

EQUILIBRIOS ÓXIDO-REDUCCIÓN

Guadalupe Martínez Juárez
Julio César Botello Pozos
Berenice Gómez Zaleta

**Trabajo realizado con el apoyo
de los programas:**

**UNAM PAPROTUL 2015 C2015-7
UNAM DGAPA PAPIME PE201818**

Equilibrios de Oxido-reducción (Redox)

Número de
electrones
intercambiados en
la semirreacción

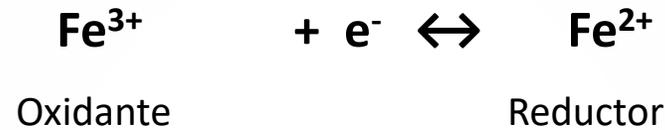


El **oxidante** es la especie que se reduce, es decir, acepta electrones

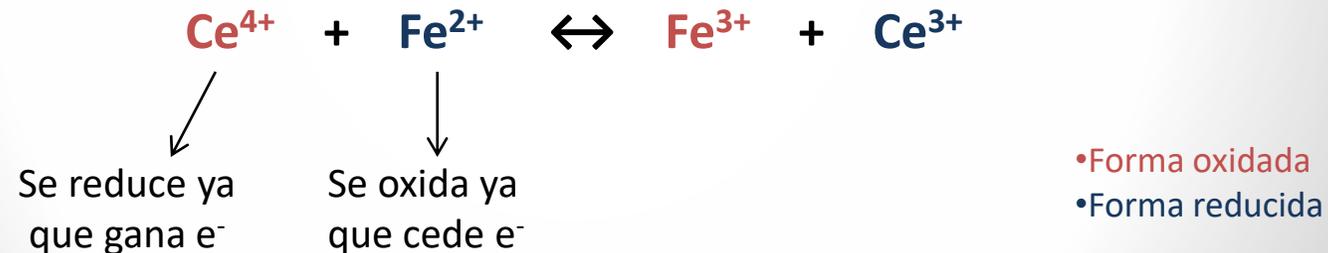
El **reductor** es la especie que se oxida, es decir, cede electrones

Una especie química puede comportarse como oxidante o reductor, ya que las reacciones Redox se dan en pares, es decir, para que una especie se oxide, debe de reducirse otro.

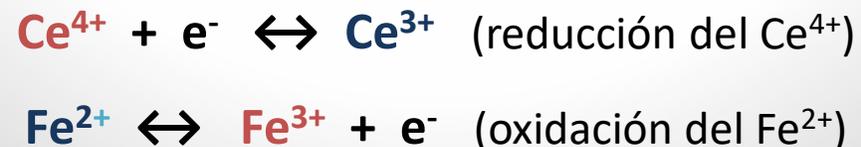
Existen pares Redox de una misma especie. A estos pares se les conoce como semirreacciones, un ejemplo sería el semiequilibrio del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, el cual se expresa de la siguiente manera:



Pero, ¿si tuviéramos en solución dos pares Redox qué especie actúa como oxidante o reductor y cuál es el producto? Veamos el ejemplo el siguiente:

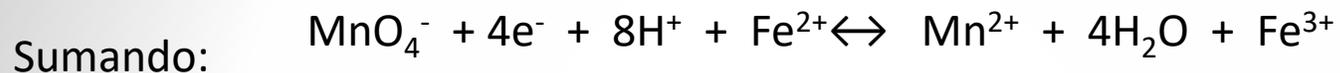
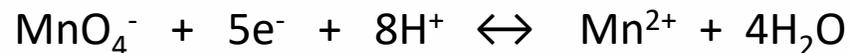


Es decir, se pueden plantear las dos semirreacciones y la suma de ellas es una reacción oxido-reducción (redox):

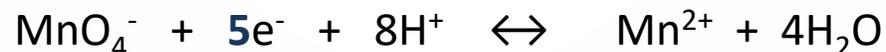


BALANCE DE ECUACIONES REDOX

El balance de la reacción toma mucha importancia en los equilibrios Redox, ya que la mayoría de las reacciones no son de estequiometría uno a uno. Veamos la reacción entre el permanganato de potasio y el ion ferroso, las semireacciones son:



Nótese que si hacemos la suma de las semirreacciones el electrón del lado derecho se eliminaría con solo uno de los del lado izquierdo, sin embargo nos quedarían 4e^- a la izquierda de la reacción pero en una reacción química «*no podemos tener*» electrones en el medio; así que se debe de multiplicar por cinco la semirreacción del ion ferroso-férrico y de esta forma eliminar los electrones al sumar:



Los 5e^- se eliminan ya que están de ambos lados de la reacción y por tanto queda:



Etapas para balancear una semirreacción electroquímica

Realizar el balance de masa (iniciando con especies distintas al Hidrógeno y Oxígeno)

Balancear el Oxígeno poniendo del otro lado de la ecuación una molécula de agua por cada Oxígeno faltante

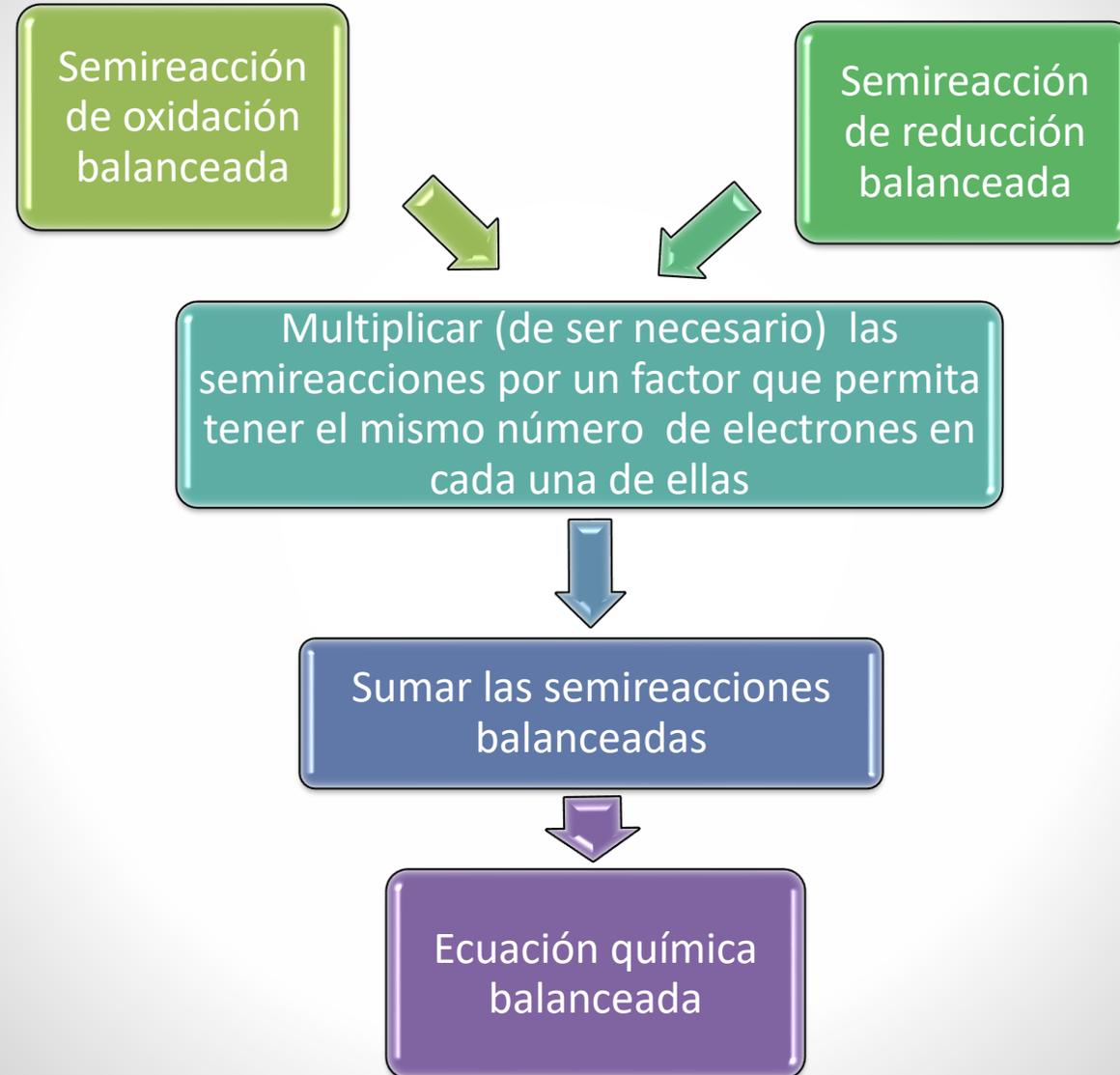
Balancear el Hidrógeno colocando un H^+ del lado opuesto de la reacción por cada Hidrógeno faltante

Balance de carga

Balancear la carga colocando electrones en el lado que tenga una carga más positiva hasta que la carga sea la misma en ambos lados

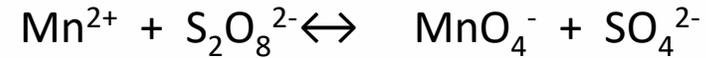
Balance de masa

Etapas para balancear una reacción Redox

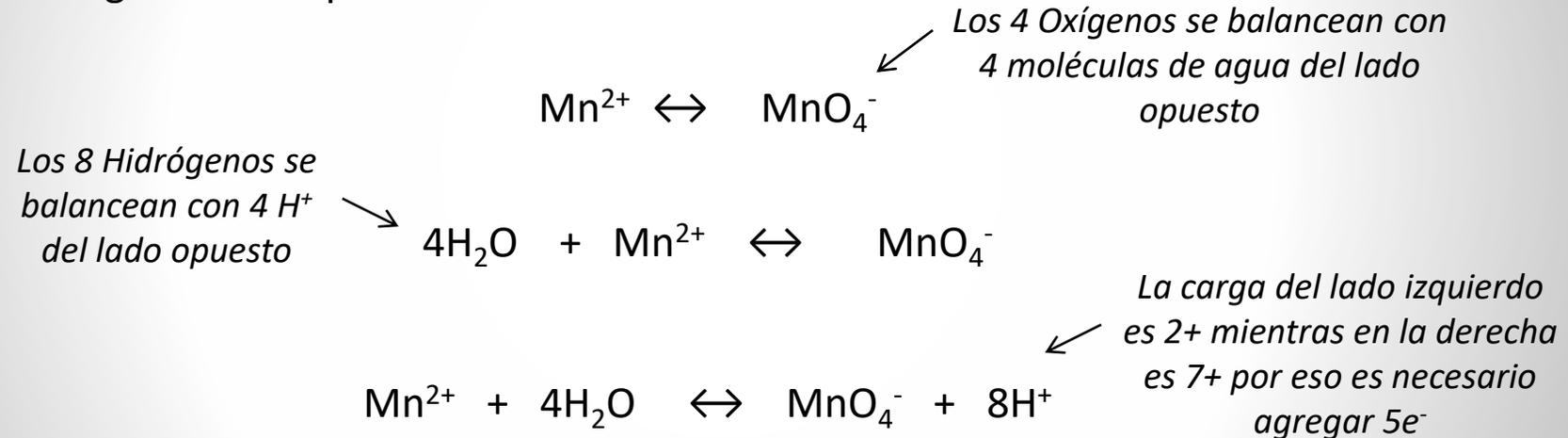


Ejemplo

Balancear la siguiente reacción:



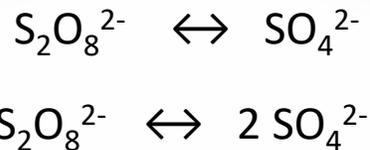
El primer paso es identificar las semirreacciones, una de ellas es entre el Mn^{2+} y el MnO_4^- y la otra entre el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y el SO_4^{2-} . El segundo paso es balancear la masa de las especies siguiendo los pasos antes descritos:



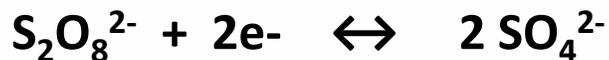
Semirreacción balanceada

Ahora las especies de Azufre

Dado que el número de O es igual en ambos lados y no hay H solo se balancean las cargas

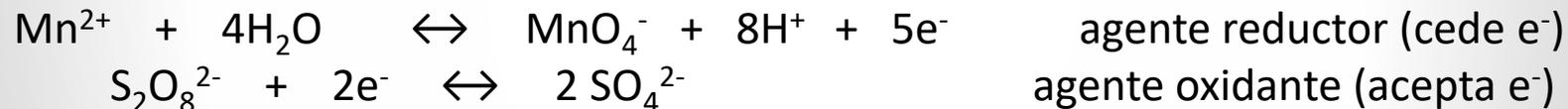


Se pone un 2 para tener el mismo número de Azufres que del lado izquierdo

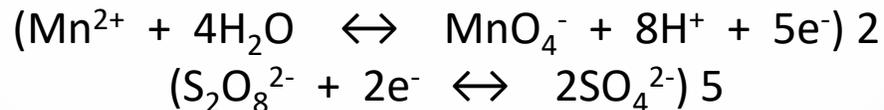


Semirreacción balanceada

El siguiente paso es identificar cual es el oxidante y cuál es el reductor.

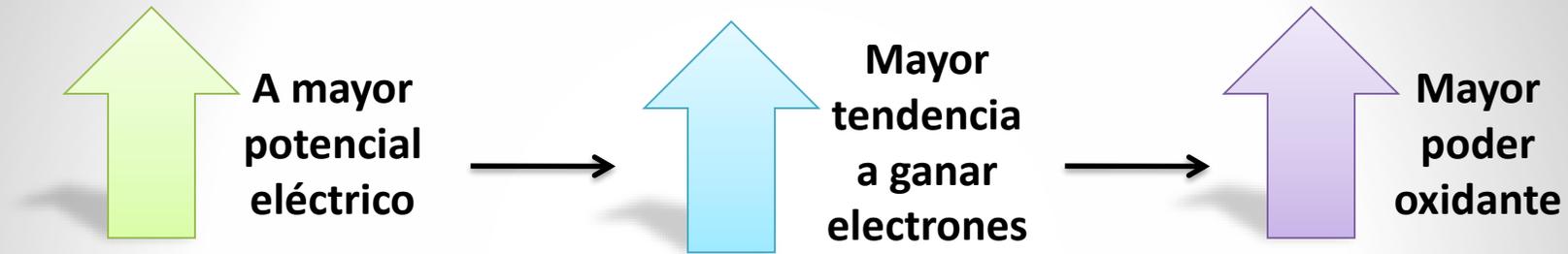


El siguiente paso es eliminar los electrones multiplicando por factores que nos permitan ello:



POTENCIAL ESTÁNDAR (E°)

La tendencia de un elemento a actuar como un agente oxidante o reductor puede medirse en términos de potencial eléctrico (E), al igual que la K_A o K_B se utiliza para conocer la espontaneidad en una reacción ácido-base.



El *potencial estándar* (E°) de una semirreacción determinada, se define como su potencial a 25°C , 1 atmósfera de presión y una concentración de iones de 1 M (condiciones estándar). Estos potenciales se han determinado experimentalmente tomando por convención como referencia al potencial estándar del hidrógeno, con un valor de 0.00 V.

Por convenio de la IUPAC las semirreacciones y los potenciales de estas siempre deben de estar escritos en sentido de la reducción y cuando se requiera escribir un semiequilibrio en sentido de la oxidación, el signo del potencial se invierte.

ECUACIÓN DE NERNST

Walther H. Nernst, un fisicoquímico alemán, estableció la relación entre el potencial del sistema y la concentración de las especies presentes a través de la siguiente ecuación:



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

Donde

E°= potencial estándar

R= constante universal de los gases (8.314JK⁻¹mol⁻¹)

T= temperatura absoluta

n= número de electrones que se intercambian en la reacción

F= constante de Faraday (96485)

ln= logaritmo natural

Ox = oxidante

Red= reductor

Sustituyendo los valores de las constantes físicas, realizando un cambio de base logarítmica y teniendo en cuenta que la temperatura es de 25°C la fórmula queda reducida a la siguiente expresión:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

De tal forma que para calcular el potencial de un par redox en condiciones no estándares se utiliza la siguiente ecuación :

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

Ejemplo

Se tienen los siguientes pares redox:



$$E = 1.9 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Ag^{3+}]}{[Ag^+]}$$

↑
**Electrones
intercambiados**

← **Oxidante**
← **Reductor**



Las concentraciones se elevan al coeficiente estequiométrico

El H_2O es el disolvente por lo que su actividad es uno (por convenio) así que se omite en la expresión de Nernst

$$E = 1.40 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+]^2 [\text{H}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}$$



$$E = 1.46 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{NO}^+]}{[P_{\text{NO}}]}$$

Dado que es un gas, no se escribe la concentración sino la presión parcial de éste

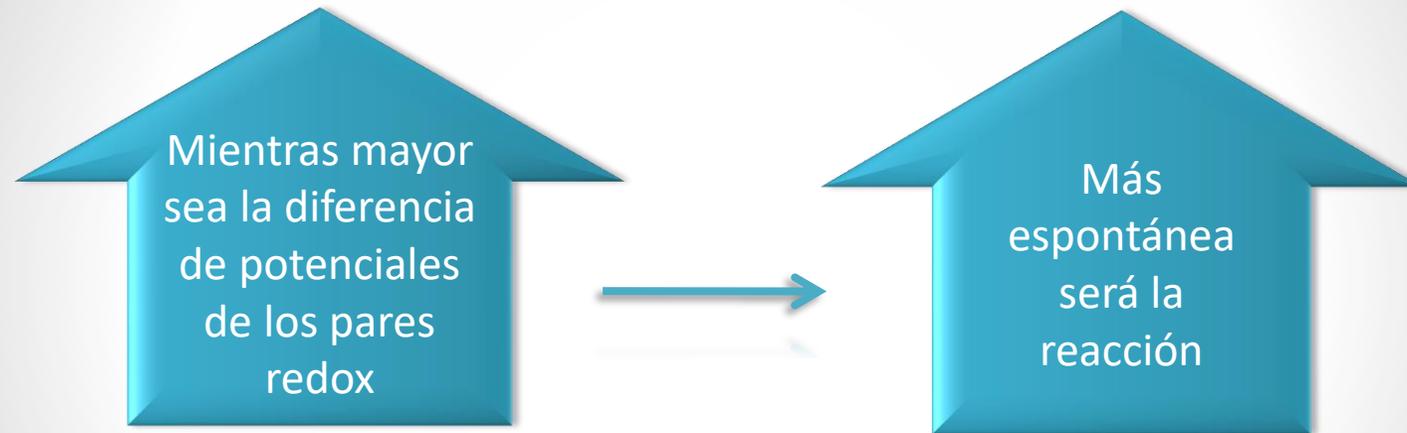


Un sólido presenta una actividad igual a uno, por lo que se omite de la ecuación de Nernst

$$E = 0.208 + \frac{0.0592}{1} \log [\text{SbO}^+] [\text{H}^+]^2$$

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Un parámetro para saber si se lleva a cabo una reacción entre un oxidante y un reductor es el potencial de los pares redox



La **constante de equilibrio** es un parámetro importante que indica la espontaneidad y la cuantitatividad de una reacción. En seguida se muestra como se obtiene la ecuación para calcular la constante de equilibrio en óxido-reducción:

Consideremos la reacción general redox:



en donde n_1 y n_2 son coeficientes estequiométricos. Las semirreacciones implicadas y sus correspondientes expresiones de Nernst son:

$$(\text{Ox}_1 + n_1 e^- \leftrightarrow \text{Red}_1) \quad E = E^\circ_1 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$(\text{Red}_2 + n_2 e^- \leftrightarrow \text{Ox}_2) \quad E = E^\circ_2 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Si igualamos las expresiones de Nernst de las semirreacciones 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:

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

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 $n \log A = \log A^n$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}} - 0.06 \log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2}}$$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}} + 0.06 \log \frac{[Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2}}$$

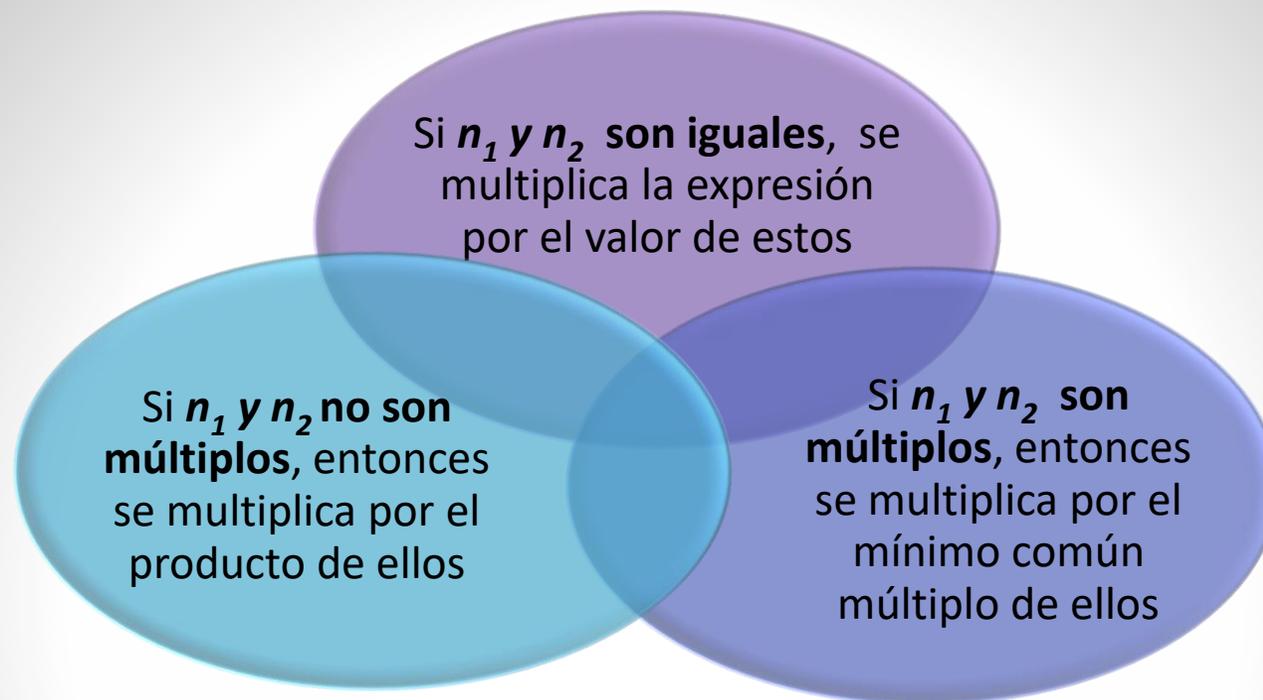
$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}}{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}$$

$$\frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06} = \log \frac{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}}{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}$$

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

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

Al calcular la constante de equilibrio se debe tener en cuenta que:



Ejemplo

Considere las siguientes reacciones y determine el valor de la constante de equilibrio:



Sustituimos los valores en la ecuación para obtener la constante de equilibrio

$$K_{eq} = 10^{\frac{5(1.51-0.77)}{0.06}} = \mathbf{10^{61.667}}$$



$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0 \quad E^0 = 0.34\text{V}$

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0 \quad E^0 = -0.76\text{V}$

$n_1 = n_2$ por tanto solo se multiplica por 2

$$K_{eq} = 10^{\frac{2(0.34 - (-0.76))}{0.06}} = \mathbf{10^{36.667}}$$



$\text{IO}_3^- / \text{I}^- \quad E^0 = 1.136\text{V}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \quad E^0 = 0.08\text{V}$

$n_1 = 6$ y $n_2 = 2$, estos son múltiplos por tanto se emplea el máximo común múltiplo que es 6

$$K_{eq} = 10^{\frac{6(1.136-0.08)}{0.06}} = \mathbf{10^{105.6}}$$

ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

Consideremos el par redox:



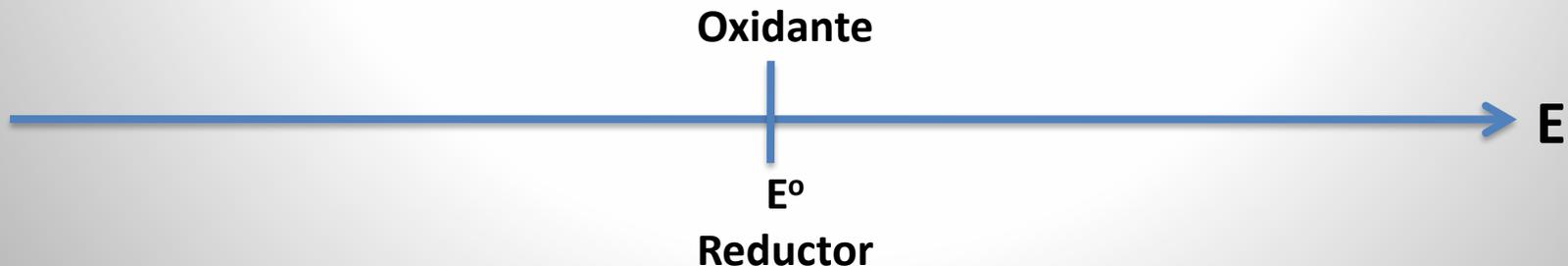
La expresión de Nernts sería:

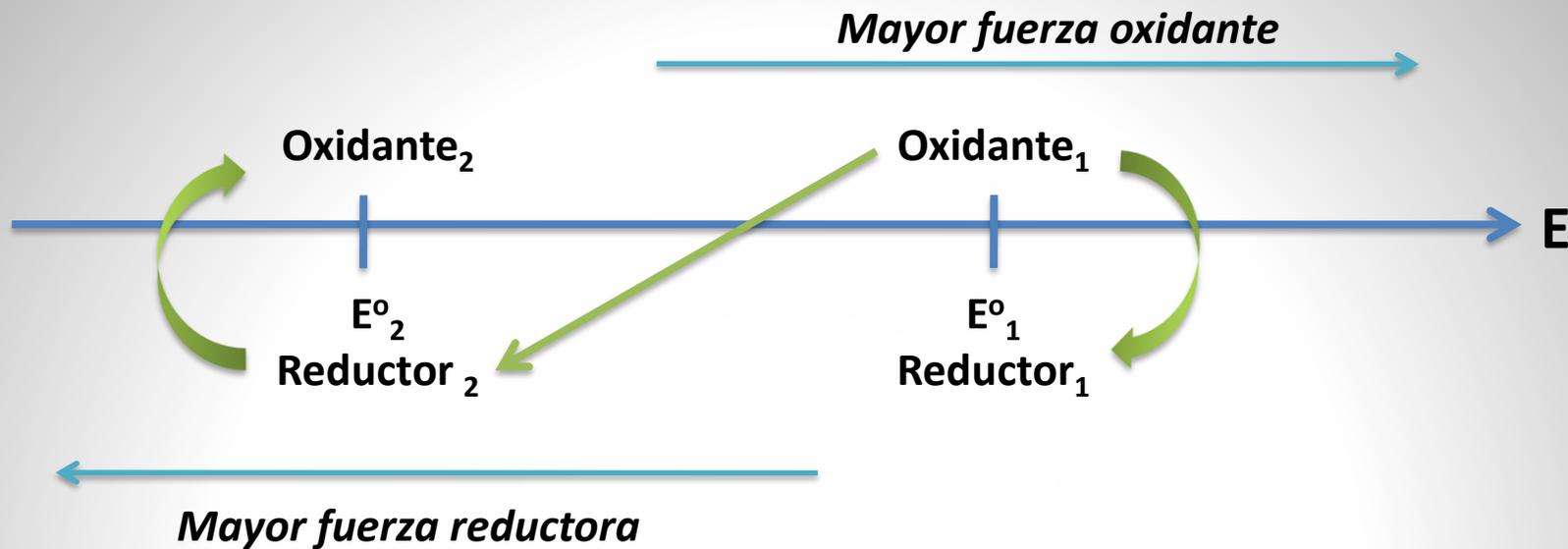
$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Si consideramos que la $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ entonces el término logarítmico se hace cero por tanto:

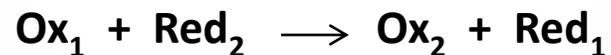
$$E = E^\circ$$

Considerando esto tenemos que una escala de potenciales se escribe de la siguiente forma:

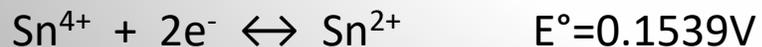




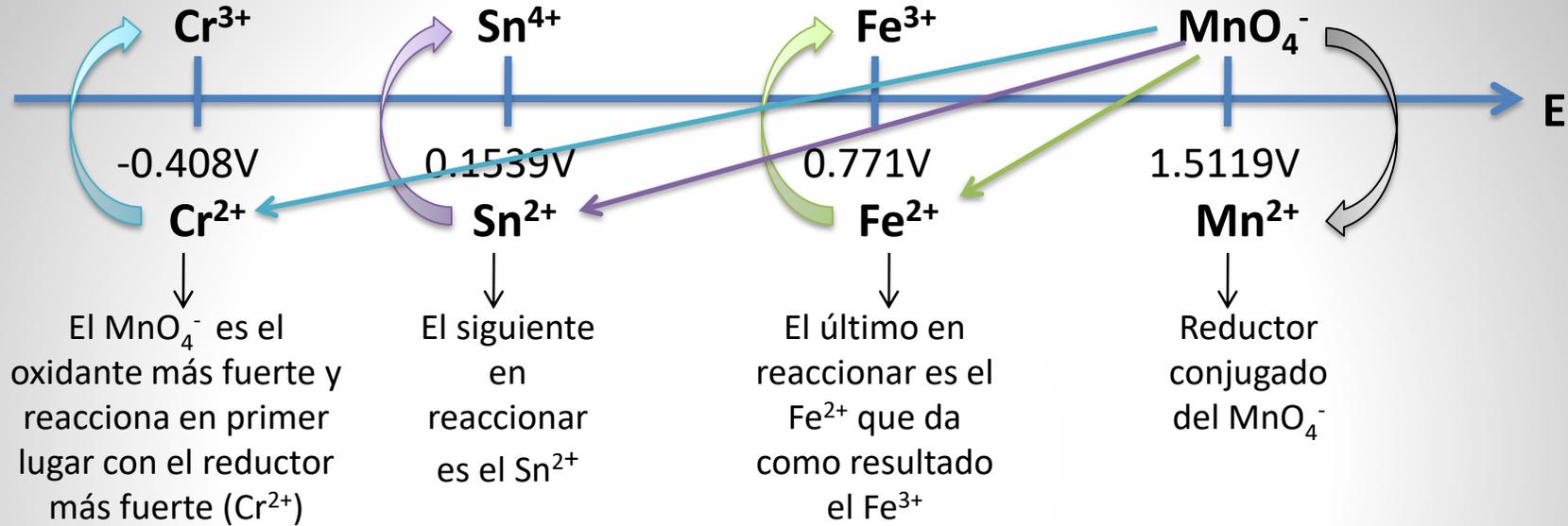
Con base en esto tenemos la siguiente reacción espontánea:



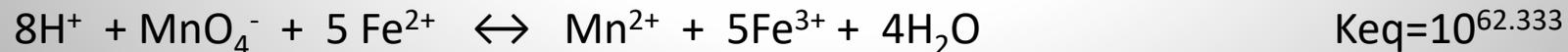
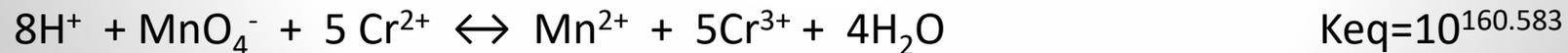
Considerando que tenemos una mezcla de Cr^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} y se agrega MnO_4^- en exceso, se puede predecir las reacciones y el orden de las mismas, para ello tomemos en cuenta las siguientes semirreacciones:



La escala sería la siguiente:



Por tanto el orden de las reacciones será:



VALORACIONES REDOX

Para establecer las cantidades de reactivos y productos que se tiene al alcanzar el equilibrio en la valoración por cada adición de volumen de valorante se desarrolla una tabla de variación de cantidades molares (TVCM):

	aOx_1	+	$bRed_2$	\leftrightarrow	cOx_2	+	$dRed_1$
In)	C_0V_0						
ag)			CV				
APE)	$C_0V_0 - a/b CV$		$b\varepsilon$		$c/b CV$		$d/b CV$
PE)	$a\varepsilon$		$b\varepsilon$		$c/a C_0V_0$		$d/a C_0V_0$
DPE)	$a\varepsilon$		$CV - b/c C_0V_0$		$c/a C_0V_0$		$d/a C_0V_0$

* C_0V_0 = Concentración y volumen inicial del analito; CV = Concentración y volumen agregado del valorante

Ejemplo

Se tienen 35 mL de una solución de Sn^{2+} , la cual se valora con una solución de Ti^{3+} 0.1 M, utilizándose un volumen de 20 mL para alcanzar el punto de equivalencia:

- Plantear la reacción de valoración
- Determinar su constante de equilibrio
- Elaborar una TVCM particular para esta reacción
- Trazar la curva de valoración

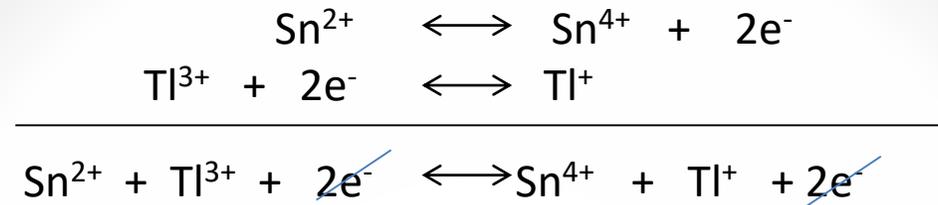
a) Para poder plantear la reacción, primero elaboramos una escala de predicción de reacción para saber si la reacción es espontánea:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.139 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+}} = 1.28 \text{ V}$$



Por tanto se establece la siguiente reacción



b) Su constante de equilibrio se calcula entonces de la siguiente manera

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

$$K_{eq} = 10^{\frac{2(1.28 - 0.139)}{0.06}}$$

$$K_{eq} = 10^{38.03}$$

La constante de equilibrio es mayor a la unidad y por mucho, por lo que podemos afirmar que la reacción es espontánea, lo que indica que es factible llevar a cabo la valoración.

c) Para la TVCM tenemos:

	Sn^{2+}	+	Tl^{3+}	\leftrightarrow	Sn^{4+}	+	Tl^{+}	Función para calcular el E
In)	C_oV_o							∞ (solo existe el reductor)
ag)			CV					
APE)	$C_oV_o - CV$		ε		CV		CV	$E = E^o + \frac{0.06}{n} \log \frac{[CV]}{[C_oV_o - CV]}$
PE)	ε		ε		C_oV_o		C_oV_o	$E = \frac{n_1 E_1^o + n_2 E_2^o}{n_1 + n_2}$
DPE)	ε		$CV - C_oV_o$		C_oV_o		C_oV_o	$E = E^o + \frac{0.06}{n} \log \frac{[CV - C_oV_o]}{[C_oV_o]}$

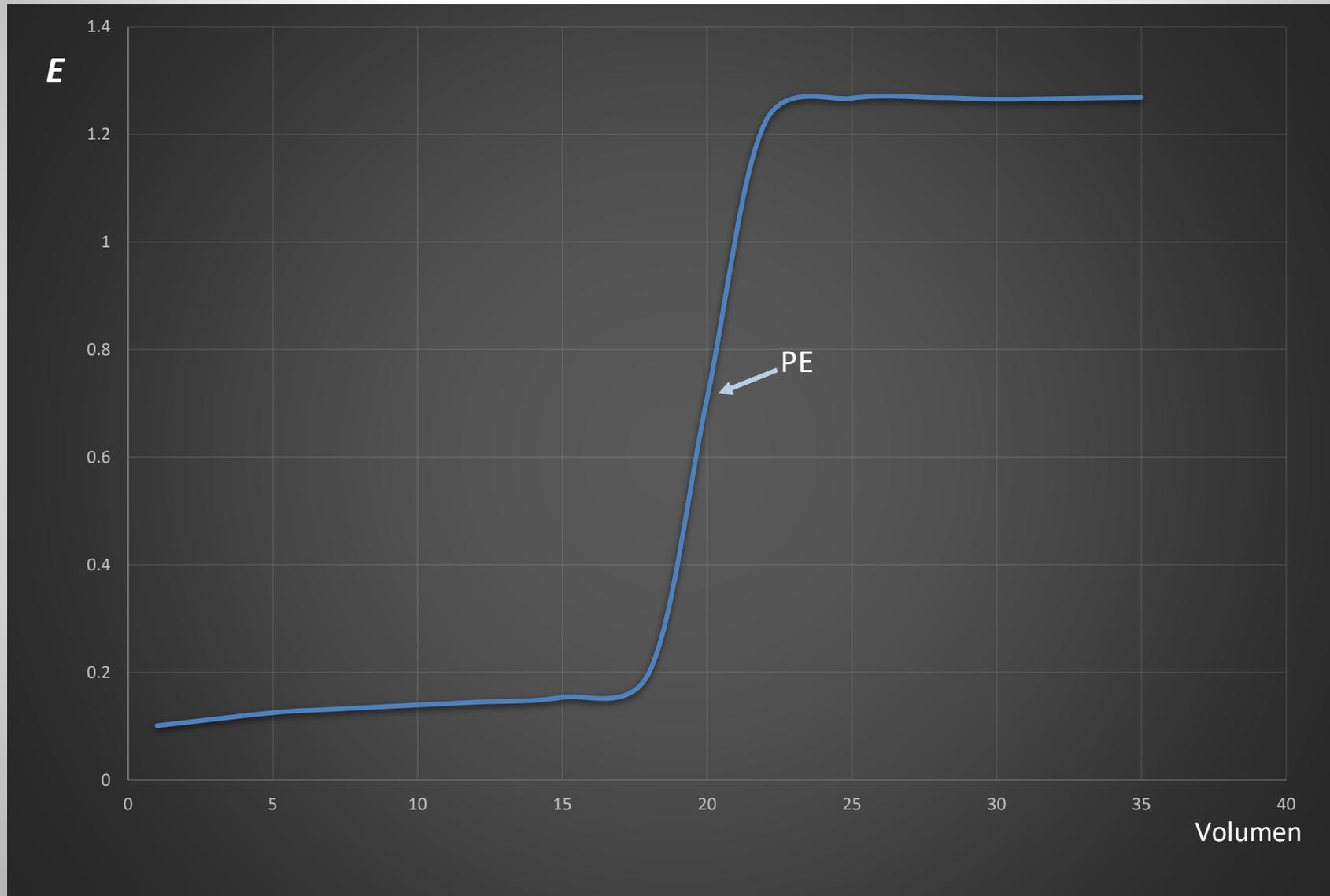
Sabiendo que

$$C = 0.1 \text{ M} \quad V = X \text{ mL} \quad VPE = 20 \text{ mL}$$
$$C_0 = 0.057 \quad V_0 = 35 \text{ mL} \quad C_0V_0 = 2 \text{ mmol}$$

Entonces:

	V TI (mL)	Función	E
Inicio	0	-----	∞ (solo existe el reductor)
APE	10	$E = 0.139 + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{0.1 * 10}{2 - 1} \right)$	0.1390
PE	20	$E = \frac{(2 * 0.139) + (2 * 1.28)}{4}$	0.7095
DPE	30	$E = 1.28 + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{3 - 2}{2} \right)$	1.2709

d) Con esta información podemos trazar la curva de valoración teórica, la cual se muestra a continuación:



Institución

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
Universidad Nacional Autónoma de México

Autores

Guadalupe Martínez Juárez
Julio César Botello Pozos
Berenice Gómez Zaleta

Agradecimiento

Se agradece el apoyo para la elaboración de este trabajo a los proyectos
PAPROTUL 2015 C2015-7
DGAPA PAPIME PE 201818