

Electroquímica (I) Procesos redox. Conceptos básicos. Ajuste de ecuaciones

IES La Magdalena.
Avilés. Asturias

Denominamos corriente eléctrica a un flujo de cargas eléctricas que circulan entre dos puntos conectados físicamente mediante un material conductor.

Para que exista ese flujo de cargas es necesario que exista una diferencia de potencial entre ambos puntos (ver figura).

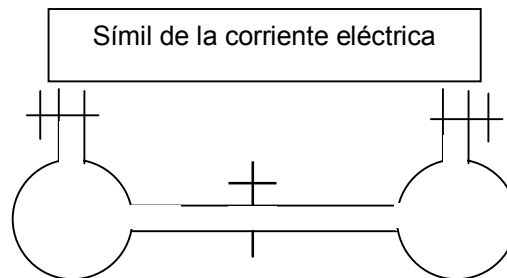
Para mantener la corriente es necesario que se mantenga la diferencia de potencial (gastando una cantidad equivalente de otro tipo de energía). Esto se consigue **acumulando cargas negativas en uno de los puntos (punto a potencial negativo o polo negativo) y cargas positivas en el otro (punto a potencial positivo o polo positivo)**. Esto es lo que hacen las **pilas o generadores**.

Entre las reacciones químicas existe un tipo, llamado **reacciones de oxidación-reducción (abreviadamente reacciones redox)**, en las que se produce una **transferencia de electrones** de una sustancia a otra.

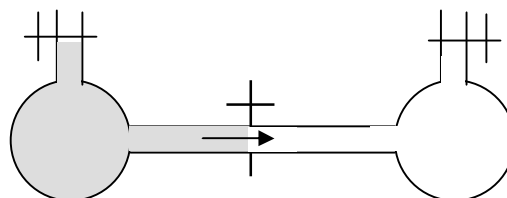
Este tipo de reacciones pueden ser utilizadas para producir una acumulación de electrones en un punto determinado (potencial negativo) o consumirlos en otro, originándose así un "vacío electrónico" (potencial positivo). Si ahora conectamos ambos puntos con un conductor, por él circulará una corriente eléctrica.

El proceso contrario: lograr que una reacción química tenga lugar por aplicación de una corriente eléctrica, también es posible.

La electroquímica estudia la conversión de energía química en energía eléctrica y viceversa.



Dos recipientes con aire a la misma presión y conectados por un tubo. El aire no pasa de uno a otro aunque esté abierta la llave que los comunica



Si mediante una bomba se inyecta aire en uno de ellos (para lo cual hay que gastar energía que queda almacenada como energía potencial en el aire comprimido), al abrir la llave aparece una corriente de aire en el tubo de conexión (la energía potencia se transforma en cinética)

La diferencia de presión en ambos depósitos hace posible una corriente de aire en el tubo.

Significado de los números de oxidación

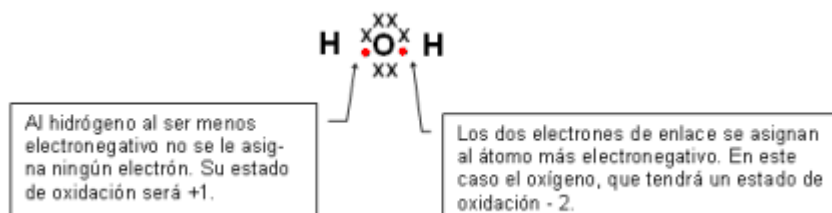
Los números de oxidación de los elementos en un compuesto nos informan del número de electrones que el elemento comparte cuando los enlaces son covalentes, o que transfiere en los compuestos iónicos.

El sentido, tanto del número como del signo, es claro **en los compuestos iónicos**:

- Signo negativo indica que el elemento capta electrones y, el dígito, el número de electrones captados. Así estado de oxidación -1 significa que el elemento capta un electrón. Estado de oxidación -2 , que capta dos electrones... etc
- Signo positivo indica que el elemento cede electrones y, el dígito, el número de electrones cedidos. Así estado de oxidación $+1$ significa que el elemento cede un electrón, $+2$ que cede dos electrones... etc.

En los compuestos covalentes la interpretación, aunque parecida, no es la misma, ya que en estos enlaces se comparten electrones.

Supongamos un enlace covalente entre un hidrógeno y un oxígeno (ver figura). El oxígeno es más electronegativo, por lo cual tirará más del par electrónico, quedando con cierta carga negativa. Teniendo esto en cuenta **podemos repartir los electrones de enlace, asignando los dos del par al elemento más electronegativo**. De esta manera el oxígeno en la molécula de agua quedará con 8 electrones (dos más de los que tiene si no está combinado). Le asignaremos, por tanto, un **estado de oxidación -2**. Cada uno de los hidrógenos, sin embargo, quedará sin el único electrón que tiene (ya que se asigna al oxígeno por ser más electronegativo). **Su estado de oxidación será, por tanto, +1**.



El número de oxidación de los elementos puros, sin combinar, es cero

En resumen, un estado de oxidación negativo indica ganancia de electrones (real en los enlaces iónicos y "parcial" en los covalentes), mientras que un estado de oxidación positivo indica pérdida de electrones (real en los enlaces iónicos y "parcial" en los covalentes).

Reacciones de oxidación - reducción. Procesos redox

Según lo dicho más arriba **podemos saber si un elemento gana o pierde electrones en el transcurso de una reacción química comparando su estado de oxidación en los reactivos y en los productos:**

Si el número de oxidación aumenta, pierde electrones.

Cuando un elemento pierde electrones, decimos que el elemento se oxida.



Oxidación = pérdida de electrones

Si el número de oxidación disminuye, gana electrones.

Cuando un elemento gana electrones, decimos que el elemento se reduce.



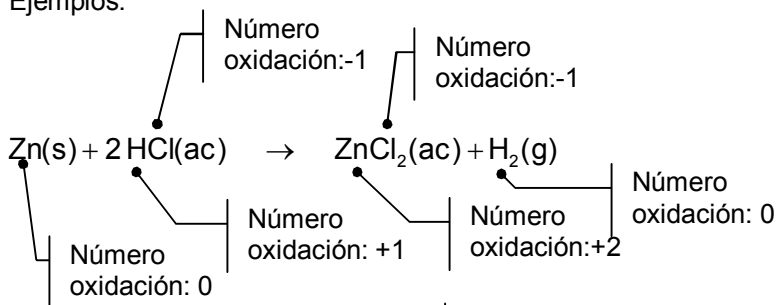
Reducción = ganancia de electrones

- Los procesos de oxidación y de reducción **son siempre simultáneos**: una oxidación lleva consigo una reducción y viceversa.
- **Un elemento se reduce (capta electrones) porque otro los pierde (se oxida).**
- **Podemos pensar que la causa de que un elemento se oxide es que otro se reduce y a la inversa. Luego la sustancia que se reduce (gana electrones) es la que provoca la oxidación (que otro elemento pierda electrones) . Por el contrario, la sustancia que se oxida provoca que otra se reduzca.**

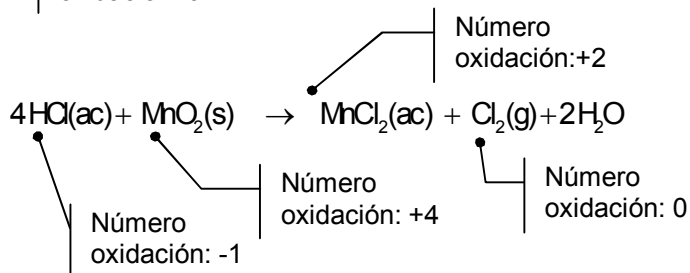
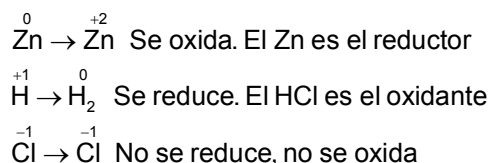
La sustancia que se reduce es el oxidante.

La sustancia que se oxida es el reductor

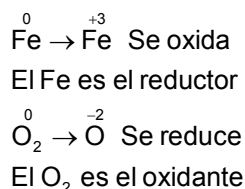
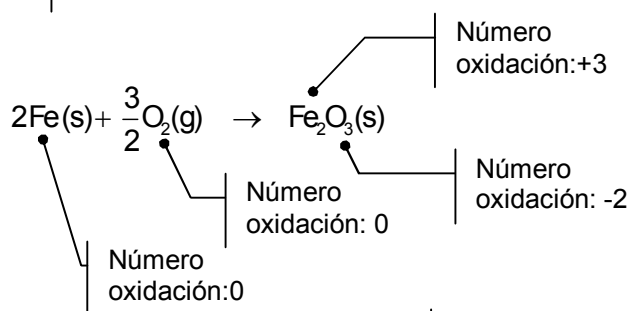
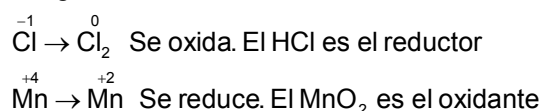
Ejemplos:



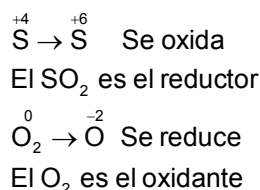
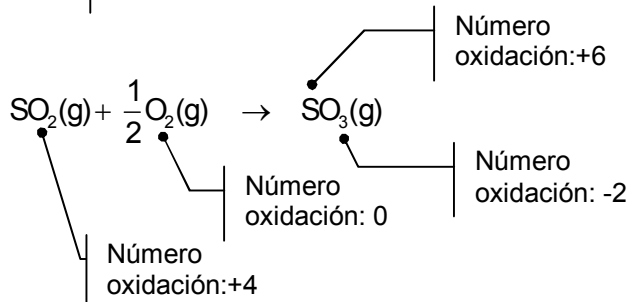
Luego :



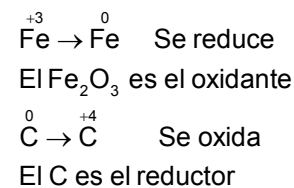
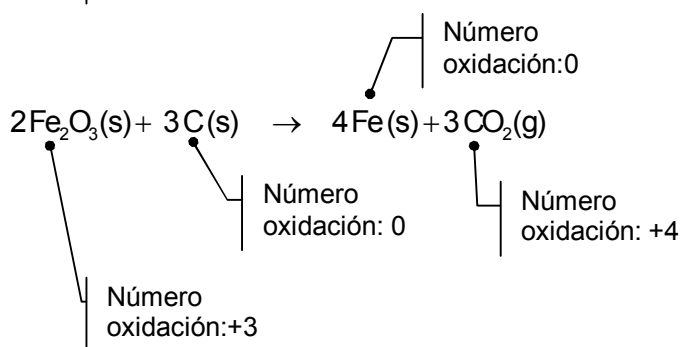
Luego :



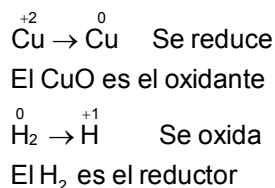
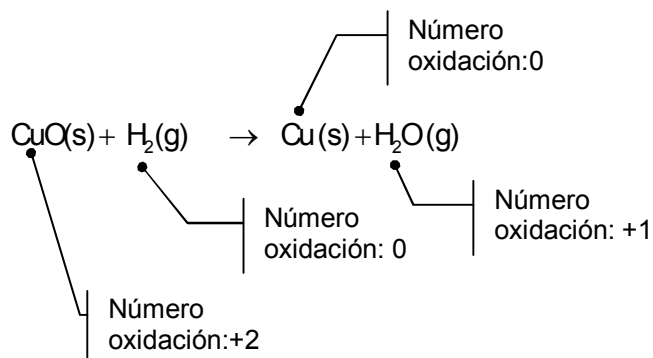
Estas reacciones ejemplifican un concepto de oxidación mucho más restringido.



Un elemento se oxida cuando gana (se combina con el) oxígeno



Estas reacciones ejemplifican un concepto de reducción mucho más restringido.



Un elemento se reduce cuando pierde oxígeno.

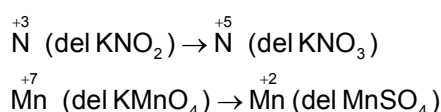
Ajuste de ecuaciones redox. Método del ión - electrón

Las ecuaciones correspondientes a procesos redox pueden ajustarse siguiendo un procedimiento conocido como **método del ion-electrón**.

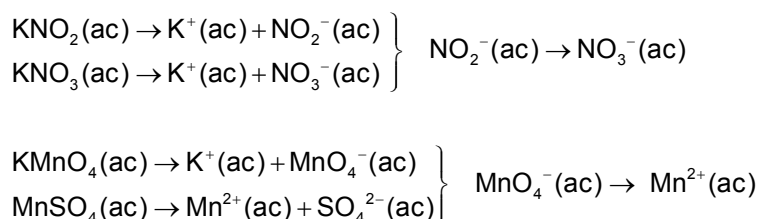
Para ilustrar el proceso tratemos de ajustar y completar la siguiente ecuación:



1. Lo primero que se ha de hacer es **determinar cuáles son los elementos que sufren cambios en su número de oxidación**:



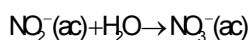
2. **Disociar las sustancias** (si se disocian en disolución acuosa) que contienen los elementos que se oxidan o reducen y **seleccionar el ion** en el que se encuentra el elemento implicado en el proceso redox:



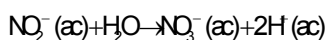
3. **Ajustar cada una de las dos semirreacciones**:

- Primero se ajustan los elementos distintos del O e H.
- Segundo se ajustan los oxígenos añadiendo H_2O
- Tercero se ajustan los H añadiendo H^+ (reacciones en medio ácido)
- Cuarto se ajustan las cargas sumando electrones

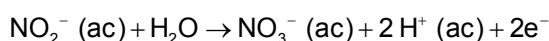
El N está igualado (un átomo en cada miembro)



Añadimos una molécula de agua en el primer miembro para igualar el número de oxígenos

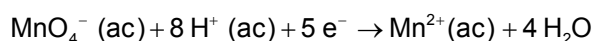


Añadimos 2 H^+ en el segundo miembro para igualar el número de hidrógenos



Sumamos 2 e^- en el segundo miembro para igualar la carga eléctrica

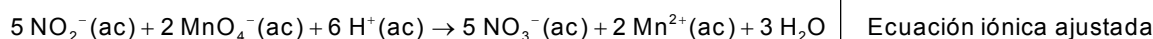
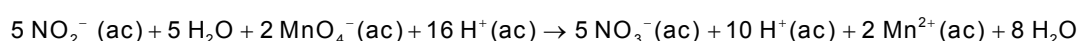
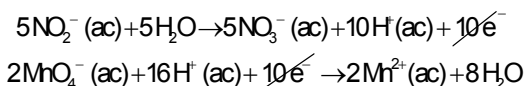
Análogamente:



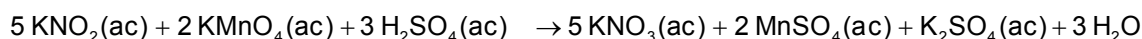
Semirreacciones ajustadas:



4. Sumar ambas ecuaciones **garantizando que el número de electrones perdidos en la de oxidación sea el mismo que de electrones ganados en la de reducción**, para lo cual es probable que haya que multiplicar las ecuaciones por los números adecuados.



5. **Trasladar los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular.** Ajustar a ojo los iones espectadores.



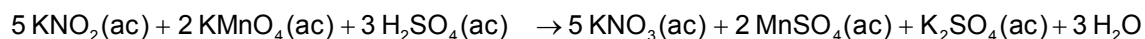
Cada molécula de ácido suministra 2 H^+

El K^+ es un ión espectador. Comprobar que está igualado, si no igualarlo a ojo

El SO_4^{2-} es un ión espectador.

Comprobar que está igualado, si no igualarlo a ojo

Ecuación molecular ajustada:



Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

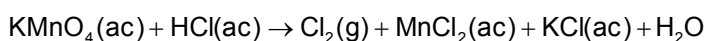
Cuando se mezclan disoluciones acuosas de permanganato de potasio, KMnO_4 , y de ácido clorhídrico, HCl , se forma cloro gaseoso, Cl_2 , cloruro de manganeso(II), MnCl_2 , cloruro de potasio, KCl , y agua.

- Escriba y ajuste la reacción en forma iónica y molecular por el método del ion-electrón e indique el agente oxidante y el agente reductor.
- Calcule el volumen de Cl_2 (g), medido en condiciones normales, que se obtiene a partir de 100 mL de disolución acuosa 0,2 M de permanganato de potasio, si reacciona todo el anión permanganato presente en la disolución.

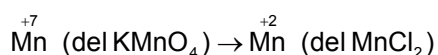
DATO: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solución:

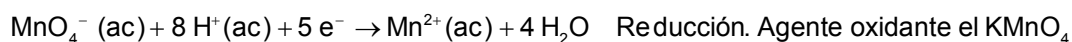
a) Ecuación a ajustar:



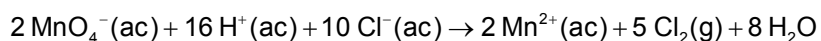
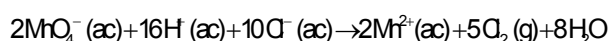
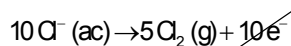
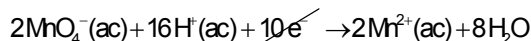
Elementos en los que varía su número de oxidación:



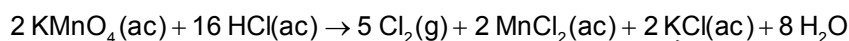
Semirreacciones ajustadas:



Sumamos ambas garantizando que el número electrones perdidos sea igual al número de electrones ganados:



Ecuación iónica ajustada



Ecuación molecular ajustada

Observar que se necesitan 16 H^+ . El único compuesto capaz de generarlos es el HCl .

Aunque aparecen 10 Cl^- en la ecuación iónica ajustada, hay que tener en cuenta que son el total y en los productos aparecen 6 Cl^- ($16 - 6 = 10$)

K^+ , ion espectador. Se ajusta a ojo.

b)

$$100 \text{ mL disol} \cdot \frac{0,2 \text{ mol } \text{KMnO}_4}{1000 \text{ mL disol}} \cdot \frac{5 \text{ mol } \text{Cl}_2}{2 \text{ mol } \text{KMnO}_4} \cdot \frac{22,4 \text{ L } \text{Cl}_2}{1 \text{ mol } \text{Cl}_2} = 1,12 \text{ L } \text{Cl}_2$$

Ejemplo 2 (Oviedo. 2012-2013)

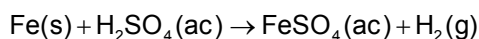
Una muestra de 5 gramos de un objeto metálico que contiene un 68% en masa de hierro se trata con H₂SO₄ diluido hasta que todo el hierro contenido en la muestra se disuelve como Fe²⁺(ac). Para oxidar este hierro a Fe³⁺(ac), en presencia de H₂SO₄, se consumen 24 mL de una disolución acuosa de dicromato de potasio, K₂Cr₂O₇, de concentración desconocida:

- a) Escriba y ajuste por el método del ion-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar, sabiendo que el dicromato se reduce a Cr³⁺(ac). Indique la especie que actúa como reductor.
- b) Calcule la molaridad de la disolución acuosa de dicromato de potasio

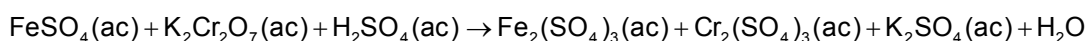
DATO:Fe: 55,85 u

Solución:

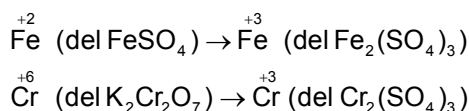
- a) El hierro se disuelve en ácido sulfúrico formando sulfato de hierro(II) e hidrógeno gas:



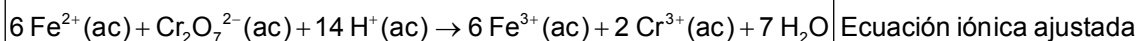
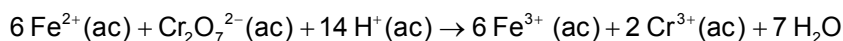
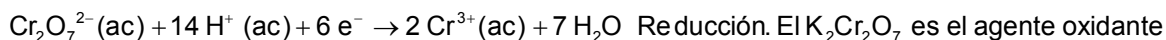
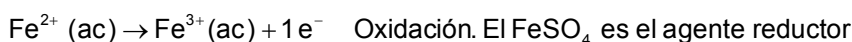
Reacción de oxidación del hierro(2+) a hierro(3+) con dicromato:



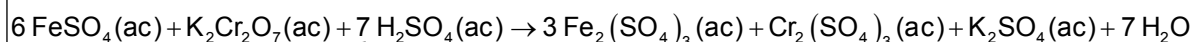
Elementos en los que varía su número de oxidación:



Semirreacciones ajustadas:



Ecuación molecular ajustada



Se necesitan 14 H⁺. Cada molécula de H₂SO₄ suministra 2 H⁺

Se necesitan 6 Fe³⁺. El compuesto iónico Fe₂(SO₄)₃ da 2 Fe³⁺ al disolverse

K⁺ y SO₄²⁻ iones espectadores. Se ajustan a ojo.

b)
$$5 \text{ g muestra} \frac{68 \text{ g Fe}}{100 \text{ g muestra}} = 3,4 \text{ g Fe}$$

$$3,4 \text{ g Fe} \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{55,85 \text{ g Fe}} \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \text{ mol FeSO}_4} = 0,010 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\frac{0,010 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{24 \text{ mL disol}} \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} = 0,42 \text{ M}$$

Ejemplo 3 (Oviedo. 2010-2011)

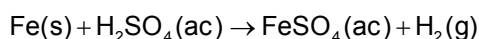
A 1,2 g de un mineral de hierro se le añade H₂SO₄ diluido hasta que todo el hierro contenido en la muestra se disuelve como Fe²⁺(ac). Para oxidar este hierro a Fe³⁺(ac), en presencia de H₂SO₄, se consumen 20 mL de una disolución acuosa de KMnO₄ 0,1 M:

- Escriba y ajuste por el método del ion-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar, sabiendo que el permanganato se reduce a Mn²⁺(ac).
- Calcule el porcentaje de hierro de la muestra original

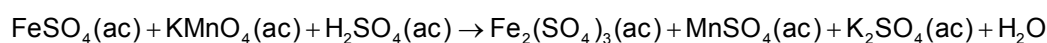
DATO:Fe: 55,85 u

Solución:

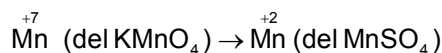
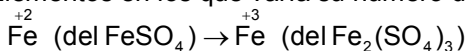
- El hierro se disuelve en ácido sulfúrico formando (reacción principal) sulfato de hierro(II) e hidrógeno gas:



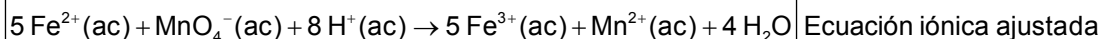
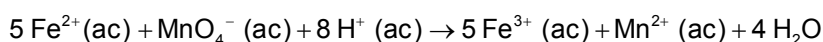
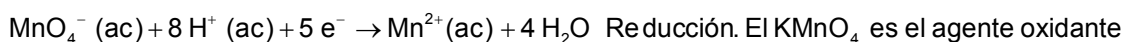
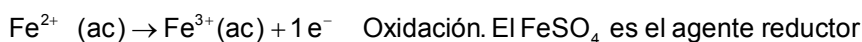
Reacción de oxidación del hierro(2+) a hierro(3+) con permanganato:



Elementos en los que varía su número de oxidación:

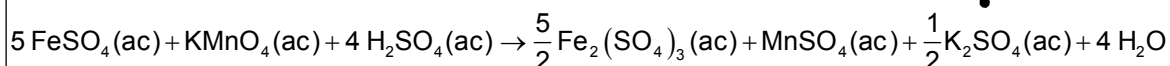


Semirreacciones ajustadas:



Ecuación molecular ajustada

K⁺ y SO₄²⁻ iones espectadores. Se ajustan a ojo.



Si no queremos usar coeficientes fraccionarios podemos multiplicar la ecuación iónica ajustada por dos y trasladar el resultado a la ecuación molecular que nos quedará entonces:



$$\text{b) } 20 \text{ mL disol} \frac{0,1 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL disol}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles KMnO}_4$$

$$2 \cdot 10^{-3} \text{ moles KMnO}_4 \frac{5 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0,01 \text{ mol FeSO}_4$$

$$0,01 \text{ mol FeSO}_4 \frac{55,85 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol FeSO}_4} = 0,5585 \text{ g Fe}$$

$$\frac{0,5585 \text{ g Fe}}{1,2 \text{ g muestra}} \frac{100 \text{ g muestra}}{100 \text{ g muestra}} = 46,5 \frac{\text{g Fe}}{100 \text{ g muestra}} = 46,5 \% \text{ Fe}$$

Valoraciones redox

El fundamento de las valoraciones redox es análogo al de las valoraciones ácido-base (ver "Valoraciones ácido-base").

En las valoraciones redox se utiliza una reacción de oxidación-reducción para determinar la concentración de uno de los compuestos implicados (oxidante o reductor), si se conoce exactamente la concentración del otro.

En la valoraciones redox se emplea una disolución de concentración conocida (disolución patrón o valorante), que se agrega lentamente, mediante una bureta, a un volumen conocido de la disolución de la cual se quiere saber su concentración (analito) hasta completar la reacción de oxidación-reducción.

Para determinar el final de la valoración (punto final) se emplea un indicador redox, que nos señalará con un brusco cambio de color el final del proceso.

Una valoración redox muy corriente son las **permanganimetrías**, que utilizan permanganato de potasio como valorante.

El permanganato de potasio, que presenta un color violeta intenso en disolución acuosa, se reduce a Mn^{2+} en medio ácido. Las sales de Mn^{2+} son incoloras. Esta diferencia de permite que el propio permanganato sirva como indicador en las permanganimetrías.

Ejemplo de permanganimetría. Valoración del H_2O_2 con permanganato de potasio.

Como valorante se utiliza el permanganato de potasio (**color violeta intenso**). En el matraz se pone el agua oxigenada a valorar (puede diluirse) acidulada con ácido sulfúrico.

A medida que se agrega el permanganato al agua oxigenada se producirá la correspondiente reacción redox que consiste en la reducción, en medio ácido, del Mn^{7+} a Mn^{2+} , **que es incoloro** (ecuación sin ajustar):

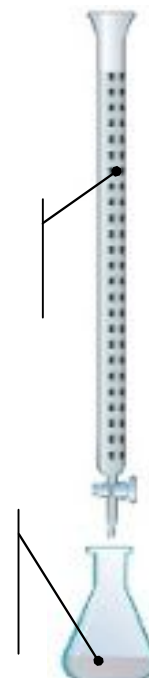


Por tanto, **mientras exista peróxido de hidrógeno en el matraz la disolución permanecerá incolora**. Cuando todo el peróxido de hidrógeno reaccione, la adición de la próxima gota de permanganato **hará que la disolución adquiera un tono rosado** (debido al permanganato que no reacciona), que nos indicará el fin de la valoración.

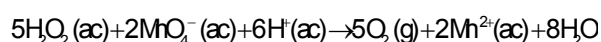
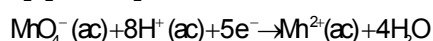
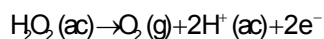
Sabiendo la concentración del valorante y el volumen gastado, podemos calcular el número de moles de H_2O_2 presentes en la muestra (analito) y a partir de ahí determinar su concentración.

Bureta con disolución de $KMnO_4$ (valorante)

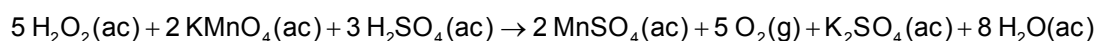
10,0 mL de H_2O_2 (analito), diluido con agua hasta 100 mL



Ajustemos, como paso previo para realizar los cálculos, la ecuación correspondiente:



Ecuación molecular ajustada:



Consideremos ahora los datos de la valoración.

Supongamos que la concentración del permanganato (valorante) es 0,2 M y que se gastan 18,0 mL para valorar 10,0 mL de muestra de agua oxigenada.

- Moles de H_2O_2 presentes en los 10,0 mL de muestra:

$$18,0 \text{ mL disol} \cancel{\text{KMnO}_4} \frac{0,2 \text{ moles } \cancel{\text{KMnO}_4}}{1000 \text{ mL disolución}} \frac{5 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2}{2 \text{ moles } \cancel{\text{KMnO}_4}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2$$

- Molaridad del agua oxigenada:

$$\frac{9 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2}{10 \text{ mL disol}} \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} = 0,90 \text{ M}$$

- Concentración en % en masa (densidad del agua oxigenada: 1g/mL)

$$\frac{0,9 \text{ moles } \cancel{\text{H}_2\text{O}_2}}{1000 \text{ mL disol}} \frac{34,0 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}_2}} \frac{1 \text{ mL disol}}{1 \text{ g disol}} \frac{100 \text{ g disol}}{100 \text{ g disol}} = 3,1 \frac{\text{g } \text{H}_2\text{O}_2}{100 \text{ g disol}} = 3,1\%$$

- Concentración (en volúmenes O_2)

La concentración, medida en volúmenes, nos indica los litros de O_2 , medidos en c.n., que desprende un litro de disolución al descomponerse según: $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\frac{0,9 \text{ moles } \cancel{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 \text{ L disol}} \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{O}_2}}{2 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}_2}} \frac{22,4 \text{ LO}_2}{1 \text{ mol } \cancel{\text{O}_2}} = 10,1 \frac{\text{LO}_2}{\text{L disol}} = 10,1 \text{ Vol}$$