

Oxidación y reducción



TEMARIO

CON ESCEPTICISMO: ¿Oxidación, aliado o enemigo? 623
 DEL PASADO: El flogisto 624
 REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN 626
 ¿CÓMO SE RESUELVE?: Oxidación y reducción 627
 TE TOCA A TI: Oxidación y reducción 627
 TE TOCA A TI: Oxidorreducción en especies moleculares 628
 Balanceo de reacciones redox 628
 TE TOCA A TI: Balanceo de reacciones redox 628
 CTS Tecnológico: Fotografía 629
 CTS Materiales: Lentes fotocromicos 630
 Electroquímica 630
 Fuerza Electro Motriz (FEM) de una celda 631
 DESCÚBRELO TÚ: Potenciales de celda 632
 Potenciales estándar 632
 ¿CÓMO SE RESUELVE? FEM de la celda y potenciales estándar 635
 TE TOCA A TI: FEM de la celda y potenciales estándar 636
 CTS Salud: Radicales libres y antioxidantes 636
 Oxidantes y reductores 637
 ¿CÓMO SE RESUELVE?: Predicción de las reacciones redox 638
 Predicción de las reacciones redox 639
 EN EQUIPO: Predicción de reacciones redox 640
 Tendencias periódicas en la oxidación y reducción de los metales 640
 DESCÚBRELO TÚ: Oxidación de los metales y propiedades periódicas 640
 DEL PASADO: Agua regia 641
 EN EQUIPO: Obtención de metales, E° y χ 642
 CTS Tecnológico: Corrosión 642
 CTS Industrial: Pilas y baterías comerciales 643
 Electrólisis 645
 CTS Industrial: El aluminio 646
 EN LA RED: Celdas de combustible 646
 PROBLEMAS Y ACTIVIDADES 646
 BIBLIOGRAFÍA 648



CON ESCEPTICISMO:

¿Oxidación, aliado o enemigo?

Seguramente has dicho más de una vez “¡...está oxidado...!” refiriéndote despectivamente a algún objeto metálico que se encontraba listo para ir a la basura, cubierto de herrumbre. También es muy probable que alguna vez hayas tirado al drenaje un vaso de leche o de jugo, porque “estaba echado a perder”, cuando lo que pasó era que las moléculas de azúcar se oxidaron. Por otro lado, en el actual afán por alargar la juventud, los comerciantes nos ofrecen desde suplementos alimenticios hasta cremas de belleza, con “anti-oxidantes”.

A juzgar por todo esto, la oxidación parece ser, al menos, una molestia y tal vez hasta la causa misma de la vejez y por consiguiente, de la muerte.

¿Debemos entonces enfocar todos los esfuerzos de la tecnología a combatir la oxidación y sus efectos?

Ahora piensa en esto, ¿habrá reacciones de oxidación benéficas? ¿qué tal la reacción que se da al encender la estufa de gas en la cocina de tu casa? ¿o la que se da en el motor del auto o del autobús que te transporta todos los días?

En estas dos reacciones, el combustible que nos da la energía es el gas o la gasolina, pero para la reacción química mediante la cual la energía se desprende, el oxígeno es un reactivo indispensable. Los combustibles se oxidan, y estas reacciones de combustión se han vuelto indispensables para la vida moderna.

Y, ¿qué tan importante es el oxígeno para la vida?

Podemos sobrevivir sin alimento por varios días, y sin agua por varios días, pero sin oxígeno encontramos la muerte en unos cuantos minutos. ¿Qué hace el oxígeno en nuestro cuerpo? ¿A dónde lo lleva la sangre al recorrer todos nuestros tejidos? ¿Qué hace el oxígeno dentro de una célula?

La vida es un conjunto enorme de reacciones químicas, perfectamente acopladas entre sí. Por ejemplo, para que uno de tus dedos meñiques pueda moverse un milímetro, es necesario, entre muchas otras co-

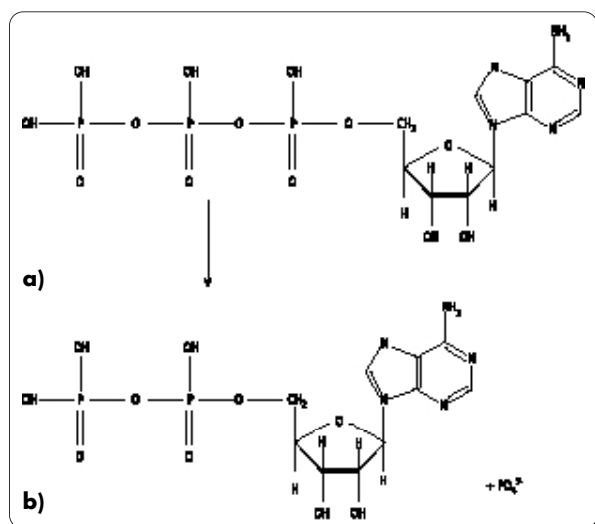


Figura 18.1

- a)** La pérdida de un grupo fosfato por parte del adenosín trifosfato (ATP) es la fuente de energía de los seres vivos.
b) El producto obtenido se conoce con el nombre de adenosín difosfato (ADP).



DEL PASADO: El flogisto

A principios del siglo XVII seguía prevaleciendo la idea que Aristóteles había concebido dos mil años antes: todo lo existente estaba compuesto por cuatro elementos, tierra, fuego, agua y aire.

En 1669, un médico alemán de nombre Johan Becher, propuso la teoría de los *cinco* elementos, basado en la observación de que durante la combustión, algo se quema, algo destila y algo más ni destila ni se quema. Los elementos de Becher eran entonces: agua, aire y tres tipos de sólidos o tierras, que correspondían a tres tipos de respuesta a la combustión.

La primera era la tierra vítrea, que era resistente al fuego, correspondiente al residuo inerte. La segunda era la tierra combustible, o grasosa, que era lo que se quemaba. Y por último, la tierra fluida, que era lo que destilaba.

Esta teoría no aportaba mayor cosa y atrajo muy poca atención, hasta que un discípulo de Becher, llamado Georg Stahl, la reformuló, dándole a esa tierra combustible el nombre de *flogisto*. Con esta base intentó explicar la combustión de la materia orgánica, la obtención de los metales mediante la fundición y la descomposición de la piedra caliza (CaCO_3) para producir CaO , o cal viva; tres reacciones de gran importancia económica.

sas, que las moléculas de proteína agrupadas en fibras que conforman los músculos, cambien ligeramente su estructura, de modo que la fibra entera se contraiga.

Lo mismo sucede con las fibras del músculo cardíaco, en cada latido del corazón. Este ligerísimo movimiento sería imposible sin un mecanismo que suministre la energía química necesaria para realizar este trabajo mecánico. Esa energía química proviene de la ruptura de un enlace fosfato de las moléculas de adenosín trifosfato (ATP) (ver figura 18.1).

El ATP fue sintetizado gracias a la energía liberada nada menos que por la oxidación de la glucosa, que posiblemente provenía de las galletas que comiste en el desayuno.

Así que, ¿cómo ves, la oxidación es buena o es mala?

Dado que la combustión siempre había sido considerada una descomposición, Stahl propuso que lo que se perdía durante la combustión era el flogisto, el cual era considerado como una sustancia real que se transfería de un material a otro. En la fundición, un mineral que se llevaba al fuego junto con carbón, se transformaba en un metal, porque el flogisto se transfería del carbón al mineral. Por otro lado, durante la calcinación, cuando un metal se calentaba en presencia de aire, se convertía en un polvo, o cal, porque había perdido su flogisto. La calcinación y la fundición eran entonces reacciones reversibles de intercambio de flogisto.

La teoría fue todo un éxito, ya que ofrecía explicación razonable a éste y otros fenómenos bien conocidos, y sirvió de apoyo para que varios grandes químicos de la época hicieran importantes descubrimientos.

Sin embargo, había varios problemas con esta teoría...

El más importante fue que al calcinar un metal, la masa aumentaba. ¿Cómo podría esto ser posible si el metal estaba perdiendo flogisto? La primera respuesta fue negar ese aumento, ya que las primitivas balanzas de la época ofrecían poca reproducibilidad. La siguiente respuesta fue asignar al flogisto una masa negativa, de modo que al perder flogisto el metal ganara masa.

Pero la cosa se complicaba al considerar al carbón, que al quemarse generaba una ceniza de masa mucho menor que la original.

El problema no se resolvió hasta que se conoció un poco más acerca de la naturaleza de los gases, y el papel que juegan en la combustión. A principios del siglo XVIII, varios químicos, en distintos países, empezaron a sospechar que el aire no era una sola sustancia, o elemento, como se había asegurado desde la época de Aristóteles.

Curiosamente los dos primeros químicos “neumáticos” (que estudiaron el aire, o mejor dicho, los gases) eran médicos de profesión.

John Black, aisló el dióxido de carbono a partir de la calcinación de la magnesia alba ($MgCO_3$) y lo llamó “aire fijado”. Además, hizo el importante descubrimiento de que este gas era el mismo que se desprendía de la fermentación, la respiración y la combustión. Por otro lado, Daniel Rutherford descubrió el nitrógeno, identificándolo como esa parte del aire que no sostiene la vida.

El oxígeno fue descubierto por dos químicos de manera independiente, uno en Inglaterra y el otro en Suecia. El inglés era Joseph Priestley, quien en 1774 aisló el oxígeno separándolo del óxido de mercurio mediante calentamiento, y descubrió que las llamas ardían en él con más intensidad que en el aire común. Lo llamó “aire desflogistado”. Murió, treinta años después, siempre fiel a la teoría del flogisto.

Pero un par de años antes que Priestley, un humilde boticario sueco hacía, en sus ratos libres, ingeniosos experimentos relacionados con el aire y la combustión.

Carl Wilhelm Scheele descubrió que sólo aproximadamente una quinta parte del aire es útil para la vida y la combustión y la llamó “aire combustible”. Encontró más de una manera de obtener este “aire combustible”; una de ellas, idéntica a la de Priestley, a partir de óxido de mercurio. También aferrado a la teoría del flogisto, explicó la fiereza de la combustión en presencia del “aire combustible” mencionando que éste era tan afín por el flogisto que lo arrancaba de cualquier sustancia y que al arder, el flogisto liberado se unía con el aire combustible en un compuesto tan ligero e invisible que atravesaba la pared de los matracas, de la misma manera que el agua pasa a través de una tela. Ni Priestley ni Scheele, a

pesar de sus novedosos experimentos, fueron capaces de comprender lo que sucedía.

Fue el francés Antoine Lavoisier, gracias a la ayuda de un valiosísimo “asistente”, con el que repitió cuidadosamente todos los experimentos de sus colegas, que logró aclarar el misterio en el año de 1777. Explicó que tanto la combustión como la calcinación son simplemente la combinación de alguna sustancia con el “aire vital”, nombre que él daba al “aire combustible” de Scheele (ver figura 18.2).

Aclaró también que la reducción de una cal (óxido metálico) con carbón no es más que la transferencia de oxígeno de la cal hacia el carbón. Ese “asistente” tanpreciado, era la balanza.

Cuando los químicos de la época le interrogaron acerca de las transferencias de flogisto durante sus experimentos, Lavoisier respondió más o menos así:



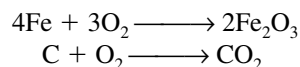
Figura 18.2

Lavoisier destruyó la teoría del flogisto.

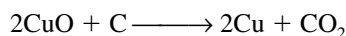
“No sé nada de ningún flogisto, nunca lo he visto, mis balanzas nunca me han dado ni la más mínima insinuación de su existencia. Tomo una sustancia combustible simple como el fósforo, o un metal puro como el estaño, y lo quemo en una retorta cerrada donde no hay nada más que esa sustancia y el más puro aire vital. Como resultado de la combustión tanto la sustancia como el aire vital desaparecen. En ambos casos un nuevo material aparece, en un caso ácido fosfórico y en otro ‘moho de estaño’. Al pesar estas nuevas sustancias resulta que su peso es idéntico al de la sustancia original más el peso del aire vital introducido en la retorta. ¿Dónde hace falta el flogisto?”.

REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

La palabra *oxidación* se acuñó originalmente para definir a la reacción de combinación de cualquier elemento con el oxígeno, para producir algún óxido. Por ejemplo, cuando el hierro se oxida, se produce herrumbre, que es el óxido de hierro (III), o cuando se quema el carbón, se produce dióxido de carbono:



La palabra *reducción* se empleó antiguamente para referirse a la eliminación del oxígeno de un óxido, dejando puro al elemento, con una notable reducción de la masa y/o el volumen con respecto al material original. Por ejemplo el cobre, posiblemente el primer metal reducido por el hombre a su forma pura o metálica, puede obtenerse calentando el óxido en presencia de carbón.

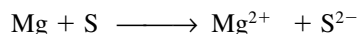


Posteriormente, se asignó el nombre de oxidación al proceso en el cual un elemento perdía electrones y el de reducción a aquel en que un elemento ganaba electrones.

En la actualidad, como ya se vio en el capítulo 5, se dice que un elemento se oxida si aumenta su número de oxidación y que un elemento se reduce si disminuye su número de oxidación.

Oxidación es una ganancia de oxígeno, o una pérdida de electrones, aumenta el número de oxidación del elemento que se oxida.
Reducción es una pérdida de oxígeno o una ganancia de electrones, disminuye el número de oxidación del elemento que se reduce.

Veamos el ejemplo de la reacción de un metal (Mg) con un no metal (S), ambos en estado elemental:



El magnesio perdió dos electrones, lo que causó que su estado de oxidación aumentara, pasando de 0 a 2+, es decir, el magnesio se oxidó. Simultáneamente, el azufre ganó dos electrones y su número de oxidación disminuyó de 0 a 2-; el azufre se redujo.

En una reacción química, nunca puede haber una oxidación sin una reducción y viceversa, la oxidación de un elemento, necesariamente provoca la reducción de algún otro. Por eso decimos que un elemento que se oxida, perdiendo electrones, actúa como reductor, pues a alguna otra especie cede sus electrones. De manera análoga, un elemento que se reduce, ganando electrones, actúa como oxidante, pues toma de otra especie los electrones para reducirse.

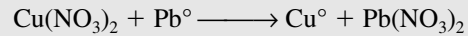
Un elemento que **se oxida**, actúa como **reductor**; es un **donador de electrones**.
Un elemento que **se reduce**, actúa como **oxidante**; es un **aceptor de electrones**.



¿CÓMO SE RESUELVE?: Oxidación y reducción

Considera la siguiente reacción de desplazamiento simple (ver capítulo 5, Tipos de reacciones). ¿Qué elemento se oxida y qué elemento se reduce?

¿Cuál es el oxidante y cuál es el reductor?:



Empecemos por escribir la reacción en su forma iónica:



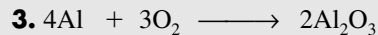
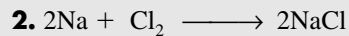
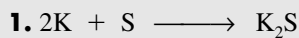
Así, es fácil ver que en el cobre hubo un cambio en el estado de oxidación, que pasó de 2+ a 0, es decir, se redujo, ganando dos electrones.

El plomo, por otro lado, el número de oxidación aumentó de 0 a 2+. El plomo se oxidó pues perdió dos electrones. Podemos decir entonces también que el plomo redujo al cobre o que el cobre oxidó al plomo. Ni el oxígeno ni el nitrógeno participan en este caso en la reacción de oxidorreducción, ya que permanecen formando iones nitrato, sin cambio alguno en sus números de oxidación.



TE TOCA A TI: Oxidación y reducción

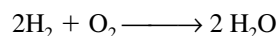
En las siguientes reacciones, determina qué elemento es el que se oxida y qué elemento el que se reduce. Indica cuál juega el papel de oxidante y cuál el papel de reductor.



Si nos atenemos a la definición moderna de oxidación y reducción, es decir, a que la primera sucede cuando se eleva el número de oxidación de la especie química y la segunda cuando se reduce dicho número de oxidación, resulta que en ocasiones estos fenómenos de oxidación y reducción no tienen que ver con transferencias reales de electrones.

Por ejemplo, existen reacciones de óxido-reducción en las que los elementos que cambian de estado de oxidación, forman especies moleculares, unidas por enlaces covalentes, sin la presencia de especies con carga neta. Sin embargo, dado que en estas especies moleculares es generalmente posible identificar al elemento más electronegativo, también podemos decir que en este tipo de reacciones hay una transferencia de electrones, aunque es sólo parcial.

Veamos lo que sucede en la reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno, ambos en estado elemental:



Es claro que podemos decir que el hidrógeno se oxidó puesto que se combinó con el oxígeno, y porque incrementó su número de oxidación de 0 a 1+. Pero analicemos lo que sucede con la densidad electrónica alrededor de los átomos de hidrógeno antes y después

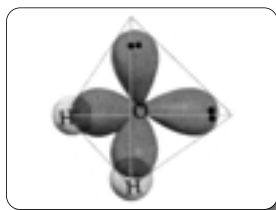
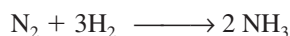
**Figura 18.3**

Figura que representa la distribución equitativa de los electrones en las moléculas de H_2 y O_2 y luego representa el corrimiento de la nube electrónica hacia el oxígeno, con lo cual este átomo gana una carga negativa de $2\delta^-$ y el hidrógeno adquiere una carga positiva δ^+ en la molécula de agua.

de la reacción. En la molécula de H_2 , los dos electrones están repartidos de manera equitativa entre los dos átomos de hidrógeno. Por otro lado, alrededor de los átomos de hidrógeno que forman la molécula de agua, la densidad electrónica es más escasa, ya que ésta se desplaza parcialmente hacia el átomo de oxígeno, que es más electronegativo.

Entonces también consideramos oxidación a una disminución parcial en la densidad electrónica sobre un átomo, y reducción a un aumento parcial.

Veamos otro ejemplo:



Para saber quién se oxida y quién se reduce, es necesario saber cuál es el elemento más electronegativo. La electronegatividad del nitrógeno es 3.0 y la del hidrógeno es 2.1. Esto indica que en la molécula de amoníaco, habrá un ligero exceso de densidad de carga negativa sobre el nitrógeno. En cambio, sobre los átomos de hidrógeno de esta molécula, la densidad de carga negativa habrá disminuido, por tanto el nitrógeno se redujo y el hidrógeno se oxidó. Podemos asignar los números de oxidación de la siguiente manera:



TE TOCA A TI:

Oxidorreducción en especies moleculares

En las siguientes reacciones, identifica al oxidante y al reductor. Asimismo, indica cuál es elemento que se oxida y cuál el que se reduce.

- a) $N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2NO_2$
- b) $4P + 10S \longrightarrow P_4S_{10}$
- c) $CO + H_2 \longrightarrow HCHO$
- d) $CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$

Balaneo de reacciones redox

Algunas reacciones redox son muy simples y pueden balancearse por tanteo, pero otras pueden ser muy complicadas para balancearse por este método. Para eso existen métodos para balancear ecuaciones de oxidorreducción, basados en el hecho de que *el número de electrones perdidos en la oxidación debe ser igual al número de electrones ganados en la reducción*.

En el capítulo 5 vimos detalladamente el método del ion-electrón para balancear ecuaciones. Allí te presentamos dos ejemplos resueltos, y una pequeña colección de ejercicios. Te recomendamos que antes de continuar con este capítulo, recuerdes lo estudiado anteriormente.



TE TOCA A TI:

Balaneo de reacciones redox

Balanea las siguientes reacciones de oxidorreducción:

1. $Br_2(l) + SO_2(g) \longrightarrow Br^- + SO_4^{2-}$ (en medio ácido)
2. $C_2O_4^{2-}(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + CO_2(g)$ (en medio ácido)
3. $Cl_2(g) \longrightarrow ClO_3^-(ac) + Cl^-(ac)$ (en medio básico)
4. $MnO_4^-(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + NO_3^-(ac)$ (en medio básico)



CTS Tecnológico: Fotografía

El proceso de la fotografía tradicional depende por completo de la química, en particular de algunas reacciones de oxidorreducción. La película fotográfica *blanco y negro* consiste de una hoja de plástico transparente con una delgada capa de una emulsión de gelatina. En esta emulsión hay unos pequeñísimos cristales (conocidos entre los fotógrafos como “granos”) de bromuro de plata, AgBr.

El bromuro de plata es un sólido insoluble en agua, de color blanco amarillento, mientras que la plata metálica, cuando está en forma de polvo fino, es de color negro. La reacción que produce la imagen es la de la reducción del bromuro de plata a plata metálica.

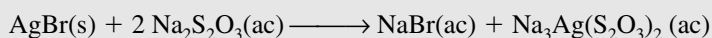
Por otro lado, la luz juega un papel muy importante, pues al incidir sobre los pequeños cristales de AgBr, “activa” a los iones plata. Esta activación no es visible al ojo humano, sólo hace a los iones plata más susceptibles a reaccionar con algún reductor.

La reacción redox se llevará a cabo en el proceso de revelado. Éste debe llevarse a cabo en completa oscuridad, pues no deben activarse más iones Ag⁺ que los que se activaron al momento de tomar la foto.

En el cuarto oscuro, la película expuesta se coloca en una disolución reveladora, que contiene hidroquinona, que es un reductor. La hidroquinona reacciona únicamente con los iones Ag⁺ activados por la luz, para producir quinona y Ag⁰, que produce la coloración negra.

En las partes en las que la película ha recibido más luz, se producen más átomos de plata metálica, y son las que se verán más oscuras. Por esto, las partes más claras que se fotografían, se ven más oscuras en lo que conocemos como el “*negativo*”.

Si se deja a la hidroquinona en contacto con los granos de AgBr sin activar, con el tiempo lograría reaccionar, produciendo plata metálica y oscureciendo la fotografía completa. Por esta razón se eliminan los restos de AgBr, mediante una disolución conocida como fijadora, que contiene tiosulfato de sodio, cuya acción es simplemente la de formar con los iones Ag⁺, una sal compleja, soluble en agua, lo que permite eliminarlos fácilmente.



El siguiente paso es obtener la impresión, o “*positivo*”, que será ya una foto como las que conocemos (ver figura 18.4). Esto se logra haciendo pasar luz por la película ya revelada y que incida sobre una hoja de papel fotográfico. Este papel también está recubierto de una emulsión de AgBr. Así, la mayor cantidad de luz pasa por las regiones más claras del negativo, produciendo mayor oscuridad sobre el papel. Y de la misma forma, pasa muy poca luz a través de las regiones más oscuras del negativo, dejando el papel menos oscurecido. Posteriormente se debe llevar a cabo sobre este papel, un proceso semejante al revelado de la película, para obtener finalmente la fotografía (ver figura 18.5).

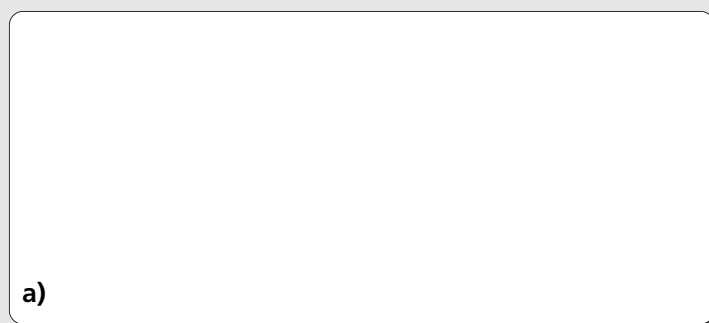


Figura 18.4a

En la fotografía todo son reacciones redox.

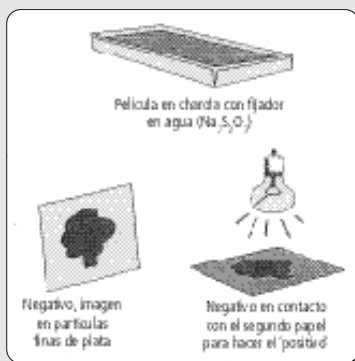


Figura 18.4b

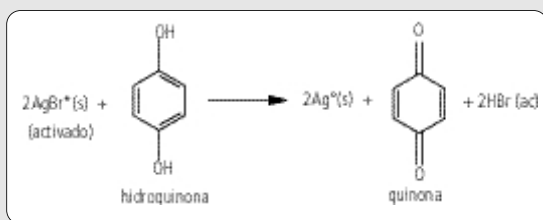


Figura 18.5b

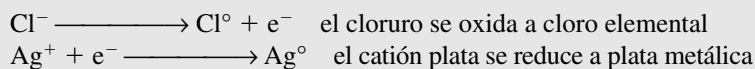
Reacción química durante el revelado de una fotografía.



CTS Materiales: Lentes fotocromáticas

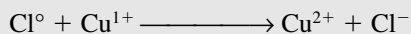
¿Alguna vez te has preguntado cómo funcionan esos lentes que se oscurecen al estar expuestos a la luz del sol y se aclaran estando en interiores?

Pues funcionan precisamente gracias a una reacción de oxidorreducción. El vidrio, está hecho de polisilicatos que son transparentes a la luz visible. En este tipo de lentes, se añade cloruro de plata (AgCl) y cloruro de cobre (I), (CuCl) durante la fabricación del vi-

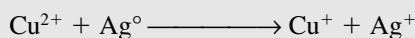


Los átomos de plata metálica forman pequeños cúmulos que producen la coloración oscura en el vidrio. Este proceso es casi instantáneo y el grado de oscurecimiento depende de la intensidad de la luz recibida.

Pero este proceso no sería útil si no fuera reversible. La presencia de los iones Cu revierte el proceso de oscurecimiento de la siguiente manera:



El cloro elemental oxida al Cu^{1+} a Cu^{2+} , reduciéndose a cloruro. De esta manera los átomos de cloro ya no pueden escaparse del material en forma gaseosa. Por otro lado los iones Cu^{2+} oxidan de nuevo a la plata metálica



De esta manera, los lentes se vuelven transparentes de nuevo, hasta que sean expuestos nuevamente a la luz (ver figura 18.6).

drio, cuando éste se encuentra fundido. De esta manera, los pequeños cristales de AgCl y CuCl , quedan distribuidos uniformemente entre los silicatos. El cloruro de plata, de manera semejante al bromuro de plata empleado en fotografía, es excitado por la luz visible, haciéndolo susceptible a sufrir la siguiente reacción de oxidorreducción interna:



Figura 18.6
Los lentes fotocromáticos se oscurecen al estar expuestos a la luz.

Electroquímica

Como ya se vio en el capítulo 8, hay reacciones químicas que se llevan a cabo espontáneamente, y liberan energía. Si esta energía se manifiesta en forma de calor, este calor puede aprovecharse, por ejemplo para cocinar. En el caso de las reacciones de oxidorreducción, en las que sí hay un flujo de electrones neto desde los reductores hacia los oxidantes, es posible aprovechar la energía que se libera, en forma de energía eléctrica.

A cualquier dispositivo que convierte la energía química de una reacción redox en energía eléctrica, o viceversa, se le llama **celda electroquímica**.

La primera celda electroquímica fue inventada en el año 1800 por el físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), y podía generar una corriente directa a partir de una reacción redox (ver figura 18.7).



Figura 18.7

La primera celda electroquímica fue inventada por el físico italiano Alessandro Volta, y generaba una corriente eléctrica directa, a partir de una reacción redox.

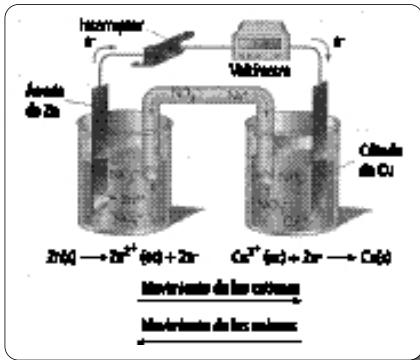


Figura 18.8

Celda voltaica que emplea un puente salino para completar el circuito.

Un concepto útil para comprender el funcionamiento de las celdas voltaicas, es el de **semicelda**. Una **semicelda** es una parte de la celda voltaica, donde ocurre solamente una de las reacciones, ya sea la oxidación o la reducción. Una **semicelda** consiste de un par reductor/oxidante, que comúnmente es un trozo de metal sumergido en una disolución de sus iones.

En una celda voltaica típica, una de las **semiceldas** está constituida por una barra de cinc sumergida en una disolución de ZnSO_4 , y la otra **semicelda** lleva una barra de cobre sumergida en una disolución de CuSO_4 . Las dos **semiceldas** se encuentran separadas, pero conectadas a través de un puente salino. Este puente salino es un tubo que contiene una disolución conductora, como se muestra en la figura 18.8.

Una **celda voltaica** es una celda electroquímica que convierte a la energía química de una reacción espontánea, en energía eléctrica.

Este puente es imprescindible. Impide que las disoluciones se mezclen por completo, pero permite el flujo de iones y por tanto, de la corriente eléctrica. En la **semicelda** de reducción por cada ion Cu^{2+} que se reduce a Cu^0 desaparecen dos cargas positivas, por lo que para que se mantenga la electroneutralidad en la disolución, tendrán que desaparecer dos cargas negativas, lo que se logra con la migración de un ion SO_4^{2-} a través del puente salino. En la **semicelda** de oxidación, por cada ion Zn^{2+} que se genera, migra hacia ella un ion SO_4^{2-} para que la disolución se mantenga eléctricamente neutra. Un alambre conductor en el exterior, lleva los electrones del cinc hacia el cobre. Si se conecta un foco en este circuito, éste se encenderá. La energía eléctrica proviene de la reacción redox espontánea entre el Zn metálico que se oxida, y los iones Cu^{2+} que se reducen. Esta energía también puede medirse utilizando un voltímetro.

A las barras metálicas en una celda voltaica, se les llaman **electrodos**. Por definición, el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación, se llama **ánodo**, y el electrodo en el que se lleva a cabo la reducción recibe el nombre de **cátodo**.

Un truco nemotécnico para no olvidar esta definición, es notar que la palabra “ánodo” y la palabra “oxidación”, ambas empiezan con una vocal, mientras que las palabras “cátodo” y “reducción” ambas empiezan con consonante.

El electrodo donde se lleva a cabo la **oxidación** se llama **ánodo**.
El electrodo donde se lleva a cabo la **reducción** se llama **cátodo**.

Fuerza Electro Motriz (FEM) de una celda

¿Te has puesto a pensar por qué en la celda electroquímica que acabamos de describir, los electrones fluyen de manera espontánea precisamente desde el cinc hacia el cobre y no al revés? ¿Podríamos pensar que hay una especie de fuerza que atrae a los electrones, de manera análoga a la fuerza de gravedad, ésa que atrae a los objetos hacia el centro de la Tierra, haciéndolos caer?

Decimos que los objetos caen porque tienen una tendencia natural a pasar de estados (o lugares) con alta energía potencial, a estados (o lugares) con menor energía potencial. Además sabemos que entre mayor sea la diferencia de energía potencial entre su posición inicial y su posición final, mayor será la energía con la que un cuerpo choque contra el piso.

De manera semejante, se dice que las cargas eléctricas fluyen hacia donde haya una menor energía potencial eléctrica. Entonces la energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo, puesto que en ese sentido fluyen por el alambre.

La diferencia de energía potencial por carga eléctrica (la *diferencia de potencial*) entre los dos electrodos se mide en voltios. Por definición, un voltio (V) es la diferencia de potencial que se necesita para impartir 1 Joule de energía a una carga de 1 Coulombio.

$$1V = \frac{1J}{1C}$$

Como la diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda proporciona la fuerza motriz que hace moverse a los electrones a través del circuito externo, a esta diferencia de potencial se le llama *fuerza electromotriz*, o *fem*.

A esta fuerza electromotriz, se le conoce como potencial de la celda y se le denota E_{celda} . Por convención, si la reacción electroquímica se lleva a cabo de manera espontánea, el potencial de celda es positivo.

A la diferencia de potencial entre los electrodos, se le llama **fuerza electromotriz o potencial de celda**.

Qué tan grande o qué tan pequeño sea el valor de la fuerza electromotriz dependerá, fundamentalmente, como veremos un poco más adelante, de la naturaleza química de las especies que reaccionan.



DESCÚBRELO TÚ:

Potenciales de celda

¿Cuál de estas parejas de metales genera más energía en una celda electroquímica?

Material

- Un trozo de lámina de cada uno de los siguientes metales: Cobre, zinc, magnesio
- Lija de papel
- Cables y “caimanes”
- Voltímetro
- 3 vasos de precipitados de 100mL
- Tiras de papel filtro de 15 cm × 1 cm, aproximadamente.
- 50mL de disolución 1M de cada una de los siguientes cationes: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} (pueden ser de cualquier anión, siempre y cuando la sal sea suficientemente soluble)
- KCl 1M

Procedimiento

1. Elige una pareja de metales, digamos el Zn y el Mg. Llena uno de los vasos de precipitados con la disolución de Zn^{2+} y otro con la disolución de Mg^{2+} . Pule la lámina de cinc y la de magnesio con la lija de papel. Introduce cada lámina en la disolución de su catión correspondiente.
2. Humedece una tira de papel filtro en la disolución de KCl y coloca un extremo dentro de cada disolución.
3. Conecta los cables a las láminas de metal y al voltímetro.
4. Anota la lectura que marque el voltímetro.
5. Repite el procedimiento anterior, con las otras parejas de metales posibles.

¿Cuál de estas parejas de metales genera más energía en una celda electroquímica?

Potenciales estándar

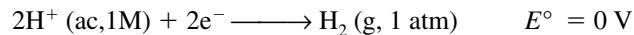
Con un voltímetro podemos fácilmente medir la diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo particular, pero con ese valor no podemos conocer el valor del potencial en cada electrodo, el potencial de cada una de las dos semiceldas. Es decir, podemos conocer el valor numérico de la siguiente resta, pero no el valor de cada uno de los términos en ella.

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

Entonces, si no podemos medir un valor particular de potencial para una semicelda, ¿habrá una manera de asignar un valor definido de potencial a todas y cada una de las semiceldas existentes?

Si al menos pudiéramos conocer el valor del potencial para *una* semicelda particular, podríamos combinarla con todas las semiceldas existentes y mediante la resta del valor medido con el valor para esta celda particular con potencial conocido, podríamos determinar el valor de potencial de cada una de todas las semiceldas.

El problema se ha resuelto asignándole, arbitrariamente, el valor de 0 V al potencial de una semicelda particular. La celda particular que se ha elegido, se conoce como el electrodo estándar de hidrógeno. Se eligió esta celda en especial, por involucrar la transformación electroquímica del elemento más sencillo de la tabla periódica. Para poder utilizar a esta celda como referencia, se eligieron unas condiciones especiales, a las que se les llama *condiciones estándar*. En estas condiciones, la temperatura es de 25°C, la concentración de las especies disueltas (en este caso la especie oxidada, H⁺) es 1M y la presión de los gases (en este caso la especie reducida, el H₂) es de 1atm.



Como el gas H₂ no es un conductor de la electricidad, a diferencia de las láminas de cobre y cinc empleadas en el ejemplo anterior que sí lo son, para construir físicamente un electrodo de hidrógeno, se utiliza como auxiliar un alambre de platino, que es un excelente conductor, y químicamente inerte. Este alambre de platino está dentro de un tubo de vidrio sellado que contiene H⁺ en concentración 1M y H₂ a 1atm de presión. En la figura 18.9 se ve una celda voltaica que utiliza un electrodo estándar de hidrógeno, conectado a un electrodo estándar de cinc, compuesto por una barra de cinc metálico sumergida en una disolución 1M de Zn²⁺.

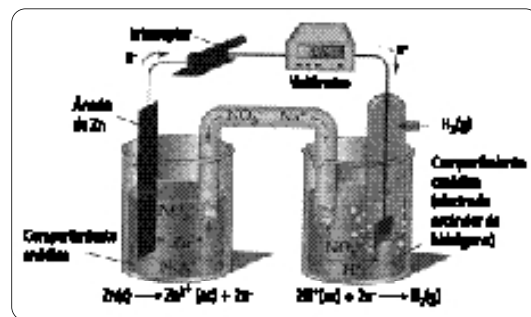


Figura 18.9

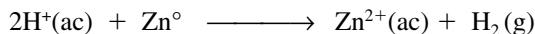
Celda voltaica que utiliza un electrodo estándar de hidrógeno.

Un electrodo se llama **estándar** si la temperatura es de 25°C, la concentración de las especies disueltas es 1M y la presión de los gases es de 1atm.

Si, como en este caso, ambos electrodos están en condiciones estándar, el potencial en cada uno de las semiceldas se le llama potencial estándar para ese par reductor/oxidante, y al potencial de la celda completa, se le llama potencial estándar de celda, E°_{celda} donde el superíndice "°" denota que se trata de semiceldas en condiciones estándar

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo})$$

Al conectarse estos dos electrodos *estándar*, el cambio químico que se da de manera espontánea es la oxidación de la placa de Zn^0 y la reducción de los H^+ . Esta reacción la has realizado seguramente tú mismo en el laboratorio, y recordarás que al agregar ácido a un trozo de cinc metálico, éste se disuelve ya que se oxida formando iones Zn^{2+} y se desprende hidrógeno gaseoso, formado a partir de la reducción de los iones H^+



Es decir, que como en el electrodo de hidrógeno hay una reducción, éste es, por definición el cátodo, mientras que el electrodo de Zn, donde se lleva a cabo una oxidación, es entonces por definición el ánodo.

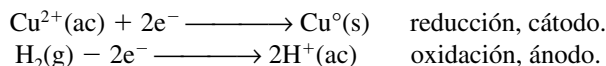
Para esta celda, la diferencia de potencial que se registra en el voltímetro es de 0.76V. Usando esta última expresión, y el valor de 0 V que le hemos asignado al potencial estándar para la semicelda de H_2/H^+ , podemos conocer el potencial estándar para la semicelda de $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$ (el ánodo).

$$E^\circ(\text{ánodo}) = -0.76\text{V} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0)$$

Construyamos ahora una celda electroquímica conectando a un electrodo estándar de hidrógeno con una semicelda compuesta por una lámina de Cu^0 sumergida en una disolución 1M de CuSO_4 , como se muestra en la figura 18.10.

Al conectar los electrodos de manera semejante a como se hizo en el ejemplo anterior, el voltímetro registra un valor de 0.34V, pero la reacción química que se está llevando a cabo en este caso, es distinta. En el ejemplo anterior, la lámina de cinc disminuía en espesor, debido a que el Zn^0 se oxidaba pasando a formar iones Zn^{2+} que se disuelven en el agua. Ahora se observa que la lámina de cobre aumenta de espesor, debido a que los iones Cu^{2+} que se encontraban disueltos en su semicelda, se están reduciendo a Cu^0 , depositándose sobre la placa.

Según la definición, si en la semicelda de $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ se está llevando a cabo una reducción, esta semicelda es entonces el cátodo. Esto significa que en esta celda electroquímica el ánodo es el electrodo estándar de hidrógeno y que ahí se produce una oxidación de H_2 a H^+



Una vez que sabemos cuál semicelda es el ánodo y cuál es el cátodo, mediante el valor medido por el voltímetro para esta celda, y recordando que el valor del potencial estándar para el par H_2/H^+ es de 0 V, podemos conocer el valor del potencial estándar para el par $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) \\ 0.34\text{V} &= E^\circ(\text{cátodo}) - 0 \\ E^\circ(\text{cátodo}) &= 0.34\text{V} = E^\circ(\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}) \end{aligned}$$

De esta manera es como se han podido determinar los potenciales estándar para una enorme cantidad de pares redox. En la tabla 18.1 te mostramos algunos.

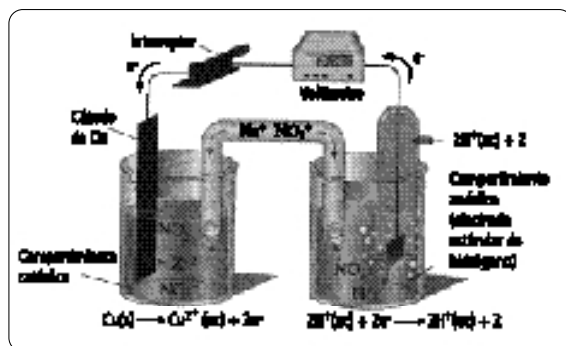


Figura 18.10

Celda voltaica que utiliza un electrodo estándar de hidrógeno y uno de cobre.

Tabla 18.1

Potenciales estándar para algunos pares redox.

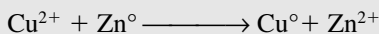
E° (V)	Semirreacción de reducción
2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$
1.51	$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$
1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$
1.33	$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$
1.23	$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
1.20	$Pt^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pt^0(s)$
1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$
0.96	$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$
0.81	$NO_3^-(ac) + 2H^+(ac) + e^- \longrightarrow NO_2(g) + H_2O$
0.79	$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag^0(s)$
0.59	$MnO_4^-(ac) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$
0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$
0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$
0.34	$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu^0$
0.0	$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.13	$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn^0(s)$
-0.28	$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni^0(s)$
-0.41	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2OH^-(ac) + H_2(g)$
-0.44	$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe^0(s)$
-0.76	$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn^0(s)$
-1.66	$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al^0(s)$
-2.36	$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mg^0(s)$
-2.71	$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na^0(s)$
-3.05	$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li^0(s)$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

FEM de la celda y potenciales estándar

Si se construye una celda electroquímica de modo que un electrodo sea una lámina de cinc metálico sumergido en una disolución 1M de $ZnSO_4$ y el otro una lámina de cobre metálico sumergido en una disolución de $CuSO_4$ 1M, la reacción química que se lleva a cabo es:



1. ¿Cuál electrodo será el ánodo y cuál el cátodo?
2. ¿Cuál de las láminas metálicas aumentará de espesor y cuál disminuirá?
3. ¿Cuál será el valor del potencial que se registre en el voltímetro al conectar los electrodos?

1. Por definición, el electrodo donde hay reducción es el cátodo y el electrodo donde hay oxidación, es el ánodo, por tanto, en este ejemplo, el cátodo es el electrodo de Cu^0/Cu^{2+} y el ánodo el de Zn^0/Zn^{2+} .
2. Como en el cátodo se forma más Cu^0 , la lámina está aumentando de espesor, mientras que el Zn^0 se consume, haciendo disminuir el espesor de la lamina de cinc.

3. Utilizando los valores de potencial estándar para estos dos pares reductor/oxidante y la ecuación

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

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}(\text{Cu}^{\circ}/\text{Cu}^{2+}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{\circ}/\text{Zn}^{2+}) = 0.34\text{V} - (-0.76\text{V}) = 1.1\text{V}$$



TE TOCA A TI:

FEM de la celda y potenciales estándar

Considera una celda electroquímica formada por un electrodo estándar de plata y uno de cobre. Utilizando los valores de potencial estándar para estos dos pares (reductor/oxidante) de la tabla 18.1 y sabiendo que el valor de E°_{celda} es positivo para la reacción espontánea,

1. ¿Cuál es la reacción química que se lleva a cabo en la celda?
2. ¿Qué elemento se oxida y cuál se reduce? ¿Cuál es el cátodo y cuál el ánodo?



CTS Salud:

Radicales libres y antioxidantes

A últimas fechas, se habla mucho de los “radicales libres” y su efecto dañino a la salud. Se llama “radical libre” a una especie química en la cual hay un electrón desapareado. Debido a esto, los radicales libres son sumamente reactivos, pues tienen una gran tendencia a ganar o ceder un electrón, aún con mayor facilidad y velocidad que los sistemas de óxido-reducción normales de los tejidos biológicos.

También puede suceder que los radicales libres al reaccionar con una molécula, tomen de ella un electrón convirtiéndola en un radical libre, y así provocar una reacción en cadena, acelerando una cascada de reacciones de radicales libres, rompiendo las membranas celulares, dañando enzimas, interfiriendo con el transporte activo y pasivo, y provocando daños mutagénicos al ADN. Ésta es una de las causas del cáncer. La peroxidación de los lípidos, que forman parte de las membranas endoteliales, causada por el radical superóxido, O_2^- , es una causa de inflamación y arteriosclerosis. Inclusive se piensa que la producción excesiva de pigmentación, que se manifiesta en la piel de las personas mayores como “manchas de la edad”, es provocada por el radical superóxido.

¿De dónde provienen estos radicales libres?

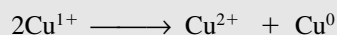
Inicialmente, provienen de ese imprescindible oxígeno que respiramos. Actualmente se sabe que una fracción importante, que se ha estimado como entre el

dos y el cinco por ciento de todo el oxígeno utilizado en este proceso, en vez de ser reducido por completo para formar agua, se reduce sólo parcialmente para formar un radical libre, el anión superóxido, que es el resultado de la unión de una molécula de oxígeno con un electrón, para dar O_2^- .

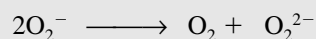
En nuestro organismo, existen varias enzimas dedicadas específicamente a protegernos de esta especie maligna. La primera de ellas recibe el nombre de *superóxido dismutasa*, ya que acelera la reacción de dismutación del O_2^- , disminuyendo así su tiempo de vida media y minimizando entonces sus oportunidades de causar daño. Conviene que nos detengamos un poco para aclarar este concepto de la dismutación.

Nota: En general una reacción de dismutación es aquella en la que una sola especie química genera dos distintas. En el caso particular de las reacciones de oxidorreducción, una reacción de dismutación es aquella en la que una sola especie química da lugar a dos distintas, con diferentes números de oxidación.

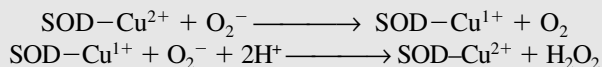
En el caso de los sistemas redox, un ejemplo típico es:



Para el radical superóxido, la reacción de dismutación da origen a una molécula de oxígeno y a un ion peróxido:



La superóxido dismutasa (SOD) de los mamíferos tiene en su sitio activo a un átomo de cinc y un átomo de cobre. Éste último cambia entre los estados de oxidación 1^+ y 2^+ , provocando la dismutación del radical superóxido mediante el siguiente mecanismo:



(El peróxido de hidrógeno que también es dañino, es captado por otras enzimas redox, la catalasa y la peroxidasa, que tienen hierro en su sitio activo).

Debido a esta acción, se ha empezado a estudiar el efecto de la concentración de SOD sobre el envejecimiento. Algunos resultados encontrados hasta la fecha, han revivido el mito del elixir de la vida, ya que en las especies de mamíferos donde es mayor la longevidad, también es mayor la concentración de SOD en las células. Se ha encontrado que ratones transgénicos, carentes

de la enzima, no logran sobrevivir más de unas horas después del nacimiento, y que la introducción de genes humanos que inducen la producción adicional de SOD en moscas de la fruta, provoca un aumento del 40% en su longevidad.

Estos estudios realizados con todo el rigor científico, han desatado sin embargo la oportunista aparición de productos “milagrosos”, en forma de cápsulas, ampollitas y hasta cremas faciales que aseguran contener SOD y que prometen encontrar la fuente de la eterna juventud.

Lo que sí es seguro es que la presencia de ciertos iones metálicos, como el cobre, el zinc, el manganeso y el hierro, es indispensable para el funcionamiento de las enzimas antioxidantes, y que la presencia de vitaminas C y E, también nos protegen de la oxidación. Pero todas estas sustancias podemos adquirirlas simplemente con una dieta balanceada, rica en frutas y verduras, como la que trató de inculcarnos mamá.

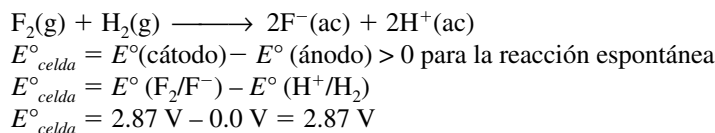
Oxidantes y reductores

Seguramente conoces “en persona” desde hace tiempo, a la plata metálica. Sin embargo, es probable que nunca hayas visto un trozo de sodio metálico, o que lo hayas visto solamente en una clase o laboratorio de química, tomando muchas precauciones. Si tanto la plata como el sodio son metales, ¿qué es lo que los hace tan distintos?

El sodio se encuentra en la naturaleza únicamente en su forma oxidada, Na^+ ; en su forma metálica, Na^0 , es muy inestable, ya que tiende a oxidarse con muchísima facilidad, cediendo su electrón de valencia y reduciendo casi a cualquier especie con la que entre en contacto. Es decir, *el Na^0 es un reductor muy fuerte.*

De la familia de los halógenos, es posible que conozcas al yodo en estado elemental, ya sea como un sólido cristalino o como sus disoluciones, empleadas como desinfectantes. Sin embargo, es muy poco probable que alguna vez hayas visto, o vayas a ver, al flúor elemental. El F_2 , tiene una enorme tendencia a reducirse, para formar F^- , arrancando electrones de cualquier especie con la que entre en contacto, oxidándola. *El F_2 es un oxidante muy fuerte.*

Puedes ver en la tabla 18.1, que la reacción de reducción del F_2 tiene el mayor valor de potencial positivo. Esto quiere decir que el oxidante F_2 , lleva a cabo de manera espontánea y con el mayor desprendimiento de energía, la siguiente reacción:



Los valores de potencial de reducción que le siguen en la tabla 18.1, corresponden a reacciones de reducción de oxidantes muy fuertes, como el permanganato, el cloro, el dicromato o el mismo oxígeno. Conforme disminuye el valor del potencial, disminuye la fuerza del oxidante.

De forma análoga podemos analizar el otro extremo de la tabla 18.1. El valor más negativo lo tiene la reacción de reducción del Li^+ . Recordemos que

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) > 0 \quad \text{para la reacción espontánea} \\ E^\circ_{\text{celda}} &= 3.05\text{V} = 0.0\text{V} - (-3.05\text{V}) \\ E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}^\circ) = 3.05\text{V} \end{aligned}$$

Es decir, la semicelda $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ es el ánodo, lo que significa la reacción que se lleva a cabo espontáneamente es:



Es decir, el litio se oxida, y como lo hace con un gran desprendimiento de energía, es un reductor muy fuerte. Los reductores fuertes tienen valores muy negativos de potencial estándar

Como los oxidantes muy fuertes tienen elevados valores de E° para su correspondiente par red/ox, son capaces de oxidar a todos los reductores para los cuales el E° (red/ox), sea menor.

De manera análoga, como los reductores muy fuertes tienen valores muy negativos para el E° de su par red/ox, son capaces de reducir a todos oxidantes con valor mayor de E° (red/ox).

Apliquemos esto en unos ejemplos:



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Predicción de las reacciones redox

El bromo elemental es un oxidante, con un valor de $E^\circ = 1.03\text{V}$ para el par Br^-/Br_2 , el yodo elemental también lo es, con un valor de $E^\circ = 0.54\text{V}$ para I^-/I_2

Pregunta 1. ¿Puede el bromo elemental oxidar a la plata metálica?

Pregunta 2. ¿Puede el yodo elemental oxidar a la plata metálica?

Pregunta 1.

1er paso. Planteemos la reacción de óxido-reducción en cuestión:



2º paso. Balanceémosla



3er paso. Identifiquemos como cátodo y ánodo a cada una de las semirreacciones o semiceldas:



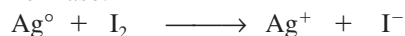
4º paso.- Calculemos el valor del potencial de la celda completa

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) = 1.06\text{V} - 0.80\text{V} = 0.26\text{V}$$

Como $0.26 > 0$, esto quiere decir que la reacción, en el sentido que la escribimos, es espontánea. El bromo elemental sí puede oxidar a la plata metálica.

Pregunta 2.

1er Paso.



2º Paso:



3er Paso



4º Paso.- Calculemos el valor del potencial de la celda completa

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) = 0.54\text{V} - 0.80\text{V} = -0.26\text{V}$$

Como $-0.26 < 0$, esto quiere decir que la reacción, en el sentido que la escribimos, NO es espontánea; la reacción que sí es espontánea es la reacción en sentido inverso. El yodo elemental NO puede oxidar a la plata metálica.

Predicción de las reacciones redox

Con base en los conceptos utilizados en el ¿Cómo se resuelve?, existe un sistema que nos permite saber de manera rápida y simple, si una determinada reacción de oxidorreducción se puede llevar a cabo o no.

Muy probablemente te percastaste en el ejemplo anterior, de que el valor de E° para el par $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$ es menor que el $E^\circ \text{Br}^-/\text{Br}_2$, pero mayor que el $E^\circ \text{I}^-/\text{I}_2$. Por esta razón el valor de E°_{celda} fue positivo en el primer caso y negativo en el segundo, lo que nos llevó a saber que la primera oxidación de la plata por el bromo sí es posible, mientras que la oxidación de la plata por el yodo no lo es.

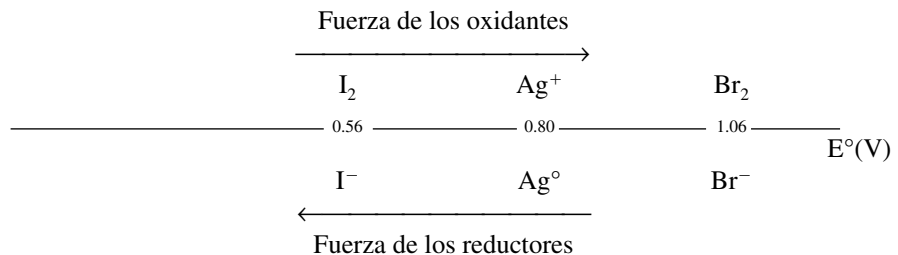
Esto nos permite enunciar una regla general:

Un oxidante, ox_1 (de un par red_1/ox_1) podrá oxidar a un reductor, red_2 (de otro par red_2/ox_2), si $E^\circ(\text{red}_1/\text{ox}_1) > E^\circ(\text{red}_2/\text{ox}_2)$.

Y de manera análoga:

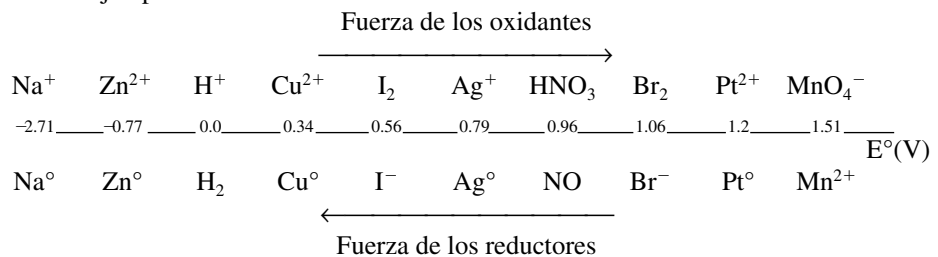
Un reductor, red_1 (de un par red_1/ox_1), podrá reducir a un oxidante ox_2 (de otro par red_2/ox_2) si $E^\circ(\text{red}_1/\text{ox}_1) < E^\circ(\text{red}_2/\text{ox}_2)$.

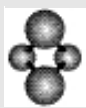
Si colocamos a los pares red/ox de nuestro ejemplo sobre una escala de E° , con el oxidante arriba y el reductor abajo del eje, tendremos:



Es decir, entre mayor sea el valor de E° para un par red/ox, más fuerte será el oxidante de ese par y por consiguiente, más débil será el reductor. De manera análoga, entre menor sea el valor de E° para un par red/ox dado, más fuerte será el reductor de ese par, y más débil el oxidante.

Coloquemos algunos pares red/ox más sobre nuestra escala, para que analices algunos otros ejemplos:





EN EQUIPO:

Predicción de reacciones redox

Responde F o V, justifica tu respuesta:

- a). El cobre metálico puede reducir al Ag^+
- b). El ácido nítrico oxida al platino
- c). El yodo elemental puede oxidar al Mn^{2+}
- d). El H^+ oxida al cobre metálico
- e). El Na^+ se reduce con Zn^0
- f). El Cu^0 se oxida con permanganato
- g). El Na^0 se oxida con cualquiera de los oxidantes en la escala.
- h). El hidrógeno elemental reduce al Ag^+
- i). El cinc metálico oxida al yodo elemental
- j). El platino metálico se oxida con H^+
- k). Ninguno de los reductores de la escala se oxida con permanganato

Tendencias periódicas en la oxidación y reducción de los metales

Ahora ya puedes saber con qué oxidante es capaz de reaccionar algún reductor en particular, o viceversa, siempre y cuando conozcas los valores de E° para cada uno de los pares redox involucrados. Sin embargo, sería mucho más interesante poder predecir, con base en sus propiedades estructurales, sin necesidad de contar con una tabla de valores de E° , por ejemplo, cuáles sustancias son fáciles de oxidar o de reducir.

Un conjunto muy importante de pares red/ox lo constituyen los metales en su estado de oxidación cero con alguno de sus cationes, M^0/M^{n+} . En la escala utilizada en el ejemplo anterior, aparecen varios pares redox de este tipo, con valores muy distintos de E° , lo que significa que la tendencia de los metales a la oxidación puede ser muy variable, según el metal del que se trate. Si llevas a cabo las actividades propuestas en el siguiente DESCÚBRELO TÚ, empezarás a conocer y comprender las razones de esto.



DESCÚBRELO TÚ:

Oxidación de los metales y propiedades periódicas

¿Cuál de las propiedades periódicas de los elementos, varía igual que su tendencia a oxidarse?

Material

- Un trozo pequeño (por ejemplo, un cubito de 3mm de lado, o una lámina de 5mm de lado) de cada uno de los siguientes metales: sodio, magnesio, plata, estaño y platino
- Gradilla y tubos de ensayo (al menos cinco)
- Agua destilada
- Ácido clorhídrico 1M
- Ácido nítrico concentrado
- Mechero con manguera
- Pinzas para tubo de ensayo
- Papel pH o indicador universal

Procedimiento

1. Coloca cada uno de los trocitos de metal en un tubo de ensayo limpio y seco. A cada uno de los cinco tubos, añade **con mucho cuidado** aproximada-
- mente un mililitro de agua. Separa el tubo en el que hubo reacción. Intenta escribir la reacción que se llevó a cabo, identificando a los oxidantes y reductores involucrados. Puedes determinar cuál es el gas que se desprende observando lo que sucede cuando le acercas una llama. También puede darte información investigar el pH después de la reacción, con papel pH o indicador universal.
2. A los cuatro tubos en los que no hubo reacción, acércalos, uno por uno, a la llama del mechero. Separa el tubo en el que se observa reacción y escribe la ecuación química balanceada para ésta.
3. A los tres tubos restantes, añádeles 1mL de HCl concentrado. Separa el tubo en el que se observa reacción y escribe la ecuación química balanceada para ésta.
4. OJO: Para continuar trabajando con los dos metales restantes, es fundamental que elimines por completo al HCl de sus tubos de ensayo. Enjuaga

varias veces con agua destilada, hasta que al agregar unas gotas de AgNO_3 , no se observe turbidez alguna (la turbidez es debida a la formación del precipitado de AgCl , lo que indicaría la presencia de cloruros).

Una vez que los dos trozos de metal se encuentren libres de cloruros, añade a ambos tubos, 1 mL de HNO_3 concentrado. Si no hay reacción evidente inmediatamente, calienta ligeramente los tubos con mucho cuidado.

5. Separa al metal que sí reaccionó. Para escribir la reacción que se llevó a cabo, necesitas identificar a la especie oxidante. Te daremos una pequeña ayuda: el oxidante no es el mismo de las reacciones anteriores, el gas que se desprende en esta reacción, tampoco es el mismo, éste tiene una coloración.

6. Entrega a tu profesor la muestra de metal que no reaccionó con ninguno de los oxidantes; es un metal noble con un precio alto, y puede volverse a utilizar.
7. Coloca estos cinco elementos en orden, del más fácilmente oxidable al más resistente a la oxidación.
8. Obtén de tablas los valores correspondientes a los E° para los pares $\text{M}^\circ/\text{M}^{n+}$.
9. Grafica estos valores vs. la electronegatividad de Pauling (χ) de estos metales.
10. Aumenta el número de puntos en esta gráfica con valores de E° y χ encontrados en tablas, para otros metales.

¿Cuál de las propiedades periódicas de los elementos, varía igual que su tendencia a oxidarse?

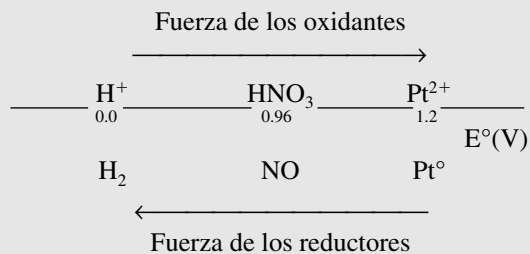


DEL PASADO: Agua regia

Desde finales de la Edad Media se conocía una poderosísima pócima capaz de disolver al oro, el inmutable metal de los reyes. A esta sustancia se le conoce aún hoy en día como “agua regia” y es una mezcla de dos ácidos muy fuertes, el clorhídrico, HCl , y el nítrico, HNO_3 .

Lo interesante de esta mezcla es que ni el ácido clorhídrico por sí solo, ni el ácido nítrico puro, son capaces de oxidar al oro o al platino. ¿Qué poder especial desarrollan estos ácidos al estar mezclados?

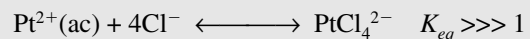
La explicación está en las constantes de equilibrio. Asegurar que una reacción redox **sí** se lleva a cabo o **no** empleando nuestras escalas de potencial, es una simplificación. Veamos un ejemplo:



Hemos dicho que, de acuerdo a estos valores de potencial, el ácido nítrico no es capaz de oxidar al platino metálico; en el DESCÚBRELO TÚ anterior, lo comprobaste experimentalmente. Sin embargo la reacción de oxidación del platino por el ácido nítrico, tiene una constante de equilibrio que aunque es mucho me-

nor a la unidad, es distinta de cero. Esto quiere decir que una pequeñísima fracción de los átomos de platino metálico efectivamente pasan a ser $\text{Pt}^{2+}(\text{ac})$.

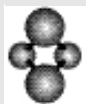
Si en la disolución hay alguna especie capaz de reaccionar con el $\text{Pt}^{2+}(\text{ac})$ para formar otra especie química distinta, la concentración de éste disminuirá. Por ejemplo, los iones cloruro tienen una gran tendencia a formar diversos complejos como el Pt^{2+} , como el PtCl^+ , PtCl_2 , PtCl_3^- y PtCl_4^{2-} . A una elevada concentración de cloruros, como la que existe en el ácido clorhídrico concentrado, podemos considerar únicamente la siguiente reacción:



Entonces, si los pocos iones $\text{Pt}^{2+}(\text{ac})$ que se generan mediante la oxidación con ácido nítrico se consumen y forman PtCl_4^{2-} , para mantener el equilibrio en la reacción de oxidación, se deberá oxidar más Pt° , generando más $\text{Pt}^{2+}(\text{ac})$.

Y de nuevo, si todo el $\text{Pt}^{2+}(\text{ac})$ que se genera es atrapado por los iones Cl^- para formar PtCl_4^{2-} , el platino metálico terminará por consumirse por completo.

Esta es la razón por la que en el paso 4 del DESCÚBRELO TÚ anterior, insistimos tanto en que eliminaras el HCl de las muestras de metal antes de añadir el HNO_3 . El platino tiene un precio muy elevado, y sólo es costoso emplearlo en una práctica de laboratorio, si se reutiliza.



EN EQUIPO:

Obtención de metales, E° y χ

Consideren la siguiente lista de metales: aluminio, calcio, cobalto, cobre, estaño, hierro, litio, magnesio, níquel, oro, paladio, plata, platino, plomo, potasio, sodio.

Un grupo de ellos se encuentra en la naturaleza en forma elemental, mientras que los de un segundo grupo, se aíslan principalmente mediante reducción de sus minerales con carbón.

Finalmente, hay un tercer grupo formado con aquellos que sólo pueden aislarse con métodos electro-líticos. Investiguen los métodos de obtención de estos metales, sepárenlos en estos tres grupos, y llenen con ellos la siguiente tabla, coloquen también junto a cada elemento, su valor de E° y de χ .

Los que se encuentran en la naturaleza en forma elemental			Los que se aíslan de sus minerales mediante reducción con carbón			Los que sólo se pueden aislar de sus compuestos electrolíticamente		
símbolo	E°	χ	símbolo	E°	χ	símbolo	E°	χ

Definan un intervalo de valores de E° que caracterice a cada uno de estos grupos.

Definan un intervalo de valores de χ que caracterice a cada uno de estos grupos.



CTS Tecnológico:
Corrosión

Si en la naturaleza un metal se encuentra siempre combinado con otros elementos, formando diversos minerales, necesariamente habrá que proporcionar energía para lograr obtenerlo en su forma reducida o elemental. Esto quiere decir que la reducción de un metal es un proceso termodinámicamente no espontáneo, y que por

tanto el proceso inverso, la oxidación de ese metal, será un proceso termodinámicamente favorecido, o espontáneo. Así, la mayor parte de los metales que se utilizan en su forma elemental en la vida moderna, el hierro, el cobre, el aluminio, etcétera, tienen una tendencia natural a oxidarse, o a ser sujetos de la *corrosión*.

La corrosión es un proceso redox en el cual un metal se oxida formando un compuesto no deseado.

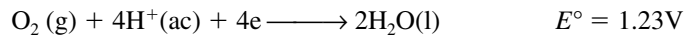
De los metales empleados en la actualidad en su forma elemental, el hierro ocupa un indiscutible primer lugar, con una producción mundial aproximada de 776 millones de toneladas anuales, seguido muy de lejos por el aluminio, que ocupa el segundo lugar con 21.6 millones de toneladas por año, y por el cobre en tercer lugar, con 8.7 millones. Es muy importante recalcar que el 20% de esta cantidad de hierro producida se destina a reemplazar objetos que han sido dañados por la corrosión.



Figura 18.11
Herrumbre.

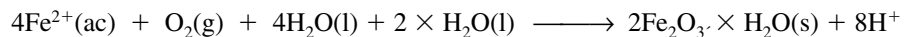
La corrosión del hierro es causada por el oxígeno, que actúa sobre el hierro asistido por el agua. Se sabe que el hierro no se oxida si está en contacto con agua libre de oxígeno, ni cuando está sumergido en aceite aún cuando éste tenga O_2 disuelto. Hay además otros factores, como un alto grado de acidez o salinidad en el agua, que pueden agravar la situación.

La reacción química que describe al proceso de corrosión es:



Aquí puede verse que la reducción del oxígeno requiere de H^+ en el medio, de modo que a valores elevados de pH –mayores de 9– el hierro no se corroe.

El Fe^{2+} que se forma se puede oxidar fácilmente, también por acción del oxígeno, a Fe^{3+} , generalmente en forma de óxido de hierro hidratado, mejor conocido como herrumbre.



Sin embargo esta reacción puede ser reversible en condiciones de elevada acidez o escasez de oxígeno, lo que favorece la disolución parcial del material sólido, que termina por desmoronarse (ver figura 18.11).

El aluminio, por otra parte, tiene un E° mucho más negativo, ($E^\circ = -1.66V$) por lo que tiene tendencia a la oxidación aún mayor que el hierro. Sin embargo, a juzgar por nuestras observaciones cotidianas, resiste más a la corrosión. ¿No son acaso mucho más resistentes los perfiles de aluminio tan utilizados actualmente en las ventanas, que la antigua “herrería”? Y la enorme cantidad de latas de aluminio utilizadas para contener refresco o cerveza, ¿por qué no se desmoronan, víctimas de la corrosión, igual que el hierro?

Lo que ocurre es que los iones O^{2-} del Al_2O_3 , que es un sólido muy insoluble que se forma sobre la superficie del metal, se acomodan con el mismo empaquetamiento cristalino que el aluminio metálico, y los iones Al^{3+} , que tienen un radio iónico mucho más pequeño, se colocan en los huecos de la estructura. De este modo, sólo se forma una capa de óxido de aproximadamente 10^{-4} mm de espesor que entonces inhibe la reacción del oxígeno del ambiente con los átomos de aluminio del seno del metal.

El aluminio no posee el estado de oxidación $2+$, que pueda dar lugar a especies parcialmente solubles, como el hierro, por lo que la misma formación de su óxido, protege al metal del avance de la corrosión. Algo semejante sucede con el cromo, y con el llamado “acero inoxidable” que contiene un mínimo de 11% de Cr. Sobre la superficie del acero “inoxidable” se forma una capa de un óxido bimetálico de fórmula $FeCr_2O_4$, que es extremadamente insoluble en agua.



Figura 18.12
Utensilios de cocina de
acero inoxidable.

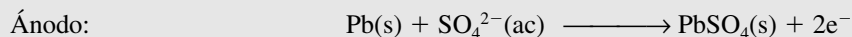
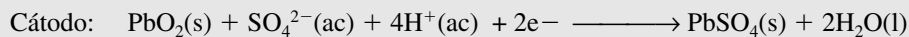


CTS Industrial:

Pilas y baterías comerciales

Batería de plomo. Las baterías utilizadas en los automóviles, también conocidas como acumuladores de 12 V, están constituidas por seis celdas, cada una de las cuales produce 2 voltios. Todas las baterías empleadas en los autos hoy en día, están basadas en reacciones redox del plomo, que puede existir en estado de oxidación $4+$, $2+$ y 0 . En el cátodo de una de estas baterías, se realiza la reducción de PbO_2 en presencia de ácido sulfúrico para dar $PbSO_4$, mientras que en el ánodo, el plomo metálico se oxida para formar también sulfato de plomo.

Las reacciones químicas son las siguientes:



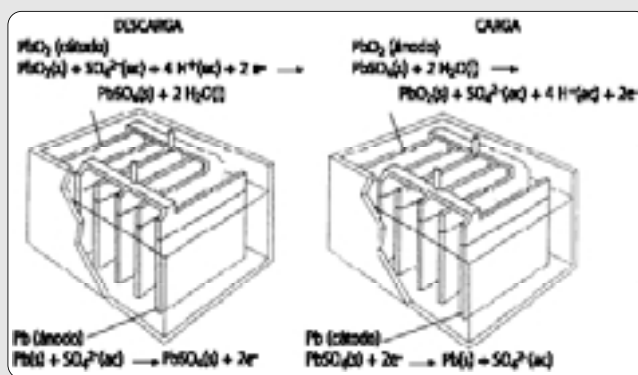
Conociendo los potenciales estándar para cada uno de los pares redox involucrados —que se encuentran en tablas—, se puede calcular el potencial estándar de cada una de estas celdas.

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) = (+1.685 \text{ V}) - (-0.356 \text{ V}) = +2.041 \text{ V}$$

Lo ingenioso de esta celda es que tanto el Pb como el PbO₂, que son los que llevan a cabo la transferencia de electrones, son sólidos, lo que permite que no sea necesario separar la celda en compartimientos anódico y catódico, ya que el Pb y el PbO₂, no entran nunca en contacto físico.

Después de un tiempo de funcionamiento, el sulfato de plomo, que es un sólido insoluble, recubriría por completo tanto al ánodo como al cátodo, y dejaría de producir corriente. Por esta razón es que es necesario un generador o alternador en el automóvil, que convierte parte de la energía mecánica del motor del automóvil, en energía eléctrica, que se utiliza para recargar la batería. Esto invierte la dirección de la reacción química en la batería y ésta se recarga. En la figura 18.13 se muestra un esquema de un acumulador de plomo, junto con las reacciones que se llevan a cabo durante la carga y la descarga.

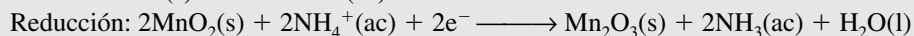
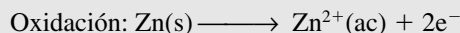
Figura 18.13
Carga y descarga de un acumulador de automóvil.



Pila seca. Las pilas comunes, como las que se utilizan en las lámparas de mano o en los juguetes, también se conocen como “pilas secas” porque en lugar de una disolución, contienen una pasta húmeda de MnO₂, ZnCl₂, NH₄Cl y agua.

Esta pasta está dentro de un recipiente cilíndrico hecho de zinc, y en ella se encuentra embebida una varilla de grafito, que es inerte. (Ver figura 18.14).

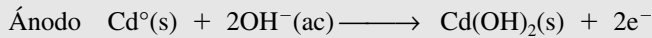
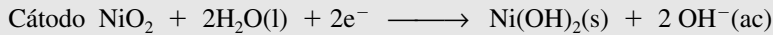
Las reacciones redox que se llevan a cabo en una pila seca son:



En esta celda, el cinc es el ánodo, y el grafito es el cátodo, aunque no participa en la reacción, es utilizado sólo como un conductor, y la especie que se reduce es el MnO₂. Estas pilas dan un potencial inicial de aproximadamente 1.5V, y éste va decreciendo con el uso, hasta aproximadamente 0.8V.

Si el NH₄Cl se sustituye por KOH, a la pila se le llama alcalina. En este tipo de pilas, la reacción anódica también es la oxidación del cinc, pero éste se encuentra en forma de polvo, mezclado con el electrolito en un gel. Las pilas alcalinas conservan un voltaje útil por más tiempo y proporcionan hasta 50% más energía total que una pila seca común del mismo tamaño.

Pilas recargables. En los últimos años han ido ganando popularidad las pilas recargables, hechas de cadmio metálico que actúa como ánodo y $\text{NiO}_2(\text{s})$, que actuando como cátodo, se reduce a $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$.



Igual que en un acumulador de plomo, los productos de la reacción son sólidos que se adhieren a la superficie de los electrodos. Esto permite invertir fácilmente las reacciones durante la recarga. Puesto que no se producen gases durante la carga o la descarga, la batería se puede sellar herméticamente.



Figura 18.14
Pila seca.

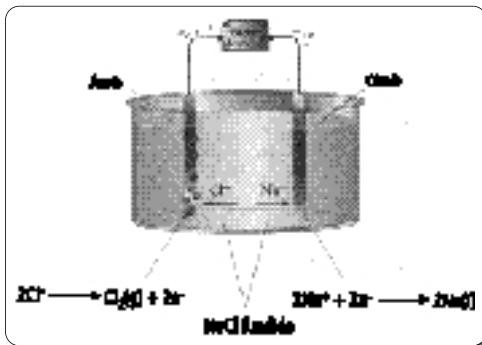


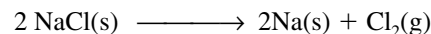
Figura 18.15
Electrólisis de NaCl .

Electrólisis

Las celdas electroquímicas que hemos estudiado hasta este momento, son aquéllas en las que se realiza espontáneamente una reacción redox, produciendo energía eléctrica.

Si por el contrario se administra energía eléctrica a una celda electroquímica, es posible llevar a cabo la reacción termodinámicamente no favorecida, la reacción inversa.

Por ejemplo, la reacción de descomposición del cloruro de sodio en sodio metálico y cloro elemental, puede llevarse a cabo impulsada por una fuente externa de energía.



A procesos como éste, se les conoce como *electrólisis*.

Una electrólisis se lleva a cabo en una celda electrolítica en la que se tienen dos electrodos sumergidos en una sal fundida o en una disolución y conectados a una fuente de corriente eléctrica directa, como una batería.

Un ejemplo importante es el de la electrólisis del NaCl , ya que es la manera en la que se obtienen industrialmente tanto el sodio metálico, como el cloro elemental. En la figura 18.15 se esquematiza una celda de electrólisis. Aquí, el NaCl se encuentra por encima de su temperatura de fusión (802°C), de modo que los iones Na^+ y Cl^- pueden fluir libremente. Si por un electrodo (el cátodo) salen electrones hacia la sal fundida, éstos son capturados por los iones Na^+ , que se reducen.

Al consumirse los iones Na^+ cerca de este electrodo, para mantener la electroneutralidad, hay una difusión de otros iones Na^+ hacia él, y una migración de iones Cl^- hacia el otro electrodo (el ánodo). Al llegar aquí, debido a la deficiencia de carga negativa sobre el ánodo, los iones cloruro ceden un electrón y se oxidan a cloro elemental. En cuanto dos átomos de cloro se encuentran, forman una molécula diatómica de cloro, que por ser un gas tiende a escaparse del líquido fundido.

También se usa la electrólisis para separar al agua en sus elementos. En el capítulo 2 incluimos un DESCÚBRELO TÚ: los componentes del agua, en el que mediante un dispositivo, conocido como “aparato de Hoffman” (ver figura 18.16) se generan los gases hidrógeno y oxígeno a partir del agua mediante la energía proporcionada por una pila. Este aparato no es más que una celda de electrólisis con compartimientos separados para aislar cada uno de los gases generados y medir su volumen.

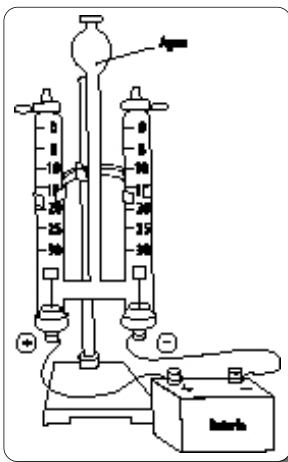
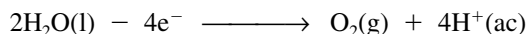


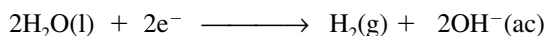
Figura 18.16
Aparato de Hoffman.

Es necesario agregar al agua alguna sal que proporcione electrolitos, capaces de transportar la electricidad a través del agua, ya que ésta es muy mala conductora.

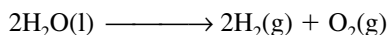
La reacción que se lleva a cabo en el ánodo es:



Mientras que la que se efectúa en el cátodo es



y la reacción global es:



CTS Industrial: El aluminio

El aluminio es el más abundante de los metales en la corteza terrestre, ya que 8.3% del peso de ésta corresponde a átomos de aluminio. Sin embargo, en el año 1900 se producían en el mundo solamente 5,700 toneladas de él comparado con 500,000 toneladas de cobre, que sólo constituye el 0.0068% del peso de la corteza terrestre.

En la actualidad las cosas han cambiado dramáticamente, ya que la producción de aluminio alcanza los 24 millones de toneladas, y de cobre metálico se produce aproximadamente la mitad.

Mientras que el cobre elemental fue el primer metal aislado por el hombre de manera intencional, hace más de cinco mil años, la primera muestra de aluminio elemental apareció en la historia de la humanidad hace menos de doscientos.

En 1787, Lavoisier identificó a la alúmina como el óxido de un metal hasta entonces desconocido. En 1807 sir Humphry Davy, en Inglaterra, utilizó la electrólisis para obtener por primera vez en estado metálico

a varios elementos, como sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario, a partir de sus sales fundidas. Sin embargo, a pesar de que fracasaron sus intentos de obtener aluminio por métodos semejantes, fue Davy el que le dio a este metal su nombre.

Los primeros procesos de extracción del aluminio eran tan ineficientes, que se le consideró un metal precioso, dado su elevadísimo costo. Se cuenta que en la Exposición de París en 1855, un trozo de aluminio metálico se exhibió al lado de las joyas de la corona, y que el emperador Napoleón III, cuando *realmente* quería impresionar a sus invitados, ordenaba guardar los cubiertos de oro y sacar los de aluminio.

Finalmente, durante el siglo XIX, gracias al gran avance en el conocimiento de los procesos electrolíticos, se desarrollaron métodos muy exitosos para la obtención de aluminio. Debido a esto, el precio de un kilogramo del metal bajó de 1,200 dólares en 1852 a 79 centavos de dólar en 1900, y hoy en día el aluminio es un metal que encontramos, prácticamente, ¡hasta en la sopa!



EN LA RED: Celdas de combustible

Entre las nuevas fuentes alternativas de energía, se encuentran las que se han llamado “celdas de combustible”. Haz una investigación en Internet sobre éstas,

explica el principio mediante el cual funcionan, y describe el avance de la investigación al respecto, al día de hoy.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

- Clasifica a las siguientes aseveraciones como falsas o verdaderas. Escribe una aseveración correcta para corregir cada una de las que son falsas:
 - Un oxidante cede electrones
 - El número de oxidación de un oxidante aumenta
 - Un oxidante se reduce
 - Un reductor gana electrones
 - En un par red/ox, el reductor es el que está en la forma oxidada
 - Un reductor se reduce
 - Un metal noble es un buen reductor
 - El sodio metálico es un oxidante fuerte
 - El Na^+ es un oxidante fuerte
 - El cloro gaseoso se reduce fácilmente
- Completa y balancea las siguientes semirreacciones indicando si se trata de una oxidación o una reducción:
 - $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac})$
 - $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g})$ (medio ácido)
 - $\text{BrO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Br}^-(\text{ac})$ (medio ácido)
 - $\text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g})$ (medio básico)
 - $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$ (medio básico)
 - $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ (medio básico)
 - $\text{NO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g})$ (medio ácido)
 - $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$ (medio básico)
 - $\text{MnO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac})$ (medio ácido)
- Balancea la siguientes reacciones de oxidorreducción, identificando al elemento que se oxida y al que se reduce.
 - $\text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 5\text{CO}_2(\text{g})$
 - $\text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{NH}_2\text{OH}(\text{ac}) \longrightarrow \text{TlOH}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$ (medio básico)
 - $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s})$ (medio ácido)
 - $\text{Fe}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{ac}) \longrightarrow \text{FeCl}_3 + \text{H}_2(\text{g})$ (medio ácido)
- Si se construye una celda electroquímica de modo que un electrodo sea una lámina de estaño metálico sumergido en una disolución 1M de $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ y el otro una lámina de aluminio metálico sumergido en una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M, la reacción química que se lleva a cabo es:



- Escribe las dos semirreacciones que se llevan a cabo
 - ¿Cuál electrodo será el ánodo y cuál el cátodo?
 - ¿Cuál de las láminas metálicas aumentará de espesor y cuál disminuirá?
 - ¿Los electrones fluyen por el alambre externo del electrodo de estaño al de aluminio o viceversa?
 - Usando los valores de la tabla 18.1 ¿Cuál será el valor del potencial que se registre en el voltímetro al conectar los electrodos?
- Di cuál de los siguientes oxidantes es capaz de oxidar al ion bromuro para dar bromo elemental

a). HNO_3	f). Ag^+
b). H^+	g). Pt^{2+}
c). yodo	h). Ni^{2+}
d). cloro	i). Zn^{2+}
e). MnO_4^-	j). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 - Para el par $\text{Co}^{3+}(\text{ac})/\text{Co}^{2+}(\text{ac})$, el valor de E° es de 1.808V esto indica que: (responde F o V)
 - El $\text{Co}^{2+}(\text{ac})$ es muy inestable en agua pues tiende a oxidarse muy fácilmente
 - El $\text{Co}^{3+}(\text{ac})$ es un oxidante muy fuerte
 - El Co^{2+} es un reductor fuerte
 - En agua, es más estable el Co^{2+} que el Co^{3+}
 - El $\text{Co}^{2+}(\text{ac})$ es un oxidante muy fuerte

7. El valor de E° para el par $\text{La}^\circ/\text{La}^{3+}$ es de -2.52V . Esto nos indica que: (responde F o V)
- El Lantano se encuentra en la naturaleza en forma elemental
 - Es muy difícil reducir al La^{3+}
 - El La^{3+} es un oxidante muy fuerte
 - El La^{3+} es un reductor muy fuerte
 - El La° es un reductor muy fuerte
8. Usando los valores de la tabla 18.1 elige lo que se pide en cada inciso:
Entre el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- el oxidante más fuerte es _____
El halógeno más difícil de obtener a partir de su halogenuro es _____
Entre el Al y el Mg el metal que se oxida más fácilmente es _____
Entre la plata y el cobre el metal más resistente a la oxidación es _____
Entre el H_2O y el H^+ , el oxidante más fuerte es _____
9. Algunas de las reacciones de la tabla 18.1, se relacionan con los oxidantes mencionados abajo. Identifica a cada una de ellas y responde a la pregunta: ¿En cuál de los siguientes ambientes se favorece más la corrosión de los metales?
- agua pura a pH neutro,
 - oxígeno disuelto en agua, en medio ácido
 - agua pH = 0

BIBLIOGRAFÍA

- Aluminio: www.world-aluminium.org/history
- American Chemical Society, *Quim Com. Química en la comunidad*, Segunda Edición, Adison Wesley Longman, México, 1998.
- Ávila, J. y J. Genescá, *Mas allá de la herrumbre*, Colección la ciencia desde México #9 1997.
- Brown, T.L., LeMay, H.R. Jr., Bursten, B.E., *Química. La ciencia central*, Séptima edición, Pearson Educación, 1998.
- Djerassi, C. y Hoffmann, R., *Oxígeno. Obra en dos actos*, Fondo de Cultura Económica, 2003.
- Greenwood, N.N. y Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Inglaterra 1997.
- Lee, J.D., *Concise Inorganic Chemistry*, 4ª Ed., Chapman & Hall, 1991, Nueva York.
- Lippard, S. J. y J. M. Berg., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1994.
- Raymund, R., *Out of the Fiery Furnace*, The Pennsylvania State University Press, 1986.