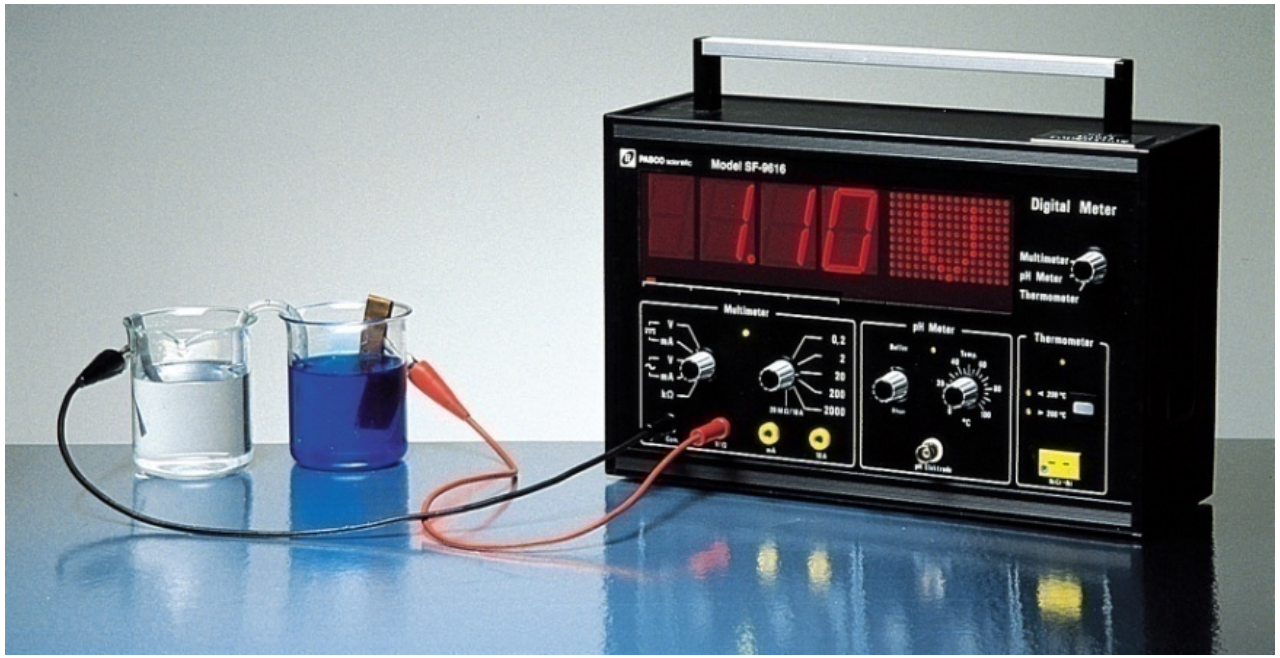
Equilibrios Redox

- Fuerza Electromotriz
- Potencial Estándar de Reducción y El Electrodo de Hidrógeno
- Espontaneidad en Reacciones Redox
- La Ecuación de Nernst

Fuerza Electromotriz (FEM)

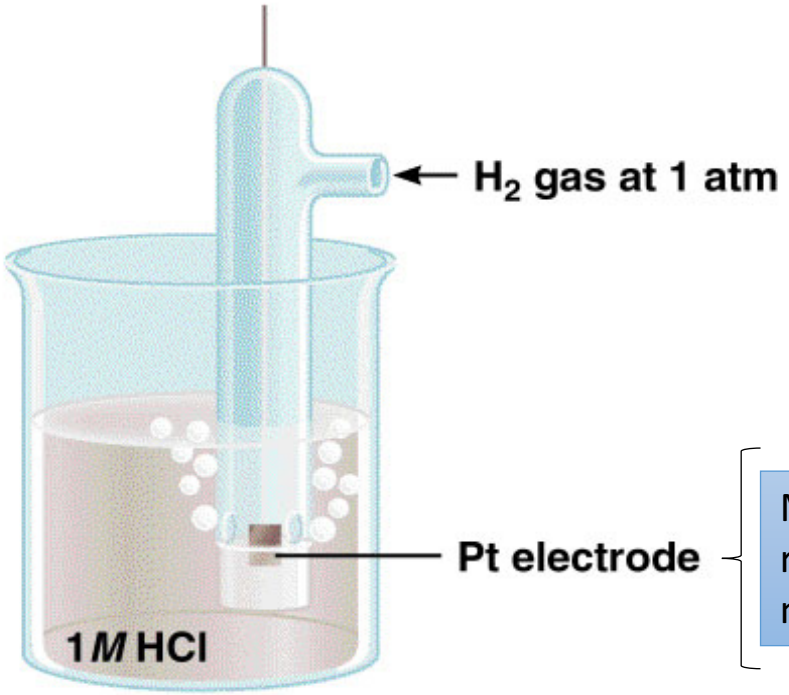
La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se llama:

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



Potencial Estándar de Reducción (E^o)

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



$$2e^- + 2H^+ (1\ M) \longrightarrow H_2\ (1\ atm)$$

$$E^0 = 0\ V$$

Material inerte, que no se corroe. Capacidad para catalizar la reacción de reducción de protones. Es un electrodo con gran **superficie** real. Cuanto mayor es la superficie real, mayor es la cinética del electrodo.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)

¿Cómo se obtienen los Potenciales Estándar?

• Comparando voltajes en condiciones estándar de concentración y temperatura, frente a una especie (electrodo) de referencia.

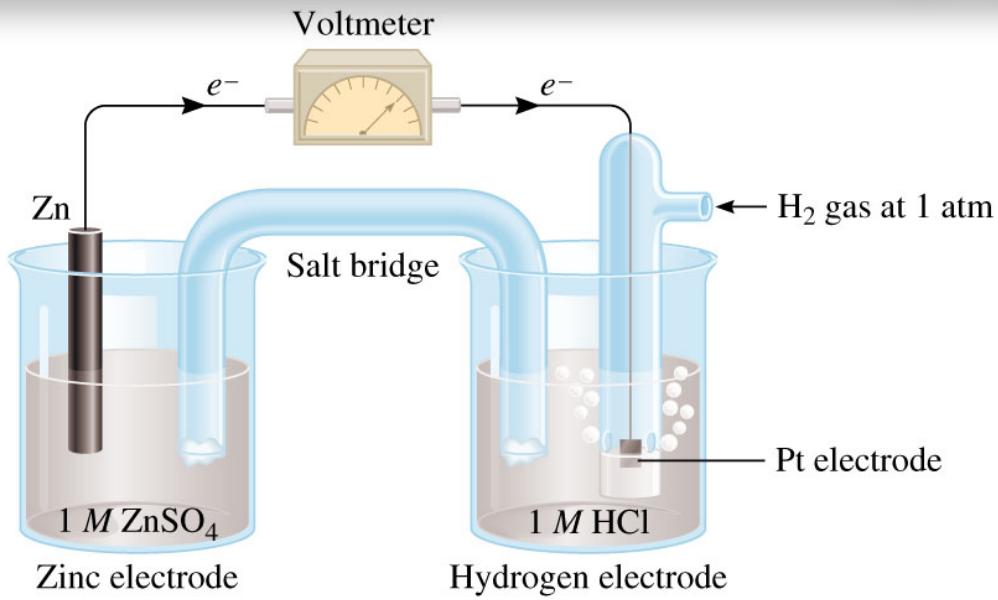
Condiciones estándar:

- Actividad unitaria para las especies solubles
- Presión de 1 atm para los gases
- Temperatura de 25 ^{o}C.

Electrodo de Referencia:

- Electrodo de Hidrógeno.
- Potencial Estándar de Reducción del Hidrógeno, $E°$ = 0.0 V

Potencial Estándar de Reducción (E^o)



Zn (*s*) | Zn^{2+} (1 *M*) || H^+ (1 *M*) | H_2 (1 atm) | Pt (*s*)

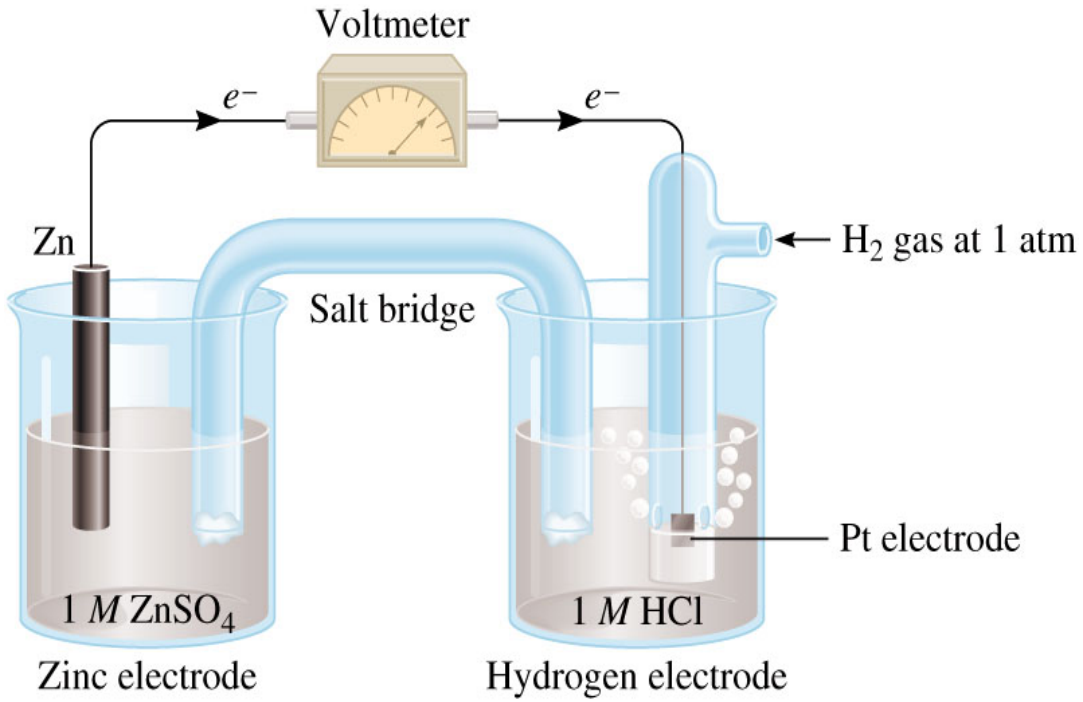
Ánodo (oxidación): $Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}\ (1\ M) + 2e^-$

Cátodo (reducción): $2e^- + 2H^+\ (1\ M) \longrightarrow H_2\ (1\ atm)$

$$Zn\ (s) + 2H^+\ (1\ M) \longrightarrow Zn^{2+} + H_2\ (1\ atm)$$

FEM Estándar (E^o celda)

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

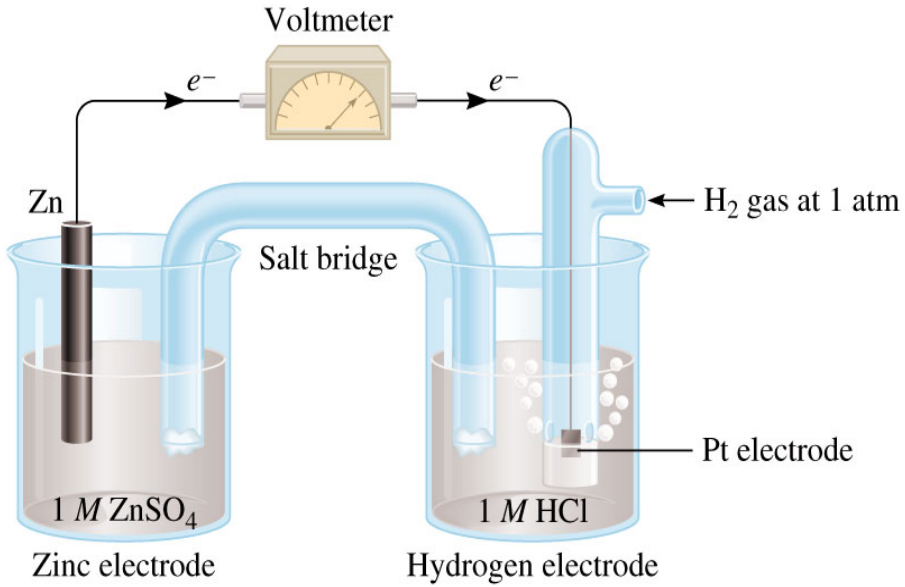


$$\Delta E^{\circ}_{celda} = 0{,}76$$

$$(valor\ medido)$$

$$Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}\ (1\ M)\ ||\ H^{+}\ (1\ M)\ |\ H_2\ (1\ atm)\ |\ Pt\ (s)$$

$Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}\ (1\ M)\ ||\ H^{+}\ (1\ M)\ |\ H_2\ (1\ atm)\ |\ Pt\ (s)$



fem

$$E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}$$

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

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$$

$Zn^{2+}\ (1\ M) + 2e^{-} \longrightarrow Zn \quad E^{o} = -0.76\ V$

• El potencial de celda es la diferencia entre dos potenciales de electrodos, uno asociado al cátodo y el otro al ánodo.

• Se tabulan los potenciales de electrodo estándar para las reacciones de reducción; estos son los POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR.

• Celda involucra dos medias celdas, no es posible medir el potencial de reducción de una semi-reacción aislada. Pero si asignamos un valor a una de ellas, se puede determinar la otra. Por esta razón a la semi-reacción de $H^{+}_{(ac)}/H_{2(g)}$ bajo condiciones estándar se le asigna una valor de 0 volt.

TABLE 20.1 ■ Standard Reduction Potentials in Water at 25 °C

Potential (V)	Reduction Half-Reaction
+2.87	$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$
+1.51	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$
+0.96	$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0.68	$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0.59	$MnO_4^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(aq)$
+0.54	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$
+0.40	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$
+0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
0 [defined]	$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$
−0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$
−0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$
−0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$
−0.83	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$
−1.66	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$
−2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
−3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Copyright © 2009 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Los valores de $E°$ para cada semireacción están tabulados

- **Mientras más positivo sea $E°$, mayor será la tendencia de la sustancia para ser reducida**

- Las semireacciones son reversibles

- La variación de los coeficientes estequiométricos de una semireacción no altera el valor de $E°$.

Espontaneidad en Reacciones Redox

El potencial de celda (ΔE^o), está de dado por:

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

En todas la reacciones espontáneas en condiciones estándar $\Delta E^o_{celda} > 0$

Cualquier reacción que pueda ocurrir en una celda voltaica para producir una FEM positiva debe ser espontánea, generalizando:

$$\Delta E^o = E^o_{\text{proceso de reducción}} - E^o_{\text{proceso de oxidación}}$$

Una celda electroquímica está compuesta de un electrodo de Cd en una disolución 1.0 M de $Cd(NO_3)_2$ y un electrodo de Cr en una disolución 1.0 M de $Cr(NO_3)_3$? Calcule FEM asumiendo que Cd^{2+} oxida a Cr.

$$Cd^{2+}\,(ac) + 2e^- \longrightarrow Cd\,(s) \quad E^0 = -0.40\ V$$

$$Cr^{3+}\,(ac) + 3e^- \longrightarrow Cr\,(s) \quad E^0 = -0.74\ V$$

Ánodo (oxidación): $Cr\,(s) \longrightarrow Cr^{3+}\,(1\ M) + 3e^-$ x 2

Cátodo (reducción): $2e^- + Cd^{2+}\,(1\ M) \longrightarrow Cd\,(s)$ x 3

$$2Cr\,(s) + 3Cd^{2+}\,(1\ M) \longrightarrow 3Cd\,(s) + 2Cr^{3+}\,(1\ M)$$

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

$$\Delta E^{\circ}_{celda} = -0{,}40 - (-0{,}74)$$

$$\Delta E^{\circ}_{celda} = 0{,}34$$

FEM y Energía Libre

- **Δ*G***: medida de la espontaneidad de un proceso a T y P constantes

- **FEM**: indica si la reacción es espontánea o no

$$\Delta G = -nFE$$

n: número de electrones transferidos en la reacción (siempre positivo)

F: constante de Faraday (carga en un mol de electrones, 96485 C/mol)

E: FEM de la Celda

Cuando los reactivos y productos están en **estados estándar,** la ecuación anterior se transforma:

$$\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ}$$

- Si ΔE^{o} negativo, ΔG^{o} será positivo y reacción **no es espontánea**.
- Si ΔE^{o} positivo, ΔG^{o} será negativo y reacción **es espontánea**.
- Si es ΔE^{o} cero, ΔG^{o} también es cero. **Equilibrio**

Relación entre E^{o}_{celda} y K_{eq}

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RTlnQ$$

- En el equilibrio $\Delta G = 0$, y $Q = K_{eq}$:

$$\Delta G^{\circ} = -RTlnK_{eq} \longrightarrow$$ Pero también $$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cel}$$

- Por lo tanto: $$E^{\circ}_{cel} = \frac{RT}{nF} lnK$$

- A 25 °C y con R = 8,314 J/mol·K: $$E^{\circ}_{cel} = \frac{0{,}0257}{n} lnK$$

La Ecuación de Nernst

- El ***E*** de celda no sólo depende de la reacción redox, sino que también de la relación de concentraciones de las especies que participan en la reacción.

- La ecuación de Nernst es la relación que permite establecer cuantitativamente el efecto que tienen las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción sobre el potencial de celda.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RTlnQ \quad \Longrightarrow \quad -nFE = -nFE^{\circ} + RTlnQ$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} lnQ \quad \Longrightarrow \quad E = E^{\circ} - \frac{2{,}033RT}{nF} logQ$$

Donde *Q* = cuociente de reacción

Si T = 298 K la cantidad 2,303 RT/F es igual a 0,0592, con unidades de volt, de manera que:

$$E = E^{\circ} - \frac{0{,}0592}{n} logQ$$

Ecuación de Nernst

Donde:

Q = cuociente de reacción

n = número de electrones transferidos en la reacción

E*º** y ***E = Potenciales estándar y no estándar respectivamente

¿Tendrá lugar la siguiente reacción de forma espontánea a 25 °C si $[Fe^{2+}] = 0.60\ M$ y $[Cd^{2+}] = 0.010\ M$?

$$Fe^{2+}\ (ac) + Cd\ (s) \rightleftharpoons Fe\ (s) + Cd^{2+}\ (ac)$$

Oxidación: $Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$

Reducción: $2e^- + Fe^{2+} \longrightarrow Fe$

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} - E^\circ_{Cd^{2+}/Cd}$$

$$E^\circ_{celda} = -0{,}44 - (-0{,}40)$$

$$E^\circ_{celda} = -0{,}04\ V$$

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592}{n} log Q$$

$$E = -0{,}04 - \frac{0{,}0592}{2} log \frac{0{,}010}{0{,}60}$$

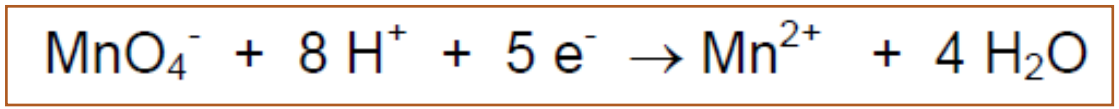
$$E = +0{,}012\ V$$

E > 0 Espontáneo

Efecto del pH en el Potencial

- La Ecuación de Nernst establece la dependencia de *E* con la concentración de las especies que participan

- Si en una reacción participan iones H^+ y OH^- el potencial dependerá del pH



$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592}{n} logQ \longrightarrow E = E^\circ - \frac{0{,}0592}{5} log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Ejercicios

Dados los siguientes potenciales estándar:

- $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ **E° = 1.68 V**
- $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ **E° = 0.54 V**
- $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ **E° = -0.76 V**

Cuál de los siguientes es el mejor agente reductor?

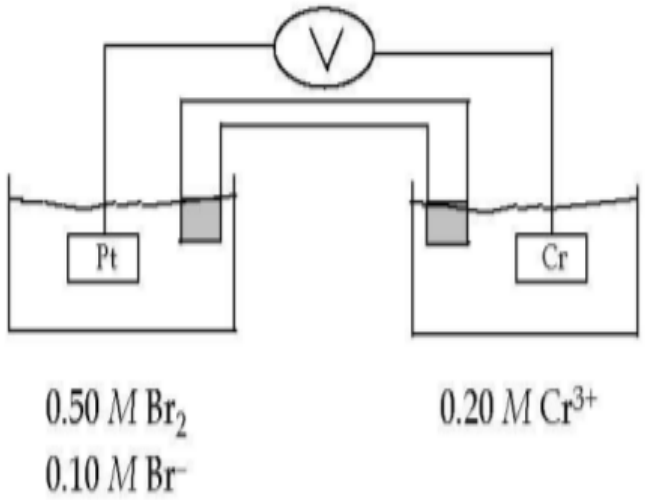
A) MnO_4^-
B) I_2
C) Zn^{2+}
D) Zn
E) MnO_2

Se introduce una barra de hierro en una disolución 1 mol/L de $FeSO_4$ y otra barra de estaño en una solución de $Sn(NO_3)_2$ de concentración 1 mol/L. Se conectan eléctricamente ambas y se unen las disoluciones con un puente salino. Escribir las reacciones que tienen lugar en cada electrodo, la ecuación global iónica de la pila y calcule su fuerza electromotriz

Standard Reduction Potentials at 25°C (298 K) for Many Common Half-reactions

Half-reaction	$\mathscr{E}°$ (V)	Half-reaction	$\mathscr{E}°$ (V)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	1.99	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.27
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.22
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	1.70	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.16
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow IO_3^- + H_2O$	1.60	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	−0.036
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.13
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0.14
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.23
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.35
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0.40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.44
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.21	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0.50
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0.73
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.09	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0.76
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	1.00	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.83
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	0.99	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1.18
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.96	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1.66
$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.954	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	−2.23
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.91	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2.37
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	−2.37
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.80	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.71
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2.76
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.68	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2.90
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.56	$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2.92
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3.05
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.52		

Considere la siguiente celda galvánica:



Los potenciales estándar de reducción son los siguientes:

$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr(s)$ **E° = –0.73 V**

$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$ **E° = +1.09 V**

Cuál es el valor de E^o para esta celda?

A) 1.82 V
B) 0.36 V
C) 4.75 V
D) 1.79 V
E) 4.40 V

Para el siguiente par redox:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

¿En cuánto decrecerá el poder oxidante de esta reacción si el pH aumenta desde cero a 4? Asuma que las concentraciones de MnO_4^- y Mn^{2+} son iguales

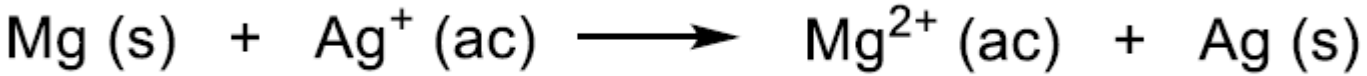
Dada una pila en la que tiene lugar la siguiente reacción global:

$$Cu\,(s) \;+\; Sn^{4+}\,(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) \;+\; Sn^{2+}\,(ac) \qquad E^{o} = -0{,}19\ V$$

Y en la que tanto los reactivos como los productos se encuentran en condiciones estándar, calcular:

a) La variación de energía libre de esta reacción
b) Determinar si la reacción es espontánea o no de izquierda a derecha
c) Hallar el valor de la constante de equilibrio en condiciones estándar
d) Calcular las concentraciones de los productos y de los reactivos en el momento del equilibrio

Dada la siguiente ecuación (sin balancear) para una celda galvánica:



i) Escriba las semirreacciones redox correspondientes a los 2 electrodos, balancee la ecuación e identifique cátodo y ánodo (E^o Ag^+/Ag = +0,80 V y E^o Mg^{2+}/Mg = -2,34 V)

ii) Si $[Ag^+]$ = 0,01 mol/L y $[Mg^{2+}]$ = 0,01 mol/L determine la fuerza electromotriz de la pila

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 10ª Ed. Capitulo 20. “Electroquímica”