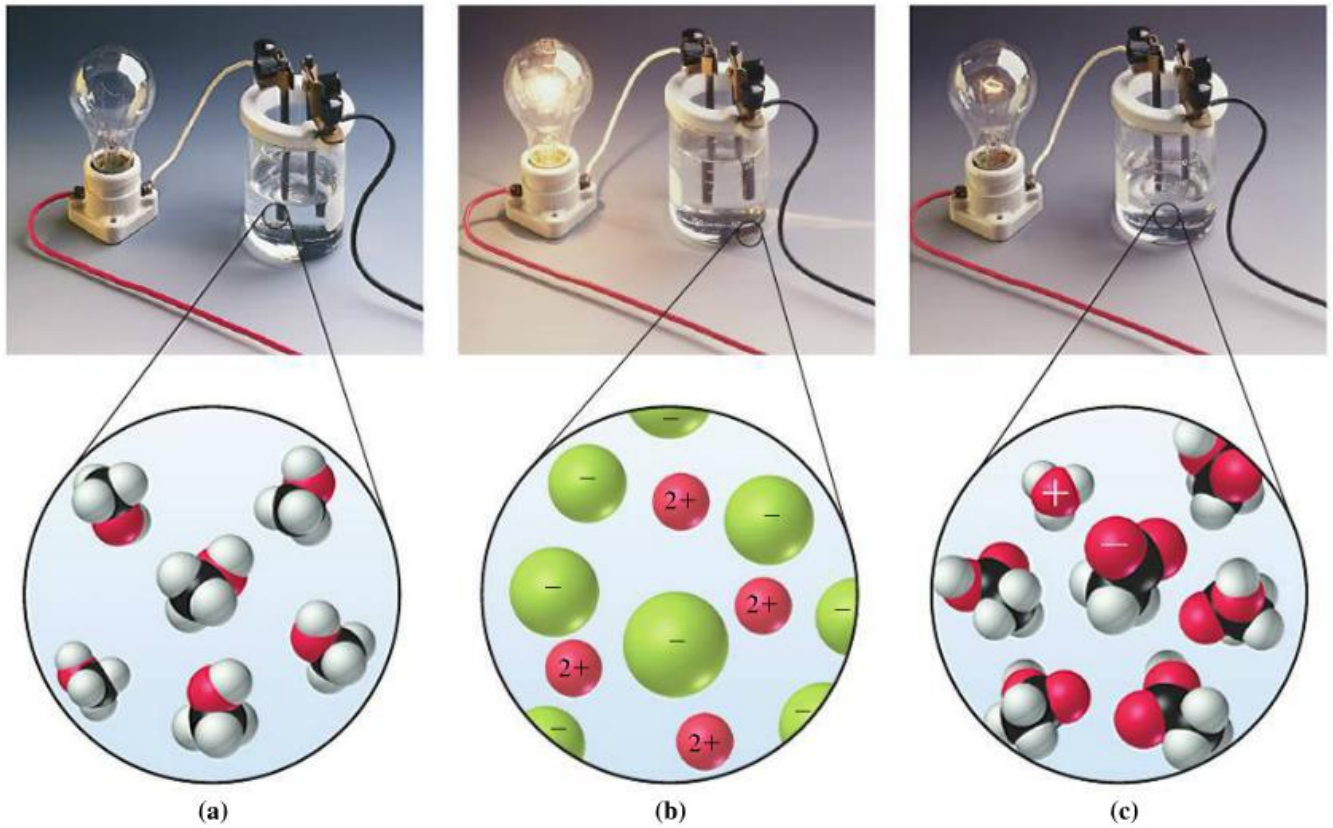
TEMA 5.
Equilibrio Químico en disolución.
Reacciones Ácido - Base.
Reacciones de Oxidación - Reducción

R. Petrucci, "Química General", 10ª edición

- **Cap. 13 Las disoluciones y sus propiedades**
- **Cap. 15 Principios del equilibrio químico.**
- **Cap. 16 Ácidos y bases.**
- **Cap. 20 Electroquímica**



No electrolito *Electrolito fuerte* *Electrolito débil*

$MgCl_2(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$

$HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

$CH_3COOH(aq) \rightleftarrows CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$

Expresión de la concentración

• Concentración de una disolución: cantidad de soluto disuelta en una cantidad unidad de disolvente o disolución.

Es necesaria conocer la densidad de la disolución para convertir una en otra.

Dependiente de la temperatura

Porcentaje en volumen

$$\%\, V/V = \frac{mL\ soluto}{mL\ disolución} \cdot 100$$

Porcentaje en masa/volumen

$$\%\, m/V = \frac{g\ soluto}{mL\ disolución} \cdot 100$$

Molaridad

$$\mathrm{M} = \frac{n\ soluto}{L\ disolución}$$

Independiente de la temperatura

Porcentaje en masa

$$\%\, m/m = \frac{g\ soluto}{g\ disolución} \cdot 100$$

Molalidad

$$m = \frac{n\ soluto}{kg\ disolvente}$$

Fracción molar

$$\chi = \frac{n\ soluto}{n\ totales}$$

$$\sum_i \chi_i = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \ldots = 1$$

- Disoluciones muy diluidas acuosas: densidad ρ =1 g/mL
- Las concentraciones muy bajas se expresan como:

ppm: partes por millón (μg/g, μg/mL, mg/L) $c_{ppm} = \frac{m_{soluto}}{m_{disolvente}} \cdot 10^{6}$

ppb: partes por billón (ng/g, ng/mL, μg/L) $c_{ppb} = \frac{m_{soluto}}{m_{disolvente}} \cdot 10^{9}$

ppt: partes por trillón (pg/g, pg/mL, ng/L) $c_{ppt} = \frac{m_{soluto}}{m_{disolvente}} \cdot 10^{12}$

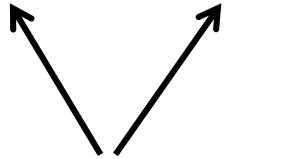
Tipos de reacciones químicas en disolución

1.) Reacciones de precipitación

$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \rightarrow AgCl(s)\downarrow + NaNO_3(ac)$$

…o $Ag^+(ac) + NO_3^-(ac) + Na^+(ac) + Cl^-(ac) \rightarrow AgCl(s)\downarrow + Na^+(ac) + NO_3^-(ac)$

…o simplemente $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \rightarrow AgCl(s)$



iones espectadores

2.) Reacciones ácido-base

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

(ácido) (base) (sal)

3.) Reacciones de oxidación-reducción

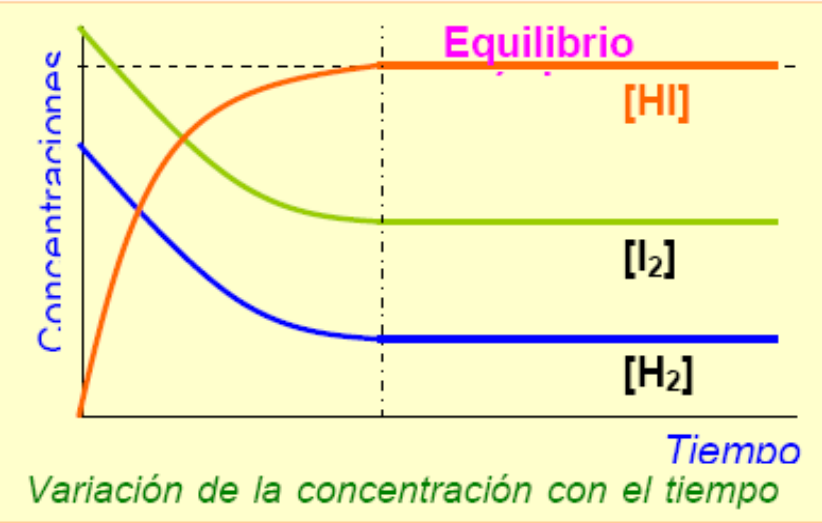
$$2\ KBr(ac) + Cl_2(ac) \rightarrow 2\ KCl(ac) + Br_2(g)$$

4.) Reacciones de formación de complejos

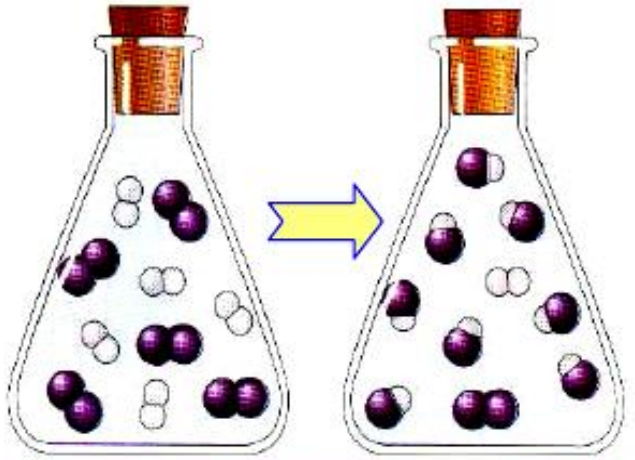
$$M^{3+} + 3\ KHY \rightarrow MY_3^{3-} + 3H^+ + 3K^+$$ (ej.: M=Fe; $Y=C_2O_4^{2-}$)

El equilibrio químico dinámico

Se alcanza cuando **dos procesos opuestos** tienen lugar a **velocidades iguales**. La **reacción** se produce en **ambos sentidos**, llegando a un **estado de equilibrio** en el que la **composición del sistema** permanece **constante en el tiempo**.



Variación de la concentración con el tiempo


Equilibrio de moléculas ($H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$)

Constante de equilibrio y constantes de velocidad

$$a\,A + b\,B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$$

Reacción directa: $v = k_1[A]^a[B]^b$

Reacción inversa: $v = k_{-1}[C]^c[D]^d$

Reacciones directa e inversa son pasos elementales.

En equilibrio: v directa = v inversa

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{-1} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c[D]^d \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots} \qquad \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Expresión general de la constante de equilibrio

Reacción general: $a\,A + b\,B \cdots \rightleftharpoons c\,C + d\,D \cdots$

Constante de equilibrio estequiométrica $K_c = \dfrac{[C]^c[D]^d \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots}$

Ley de acción de masas: explica y predice el comportamiento de disoluciones en equilibrio dinámico

Constante de equilibrio termodinámica $K_{eq} = \dfrac{(a_C)^c(a_D)^d \cdots}{(a_A)^a(a_B)^b \cdots}$ adimensional

Actividad *a*: medida de la concentración efectiva de una especie en disolución.

$$a_B = \gamma_B \frac{[B]}{c_B^{\,0}}$$

Cociente adimensional

γ: coeficiente de actividad

$c_B^{\,0}$: estado estándar de referencia = 1 mol·L^{-1}
(condiciones ideales: bajas presiones y concentraciones)

Uso de K en ecuaciones químicas

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \quad K = 9.23x10^{-3}$$

1) Cuando se invierte una ecuación, se invierte el valor de K.

$$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2\ H_2(g) \qquad K' = ?$$

$$K' = \frac{[CO][H_2]^2}{[CH_3OH]} = \frac{1}{\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}} = \frac{1}{K} = \frac{1}{9.23x10^{-3}} = 1.08x10^2$$

2) Cuando se multiplica los coeficientes por un factor común, K se eleva a la correspondiente potencia.

$$2\ CO(g) + 4\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ CH_3OH(g) \qquad K'' = ?$$

$$K'' = \frac{[CH_3OH]^2}{[CO]^2[H_2]^4} = \left(\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}\right)^2 = K^2 = (9.23x10^{-3})^2 = 8.52x10^{-5}$$

3.) Cuando se dividen los coeficientes por un factor común, se extrae la correspondiente raíz de K.

4.) Cuando se combinan (sumando) ecuaciones, se multiplican las K de las ecuaciones individuales.

Gas ideal: PV = nRT

$$[\,] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

5.) Equilibrios entre gases:

$K_P = K_c(RT)^{\Delta n}$ $\quad$ $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$

Δn = Σ n productos – Σ n reactivos

$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,SO_3(g)$ $\quad$ K_c=280 para T=1000K

Δn = 2 – (2 + 1) = –1

R = 0.082057 bar L K^{-1} mol^{-1}

$K_c = K_P \cdot RT$

$$K_P = \frac{K_c}{RT} = \frac{280}{0.082057 \cdot 1000} = 3.4$$

6.) Equilibrios con intervención de sólidos y líquidos puros:

$C(s) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2(g)$

$$K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} = \frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}}(RT)^{-1} = K_P(RT)^{-1} \qquad (\Delta n = 1)$$

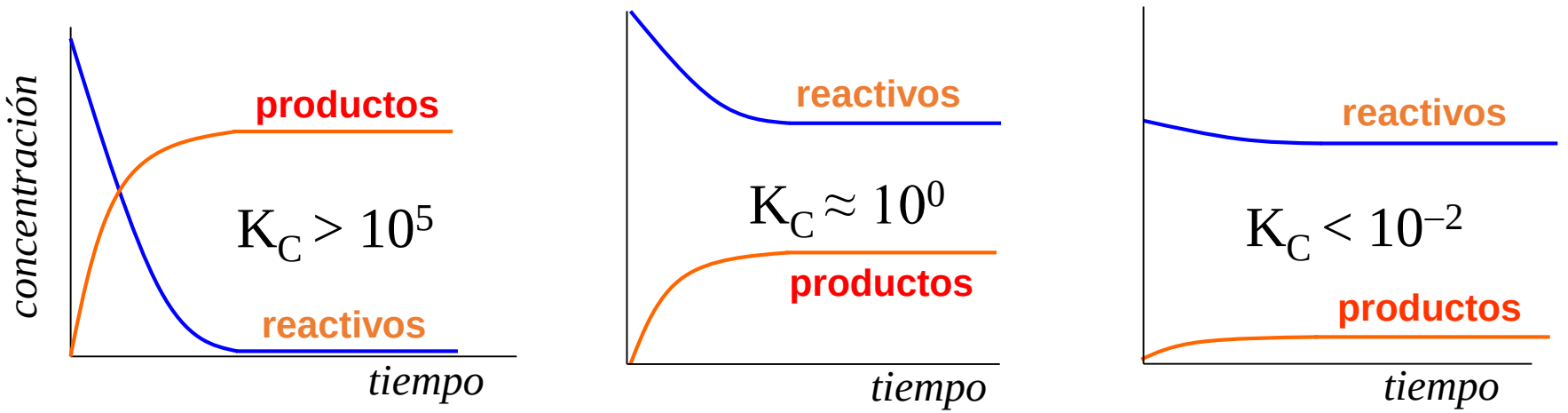
Sólidos o líquidos puros no aparecen en las expresiones de las constantes de equilibrio (están incluidas en ellas).

Significado del valor numérico de la K_{eq}

TABLA 16.3 Constantes de equilibrio de algunas reacciones

Reacción	Constante de equilibrio, K_p
$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$	$1{,}4 \times 10^{83}$ a 298 K
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	$1{,}9 \times 10^{-23}$ a 298 K
	1,0 a aproximadamente 1200 K
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$	3,4 a 1000 K
$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$	$1{,}6 \times 10^{-21}$ a 298 K
	10,0 a aproximadamente 1100 K

K_{eq} >> 1: La reacción transcurre hacia la formación de productos.
K_{eq} << 1: La reacción transcurre hacia la formación de reactivos.



Modificaciones del equilibrio: Principio de Le Châtelier

Cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la temperatura, la presión o la concentración de una de las especies reaccionantes, el sistema responde alcanzando un nuevo equilibrio que contrarresta *parcialmente* el efecto de la modificación.

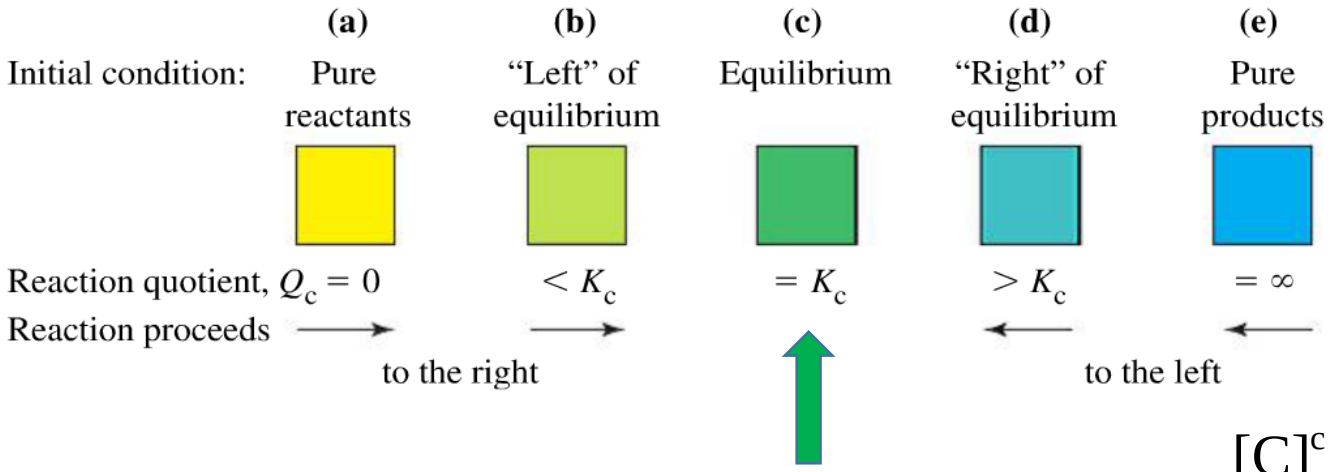
Factores que afectan al estado de equilibrio:

- **Concentración**
- **Presión y volumen**
- **Temperatura**

1.) Cambios en la concentración: No modifica la K

$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$

Cociente de reacción: $$Q_C = \frac{[C]^c_{ini}\,[D]^d_{ini}}{[A]^a_{ini}\,[B]^b_{ini}}$$



Equilibrio: $$Q_C = K_C = \frac{[C]^c_{eq}\,[D]^d_{eq}}{[A]^a_{eq}\,[B]^b_{eq}}$$

2.) Efecto de la presión o volumen: No modifica la K

- Cuando *disminuye* el volumen (= la presión aumenta) de una mezcla de gases en equilibrio, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un *número menor de moles de gases*.

- Cuando el volumen *aumenta* (= la presión disminuye), el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un *número mayor de moles.*

Ejemplo: $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ SO_3(g)$

Disminución de V (aumento de p): reacción →
Aumento de V (disminución de p): reacción ←

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{\left(\frac{n_{SO_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{SO_2}}{V}\right)^2 \frac{n_{O_2}}{V}} = \frac{n_{SO_3}^2}{n_{SO_2}^2 n_{O_2}} V \qquad [\ ]=n/V$$

De forma general:

$[\ ]=n/V$

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{n_C^c\ n_D^d}{n_A^a\ n_B^b} V^{(a+b)-(c+d)} = \frac{n_C^c\ n_D^d}{n_A^a\ n_B^b} V^{-\Delta n}$$

- Cuando ***disminuye*** el volumen de una mezcla de gases en equilibrio, éste se desplaza en el sentido del ***número menor de moles*** **:**

$$V\downarrow \Rightarrow n\downarrow$$

- Cuando el volumen ***aumenta,*** el equilibrio se desplaza en el sentido del ***número mayor de moles:***

$$V\uparrow \Rightarrow n\uparrow$$

3.) Efecto de la temperatura: Sí modifica la K

- El aumento de la temperatura (absorción de calor) de una mezcla en equilibrio desplaza la situación de equilibrio en el sentido de la reacción endotérmica ($\Delta H > 0$):

$$A + Q \rightleftarrows B$$

- El descenso de la temperatura (salida de calor) ocasiona un desplazamiento en el sentido de la reacción exotérmica ($\Delta H < 0$):

$$A \rightleftarrows B + Q$$

Ejemplo: $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ SO_3(g) \quad \Delta H < 0$

Disminución de T : reacción $\rightarrow$
Aumento de T : reacción $\leftarrow$

Nota:
Si consideramos el calor Q como reactivo o producto de reacción:
Aumento de temperatura: reacción endotérmica $\rightarrow$ y reacción exotérmica $\leftarrow$ Descenso de temperatura: reacción endotérmica $\leftarrow$ y reacción exotérmica $\rightarrow$

Explicación *termodinámica* del efecto de la temperatura

$\Delta G^0 = -RT\cdot \ln K$; $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

En equilibrio: $-RT\cdot \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

Ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

K_1 …a T_1
K_2 …a T_2
R= 8.3145 J·mol^{-1}·K^{-1}

a) Proceso endotérmico $\Delta H^0 > 0$: ⇒ $-\frac{\Delta H^0}{R} < 0$

Si calentamos: $T_2 > T_1$: $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$ ⇒ $\ln \frac{K_2}{K_1} > 0$ ⇒ $K_2 > K_1$

Eq. desplaza dcha.

b) Proceso exotérmico $\Delta H^0 < 0$: ⇒ $-\frac{\Delta H^0}{R} > 0$

Si enfriamos: $T_2 < T_1$ $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$ ⇒ $\ln \frac{K_2}{K_1} > 0$ ⇒ $K_2 > K_1$

Eq. desplaza dcha.

4.) Efecto de un catalizador sobre el equilibrio

- Un **catalizador** sustituye el mecanismo de una reacción por otro con una **energía de activación menor.**

- Un **catalizador** **no** **modifica la situación de equilibrio** en una **reacción reversible**, pero afecta a la ***velocidad*** a la que se alcanza el equilibrio.

Ácidos y Bases

Ácido de Brønsted-Lowry: donador de protón (H^+)

Base de Brønsted-Lowry: aceptor de protón (H^+)

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Cloruro de hidrógeno — ácido

Ion hidronio (hidroxonio) — base

HCl: ácido fuerte, disociación completa

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Amoniaco — base

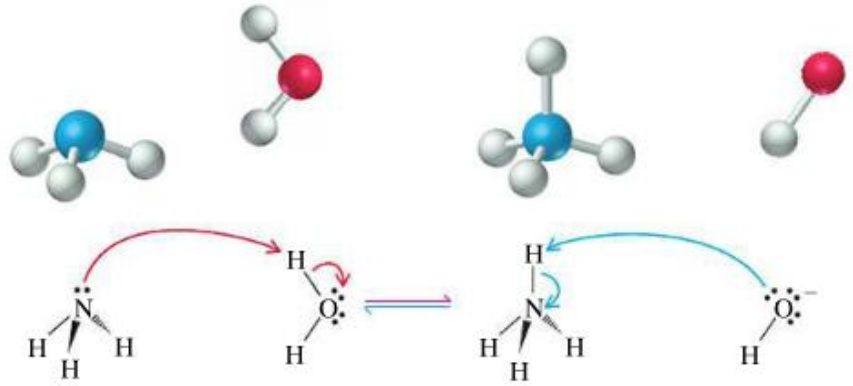
Ion amonio — ácido

Ion hidróxido

NH_3: base débil, disociación parcial

Las reacciones de transferencia de protones (protolisis) evolucionan en el sentido de favorecer la formación del ácido y la base más débiles.

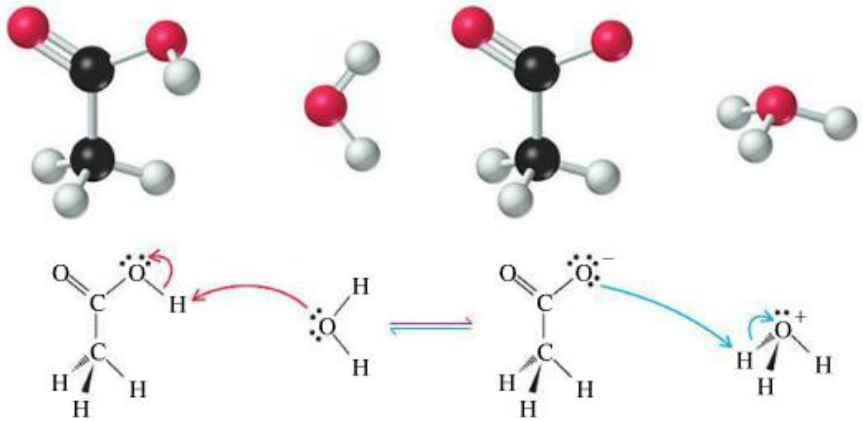
Pares conjugados ácido-base



$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

Base(1) Ácido(2) Ácido(1) Base(2)

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$



$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

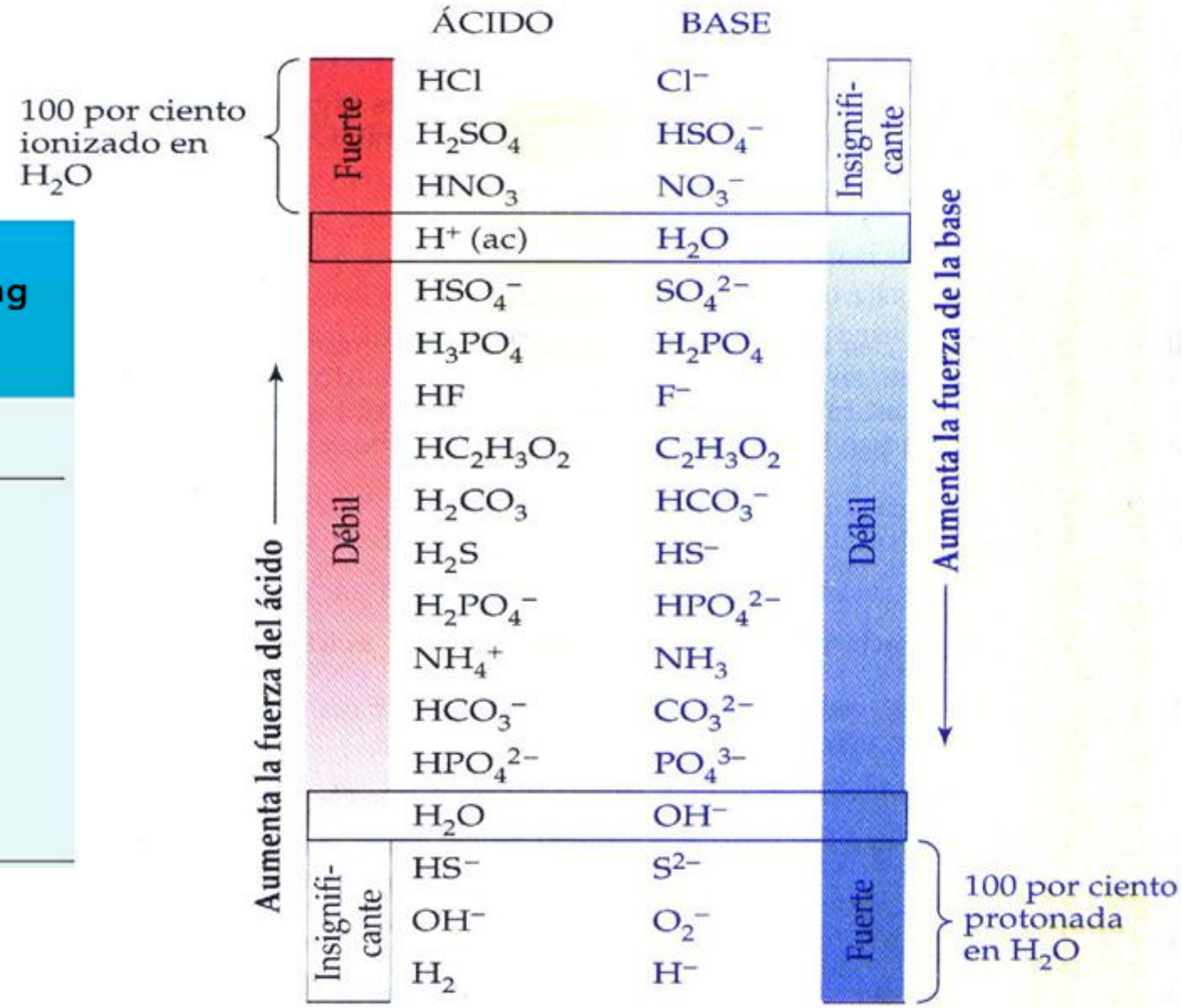
Ácido (1) Base(2) Base(1) Ácido(2)

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

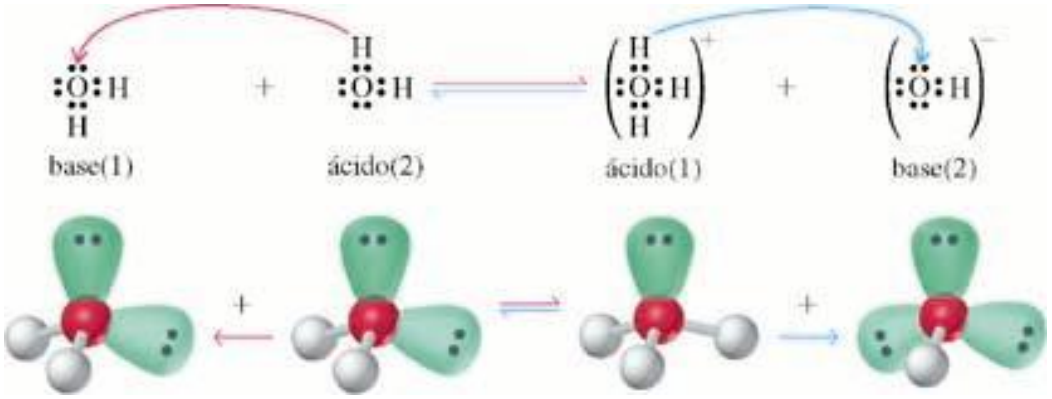
Fuerza de ácidos y bases

TABLE 16.2
The Common Strong Acids and Strong Bases

Acids	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
$HClO_4$	RbOH
HNO_3	CsOH
H_2SO_4[a]	$Mg(OH)_2$
	$Ca(OH)_2$
	$Sr(OH)_2$
	$Ba(OH)_2$



La autoionización del agua y la escala pH



$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

Carácter anfótero del agua

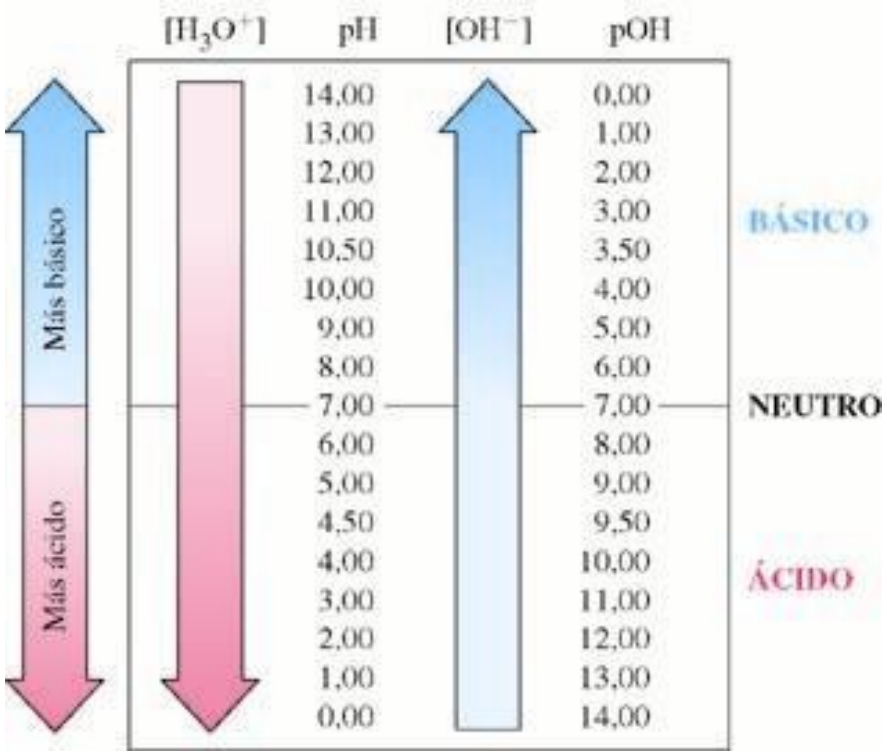
$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ $K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$ Producto iónico del agua a 25ºC

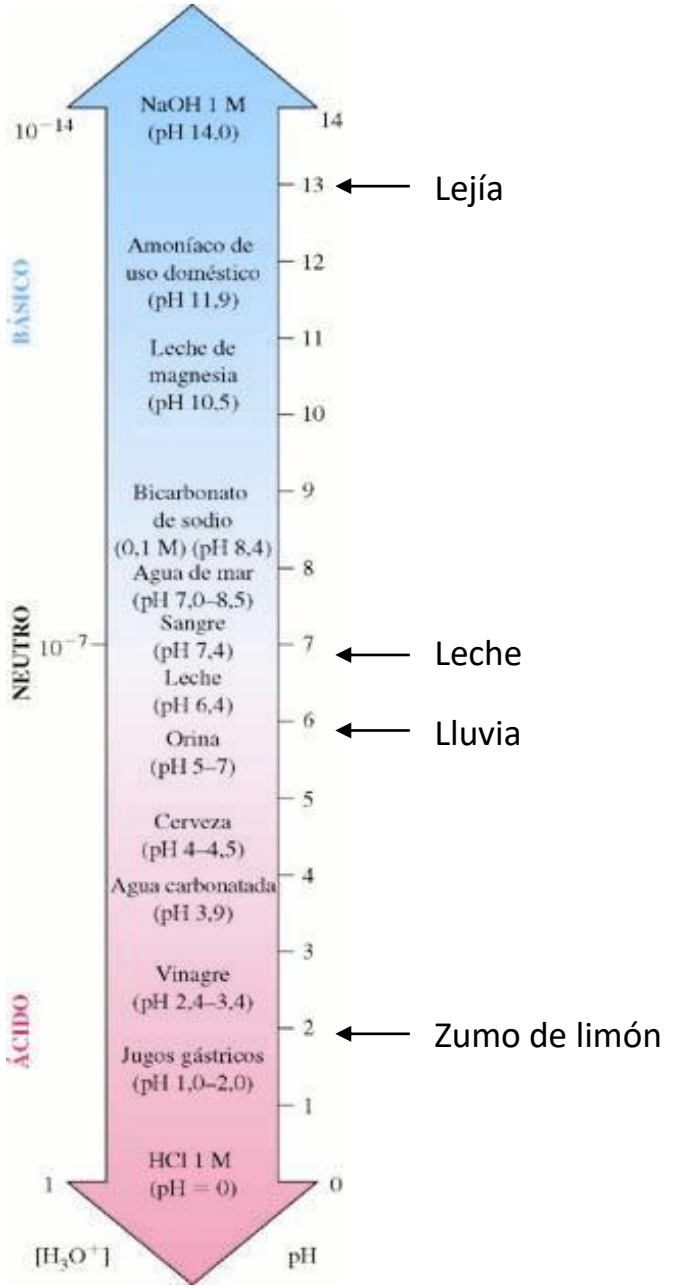
$pH = -\log[H_3O^+]$ agua pura: pH = 7

$pOH = -\log[OH^-]$ agua pura: pOH = 7

$pK_W = pH + pOH = 14$

Escala de pH y pOH





1.) lluvia ácida, pH = 4.35

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.35} = 4.5 \cdot 10^{-5}$ M

2.) Amoníaco, pH = 11.28

pOH = 14-pH = 14-11.28 = 2.72

$[OH^-] = 10^{-2.72} = 1.9 \cdot 10^{-3}$ M

Cálculo del pH de ácidos y bases fuertes

1.) Calcular $[H_3O^+]$, $[Cl^-]$, $[OH^-]$ y pH de 0.015M HCl:

$[H_3O^+] = [Cl^-] = 0.015$ M

pH = –log(0.015) = 1.82

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1.5 \cdot 10^{-2}} = 6.7 \cdot 10^{-13}$$

2.) Hallar el pH de 10^{-4} M KOH:

pOH = - log$[OH^-]$ = –log(10^{-4}) = 4

pH= 14 - pOH = 10

3.) pH de un ácido fuerte muy diluido: pH de 10^{-8} M HCl … ¿¿pH = 8??

	H_2O	+	H_2O		H_3O^+	+	OH^-
Molaridad					*x*		*x*
	HCl	+	H_2O		H_3O^+	+	Cl–
Molaridad					*10^{-8}*		*10^{-8}*

$[H_3O^+][OH^-] = (x + 10^{-8})x = 10^{-14}$

$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0 \rightarrow x = 9.5 \cdot 10^{-8}$

$[H_3O^+] = 9.5 \cdot 10^{-8} + 10^{-8} = 1.05 \cdot 10^{-7}$

pH = 6.98

Ácidos y bases débiles

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \qquad pK_a = -\log K_a = -\log(1.8 \cdot 10-5) = \mathbf{4.74}$$

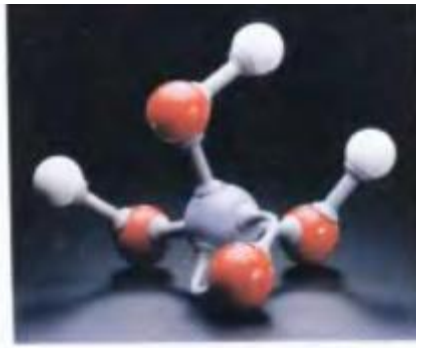
Par ácido-base conjugado: $K_w = K_a \cdot K_b$ $\qquad$ $pK_a + pK_b = 14$

Si un ácido tiene gran tendencia a ceder protones su base conjugada no tendrá tendencia a aceptarlos.

Ácido fuerte: totalmente disociado
Base conjugada de ácido fuerte: **base inerte**

Ácido débil: parcialmente disociado
Base conjugada de ácido débil: **base débil**

Ácidos *polipróticos*


▲ Ácido fosfórico, H_3PO_4.

Pueden donar dos o más protones. Estos protones se separan de uno a uno de la molécula, de modo que hay una serie de etapas de disociación. Las tres etapas de disociación del ácido fosfórico son:

1ª etapa: $H_3PO_4 + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$ K_1

2ª etapa: $H_2PO_4^- + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$ K_2

3ª etapa: $HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$ K_3

*K*s para las tres etapas a 25ºC:

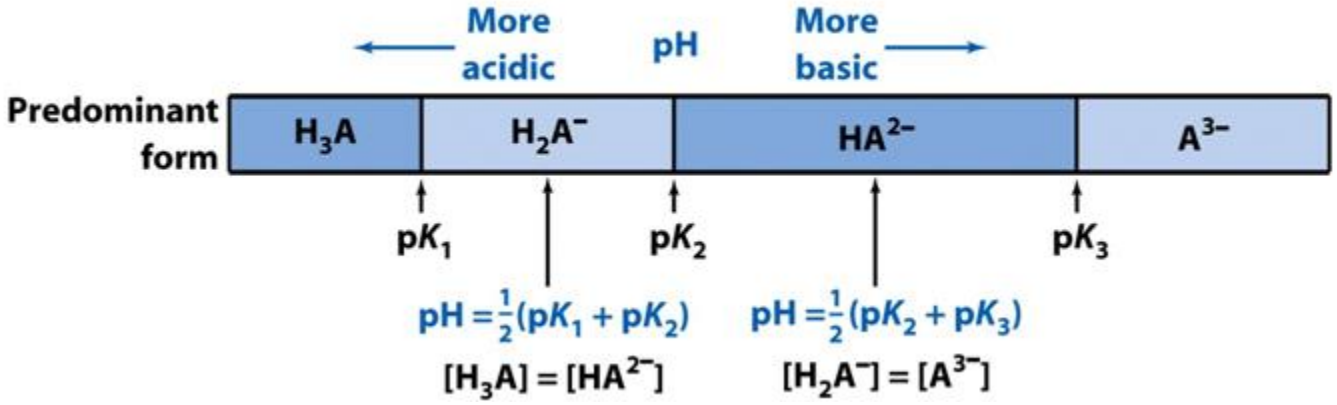
$$K_1 = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.52 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.23 \cdot 10^{-8}$$

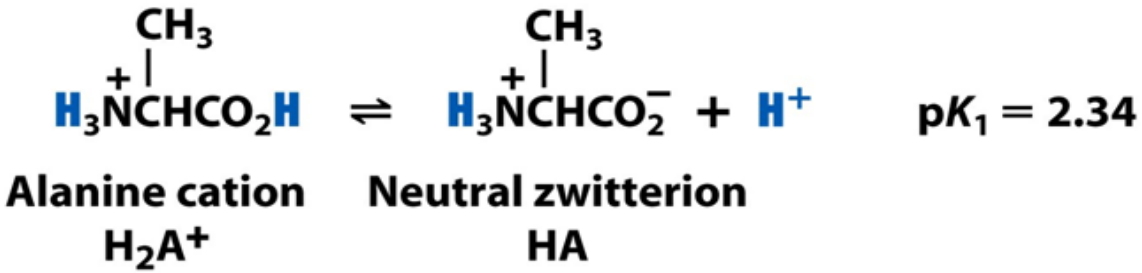
$$K_3 = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.8 \cdot 10^{-13}$$

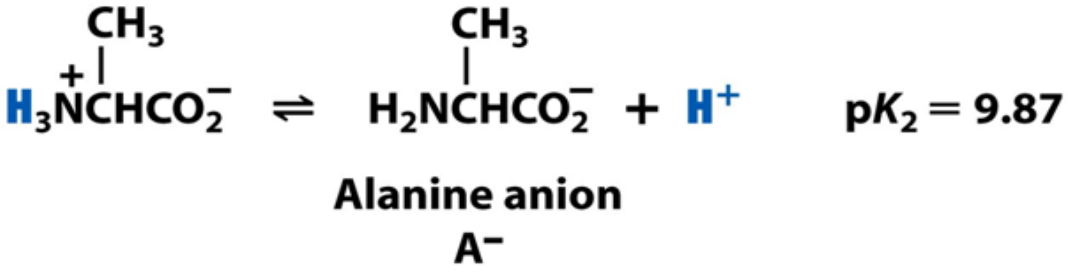
$\boldsymbol{K_1 > K_2 > K_3}$

Especies químicas predominantes en disolución y a diferentes pH para ácidos polipróticos



Ejemplo: aminoácido alanina





Propiedades ácido-base de las sales: hidrólisis

$NH_4Cl\ (s) \longrightarrow Cl^-\ (ac) + NH_4^+\ (ac)$

$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$

Sal de ácido fuerte y base débil

El catión amonio se comporta como ácido:
Exceso de H_3O^+: la disolución se hace ácida.

$NaAc\ (s) \longrightarrow Na^+\ (ac) + Ac^-\ (ac)$

$Ac^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HAc(ac) + OH^-(ac)$

Sal de ácido débil y base fuerte

El anión acetato se comporta como base.
Exceso de OH^-: la disolución se hace básica.

… y sal de ácido y base débil?

El pH depende las respectivas K_a del ácido y K_b de la base:

$K_b = K_a$ pH ~ 7
$K_b > K_a$ pH > 7
$K_b < K_a$ pH < 7

NH_4Cl ácida | $NaCl$ neutra | $NaCH_3COO$ básica

$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac)$

$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(ac) + H_3O^+(ac)$

Sal de ácido fuerte y base fuerte

- Ni catión ni anión reaccionan con el agua: disol. neutra

Disoluciones tampón o amortiguadoras

Una disolución tampón (buffer) es capaz de limitar los cambios de pH cuando se añaden cantidades moderadas de ácidos, bases, o cuando se produce una dilución.

Composición de las disoluciones tampón

Ácido débil y su base conjugada: Ej: HAc/NaAc (buffer acetato)
Base débil y su ácido conjugado: Ej: NH_3/NH_4Cl (buffer amonio)

Capacidad amortiguadora

Número de moles de ácido o base fuerte que hay que añadir a 1 L de disolución amortiguadora para producir una cambio de su pH en una magnitud: $pH = pK_a \pm 1$.

Máxima capacidad amortiguadora: [base] = [ácido]. Buffer ideal.

¿Cómo funciona el tampón?

$$HA\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftarrows H_3O^+\ (aq) + A^-\ (aq)$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}\ ;\ [H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}\ ;\ pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Al añadir pequeñas cantidades de ácido fuerte el equilibrio se desplaza hacía la izquierda.

La razón $[A^-]/[HA]$ disminuye ligeramente, el pH se mantiene inalterado.

Ejemplo:

Añadimos 0.001 moles HCl a 1 L agua: pH cae de **7** a **3**

Añadimos 0.001 moles HCl a 1 L tampón ácido

(0.7 mol HAc/0.6 mol NaAc): el pH varía de **4.683** a **4.681**

¿Cómo se calcula el pH de tampones?

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]_{eq}}{[ácido]_{eq}}$$

Exacto

Aproximación: concentraciones iniciales de ácido y base conjugado son grandes: cantidades que aparecen o desaparecen mientras se alcanza equilibrio son pequeñas comparado con las cantidades iniciales.
$[base]_{eq} = [base]_{ini}$; $[ácido]_{ini} = [ácido]_{eq}$ etc.

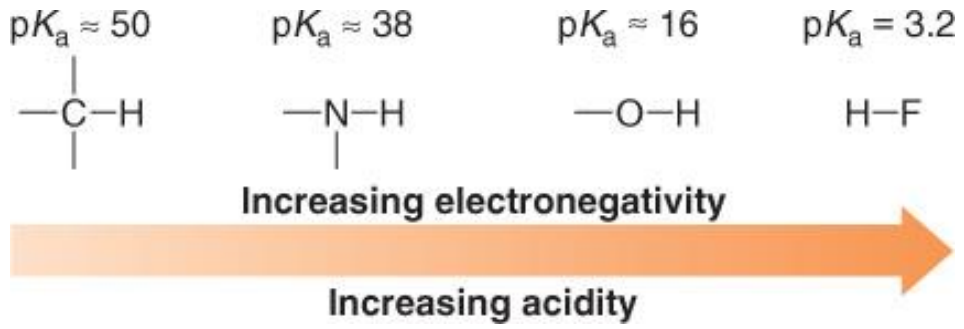
$$pH = pK_a + \log \frac{[base]_{ini}}{[ácido]_{ini}}$$

Aproximado

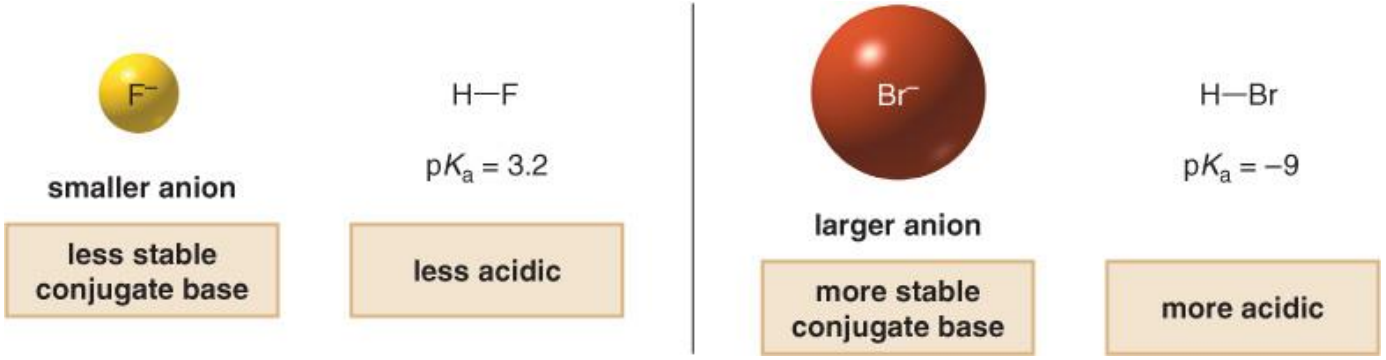
Ecuación de Henderson-Hasselbalch

Estructura molecular y carácter ácido-base

Acidez H—A en un periodo aumenta de izquierda a derecha (aumenta electronegatividad).

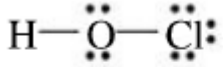


En un grupo la carga negativa se estabiliza mejor con tamaño creciente del anión de arriba a abajo (menor basicidad, mayor acidez).



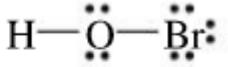
Fuerza de los oxoácidos

Polarización del enlace OH hacia el átomo de oxígeno:



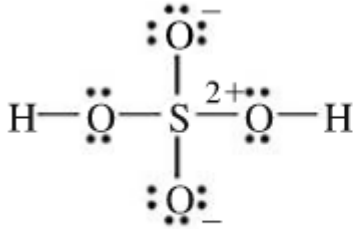
$EN_{Cl} = 3.0$

$K_a = 2.9 \times 10^{-8}$

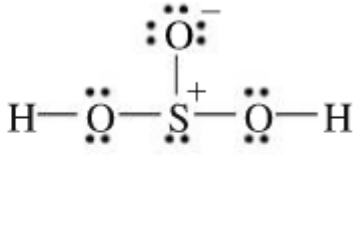


$EN_{Br} = 2.8$

$K_a = 2.1 \times 10^{-9}$



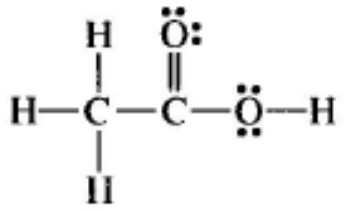
$K_{a_1} \approx 10^3$



$K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-2}$

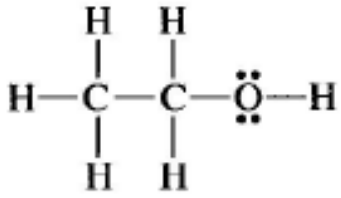
Alta electronegatividad del átomo central

Número elevado de átomos O terminales



Ácido acético

$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$

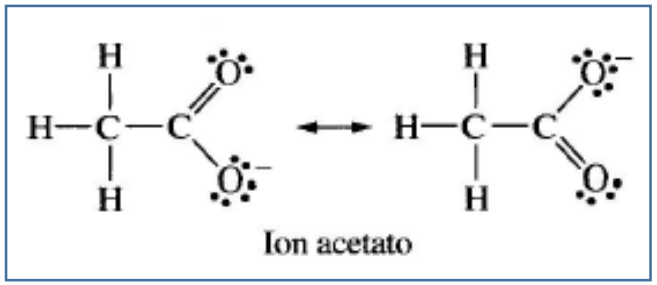


Etanol

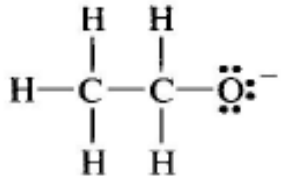
$K_a = 1{,}3 \times 10^{-16}$

Ácidos orgánicos

Dispersión de la carga negativa en el anión (2 estructuras resonantes)



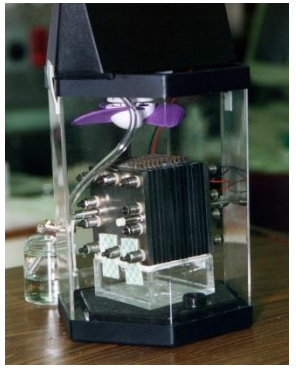
Ion acetato



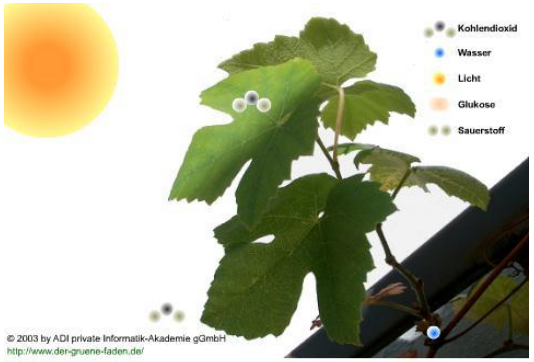
Ion etóxido

Reacciones Redox

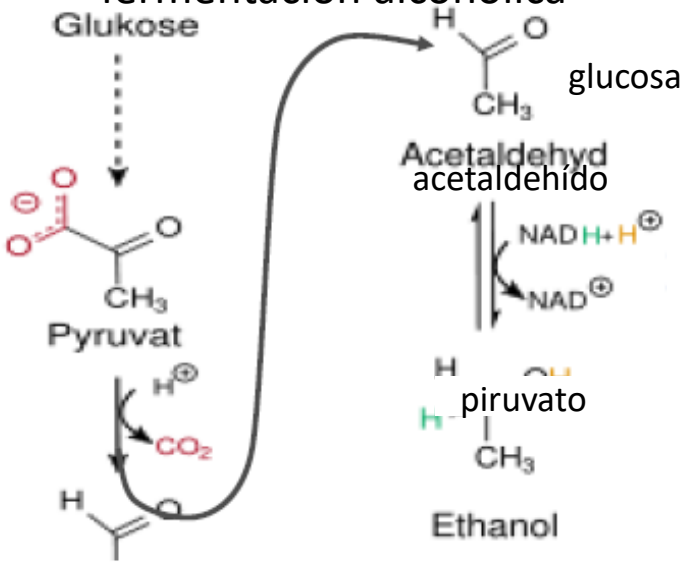
Las reacciones redox son la base del almacenamiento y de la conversión de energía química

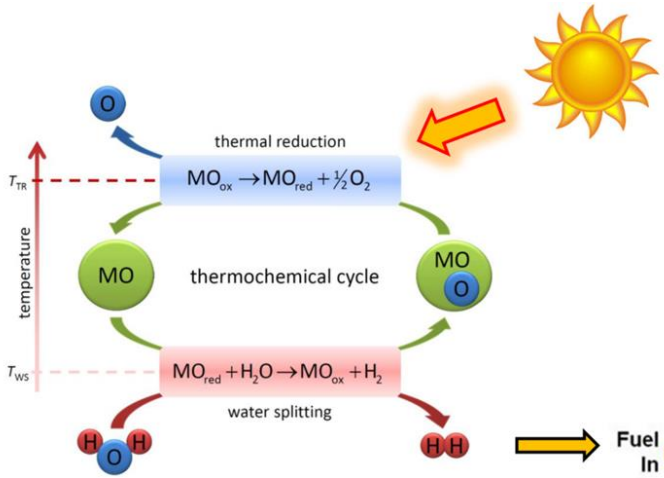


fotosíntesis



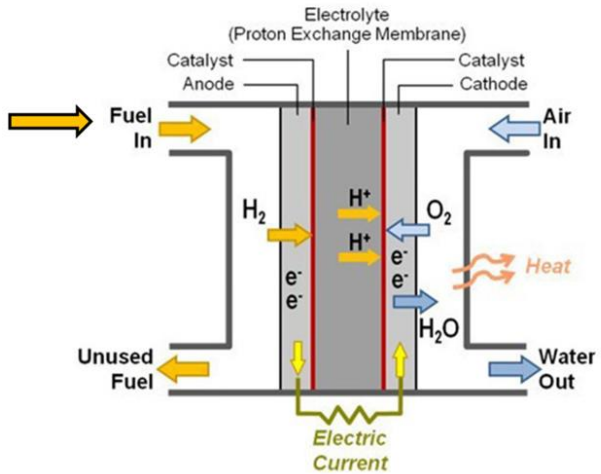
fermentación alcohólica

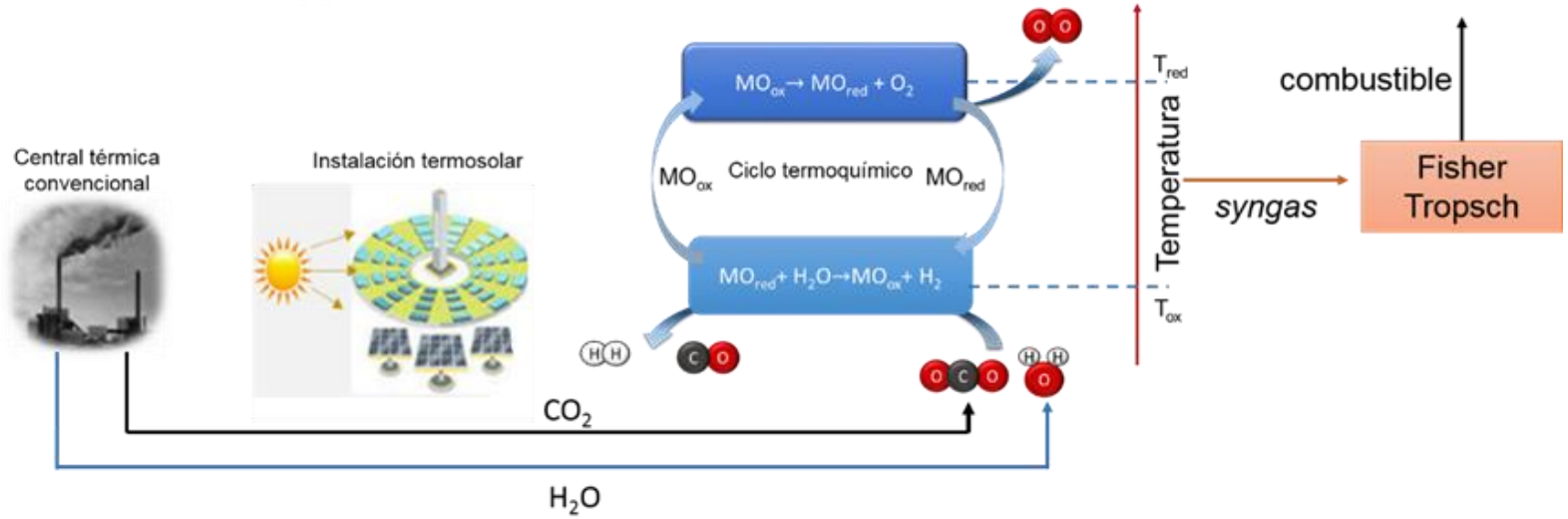




Fuel (H_2) production
Thermal water splitting

Energy production
Fuel Cell





Reacciones Redox – Términos y conceptos

- Son reacciones de transferencia de e^- entre dos especies que cambian su número (o estado) de oxidación.
- Pueden producirse en estado sólido, líquido (fundido), gaseoso o en disolución.
- Oxidación = pérdida de e^- : $A \rightarrow A^+ + e^-$
- Reducción = ganancia de e^-: $B + e^- \rightarrow B^-$
- La oxidación y la reducción siempre se producen de forma conjunta (pares redox conjugados): $A + B \rightarrow A^+ + B^-$
- Agente oxidante = aceptor de e^- ; se reduce
- Agente reductor = donador de e^- ; se oxida

Reglas para la asignación de números de oxidación

1. Elementos: n.o. = 0. Cl_2, H_2, Na
2. Iones atómicos: n.o. = carga iónica Na^+, Ca^{2+}, S^{2-}
3. Moléculas: e^- de enlace se asignan al átomo con mayor EN.
4. Molécula neutra: = 0. $\overset{+1\ +7\ -2}{HClO_4}$ $\overset{+4\ -2}{CO_2}$
5. Ion-molécula: Σ n.o. = carga del ion poliatómico $\overset{+5\ -2}{PO_4^{3-}}$

Números de oxidación comunes de elementos

Hidrógeno		-1, +1

IA – Alcalinos		
Litio		+1
Sodio		
Potasio		
Rubidio		
Cesio		
Francio		

IIA – Alcalinotérreos		
Berilio		+2
Magnesio		
Calcio		
Estroncio		
Bario		
Radio		

IIIA – Térreos		
Boro		-3, +3
Aluminio		+3
Galio		
Indio		+1, +3
Talio		

IVA – Carbonoideos		
Carbono		-4, +2,+4
Silicio		+4
Germanio		+2,+4
Estaño		
Plomo		

VA – Nitrogenoideos		
Nitrógeno		-3 al +5
Fósforo		-3, +3,+5
Arsénico		
Antimonio		
Bismuto		+3,+5

VI – Anfígenos		
Oxígeno		-2 (-1, +2)
Azufre		-2, +2,+4,+6
Selenio		-2, +4,+6
Teluro		
Polonio		+2,+4

VII – Halógenos		
Flúor		-1
Cloro		-1,+1,+3,+5,+7
Bromo		
Yodo		
Astato		

Gr. B – Elementos de transición		
Hierro		+2,+3
cobalto		
Níquel		
Zinc		+2
Cadmio		
Mercurio		+1,+2
Cobre		
Plata		+1
Oro		+1,+3
Paladio		+2,+4
Platino		
Cromo		+2,+3,+4,+6
Manganeso		+2,+3,+4,+6,+7

This species cannot be oxidized further.

This species cannot be reduced further.

Species	O.S.
NO_3^-	+5
N_2O_4	+4
NO_2^-	+3
NO	+2
N_2O	+1
N_2	0
NH_2OH	−1
N_2H_4	−2
NH_3	−3

Ajuste de ecuaciones oxidación-reducción (sin participación de H^+ o OH^-)

Método del cambio del número de oxidación:

Ej.: Amoníaco y óxido de cobre(II) reaccionan formando cobre, nitrógeno y agua

1.- Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción con los electrones de intercambio

2.- Igualar el número de electrones ganados y cedidos:

3.- Sumar las semirreacciones:

4.- Completar el balanceo ajustando el número de átomos en ambos lados de la reacción

$$\mathbf{2\ NH_3 + 3\ CuO \rightarrow N_2 + 3\ Cu + 3\ H_2O}$$

Ajuste de ecuaciones oxidación-reducción (con participación de H^+ o OH^-)

Método del ion-electrón:

$$SO_3^{2-}(aq) + MnO_4^-(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + Mn^{2+}(aq)$$

(Se usa para determinar sulfito residual en aguas residuales de fábricas de papel)

1.- Determine números de oxidación:

$$\overset{+4}{SO_3^{2-}}(aq) + \overset{+7}{MnO_4^-}(aq) \rightarrow \overset{+6}{SO_4^{2-}}(aq) + \overset{+2}{Mn^{2+}}(aq)$$

SO_3^{2-} : reductor (se oxida, n.o. aumenta)
MnO_4^- : oxidante (se reduce, n.o. disminuye)

2.- Escriba las semiecuaciones:

$SO_3^{2-}(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq)$ reacción de oxidación

$MnO_4^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq)$ reacción de reducción

Ajuste la estequiometría de las especies presentes en las etapas redox si fuese necesario

4.- Añada electrones:

$$\overset{+4}{SO_3^{2-}}(aq) \rightarrow \overset{+6}{SO_4^{2-}}(aq) + 2\ e^-(aq)$$

$$5\ e^-(aq) + \overset{+7}{MnO_4^-}(aq) \rightarrow \overset{+2}{Mn^{2+}}(aq)$$

5.- Ajuste cargas eléctricas añadiendo H^+ en medio ácido y OH^- en medio básico:

$$SO_3^{2-}(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ e^-(aq) + 2\ H^+(aq)$$

$$8\ H^+(aq) + 5\ e^-(aq) + MnO_4^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq)$$

6.- Ajuste O y H añadiendo moléculas de agua:

$$H_2O(l) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ e^-(aq) + 2\ H^+(aq)$$

$$8\ H^+(aq) + 5\ e^-(aq) + MnO_4^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

7.- Multiplique para ajustar el número de e^- en ambas semiecuaciones:

$$5\ H_2O(l) + 5\ SO_3^{2-}(aq) \rightarrow 5\ SO_4^{2-}(aq) + 10\ e^-(aq) + 10\ H^+(aq)$$

$$16\ H^+(aq) + 10\ e^-(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) \rightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O(l)$$

8.- Sume las semiecuaciones y simplifique si es posible:

$$5\ SO_3^{2-}(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 5\ SO_4^{2-}(aq) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 3\ H_2O(l)$$

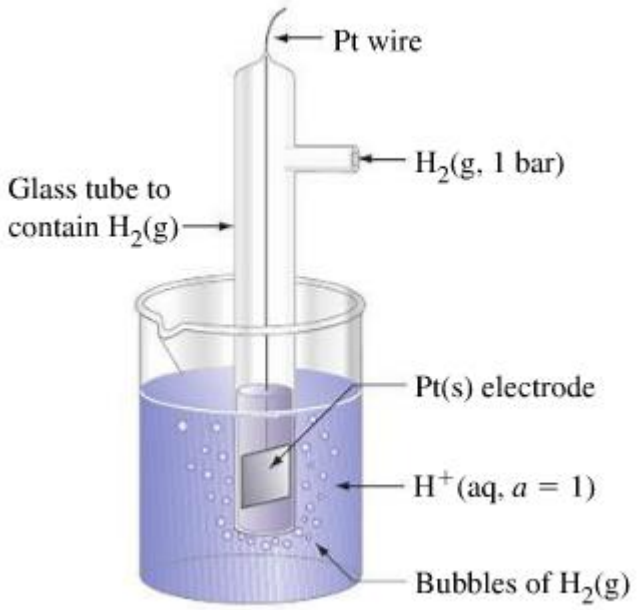
9.- Compruebe el ajuste global.

Potentiales estándar de electrodo

- Los voltajes de las células (diferencias de potencial entre los electrodos) son una de las determinaciones que pueden llevarse a cabo con mayor precisión.
- Es difícil establecer el potencial de un electrodo individual.
- Elección del cero arbitrario.

Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH)

$$2\,H^+(a = 1) + 2\,e^- \overset{\text{on Pt}}{\rightleftharpoons} H_2(g, 1\ \text{bar}) \qquad E° = 0\ \text{volt (V)}$$ a cualquier temperatura



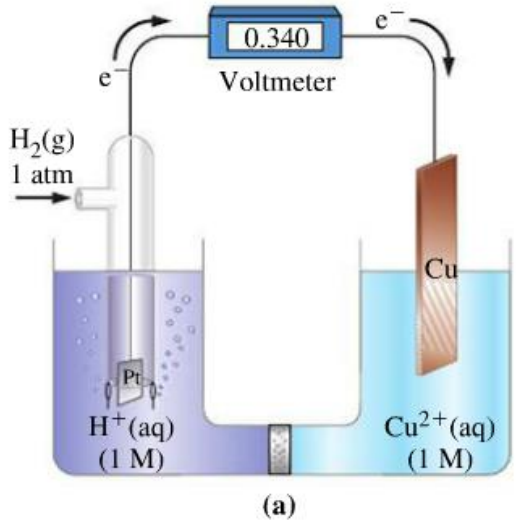
Potenciales estándar de otras semiceldas se miden frente a EEH (ánodo).

Simplificaciones: Uso de *[H⁺]* en vez de *a* y *atm* en vez de *bar.*

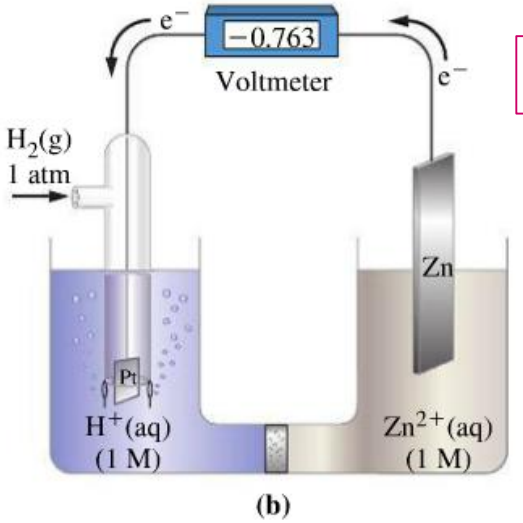
$$Pt|H_2(g, 1\ \text{bar})|H^+(a = 1)$$

Celdas para medir potenciales estándar de electrodo

El EEH siempre será el electrodo del la *izquierda* (ánodo), mientras el electrodo referido a EEH se encuentra a la *derecha* (cátodo).



(a)



(b)

$E^\circ_{cel} = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo}$

$Pt|H_2(g, 1\ bar)|H^+(a = 1)\ ||\ Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s)$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{2H^+/H_2}$$
$$= 0.34 - 0 = 0.34\ V$$

Electrodo con mayor tendencia a ser reducido que H^+: E^0 positivo

$Pt|H_2(g, 1\ bar)|H^+(a = 1)\ ||\ Zn^{2+}(1\ M)|Zn(s)$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - E^\circ_{2H^+/H_2}$$
$$= -0.76 - 0 = -0.76\ V$$

Electrodo con menor tendencia a ser reducido que H^+: E^0 negativo

Reductores fuertes:
- a la derecha en semirreacciones
- parte superior de la tabla
- potenciales redox Eº negativos

Oxidantes fuertes:
- a la izquierda en semirreacciones
- parte inferior de la tabla
- potenciales redox Eº positivos

Poder reductor

Red ⇄ Ox	+ z e⁻	Potencial estándar (V)
$Li \rightleftharpoons Li^+$	+ 1 e⁻	– 3.04
$K \rightleftharpoons K^+$	+ 1 e⁻	– 2.93
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+}$	+ 2 e⁻	– 2.84
$Na \rightleftharpoons Na^+$	+ 1 e⁻	– 2.71
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+}$	+ 2 e⁻	– 2.36
$Al \rightleftharpoons Al^{3+}$	+ 3 e⁻	– 1.68
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+ 2 e⁻	– 1.18
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}$	+ 2 e⁻	– 0.76
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+}$	+ 3 e⁻	– 0.74
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 2 e⁻	– 0.44
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+}$	+ 2 e⁻	– 0.40
$Co \rightleftharpoons Co^{2+}$	+ 2 e⁻	– 0.28
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 2 e⁻	– 0.14
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+ 2 e⁻	– 0.13
$Fe \rightleftharpoons Fe^{3+}$	+ 3 e⁻	– 0.04
$H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+$	+ 2 e⁻	0.000
$Sn \rightleftharpoons Sn^{4+}$	+ 4 e⁻	0.15
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+}$	+ 2 e⁻	0.34
$Cu \rightleftharpoons Cu^+$	+ 1 e⁻	0.52
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$	+ 1 e⁻	0.77
$Ag \rightleftharpoons Ag^+$	+ 1 e⁻	0.80
$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+}$	+ 2 e⁻	0.86
$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+}$	+ 2 e⁻	0.92
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+}$	+ 2 e⁻	1.19
$Au \rightleftharpoons Au^{3+}$	+ 3 e⁻	1.50

Poder oxidante

Relación entre E_{celda}, ΔG y K

http://www.youtube.com/watch?v=fPb85n-cUdA

$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$

n = número de electrones
$F = N_A \cdot e$ = 96485 C mol^{-1}
ΔE= diferencia de potencial

$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K = -nF\Delta E^0$

o… $\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$

R = constante de los gases
T = temp. absoluta
K = cte. de equilibrio

$Zn + 2\ HCl\ (1M) \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Cl^- + H_2\uparrow$

$\Delta E^0 = 0 - (-0.76) = 0.76$ V
$\Delta G^0 = -2 \cdot F \cdot 0.76\ V < 0$: proceso espontáneo

$Cu + 2\ HCl \rightarrow$ no hay reacción

$\Delta E^0 = 0 - (0.34) = -0.34$ V
$\Delta G^0 = -2 \cdot F \cdot (-0.34\ V) > 0$ proceso no espontáneo

$2\ Na + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Na^+ + 2\ OH^- + H_2$

Ecuación de Nernst

W. Nernst
Química, 1920

La ecuación de Nernst (1889) describe la dependencia de la concentración, del potencial redox de una semicelda:

$Ox + n\ e^- \rightarrow Red$

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}}$$

Forma utilizada a 25ºC

La ec. de Nernst es de gran trascendencia en electroquímica, galvánica y electroanalítica.

Cálculo de potenciales redox

1.) Semicelda $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2\ Cl^-$; $[Cl_2] = 0.01M$; $[Cl^-] = 0.2M$

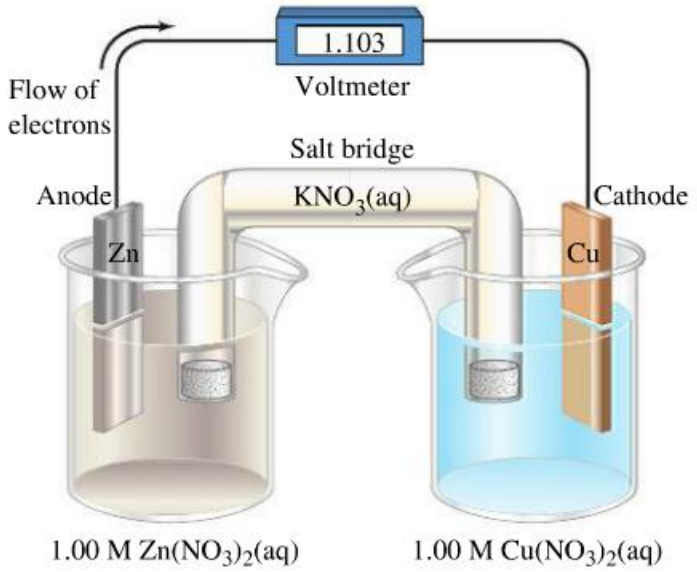
$$E = E^0 + 0.0592/2 \log ([Cl_2]/[Cl^-]^2) = 1.36 + 0.0592/2 \cdot \log (0.01/0.2^2) = \underline{1.29\ V}$$

2.) Semicelda con sólido $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$; $[Cu^{2+}] = 0.1M$

$$E = E^0 + 0.0592/2 \log [Cu2+]/[Cu] = E^0 + 0.0592/2 \log [Cu^{2+}]$$
$$= 0.34 + 0.0592/2 \cdot \log (0.1) = \underline{0.31\ V}$$

Fuerza electromotriz (f.e.m.)

Combinación de dos semiceldas: celda electroquímica



$\Delta E^0 = E^0$ (cátodo) - E^0 (ánodo) = f.e.m.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$\Delta E^0 = 0.34-(-0.76)\ V$$

$$\Delta E^0_{celda} = 1.10\ V$$

$\Delta E^0 > 0$: celda galvánica
$\Delta E^0 > 0$: celda electrolítica

Diagrama de celda

$$\text{anode} \longrightarrow Zn(s)|Zn^{2+}(aq) \;\|\; Cu^{2+}(aq)|Cu(s) \longleftarrow \text{cathode} \qquad E_{cell} = 1.103\ V$$

izquierda

Half-cell (oxidation) | Salt bridge | Half-cell (reduction)

derecha

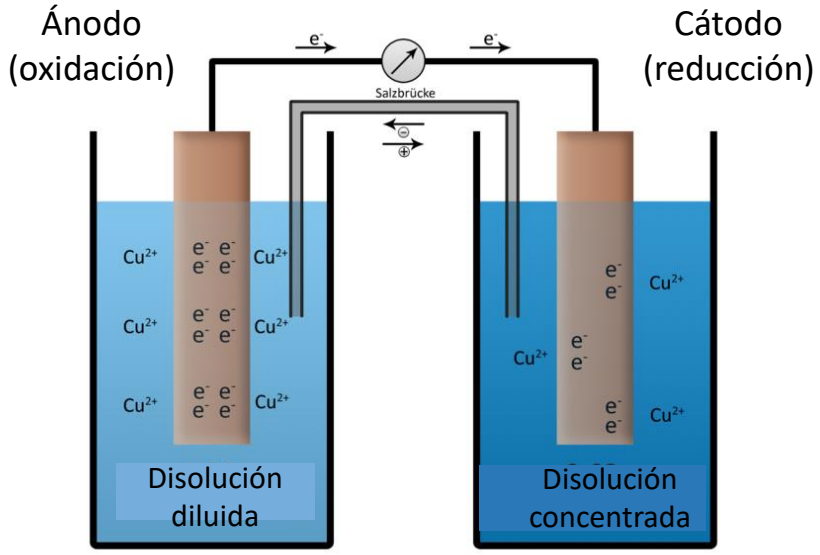
Cell voltage

La frontera entre electrodo y disolución se representa con una línea vertical.

La frontera entre dos semiceldas (puente salino) se representa con línea doble vertical.

Celda de concentración

Celda electroquímica que tiene dos semiceldas del mismo electrolito, pero que presentan diferentes concentraciones.



Diferencia de potencial entre una disolución 2M y otra 0.01M de un metal divalente:

$$\Delta E = E_{cátodo} - E_{ánodo} = 0.0592/2 \cdot [\log(2)-\log(0.01)] = 0.059/2 \cdot 2.3 = \underline{0.068\ V}$$