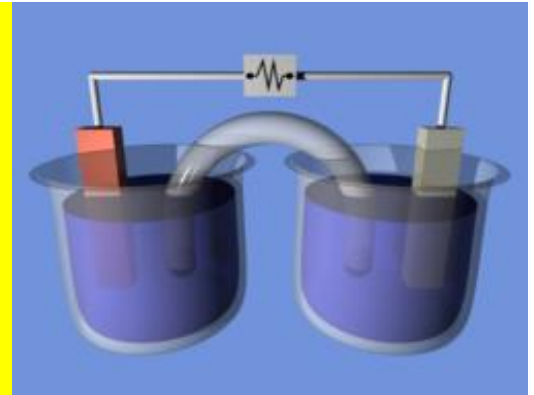




Oxidación y Reducción

Óxidos



Química Inorgánica I



Créditos y referencias

El material que sigue está conformado por trabajo original así como material tomado de varias fuentes, entre ellas:

- “Principles of Inorganic Chemistry”, J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Harper-Collins, NY, 1993.
- “Principles of Descriptive Inorganic Chemistry”, G. Wulfsberg, University Science Books, Mill Valley, 1991.
- También se presenta material tomado de sitios accesibles por Internet. En la medida de lo posible se menciona la dirección URL donde se puede consultar el material.
- Agradecimiento al I.Q. Rodrigo Castañeda Rivera por su colaboración en la depuración y retoque de las imágenes.



La química en solución acuosa, una química compleja

- Nuestro mundo está inundado de agua, la cual tiene una de las estructuras de Lewis más simples que se conocen.
- Sin embargo, el agua no es una sustancia simple y la química *ácido-base* de los elementos disueltos en ella tampoco es simple.



La química en agua

Ya vimos que los equilibrios **ácido-base** explican cómo un catión en agua puede dar origen a una serie de especies complejas tales como:

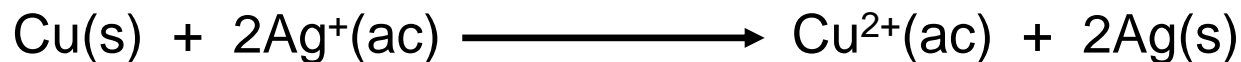
		<u>ejemplos</u>
cationes hidratados:	$[M(H_2O)_m]^{n+}$	$[Al(H_2O)_{10}]^{3+}$
hidroxi cationes:	$[M(H_2O)_{m-1}(OH)]^{(n-1)+}$	$[Al(H_2O)_9(OH)]^{2+}$
oxo aniones:	MO_x^{y-}	AlO_4^{5-}
hidróxidos:	$M(OH)_n(s)$	$Al(OH)_3(s)$
óxidos:	$M_nO_m(s)$	$Al_2O_3(s)$
oxo ácidos	H_nMO_m	$AlO(OH)$
hidroxo aniones:	$[M(H_2O)_m(OH)_{n+1}]^-$	$[Al(OH)_4]^-$
iones poliméricos		$[Al_2O_7]^{8-}$

pero ahora veremos que, además, pueden aparecer otras especies como productos de reacciones **redox**.

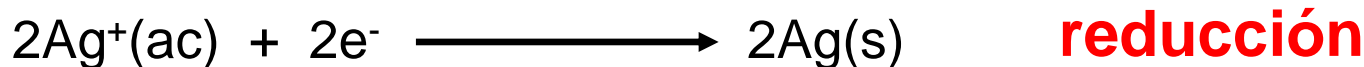
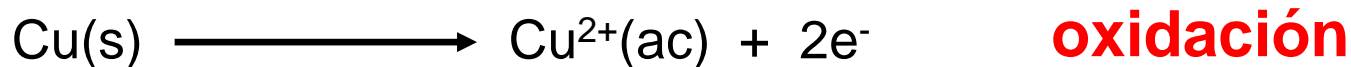


Oxidación - reducción

Cuando una lámina de cobre se introduce en una solución de nitrato de plata ocurre que:



Esta reacción puede describirse separadamente por medio de dos *semireacciones*:

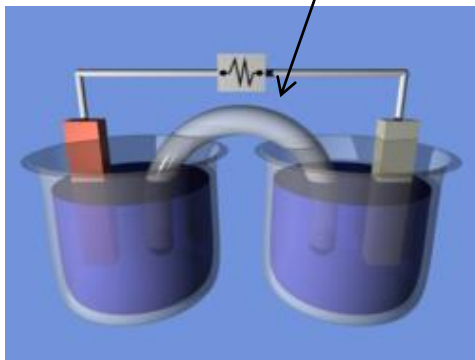


Siempre que en una reacción algún elemento se oxida, forzosamente, algún otro se reduce.

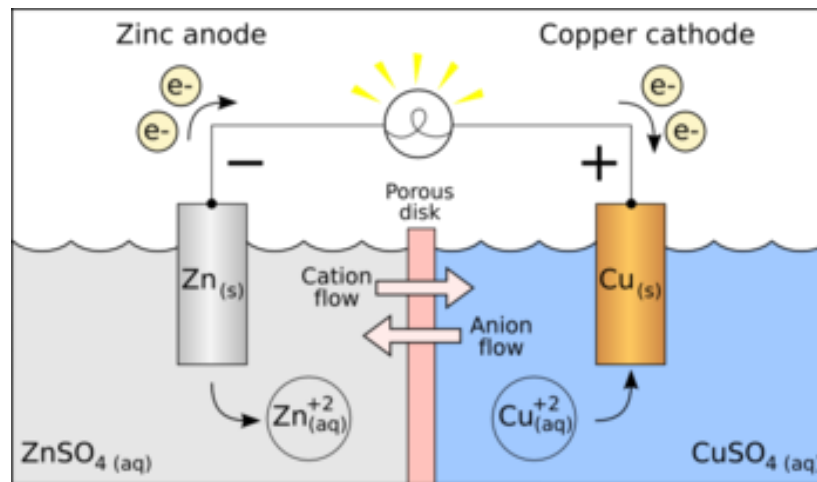
Las reacciones en donde los elementos cambian su número de oxidación se denominan reacciones de **oxidación-reducción** o simplemente **redox**.

Celdas electroquímicas

Puente salino (KI, NaNO₃...)



Celda galvánica de Daniell

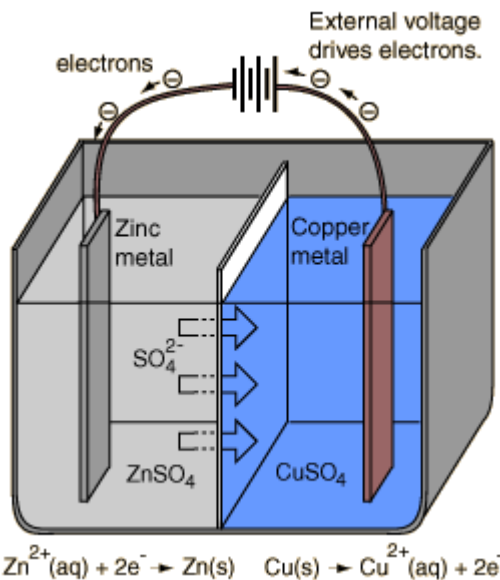


Celda galvánica (el sistema realiza trabajo eléctrico)

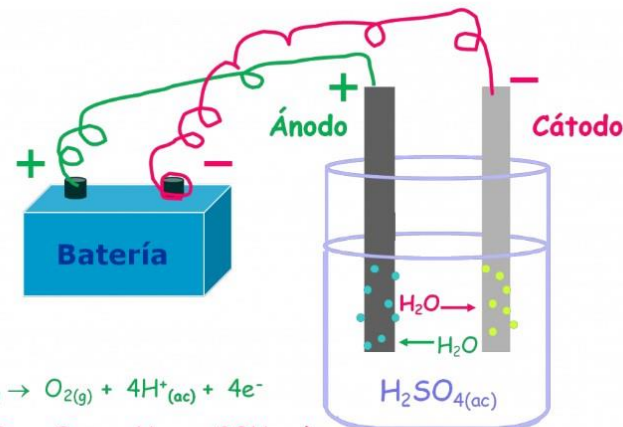
$$E^0(\text{Zn}) = -0.7626 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$$

El cobre oxida al zinc espontáneamente



Celda electrolítica (se aplica un voltaje externo para “forzar” un proceso no favorecido termodinámicamente)



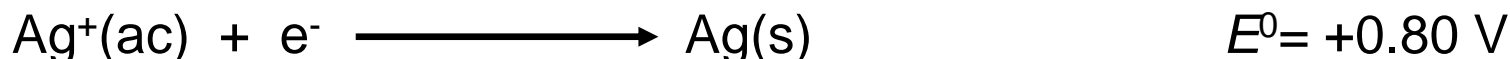


Potenciales de celda

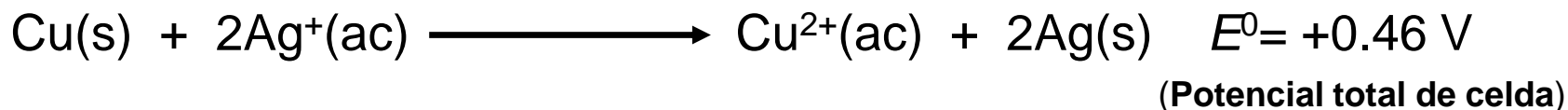
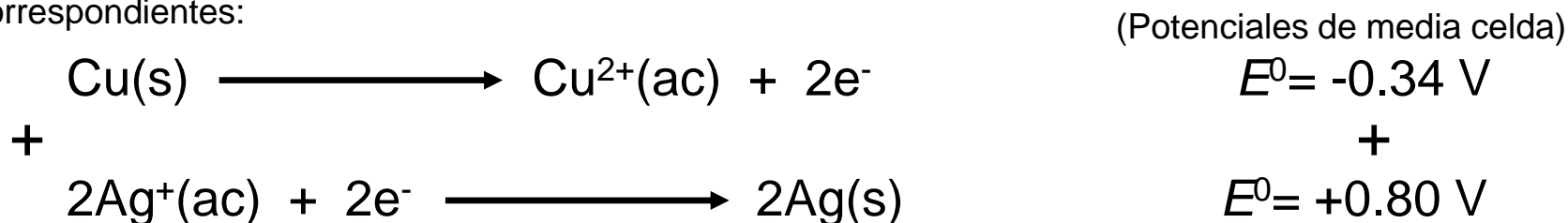
En condiciones normales el potencial de reducción estándar del hidrógeno es, por convención, igual a cero.



Las semireacciones del primer ejemplo tienen los siguientes potenciales de reducción de media celda medidos con referencia al electrodo de hidrógeno:



El **potencial total de celda** se define como la suma de los potenciales de las *semireacciones* correspondientes:



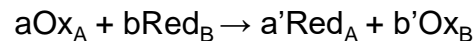
$$\text{También: } E^0_{(\text{celda})} = E^0_{(\text{reducción})} - E^0_{(\text{oxidación})}$$

Potencial de celda y espontaneidad



Esta reacción redox será espontánea si su E^0 es positivo, veamos porqué:

En una mezcla de reacción se cumple que:



$$(1) \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Q = constante de reacción

$$Q = \frac{[\text{Red}]^{a'}[\text{Ox}]^{b'}}{[\text{Red}]^a[\text{Ox}]^b}$$

En condiciones reversibles se cumple que:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = w_{e,\max} \longrightarrow E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

Por lo tanto, para que una reacción redox sea espontánea el potencial total de celda debe ser **positivo**.

Si dividimos la ec. (1) entre $-nF$ nos queda la ecuación de Nerst.

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



Potencial de celda, temperatura y concentración.

Especies muy oxidantes, como el flúor, tienen potenciales de reducción estándar E^0 con valores **positivos** grandes mientras que especies muy reductoras, como el litio, tienen potenciales **negativos** grandes.



$$E^0 = +2.80 \text{ V}$$



$$E^0 = -3.04 \text{ V}$$

Los potenciales de celda dependen, entre otros factores, de la concentración y de la temperatura

La ecuación de Nerst:

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

E = potencial de celda en volts

E^0 = potencial de reducción estándar

R = cte. del gas ideal (8.31 J C /mol K)

T = temperatura (K)

n = moles de electrones transferidos

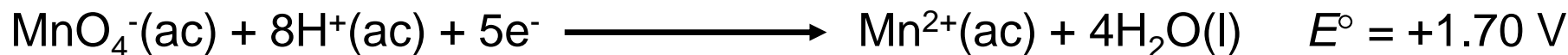
F = cte. de Faraday (9.65 x 10⁴ C/mol ó 96.5 kJ/V)

Q = cociente de reacción ([...] = concentraciones molares de productos y reactivos elevados a los exponentes correspondientes.



Potencial de celda y pH.

Conversión de permanganato a ion manganeso:



el potencial de celda quedaría como:

$$E = 1.70 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

a pH = 4 se tiene que:

$$E = 1.70 - 5.13 \times 10^{-3} \ln \frac{1.00}{(1.00)(1.0 \times 10^{-4})^8}$$

$$E = 1.70 - 5.13 \times 10^{-3} \ln(1.0 \times 10^{32})$$

$$E = 1.70 - 0.38 = +1.32 \text{ V}$$

Por lo tanto:
el ion permanganato será menos oxidante en condiciones ácidas pues su potencial disminuye



Potencial de celda conc. y pH.

Fuera del equilibrio la ec. de Nerst queda como: $E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q$

Ejemplo: la media reacción de la reducción del mercurio quedaría como:



el potencial de celda quedaría como

$$E = 0.85 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} = 0.85 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Hg}^{2+}]$$

Por lo tanto, si aumenta la concentración de Hg^{2+} se favorece la reacción hacia la derecha pues aumenta el potencial de celda.

Para un oxoanión como el ion ferrato:



$$E = 2.20 - \frac{0.059}{3} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeO}_4^{2-}][\text{H}^{+}]^8}$$

El muy alto potencial de media celda del ion ferrato implica que este ion es muy inestable en condiciones ácidas. Por lo tanto, remover H^{+} del medio (subir el pH) favorece el equilibrio hacia la izquierda y estabiliza al ion ferrato si la solución es suficientemente básica.

$$E = 2.20 - 0.157 \text{ pH} - 0.020 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeO}_4^{2-}]}$$

Pregunta: ¿por qué explotan los percloratos en medio ácido?



Potencial de celda y equilibrio.

En el equilibrio $Q = K$; por lo tanto la ec. de Nerst queda como:

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

Pero una reacción en equilibrio no puede realizar trabajo, por lo tanto genera un potencial de celda $E = 0$ Volts

Como consecuencia:

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

Recuerda que para
que una reacción
redox sea favorable:

$$E^0 > 0$$

$$\Delta G^0 < 0$$

$$K > 1$$

Si se despeja $\ln K$:

$$\ln K = \frac{nFE^0}{RT}$$

Esta importante ecuación permite determinar constantes de equilibrio a partir de potenciales de celda experimentales.



Potenciales de reducción estándar

Table 5.4 Standard Reduction Potentials of Hydrated Metal Ions

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	
1 H																
+1																
0.00																
2 Li	Be															
+1	+2															
-3.04	-1.85															
3 Na	Mg											Al				
+1	+2											+3				
-2.71	-2.37											-1.66				
4 K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge			
+1	+2	+3	+3	+3	+3	+2	+2	+2	+2	+1	+2	+3	+2			
-2.93	-2.87	-2.02	-1.21	-0.87	-0.74	-1.19	-0.47	-0.28	-0.23	+0.52	-0.76	-0.56	0.00			
5 Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn			
+1	+2	+3	+4	+3	+3	+2	+3	+3	+2	+1	+2	+3	+2			
-2.92	-2.89	-2.37	-1.54	-1.10	-0.20	-0.50	+0.38	+0.80	+0.92	+0.80	-0.40	-0.34	-0.14			
6 Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
+1	+2	+3	+4		+3	+3	+2	+3	+2	+1	+2	+1	+2	+3	+2	
-3.08	-2.91	-2.30	-1.70		-0.11	+0.3	+0.85	+1.16	+1.2	+1.68	+0.85	-0.34	-0.13	+0.29	+0.65	
7	Ra	Lr														
	+2	+3														
	-2.92	-2.06														
			3f	4f	5f	6f	7f	8f	9f	10f	11f	12f	13f	14f	15f	16f
	6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
		+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
		-2.36	-2.34	-2.35	-2.32	-2.29	-2.30	-1.99	-2.29	-2.30	-2.29	-2.33	-2.31	-2.31	-2.22	
	7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
		+3	+4	+4	+4	+4	+4	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
		-2.13	-1.80	-1.62	-1.37	-1.75	-1.25	-2.07	-2.06	-1.97	-2.01	-1.98	-1.95	-1.66	-1.18	

SOURCES: Data are taken from B. Douglas, D. H. McDaniel, and J. J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley, New York, 1983, and from M. C. Ball and A. H. Norbury, *Physical Data for Inorganic Chemists*, Longman, London, 1974.

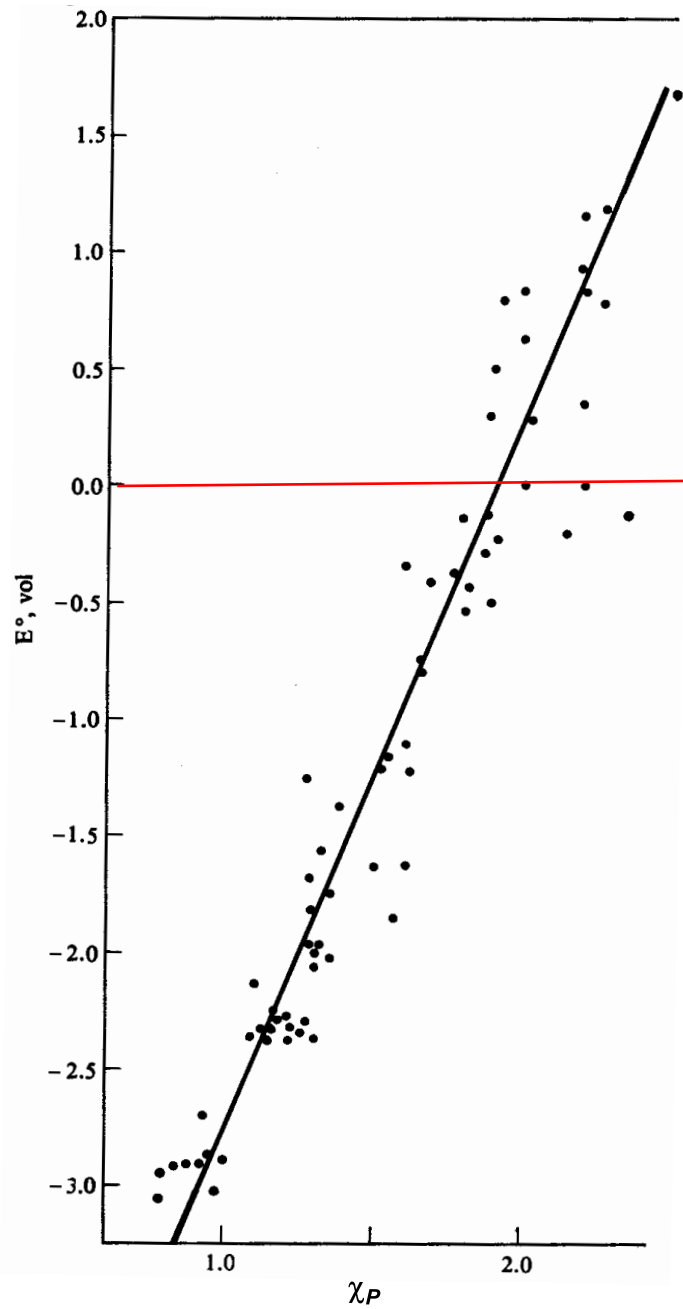
NOTE: The first figure under the symbol of the element represents the charge of the cation being reduced to the element. (For ions with more than one cation, the more prevalent cation was chosen.) The second figure is the standard reduction potential for the reduction of that cation to the elemental form.

Serie electroquímica

(datos poco recientes)

Sistema	Semirreacción	E° (V) a 25°C		
		χ		
Li⁺ / Li	Li⁺ + 1e⁻	0.98	Li	-3.045
K⁺ / K	K⁺ + 1e⁻	0.93	K	-2.925
Cs⁺ / Cs	Cs⁺ + 1e⁻	0.79	Cs	-2.923
Ba²⁺ / Ba	Ba²⁺ + 2e⁻	0.89	Ba	-2.90
Sr²⁺ / Sr	Sr²⁺ + 2e⁻	0.95	Sr	-2.89
Ca²⁺ / Ca	Ca²⁺ + 2e⁻	1.00	Ca	-2.87
Na⁺ / Na	Na⁺ + 1e⁻	0.93	Na	-2.714
Mg²⁺ / Mg	Mg²⁺ + 2e⁻	1.31	Mg	-2.37
Al³⁺ / Al	Al³⁺ + 3e⁻	1.61	Al	-1.66
Mn²⁺ / Mn	Mn²⁺ + 2e⁻	1.55	Mn	-1.18
Cr²⁺ / Cr	Cr²⁺ + 2e⁻	1.66	Cr	-0.913
V³⁺ / V	V³⁺ + 3e⁻	1.63	V	-0.876
Zn²⁺ / Zn	Zn²⁺ + 2e⁻	1.65	Zn	-0.762
Cr³⁺ / Cr	Cr³⁺ + 3e⁻	1.66	Cr	-0.74
Fe²⁺ / Fe	Fe²⁺ + 2e⁻	1.83	Fe	-0.99
Cd²⁺ / Cd	Cd²⁺ + 2e⁻	1.69	Cd	-0.402
In³⁺ / In	In³⁺ + 3e⁻	1.78	In	-0.342
Co²⁺ / Co	Co²⁺ + 2e⁻	1.88	Co	-0.277
Ni²⁺ / Ni	Ni²⁺ + 2e⁻	1.91	Ni	-0.250
Sn²⁺ / Sn	Sn²⁺ + 2e⁻	1.80	Sn	-0.136
Pb²⁺ / Pb	Pb²⁺ + 2e⁻	1.87	Pb	-0.126
Fe³⁺ / Fe	Fe³⁺ + 3e⁻	1.83	Fe	-0.036
H⁺ / H₂	2H⁺ + 2e⁻	2.20	H₂	0.000
Cu²⁺ / Cu	Cu²⁺ + 2e⁻	1.90	Cu	0.337
Hg²⁺ / Hg	Hg²⁺ + 2e⁻	2.00	Hg	0.789
Ag²⁺ / Ag	Ag²⁺ + 1e⁻	1.93	Ag	0.799
Hg²⁺ / Hg	Hg²⁺ + 2e⁻	2.00	Hg	0.857
Pd²⁺ / Pd	Pd²⁺ + 2e⁻	2.20	Pd	0.987
Pt²⁺ / Pt	Pt²⁺ + 2e⁻	2.28	Pt	1.19
Au³⁺ / Au	Au²⁺ + 3e⁻	2.54	Au	1.500

<https://www.youtube.com/watch?v=m55kgyApYrY>



**Potenciales de
reducción estándar
y
electronegatividad.**



¿Recuerdan su 1^a práctica?

¿Qué tipo de reacciones se llevaban a cabo?



	E^0 (v)	ΔH (kJ/mol)	χ	ΔH_{at} (kJ/mol)	I_1 (kJ/mol)	ΔH_{hyd} (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{at}}+I_1+\Delta H_{\text{hyd}}$
Li	-3.04	-222	0.98	+159	+520	-515	164
Na	-2.71	-184	0.93	+107	+496	-405	198
K	-2.93	-196	0.82	+89	+419	-321	187
Rb	-2.92	-195	0.82	+81	+403	-296	188
Cs	-3.08	-203	0.79	+76	+376	-263	189

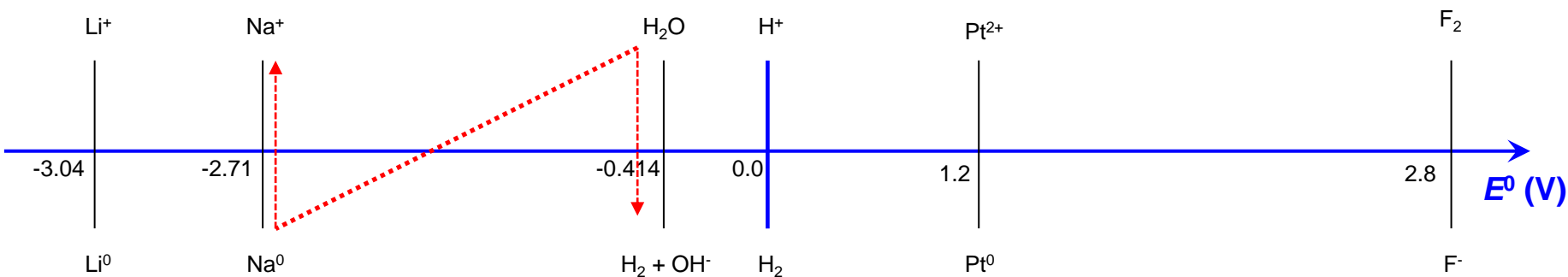
Efectivamente, el litio es el que tiene mayor tendencia a oxidarse pero lo hace más lentamente.

* Ver reactividad “*in vivo*” en esta liga: ***Braniak, Alkali Metals***



Fuerza oxidante relativa

formas oxidadas

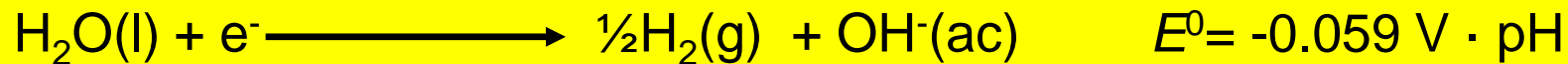


formas reducidas

La forma oxidada de un par puede oxidar a la forma reducida de cualquier otro par que se encuentre a su izquierda en una escala ascendente de potenciales de reducción estándar.



El agua como oxidante



Su potencial de reducción es ligeramente menor que el del H



Ejemplos:

Las reacciones siguientes están favorecidas termodinámicamente para metales del bloque s y muchos del bloque 3d

¿Recuerdan esta reacción?





El agua como reductor



Ejemplo:





Reacciones redox, un caso especial: la *dismutación* (en inglés: *disproportionation*)



Aquí el oxígeno se oxida y reduce en la misma reacción.

El oxígeno (-1) en el ion peróxido se oxidó a (0) en la molécula de oxígeno y se redujo a (-2) en la de agua.



El papel del O₂ atmosférico

$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0.77 \text{ V}$. Este par *redox* se ubica en la zona de estabilidad del agua. Por lo tanto no debería oxidarse en ella, pero en presencia de oxígeno disuelto ocurre que ...





Diagramas de Latimer

Diagrama para especies de cloro (en medio ácido)

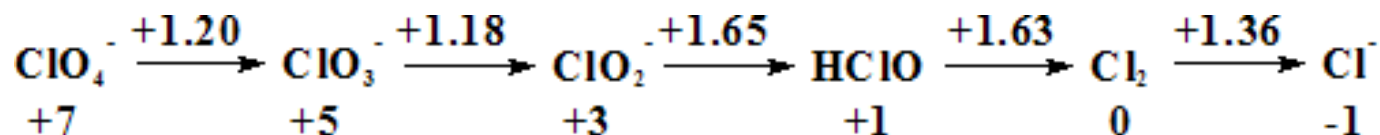
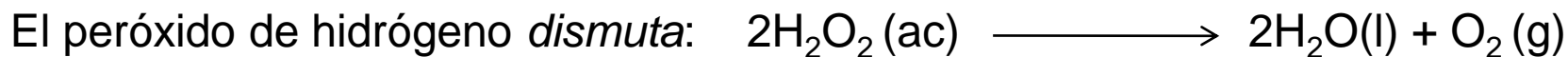
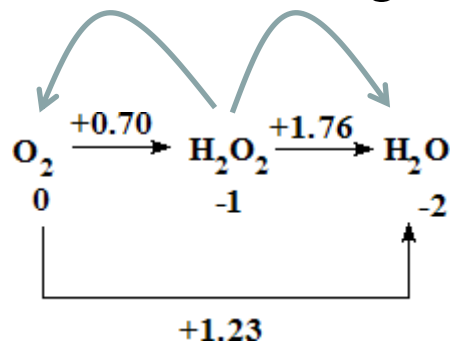


Diagrama para especies de oxígeno (en medio ácido)



La suma de sus potenciales de reducción y oxidación es positivo (1.06 V)



Diagramas de Latimer

Diagrama para especies de hierro en medio ácido

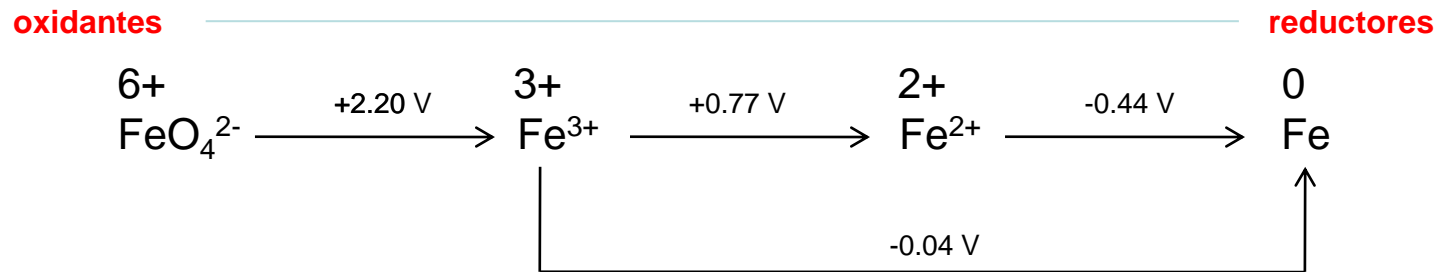
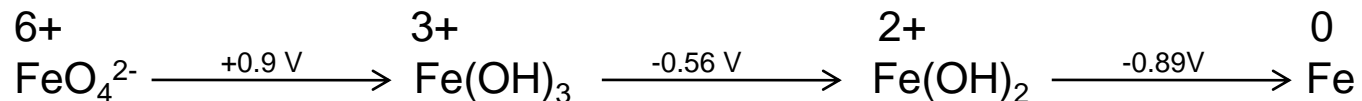
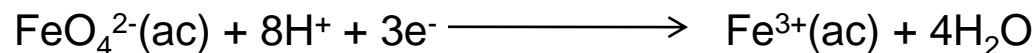
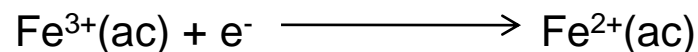


Diagrama para especies de hierro en medio básico



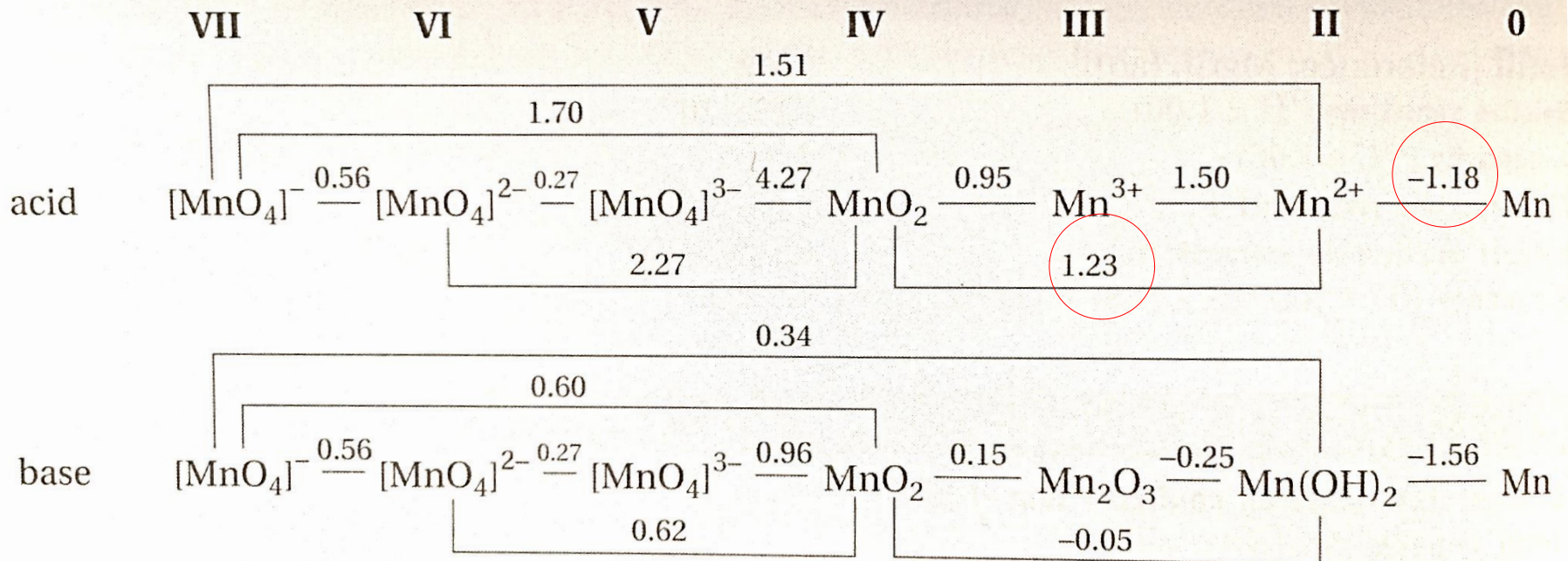
Para aprovechar mejor estos diagramas hay que escribir siempre las semireacciones completas agregando electrones, agua y protones según se requiera, por ejemplo:





Diagramas de Latimer: manganeso

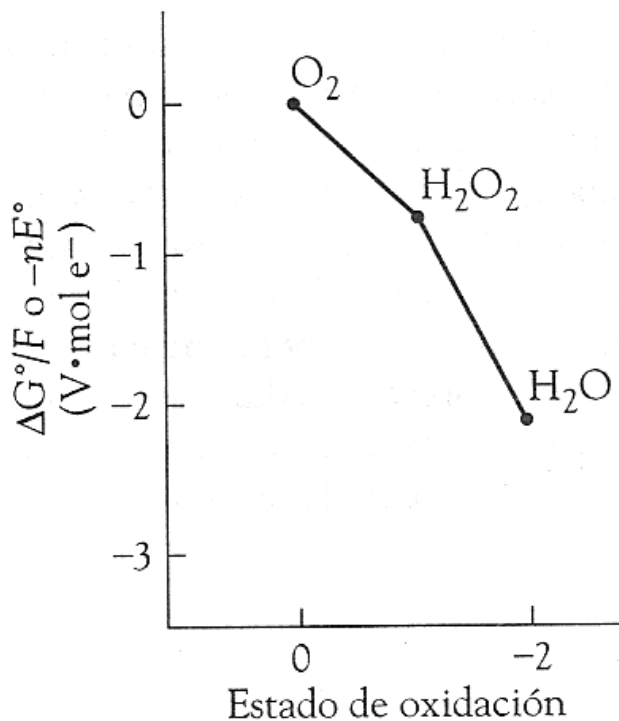
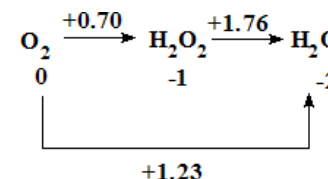
Standard reduction potentials E^\ominus/V





Diagramas de Frost

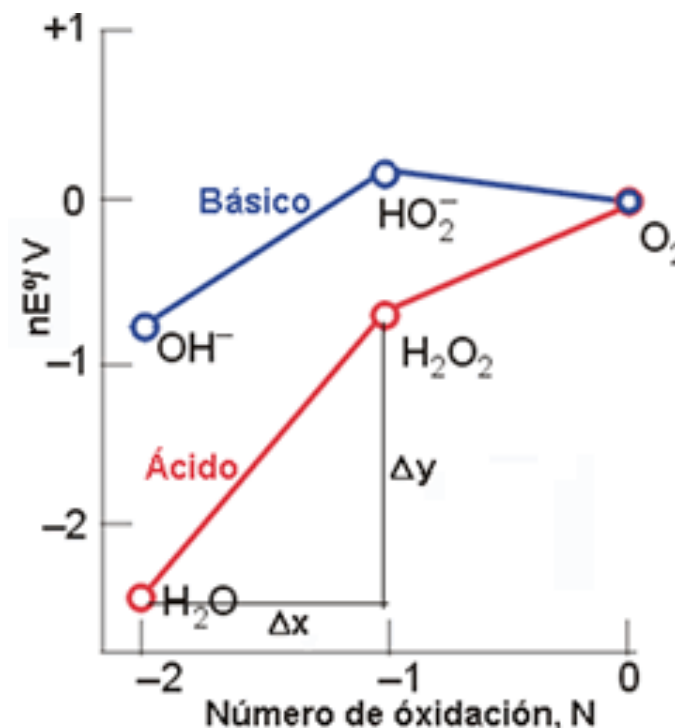
Al elemento en estado de oxidación 0
Se le asigna un $\Delta G=0$



Curvas convexas:
la especie del centro
dismutará

Curvas cóncavas:
no dismutará.

Diagrama de Frost para el oxígeno
en solución ácida.



(<http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/redox>)

Diagrama equivalente pero aquí la escala de
los estados de oxidación va en orden ascendente.

A diferencia de los diagramas de Latimer,
los de Frost incorporan cambios en ΔG de reducción

Diagramas de Frost

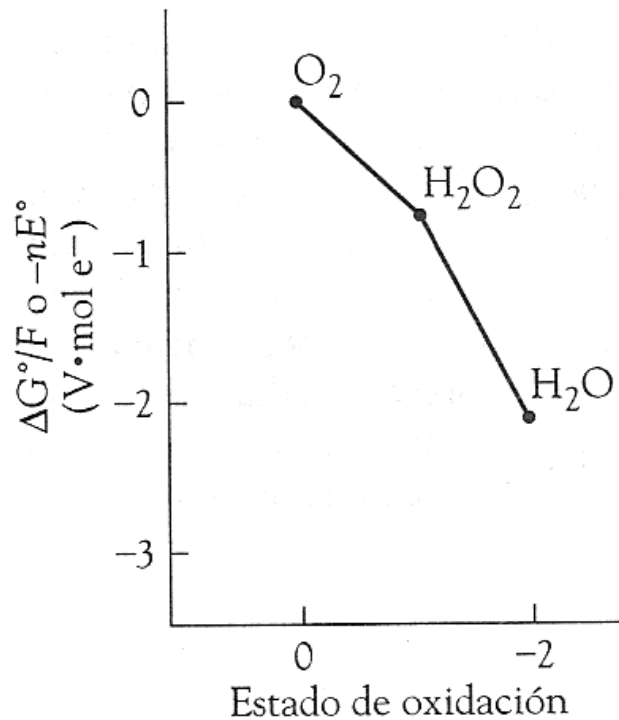
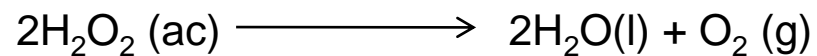


Diagrama de Frost para el oxígeno en solución ácida.

- Los estados más estables están abajo en el diagrama.
- Una especie en una curva convexa dismutará.
- Una especie en una curva cóncava no dismutará.
- Hacia arriba a la izquierda están los oxidantes.
- Hacia abajo a la derecha están los reductores.



Reacción de dismutación del peróxido de hidrógeno.

Hay diagramas para soluciones ácidas y alcalinas.

Estos diagramas proporcionan información sobre la estabilidad termodinámica relativa de diferentes especies. Pero no tienen información cinética y pueden volverse muy complejos para ciertas especies.



Diagramas de Frost: manganeso

¿Cuál es la especie más estable?

¿Cuál es la especie menos estable?

¿Cuál es la especie más oxidante?

¿Cuál es la especie más reductora?

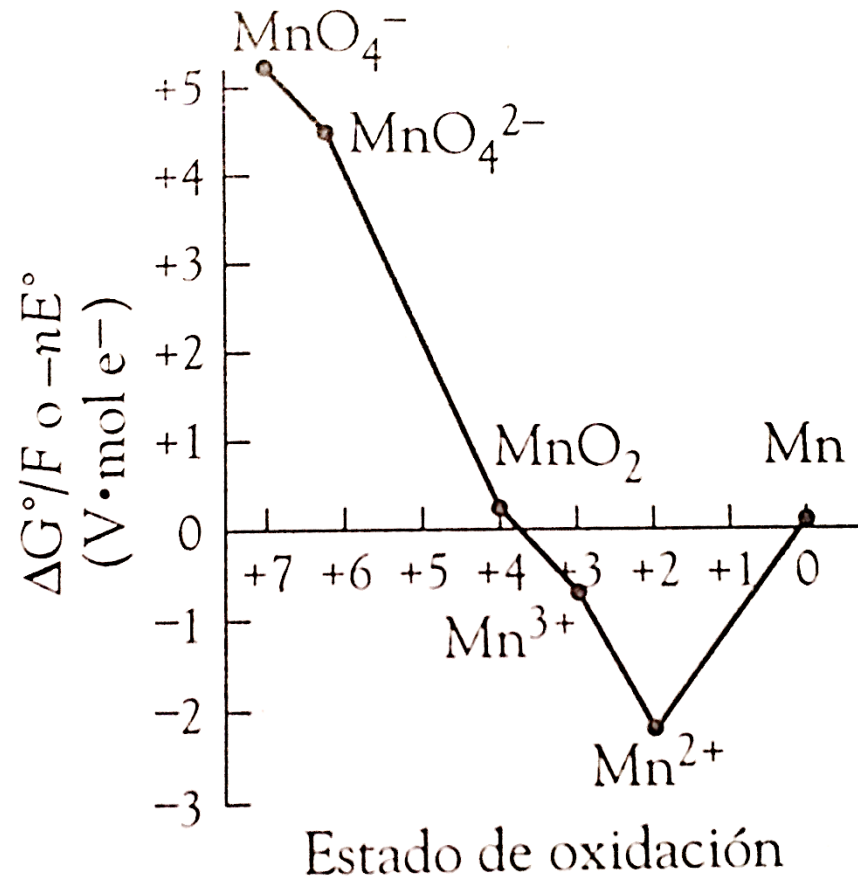
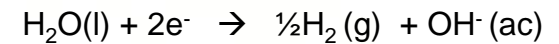
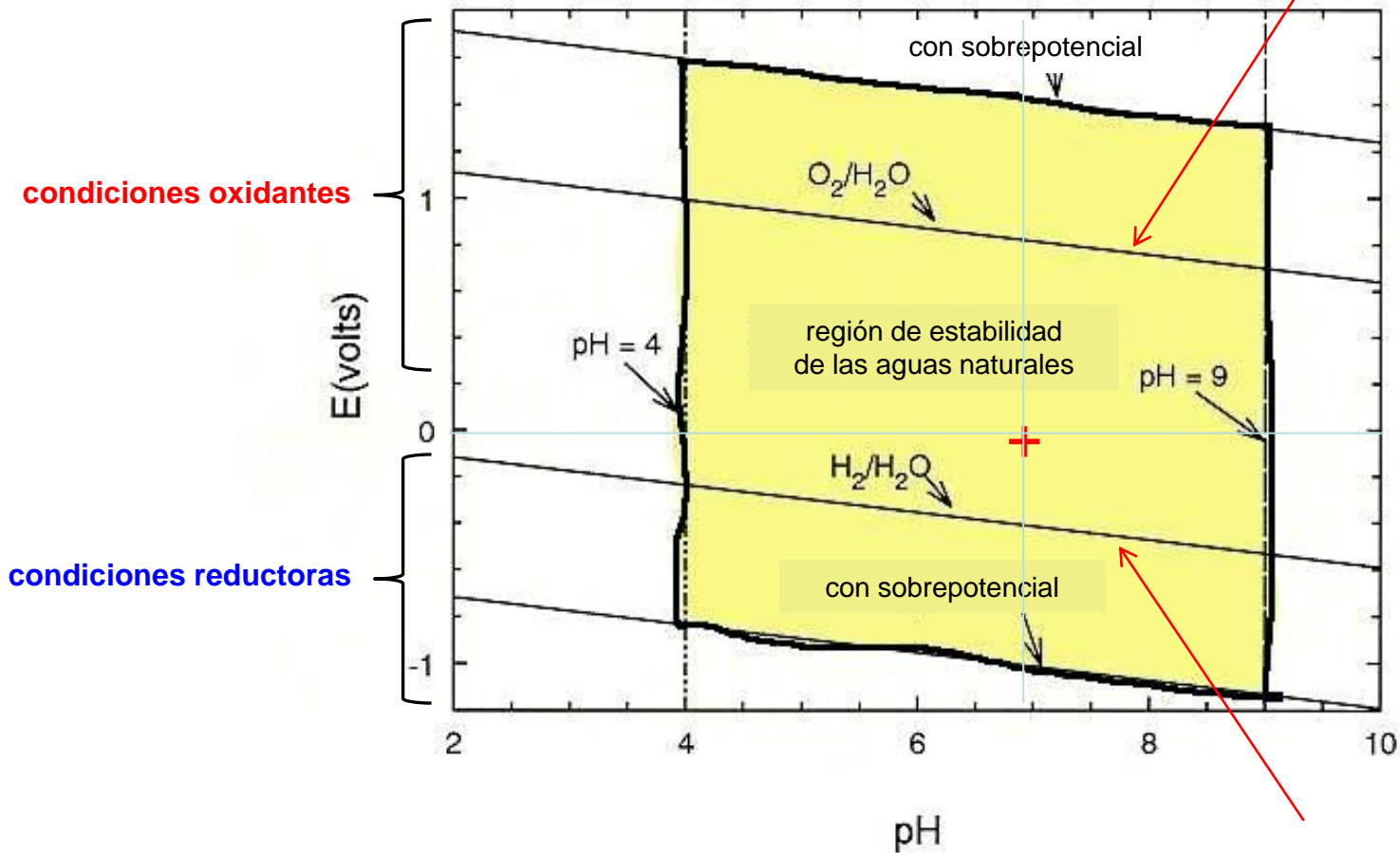
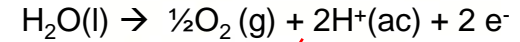


Figura 9.4 Diagrama de Frost para el manganeso en solución ácida.



La estabilidad redox del agua

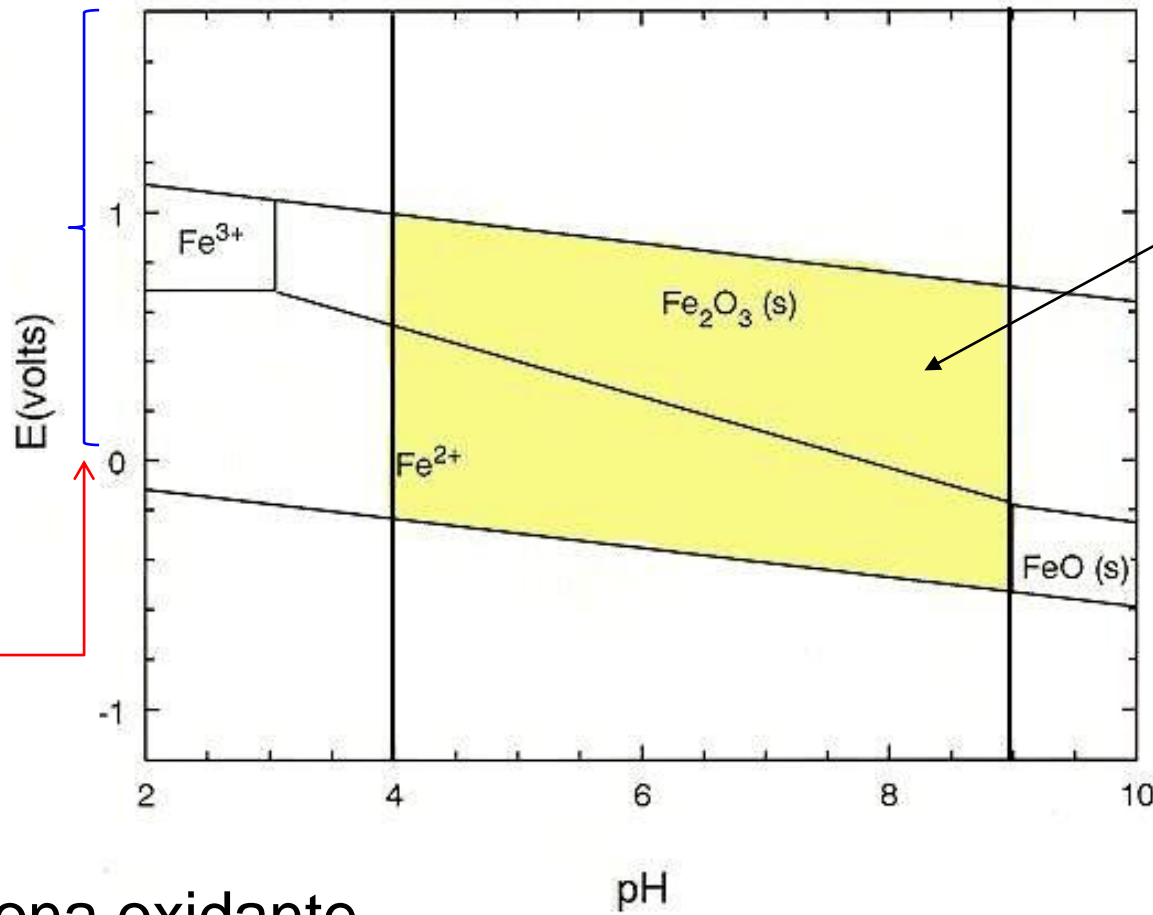
(Oxidación del agua)



(Reducción del agua)



Diagramas pH-potencial



La región amarilla es la zona de estabilidad del agua.

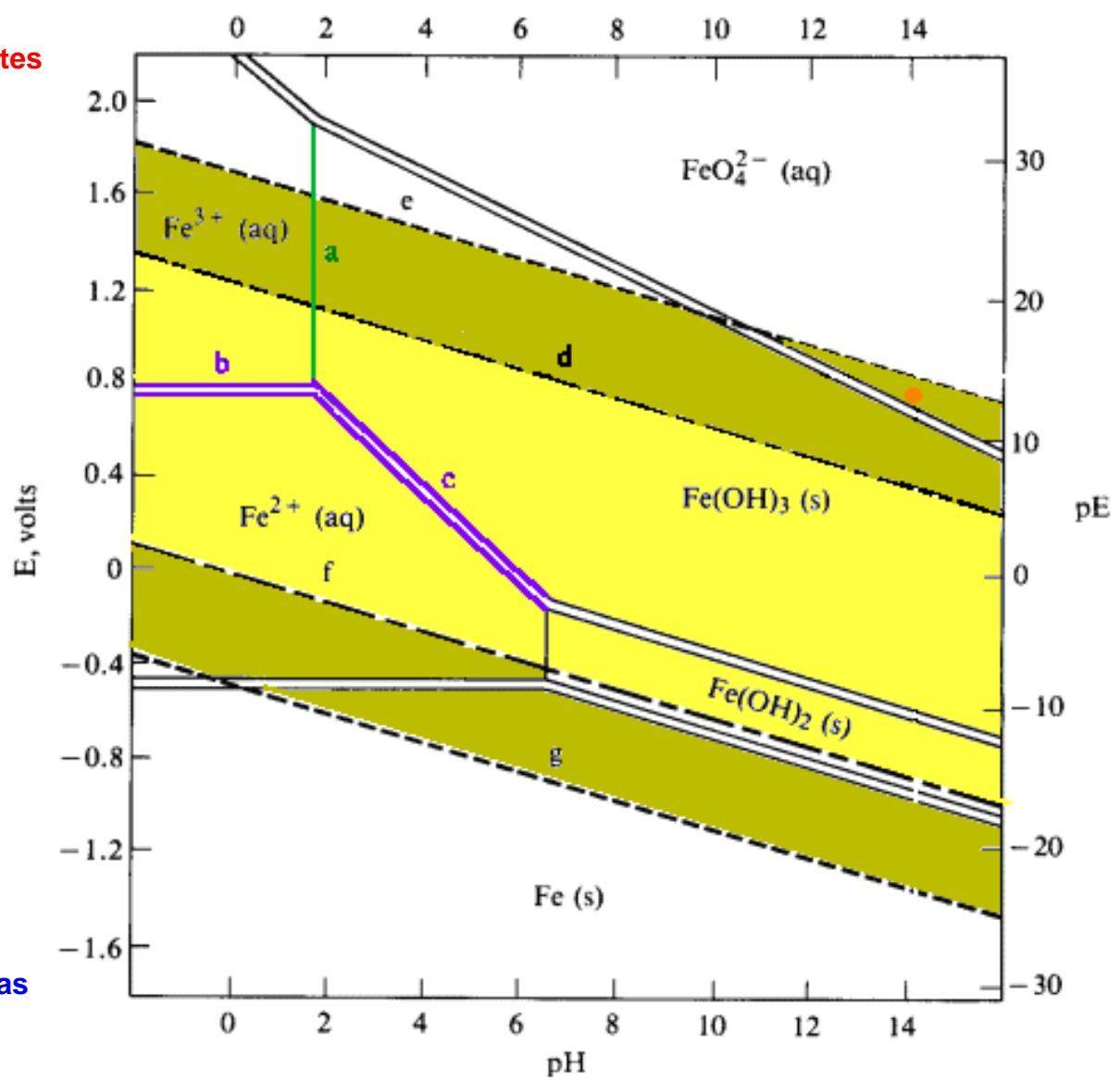
Zona reductora

Zona oxidante



Diagramas de Pourbaix: hierro

condiciones oxidantes

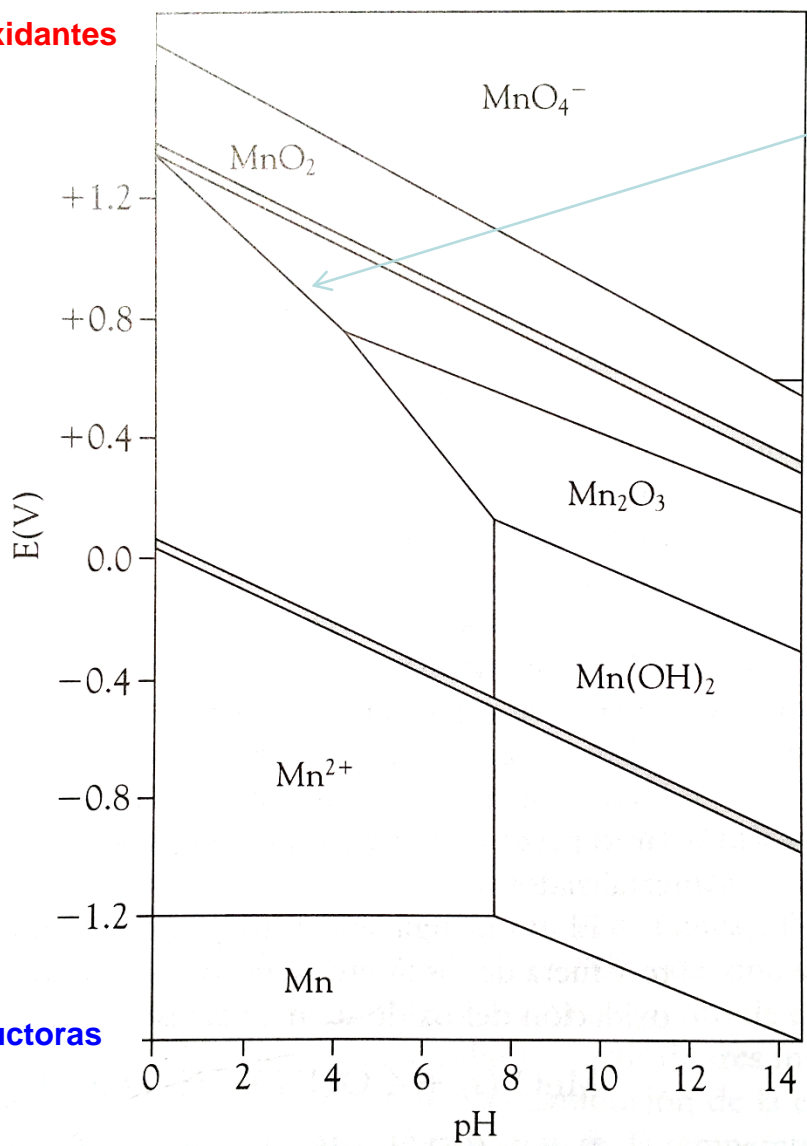


condiciones reductoras



Diagramas de Pourbaix: manganeso

condiciones oxidantes



Línea inclinada indica un equilibrio que depende del pH y del potencial:
 $MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$
 ($E^0 = 1.23 V$)

Aplicando la ecuación de Nerst:

$$E = 1.23 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Mn^{2+}]}{[H^+]^4}$$

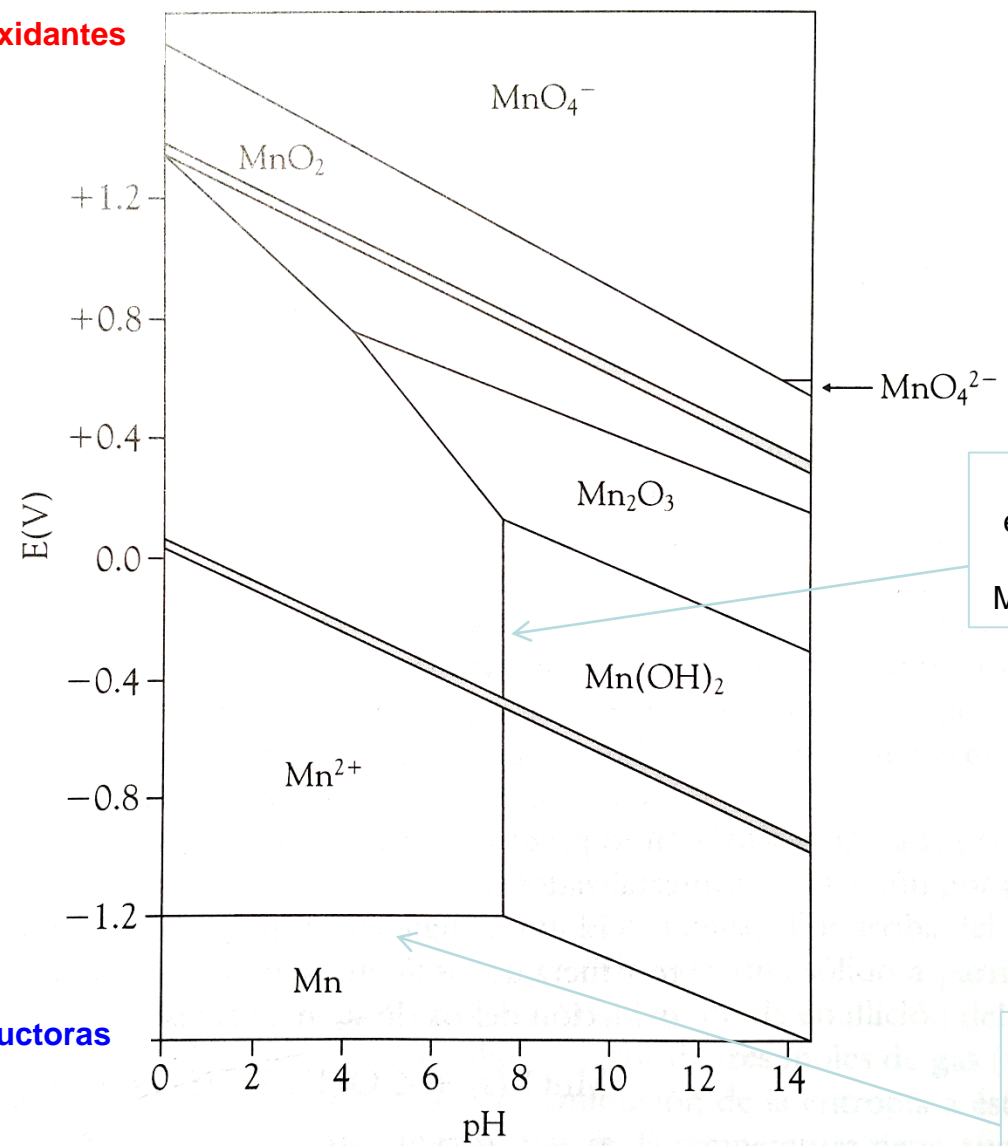
$$E = 1.23 V - 0.118 pH$$

condiciones reductoras



Diagramas de Pourbaix: manganeso

condiciones oxidantes



¿Por qué existe el ion permanganato en agua?

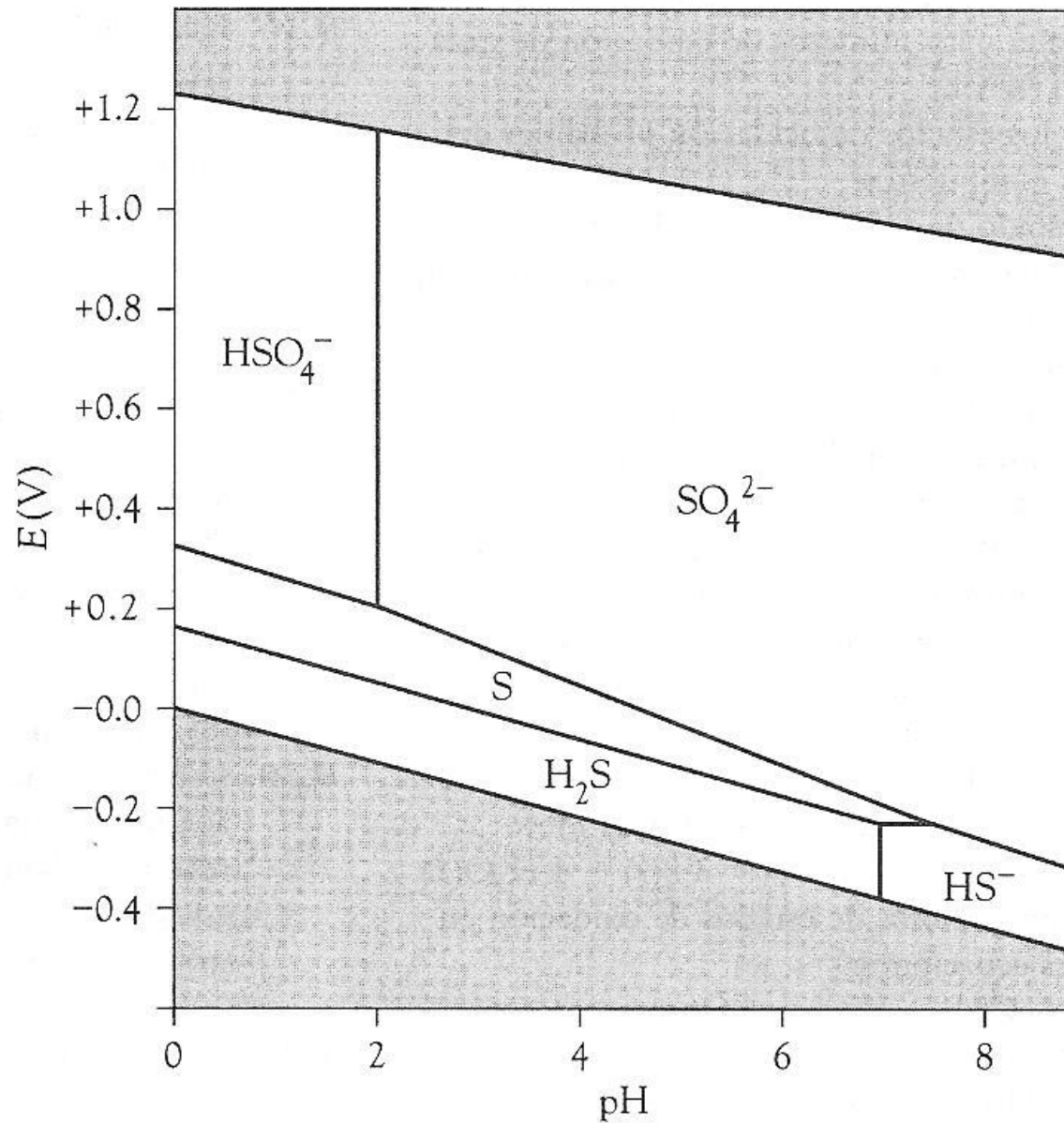
Línea vertical indica un equilibrio que solo depende del pH:
 $Mn^{2+}(ac) + 2OH^{-}(ac) \rightleftharpoons Mn(OH)_2(s)$

Línea horizontal indica un equilibrio redox puro:
 $Mn^{2+}(ac) + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn(s) \quad E^0 = -1.18 V$

condiciones reductoras



Diagramas de Pourbaix: azufre



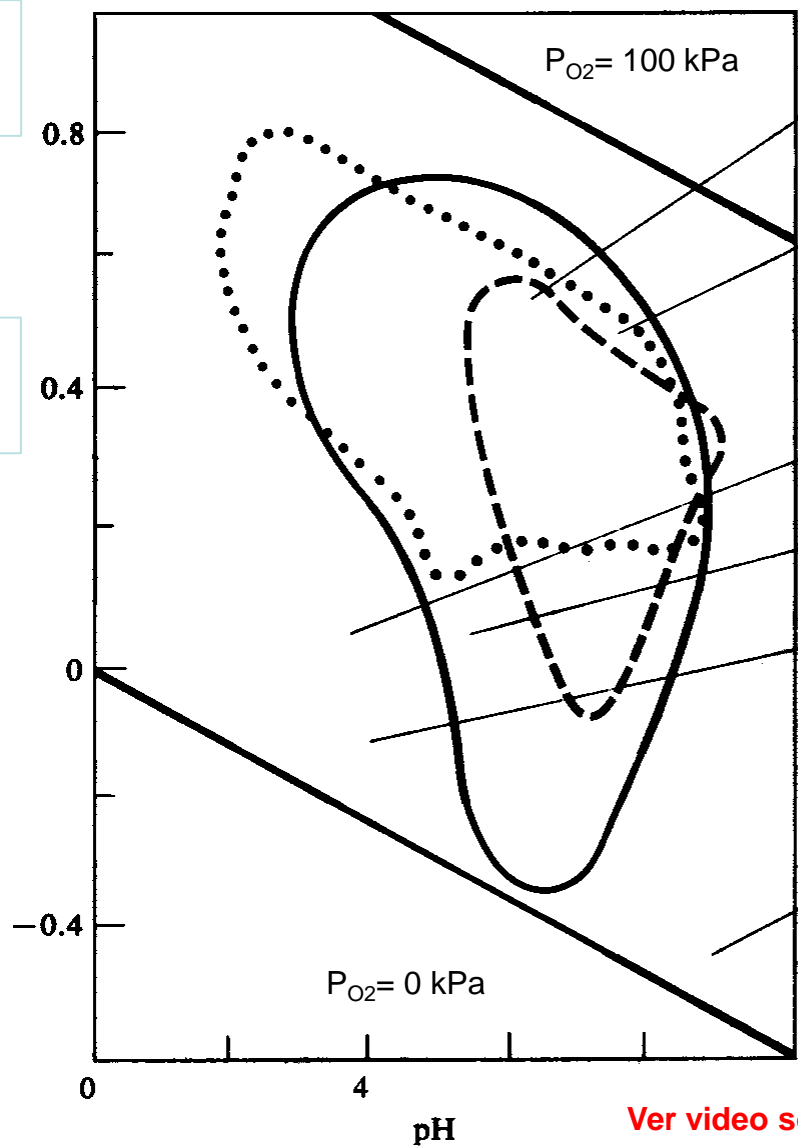


Diferentes clases de agua

Las aguas aereadas son ácidas
 $CO_2(g) + 2H_2O(l) \leftrightarrow H_3O^+(ac) HCO_3^-(ac)$

El agua de mar es alcalina (pH<9)
 $CO_3^{2-(ac)} + H_2O(l) \leftrightarrow HCO_3^-(ac) OH^-(ac)$

aguas superficiales: ———
 aguas subterráneas: - - - - -
 aguas drenadas ácidas: ······



Lago
 Agua oceánica normal
 Agua de pantano
 Agua de lago eutrófico*
 Suelos inundados ricos en residuos orgánicos
 Agua salina rica en residuos orgánicos

* Eutrófico: ecosistema rico en nutrientes orgánicos en general debido a contaminación. En ellos la diversidad disminuye.

[Ver video sobre el agua en el planeta.](#)

Aguas eutróficas: el Mar Caspio



Zona de lago eutrófica*



* Eutrófico: ecosistema rico en nutrientes orgánicos en general debido a contaminación. En ellos la diversidad biológica disminuye.





Aguas eutróficas: Guatemala



Daniel Núñez

Alga *Microcystis*, Tomado de: Rafael Abuchaibe, BBC News Mundo, 15-nov-22.



Un caso de la vida real

La contaminación provocada por la compañía Buenavista del Cobre el 6 de agosto de 2014 en el río Sonora superó hasta **31 mil veces la norma mexicana.**

- Los resultados del análisis de un laboratorio extranjero determinaron que el agua presentaba una concentración de **Hierro** 31 mil 857 veces el nivel de la NOM-127-SSA1-1994; la presencia de **Manganeso** fue de 5 mil veces más; de **Cadmio**, casi mil 500 veces más de lo permitido y **Arsénico** más de 800 veces. Los niveles permitidos de **Cromo, Cobre, Mercurio, Plomo y Zinc** también superaron la norma mexicana.





Los elementos en el agua

Table 2.9 Main Forms of the Elements in Moderately Aerated Water of pH 5.5 to 7

1													Stable Oxidation Number Equals the Group Number					
2					Lower Oxidation Numbers More Stable								13/IIIA		14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA
H ₂ O	2	Stable Oxidation Number Equals the Group Number			Lower Oxidation Numbers More Stable								B(OH) ₃	CO ₂ HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ O	F ⁻	
Li ⁺	Be(OH) ₂												Al(OH) ₃	SiO ₂	H ₂ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Na ⁺	Mg ²⁺	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga(OH) ₃	GeO ₂	H ₂ AsO ₄ ⁻ HAsO ₄ ²⁻	SeO ₄ ²⁻	Br ⁻		
K ⁺	Ca ²⁺	Se(OH) ₃	TiO ₂	H ₃ V ₂ O ₇ ⁻ H ₂ VO ₄ ⁻	Cr(OH) ₃	Mn ²⁺ MnO ₂	Fe(OH) ₃	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	In(OH) ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	HTeO ₃ ⁻	IO ₃ ⁻		
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺ Y(OH) ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₄ ²⁻	TcO ₄ ⁻	Ru(OH) ₃	Rh ₂ O ₃	Pd(OH) ₂	Ag ⁺	Cd ²⁺	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃	HPoO ₃ ⁻ ?			
Cs ⁺	Ba ²⁺	Lu ³⁺	HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃ WO ₄ ²⁻	ReO ₄ ⁻	OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂	Au metal	HgO	Stable Oxidation Number is 2 less than the Group Number						
		La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺			
		Ac ³⁺	ThO ₂	Pa ₂ O ₅	UO ₂ ²⁺	NpO ₂ ⁺	PuO ₂	Am ³⁺ Am(OH) ₃										

SOURCE: Forms chosen based on data given in M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, 1974, with preference being given to positive oxidation states when possible.

NOTE: Shaded areas represent insoluble compounds.



Predominio de especies a diferentes pHs

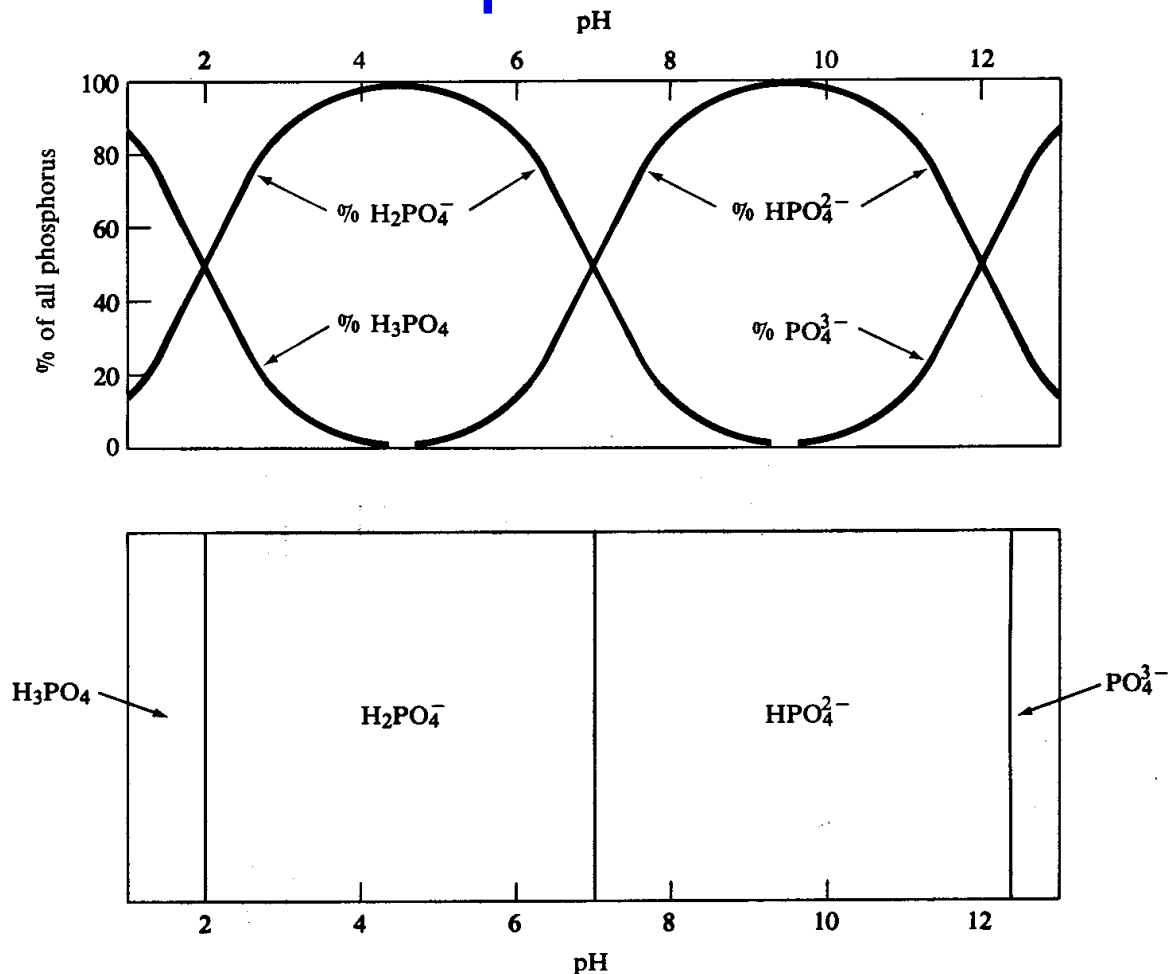
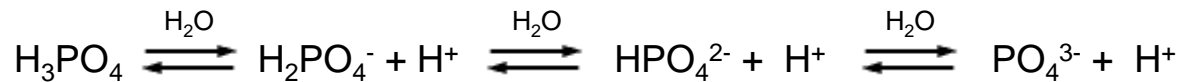
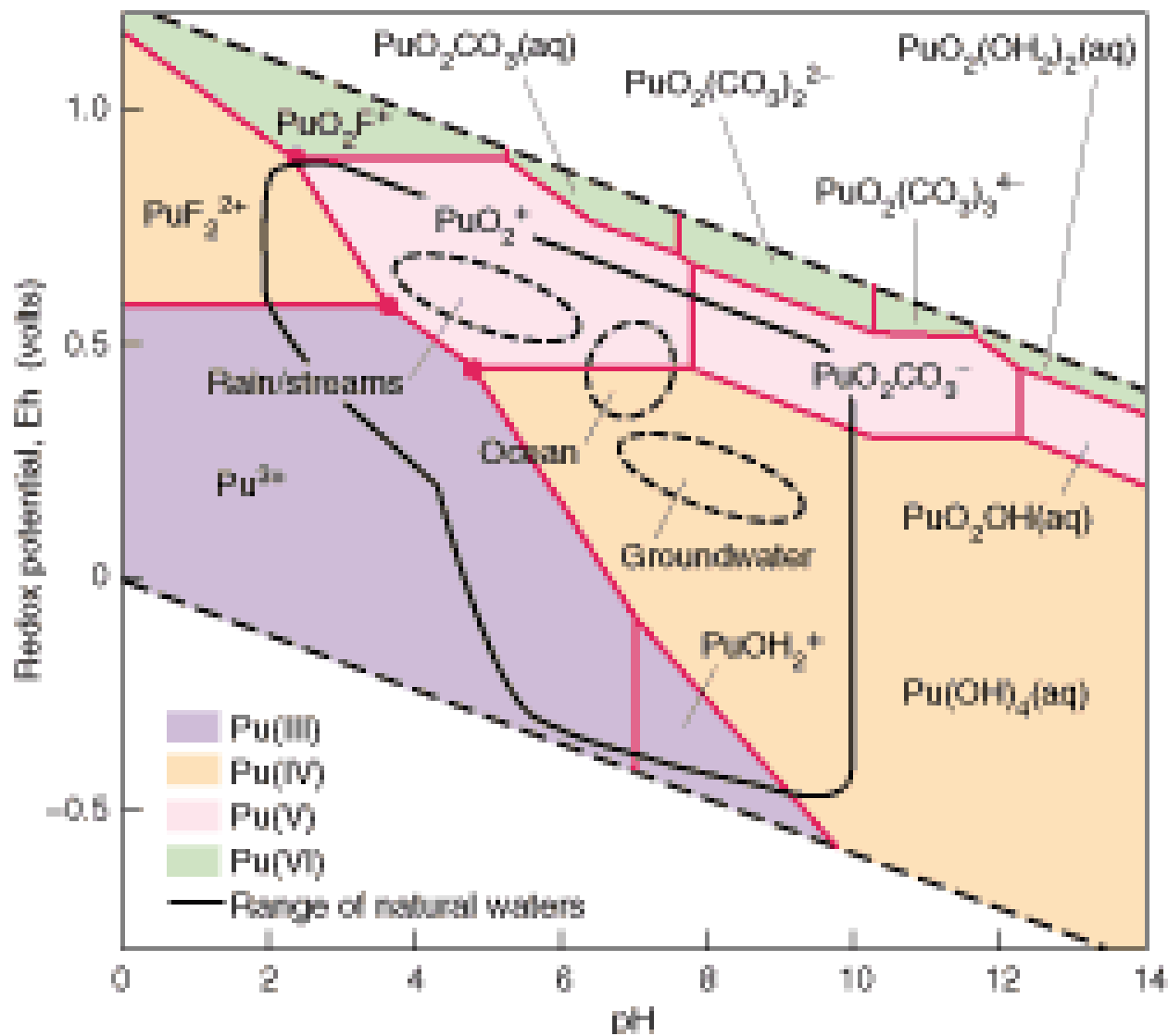


Figure 2.7 (Top) distribution and (bottom) predominance diagrams for phosphate species.

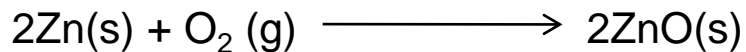
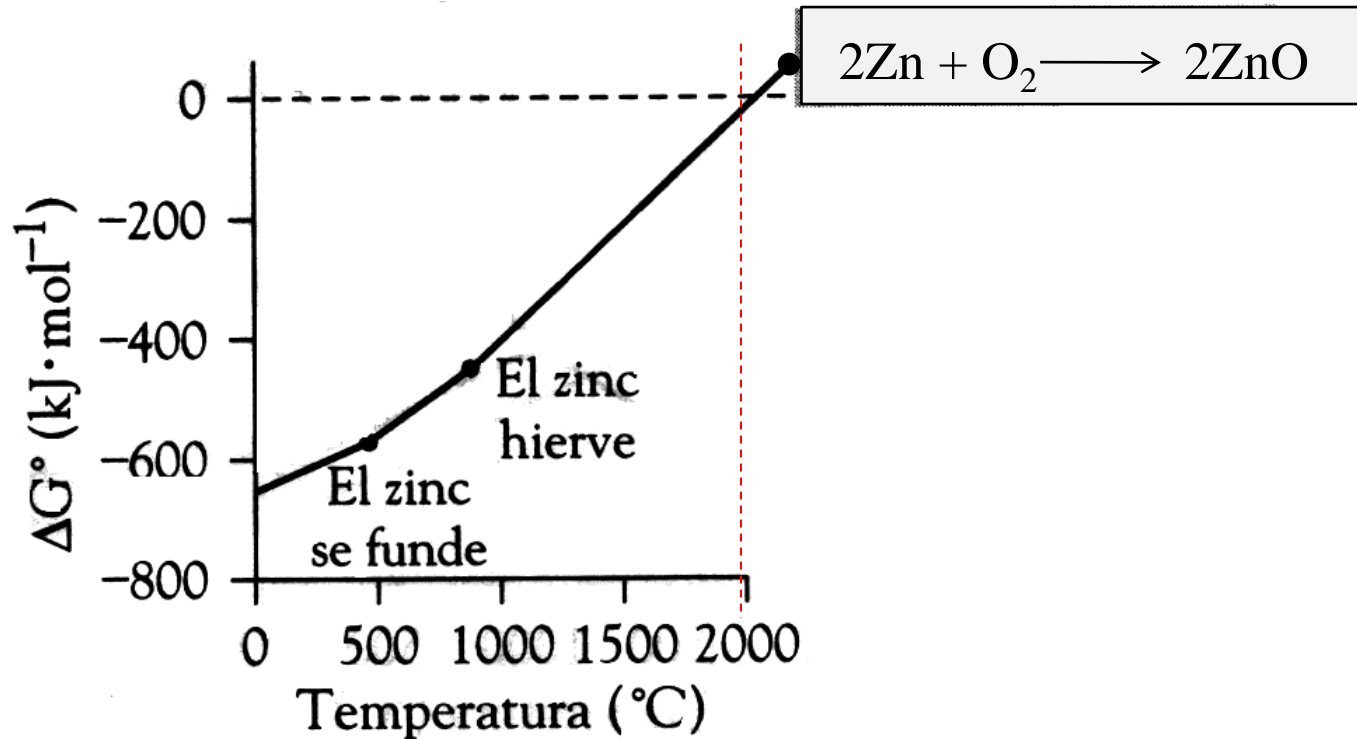




Diagramas de Pourbaix: plutonio



Diagramas de Ellingham



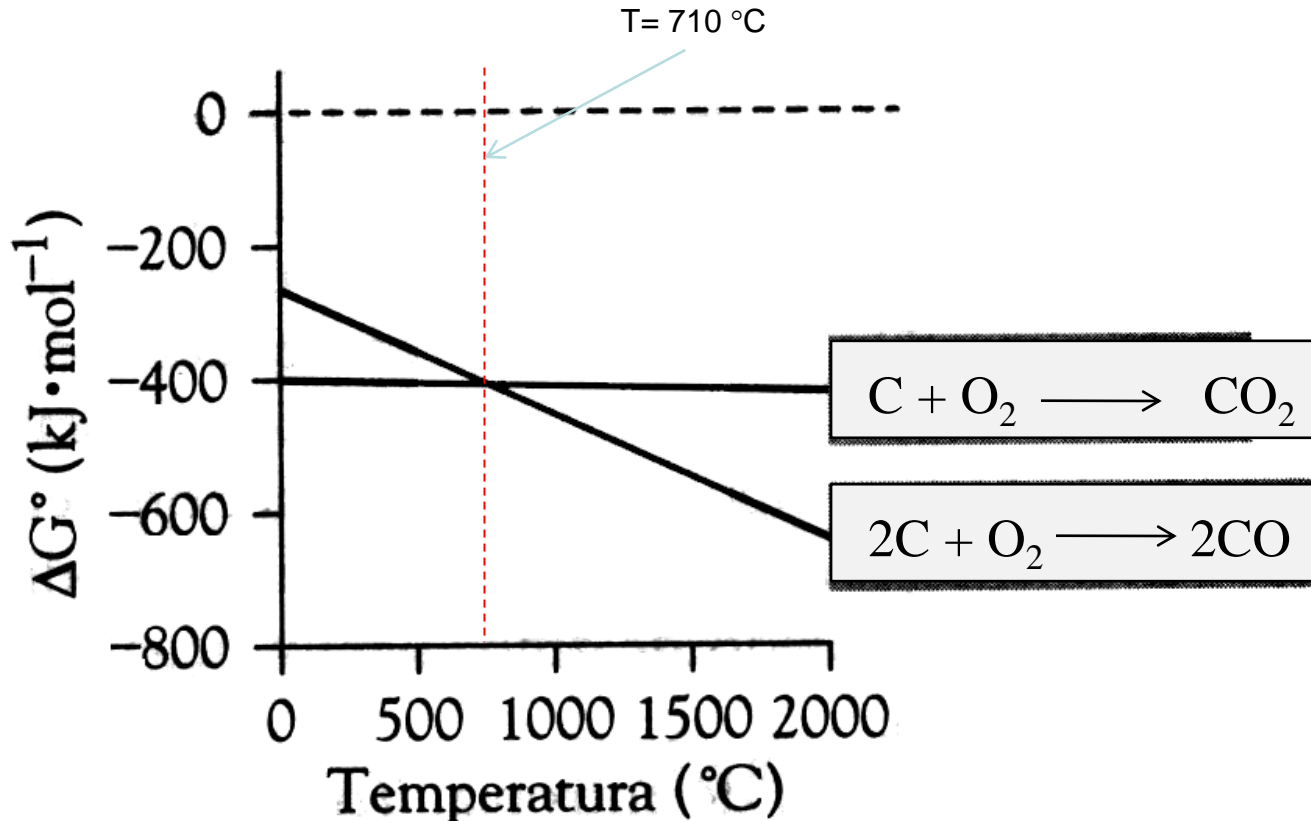
$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -636 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta H < 0, \Delta S < 0)$$

La **oxidación de Zn** a T. amb. aunque lenta y desfavorecida entrópicamente es espontánea. Arriba de 2000°C la reducción se vuelve espontánea pero al enfriar se favorece otra vez la oxidación.

Entonces, ¿qué hacer para obtener Zn metálico a partir de su óxido?

Diagramas de Ellingham

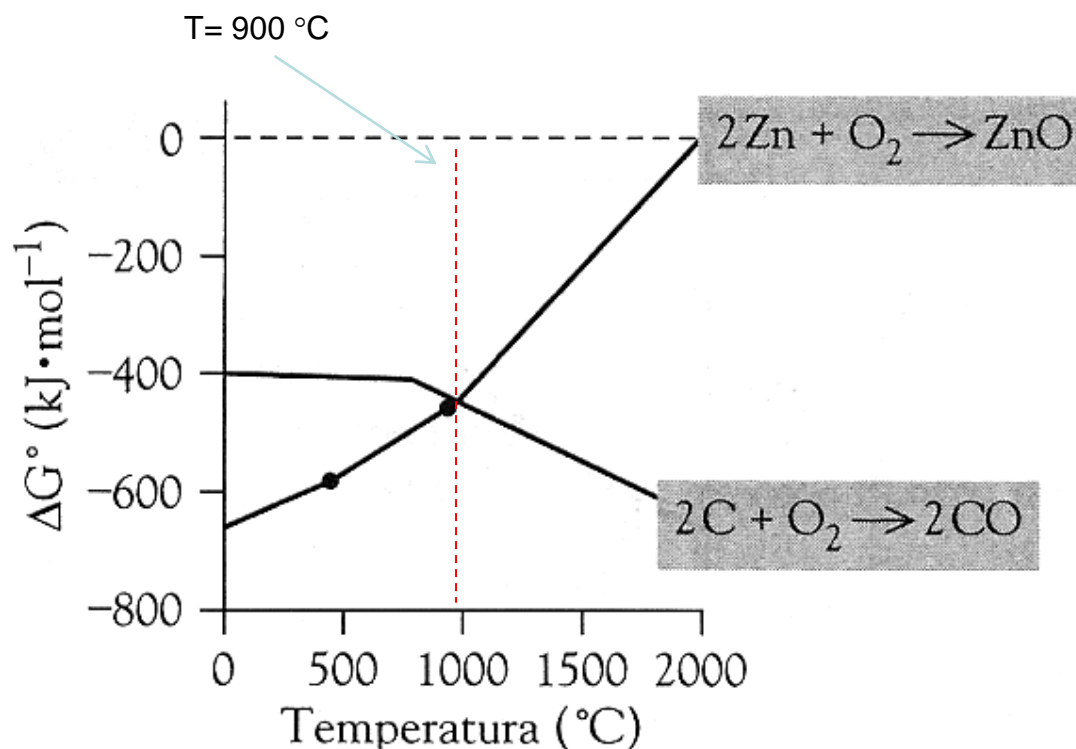


Oxidación de carbono. Por encima de $710\text{ }^\circ\text{C}$ la reacción de formación del monóxido de carbono (CO) está más favorecida que la del dióxido de carbono (CO_2) porque, como libera 2 moles de gas en lugar de una, el término entrópico influye más en el valor de la energía libre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Diagramas de Ellingham

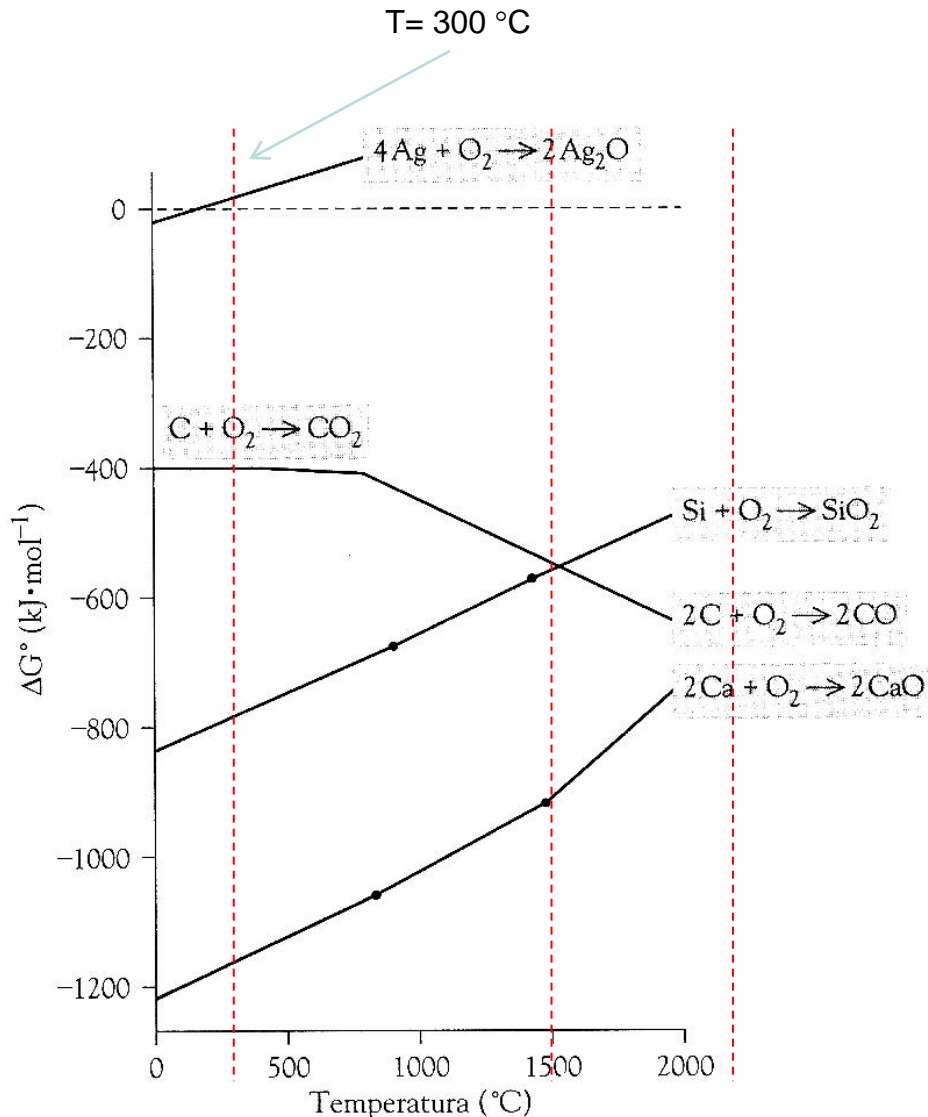


Reacciones redox acopladas



Por arriba de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ se favorece más la oxidación de carbono que la de zinc. Por lo tanto, las dos reacciones acopladas permiten obtener zinc metálico a temperaturas menores que si no se empleara carbón.

Diagramas de Ellingham



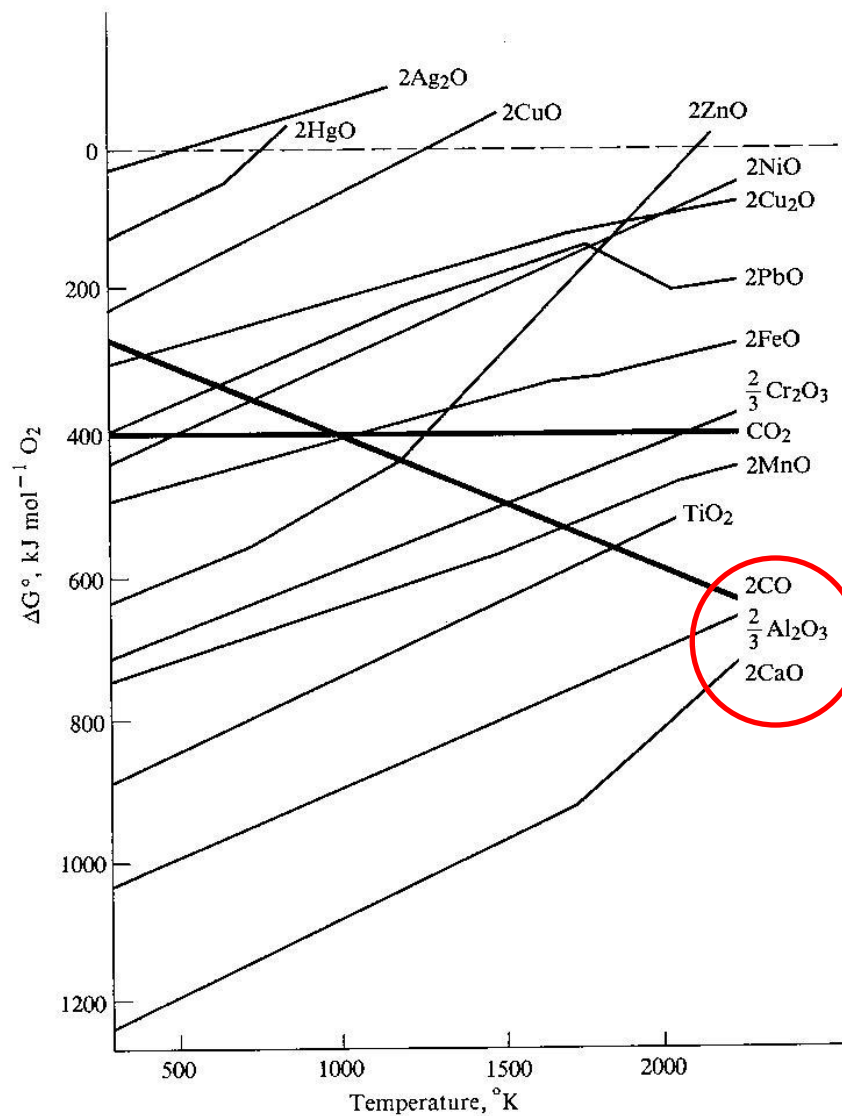
Alrededor de 300 °C la descomposición de Ag_2O a Ag es espontánea.

Como las curvas de silicio y carbono se cruzan, es posible la reducción del SiO_2 a Si acoplándolo a la oxidación del carbono a CO cuando $T > 1500$ °C.

Como la curva del calcio cruza a la del carbono hasta temperaturas muy altas, la obtención de calcio metálico no es costeable en una fundición. Se prefiere un proceso electrolítico para este elemento.



Diagramas de Ellingham



Aluminio y calcio metálico se obtienen por métodos electrolíticos, no por reducción de sus óxidos fundidos.

Ver págs- 167-170 del Wulfsberg



La electroquímica es un vasto campo de estudio dentro de la química pues tiene aplicaciones en áreas tales como:

- Corrosión vs pasivación
- Recubrimientos
- Baterías alcalinas, recargables, etc ([ver bloques s y p](#))
- Celdas de combustible ([ver bloque s](#))
- Contaminación (lluvia ácida)
- Técnicas analíticas, entre otras muchas.



Corolario breve

La química en solución acuosa es el resultado de interacciones (fuertes y débiles) en competencia que involucran:

- equilibrios ácido-base
- equilibrios de redox.

Leer:

- capítulos 4 y 5 del Wulfsberg.
- capítulo 9 del Reiner-Canham.
- capítulo 7 del Housecroft-Sharp.

leer, leer, leer ...