

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.

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.

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).**
- **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.**

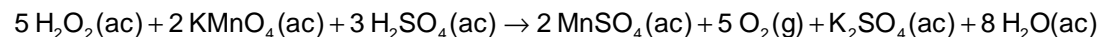
**La sustancia que se reduce es el oxidante.
La sustancia que se oxida es el reductor**

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

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:

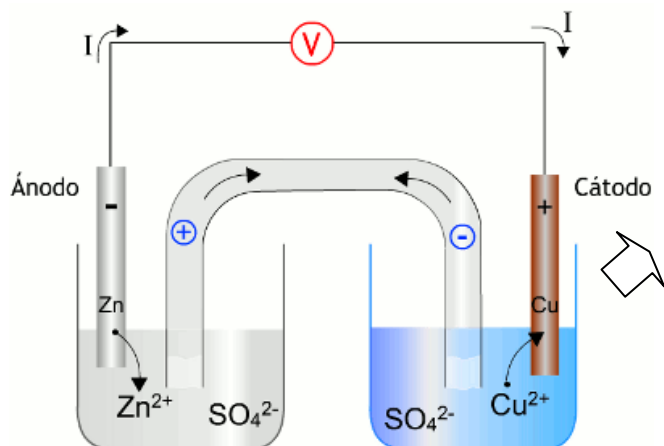
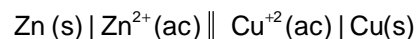


Mientras exista peróxido de hidrógeno en el matraz la disolución permanecerá incolora. Cuando todo el peróxido de hidrógeno reaccione, la adición de la próxima gota de permanganato **hará que la disolución adquiera un tono rosado** (debido al permanganato que no reacciona), que nos indicará el fin de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

Ajuste de ecuaciones redox por el método del ión-electrón

1. **Determinar cuáles son los elementos que sufren cambios en su número de oxidación.**
2. **Disociar las sustancias** (si se disocian en disolución acuosa) y **seleccionar el ion** en el que se encuentra el elemento implicado en el proceso redox.
3. **Ajustar cada una de las dos semirreacciones:**
 - a) Primero se ajustan los elementos distintos del O e H.
 - b) Segundo se ajustan los oxígenos añadiendo H_2O
 - c) Tercero se ajustan los H añadiendo H^+ (reacciones en medio ácido)
 - d) Cuarto se ajustan las cargas sumando electrones.
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.

Pila o celda Daniell

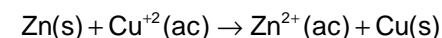
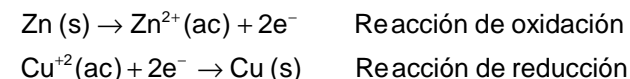


En el vaso de la izquierda (**ánodo**) se introduce un electrodo de cinc en una disolución de ZnSO₄ produciéndose la oxidación de Zn a Zn²⁺

En el vaso de la derecha (**cátodo**) se introduce un electrodo de cobre en una disolución de CuSO₄ produciéndose ahora la reducción del Cu²⁺ a cobre metálico (Cu)

El puente salino conecta ambos vasos y está lleno de una disolución de un electrolito (KCl). El efecto neto del puente es mantener la neutralidad eléctrica en ambos vasos y "cerrar el circuito", haciendo posible la circulación de los electrones por el circuito exterior.

En una celda se denomina **cátodo** al electrodo en el que tiene lugar la **reducción**.

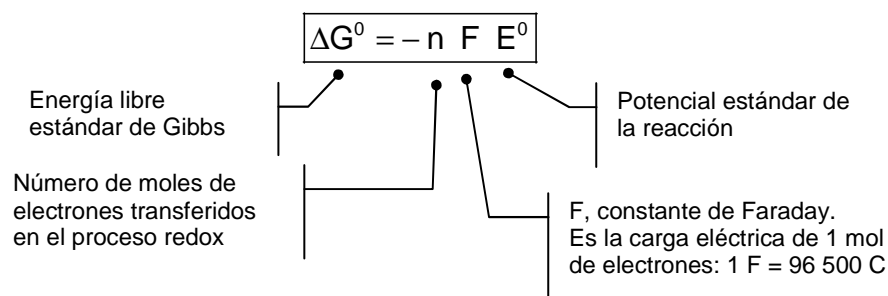


En una celda se denomina **ánodo** al electrodo en el que tiene lugar la **oxidación**.

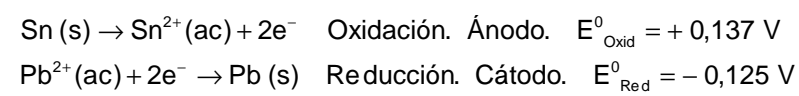
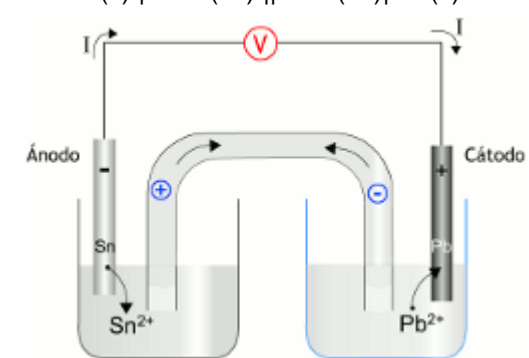
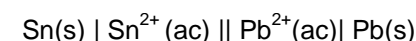
La diferencia de potencial entre ambos electrodos coincide con la fuerza electromotriz de la celda (E). **La fuerza electromotriz (fem) depende de la naturaleza de los electrodos, de la concentración de las disoluciones y de la temperatura. Por eso las fem se tabulan en condiciones estándar: concentración 1,0 M y 25 °C y se notan como E°.**

De manera general si enfrentamos dos semirreacciones podemos predecir cómo sería la reacción resultante:

- Se reducirá el que presente un mayor potencial de reducción.
- El que presente un potencial de reducción menor se oxidará.

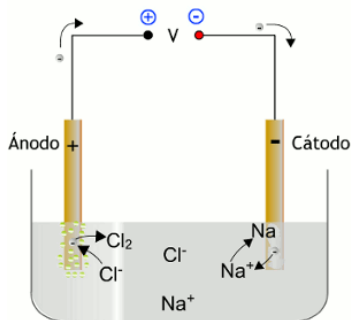


Como tanto n como F son constantes positivas, **una reacción será espontánea cuando E° sea positivo.**

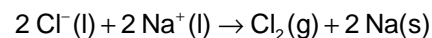
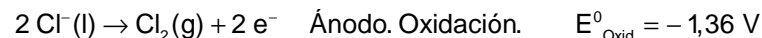


$$E^0 = E^0_{\text{Oxid}} + E^0_{\text{Red}} = -E^0_{\text{Oxid}} = +0,137 \text{ V} - 0,125 \text{ V} = 0,012 \text{ V}$$

Producir una reacción química a partir de una corriente eléctrica, también es posible. Para ello sólo hay que lograr que una corriente eléctrica (continua) pase a través de una sal fundida o una disolución acuosa de un electrolito. **La corriente eléctrica produce entonces en ambos electrodos reacciones de oxidación y reducción y el proceso se conoce con el nombre de electrolisis.**



Electrolisis de Na Cl fundido



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}_{\text{Red}} + E^{\circ}_{\text{Oxid}} = -2,71 \text{ V} + (-1,36 \text{ V}) = -4,07 \text{ V}$$

La reacción no será espontánea y habrá que comunicar, como mínimo, una diferencia de potencial de 4,07 V para llevarla a cabo. En la realidad la diferencia de potencial necesaria para la electrolisis puede ser bastante mayor, debido a las **sobretensiones**, especialmente importantes cuando se desprenden gases o cuando se depositan sustancias sobre el electrodo.

Cuando se realizan electrolisis de sustancias en disolución acuosa (mucho más sencillas de realizar en la práctica) es más difícil de prever el resultado de la electrolisis, ya que **existen reacciones en competencia en ambos electrodos**. El que suceda una u otra dependerá de varios factores, uno de ellos la concentración de la sustancia disuelta.

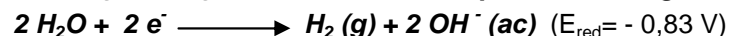
Electrodo negativo (cátodo)

Hacia el cátodo se dirigirán los iones positivos que experimentarán una **reducción**

Hay cationes que se reducen muy difícilmente. Esto ocurre con los cationes de los metales muy activos (alcalinos y alcalino-térreos).

Metales menos activos como el Cu, Cr, Pb, Ag, Ni, Zn ... se reducen más fácilmente, razón por la que en la electrolisis de sus sales se depositan en el cátodo en su forma metálica.

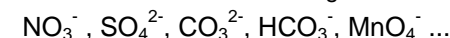
En el cátodo también existe una reacción de competencia debida a la presencia del agua. El agua trata de reducirse para dar hidrógeno (gas):



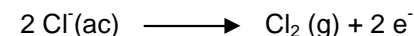
Electrodo positivo (ánodo)

Hacia el ánodo se dirigirán los iones negativos que experimentarán una **oxidación**.

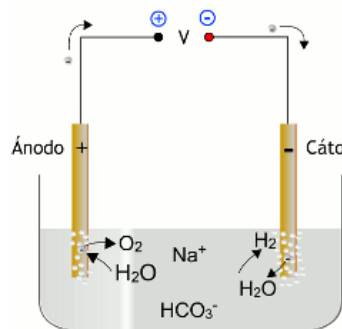
Hay aniones que no son oxidables. Esto ocurre cuando el átomo central está en su estado de oxidación más alto. Ocurre esto en los siguientes aniones:



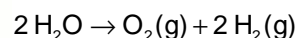
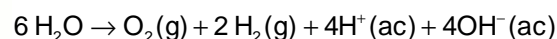
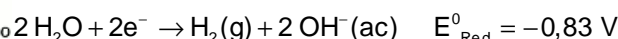
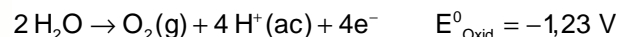
Otros iones, como el Cl⁻, pueden oxidarse en el ánodo, dando Cl₂ gas:



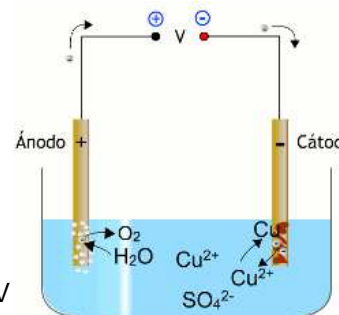
En el ánodo también existe una reacción de competencia debida a la presencia del agua. El agua trata de oxidarse para dar oxígeno (gas) según la siguiente reacción:



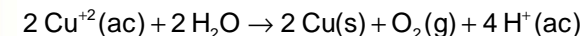
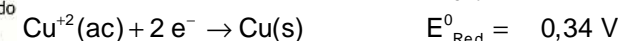
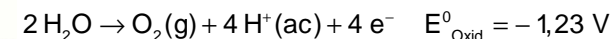
Electrolisis del agua



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}_{\text{Red}} + E^{\circ}_{\text{Oxid}} = -0,83 \text{ V} + (-1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$



Deposición del cobre



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = 0,34 \text{ V} + (-1,23 \text{ V}) = -0,89 \text{ V}$$