

6.1. Introducción a la Electroquímica

Química Inorgánica I

Características de las Reacciones redox

1. Tanto en reactivos como en productos se debe de mantener la carga y la masa de todas las especies



Características de las Reacciones redox

2. Los electrones que dona una especie son los mismos que acepta otra especie.



No pueden sobrar electrones

Características de las Reacciones redox

3. Se identifican dos especies en reactivos y en productos (Oxidante y Reductor).

Oxidación

Acción

Perder electrones

Aumentar su carga*

Aumentar su estado de oxidación



Reducción

Acción

Ganar electrones

Disminuir su carga*

Disminuir su estado de oxidación



Características de las Reacciones redox

3. Se identifican dos especies en reactivos y en productos (Oxidante y Reductor).

El verbo oxidar se puede utilizar de diferentes maneras e incluso se convierte en sustantivo

↳ Verbo: Golpear

Balrog:
Golpeador



Dalsim:
Golpeado



Características de las Reacciones redox

3. Se identifican dos especies en reactivos y en productos (Oxidante y Reductor).

Oxidante

Lleva a cabo la acción de oxidar

Oxida a alguien más

La especie se reduce

Puede disminuir su estado de oxidación

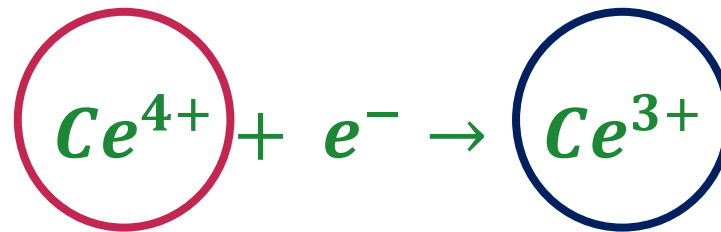
Reductor

Lleva a cabo la acción de reducir

Reduce a alguien más

La especie se oxida

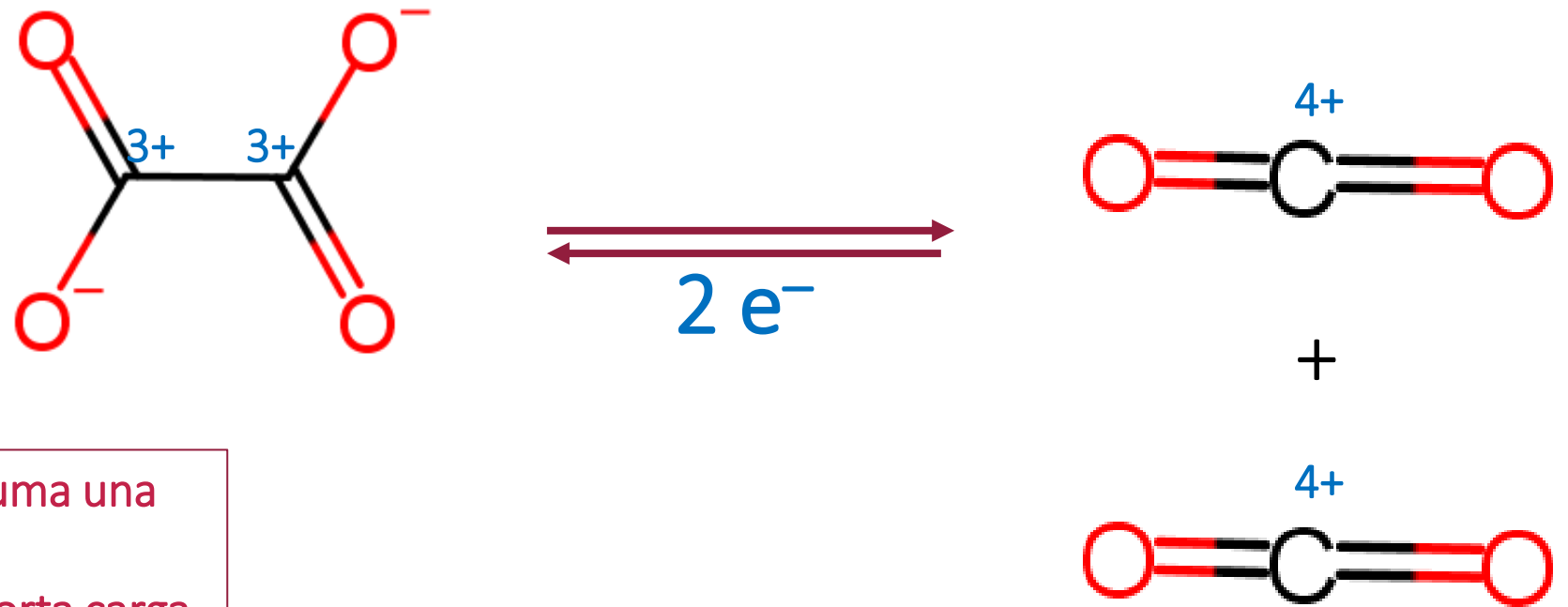
Puede aumentar su estado de oxidación



Características de las Reacciones redox

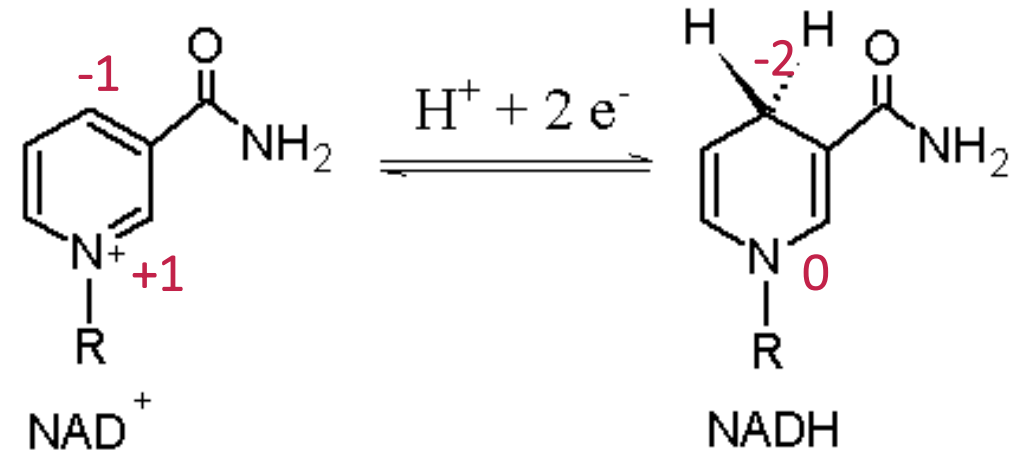
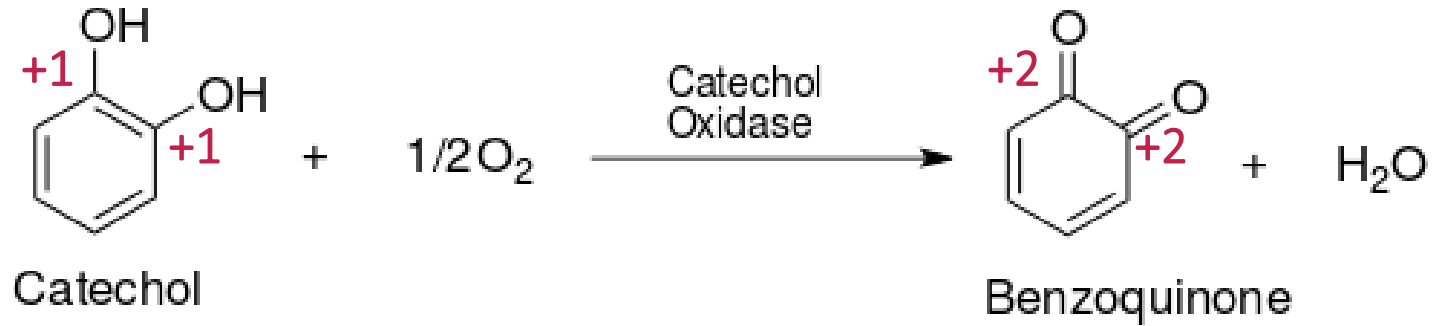
4. Los compuestos orgánicos son susceptibles de sufrir reacciones redox (Método de conteo de electrones PS)

○ Ejemplo oxalato \rightarrow CO_2



- Carbono unido a N, O o F se le suma una carga formal de $+1$
- Carbono unido a carbono NO aporta carga
- Carbono unido a hidrógeno se le suma una carga -1

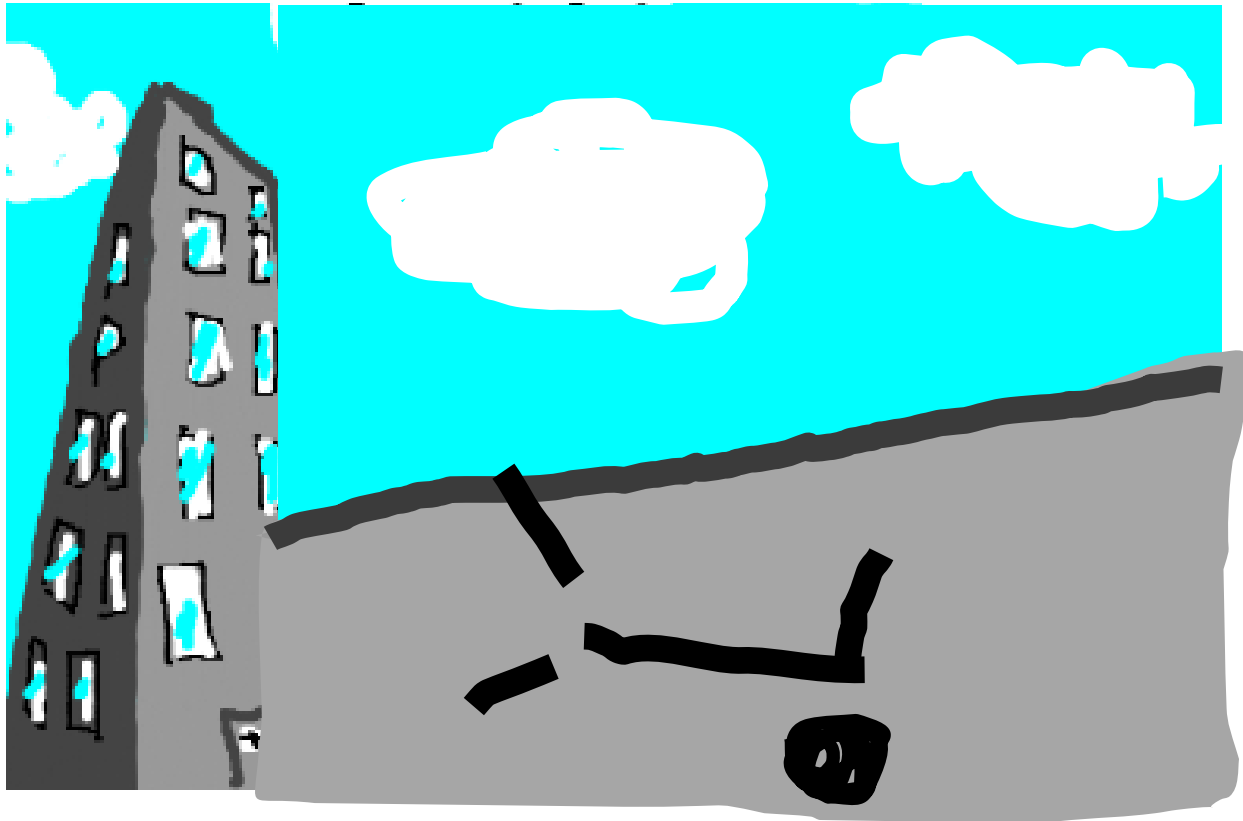
Características de las Reacciones redox



- Carbono unido a N, O o F se le suma una carga formal de +1
- Carbono unido a carbono NO aporta carga
- Carbono unido a hidrógeno se le suma una carga -1

Características de las Reacciones redox

5. A cada reacción redox se le asocia un ΔG de reacción, que colocado en un sistema adecuado puede aprovecharse como energía eléctrica.



Toda esa energía puede ser transformada en otro tipo de energía
($\Delta G = -nFE$)



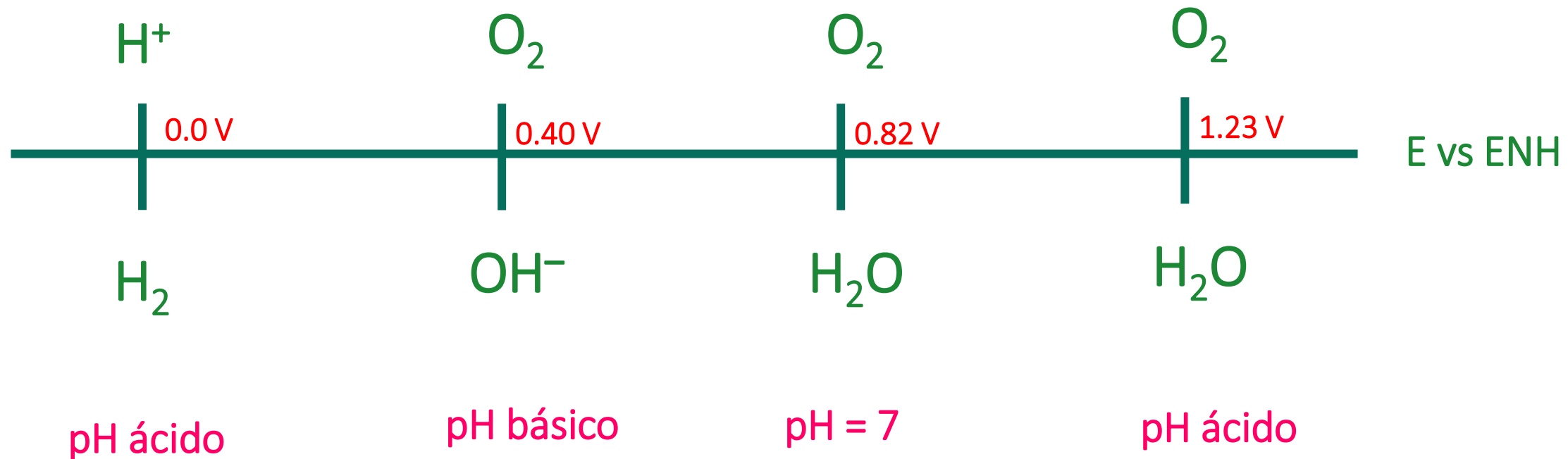
ΔH negativo \rightarrow Exotérmico

En un vaso de precipitado: Calor desperdiciado

En una celda galvánica: $\Delta E = 1.1 \text{ V}$

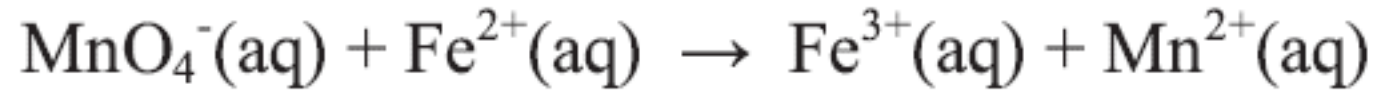
Características de las Reacciones redox

6. Las reacciones REDOX pueden ser dependientes de otros equilibrios (Reacciones acopladas)



Balanceo ión – electrón

Reacciones de intercambio de electrones.



1. Se identifican las semirreacciones

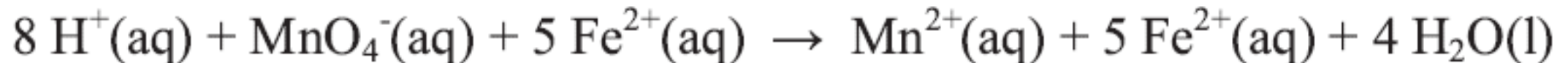
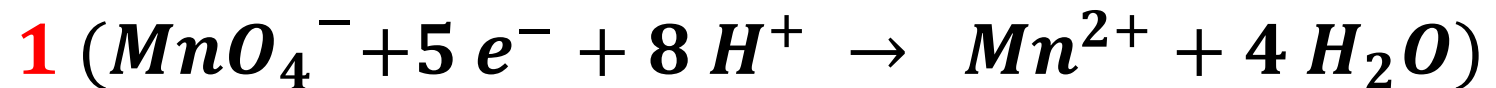
Oxidación: Fe(II) a Fe(III)

Reducción: Mn(VII) a Mn (II)

2. Se balancean las semirreacciones



3. Se consigue que los electrones intercambiados sean los mismos



4. Se suman las semireacciones

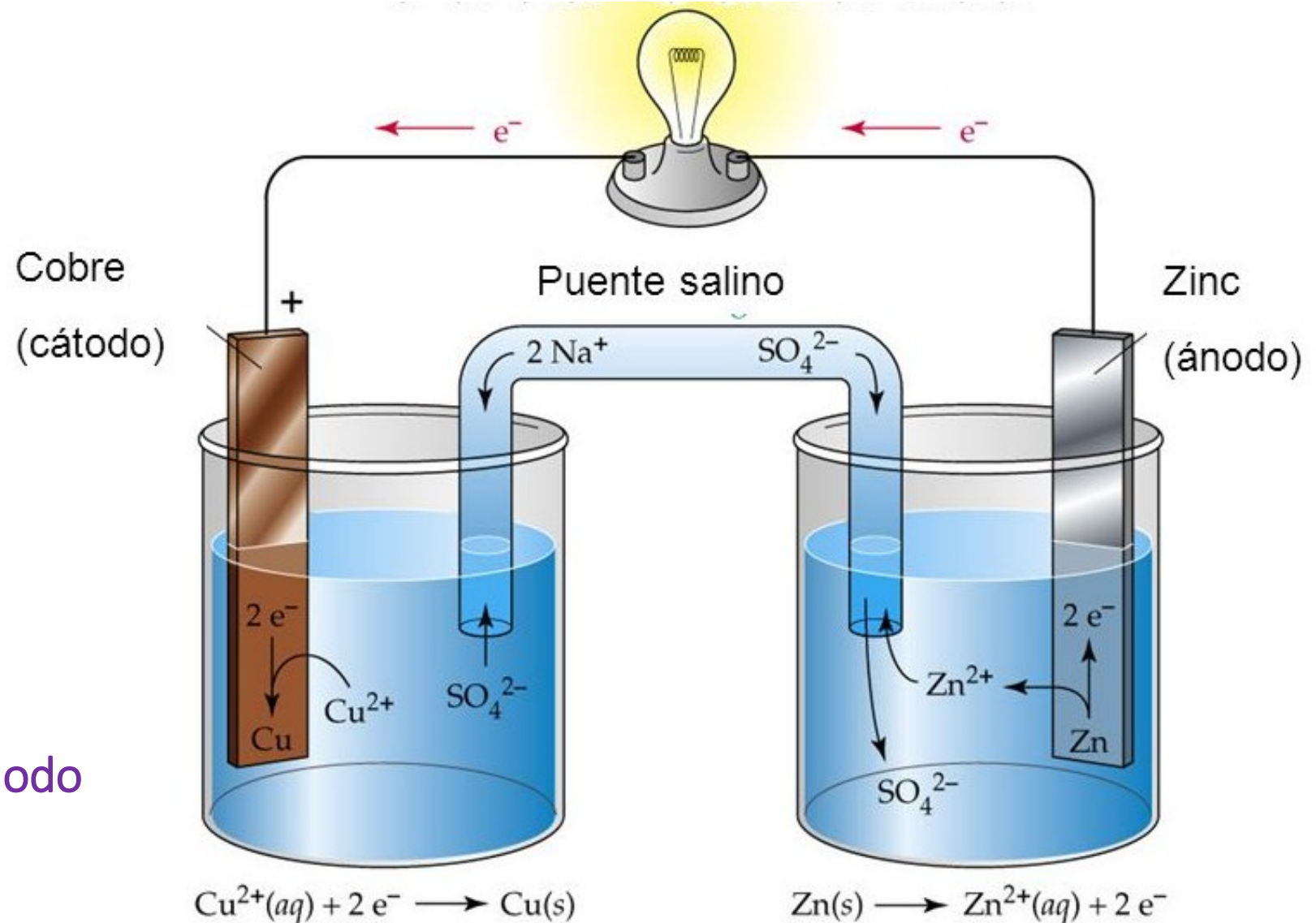
Celdas galvánicas (obtención de energía eléctrica)



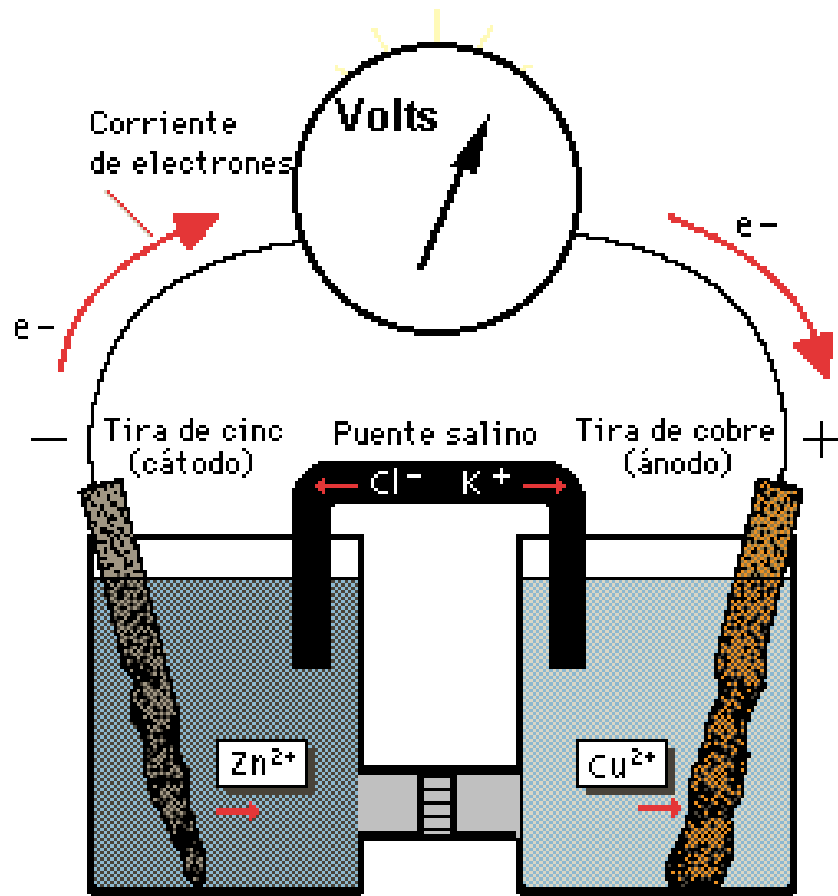
CROA

Cátodo-Reducción

Oxidación-Ánodo



Ecuación de Nernst

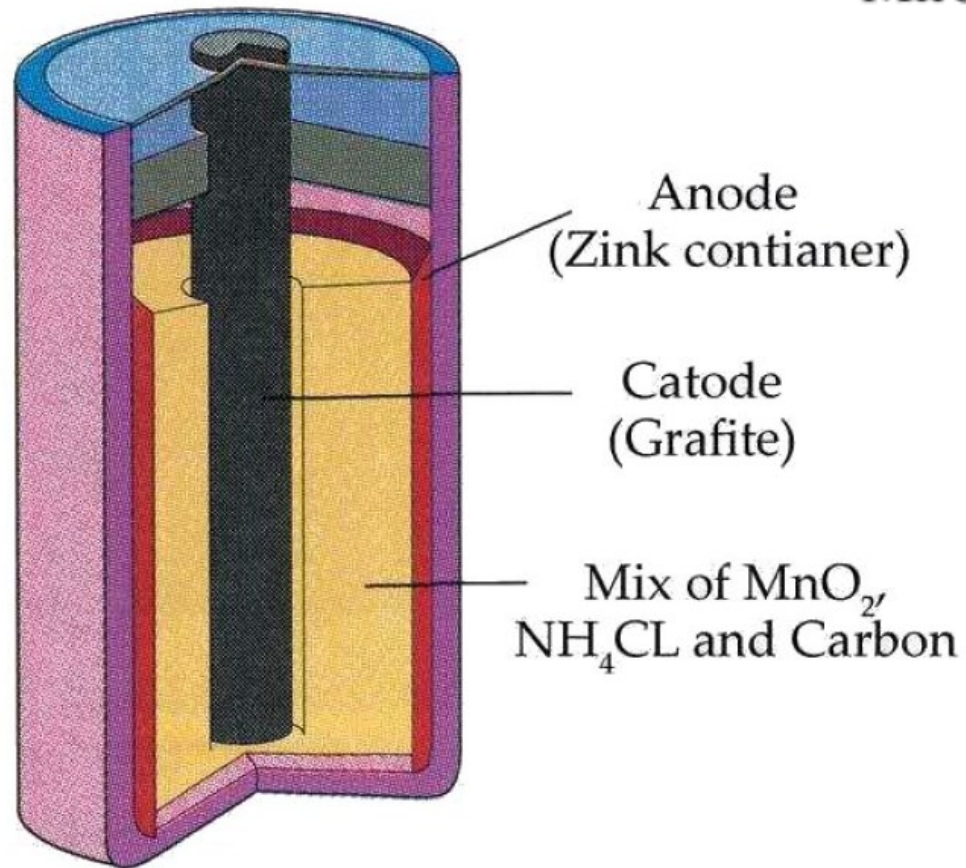
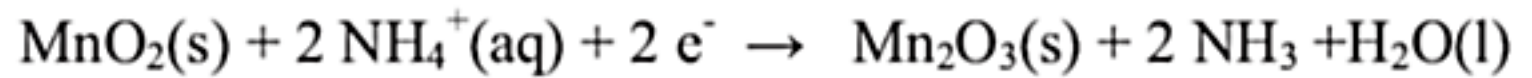
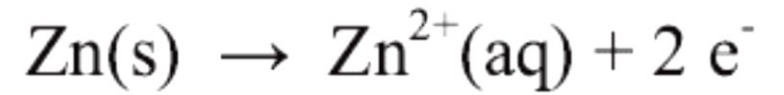


$$E_{\text{celda}} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

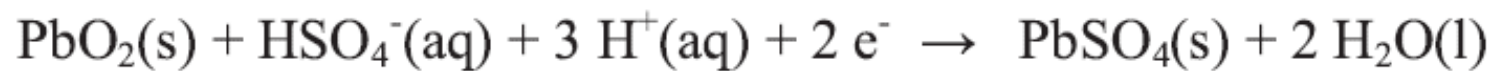
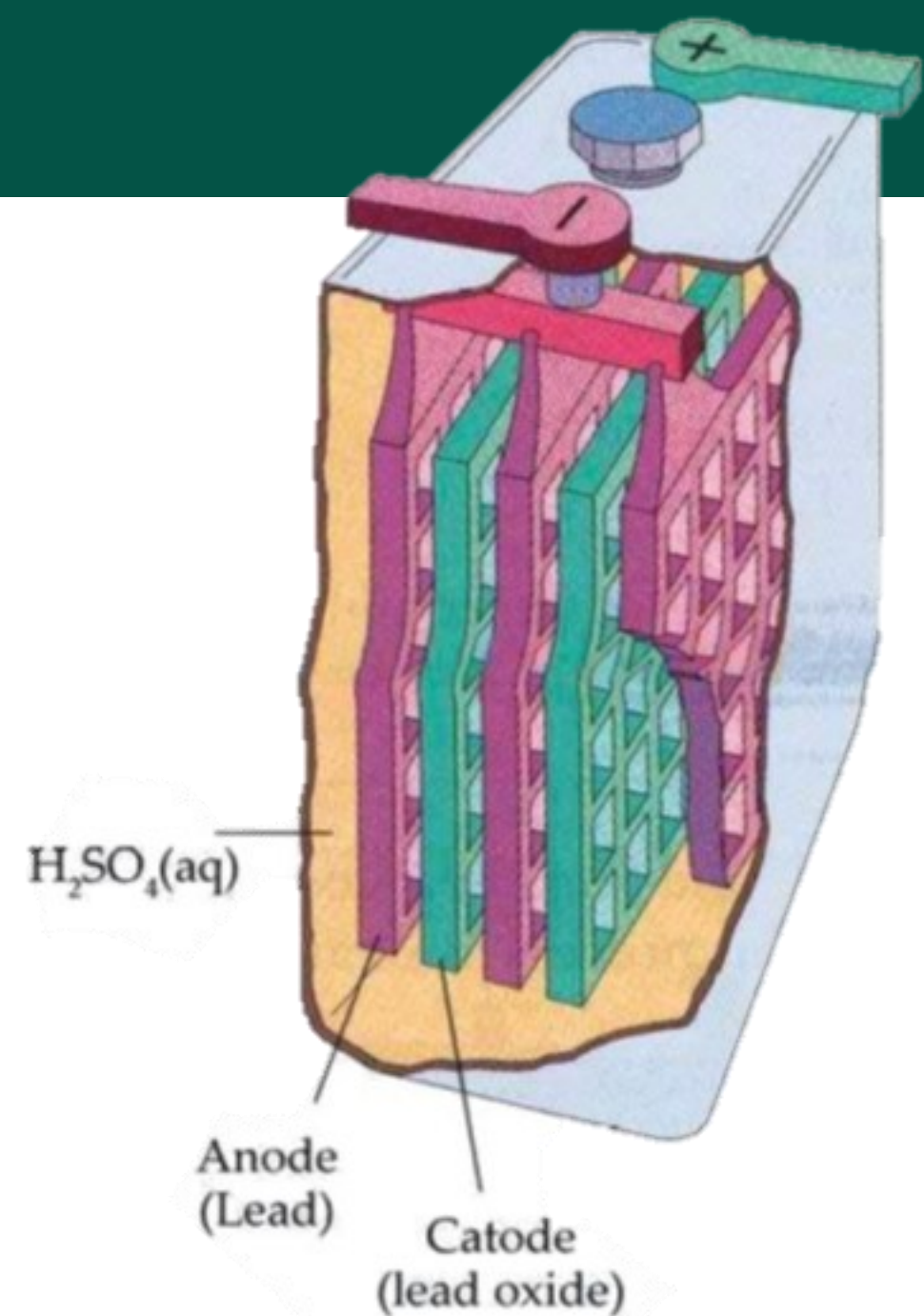
Reacciones electroquímicas

Pilas Alcalinas



Reacciones electroquímicas

Baterías de Pb



Reacciones electroquímicas

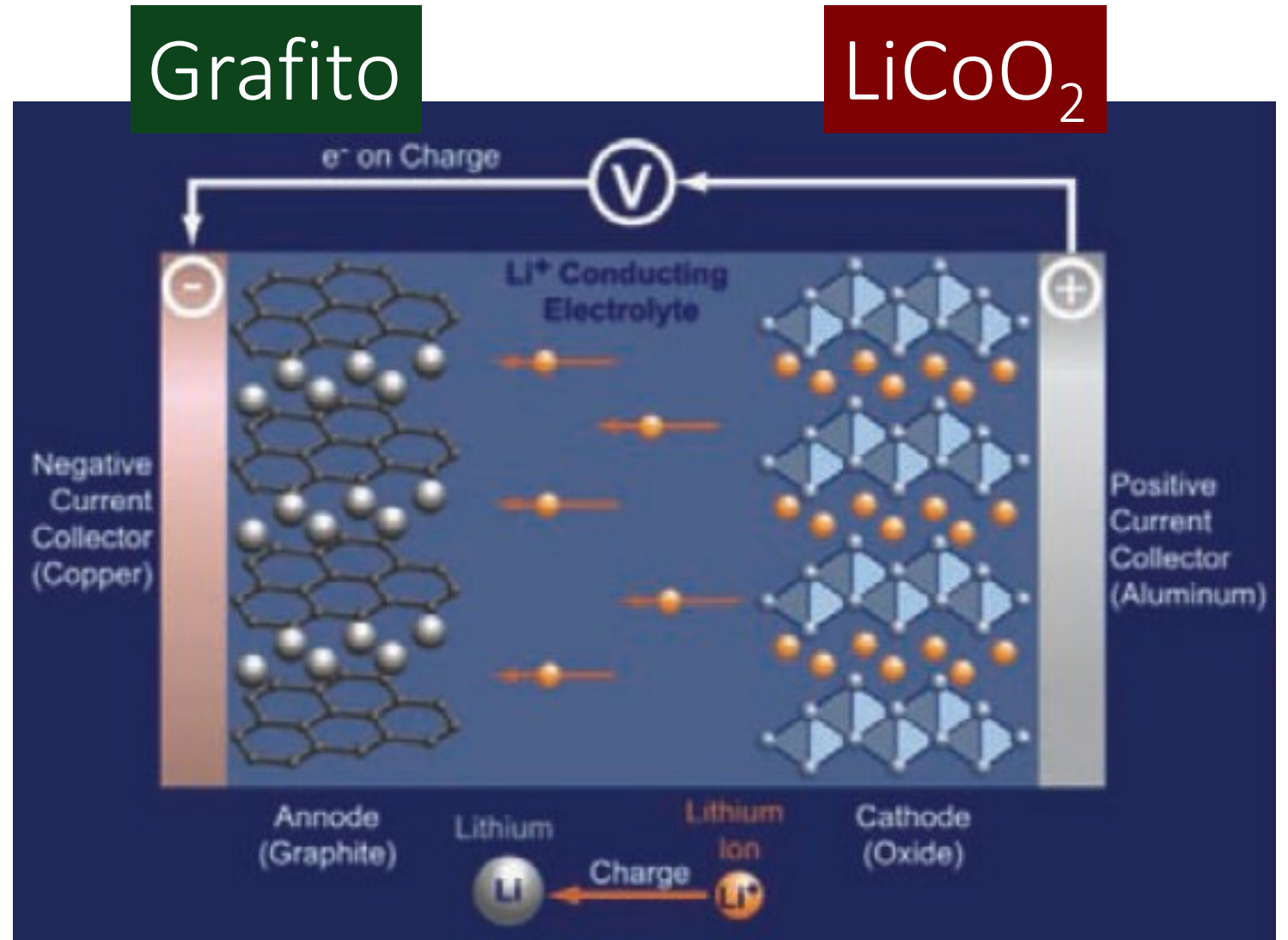
Baterías de ión-Litio



Las baterías se inflan por la degradación redox de los medios líquidos (etilcarbonatos)

Grafito

LiCoO_2

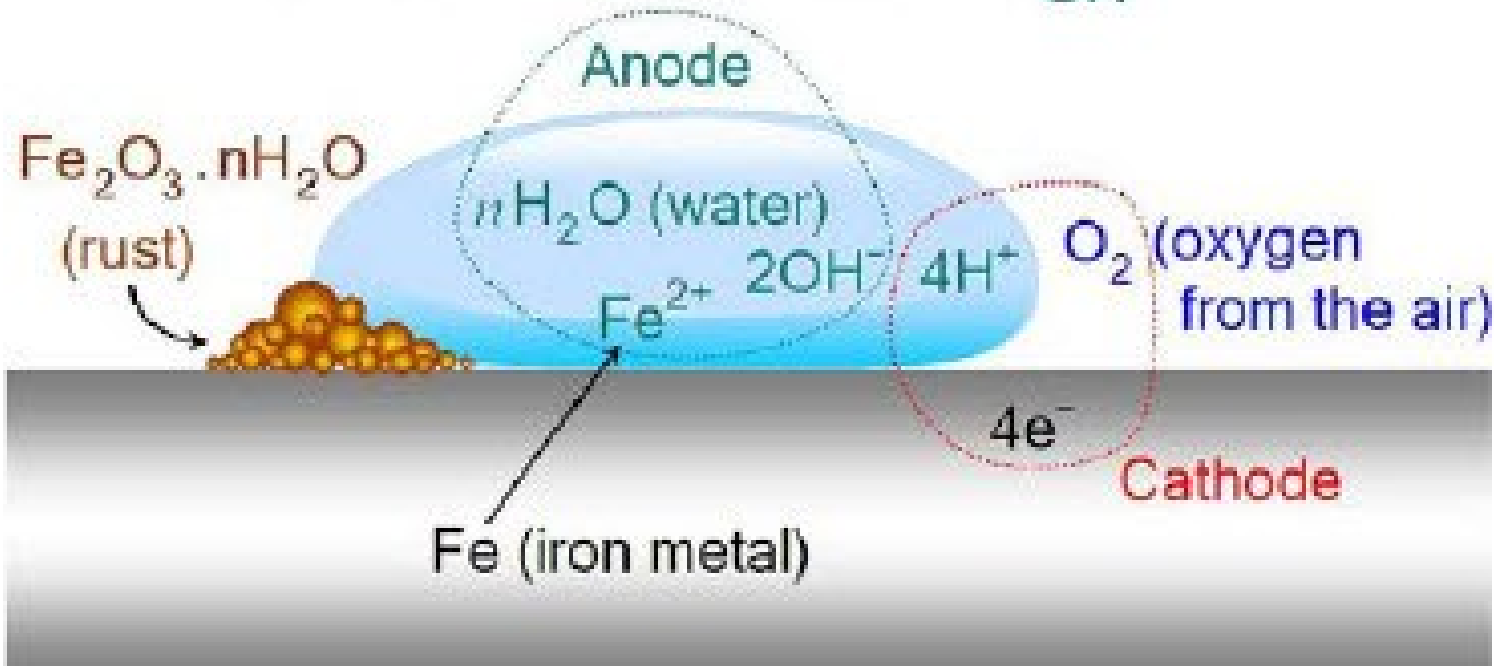


Reacciones electroquímicas

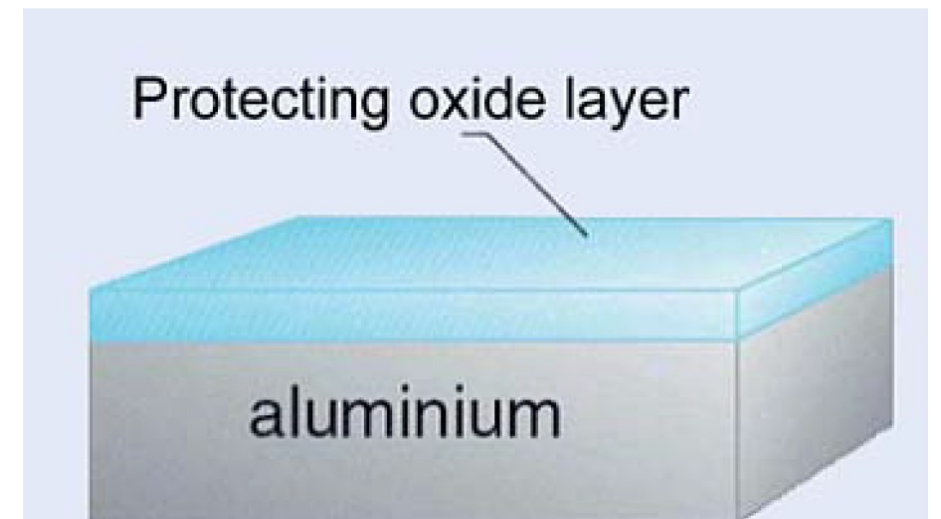
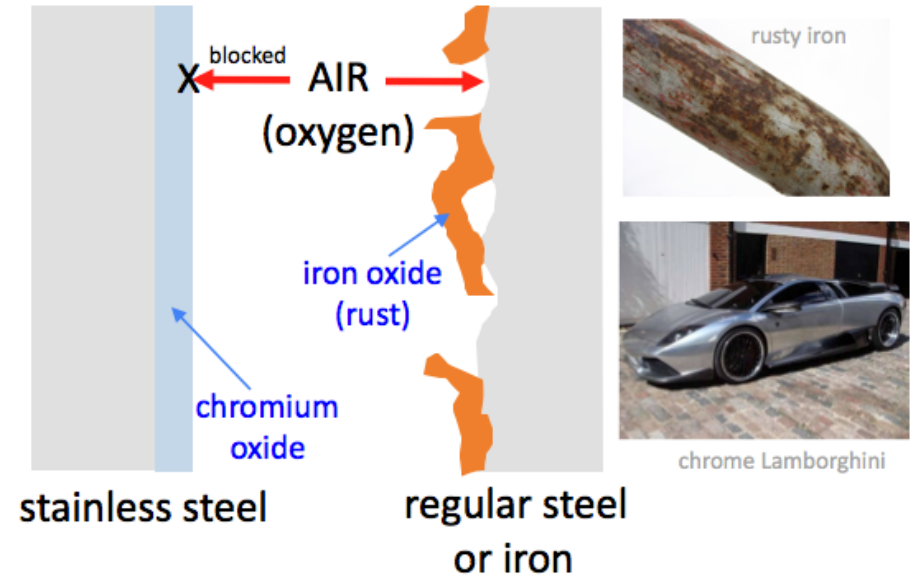
Corrosión



OH^{-}



Chromium oxide blocks corrosion



Reacciones electroquímicas

Corrosión / Diagrama de Pourbaix

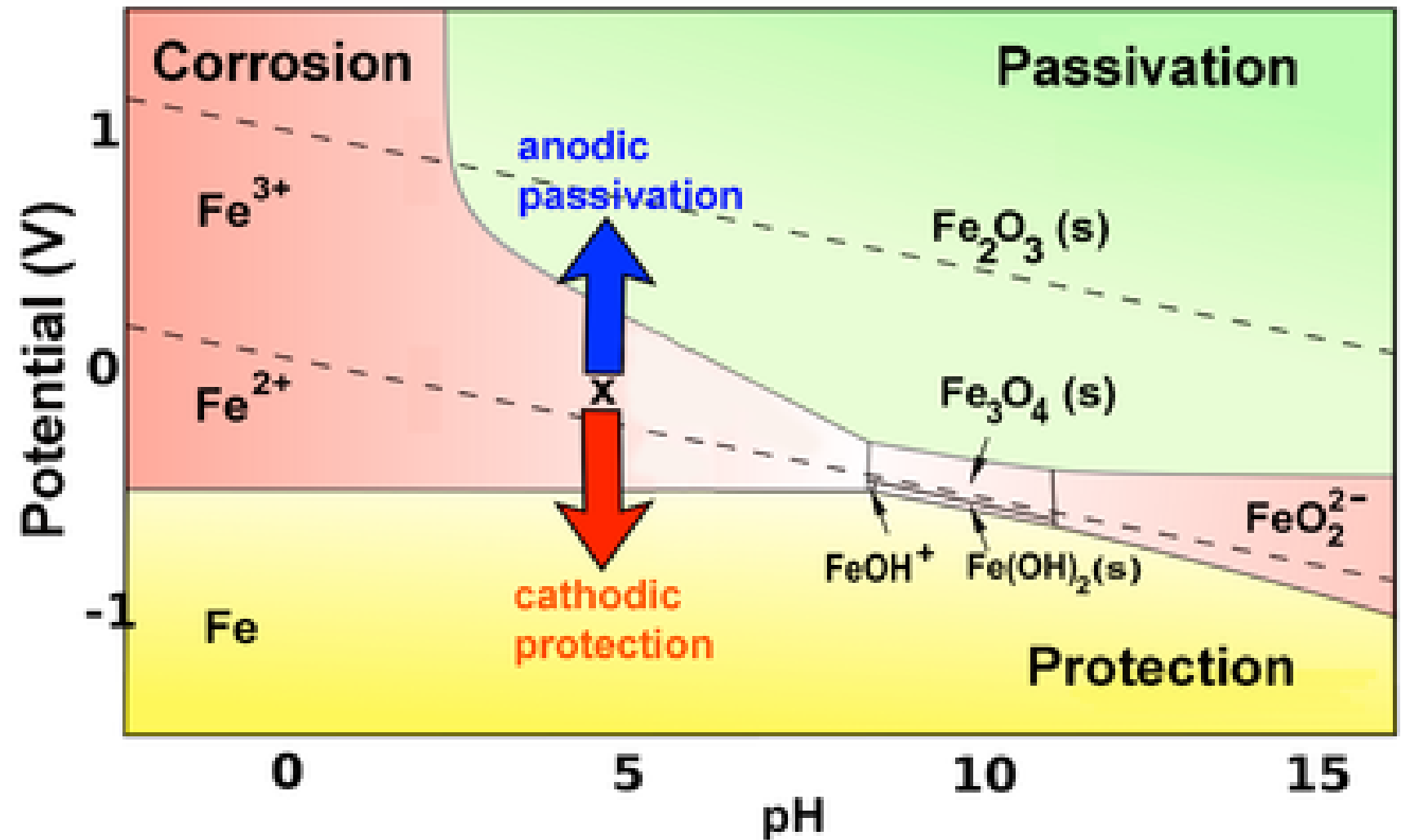


Diagrama de Pourbaix

Zonas de estabilidad
graficadas en
potencial redox
contra pH

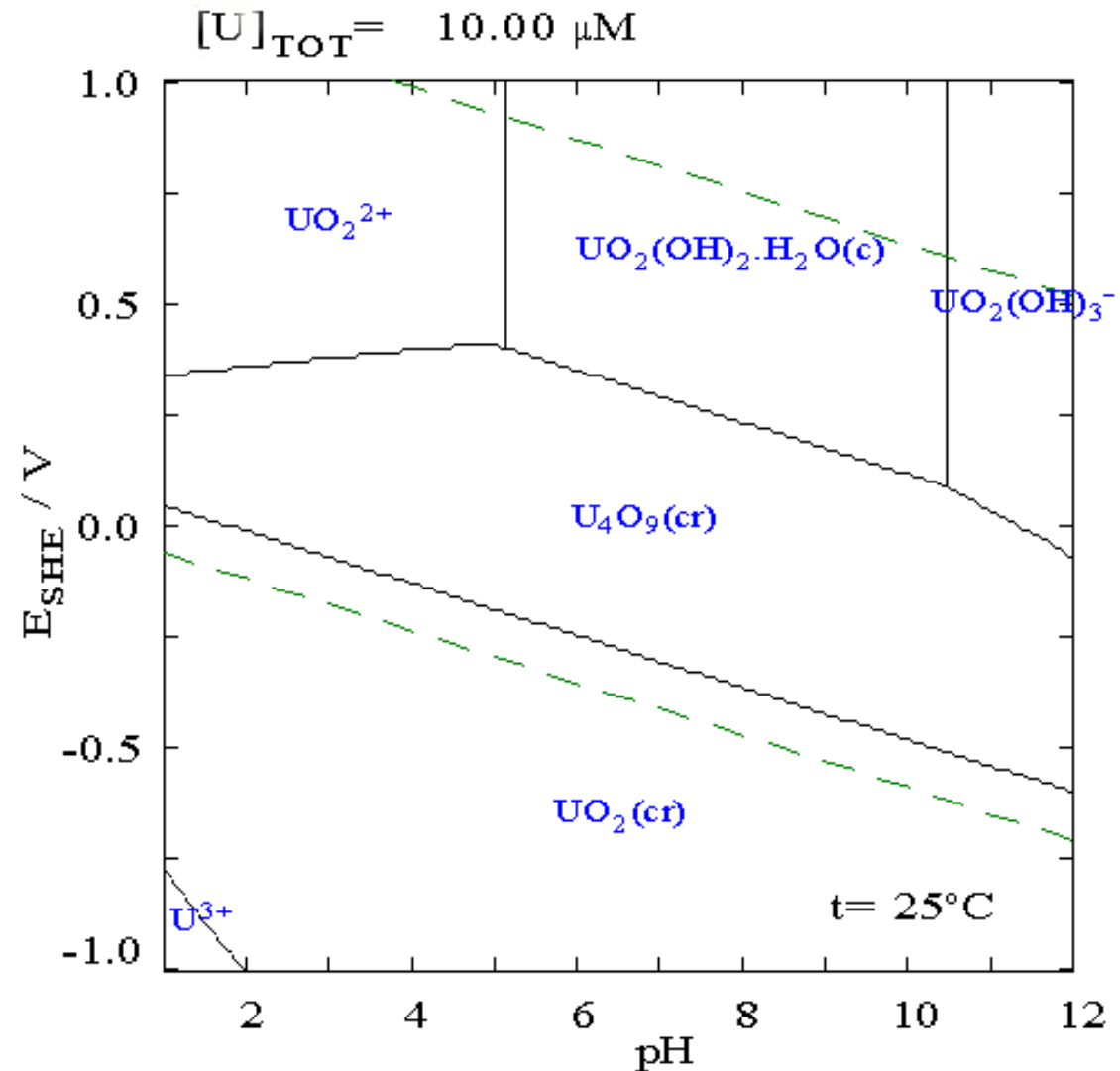
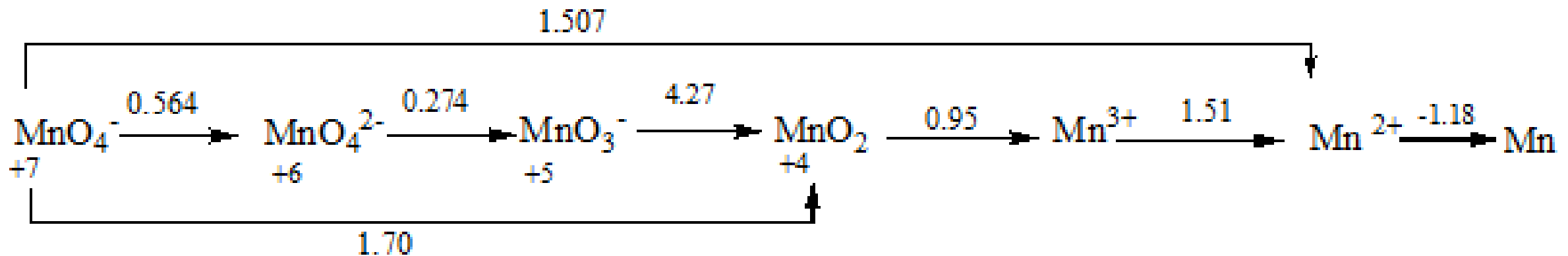


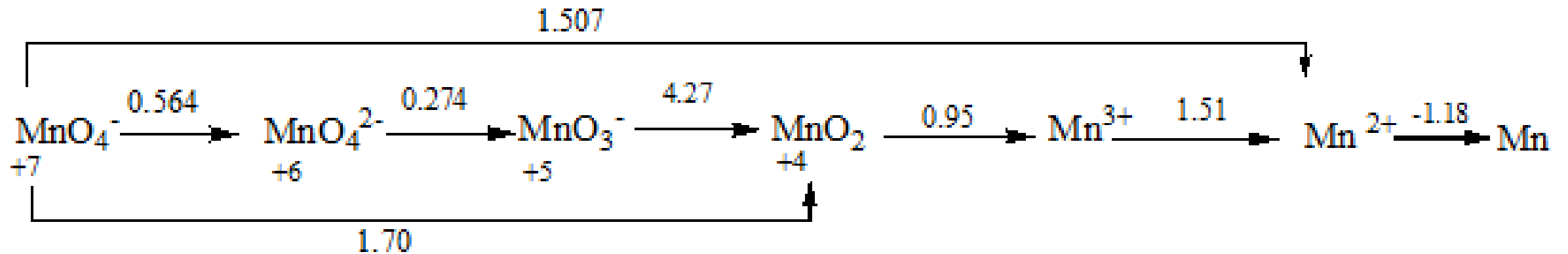
Diagrama de Latimer

Los estados de oxidación de un elemento se colocan de manera secuencial para identificar los diferentes potenciales redox e incluye especies poco estables



Latimer diagram for a series of manganese species in acidic solution

Dismutación del MnO_4^-



Latimer diagram for a series of manganese species in acidic solution

El diagrama de Latimer permite responder las siguientes preguntas

¿El MnO_4^{2-} puede dismutar a MnO_3^- y a MnO_4^- ?

sabemos que es posible calcular su potencial de oxidación y reducción colocándolo en una celda galvánica y con el diagrama de Latimer es posible conocer el potencial de celda para la dismutación de la especie.

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.274 \text{ V} - 0.564 \text{ V}$$

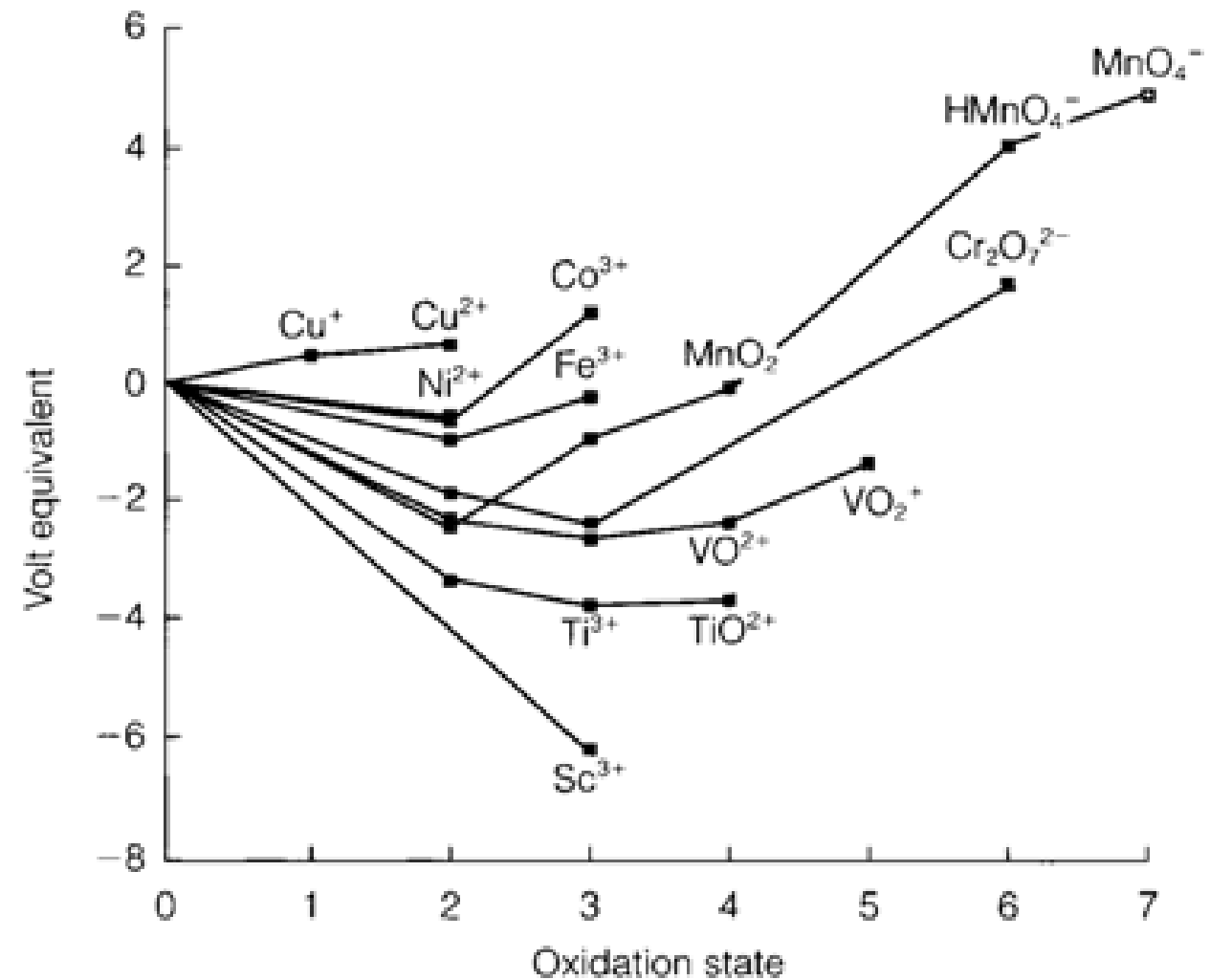
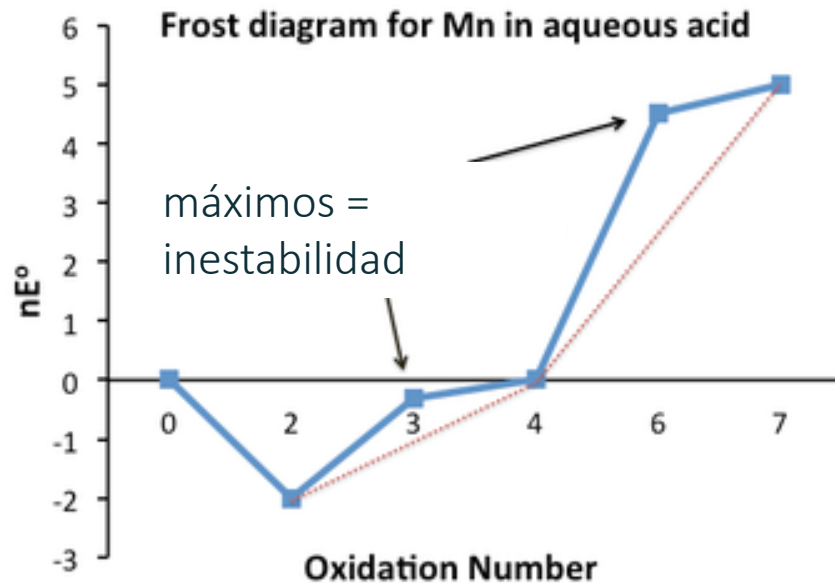
$$E_{\text{celda}} = -0.29 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE$$

\therefore el MnO_4^- no dismuta

Diagrama de Frost

Es un gráfico de potencial redox /energía libre contra los diferentes estados de oxidación para identificar la estabilidad de diferentes especies



Predicción de reacciones REDOX

Es muy complicado predecir reacciones de intercambio de electrones con propiedades periódicas.

Las especies reducidas y oxidadas generalmente son diferentes entre sí y además las varían al cambiar el elemento, por ejemplo:

- Hay cambios de estado entre reducido y oxidado ($\text{Fe}^\circ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$)
- Hay efectos de solvatación distintos ($\Delta G_{\text{sol}} \text{ es distinto para diferentes cationes}$)
- Al intercambiar electrones, los cationes se unen a átomos de oxígeno ($\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+$).
- Se llevan a cabo intercambios de 1, 2 o más electrones dependiendo del elemento
- Cambian el potencial redox si se cambia el solvente o si hay compuestos de coordinación formados

Predicción de reacciones REDOX

¿Que especies si podemos predecir con la electronegatividad?

- **Metales en estado de oxidación cero – Oxidación de metales ***
- **Reacciones con halógenos**

