

CLASE 9. CONCEPTOS DE ÓXIDO REDUCCIÓN

1

ÓXIDO REDUCCIÓN

Electroquímica: es la rama de la química encargada del estudio de la transferencia de energía eléctrica y química, así como los fenómenos que se originan derivados de estas transferencias.

Dentro del campo de la electroquímica se encuentran las reacciones de óxido reducción o redox. Una reacción redox consiste en **transferencia de electrones (e^-)** de una especie a otra, por lo tanto, existe un equilibrio químico en el cual la **partícula intercambiada es el electrón.**

Este intercambio de electrones produce medidas eléctricas que pueden utilizarse con fines analíticos, ya que suelen estar relacionadas directamente con la concentración de las especies que se estén estudiando

2

REACCIONES REDOX

En las reacciones redox existe una transferencia de electrones, para identificar si se trata de este tipo de reacciones se tiene que dar seguimiento al número de oxidación de todos los elementos involucrados en la reacción.

Siguiendo este proceso se identifican las especies que cambian de número de oxidación ya que son las de interés para este tipo de reacciones.

3

VALENCIA Y No. DE OXIDACIÓN

Valencia: se puede definir como el número de electrones que un átomo utiliza en los enlaces, siempre es un número *entero positivo*

Número de oxidación: es la carga resultante en un átomo cuando todos los ligantes son removidos.

El número de oxidación es positivo, si el átomo pierde electrones o los comparte con un átomo que tenga tendencia a captarlos y será negativo cuando el átomo gane electrones o los comparta con un átomo que tenga tendencia a cederlos.

4

No. DE OXIDACIÓN

Para conocer el número de oxidación con el que actúan los distintos elementos:

En las sustancias simples, es decir las formadas por un solo elemento, el número de oxidación es 0. Por ejemplo: Au^0 , Cl_2^0 , Cu^0 , H_2^0 .

El oxígeno, cuando está combinado, actúa frecuentemente con -2, a excepción de los peróxidos, en cuyo caso actúa con número de oxidación -1 (ejemplo H_2O_2).

5

No. DE OXIDACIÓN

El Hidrógeno actúa con número de oxidación +1 cuando está combinado con un no metal, por ser éstos más electronegativos; y con -1 cuando está combinado con un metal, por ser éstos más electropositivos.

En los iones monoatómicos, el número de oxidación coincide con la carga del ión (ejemplos: S^{2-} , Cu^+ , Cl^- , I^-).

6

REACCIONES REDOX

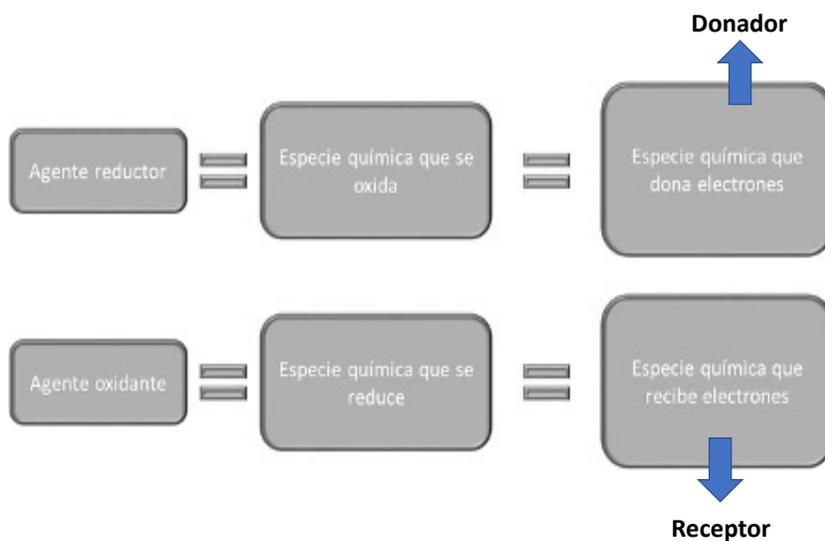
En las reacciones redox existe una transferencia de electrones, para identificar si se trata de este tipo de reacciones se tiene que dar seguimiento al número de oxidación de todos los elementos involucrados en la reacción.

Siguiendo este proceso se identifican las especies que cambian de número de oxidación ya que son las de interés para este tipo de reacciones.

Se involucran dos tipos de especies químicas, que son el reductor o agente reductor y el oxidante o agente oxidante.

7

OXIDANTES Y REDUCTORES



8

IDENTIFICANDO OXIDANTES Y REDUCTORES

Para un elemento que presente más de un estado de oxidación el agente **oxidante** será el que posea una carga más positiva, mientras que el agente **reductor** será el que posea una carga menor.

Ejemplo: $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$

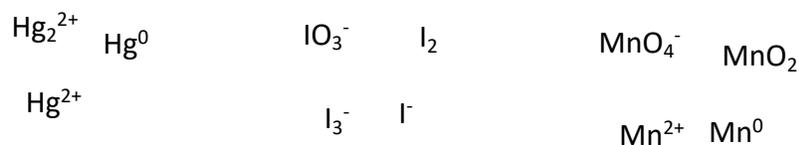
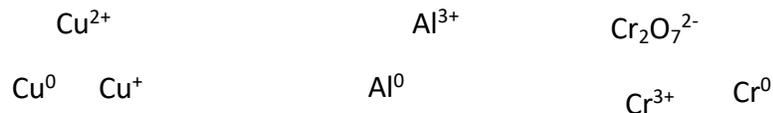
Para identificar al reductor (donador) se busca a aquella que más electrones (partícula) tiene (menor estado de oxidación).

Para identificar al oxidante (receptor); se encuentra a la especie que menos electrones tiene (mayor estado de oxidación).

La especie restante Fe^{2+} corresponde a un anfolito redox, ya que frente al Fe^{3+} actuará como reductor, mientras que frente a Fe^0 será un oxidante.

9

IDENTIFICANDO OXIDANTES Y REDUCTORES

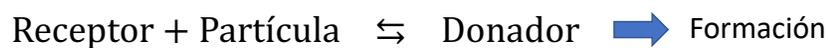


Tarea: Identificar las diferentes especies oxido-reductoras para los diferentes estados de oxidación de 5 elementos.

10

REACCIONES REDOX

Al igual que en los equilibrios que ya se estudiaron en secciones anteriores, las reacciones redox siguen el esquema de Charlot de intercambio de partícula, que considera la transferencia de uno o más electrones de una especie a otra.



Donde ne^- es el número de electrones intercambiados en la reacción.

11

REACCIONES REDOX

Al igual que en los equilibrios que ya se estudiaron en secciones anteriores, las reacciones redox siguen el esquema de Charlot de intercambio de partícula, que considera la transferencia de uno o más electrones de una especie a otra.



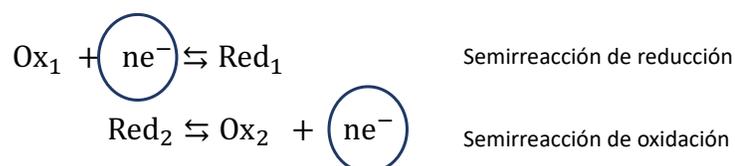
Donde ne^- es el número de electrones intercambiados en la reacción.

12

SEMIRREACCIONES REDOX

Para que una reacción de reducción ocurra se debe llevar a cabo una oxidación, esto se debe a que los electrones cedidos por el reductor no pueden estar solvatados en la solución y requieren forzosamente de un oxidante que tenga la capacidad de recibirlos.

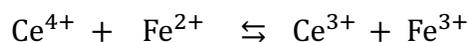
Por esta razón al proceso de ganancia de electrones se le conoce como semirreacción de reducción, mientras que al proceso de pérdida de electrones se le denomina semirreacción de oxidación.



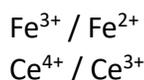
13

SEMIRREACCIONES REDOX

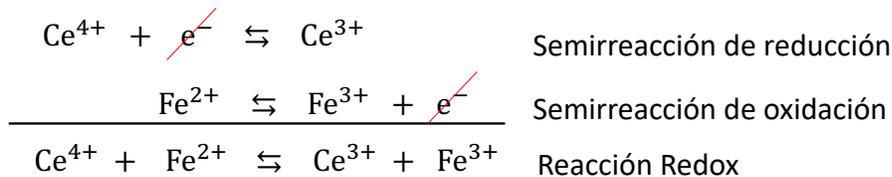
Considerando el siguiente ejemplo de una reacción redox:



Se identifican dos pares redox:



Se plantean las dos semirreacciones:

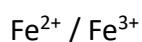
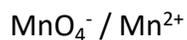


Nota: En la reacción redox (suma de semirreacciones), no hay electrones.

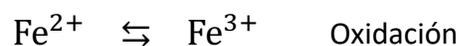
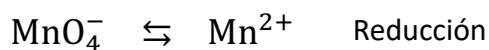
14

BALANCE DE REACCIONES REDOX

Supongamos que queremos realizar una reacción entre el permanganato de potasio, que es un agente oxidante fuerte, y el ion ferroso, los pares redox implicados son los siguientes:



Para cada par se plantea la semirreacción correspondiente (una debe ser de oxidación, mientras que la otra será de reducción):



15

BALANCE DE REACCIONES REDOX

Para cada semirreacción

➤ Balance de masa

1) Balancear todos los elementos que no sean ni oxígeno ni hidrógeno.

2) Balancear el oxígeno con agua del lado contrario.

3) Balancear el hidrógeno con protones (H^+).

16

BALANCE DE REACCIONES REDOX

Para cada semirreacción

➤ Balance de carga

4) Verificar la carga neta en ambos lados de la ecuación.

5) Sumar moles de electrones para igualar cargas.

Una vez terminado el balance podemos identificar la reacción de oxidación (electrones del lado de los productos) y la de reducción (electrones del lado de los reactivos).

17

BALANCE DE REACCIONES REDOX

➤ Suma de semirreacciones

6) Verificar el número de electrones en cada semirreacción.

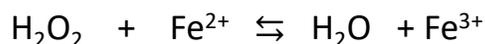
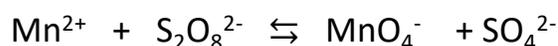
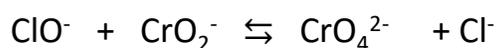
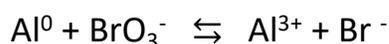
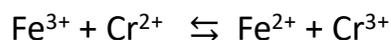
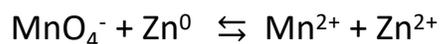
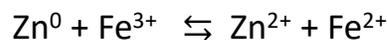
7) Multiplicar las semirreacciones, en caso necesario, por el factor correspondiente para eliminar los electrones.

7) Realizar la suma de las semirreacciones.

18

BALANCE DE REACCIONES REDOX

Tarea: Balancea las siguientes reacciones redox por el método de ion-electrón en medio ácido.



19

POTENCIAL ESTÁNDAR (E^0)

Como todo equilibrio químico, las reacciones redox deben de tener parámetro numérico que indique la espontaneidad de una reacción. Recordemos que en los equilibrios de complejación y de ácido-base dicha constante se obtiene o se calcula a partir de datos de constantes de equilibrio reportadas en la literatura (K_a , K_b , K_w , K_c , β_n).

Para las semirreacciones redox, no es posible definir una constante de equilibrio ya que se tienen electrones en la ecuación química, para los cuales no podemos definir una concentración molar en el planteamiento de la Ley de Acción de Masas.

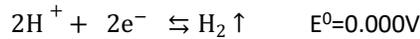
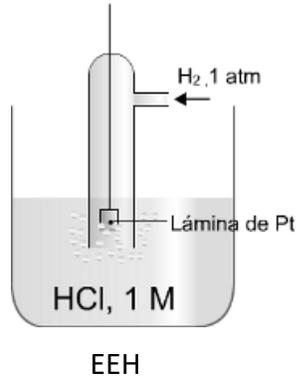


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][e^-]^n}$$

20

POTENCIAL ESTÁNDAR (E⁰)

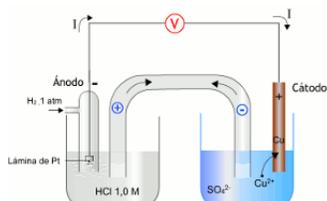
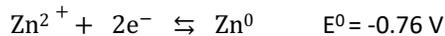
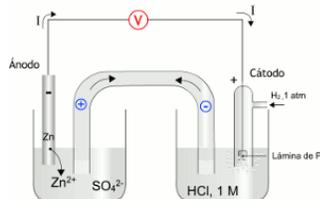
Considerando lo anterior para las semirreacciones se utiliza un parámetro denominado *potencial estándar* (E⁰), que es una medida que implica la capacidad del sistema de ceder o recibir electrones y está determinado bajo ciertas condiciones que son el que la concentración de todas las especies químicas sea igual a 1M, la temperatura constante y si hay presencia de especies en estado gaseoso la presión deberá ser de 1 atm, no es una medida absoluta, sino una diferencia con respecto a un sistema de referencia. La referencia más común es el electrodo estándar de hidrógeno (EEH).



21

POTENCIAL ESTÁNDAR (E⁰)

Si ahora combinamos el electrodo estándar de hidrógeno (EEH) con otros electrodos podemos tabular los potenciales normales de reducción (u oxidación) para cada uno de ellos, ya que la fuerza electromotriz estándar de la celda se puede calcular sumando los potenciales estándar del cátodo (reducción) y el ánodo (oxidación)



22

Tabla de potenciales estándar de reducción.

Apéndice H ■ Potenciales estándar de reducción

Reacción	E° (volios)	dE°/dT (mV/K)
SO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ S(s) + 2H ₂ O	0,450	-0,652
2H ₂ SO ₄ + 2H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ S ₂ O ₈ ²⁻ + 3H ₂ O	0,40	0,224
S(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ S(g)	0,174	-0,21
S(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ S(ac)	0,144	-0,23
S ₂ O ₈ ²⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2HS ₂ O ₅	0,10	
2S(s) + 2e ⁻ ⇌ S ₂ ²⁻	-0,340	-1,16
2S(s) + 2e ⁻ ⇌ S ₂ ²⁻	-0,50	-1,06
2SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻	-0,566	-1,23
SO ₄ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ S(s) + 6OH ⁻	-0,659	-1,288
SO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 6e ⁻ ⇌ S(s) + 8OH ⁻	-0,751	-1,41
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,936	-0,85
2SO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ S ₂ O ₃ ²⁻ + 4OH ⁻	-1,130	-1,00
2SO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ S ₂ O ₃ ²⁻ + 4OH ⁻	-1,71	
Bario		
Ba ²⁺ + 2e ⁻ + Hg ⇌ Ba(enHg)	-1,717	
Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba(s)	-2,906	-0,401
Berilio		
Be ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Be(s)	-1,968	0,60
Bismuto		
Bi ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Bi(s)	0,308	0,18
BiCl ₃ + 3e ⁻ ⇌ Bi(s) + 4Cl ⁻	0,16	
BiOCl(s) + 2H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ Bi(s) + H ₂ O + Cl ⁻	0,160	
Boro		
2B(s) + 6H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ B ₂ H ₆ (g)	-1,50	-0,296
B ₄ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 12e ⁻ ⇌ 4B(s) + 7H ₂ O	-0,792	
Bi(OH) ₃ + 3H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ B(s) + 3H ₂ O	-0,889	-0,492
Bromo		
BrO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ BrO ₂ + H ₂ O	1,745	-0,511
HOBr + H ⁺ + e ⁻ ⇌ $\frac{1}{2}$ Br ₂ (l) + H ₂ O	1,584	-0,75
BrO ₃ + 6H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ $\frac{1}{2}$ Br ₂ (l) + 3H ₂ O	1,513	-0,419
Br ₂ (ac) + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	1,098	-0,499
Br ₂ (l) + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	1,078	-0,611
Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	1,062	-0,512
BrO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Br ⁻ + 2OH ⁻	0,766	-0,94
BrO ₃ + 3H ₂ O + 6e ⁻ ⇌ Br ⁻ + 6OH ⁻	0,613	-1,287
Cadmio		
Cd ²⁺ + 2e ⁻ + Hg ⇌ Cd(enHg)	-0,380	
Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd(s)	-0,402	-0,029
Cd(C ₂ O ₄) ₂ (s) + 2e ⁻ ⇌ Cd(s) + C ₂ O ₄ ²⁻	-0,522	
Cd(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ Cd(s) + 2C ₂ O ₄ ²⁻	-0,572	
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd(s) + 4NH ₃	-0,613	
CdS(s) + 2e ⁻ ⇌ Cd(s) + S ²⁻	-1,175	

23
(Continúa)

POTENCIAL ESTÁNDAR (E⁰)

Por convenio de la IUPAC (o convenio europeo) las semireacciones y los potenciales de éstas siempre deben de estar escritos en sentido de la reducción.

Es importante resaltar que independientemente de si se tiene una semirreacción de reducción o de oxidación el valor del potencial (con su signo) *no se modifica*.



ECUACIÓN DE NERNST

Los potenciales estándares, como su nombre lo indica solo son aplicables cuando las especies químicas están en condiciones definidas de concentración temperatura y presión, pero cuando nos enfrentamos al trabajo de laboratorio no siempre podemos trabajar así.

Un fisicoquímico alemán llamado Walther Hermann **Nernst** demostró que el potencial es una medida relacionada con las concentraciones de las especies químicas involucradas y propone una ecuación para definir el potencial de un sistema al equilibrio:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Donde:

E^0 = potencial estándar de reducción

R = Constante de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T = Temperatura en Kelvin

n = número de electrones que interviene en la semirreacción

F = Constante de Faraday (96485 C/mol)

ln = base para logaritmo natural

25

ECUACIÓN DE NERNST

Teniendo en cuenta una temperatura de 25°C (298.15 K), sustituyendo los valores de las constantes físicas y realizando un cambio de base logarítmica la ecuación queda reducida a la siguiente expresión:

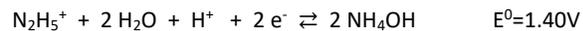
$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Los valores que se presentan entre corchetes corresponden a las concentraciones de cada una de las especies participantes, comúnmente se utilizan concentraciones molares en el caso de solutos, cuando se tienen gases disueltos en el equilibrio se utiliza la presión, cuando se tiene la presencia de un precipitado o en caso de un líquido puro se considera como uno.

26

ECUACIÓN DE NERNST

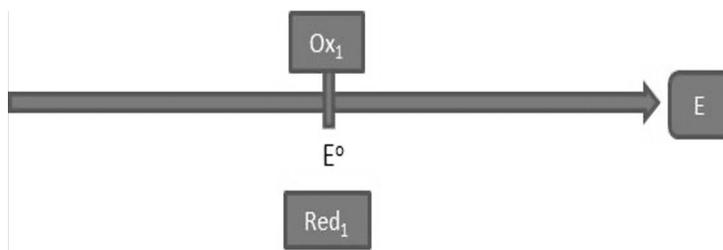
Tarea: Expresar la ecuación de Nernst para los siguientes pares redox:



27

ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

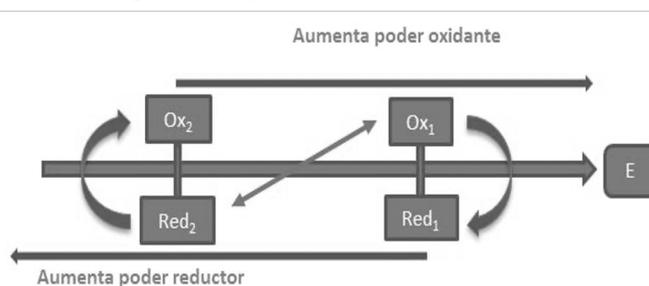
Con la finalidad de predecir la espontaneidad de las reacciones redox se realiza una escala de predicción de reacciones, similar a las revisadas en los capítulos anteriores, con la peculiaridad de que en ellas se colocan los valores de potencial estándar (potencial normal) y en la parte superior se ubica el oxidante y en la parte inferior el reductor correspondiente.



28

ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

La fuerza de los oxidantes aumenta hacia la derecha de la escala (valores mayores de potencial) mientras que la fuerza de los reductores se incrementa hacia la izquierda (valores menores de potencial). Es importante señalar que las reacciones más espontáneas son entre el oxidante y el reductor más fuertes, y que los productos de esta reacción son el reductor y el oxidante conjugado como lo muestra el siguiente esquema:



29

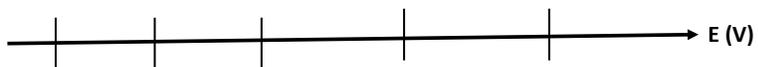
ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

Si tuviéramos en un vaso de precipitados una mezcla de tres reductores por ejemplo Cr^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} y se agregara poco a poco un oxidante fuerte, por ejemplo, MnO_4^- , se pueden predecir las reacciones y el orden de las mismas al colocar los pares en una escala de predicción de reacciones, para ello consideremos las siguientes semireacciones:

$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	$E^\circ = -0.408V$
$Sn^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	$E^\circ = 0.154V$
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$E^\circ = 0.771V$
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	$E^\circ = 1.512 V$

30

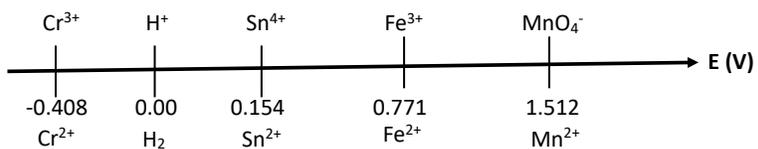
ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES



La primera reacción química será:

31

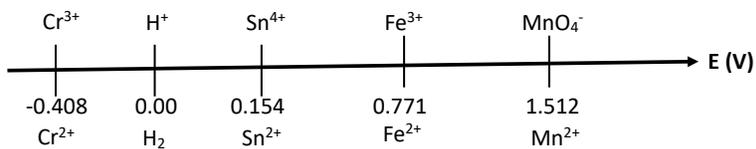
ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES



La segunda reacción química será:

32

ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES



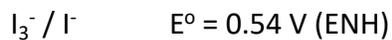
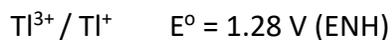
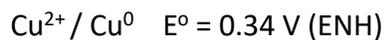
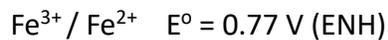
La tercera reacción química será:

Tarea: Calcular el valor de la Keq de las tres reacciones.

33

ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

Colocar los siguientes pares redox (Harris, 2012) en una escala de predicción de reacciones:

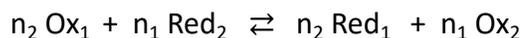


Si se tiene una mezcla de Fe²⁺, Cu⁰, I⁻ y Tl³⁺ establecer ¿cuál será el orden en que se lleven las reacciones si hay un exceso del agente oxidante que se agrega? Calcular las Keq.

34

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

La constante de equilibrio en estos sistemas se puede determinar teniendo en cuenta los semiequilibrios que participan en la reacción.



En donde n_1 y n_2 son coeficientes estequiométricos.

Las semireacciones implicadas en dicha reacción son:



35

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Si igualamos las expresiones de Nernst de las semireacciones implicadas tendremos:

$$E^\circ_1 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E^\circ_2 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Agrupando términos similares se obtiene:

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} - \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

36

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Para poder factorizar el término de la derecha se multiplica toda la expresión por n_1 y n_2 y se aplica la ley de los logaritmos que establece que $n \log A = \log A^n$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} - 0.06 \log \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}}$$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} + 0.06 \log \frac{[\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_2]^{n_1} [\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

37

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

$$\frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06} = \log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_2]^{n_1} [\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

Podemos ver que el término de la derecha es la ley de acción de masas de la constante de equilibrio, por tanto, podemos plantear que:

$$\frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06} = \log K_{\text{eq}}$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{\frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06}}$$

38

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

$$K_{eq} = 10^{\frac{n_1 n_2 (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{0.06}}$$

Es importante destacar los siguientes casos:

- E°_1 corresponde al potencial de la semirreacción de reducción, o bien al potencial de la especie oxidante de los reactivos, mientras que E°_2 corresponde al potencial de la semirreacción de oxidación o de la especie reductora de los reactivos.
- si n_1 y n_2 son iguales entonces no se tendrá que multiplicar las expresiones por el producto de ellos, sino solo por el valor que estos tengan.
- si n_1 y n_2 son múltiplos entonces el valor por el que se multiplica será el máximo común múltiplo de ellos

39

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Tarea: Balancear y Calcular el valor de la Keq para las siguientes reacciones redox.

- $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$
- $\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$
- $\text{Zn}^0 + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Zn}^0 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$
- $\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$
- $\text{Al}^0 + \text{BrO}_3^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{Br}^-$

40