

Introducción

Las reacciones de oxidación reducción forman una parte importante del mundo que nos rodea. Abarcan desde la combustión de combustibles fósiles hasta la acción de los blanqueadores de ropa domésticos. Asimismo la mayoría de los elementos metálicos y no metálicos se obtienen de sus minerales por procesos de oxidación-reducción, uno de los fenómenos cotidianos que nos acerca a esta área de la química es la corrosión de los metales, proceso que comprenderás de manera más científica luego de culminar esta unidad.



Fig. N°1: Restos del buque de vapor Peter Iredale (1906) en la desembocadura del río Columbia, muestran los efectos de la corrosión del hierro en el agua del mar.

¿Qué es una reacción REDOX?

Existen reacciones en las que hay transferencia de partículas entre dadores y aceptores, por ejemplo en las reacciones ácido- Base (Que viste en el nivel anterior), la neutralización entre un ácido y una base de Brönsted implica una transferencia de protones. Una reacción de óxido-reducción involucra una transferencia de electrones entre dos especies. La especie que pierde los electrones es quien sufre oxidación, y la especie que gana o capta electrones es quien sufre reducción.

¿Qué hecho denota que se han transferido electrones?

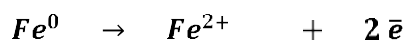
Una reacción es de óxido-reducción o REDOX siempre y cuando en ella se den las reacciones de oxidación y reducción simultáneamente, es decir, en la misma reacción una de las especies pierde electrones (se oxida) y la otra los capta (se reduce).

El hecho que demuestra que una especie se ha oxidado o reducido, es el cambio del estado de oxidación, por lo tanto una reacción química será REDOX cuando el estado de oxidación de una especie aumenta y el de otra especie disminuye.

¿Qué es el estado de oxidación (EDO)?

El estado de oxidación puede ser definido como la carga que se le asigna a cada átomo en una especie neutra o iónica después de haber distribuido los electrones según los valores de electro-negatividad de los átomos involucrados.

Una especie que se oxida, como se ha mencionado antes, pierde electrones y eso provoca un aumento en su estado de oxidación.

Ejemplo:

En este caso es posible apreciar que Fe pasa de un estado de oxidación cero a un estado de oxidación +2. Este aumento del EDO va acompañado de la liberación de 2 electrones.

Por su parte una especie que se reduce, gana electrones y eso provoca una disminución en su estado de oxidación.

Ejemplo:

Aquí cobre (+2) capta 2 electrones. Esto conlleva una disminución de su estado de oxidación que pasa de +2 a 0.

El estado de oxidación (EDO), que adquiere un determinado elemento, puede ser determinada si se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- Los elementos sin combinar (libres) tendrán un estado de oxidación igual a cero. Así el oxígeno en la molécula de O_2 , el Cloro en Cl_2 , el magnesio metálico (Mg), etc. Tendrán un EDO 0.
- El hidrógeno presenta estado de oxidación +1, excepto en los hidruros metálicos (mezcla de un metal e hidrógeno) en donde presentará EDO -1. Ej NaH (Hidruro de sodio).
- El oxígeno presenta en la mayoría de sus compuestos, estado de oxidación -2, excepto en el agua oxigenada H_2O_2 y otros compuestos como este llamados peróxidos, donde su EDO será -1.
- El estado de oxidación para iones monoatómicos tales como Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , etc, será igual a su carga. $Na = +1$; $Cl^- = -1$; $Mg^{2+} = +2$
- El estado de oxidación de los elementos del grupo IA (Li, Na, K, Rb, Cs) es +1, del grupo IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) es +2, y del grupo III A (B, Al, Ga) es +3.
- La suma de los estados de oxidación de todos los átomos que constituyen un ión poliatómico, es igual a la carga eléctrica que este presenta. Así en el ión Sulfato SO_4^{2-} , la suma de los EDO de los elementos que lo componen S y O debe ser igual a -2, lo mismo para el anión fosfato (PO_4^{3-}) donde debe esta suma debe ser igual a -3.
- En Hidrácidos y sales binarias metálicas, el Flúor, cloro, bromo y yodo tendrán estado de oxidación -1.
- En compuestos binarios y ternarios la valencia del metal es la misma que su estado de oxidación. Ej: En El caso del Sulfato de cobalto $Co_2(SO_4)_3$, la valencia del cobalto es 3 y su estado de oxidación también es 3.
- La suma de los estados de oxidación de todos los átomos que constituyen una sustancia eléctricamente neutra, es cero. Es el caso de NH_3 , CO_2 y HNO_3 .

Cálculo del Estado de oxidación (EDO)

Se podrá realizar considerando los puntos antes mencionados y realizando ecuaciones sencillas. Veamos algunos ejemplos:

¿Cuál es el estado de oxidación de los elementos indicados?

- a) N en NH_3

$$\begin{aligned}x + 3 * (+1) &= 0 \\x &= -3\end{aligned}$$

- b) P en P_2O_5

$$\begin{aligned}2x + 5 * (-2) &= 0 \\2x &= 10 \\x &= +5\end{aligned}$$

c) S en H₂SO₄

$$\begin{aligned} 2 * (+1) + x + 4 * (-2) &= 0 \\ 2 + x - 8 &= 0 \\ x &= +6 \end{aligned}$$

d) S en Ca (HSO₃)₂

$$\begin{aligned} (+2) + 2 [(+1) + x + 3 * (-2)] &= 0 \\ 2 + 2 [1 + x - 6] &= 0 \\ 2 + 2 [x - 5] &= 0 \\ 2 + 2x - 10 &= 0 \\ 2x - 8 &= 0 \\ x &= +4 \end{aligned}$$

Resuelve los siguientes ejercicios ¿Cuál es el estado de oxidación de los elementos indicados?

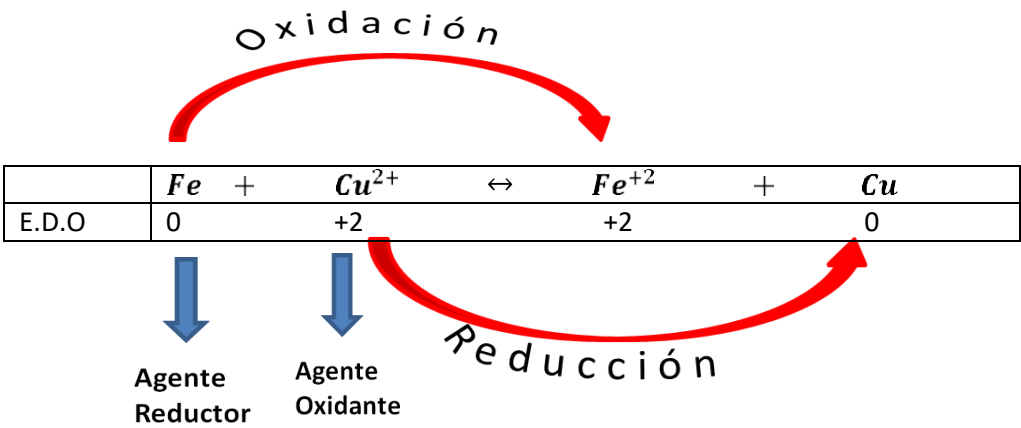
a) C en CH ₄	b) N en HNO ₃
c) C en CO ₂	d) Al en AlO ₂ ⁻
e) Cl en HClO ₄	f) N en NH ₄ ⁺
g) P en H ₃ PO ₃	h) Mn en KMnO ₄
i) Cr en Cr ₂ O ₇ ⁻²	j) C en NaHCO ₃
k) Sn en SnO ⁺²	l) I en Ca (IO ₂) ₂
m) Br en NaBrO ₃	n) As en Al (AsO ₂) ₃

Procesos de Oxidación y reducción
Reconocimiento de agentes oxidantes y agentes reductores

Como se mencionó en páginas anteriores, las reacciones REDOX están conformadas por un proceso de oxidación (pérdida de electrones) y otro proceso de reducción (ganancia de electrones) con una característica importante: **AMBOS PROCESOS DEBEN OCURRIR DE MANERA SIMULTÁNEA**. Por esta razón nacen los conceptos de **agente oxidante y agente reductor**.

- El reactivo o sustancia que experimenta oxidación (Especie oxidada), cede electrones y permite que otra especie se reduzca, por lo tanto será llamado **AGENTE REDUCTOR**.
- El reactivo o sustancia que experimenta reducción (Especie reducida), capta electrones y permite que otra especie se oxide, por lo tanto será llamado **AGENTE OXIDANTE**.

Veamos un Ejemplo:



- ✓ La reacción anterior puede considerarse como una reacción redox, ya que los procesos de oxidación y reducción ocurren simultáneamente.
- ✓ El Hierro sufre oxidación, ya que pierde 2 electrones y cambia su estado de oxidación de 0 a +2. Por lo tanto es el **AGENTE REDUCTOR**.
- ✓ Por su parte cobre sufre reducción, ya que gana 2 electrones y cambia su estado de oxidación de +2 a 0. Por lo tanto es el **AGENTE OXIDANTE**.

Indica cuál de las siguientes reacciones es (son) de óxido-reducción:

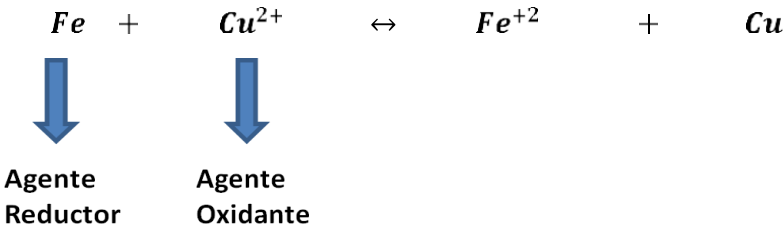
- 1. $H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$
- 2. $Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$
- 3. $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$
- 4. $3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$

En las siguientes reacciones determina los estados de oxidación de todas las especies involucradas e indica cuál es la especie oxidada y reducida, así como también el agente reductor y oxidante.

- 1. $Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
- 2. $2MnO_4^- + 12H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2MnO + 5Cl_2 + 6H_2O$
- 3. $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$
- 4. $Cl_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + Cl_2$
- 5. $F_2 + H_2O \rightarrow 2F^- + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$
- 6. $Sn + 2I_2 \rightarrow SnI_2$
- 7. $H_2O + P_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_2^- + PH_3$

Equilibrio de ecuaciones REDOX

Igualar una ecuación REDOX no implica solamente igualar reactantes y productos en cuanto a sus átomos, como este tipo de reacciones involucran transferencia de electrones es imprescindible equilibrar las cargas en una reacción de este tipo. Para llevar a cabo el equilibrio se hace necesario separar los procesos de oxidación y reducción en semi-reacciones, tal como lo veremos en el siguiente ejemplo:



Para escribir las semi-reacciones, sólo se separan ambos procesos.

Semi- Reacción de Oxidación	$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + \cancel{2e^-}$
Semi – reacción de reducción	$Cu^{2+} + \cancel{2e^-} \rightarrow Cu^0$
ECUACIÓN NETA	$Fe + Cu^{2+} \leftrightarrow Fe^{+2} + Cu$

La reacción propuesta es bastante simple, ya que los átomos están igualados y además el nº de electrones involucrados es el mismo en ambas semi-reacciones, pero existen reacciones más complejas, en donde para equilibrar los átomos necesitaremos conocer el medio en el que está

El método ión – electrón ha sido propuesto para especies en solución acuosa y en consecuencia las especies reaccionantes y los productos se deben escribir en la forma en que existan en medio acuoso. El método puede esquematizarse en 5 etapas fundamentales.

1. Determinar los estados de oxidación de todas las especies involucradas e Identificar la especie oxidada y la especie reducida.
2. Escribir separadamente las semi-reacciones para los procesos de oxidación y reducción.
3. Igualar las semi-reacciones en cuanto a átomos.
4. Igualar el número de electrones de las semi-reacciones
5. Combinar (sumar) las semi-reacciones igualadas para obtener la ecuación de óxido-reducción final.

Para igualar una ecuación REDOX en medio ácido, se siguen los pasos 1 y 2 mencionados anteriormente, una vez escritas las semi-reacciones, los átomos se igualarán primero, igualando primero el átomo principal (que no es O ni H), a continuación se igualarán los átomos de oxígeno agregando al lado contrario al exceso de oxígenos, tantas moléculas de H_2O como oxígeno haya de exceso. Luego se iguala el número de átomos de hidrógeno agregando, al lado opuesto al exceso, iones hidrógeno (H^+), luego de equilibrar los átomos se procede a equilibrar los electrones en ambas semi-reacciones, si es distinto el nº de electrones involucrados en cada semi-reacción, se debe multiplicar una o ambas semi-reacciones por un factor que permita el equilibrio. Finalmente seguir el paso 5 indicado anteriormente.

Analicemos un ejemplo:

	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$
Paso 1: Identificar EDO de las especies, agentes oxidantes y reductores.	<div> <div>+2</div> <div>Cr= +6</div> <div>+3</div> <div>+3</div> </div> <div>O = -2</div>
Paso 2: Escribir las semi-reacciones de oxidación y reducción	<div>S. R. Oxidación $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$</div> <div>S.R. Reducción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$</div>
Paso 3: Balancear los átomos en ambas semi-reacciones	<div>S. R. Oxidación $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \checkmark$</div> <div>S.R. Reducción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$</div>
Paso 4: Igualar los electrones en ambas semi-reacciones	<div>S. R. Oxidación $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + (3\bar{e}) / *2$</div> <div>S.R. Reducción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + (6\bar{e}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$</div>
	<div>S. R. Oxidación $6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + (6\bar{e})$</div> <div>S.R. Reducción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + (6\bar{e}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$</div>
Paso 5: Sumar las semi-reacciones para obtener la ecuación final.	$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

EJERCICIOS PROPUESTOS

Aplicando el método ión-electrón en medio ácido, ajusta las siguientes ecuaciones:

1. $H_2S + O_2 \rightarrow SO_2$
2. $HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O$
3. $H_2SO_4 + HI \rightarrow H_2S + I_2 + H_2O$
4. $H_2SO_4 + HBr \rightarrow SO_2 + Br_2 + H_2O$
5. $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
6. $Mn(NO_3)_2 + HNO_3 + NaBiO_3 \rightarrow NaMnO_4 + NaNO_3 + Bi(NO_3)_3$

Método ión-electrón en medio básico (OH⁻)

Para igualar una reacción redox en medio alcalino se siguen los pasos 1 y 2 al igual que en medio ácido, sin embargo la igualación de masas será distinta. Una vez planteadas las semi-reacciones de oxidación y reducción, se igualará primero el átomo principal, luego los oxígenos serán equilibrados agregando tantas moléculas de agua como oxígenos existan en exceso, pero, “AL MISMO LADO DEL EXCESO”, posteriormente se igualarán los hidrógenos agregando tantos iones hidroxilos (OH⁻) como hidrógenos hallan en exceso, pero esta vez se ubicarán al lado opuesto del exceso. Con esto quedarán equilibrados O y H. Finalmente se igualan los electrones y se suman las semi-reacciones de la misma forma que en el método anterior.

Veamos un ejemplo para el medio básico:

	$CN^- + MnO_4^- \rightarrow CNO^- + MnO_2$
Paso 1: Identificar EDO de las especies, agentes oxidantes y reductores.	<div> -1 Mn = +7 CN = +1 Mn = +4 </div> <div> O = -2 O = -2 O = -2 </div>
Paso 2: Escribir las semi-reacciones de oxidación y reducción	<div>S. R. Oxidación</div> <div>$CN^- \rightarrow CNO^-$</div> <div>S.R. Reducción</div> <div>$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$</div>
Paso 3: Balancear los átomos en ambas semi-reacciones	<div>S. R. Oxidación</div> <div>$CN^- + 2OH^- \rightarrow CNO^- + H_2O$</div> <div>S.R. Reducción</div> <div>$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$</div>
Paso 4: Igualar los electrones en ambas semi-reacciones	<div>S. R. Oxidación</div> <div>$CN^- + 2OH^- \rightarrow CNO^- + H_2O + 2e^-$ /*3</div> <div>S.R. Reducción</div> <div>$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ /*2</div>
	<div>S. R. O.</div> <div>$3CN^- + 6OH^- \rightarrow 3CNO^- + 3H_2O + 6e^-$</div> <div>S.R. R.</div> <div>$2MnO_4^- + 4H_2O + 6e^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$</div>
Paso 5: Sumar las semi-reacciones para obtener la ecuación	<div>S. R. O.</div> <div>$3CN^- + 6OH^- \rightarrow 3CNO^- + 3H_2O + 6e^-$</div> <div>S. R. R.</div> <div>$2MnO_4^- + 4H_2O + 6e^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$</div>



final.	S.R. R. $2\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 8\text{OH}^-$
Ecuación Final	$3\text{CN}^- + 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CNO}^- + 2\text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$

EJERCICIOS PROPUESTOS

Complete y balancee las siguientes ecuaciones REDOX que se llevan a cabo en disolución básica.

- 1. $\text{NO}_2^-(\text{ac}) + \text{Al}_\text{s} \rightarrow \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{Al}(\text{OH})_4^-$
- 2. $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{ac}) + \text{ClO}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{Cl}_{2(\text{g})}$
- 3. $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ac})} + \text{Cl}_2\text{O}_{7(\text{ac})} \rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{ac}) + \text{O}_{2(\text{g})}$
- 4. $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4 + \text{NH}_3$
- 5. $\text{I}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{IO}_3^-$

ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es el área de la química que estudia las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. “La energía eléctrica es una de las formas de energía de mayor importancia práctica en la vida contemporánea. Un día sin energía eléctrica es inconcebible en nuestra sociedad tecnológica” (Chang,765). Basta sólo pensar en todos los objetos de nuestra casa que funcionan con electricidad (electrodomésticos, televisión, equipos de música, etc.), como también en los dispositivos musicales, de fotografía y telefonía que utilizamos cotidianamente y que permiten nuestra máxima conectividad gracias a que utilizan baterías.

Los procesos electroquímicos involucran reacciones REDOX en donde la energía liberada de manera espontánea puede transformarse en electricidad (celdas galvánicas o voltaicas), o por el contrario se utiliza electricidad para inducir una reacción química, proceso que es conocido como electrólisis y que se lleva a cabo en un espacio llamado celda electrolítica.

En este apartado encontrarás los fundamentos básicos para comprender como es que una pila transforma la energía química en energía eléctrica y permite el avance de la tecnología; también conocerás el proceso inverso, la electrolisis, utilizada por para descomponer un compuesto en sus elementos constituyentes. Asimismo, al final de esta unidad, estarás en condiciones de predecir la espontaneidad de diversas reacciones analizando sus potenciales, concepto que también conocerás en las siguientes páginas.

Celdas Voltaicas o Galvánicas

Ya sabes, que una reacción redox ocurre cuando un agente oxidante está en contacto con un agente reductor y en este caso los electrones son transferidos directamente entre las especies reaccionantes, que, no olvidemos, **SE ENCUENTRAN EN DISOLUCIÓN!**.

Si fuese posible separar físicamente al agente oxidante del agente reductor, la transferencia electrónica podría efectuarse por un conductor externo, así al progresar la reacción, se produciría un flujo constante de electrones y por lo tanto, se generará electricidad!! (Balocchi, 648)

Se puede definir Celda Galvánica como el espacio físico en el cual se lleva a cabo una reacción REDOX espontánea que genera electricidad.

Un ejemplo tradicional de este tipo de celdas lo constituye la llamada Pila de Daniell que se muestra en la figura.

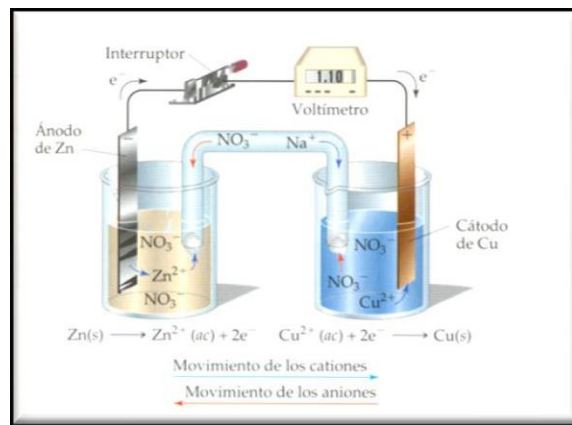
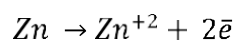


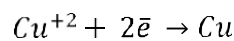
Fig.Nº2: Pila de Daniell

En la Pila de Daniell una barra de Zinc metálico (Zn) está introducido en una solución de sulfato de Zinc (ZnSO_4), en otro compartimento se encuentra una barra de cobre metálico (Cu) sumergida en una solución de sulfato de cobre (CuSO_4). Ambos electrodos se encuentran conectados por un cable eléctrico en el que se ha intercalado un voltímetro que permite medir la diferencia de potencial entre ambos electrodos. Por su parte las soluciones se encuentran conectadas mediante un puente salino, dispositivo que permite el paso de iones y que está relleno por una sal que generalmente es KCl o NaNO_3 (cuyos iones no deben reaccionar ni con las disoluciones ni con los electrodos), este paso de iones permite mantener el equilibrio de cargas.

Es importante indicar que en el ánodo de todas las celdas galvánicas (semi-celda de la izquierda, Fig 2) ocurre la reacción de oxidación, que para el caso de la pila Daniell es el paso de Zn metálico a Zn^{+2} :



Y en el cátodo (Semi-celda de la derecha, Fig 2) siempre ocurre el proceso de reducción. En la Pila Daniell es el paso de Cu^{+2} a Cu .



Por tanto podemos decir que a simple vista lo que ocurre es que el electrodo de zinc se va desintegrando a medida que ocurre la oxidación pasando el Zn metálico (del electrodo) a ser parte de la disolución de sulfato de Zinc (Zn^{+2}) en la que se encuentra sumergido; asimismo sobre el electrodo de cobre se comienza a acumular más cobre metálico proveniente de la reducción del Cu^{+2} (de la disolución) a cobre metálico el que se deposita sobre el electrodo aumentando su volumen.

Adviértase en particular que en toda celda galvánica los electrones fluyen desde el ánodo por el circuito externo (cable eléctrico) hacia el cátodo.

Debido a que los electrones con carga negativa fluyen desde el ánodo al cátodo, el ánodo de la celda galvánica se rotula con signo negativo (es donde se liberan electrones) y el cátodo, con un signo positivo (es donde se reciben los electrones). (Brown, 786)

Podemos imaginar que los electrones son atraídos hacia el cátodo positivo desde el ánodo negativo a lo largo del circuito externo*

Por su parte, en el puente salino, que conecta ambas disoluciones, los aniones siempre migran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo, de hecho si el puente salino no existiese, y no se permitiera la migración de iones, por el circuito externo no habría flujo electrónico visible, por lo tanto la función del puente salino es vital ya que completa este circuito.

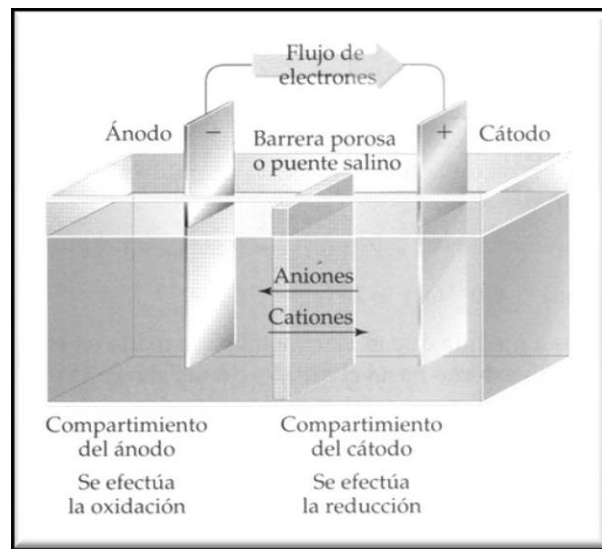


Fig N°3: Celda Galvánica, donde se muestra la dirección del flujo de electrones por el circuito externo y de los iones por el puente salino.

**Aunque ánodo y cátodo se rotulan con signos - y + respectivamente, no debe ser interpretadas como las cargas de los electrodos. Los rótulos simplemente indican cuál es el electrodo que libera los electrones hacia el circuito externo (ánodo) y quien los recibe (cátodo).*



Si quieres comprender más acerca del funcionamiento de la Pila Daniell puedes ver una animación de esta en los siguientes enlaces.

- http://www.youtube.com/watch?v=1Klo5e_syGw
- <http://www.youtube.com/watch?v=nNG5PMIHSoA&feature=related>

Fem de la celda

En este apartado examinaremos la llamada Fuerza Electromotriz, que es la que empuja a los electrones a lo largo de un circuito eléctrico y que finalmente es la que permite que se transfieran electrones desde un átomo de Zn^{+2} hacia un ión de Cu^{+2} como es el caso de la pila de Daniell vista anteriormente. Los procesos químicos en una celda Galvánica son espontáneos, si comparamos, el flujo de electrones en una celda Galvánica es comparable con el flujo de agua en una cascada. El agua fluye espontáneamente en una cascada debido a una diferencia de energía potencial entre la parte superior e inferior de la cascada, asimismo los electrones fluyen desde el ánodo al cátodo por una diferencia de energía potencial, esta energía es mayor en el ánodo que en el cátodo por lo que se genera un flujo espontáneo.

La diferencia de energía potencial proporciona la fuerza motriz que empuja a los electrones por el circuito, por lo cual se le llama **FUERZA ELECTROMOTRIZ O fem**.

La fem de una celda se denota como E_{celda} o se llama también potencial de celda y se mide en Volts.

En toda reacción de celda espontánea, la fem de la celda debe ser positivo, además la fem depende de las reacciones que acontecen en el ánodo y cátodo, de las concentraciones de reactivos y productos y también de la T° .

En este material nos centraremos en las reacciones que ocurren a 25°C y en condiciones estándar (1 M para reactivos y productos y a 1 atm de presión si son gases). En condiciones estándar la fem se denomina fem estándar o potencial estándar de celda y se denota como E^0_{celda} .

Potenciales Estándar de Reducción (de media celda)

La fem de la celda en una celda voltaica depende de lo acontecido en las medias celdas anódica y catódica. Por esta razón podría asignarse una fem a cada una de las posibles combinaciones existentes entre cátodo y ánodo, sin embargo, para facilitar esta tarea se asigna un potencial estándar a cada media celda y después se determina el E^0_{celda} basado en los potenciales de media celda.

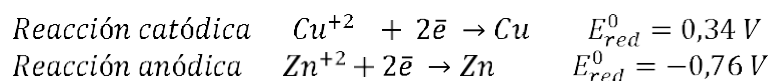
“El potencial de celda es la diferencia entre los dos potenciales de electrodo, uno asociado al cátodo y otro asociado al ánodo”

Los potenciales estándar de los electrodos, por convención, se tabulan con respecto a reacciones de reducción (son potenciales estándar de reducción) y se denotan como E^0_{red} , (Tabla anexo 1) por esto el potencial de celda estará dado por el potencial estándar de la reacción catódica “ E^0_{red} (cátodo)”, menos el potencial estándar de reducción de la reacción anódica, “ E^0_{red} (ánodo)”:

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

Veamos un ejemplo para comprender mejor la determinación de los potenciales de una pila:

1. Determine el potencial de celda para la celda galvánica compuesta por las siguientes reacciones anódica y catódica:



Siguiendo la relación planteada para la determinación del E^0_{celda} se tiene que:

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

$$E^0_{\text{celda}} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V})$$

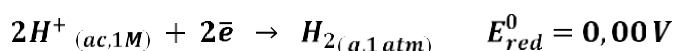
$$E^0_{\text{celda}} = 1,1 \text{ V}$$

Volveremos sobre este ejemplo más tarde para comprender que significa el resultado obtenido, pero antes, es necesario que conozcas cómo es posible determinar los potenciales de media celda para variadas reacciones de reducción.

Toda oxidación debe ir acompañada de una reducción, los electrones deben provenir de una especie y llegar a otra. En consecuencia es imposible determinar experimentalmente el potencial de un solo electrodo. Par poder comprar potenciales es necesario utilizar una semi-reacción como referencia, a la cual se le asigna un potencial arbitrario.

El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) se ha elegido como el electrodo de referencia, al cual se le ha asignado arbitrariamente un potencial de 0,00 Volts.

La media reacción de referencia es la reducción del $H^+_{(ac)}$ a $H_{2(g)}$ en condiciones estándar, a la cual se le asigna el potencial 0 volts.



Este electrodo está formado por un alambre de platino conectado a un trozo de platino recubierto con una superficie de platino granuloso inerte, de color negro, sumergido en una solución 1 M de H^+ . El electrodo se encierra en un tubo de vidrio por el cual se hace burbujear hidrógeno a la presión de 1atm sobre el electrodo de platino platinizado.

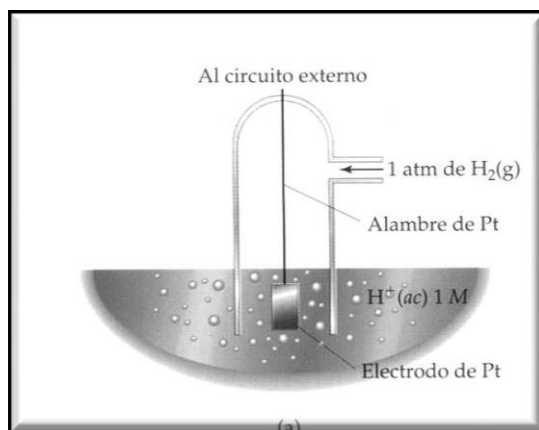
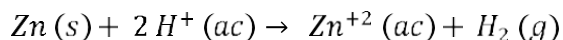


Fig. Nº4: Electrodo estándar de Hidrógeno

Cuando se construye una celda con el electrodo estándar de hidrógeno y otro electrodo en condiciones estándar, se considera la diferencia de potencial medida como el potencial estándar del otro electrodo.

Es el caso del ejemplo que se muestra en la figura Nº5 donde se ha construido una celda galvánica con un EEH y un electrodo estándar de Zn^{+2}/Zn . La reacción a la que responde la celda es la siguiente:



La diferencia de potencial observada en el voltímetro es 0,76 V, por lo tanto correspondería al potencial de la celda formada por el electrodo de hidrógeno y de Zinc.

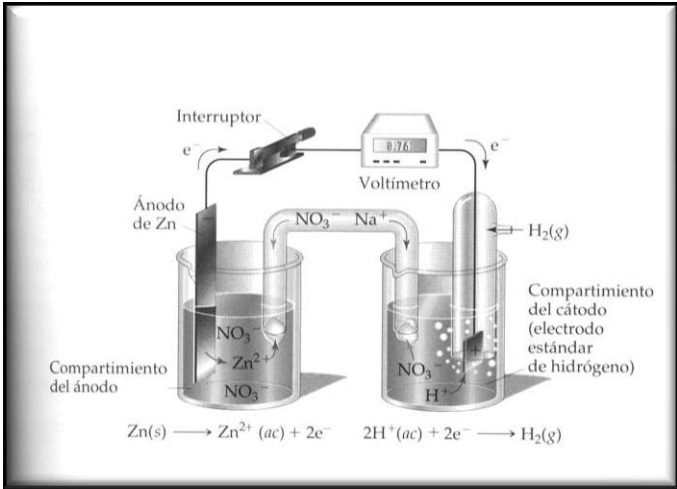


Fig N°5: Determinación del potencial estándar de Zn con EEH

Análogamente es posible determinar los restantes potenciales de reducción, los que se han tabulado y se presentan en el anexo de la presente guía. Estos potenciales estándar de media celda se pueden combinar para calcular la fem de una extensa variedad de celdas voltaicas.

Con respecto a la tabla de potenciales estándar, es importante destacar los siguientes puntos:

- 1. Los valores de E^0 en volts son los que corresponden a las semi reacciones escritas en la forma:
Forma Oxidada + n e \rightarrow Forma reducida
- 2. Al escribir las semi-reacciones de la forma:
Forma reducida \rightarrow Forma oxidada + n e

El valor del potencial será idéntico al de la reacción de reducción pero con el signo contrario.
- 3. Un valor positivo del potencial indica que esa semi-reacción se da en forma espontánea.
- 4. Mientras más positivo sea el valor de E^0 , mayor será el poder oxidante (mayor tendencia a ser reducido) del ión o compuesto de la izquierda.
- 5. Mientras más negativo sea el valor de E^0 mayor será el poder reductor (mayor tendencia a ser oxidado) del ión o compuesto de la derecha.
- 6. Los potenciales de electrodo son propiedades intensivas, es decir, no dependen de la cantidad de sustancia, por lo tanto al cambiar los coeficientes estequiométricos para una semi-reacción, no habrá cambios en el potencial.

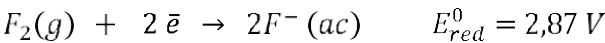
Agentes oxidantes y reductores

En relación con los puntos indicados anteriormente:

Los potenciales estándar de reducción (E^0_{Red}) también nos ayudan a comprender la capacidad oxidante o reductora que tiene una determinada especie.

Es posible decir acerca de la relación entre el valor del E^0_{Red} y la espontaneidad de las reacciones redox, que cuánto más positivo es el valor de E^0_{Red} de una media reacción, tanto mayor es la tendencia del reactivo de la media reacción a reducirse y por lo tanto a oxidar a otras especies.

Analicemos el siguiente ejemplo, para la reacción de F_2 :



Como la reducción de flúor posee el mayor potencial estándar de reducción de la tabla de potenciales, podemos decir que el F_2 es la especie más fácil de reducir y por lo tanto es el agente oxidante más fuerte de la lista.

Por su parte el Litio (Li^+) es la especie más difícil de reducir y es por lo tanto el peor agente oxidante:



Por ser Li^+ tan difícil de reducir, la reacción inversa, la oxidación de $Li(s)$ a $Li^+(ac)$ es una reacción sumamente favorable, por consiguiente litio metálico tiene una gran tendencia a entregar electrones y por lo tanto a oxidarse, por esto se considera el agente reductor más fuerte, en comparación con otras sustancias que se muestran en la tabla de anexo 1.

Espontaneidad de las reacciones

Hemos observado que las celdas galvánicas emplean reacciones redox que se llevan a cabo espontáneamente. Toda reacción que se efectúe en una celda galvánica con producción de una fem positiva debe ser espontánea. En resumen se podrá decidir si una reacción es espontánea calculando la fem asociada a la reacción redox en base a los potenciales de media celda.

Tal cuál como vimos en la Página 9, el potencial de una reacción redox se calcula en base a los potenciales de las reacciones anódica y catódica (semi-reacciones), el resultado del cálculo para el E^0 de la pila nos indicará si la producción de esa pila es o no espontánea y que tan espontánea es:

Ya sabemos por lo visto en la página 9 que el potencial estándar de celda (E_{celda}^0) se calcula como:

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

Para establecer si un par de semi-reacciones producirán una fem positiva y por tanto podrán formar una pila, es necesario analizarlas según la relación anterior, pero como no sabemos aún si ese par de semi-reacciones producirán una pila, escribiremos la relación de la forma:

$$E^0 = E_{red}^0 (\text{proceso de reducción}) - E_{red}^0 (\text{proceso de oxidación})$$

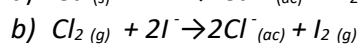
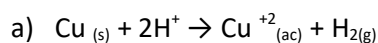
En la relación anterior se ha desechado el subíndice “celda” para indicar que no necesariamente corresponde a una celda voltaica, de forma análoga se han generalizado los potenciales estándar de reducción, así es posible entonces hacer una generalización acerca de la espontaneidad de una reacción y su fem asociada:

“Un valor positivo de E indica un proceso espontáneo, y un valor negativo de E indica un proceso no espontáneo.”

Así analizando nuevamente el ejemplo de la celda de Daniell, el valor obtenido para la celda indica que corresponde a un proceso espontáneo ya que su valor es positivo (1,10 V).

Veamos ahora un nuevo ejemplo que nos permitirá comprender la espontaneidad de las reacciones:

Ej.: Con base en potenciales estándar de reducción determine si las reacciones siguientes son espontáneas en condiciones estándar.



Estrategia a seguir: Para establecer si una reacción redox es espontánea, primero es necesario escribir sus medias reacciones de reducción y oxidación, para después calcular la fem estándar, E^0 , si esta es positiva entonces la reacción es espontánea

Para la reacción a) Cu se oxida Cu^{+2} y H^+ se oxida a H_2 . Las medias reacciones correspondientes y los potenciales estándar de reducción asociados son:



Adviértase que aunque la reacción de cobre se ha escrito en la forma de oxidación, el potencial utilizado sigue siendo el potencial de reducción (+0,34 V). Ahora calculamos el E⁰ con ayuda de la relación anteriormente planteada:

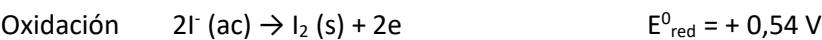
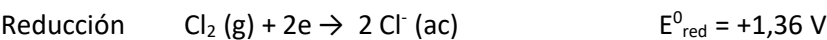
$$E^0 = E^0_{\text{red}} (\text{proceso de reducción}) - E^0_{\text{red}}(\text{proceso de oxidación})$$

$$E^0 = 0 \text{ V} - (0,34 \text{ V})$$

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

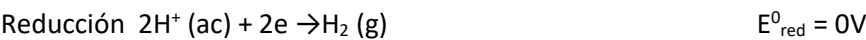
Dado que el valor de E⁰ es negativo, la reacción no es espontánea en el sentido descrito, sin embargo, la reacción inversa si lo sería. (Recuerda que al invertir las reacciones los potenciales utilizan su signo opuesto)

Para la reacción b) se tiene las siguientes semi-reacciones:



En este caso el $E^0 = +1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = + 0,82 \text{ V}$. Dado que este valor es positivo, la reacción es espontánea y serviría para construir una celda galvánica o pila.

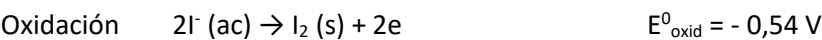
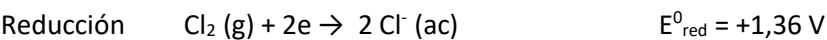
Otra forma de realizar los mismos ejercicios anteriores sería tomar los potenciales de oxidación y reducción respectivos y sumarlos simplemente, prescindiendo de la relación que nos permite calcular el E⁰ sólo con los potenciales de reducción. Entonces para el ejemplo a) las semi-reacciones y sus potenciales quedarían de la siguiente forma:



La suma algebraica de los dos potenciales sería -0,34 V, lo que se corresponde con el resultado obtenido anteriormente.

**Nótese que en esta forma de resolución para la reacción de oxidación se utilizó su potencial de oxidación, y no el de reducción como se hizo anteriormente, por esta razón se invirtió el signo del potencial. Si para la reducción era +0,34, para la reacción de oxidación es -0,34 V.*

Análogamente para el ejemplo b) las semi-reacciones y sus potenciales quedarían así:



La suma de ambos potenciales daría como resultado + 0,82 V.

DIAGRAMAS DE CELDA

Para describir una celda galvánica en forma abreviada se utiliza el diagrama de celda, que consiste en escribir a la izquierda el ánodo y a la derecha el cátodo. Lo que puede representarse de la siguiente forma:



La doble línea vertical entre las dos disoluciones indica que existe una unión líquida.

Para la pila Daniell cuyo diagrama se encuentra en la página 7, el diagrama de celda se escribiría de la siguiente manera:



Lo que indica que el Zn se oxida a Zn⁺² y el Cu⁺² se reduce a Cu.

En un diagrama de pila siempre la reacción catódica se encuentra a la derecha y la reacción anódica a la izquierda, por lo tanto para obtener el E de la Pila también sería posible utilizar la siguiente relación:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} (\text{derecha}) - E^0_{\text{red}} (\text{izquierda})$$

Así para determinar el ΔE^0 de la pila del ejemplo anterior se tendría:

$$\Delta E^0 = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V})$$

$$\Delta E^0 = 1,1 \text{ V}$$

CELDAS ELECTROLÍTICAS O ELECTROLISIS

Las celdas voltaicas o galvánicas se fundan en reacciones redox espontáneas, a la inversa, es posible utilizar energía eléctrica para lograr que se lleven a cabo reacciones redox no espontáneas.

“La celdas electrolíticas son dispositivos en los cuales un electrolito (solución acuosa o material fundido) experimenta cambios químicos como consecuencia de una corriente eléctrica continua aplicada desde una fuente externa” (Balocchi, 669)

El sistema está compuesto de dos electrodos conductores, una cuba o celda electrolítica en la que se encontrará el electrolito y una fuente de corriente continua.

El cambio químico que se lleva a cabo en la celda electrolítica es lo que se conoce como **“electrólisis”**

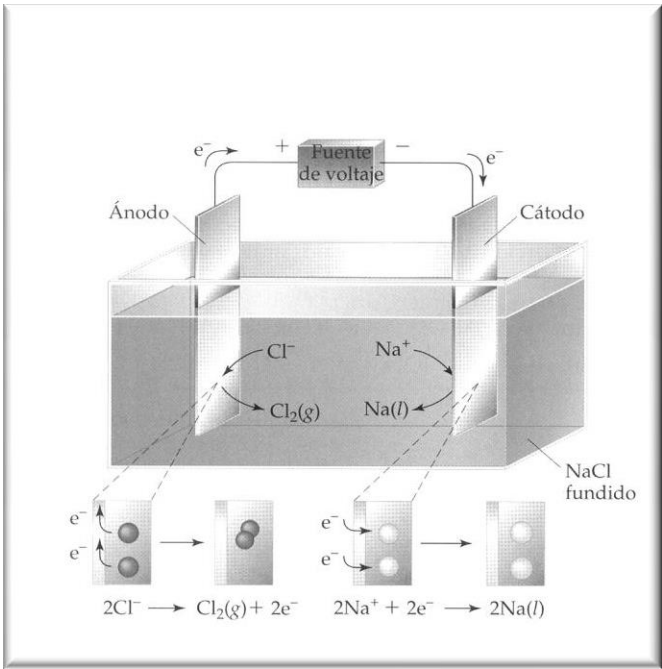


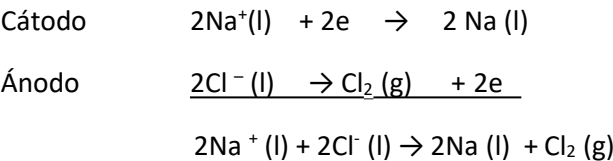
Fig. N°6: Electrólisis del NaCl Fundido.

Al igual que en las celdas galvánicas el electrodo donde ocurre la oxidación es el ánodo y el electrodo donde ocurre la reducción es el cátodo, sin embargo, **los signos de los electrodos son opuestos por tratarse de procesos inversos**. Para la electrolisis entonces el ánodo es positivo y el cátodo negativo, así al aplicar una diferencia de potencial entre ambos electrodos los aniones migran hacia el ánodo en donde pueden experimentar oxidación y los cationes migran al cátodo en donde pueden experimentar reducción.

Electrólisis del NaCl fundido

En esta electrolisis los iones Na^+ recogen electrones y se reducen a Na en el cátodo. A medida que se agotan los iones Na^+ cerca del cátodo, se aproximarán más iones Na^+ para reducirse. De la

misma forma los iones Cl^- migran hacia el ánodo en donde se oxidan a Cl_2 . Las reacciones de los electrodos para la electrólisis del NaCl fundido se resumen así:



La electrólisis de sales fundidas es un importante proceso industrial para la producción de metales como sodio y aluminio.

Electrólisis de disoluciones acuosas y competencia de iones

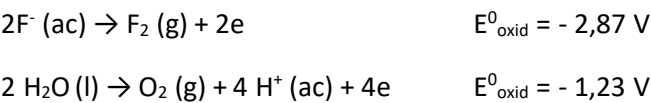
Debido a que las sustancias iónicas tienen altos puntos de fusión la electrólisis de sales fundidas requiere de temperaturas muy elevadas por lo tanto una alternativa sería aplicar este proceso a una disolución acuosa de la sal, pero la pregunta que surge es ¿se obtienen los mismos productos si se electroliza una disolución acuosa de la sal?. La presencia de agua complica el proceso ya que el agua también sufre reacciones redox y podría competir con los procesos asociados a la sal.

Suponga que se tiene una disolución acuosa de NaF en una celda electrolítica. Los posibles reactivos de la celda serán Na^+ , F^- y H_2O . Tanto el Na^+ como el H_2O se pueden reducir pero F^- no ya que el ión fluoruro no puede ganar más electrones. Así las reacciones posibles en el cátodo son:

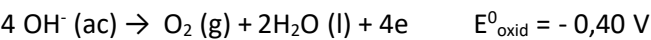


Recordando que cuánto más positivo es el valor de E^0_{red} , más favorable será su reducción es posible deducir que la reducción del H_2O es mucho más favorable que la reducción de Na^+ y por lo tanto en el cátodo se generará hidrógeno gaseoso.

En el ánodo entonces ocurrirá la oxidación del ión fluoruro (F^-) o la del H_2O , ya que Na^+ no puede perder más electrones.



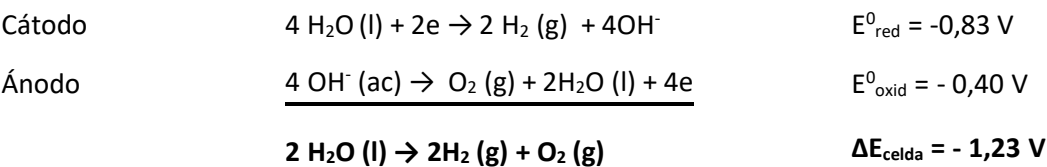
Puesto que la oxidación es el proceso inverso a la reducción se invierten también los potenciales de las semi-reacciones y de esta forma es posible observar que el potencial menos negativo corresponde al del agua, por lo tanto es mucho más favorable oxidar al agua que al ión fluoruro, es más, mucho más fácil resulta oxidar al OH^- que se produce en el cátodo ya que su potencial es más favorable aún.



Ya sea que se oxide el H_2O u OH^- , se producirá de todas formas $\text{O}_2(\text{g})$ en el ánodo antes que $\text{F}_2(\text{g})$

Así en este ejemplo particular podemos concluir que no es posible la electrolisis de una solución acuosa de NaF ya que quien efectivamente sufre electrólisis es el agua por poseer potenciales más favorables relegando al NaF a la función de conductor de la electricidad.

Sabiendo lo que ocurrirá podemos entonces calcular la fem mínima para que esta electrólisis se produzca (recuerda que este proceso requiere de energía externa para funcionar):



“Adviértase que el ΔE es negativo lo que nos indica que este proceso no es espontáneo y por lo tanto, es necesario impulsarlo mediante una fuente de electrones externa que entregue por lo menos 1,23 V”

- Averiguar que ocurre en la electrolisis de una solución acuosa de NaCl



Puedes ver una animación de la electrólisis del NaCl en solución acuosa, puedes verla en el siguiente enlace:

- <http://www.youtube.com/watch?v=IVBdpLx6078>

EJERCICIOS FINALES...

- Equilibra las siguientes ecuaciones e indica si ocurren espontáneamente utiliza para ello la tabla de potenciales de media celda.

- $\text{Pb} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{+2}$
- $\text{SO}_4^{-2} + \text{S} \rightarrow \text{SO}_2$
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2} + \text{H}_2$
- $\text{AuCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Au}$
- $\text{Cu} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{SO}_2$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{S}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
- $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
- $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO})_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}$
- $\text{Pb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_4^- + \text{NO}$
- $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{PtCl}_6^{+2} + \text{NO}$
- $\text{Mn}^{+2} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{MnO}_4^-$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{ }^{+3})$
- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- En las siguientes reacciones, identifique las que son de óxido- reducción (Fundamente sus respuestas).

- $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- $2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2$
- $\text{Pb}(\text{NO})_3 + 2 \text{KI} \rightarrow \text{PbI}_2 + 2 \text{KNO}_3$
- $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$

- Con las reacciones siguientes identifique al agente oxidante y reductor

- $\text{HNO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- b. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- c. $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- d. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{NaBiO}_3 \rightarrow \text{NaMnO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

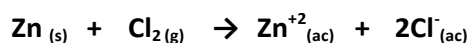
IV. Conocidos los siguientes potenciales estándar de oxidación:

- a. $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- \quad E^0 = 3,045 \text{ V}$
- b. $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 2\text{e}^- \quad E^0 = 1,179 \text{ V}$
- c. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + 3\text{e}^- \quad E^0 = 0,037 \text{ V}$
- d. $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad E^0 = 0,000 \text{ V}$
- e. $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^- \quad E^0 = 1,479 \text{ V}$
- f. $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3} + \text{e}^- \quad E^0 = 1,808 \text{ V}$
- g. $2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2\text{e}^- \quad E^0 = 2,865 \text{ V}$

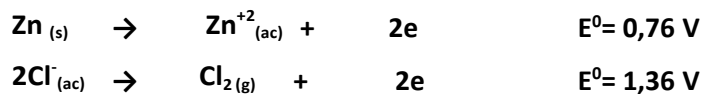
Explique:

- a. ¿Cuál se oxida con mayor facilidad?
- b. ¿Cuál de ellos se reduce con mayor facilidad?
- c. ¿Cuál de ellos es el agente oxidante más débil?
- d. ¿Cuál de ellos es el agente reductor más débil?
- e. ¿Cuál de ellos es el agente oxidante más fuerte?
- f. ¿Cuál de ellos es el agente reductor más fuerte?
- g. ¿Es posible que el hidrógeno molecular (H_2) reduzca al Flúor Molecular (F_2), en forma espontánea?
- h. Explique si el ión Li^+ es capaz de oxidar al ión Co^{+2} en forma espontánea?
- i. Si usted tuviera que confeccionar una pila electroquímica utilizando los potenciales estándar antes mencionados. ¿Cuál sería la reacción neta que le proporcionaría el mayor voltaje?
- j. Entre los elementos Mn y Li ¿Cuál de ellos es el agente reductor más fuerte?

V. ¿Cuál es el potencial estándar para la reacción?



Si los potenciales estándar son los siguientes para las semi-pilas:



VI. En relación a la electrolisis responda las siguientes preguntas:

- a. Defina cada uno de los siguientes elementos de acuerdo a como se aplican en la electrolisis: cátodo, catión, ánodo, anión.

- b. ¿Cuál sería la reacción probable en los electrodos si una mezcla fundida de NaCl y KBr se sometiese a electrolisis. Indique el ánodo y el cátodo. Explíquese su razonamiento en las ecuaciones respectivas.
- c. Cuando una solución de KCl₂ se somete a electrólisis, los productos son oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo. Escribanse las reacciones en los electrodos.

NEXO 1 (TABLA DE POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR)

Par redox	E°	Par redox	E°
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3.06	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07	$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.36
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.34
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.28
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$HgBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4Br^-$	0.21
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.68	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.15
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0.14
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61	$CuCl + e \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	0.14
$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$	1.59	$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.10
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$CuBr + e \rightleftharpoons Cu + Br^-$	0.03
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36	$HgI_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4I^-$	-0.04
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0.15
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.19	$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^-$	-0.19
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.09	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$Br_2(liq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.26
$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$	1.05	$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.27
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.00	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.00	$PbBr_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0.28
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.37
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.92	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	0.87	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.85	$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq)$	-0.49
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.80	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.79	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	$H_2O + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	-0.83
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0.91
$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$	0.70	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.68	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
$PtBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Br^-$	0.58	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.71
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.56	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.87
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.54	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.54	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.90
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.52	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2.93
$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0.51	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3.05

Autoevaluación

Para verificar su nivel de progreso, resuelva a conciencia los siguientes ejercicios de selección múltiple que evalúan la unidad de óxido-Reducción, encontrará las claves al final del test. Calcule su calificación utilizando una escala al 60% de dificultad.

1. Una reacción REDOX, implica transferencia de:

I. Electrones

II. Protones

III. Neutrones

IV. Iones

a. Sólo I

b. Solo I y II

c. I, II y III

d. II, III y IV

e. Todas

2. El estado de oxidación del azufre en el metabisulfito de sodio (Na₂S₂O₃) es:

a. 2⁻

b. 2⁺

c. 4⁺

d. 5⁺

e. 6⁺

3. El estado de oxidación de oxidación del Cromo en el ión Cr O_2^- :

a. +8

b. -7

c. +7

d. +6

e. Ninguna de las anteriores

4. ¿Cuál de las siguientes reacciones no igualadas podría considerarse de óxido-reducción?

a. $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$

b. $\text{Fe} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

c. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$

d. $\text{FeS} + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$

e. Todas las Anteriores.

5. El estado de oxidación de un ión simple es:

a. Igual a la carga del ión

b. Cero

c. +1

d. -2

e. Ninguna de las anteriores

6. Para la siguiente reacción:

$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$$

Es posible afirmar que:

I. Cobre experimenta reducción

II. Cobre ha ganado electrones

III. Cobre ha perdido electrones

IV. Cobre es el agente reductor

a. Sólo I

b. Sólo II

c. Sólo III

d. I y II

e. III y IV

7. En la siguiente reacción $\text{Cu}^{+2} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{+2}$ los cambios en las especies indican que:

I. el Cu^{2+} es el agente oxidante

II. El Fe es el agente reductor

III. El Fe se redujo

IV. El Cu^{2+} se oxidó

Son correctas:

a) Sólo I

b) Sólo II

c) I, II

d) I, III

e) II, IV

8. Un átomo o ion experimenta una reducción cuando

a) cede electrones y aumenta su carga positiva

b) cede electrones y disminuye su carga positiva

c) cede electrones y aumenta su carga negativa

d) gana electrones y aumenta su carga positiva

e) gana electrones y disminuye su carga positiva

9. De la electrólisis del agua se puede decir que:

I. en el ánodo se produce la reducción

II. es un proceso inducido (no – espontáneo)

III. el H^+ se reduce

Son correctas:

a) sólo I

b) I, II

c) II, III

d) I, II, III

e) sólo II

10. ¿Cuál es el número total de electrones transferidos cuando la siguiente ecuación es equilibrada en medio ácido?

$$\text{I}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$$

a. 5

b. 6

c. 12

d. 24

e. 30

11. Si el potencial de electrodo para la semi-celda:

$$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^- \text{ es } -1,087 \text{ volt; esto quiere decir que la reacción que se llevará a cabo espontáneamente será:}$$

a) $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

b) $\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

c) $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$

d) $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac})$

e) $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Br}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$

12. Para la ecuación química:

$$x\text{KMnO}_4 + y\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + z\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow p\text{K}_2\text{SO}_4 + r\text{CO}_2 + s\text{H}_2\text{O}$$

Los coeficientes estequiométricos x,y,z,p,q,r,s son respectivamente:

a) 5;3;2;1;2;5;7

b) 5;2;3;1;2;10;8

c) 3;5;2;1;2;5;8

d) 2;5;3;1;2;10;8

e) 2;3;5;2;1;5;7

13. ¿Cuál es el propósito del puente salino en una celda galvánica?

a. Servir como cátodo

b. Precipitar óxidos de la disolución

c. Servir como un catalizador

d. Ayuda a mantener la neutralidad eléctrica

e. Para recubrir los electrodos metálicos

14. Si se tienen los siguientes `potenciales normales de reducción $\text{E}^0 \text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0 = +0,34\text{v}$ y $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = +0,80\text{v}$. El proceso redox que puede producirse en forma espontánea, con estos dos electrodos vendría representado por:

a. $\text{Cu}^{+2} + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Ag}^+$

b. $\text{Cu}^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Ag}^0$

c. $\text{Cu}^{+2} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Ag}^0$

d. $\text{Cu}^0 + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Ag}^+$

e. $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{H}^+$

Responda las siguientes preguntas a partir de la tabla entregada a continuación:

Mg ⁺²	+ 2e ⁻	----->	Mg _(s)	-2,360	
Fe ⁺²	+ 2e ⁻	----->	Fe _(s)	-0,400	
Pb ⁺²	+ 2e ⁻	----->	Pb _(s)	-0,125	
2H ⁺	+ 2e ⁻	----->	H _{2(g)}	0,000	
Cu ⁺²	+ 2e ⁻	----->	Cu _(s)	0,347	
I ₂ (s)	+ 2e ⁻	----->	2I ⁻	0,535	
Fe ⁺³	+ e ⁻	----->	Fe _(ac) ⁺²	0,771	
Ag ⁺	+ e ⁻	----->	Ag _(s)	0,800	
O _(g)	+ 4H ⁺	+ 4e ⁻	----->	2H ₂ O _(l)	1,229
Cl ₂ (g)	+ 2e ⁻	----->	2Cl _(ac) ⁻	1,358	
F _{2(g)}	+ 2e ⁻	----->	2F _(ac) ⁻	2,866	

15. ¿Cuál de las especies que aparecen en la tabla es mejor oxidante?

a. Fe⁺³

b. F⁻

c. Ag⁺

d. Cu⁺²

e. Cl₂

16. ¿Cuál de las especies que aparecen en tabla es la que reduce con mayor facilidad?

a. Cl₂

b. H⁺

c. Mg⁺²

d. Cl⁻

e. Cu

17. El cobre metálico desplaza al Ag⁺ de una solución acuosa. ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es correcta?

a. el cobre es mejor oxidante que el Ag⁺

b. la Ag es mejor agente reductor que el Cu

c. la Ag es mas fácil de oxidar que el Cu

d. el Ag⁺ es mas fácil reducir que el Cu⁺²

Claves de la evaluación

Pregunta	Clave	Pregunta	Clave	Pregunta	Clave
1	A	7	C	13	D
2	C	8	E	14	B
3	D	9	C	15	E
4	C	10	E	16	A
5	A	11	D	17	D
6	E	12	D		

Bibliografía

1. Brown, Le May, Bursten; “Química la ciencia central”, 9º edición, 2004.
2. Balochi, Bouyssieres, Díaz, Martínez; “Curso de química General”, Universidad de Santiago de Chile, 2000.
3. Chang Raymond , “Química General”, 7º edición, 2002.

