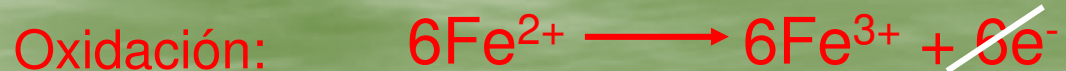


6. Si es necesario, igualar el número de electrones en las dos semireacciones multiplicando cada una de las reacciones por un coeficiente apropiado.





7. Sumar ambas semireacciones. El número de electrones en ambas partes debe cancelarse.

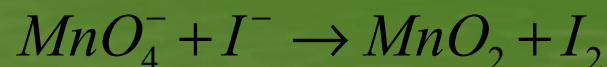


8. Verificar que el número de átomos y las cargas estén balanceadas.

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

9. Para reacciones en solución básica, igual paso 4, y agregar  $(\text{OH})^{-1}$  en ambos lados de la ecuación por cada mol  $\text{H}^+$  que aparezca en la ecuación. Verificar la formación de agua.

Balancear en  
medio básico

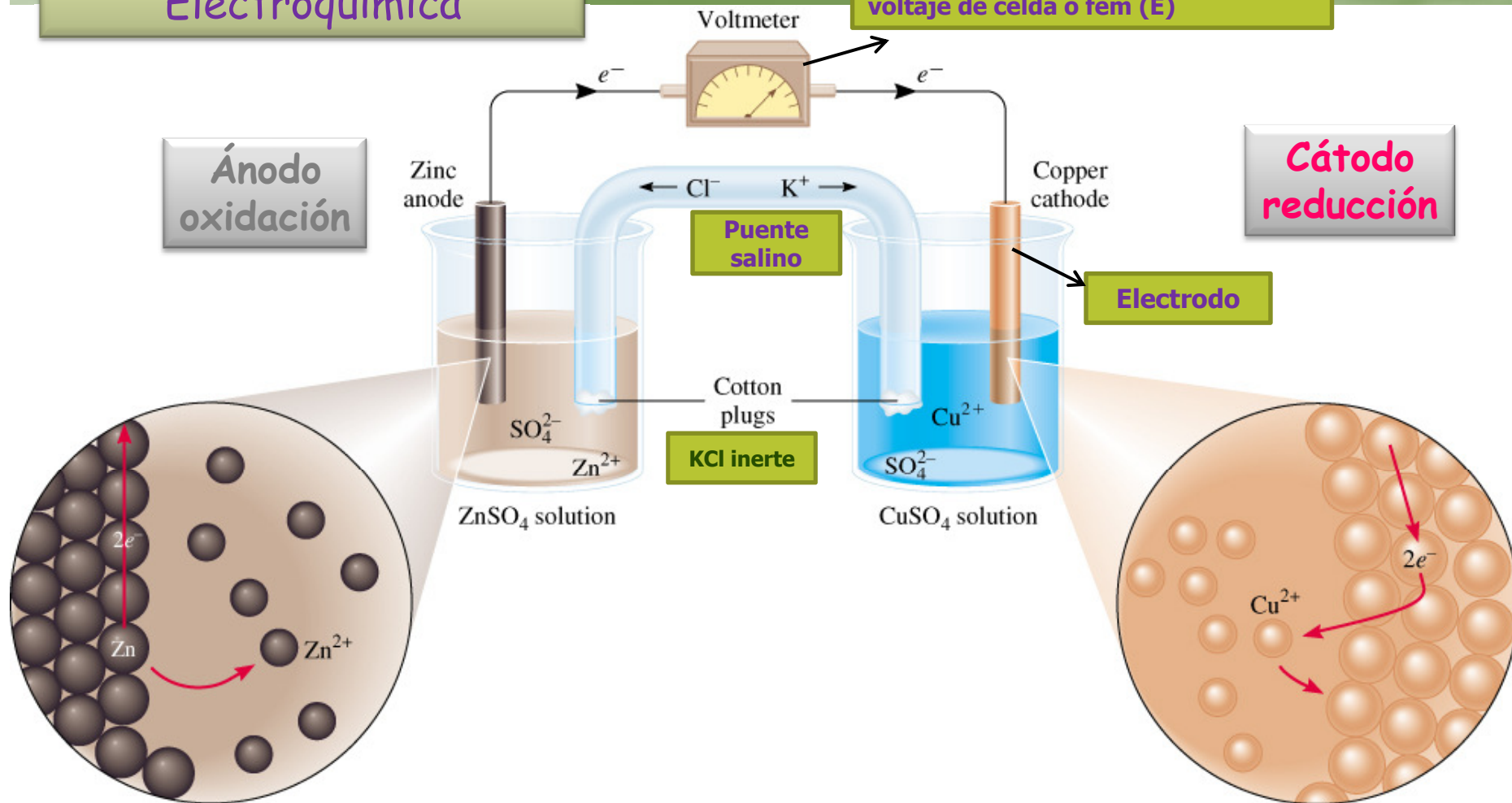


# Celda galvánica o Electroquímica

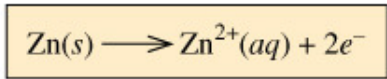
Mide diferencia potencial eléctrico, voltaje de celda o fem (E)

Ánodo oxidación

Cátodo reducción



Zn is oxidized to  $Zn^{2+}$  at anode.

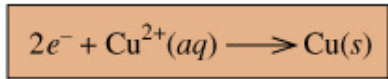


## Reacción redox espontánea

Net reaction



$Cu^{2+}$  is reduced to Cu at cathode.





## Celdas electroquímicas, galvánicas o voltaicas

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

- Voltaje de la celda
- Fuerza electromotriz (fem) o
- Potencial de la celda



### Diagramas de celdas



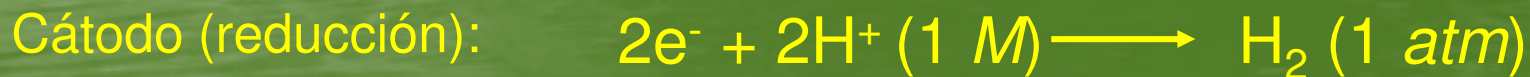
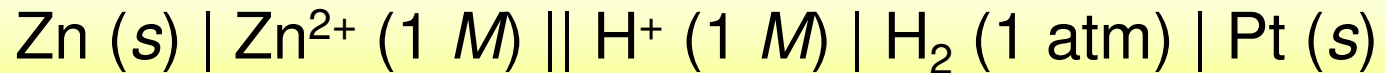
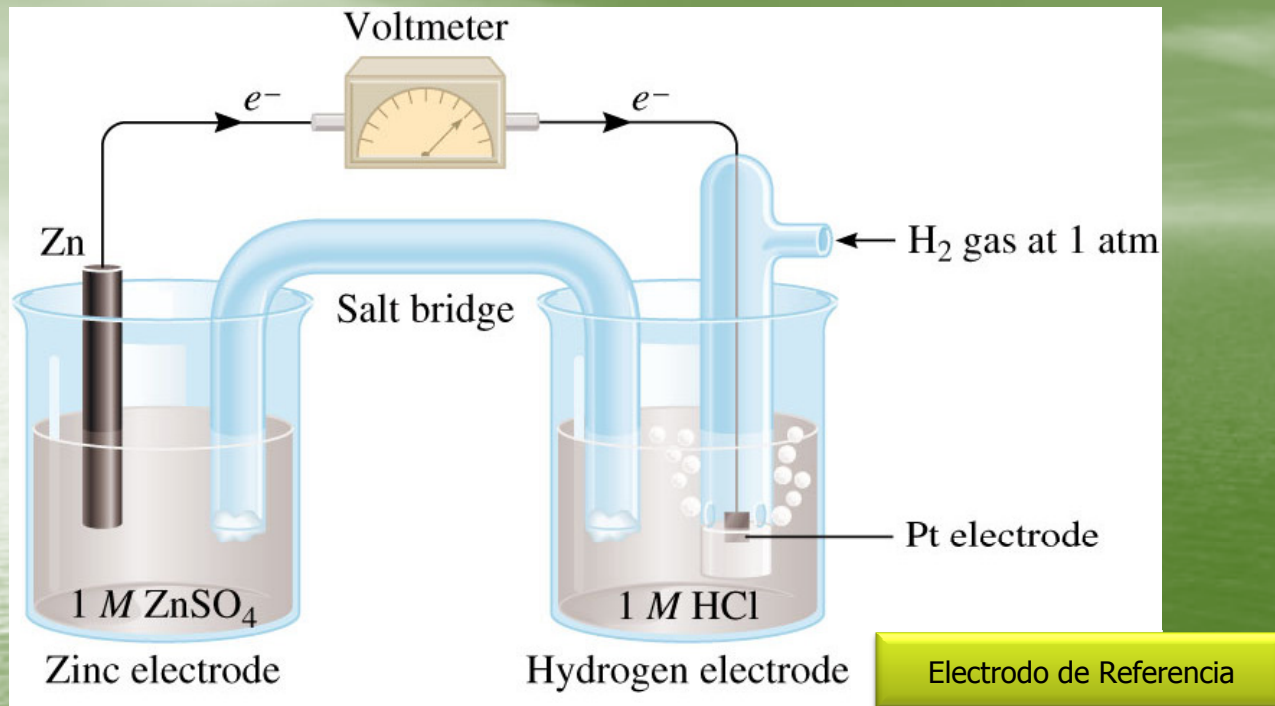
fem 1.10 V, 25°C



Ánodo

Cátodo

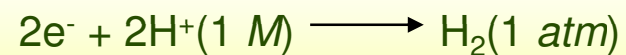
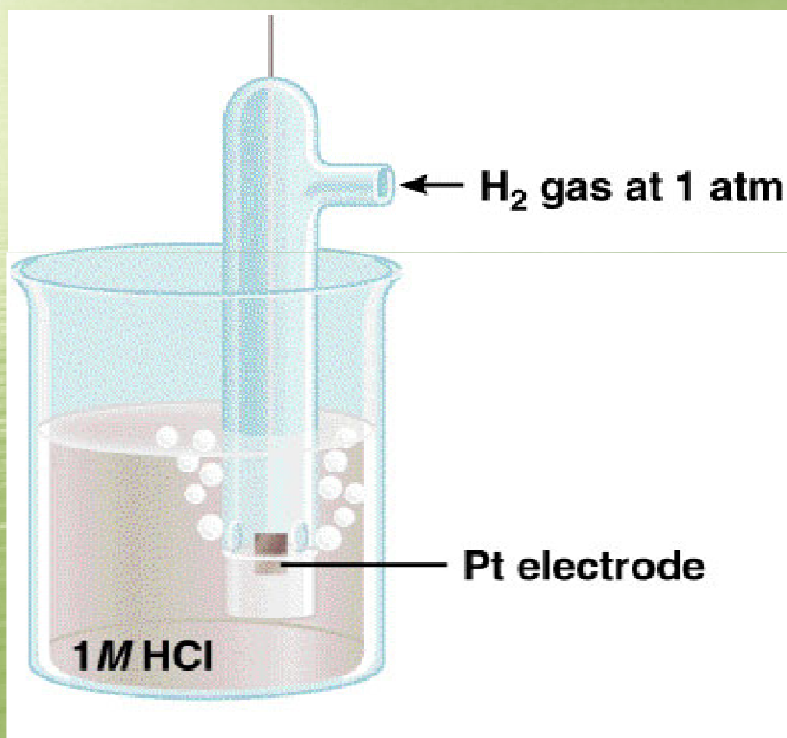
## Potenciales estándar de reducción





## Potenciales estándar de reducción

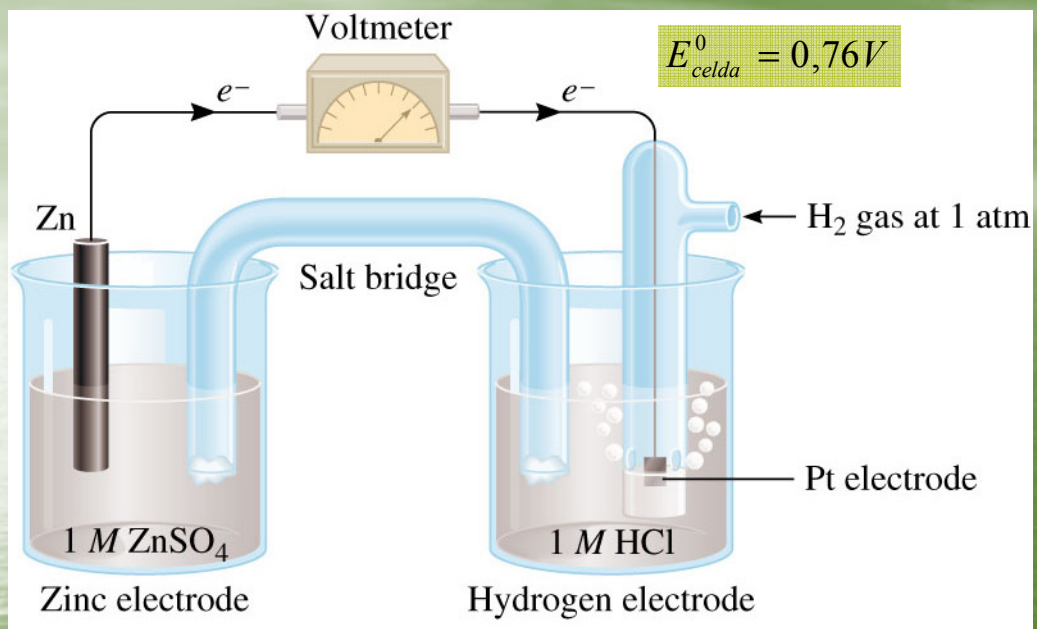
*El potencial estándar de reducción ( $E^0$ ) es el voltaje asociado con una reacción de reducción en un electrodo cuando todos los solutos se encuentran a 1 M y todos los gases están a 1 atm.*



$$E^0 = 0 V$$

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)

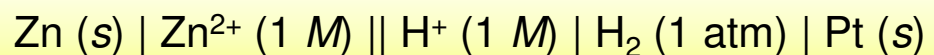
## Potenciales estándar de reducción



$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0$$

$$E_{\text{cátodo}}^0, E_{\text{ánodo}}^0$$

Potenciales estándar de reducción de los electrodos



$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

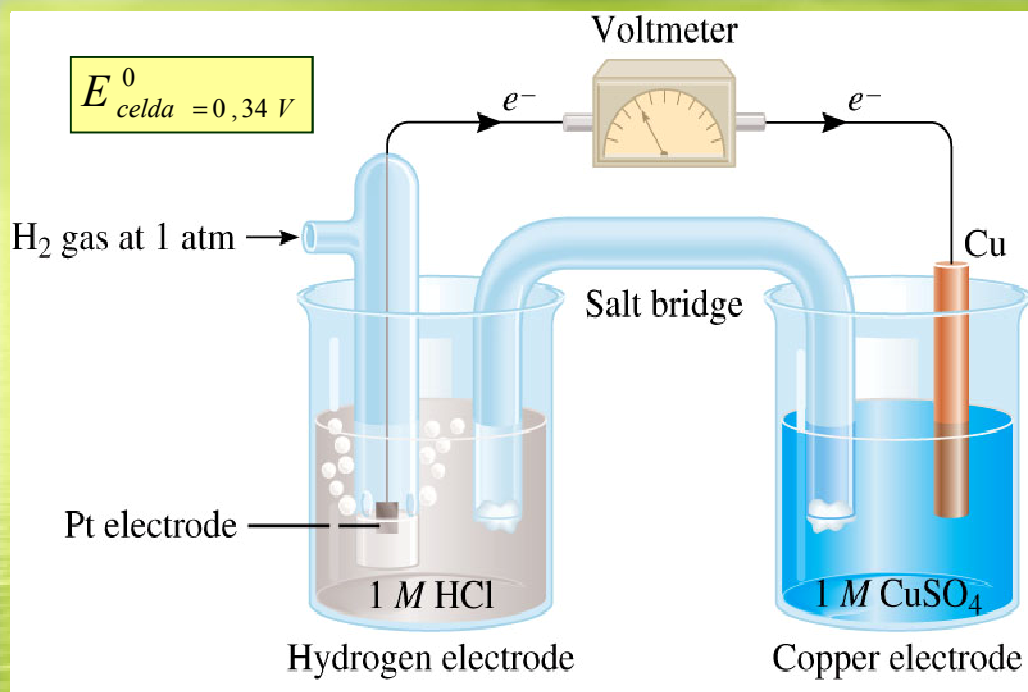
$$0,76 \text{ V} = 0 \text{ V} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

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





## Potenciales estándar de reducción



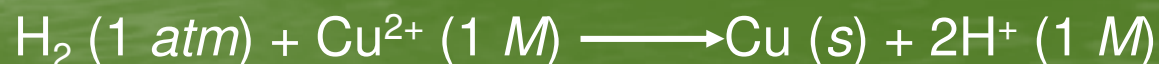
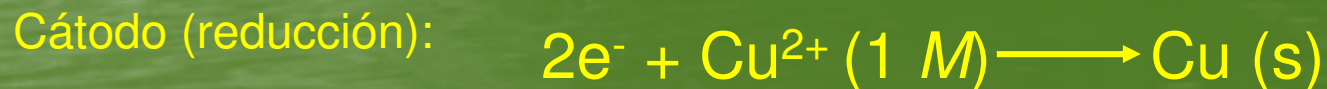
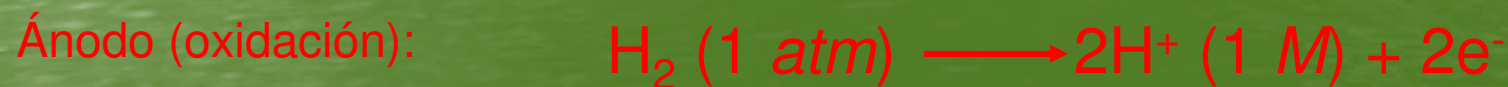
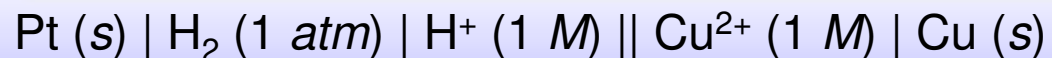
$$E^0_{\text{celda}} = 0,34 \text{ V}$$

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

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

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

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



**TABLE 19.1** Standard Reduction Potentials at 25°C\*

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

Increasing strength as oxidizing agent

Increasing strength as reducing agent

- El valor de E° para cada semireacción aparece tabulado.
- Entre E° sea más positivo mayor será la tendencia de la sustancia para ser reducida
- Las semireacciones son reversibles
- La variación de los coeficientes estiquiométricos de una semireacción no altera el valor de E°
- El signo de E° se cambia al invertir la reacción pero su magnitud permanece igual.

Ejercicio: Indique si Sn puede reducir las siguientes especies químicas:

- Zn<sup>2+</sup>
- Au

Además, señale cual es el agente oxidante mas fuerte y cual el agente reductor mas fuerte.

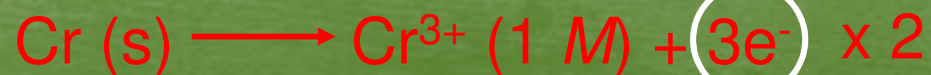




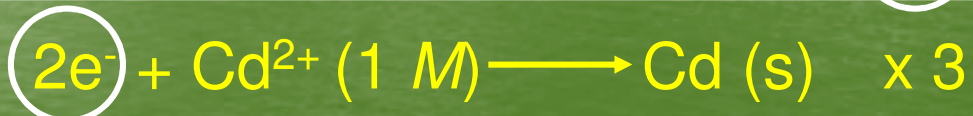
¿Cuál es la fem estándar de una célula electroquímica hecha de un electrodo Cd en 1.0 M de Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solución y un electrodo de Cr en 1.0 M de Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solución?



Ánodo (oxidación):



Cátodo (reducción):



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

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$$

# Espontaneidad de reacciones Redox

energía eléctrica = volts x coulombs  
= joules

Relación de  
 $E^0_{\text{celda}}$   
con  
 $\Delta G^0$  y  $K$

Carga total =  $nF$

$n$  = número de moles de electrones en la reacción

$$W_{\text{máx}} = W_{\text{ele}} \\ = -nFE_{\text{celda}}$$

$$1F = 96500 \text{ C / mol } e^- \\ 96500 \text{ J / V * mol } e^-$$

$$\Delta G = w_{\text{máx}} = -nFE_{\text{celda}}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{celda}}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$-nFE^0_{\text{celda}} = -RT \ln K$$

$$E^0_{\text{celda}} = \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln K \\ \therefore T = 298 \text{ K}$$

Calcule  $K$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$



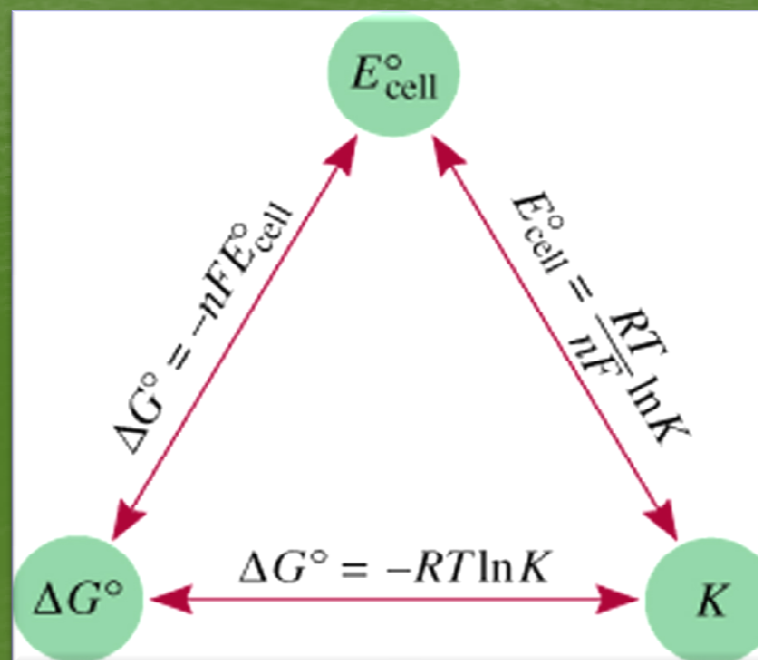
$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}}$$

## Espontaneidad de reacciones Redox

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}{n (96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})} \ln K$$

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$





## Espontaneidad de reacciones Redox

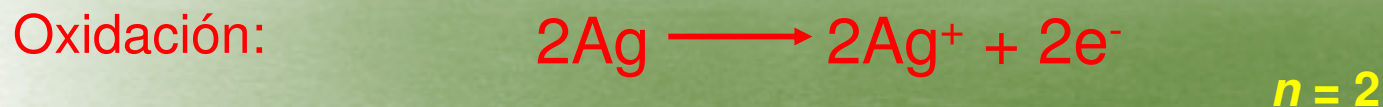
**TABLE 19.2** Relationships Among  $\Delta G^\circ$ ,  $K$ , and  $E^\circ_{\text{cell}}$

$\Delta G^\circ$	$K$	$E^\circ_{\text{cell}}$	Reaction Under Standard-State Conditions
Negative	$>1$	Positive	Favors formation of products.
0	$=1$	0	Reactants and products are equally favored.
Positive	$<1$	Negative	Favors formation of reactants.



¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción siguiente a 25°C?  
 $\text{Fe}^{2+} (\text{ac}) + 2\text{Ag} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe} (\text{s}) + 2\text{Ag}^+ (\text{ac})$

$$E_{\text{celda}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$



$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

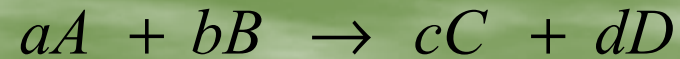
$$E^0 = -0.44 - (0.80)$$

$$E^0 = -1.24 \text{ V}$$

$$K = \exp \left[ \frac{E_{\text{celda}}^0 \times n}{0.0257 \text{ V}} \right] = \exp \left[ \frac{-1.24 \text{ V} \times 2}{0.0257 \text{ V}} \right]$$

$$K = 1.23 \times 10^{-42}$$

## Efecto de la concentración sobre la FEM de la celda



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

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q \quad \text{Si se divide } -nF$$

### Ecuación de Nernst

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

$$T = 298 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$



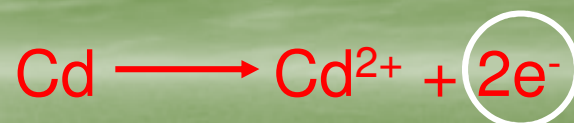


¿Tendrá lugar la siguiente reacción de forma espontánea a 250 °C si:

$[\text{Fe}^{2+}] = 0.60 \text{ M}$  y  $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$ ?

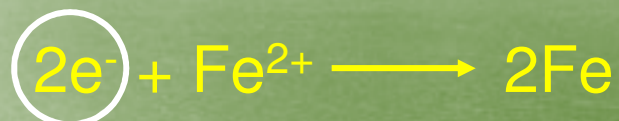


Oxidación:



$n = 2$

Reducción:



$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

$$E = 0.013 \text{ V}$$

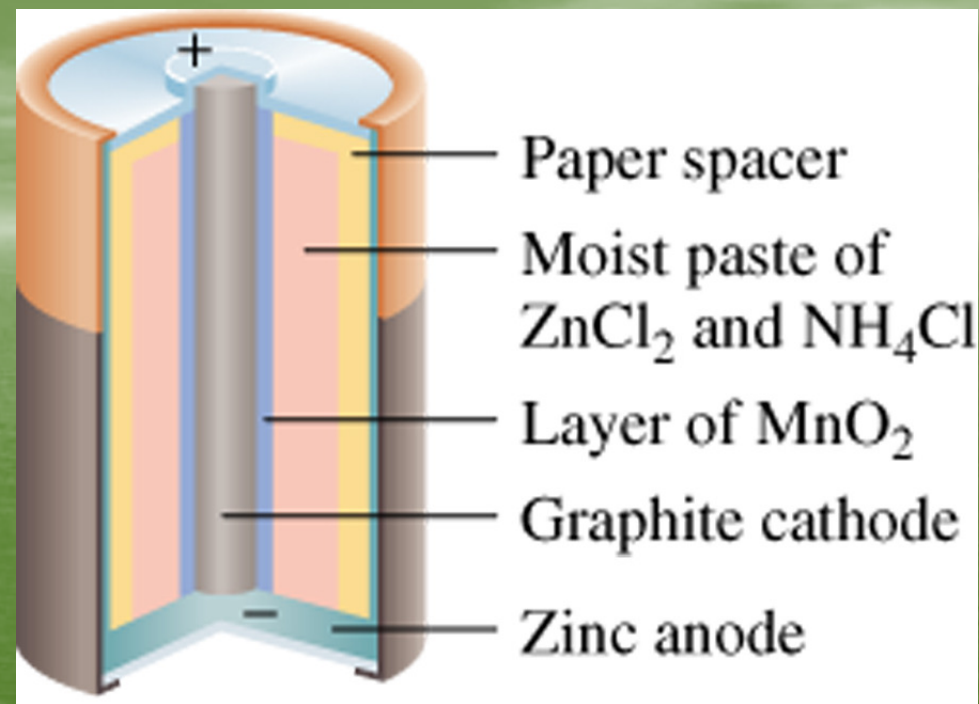
$$E > 0$$

**Espontáneo**

# Baterías

Batería de celda seca

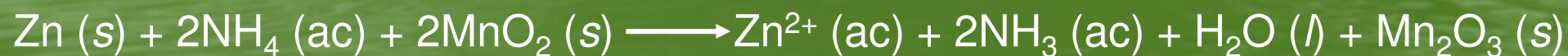
Celda de Leclanché



Anódo:

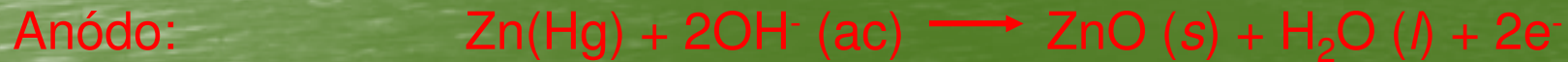
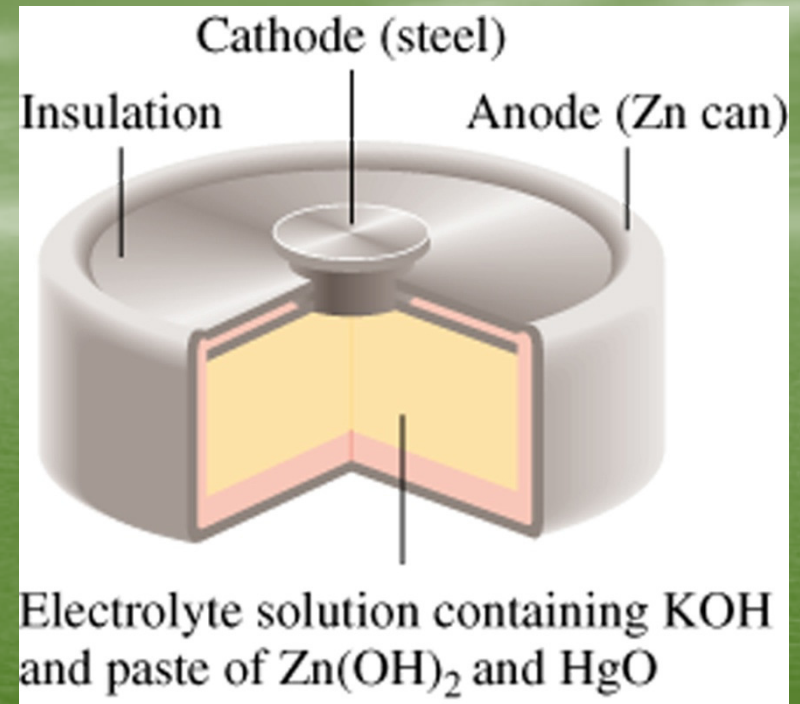


Catódo:



# Baterías

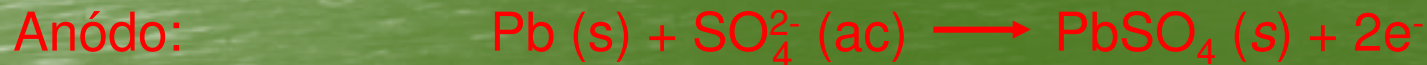
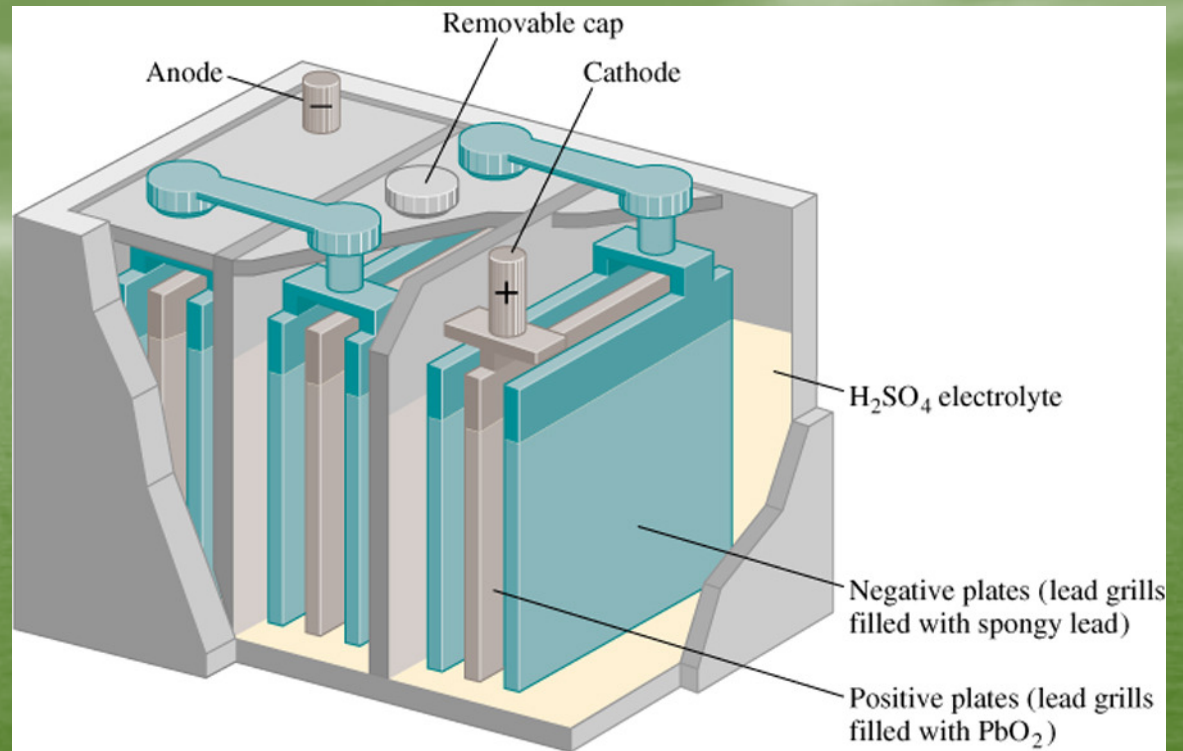
## Batería de mercurio



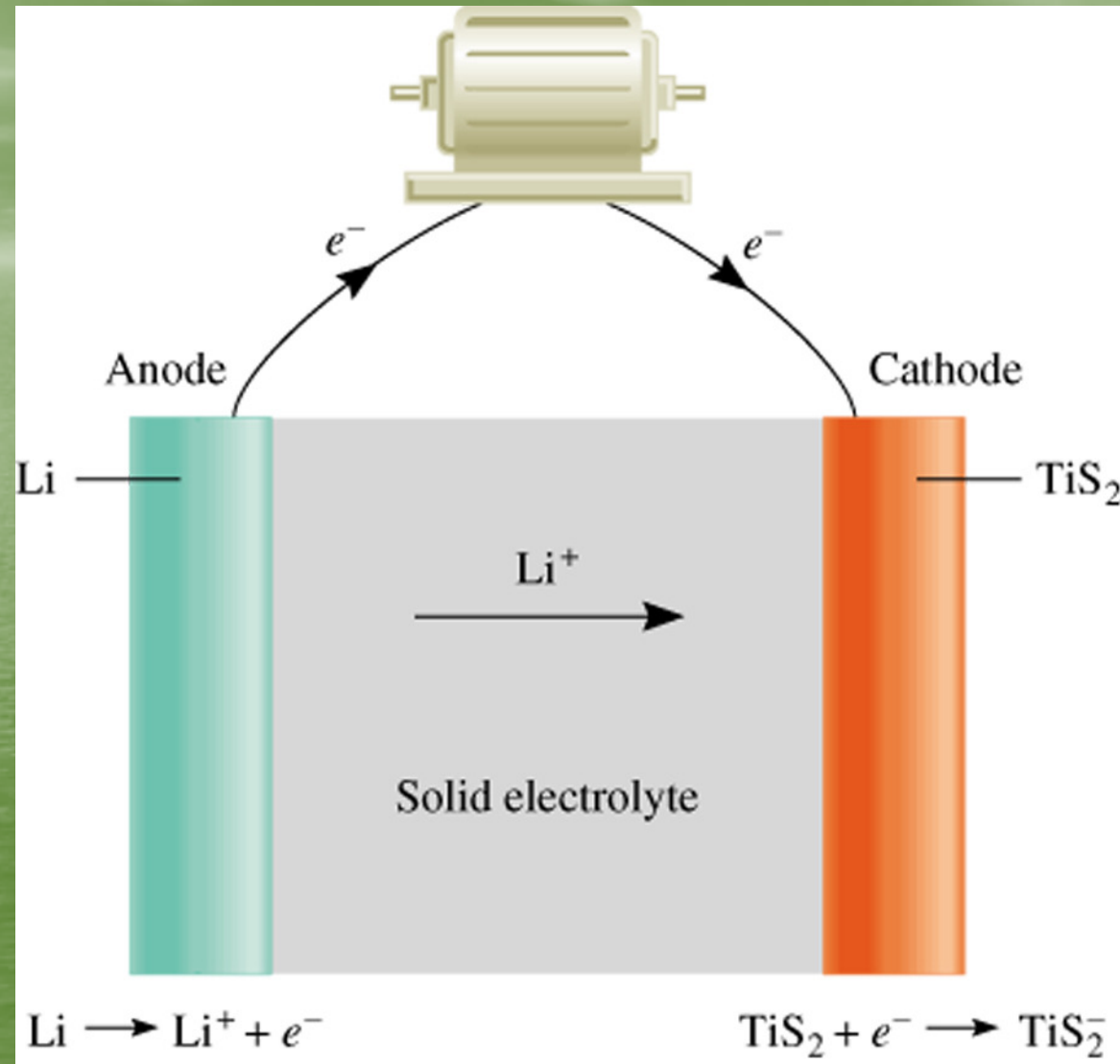


# Baterías

## Acumulador de plomo

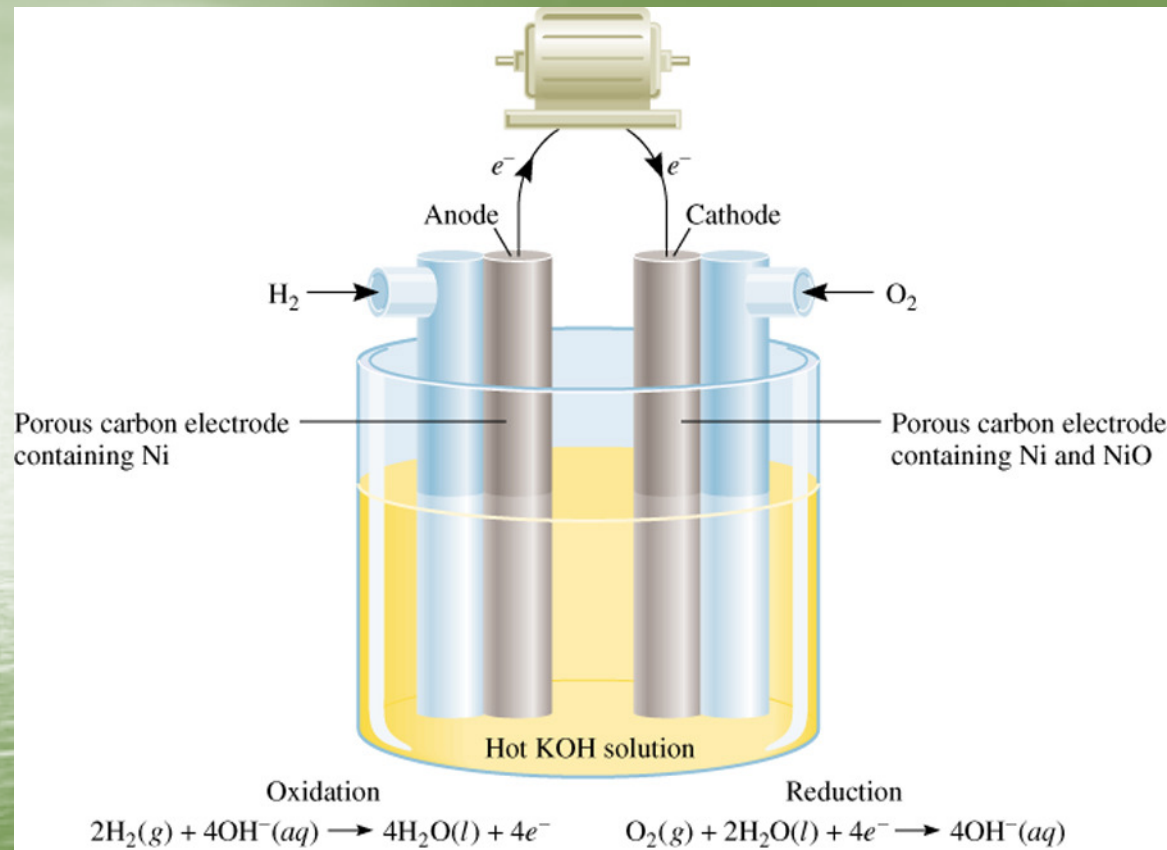


# Baterías

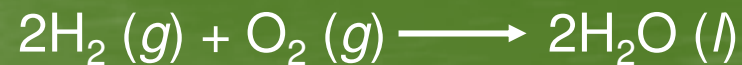


Batería de litio en estado sólido

## Baterías

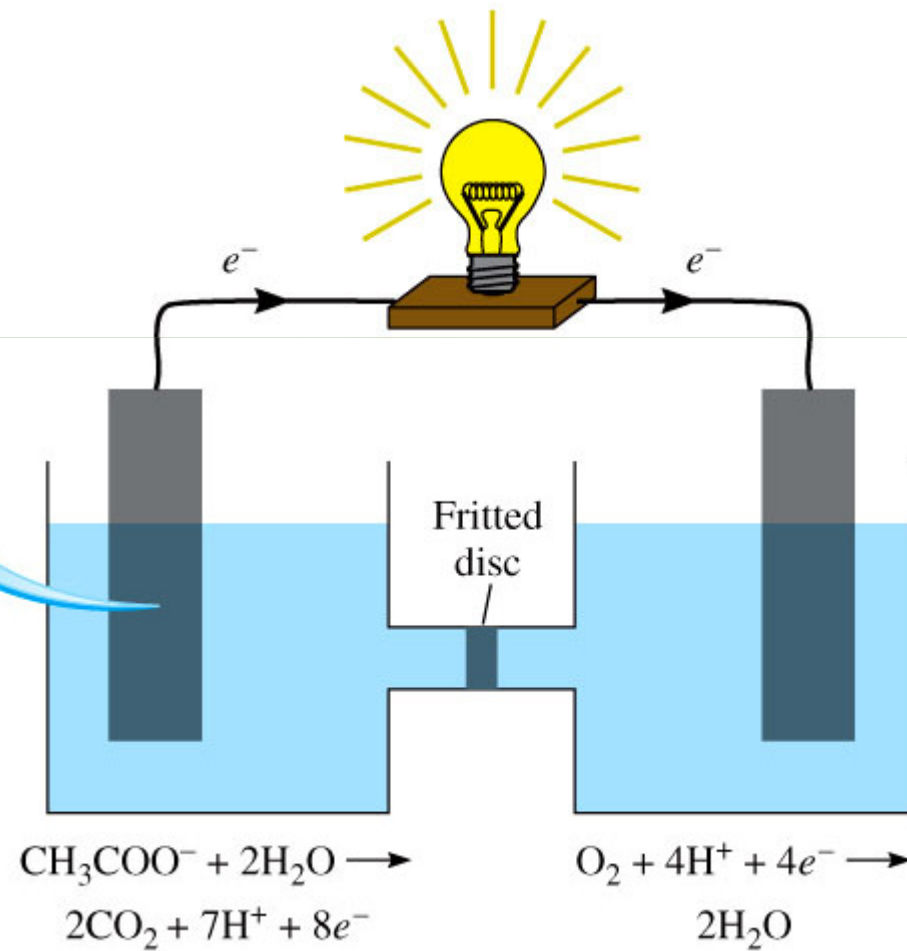
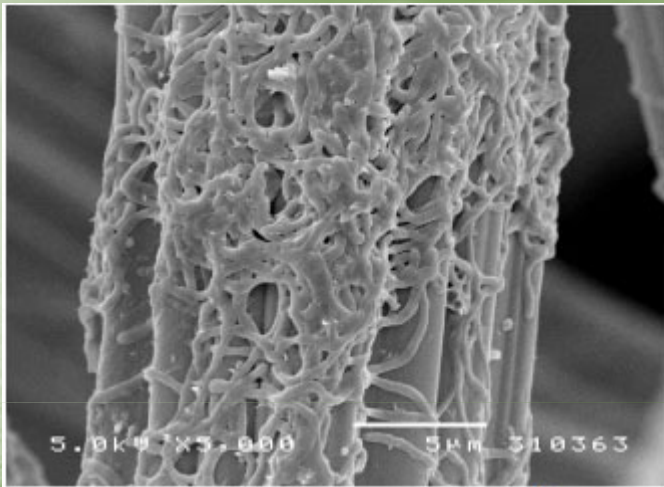
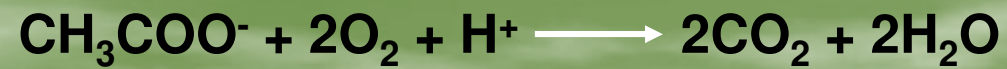


Una celda de combustible es una celda electroquímica que requiere un suministro continuo de reactivos para seguir funcionando

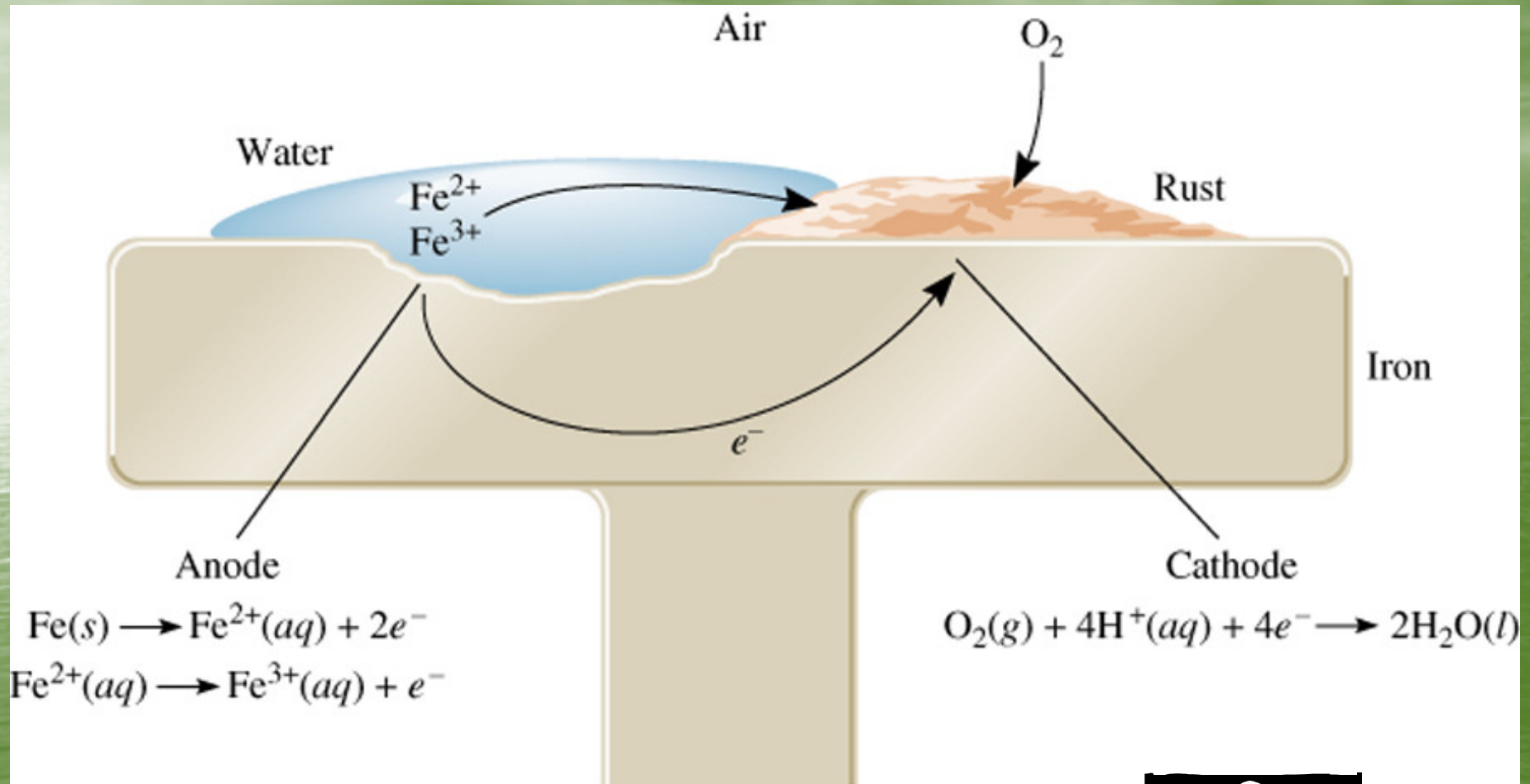




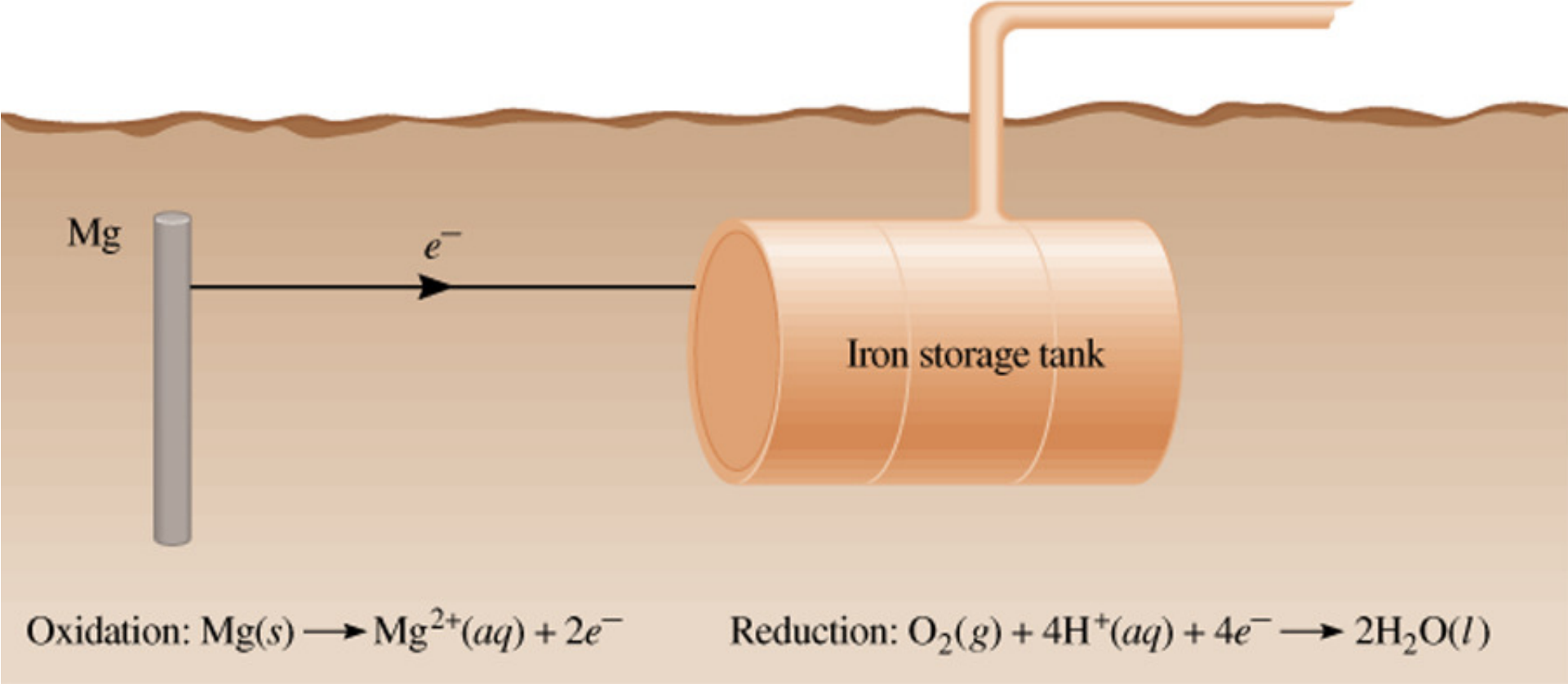
## La química en acción: el poder de las bacterias



**Corrosión:** Deterioro de los metales por un proceso electroquímico

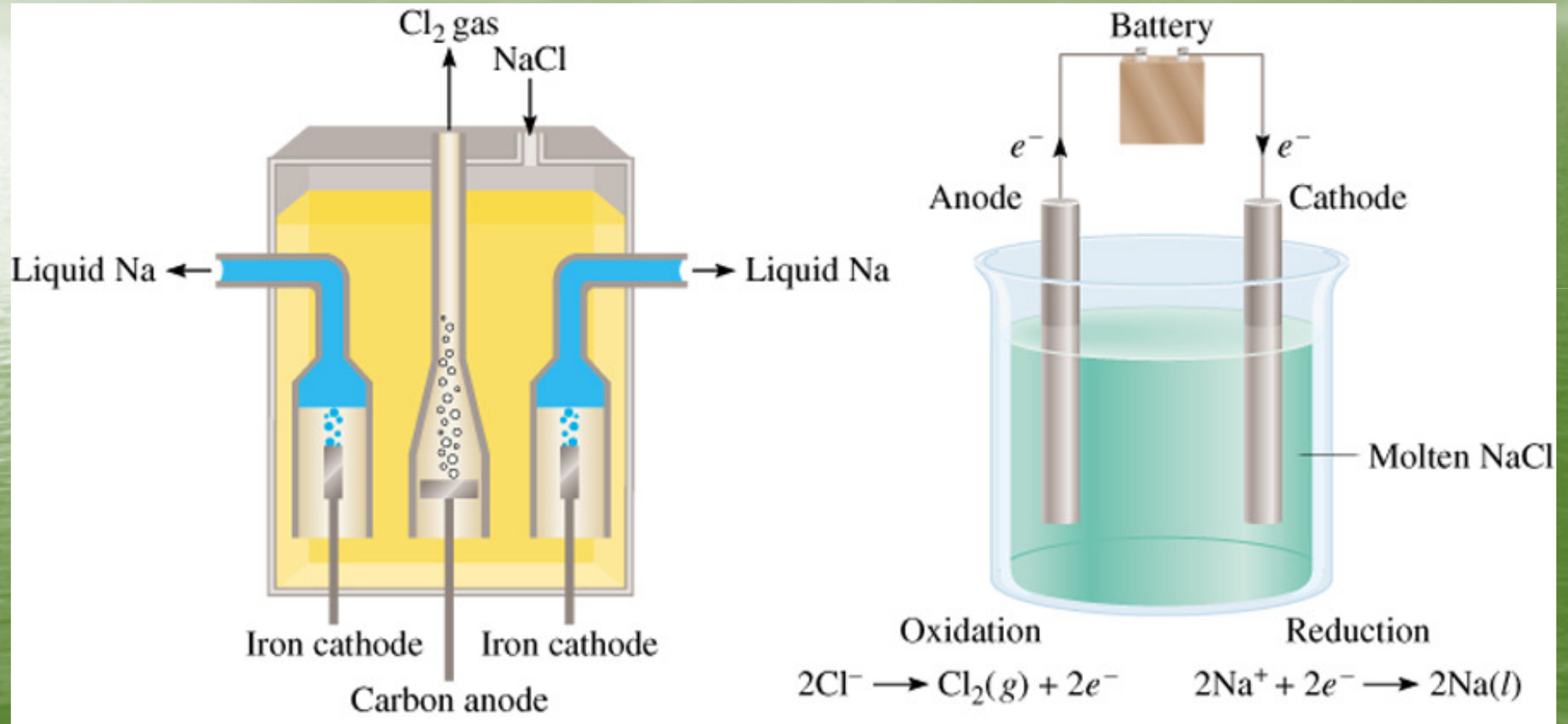


La protección catódica de un tanque de almacenamiento de hierro

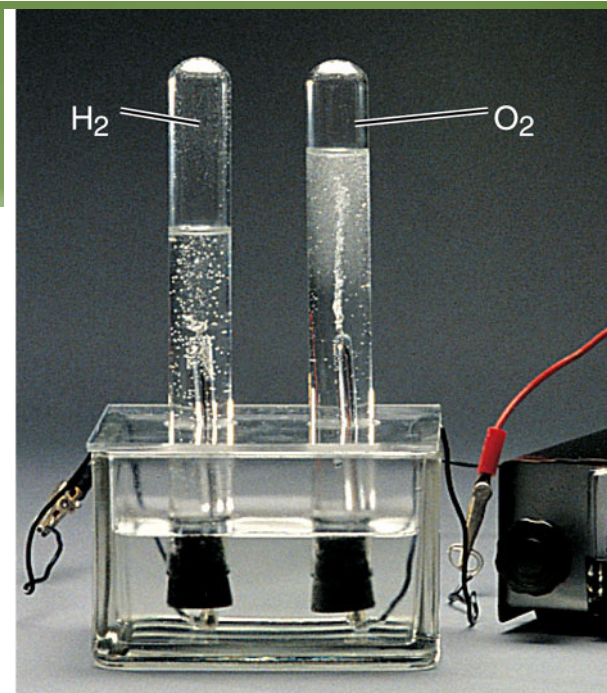
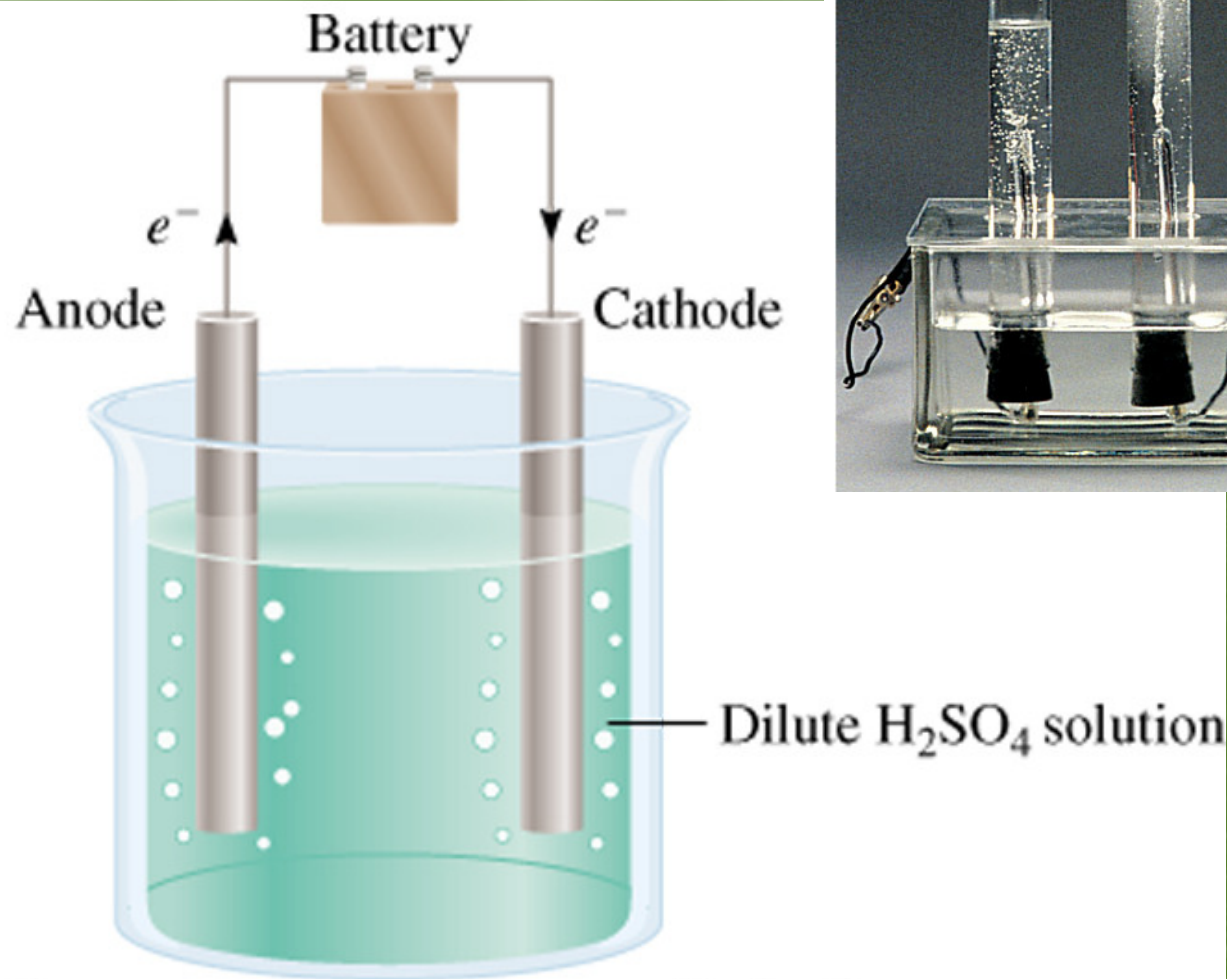




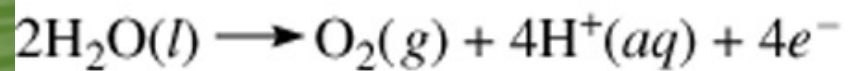
*Electrólisis es el proceso en el que se usa energía eléctrica para hacer que una reacción química, no espontánea tenga lugar.*



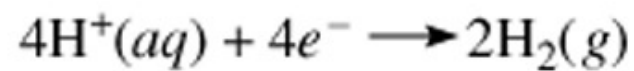
# Electrólisis del agua



Oxidation



Reduction



Current (amperes)  
and  
time (seconds)

Product of  
current and  
time

Charge  
in  
coulombs

Divide by  
the Faraday  
constant

Number  
of  
moles of electrons

Use mole ratio in  
half-cell reaction

Moles of  
substance reduced  
or oxidized

Use molar mass or  
ideal gas equation

Grams or liters  
of  
product

## Electrólisis y cantidad de masa

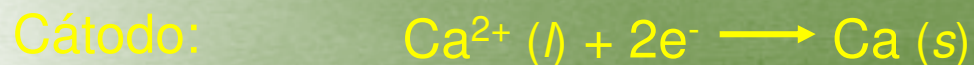
$$\text{carga (C)} = \text{corriente (A)} \times \text{el tiempo (s)}$$

$$1 \text{ mol } e^- = 96,500 \text{ C}$$





¿Cuánto calcio se producirá en una celda electrolítica de  $\text{CaCl}_2$  fundido si se aplica una corriente de 0.452 A durante 1.5 horas?



$$1\text{mole}^- \rightarrow 96500\text{ C}$$

$$2\text{mole}^- \rightarrow 1\text{molCa}$$

$$\text{mol Ca} = 0.452 \frac{\text{C}}{\text{s}} \times 1.5 \text{ hr} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ mole}^-}{96,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mole}^-}$$

$$= 0.0126 \text{ mol Ca}$$

$$= \mathbf{0.50 \text{ g Ca}}$$





**Gracias por su atención!**