ELECTROQUÍMICA

Ecuaciones de óxido-reducción

QUÍMICA GENERAL QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

FACULTAD DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO



Parte 1:

https://www.youtube.com/watch?v=moZG58Ki7B4&t=408s

Parte 2:

https://www.youtube.com/watch?v=L0xjGWGJQ1I

Dra. Graciela Valente

ELECTROQUÍMICA

Es la rama de la Química que trata el uso de las reacciones químicas espontáneas para producir electricidad, y el uso de la electricidad para producir reacciones químicas no espontáneas.

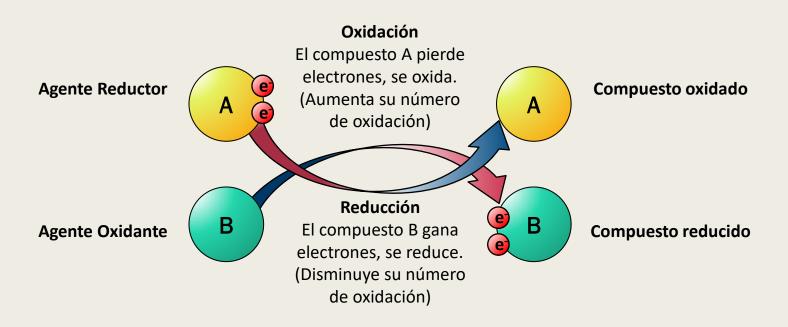
Entre las reacciones químicas más comunes e importantes se encuentran aquellas que implican cambios en el número de oxidación de las especies que intervienen. Estas reacciones reciben el nombre de reacciones de óxido-reducción o redox. La oxidación se refiere a la pérdida de electrones (aumenta el número de oxidación). A la inversa, la reducción implica la ganancia de electrones (disminuye el número de oxidación). Se puede observar que se verifica una transferencia de electrones del átomo que se oxida al átomo que se reduce.

La estudio de la electroquímica, permite explicar temas tan diversos como la construcción de baterías, la espontaneidad de las reacciones, la electrodeposición y la corrosión de metales.

La electroquímica posee varias aplicaciones entre las cuales es posible mencionar el uso de las baterías en un enorme número de dispositivos, permite realizar el seguimiento y análisis de las reacciones químicas, propiedades de las soluciones y procesos industriales. Brinda técnicas que permiten monitorear la actividad cerebral y del corazón, el pH de la sangre e incluso la presencia de contaminantes en el agua de consumo.

Reacciones de óxido-reducción

Una corriente eléctrica es el flujo de electrones a través de un circuito. Cuando se genera corriente en forma química, los electrones migran desde una ubicación donde se produce la oxidación hasta otro sitio en donde ocurre la reducción. Debido a que los procesos de oxidación y de reducción están involucrados en la generación de corriente eléctrica, las reacciones de óxido-reducción o redox son tema central en el estudio de la electroquímica.



Hemirreacciones

La clave para escribir e igualar las ecuaciones de las reacciones redox, es pensar en los procesos de oxidación y de reducción de manera individual.

Una hemirreacción es la oxidación o la reducción consideradas por separado.

En el proceso de oxidación ocurre la remoción (pérdida) de electrones y la hemirreacción de oxidación es una manera conceptual de informar este proceso.

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^{-}$$

Los electrones liberados aparecen a la derecha y no se expresa su estado porque están en tránsito. Las especies reducida y oxidada componen un par redox, en el ejemplo Fe²⁺/Fe.

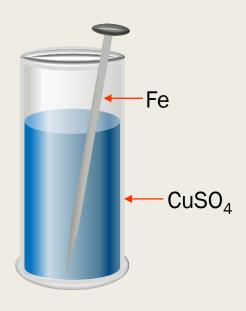
Para mostrar la adición (ganancia) de electrones a una especie, se escribe la correspondiente hemirreacción de reducción, donde los electrones ganados se escriben a la izquierda de la flecha.

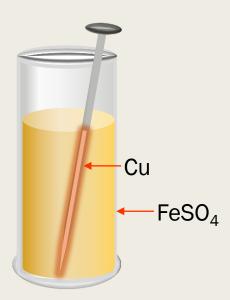
$$Cu^{2+}(ac) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$$

Esta hemirreacción también es conceptual, los electrones no están libres. En el ejemplo el par redox es Cu²⁺/Cu.

Las hemirreacciones expresan las dos contribuciones (oxidación y reducción) a una reacción redox completa.

$$Fe(s) + Cu^{2+}(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + Cu(s)$$





Igualación de las reacciones de óxido-reducción Método del ión-electrón

Siempre que se iguala una reacción química se debe obedecer la ley de la conservación de la masa. Cuando el balance es para reacciones redox, existe un requisito adicional, la ganancia y pérdida de electrones también debe estar balanceada.

En numerosas reacciones sencillas este balance se alcanza "automáticamente", sin embargo, muchas reacciones redox son más complejas, por lo cual es necesario aplicar un procedimiento para realizar la igualación.

Cuando se iguala una ecuación redox en solución acuosa, el agua puede formar parte de la reacción y obliga entonces a incluir H₂O, H⁺ u OH⁻.

En estos casos resulta conveniente separar la reacción en dos hemirreaciones, igualarlas de forma separada y finalmente sumarlas, para obtener la ecuación final completa.

Al efectuar la suma, se iguala el número de electrones liberados en la oxidación con el número de electrones utilizados en la reducción, porque en las reacciones no se crean ni se destruyen electrones.

Procedimiento

Paso 1. Identificar las especies que se oxidan y que se reducen a partir de sus números de oxidación.

Paso 2. Escribir dos ecuaciones esquemáticas, no igualadas, para las hemirreacciones de oxidación y de reducción.

Paso 3. Igualar todas las especies de las hemirreacciones, excepto H y O.

Paso 4. En solución ácida, igualar los átomos de oxígeno utilizando H₂O, y luego los átomos de hidrógeno agregando H⁺. Donde falta O se sumarán las moléculas de agua necesarias para igualar el número de O y en el otro lado se sumará el doble de iones H⁺.

En solución básica, igualar los átomos de oxígeno agregando del mismo lado igual número de moléculas de agua y en el otro lado de la igualdad el doble de iones OH⁻.

Paso 5. Igualar las cargas eléctricas, agregando electrones a la izquierda en la hemirreacción de reducción y a la derecha en la hemirreacción de oxidación.

Paso 6. De ser necesario, multiplicar cada hemirreacción por el factor que iguale el número de electrones de ambas, y luego sumarlas incluyendo los estados físicos de cada especie. En algunos casos es posible simplificar las hemirreacciones antes de combinarlas.

Finalmente, la apariencia de la ecuación se hace más simple al cancelar las especies que aparezcan a ambos lados de la flecha. Controlar que tanto las cargas como el número de átomos estén igualados.

APLICACIÓN

Ajuste de una reacción en medio ácido

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + KI \rightarrow MnSO_4 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Paso 1. Identificar las especies que se oxidan y que se reducen a partir de sus números de oxidación.

$$\begin{pmatrix} +1 & +7 & -2 \\ KMnO_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} +1 & +6 & -2 \\ H_2SO_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} +1 & -1 \\ KI \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} +2 & +6 & -2 \\ MnSO_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ I_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} +1 & +6 & -2 \\ K_2SO_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} +1 & -2 \\ H_2O \end{pmatrix}$$

Identificar moléculas o iones existentes en la disolución:

•
$$KMnO_a \rightarrow K^+ + MnO_a^-$$

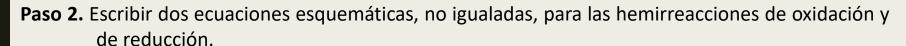
•
$$KMnO_4$$
 \rightarrow $K^+ + MnO_4^-$
• H_2SO_4 \rightarrow $2 H^+ + SO_4^{2-}$
• KI \rightarrow $K^+ + I^-$
• $MnSO_4$ \rightarrow $Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
• K_2SO_4 \rightarrow $2 K^+ + SO_4^{2-}$

• KI
$$\rightarrow$$
 K⁺ + I⁻

• MnSO₄
$$\rightarrow$$
 Mn²⁺ + SO₄²⁻

•
$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$

I₂ y H₂O están sin disociar (No ionizan)



Oxidación: $I^- \rightarrow I_2$ Reducción: $MnO_a^- \rightarrow Mn^{2+}$

Paso 3. Igualar todas las especies de las hemirreacciones, excepto H y O.

Oxidación: $2 l^- \rightarrow l_2$ Reducción: $MnO_a^- \rightarrow Mn^{2+}$

Paso 4. En solución ácida, igualar los átomos de oxígeno utilizando H₂O, y luego los átomos de hidrógeno agregando H⁺.

Oxidación: $2 l^- \rightarrow l_2$ Reducción: $8 H^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$

Paso 5. Igualar las cargas eléctricas, agregando electrones a la izquierda en la hemirreacción de reducción y a la derecha en la hemirreacción de oxidación.

Oxidación: $2 l^- \rightarrow l_2 + 2 e^-$ Reducción: $8 H^+ + MnO_4^- + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$

Paso 6. De ser necesario, multiplicar cada hemirreacción por el factor que iguale el número de electrones de ambas, y luego sumarlas incluyendo los estados físicos de cada especie.

Oxidación: 5) 2 $l^- \rightarrow l_2 + 2 e^-$ Reducción: 2) 8 H⁺ + MnO₄⁻ + 5 e⁻ \rightarrow Mn²⁺ + 4 H₂O

10 l^- + 16 H⁺ + 2 MnO₄⁻ + 10 e⁻ \rightarrow 5 l_2 + 10 e⁻ + 2 Mn²⁺ + 8 H₂O

2 KMnO₄(ac) + **8** H₂SO₄(ac) + **10** KI(ac) \rightarrow **2** MnSO₄(ac) + **5** I₂ (g) + **6** K₂SO₄(ac) + **8** H₂O(I)

APLICACIÓN

Ajuste de una reacción en medio básico

$$Cr_2(SO_4)_3 + KCIO_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCI + K_2SO_4 + H_2O$$

Paso 1. Identificar las especies que se oxidan y que se reducen a partir de sus números de oxidación.

Identificar moléculas o iones existentes en la disolución:

•
$$Cr_2(SO_4)_3$$
 \rightarrow $2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-}$
• $KCIO_3$ \rightarrow $K^+ + CIO_3^-$
• KOH \rightarrow $K^+ + OH^-$

•
$$K_2CrO_4$$
 \rightarrow 2 $K^+ + CrO_4^{2-}$

• KCI
$$\rightarrow$$
 K⁺ + Cl⁻

•
$$K_2SO_4$$
 \rightarrow $2K^+ + SO_4^{2-}$

H₂O está sin disociar.

Paso 2. Escribir dos ecuaciones esquemáticas, no igualadas, para las hemirreacciones de oxidación y de reducción.

Oxidación: $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$

Reducción: $CIO_3^- \rightarrow CI^-$

Paso 3. Igualar todas las especies de las hemirreacciones, excepto H y O.

Oxidación: $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$

Reducción: $ClO_3^- \rightarrow Cl^-$

Paso 4. En solución básica, igualar los átomos de oxígeno utilizando H₂O, y al otro lado de la igualdad agregando OH⁻.

Oxidación: $8 (OH)^{-} + Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-} + 4 H_2O$

Reducción: $3 \text{ H}_2\text{O} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6 \text{ (OH)}^-$

Paso 5. Igualar las cargas eléctricas, agregando electrones a la izquierda en la hemirreacción de reducción y a la derecha en la hemirreacción de oxidación.

Oxidación: $8 (OH)^{-} + Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-} + 4 H_2O + 3 e^{-}$

Reducción: $3 \text{ H}_2\text{O} + \text{ClO}_3^- + 6 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6 \text{ (OH)}^-$

Paso 6. De ser necesario, multiplicar cada hemirreacción por el factor que iguale el número de electrones de ambas, y luego sumarlas incluyendo los estados físicos de cada especie.

Oxidación: 2) 8 (OH) + $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-} + 4 H_2O + 3 e^{-}$

Reducción: $3 H_2O + ClO_3^- + 6 e^- \rightarrow Cl^- + 6 (OH)^-$

16 (OH)⁻ + 2 Cr³⁺ + 3 H₂O + ClO₃⁻ + 6 e⁻
$$\rightarrow$$
 2 CrO₄²⁻ + 8 H₂O + 6 e⁻ + Cl⁻ + 6 (OH)⁻
10 0 5 0

 $Cr_2(SO_4)_3(ac) + KCIO_3(ac) + 10 KOH(ac) \rightarrow 2 K_2CrO_4(ac) + KCI(ac) + 3 K_2SO_4(ac) + 5 H_2O(I)$

Ejemplo 1. Balancear, usando el método del ión-electrón, la reacción en medio acuoso entre ácido clorhídrico y cromato de potasio para dar como productos cloruro de cromo (III), cloruro de potasio, cloro molecular y agua.

$$6 \text{ Cl}^{-} + 16 \text{ H}^{+} + 2 \text{ CrO}_{4}^{2-} + 6 \text{ e}^{-} \rightarrow 3 \text{ Cl}_{2} + 6 \text{ e}^{-} + 2 \text{ Cr}^{3+} + 8 \text{ H}_{2}\text{O}$$

Por tanteo
$$2 \text{ K}_2\text{CrO}_4(\text{ac}) + 16 \text{ HCl(ac)} \rightarrow 2 \text{ CrCl}_3(\text{ac}) + 4 \text{ KCl(ac)} + 3 \text{ Cl}_2(\text{g}) + 8 \text{ H}_2\text{O(I)}$$

Ejemplo 2. El ácido nítrico concentrado reacciona con el cobre para formar nitrato de cobre (II), dióxido de nitrógeno y agua. Ajustar la reacción por el método del ion-electrón.

Agente reductor

Agente oxidante

$$HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$

Oxidación:

 $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2e^ e^-$

Reducción: 2) $2H^+ + NO_3^- + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$
 $e^ e^ e^-$

$$Cu^{0} + 4 H^{+} + 2 NO_{3}^{-} + 2 e^{-} \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^{-} + 2 NO_{2} + 2 H_{2}O$$

$$4 \text{ HNO}_3(ac) + Cu^0(s) \rightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2 NO_2(g) + 2 H_2O(l)$$

Ejemplo 3. Igualar por el método del ión-electrón, la reacción entre dióxido de manganeso y clorato de potasio en medio básico (hidróxido de potasio), para obtener como productos manganato de potasio, cloruro de potasio y agua.

Agente oxidante

Agente reductor

$$MnO_2 + KCIO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCI + H_2O$$

Oxidación: 3) 4 (OH)⁻ + MnO₂
$$\rightarrow$$
 MnO₄²⁻ + 2 H₂O + 2 e⁻

Reducción: $3 H_2O + ClO_3^- + 6 e^- \rightarrow Cl^- + 6 (OH)^-$

12 (OH)⁻ + 3 MnO₂ + 3 H₂O + ClO₃⁻ + 6 e⁻
$$\rightarrow$$
 3 MnO₄²⁻ + 6 H₂O + 6 e⁻ + Cl⁻ + 6 (OH)⁻
6 0 3 0

 $3 \text{ MnO}_2(s) + \text{KClO}_3(ac) + 6 \text{ KOH}(ac) \rightarrow 3 \text{ K}_2 \text{MnO}_4(ac) + \text{KCl}(ac) + 3 \text{ H}_2 \text{O}(l)$

BIBLIOGRAFÍA

- P. Atkins y L. Jones. Principios de Química. 5ª edición (2010). Ed. Médica panamericana.
- T. Brown, H. Le May y B. Bursten. Química: la ciencia central. 7ª edición (1998). Ed Prentice- Hall. Capítulo 20.
- R.Petrucci, W.Harwood y F. Herring. Química General. 8^a edición. (2003).
 Ed. Prentice Hall
- Whitten, K.W., Davis, R. E., Peck, M.L. Química. 10^a edición (2015). Ed. Cengage Learning.