

CAPÍTULO 8

Reacciones de oxidación-reducción

Virginia Vetere

En este capítulo nos proponemos identificar reacciones químicas donde ocurren transferencia de electrones entre los reactivos, denominadas reacciones de oxidación-reducción. Diferenciaremos los procesos conocidos como oxidación y reducción. Presentaremos algunos agentes oxidantes y reductores de uso común en los laboratorios de análisis químicos.

Aplicaremos un método para el balanceo de ecuaciones que interpretan reacciones químicas con transferencia de electrones. Este método se conoce como del ion-electrón (su nombre nos dará una clave para aplicarlo).

Por último, emplearemos la información provista por la ecuación química para la resolución de algunos ejercicios de importancia práctica.

Lectura inicial

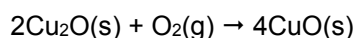
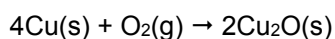
La cúpula del Congreso de la Nación Argentina

El Palacio del Congreso de la Nación Argentina, sede del Poder Legislativo, se encuentra en la Ciudad de Buenos Aires. Este imponente edificio ha sido testigo a lo largo del tiempo, de la lucha de lxs ciudadanxs, que se manifestaron frente a sus puertas por la promulgación de leyes que ampliaran los derechos de lxs argentinxs. El edificio fue inaugurado en 1906, aún sin finalizar su construcción, y terminado en 1946. Es de estilo ecléctico grecorromano y posee una majestuosa cúpula de 80 metros de altura, revestida en cobre, de un color verde muy característico (Congreso de la Nación Argentina, 2021).

El cobre es un metal que, seguramente, has visto en adornos, utensilios y en los cables que conducen la electricidad. Habrás notado su particular color rojizo y su brillo. En este punto, probablemente te preguntes por qué la cúpula del emblemático edificio del Congreso posee un color verdoso.

El cobre, en contacto con la atmósfera, participa de una serie de reacciones químicas que conducen a su oxidación. Durante este proceso el Cu metálico se transforma en sustancias que

contienen Cu^+ y Cu^{2+} . A continuación, se muestran las reacciones de formación de los compuestos de Cu^{2+} que dan el característico color verde a las piezas de cobre oxidadas, y cuya composición puede variar de acuerdo con el ambiente y el tiempo de exposición:



Si el aire está contaminado con azufre, debido por ejemplo a la quema de combustibles fósiles, puede formarse CuS . Con el paso del tiempo el CuO y el CuS reaccionan lentamente con el dióxido de carbono y el agua presentes en la atmósfera para formar $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$; $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ y/o $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ que dan el color verdoso característico que recubre a las piezas de cobre (Leygraf y col, 2019; Copper Development Association, 2021).

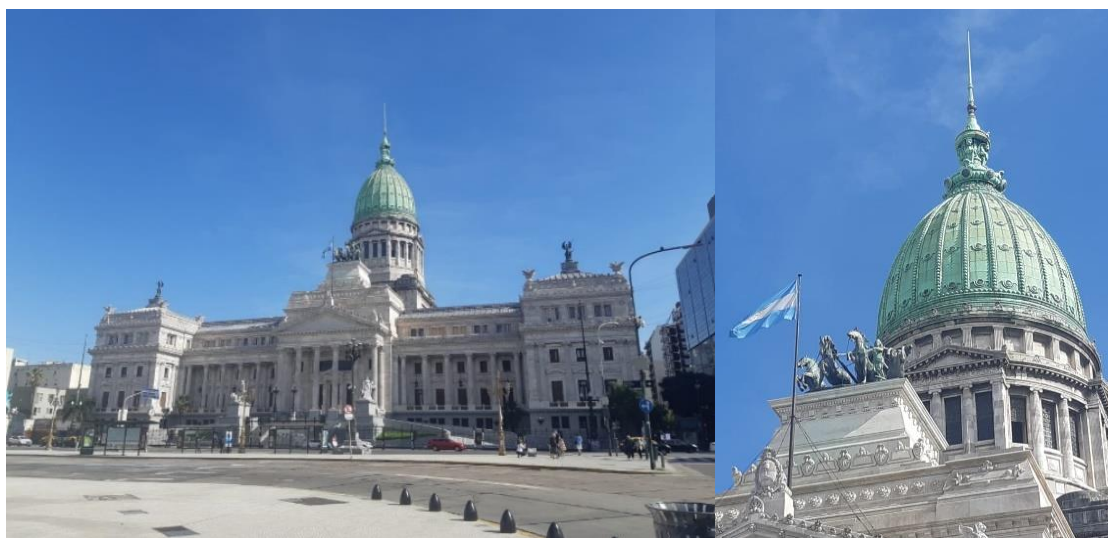


Figura 8.1. Fotos del Palacio del Congreso de la Nación. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

Si bien la comprensión de las reacciones que conducen a la formación de estos compuestos está fuera del alcance de este libro, podemos hacer algunas observaciones generales que nos servirán como punto de partida para lo que estudiaremos en este capítulo. El cobre, originalmente con número de oxidación 0, se transforma en compuestos que contienen el catión Cu^{2+} , perdiendo dos electrones por cada átomo metálico. Este proceso se denomina **oxidación** y se dice que el cobre se ha oxidado. Para que el proceso de oxidación ocurra debe estar presente alguna sustancia capaz de ganar los electrones perdidos por el cobre, en este caso es el O_2 atmosférico. De forma simplificada, el O_2 se transforma en ion óxido, cambiando el número de oxidación del elemento de 0 a -2. Un proceso como este, en el que una sustancia gana electrones, disminuyendo su número de oxidación, se denomina **reducción**, y diremos entonces que el O_2 se redujo.

Este tipo de procesos químicos, donde existe transferencia de electrones entre las sustancias participantes, se denominan **reacciones de oxidación-reducción** y su estudio será el objetivo del presente capítulo.

Reacciones de oxidación-reducción

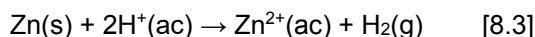
Las **reacciones de oxidación-reducción (o redox)**, son aquellas en las que ocurre transferencia de electrones entre los reactivos y, por lo tanto, los átomos de algunos de los elementos de las sustancias intervinientes cambian sus números de oxidación. En las reacciones de este tipo, habrá átomos que, como consecuencia de la pérdida de electrones, aumentarán su número de oxidación, y otros que, por ganancia de electrones, disminuirán su número de oxidación. La pérdida de electrones por parte de una sustancia se denomina **OXIDACIÓN**, y la ganancia de electrones se denomina **REDUCCIÓN**. Un gran número de reacciones químicas, como la corrosión, la combustión, la extracción de algunos metales a partir de sus minerales, el metabolismo de los alimentos que ingerimos, la fotosíntesis, entre otras, son reacciones *redox*.

¿Cómo podemos identificar una reacción de oxidación-reducción? Observemos el siguiente par de ecuaciones que interpretan dos reacciones químicas, donde interviene el ácido clorhídrico:



La ecuación [8.1] representa una reacción de intercambio de iones, en este caso es una precipitación con formación de la sal, poco soluble en agua, AgCl (precipitado). Podemos observar que todas las especies intervinientes conservan su número de oxidación antes y después de la reacción química y, por lo tanto, no hay transferencia de electrones entre ellas.

La segunda reacción, representada por la ecuación [8.2], corresponde a la oxidación de Zn, que se transforma en Zn^{2+} , y a la reducción de H^+ para formar H_2 . De este modo, el número de oxidación del cinc ha aumentado de 0 en los reactivos a +2 en los productos (se ha oxidado) y el del hidrógeno ha disminuido de +1 en los reactivos a 0 en los productos (se ha reducido). El número de oxidación del ion Cl^- permanece como -1, siendo un ion espectador, esto es, que no participa directamente del proceso de oxidación-reducción. De este modo, podemos escribir la ecuación iónica neta como:



La reacción de oxidación del cinc por los cationes H^+ , puede interpretarse en términos de dos **semirreacciones** (o medias reacciones), la de oxidación de Zn y la de reducción de H^+ :



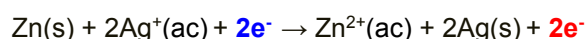
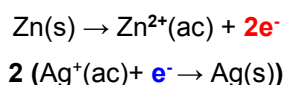
En la semirreacción de oxidación, donde se produce una pérdida de electrones, estos se muestran del lado de los productos (en color rojo). Para la semirreacción de reducción, los electrones ganados aparecen junto a los reactivos (en color azul).

Es importante tener en cuenta que, un proceso de reducción implica simultáneamente un proceso equivalente de oxidación. Así, el número de electrones ganados por un átomo debe ser igual al número de electrones perdidos por otro átomo en el mismo **proceso total**. Esto puede observarse en las ecuaciones [8.4] y [8.5] donde se pierden 2 electrones por cada átomo de Zn que se oxida y se ganan 2 electrones por cada dos iones H^+ , que se reducen para formar H_2 .

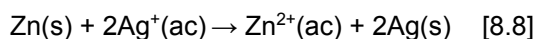
Consideremos un ejemplo más, la oxidación de Zn producida, en este caso, por el catión Ag^+ . Para este proceso las medias reacciones de oxidación y de reducción serán:



Con el fin de que aparezca igual número de electrones a ambos lados de la ecuación (recordá que el número de electrones ganados y perdidos en el proceso total debe ser el mismo), la semirreacción [8.7] debe ser multiplicada por 2:



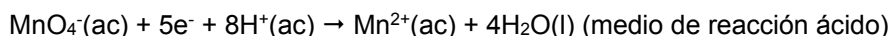
De este modo, al sumar las semirreacciones se cancelan los electrones a cada lado y la ecuación global de oxidación-reducción queda representada por:



Agentes oxidantes y reductores

Se denomina **oxidante**, o **agente oxidante** a una sustancia que promueve la oxidación de otras sustancias sustrayéndoles electrones. El agente oxidante se reduce, ya que contiene al elemento cuyo número de oxidación disminuye. Algunas sustancias como MnO_4^- (anión permanganato) o $Cr_2O_7^{2-}$ (anión dicromato) son agentes oxidantes comunes empleados en los laboratorios de química. En las figuras 8.2 y 8.3 se muestran las sales $KMnO_4$ y $K_2Cr_2O_7$ y sus correspondientes soluciones acuosas, que presentan colores muy característicos. Estas sustancias son oxidantes fuertes ya que poseen elementos en su máximo número de oxidación.

Las semirreacciones de reducción en las que participan estos agentes oxidantes, cuya forma de balancear estudiaremos en el siguiente apartado, se muestran a continuación. Es importante notar que, en algunos casos, el producto obtenido depende del medio en el que ocurra la reacción. En este sentido, en las siguientes ecuaciones puede observarse que el ion MnO_4^- , se reduce a Mn^{2+} en medio ácido y a MnO_2 en medio básico.



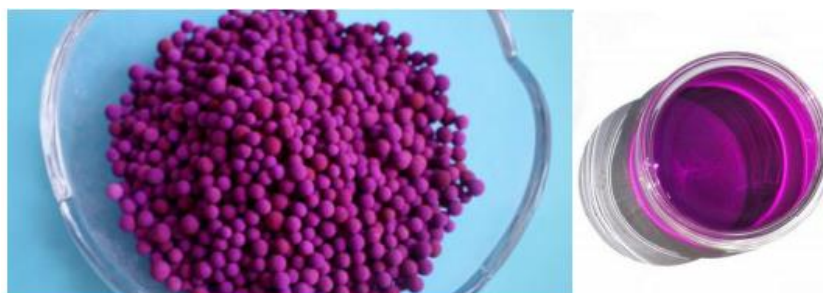
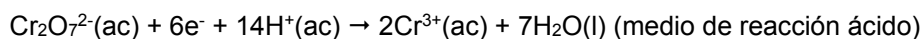
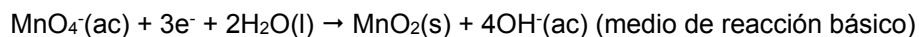


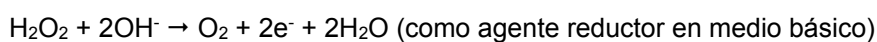
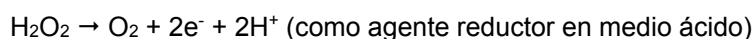
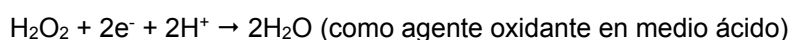
Figura 8.2. Sal de KMnO_4 (izquierda) y su solución acuosa (derecha).



Figura 8.3. Sal de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (izquierda) y su solución acuosa (derecha).

Un **reductor**, o **agente reductor** es una sustancia capaz de provocar la reducción de otras, proveyéndoles electrones. El agente reductor se oxida, ya que contiene al elemento cuyo número de oxidación aumenta. Algunos agentes reductores usados en los laboratorios e industrias químicas son hidruros, CO, C, P, S, metales (Al, Mg, Ti, Zr, entre otros), H_2 , etc.

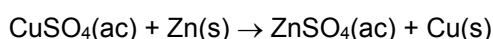
Ciertas sustancias como el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , pueden actuar como agentes oxidantes o reductores. En el H_2O_2 el número de oxidación del oxígeno es -1. Sin embargo, este elemento puede presentarse también con los números de oxidación 0 y -2. De este modo, tiene la posibilidad de reducirse u oxidarse, dependiendo la sustancia con la que reaccione. A continuación, se muestran las semirreacciones de oxidación y reducción para H_2O_2 :



Retomemos al ejemplo de la ecuación [8.3]. En este caso el Zn es el agente reductor (provoca la reducción de H^+ a H_2 y se oxida a Zn^{2+}), en tanto que, el H^+ es el agente oxidante (promueve la oxidación de Zn a Zn^{2+} , reduciéndose a H_2). Para la reacción representada por la ecuación [8.8] el Zn es el agente reductor y el catión Ag^+ el agente oxidante.

Probablemente te preguntes cómo saber si una sustancia actuará como agente oxidante o reductor frente a otra. Existen tablas que nos permiten predecir la capacidad oxidante o reductora de una sustancia, que se construyen comparando su tendencia a reducirse frente a otra tomada como referencia. Estas tablas se denominan *tablas de potencial de reducción estándar*. El abordaje de este tema excede los alcances de este libro.

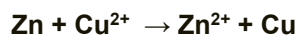
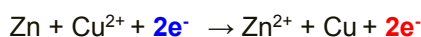
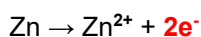
Ejercicio tipo 8.1. Indicá si la siguiente reacción es de oxidación-reducción. En caso afirmativo, escribí las semirreacciones y mencioná cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.



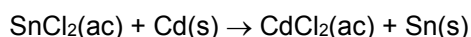
Resolución: cada estudiante podrá encontrar la estrategia que considere más apropiada para resolver el ejercicio, a continuación, te proponemos una.

Si observamos el número de oxidación de cada elemento notaremos que para el cobre este cambia de +2 a 0 durante la reacción, mientras que el cinc lo hace de 0 a +2. De este modo, el Cu^{2+} se reduce a Cu por ganancia de dos electrones, siendo por tanto el agente oxidante. En el mismo proceso global, el Zn se oxida a Zn^{2+} , perdiendo electrones, y constituyéndose como agente reductor. El anión sulfato es, en este caso, un ion espectador y no participa de la reacción de oxidación-reducción.

Las semirreacciones y la ecuación iónica global se muestran a continuación:



Ejercicio propuesto 8.1. Para la reacción que se indica a continuación escribí las semirreacciones de oxidación y de reducción y determiná el agente oxidante y el agente reductor. ¿Hay iones que no se oxidan ni se reducen? ¿Cómo expresarías la ecuación iónica global?



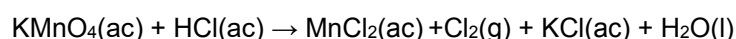
Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción

Como hemos estudiado en el capítulo 6, el balanceo de una ecuación química se basa en el principio de conservación de la masa, por lo tanto, la cantidad de cada elemento debe ser la misma a ambos lados de la ecuación. En el caso de las reacciones *redox*, debemos recordar

además que, en el proceso global, el número de electrones que se pierden en la oxidación deber ser igual al número de electrones que se ganan en la reducción.

Hasta el momento hemos analizado reacciones químicas que se pueden equilibrar de forma relativamente sencilla, como las ecuaciones [8.3] y [8.8]. Sin embargo, para algunos procesos de oxidación-reducción esta tarea puede resultar más compleja. A continuación, describiremos un método sistemático para el balanceo de ecuaciones *redox* denominado del **ion-electrón** o de las **medias reacciones**. Este método es aplicable para reacciones que ocurren en medio acuoso y en las que mayoritariamente intervienen iones. En algunos textos podés encontrar variantes del método que se diferencian principalmente en el orden de los pasos a seguir. En este capítulo presentamos una secuencia de pasos que, a nuestro criterio, permite arribar a una ecuación *redox* balanceada con mayor facilidad.

Para describir los pasos del método del ion-electrón intentaremos balancear la siguiente reacción *redox* (no balanceada):



Como puede observarse, la expresión anterior no representa una ecuación ya que no está equilibrada. Para obtener la ecuación que buscamos, seguiremos de forma sistemática los pasos que se detallan a continuación. Por simplicidad omitiremos el estado de agregación en que se encuentran cada una de las sustancias intervinientes:

Paso 1: establecer cuáles son los reactivos y los productos. Escribirlos en forma iónica, salvo compuestos gaseosos, insolubles y no ionizados que se expresan en forma molecular. Identificar cuál es el elemento que se reduce y cuál el que se oxida, así como el medio (ácido o básico) en el que ocurre la reacción.

Para nuestro ejemplo:

El elemento que se **reduce** es el **Mn**. Su número de oxidación cambia de **+7 a +2** ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$)

El elemento que se **oxida** es el **Cl**. Su número de oxidación varía de **-1 a 0** ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$)

Podemos observar la presencia de $\text{HCl}(\text{ac})$ en la reacción que nos permite inferir que esta transcurre en **medio ácido**.

Paso 2: balancear cada semirreacción en masa respecto al elemento que se oxida y se reduce. Verificar que haya el mismo número de átomos de ese elemento a ambos lados de la flecha.

En el ejemplo que estamos analizando, hay un átomo de manganeso a cada lado de la flecha ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$). En el caso del cloro observamos que se necesitan 2 iones Cl^- para formar una molécula de Cl_2 ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$).

Paso 3: indicar los electrones perdidos o ganados en cada semirreacción.

En este paso es necesario que nos enfoquemos nuevamente en los números de oxidación.

El número de oxidación del manganeso cambia de +7 en los reactivos a +2 en los productos, por lo tanto, ha ganado 5 electrones: $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

El cloro, por su parte, pierde electrones variando su número de oxidación de -1 a 0. Notar que son necesarios 2 iones cloruro para formar una molécula de Cl_2 , por tanto, se pierden 2 electrones: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Paso 4: equilibrar las cargas en cada semirreacción (recordemos que la ecuación química debe estar balanceada en carga y en masa). Para ello usaremos H^+ si la reacción ocurre en medio ácido y OH^- si transcurre en medio alcalino.

¿Cómo hacemos esto? Analicemos nuestro ejemplo:

En la semirreacción de reducción ($\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$), del lado izquierdo de la flecha tenemos una carga negativa proveniente del ion permanganato y cinco cargas negativas de los electrones ganados, esto es, una carga total de **-6**. Del lado derecho se observan 2 cargas positivas del catión Mn^{2+} , o sea un total de **+2**. Debido a que la reacción ocurre en medio ácido, debemos lograr la misma carga (no importa su valor) a ambos lados de la flecha agregando H^+ . Para ello tendremos que adicionar 8 iones H^+ del lado de los reactivos. De este modo, a ambos lados de la media reacción tendremos una carga de **+2**: $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

La semirreacción de oxidación posee una carga de **-2** a ambos lados de esta y, por lo tanto, está equilibrada, no siendo necesario adicionar H^+ .

Paso 5: balancear cada semirreacción respecto de los otros elementos. En este paso puede faltar en un lado de una o ambas semirreacciones un **número entero** de moléculas de H_2O .

Para la reducción del ion permanganato podemos observar que debemos balancear los átomos de oxígeno e hidrógeno, que aparecen a la izquierda de la semirreacción, pero no a la derecha. Para ello adicionamos 4 moléculas de agua del lado de los productos:



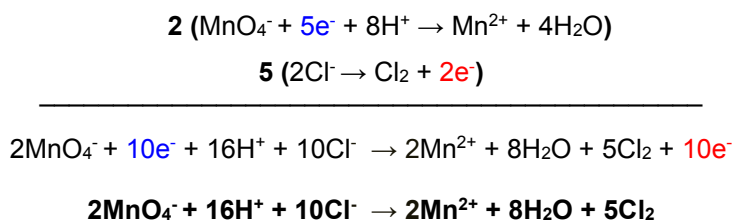
La semirreacción de oxidación está balanceada en masa y en carga:



En este paso es importante que verifiques que las semirreacciones hayan quedado equilibradas en carga y en masa, tal como ocurre con el ejemplo que estamos estudiando.

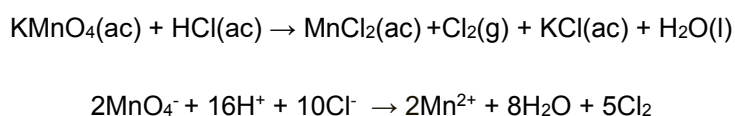
Paso 6: multiplicar, si es necesario, cada semirreacción por un número entero tal que la cantidad de electrones perdidos en la oxidación sea igual a la de electrones ganados en la reducción. Para ello, se multiplica la media reacción de oxidación por un número igual al de los electrones ganados en la reducción y la semirreacción de reducción por un número igual al de electrones perdidos en la oxidación.

Sumar las semirreacciones y simplificar los coeficientes (cuando corresponda) para obtener la **ecuación iónica total**.



De este modo hemos obtenido la ecuación iónica balanceada, que da cuenta de las especies intervinientes en la reacción de oxidación-reducción.

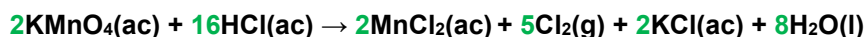
De ser requerido, podemos trasladar los coeficientes estequiométricos de cada especie desde la ecuación iónica a la ecuación molecular. Para proceder a esto, recordemos la reacción cuya ecuación nos propusimos balancear y comparémosla con la ecuación iónica total obtenida al aplicar el método del ion-electrón:



Para trasladar los coeficientes estequiométricos desde la ecuación iónica a la molecular es conveniente comenzar por aquellas especies que nos resulten más sencillas de analizar. Por ejemplo, en este caso, sabemos que el coeficiente estequiométrico para KMnO_4 y para MnCl_2 es **2** (en la ecuación iónica tenemos un 2 delante de las fórmulas de los iones MnO_4^- y Mn^{2+}). Asimismo, por comparación entre ambas ecuaciones, surge que el coeficiente estequiométrico para Cl_2 es **5** y para H_2O es **8**. Es posible que hayas notado que en la ecuación molecular aparece como producto KCl , especie que no observamos en la ecuación iónica. Esta sal surge de los iones espectadores K^+ , que acompañan al KMnO_4 , y de los aniones Cl^- que no participan de la reacción *redox* y provienen de parte del reactivo HCl . Si esto último te parece raro, no te alarmes, todavía nos falta encontrar el coeficiente estequiométrico para HCl . Este reactivo no sólo participa de la oxidación, sino que también es el que determina el medio ácido de esta reacción.

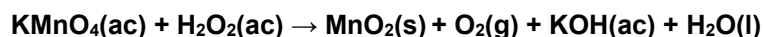
Enfoquemos entonces nuestra atención en el HCl . Si comparás las ecuaciones iónica y molecular es posible que te surja la duda si el coeficiente estequiométrico para HCl es 16 o 10 (se observan 16H^+ y 10Cl^- en la ecuación iónica). Para que la reacción ocurra es necesario garantizar la cantidad de todos los reactivos dada por la ecuación, en este caso, el coeficiente estequiométrico para el HCl debe ser 16 para cumplir con el requerimiento de los 16 iones H^+ . Sin embargo, solo 10 iones Cl^- (o 10 moles de iones Cl^- , si preferimos trabaja con cantidades molares) son oxidados a Cl_2 produciendo 5 moléculas de Cl_2 (5 moles de moléculas de Cl_2 en escala molar). ¿Dónde se encuentran los 6 iones Cl^- que no participan de la reacción *redox*? Los 6 iones Cl^- restantes son espectadores y se encuentran como tales en los productos de la reacción, es decir, no han cambiado su número de oxidación durante la reacción. Recordemos que le asignamos un coeficiente estequiométrico de 2 al MnCl_2 , requiriendo por tanto 4 iones Cl^- . Los 2 iones

Cl⁻ restantes acompañan al catión K⁺ para formar la sal KCl. Así, nuestra reacción molecular balanceada quedará:



Tal como mencionamos anteriormente, si el medio de la reacción fuera básico en el **Paso 4**, equilibraríamos las cargas con OH⁻. En el siguiente ejercicio tipo te lo mostramos.

Ejercicio tipo 8.2. Balanceá, utilizando el método del ion-electrón, la siguiente ecuación molecular (no balanceada):

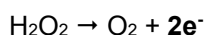


Resolución: aplicaremos el método descrito paso a paso.

Paso 1: establecer los reactivos y productos y expresarlos en forma iónica cuando sea posible. Identificar el elemento que se oxida y el que se reduce y el medio de reacción. Notar que H₂O₂, MnO₂ y O₂ no pueden expresarse en forma iónica. El **medio de reacción es básico** ya que participa la base KOH. El permanganato se reduce a óxido de manganeso (II), cambiando el número de oxidación del manganeso de +7 a +4 (MnO₄⁻ → MnO₂). El peróxido de hidrógeno se oxida a oxígeno molecular, variando el número de oxidación del oxígeno de -1 a 0 (H₂O₂ → O₂).

Paso 2: balancear cada semirreacción en masa respecto al elemento que se oxida o se reduce. En este ejemplo, cada media reacción tiene la misma cantidad de átomos que cambian de número de oxidación a la izquierda y a la derecha.

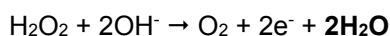
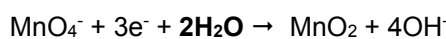
Paso 3: indicar los electrones involucrados en cada semirreacción. Por cada ion MnO₄⁻ que se reduce a MnO₂ se ganan 3 electrones; por cada molécula de H₂O₂ que se oxida a O₂ se pierden 2 electrones (notar que cada átomo de oxígeno gana un electrón cambiando su número de oxidación de -1 a 0).



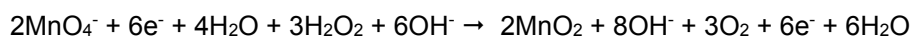
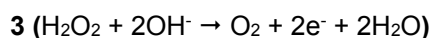
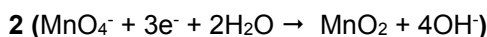
Paso 4: equilibrar las cargas en cada semirreacción, en este caso utilizando OH⁻ debido a que el medio de reacción es básico.



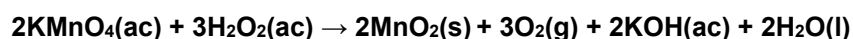
Paso 5: balancear el resto de los elementos, agregando, si es necesario, un número entero de moléculas de agua.



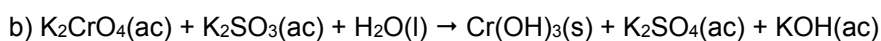
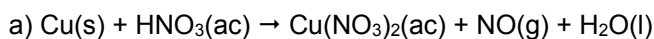
Paso 6: multiplicar cada semirreacción por un número entero de manera tal que el número total de electrones ganados en la reducción sea igual al de los perdidos en la oxidación. Sumar las medias reacciones, simplificar aquellas especies que aparecen a ambos lados de la ecuación, de ser posible, y obtener la ecuación iónica total.



Por último, trasladamos los coeficientes estequiométricos a la ecuación molecular:



Ejercicio propuesto 8.2. Utilizando el método del ion-electrón equilibrá las siguientes ecuaciones moleculares (no balanceadas):



Equivalentes y peso equivalente para reacciones de oxidación-reducción

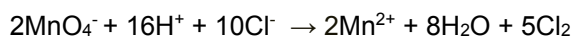
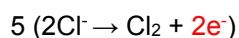
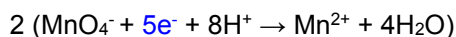
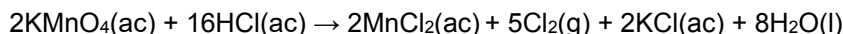
Como hemos estudiado en el capítulo 6, la definición de equivalente debe estar relacionada con el comportamiento químico de las sustancias a fin de que se cumpla el objetivo de combinarse en relación 1 a 1. El comportamiento químico de una sustancia está vinculado con la reacción en la que participa, por lo tanto, el concepto de equivalente estará ligado a un **proceso químico definido**.

Para el caso de reacciones de oxidación-reducción, se define el peso equivalente de una sustancia como la masa de ésta que gana o pierde (según se trate de una reducción o una oxidación), un mol de electrones. Para calcularlo, podemos dividir la masa molar de la sustancia oxidante o reductora por el número de electrones ganados o perdidos, respectivamente, por cada mol de sustancia.

$$\text{Peso equivalente del agente oxidante} = \frac{\text{masa molar del agente oxidante}}{\text{número de electrones ganados}}$$

$$\text{Peso equivalente del agente reductor} = \frac{\text{masa molar del agente reductor}}{\text{número de electrones perdidos}}$$

Retomemos el ejemplo de la oxidación de HCl (agente reductor) con KMnO_4 (agente oxidante) y calculemos el peso equivalente para estas sustancias.



A partir de las semirreacciones podemos observar que por cada mol de MnO_4^- (KMnO_4) que se reduce se ganan 5 moles de electrones. Decimos entonces que 1 mol de MnO_4^- (KMnO_4), para esta reacción, son 5 equivalentes de MnO_4^- (KMnO_4) y su peso equivalente será:

$$\text{Peso equivalente } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{masa molar } \text{KMnO}_4}{\text{número de electrones ganados}} = \frac{158 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{5 \frac{\text{equivalentes}}{\text{mol}}}$$

$$\text{Peso equivalente } \text{KMnO}_4 = 31,6 \frac{\text{g}}{\text{equivalente}}$$

Haciendo un análisis similar podemos ver en la media reacción de oxidación que, por cada 2 moles de iones Cl^- (HCl) que se oxidan, se pierden 2 moles de electrones. De este modo, para la reacción estudiada, 2 moles de Cl^- (HCl) corresponden a 2 equivalentes de Cl^- (HCl), o lo que es lo mismo, 1 mol de Cl^- (HCl) es 1 equivalente de Cl^- (HCl). El peso equivalente de HCl puede calcularse del siguiente modo:

$$\text{Peso equivalente } \text{HCl} = \frac{\text{masa molar } \text{HCl}}{\text{número de electrones perdidos}} = \frac{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \frac{\text{equivalente}}{\text{mol}}}$$

$$\text{Peso equivalente } \text{HCl} = 36,5 \frac{\text{g}}{\text{equivalente}}$$

De la ecuación balanceada observamos que la relación estequiométrica en moles entre reactivos y productos está dada por sus coeficientes que, en este caso, son diversos. Sin embargo, la relación entre los equivalentes de reactivos y productos **siempre será uno a uno** (1 equivalente de cada reactivo reaccionará para dar 1 equivalente de cada producto, según la ecuación balanceada). ¿Te animás a analizarlo? Tené en cuenta la definición de equivalente para las distintas sustancias que intervienen (es importante discernir si estas lo hacen como agentes oxidantes o reductores, como sales, como ácidos o como bases).

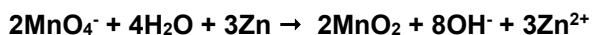
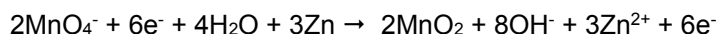
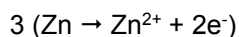
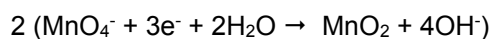
Como ya hemos mencionado, las ecuaciones balanceadas nos permitirán hacer cálculos estequiométricos similares a los estudiados en el capítulo 6.

Ejercicio tipo 8.3. Se pesan 0,900 g de una muestra que contiene Zn y se hace reaccionar con exceso de KMnO_4 en medio alcalino (KOH), obteniéndose 0,550 g de MnO_2 , con un rendimiento de 80,0%:

- Escribí la ecuación iónica balanceada por el método del ión-electrón.
- ¿Cuál es la pureza de la muestra de Zn?
- Calculá el volumen mínimo de solución de KMnO_4 0,479 M necesario para que reaccione todo el Zn.
- ¿Cuántos equivalentes de KMnO_4 son necesarios para que reaccione todo el Zn?

Resolución:

a) Como todo ejercicio que involucre cálculos estequiométricos, debemos comenzar por escribir y balancear la ecuación química que interpreta la reacción que estamos estudiando. En este caso emplearemos el método del ion-electrón. Siguiendo los pasos que hemos visto, arribaremos a las siguientes semirreacciones y ecuación iónica balanceada:



b) Para el cálculo de la pureza de la muestra que contiene Zn es necesario comparar la cantidad de este elemento que efectivamente reacciona (metal puro), con la de la muestra total. En este caso, tenemos disponible como dato la masa de producto obtenida, por lo que podemos calcular cuánto Zn reaccionó. Para ello debemos tener en cuenta que el rendimiento de la reacción es de 80,0%. Necesitaremos, además, las masas molecular y atómica relativas para MnO_2 y para Zn, que son 86,9 y 65,4, respectivamente.

80,0 g MnO_2 obtenidos \rightarrow 100 g MnO_2 esperados

0,550 g MnO_2 obtenidos \rightarrow x = 0,688 g MnO_2 esperados

2 x 86,9 g $\text{MnO}_2 \rightarrow$ 3 x 65,4 g Zn

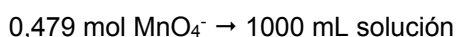
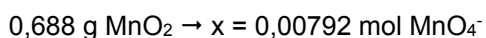
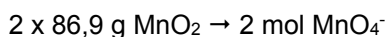
0,688 g $\text{MnO}_2 \rightarrow$ x = 0,775 g Zn

0,900 g muestra \rightarrow 0,775 g Zn

100 g muestra \rightarrow x = **86,1 g Zn** **La pureza de la muestra que contiene Zn es 86,1%.**

c) Para el cálculo del volumen mínimo de solución de KMnO_4 0,479 M necesario para que reaccione todo el Zn, podemos partir de la cantidad de Zn puro (0,775 g), de la cantidad de MnO_2 que esperábamos obtener (0,688 g) o de alguna otra estrategia que se te ocurra, debiendo arribar

al mismo resultado. Recomendamos utilizar aquellos datos que se obtuvieron de la forma más directa posible, ya sea porque son parte del enunciado del ejercicio o porque los obtuvimos haciendo el menor número de operaciones algebraicas. Esto nos ayudará a minimizar los errores en los cálculos.



$0,00792 \text{ mol MnO}_4^- \rightarrow x = \mathbf{16,5 \text{ mL solución}}$ **El volumen mínimo de solución KMnO_4 0,479 M necesario para que reaccione todo el Zn es 16,5 mL.**

d) En el inciso anterior hemos determinado que son necesarios 0,00792 moles de MnO_4^- para que reaccione completamente el Zn. Si observamos la media reacción de reducción podemos concluir que por cada mol de MnO_4^- que se reduce, se ganan 3 moles de electrones. De este modo, 1 mol de MnO_4^- corresponden a 3 equivalentes de MnO_4^- , concluyendo que son necesarios ($3 \times 0,00792$) equivalentes de MnO_4^- (KMnO_4) para que reaccione todo el Zn. **Por lo tanto, para que reaccione todo el Zn, son necesarios 0,0238 equivalentes de KMnO_4 .**

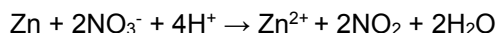
Ejercicio propuesto 8.3. Se mezclan 35,0 mL de una solución 0,104 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con 30,0 mL de solución de H_2O_2 3,89% p/v en medio ácido. Escribí la ecuación iónica balanceada por el método del ion-electrón.

Calculá el rendimiento de la reacción y la concentración molar y normal del ion Cr(III) en la solución final, si se obtuvieron 0,180 L de oxígeno en CNPT (condiciones normales de presión y temperatura, 1 atmósfera y 0 °C; considerá que 1 mol de gas en estas condiciones equivale a 22,4 L).

Ejercicio propuesto 8.4. Se quiere determinar el peso equivalente de una sal ferrosa de fórmula desconocida. Para ello, se preparan 500,0 mL de solución, en medio ácido, pesando 5,9000 g de la sal y llevando a volumen en un matraz. Posteriormente se colocan 10,00 mL de la solución preparada en un Erlenmeyer y se titula desde bureta con una solución de permanganato de potasio 0,01000 M. En el punto final de la titulación, que se evidencia por un color rosado indicativo de la primera gota en exceso del agente oxidante, se consumieron 15,50 mL de la solución de titulante.

- Escribí la ecuación iónica balanceada por el método del ion-electrón.
- ¿Cuál es la normalidad de la solución de permanganato de potasio?
- Determiná el peso equivalente de la sal ferrosa.
- Indicá cuál de las siguientes sales fue utilizada en esta experiencia: FeCl_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

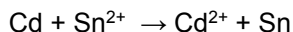
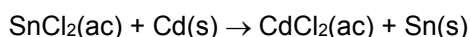
Ejercicio propuesto 8.5. Cuando se hace reaccionar Zn con una solución de ácido nítrico concentrado, se desprende un gas de color pardo (NO_2). La siguiente ecuación iónica representa este proceso:



A 2,00 g de una muestra que contiene Zn se la hace reaccionar con 30,0 mL de una solución 1,50 M de ácido nítrico, oxidando totalmente el metal. Calculá la pureza de la muestra que contiene Zn. Si se obtuvieron 0,0350 moles de NO_2 , ¿cuál fue el rendimiento de la reacción? Escribí las semirreacciones de oxidación y de reducción. Determiná el peso equivalente del agente oxidante.

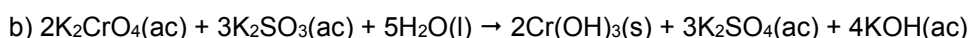
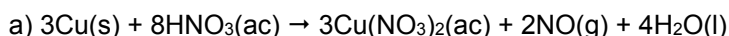
Respuestas de los ejercicios propuestos

Ejercicio propuesto 8.1.

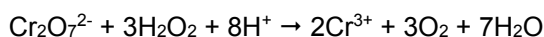


El agente oxidante es Sn^{2+} (SnCl_2) y el agente reductor Cd. Los iones Cl^- no modifican su número de oxidación durante la reacción (no se oxidan ni se reducen).

Ejercicio propuesto 8.2.

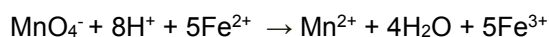
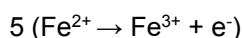


Ejercicio propuesto 8.3.



El rendimiento de la reacción es de 73,5 %. La concentración del catión Cr^{3+} en la solución final es 0,0823 M y 0,247 N.

Ejercicio propuesto 8.4.



b) La solución de permanganato de potasio 0,01000 M es 0,05000 N.

c) El peso equivalente de la sal ferrosa es 152,3 g/equivalente.

d) En esta experiencia se utilizó FeSO_4 .

Ejercicio propuesto 8.5.

La pureza de la muestra de Zn es 73,5% p/p. El rendimiento de la reacción fue de 77,8%.

Semirreacción de oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Semirreacción de reducción: $\text{NO}_3^- + 1\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

El peso equivalente del agente oxidante (HNO_3) es 63,0 g/equivalente.

Referencias

Congreso de la Nación Argentina (2021). Recuperado de <https://www.congreso.gob.ar/>

Copper Development Association (2021). Recuperado de <https://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-reactivity-patination/>

Leygraf, C., Chang, T., Herting, G., Odnevall Wallinder, I.; The origin and evolution of copper patina colour, *Corrosion Science*, 157 (2019) 337-346.