

## Oxidación-Reducción

Inicialmente estos conceptos se relacionaban con la cantidad de oxígeno, así la **oxidación** comenzó a usarse para indicar que un compuesto incrementaba la proporción de átomos de este, y la **reducción** indicaba una disminución en la proporción de átomos de este.

Actualmente, sin embargo, estos conceptos se relacionan con la ganancia o pérdida de electrones. Siempre que se produce una oxidación se tiene que producir una reducción, y a cada una de estas reacciones se le llama **semirreacción**.

**Semirreacción de oxidación.** En esta reacción tiene lugar la pérdida de electrones.

**Semirreacción de reducción.** En esta otra tiene lugar la ganancia de electrones.

## Oxidantes y reductores

**Oxidante.** Es la sustancia que se reduce, por lo que oxida a la otra sustancia.

**Reductor.** Es la sustancia que se oxida, por lo que reduce a la otra sustancia.

Ejemplo:  $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$

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

**Semirreacción de reducción:**  $\text{Ag}^+ \text{(oxidante)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

## Número de oxidación

Este es la carga que tendría un átomo si todos sus enlaces fueran iónicos. En enlaces covalentes esta carga no es real, pero indica el desplazamiento de las cargas (electrones) hacia uno u otro átomo.

El número de oxidación de un compuesto es siempre cero, y el de un ión es igual a su carga eléctrica.

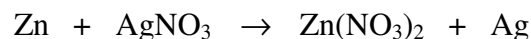
Ejemplo:  $\text{CO}_2$ . Aunque se trata de una molécula, enlaces covalentes, existe un desplazamiento de los electrones hacia los oxígenos. Por ello, podemos decir que el número de oxidación del carbono es +4 y del oxígeno es -2.

## Ajuste de reacciones redox: método del ión-electrón

Se basa en la conservación de la masa y la carga en la reacción: la masa de los reactivos es igual a la masa de los productos; y la carga neta de los reactivos es igual a la carga neta de los productos.

Se escriben las dos semirreacciones que tienen lugar, y se igualan el número de electrones en ambas. Al sumar ambas semirreacciones, los electrones desaparecen.

Veamos un ejemplo:



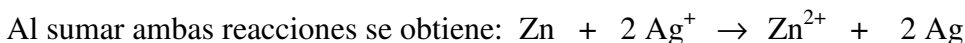
En primer lugar se encuentran los números de oxidación de cada especie química: el Zn a la izquierda tiene número de oxidación 0, y a la derecha +2; la plata a la izquierda tiene +1 y a la derecha 0; el nitrógeno tiene número de oxidación +5, tanto a izquierda como a derecha (este no cambia, no reacciona); y el oxígeno tiene número de oxidación -2 a izquierda y derecha (tampoco cambia, tampoco reacciona).

A continuación se escriben las semirreacciones, ajustando el número de átomos:

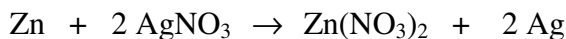
**Semirreacción de oxidación:**  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

**Semirreacción de reducción:**  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Ahora ajustamos el número de electrones, de forma que al sumar ambas reacciones los electrones desaparezcan.



Volvemos a escribir la reacción anterior, pero añadiendo el resto de los átomos:



Cuando los iones poliatómicos con O reaccionan, las reacciones redox se complican, pues aparecen además iones  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y moléculas de agua.

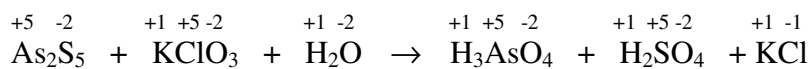
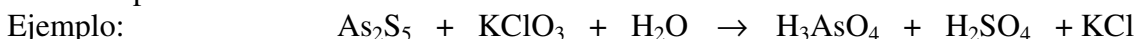
En estos casos, hemos de distinguir las reacciones redox en medio ácido y en medio básico.

## Ajuste de las semirreacciones redox

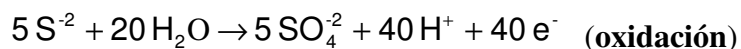
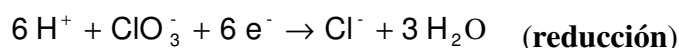
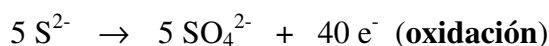
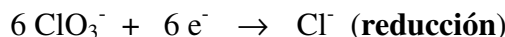
### Medio ácido.

Se siguen los siguientes pasos:

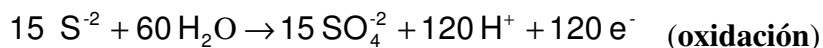
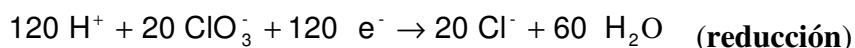
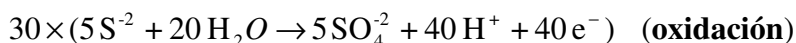
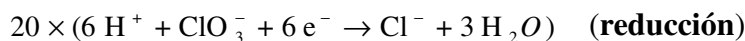
- 1) Al miembro que tiene defecto de oxígeno se le añaden tantas moléculas de agua como oxígeno le falte y al otro miembro el doble número de protones.
- 2) El hidrógeno se ajusta poniendo tantos protones como defecto haya en el miembro correspondiente.



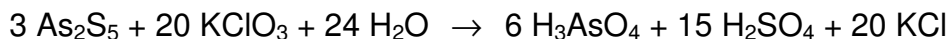
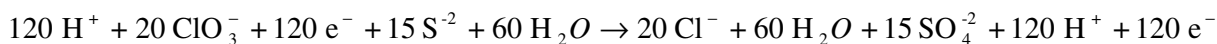
Planteamiento de las semirreacciones redox:



Igualamos el número de electrones cedidos y ganados:

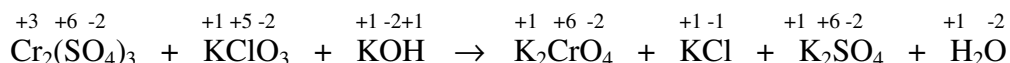


Suma de las dos semireacciones:

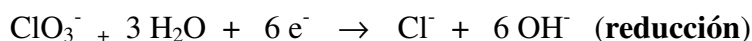
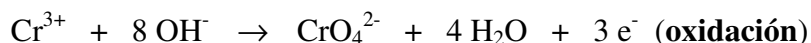


### Medio básico.

- 1) Al miembro que tiene exceso de oxígeno se le añaden tantas moléculas de agua como exceso tenga y al que tiene defecto, doble número de  $\text{OH}^-$ .
- 2) El hidrógeno se ajusta poniendo en el miembro donde hay exceso tantos grupos  $\text{OH}^-$  como exceso hay y en el otro el mismo número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .



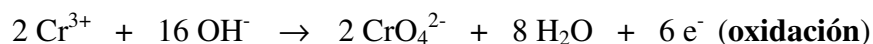
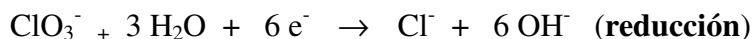
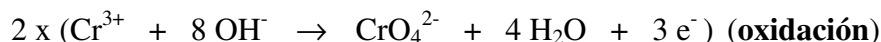
Semirreacciones redox:



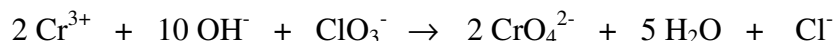
En la oxidación, los 4 átomos de O que se precisan para formar el  $\text{CrO}_4^{2-}$  provienen de los  $\text{OH}^-$  existentes en el medio básico. Se necesitan el doble, pues la mitad de estos van a parar al  $\text{H}_2\text{O}$ , junto con los átomos de H.

En la reducción se necesitan tantas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como átomos de O se pierden. Así habrá el mismo número de O e H.

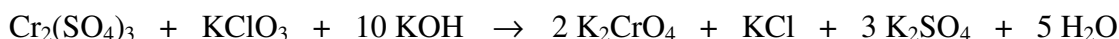
Se ajustan el número de electrones, de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparecen.



Al sumar las dos semirreacciones, los electrones se anulan, los 16  $\text{OH}^-$  a la izquierda y los 6 de la derecha da un total de 10  $\text{OH}^-$  a la izquierda, las 3  $\text{H}_2\text{O}$  a la izquierda y las 8 de la derecha da un total de 5 a la derecha. Así, se obtiene:



Siendo la reacción completa:



Las moléculas  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se tienen que obtenerse por tanteo.

## Valoraciones redox

Una **valoración redox** (también llamada **volumetría redox**, **titulación redox** o **valoración de oxidación-reducción**) es una técnica o método analítico muy usado, que permite conocer la concentración de una disolución de un agente oxidante, o reductor.

Se basa en las reacciones redox, que tienen lugar entre el **analito** o sustancia de la cual no conocemos la concentración, y la sustancia conocida como **valorante**.

Es útil el uso de un **indicador redox**, que cambie de color, para hacernos saber cuando llega el final del proceso. Así, las sustancias que participan, sufren un cambio de coloración que hace visible el punto de alcance del equilibrio (en número de moles), entre el oxidante y el reductor.

En las **valoraciones redox** se mide en **voltios** el **potencial** eléctrico, como medida de cómo ocurre la transferencia de electrones entre el **reductor** y el **oxidante**. Para esto, se utilizan electrodos concretos que se encuentran conectados a un potenciómetro. Cuando se está llegando cerca del punto de equivalencia o del punto final de la valoración en cuestión, se verá un **cambio** bastante brusco del mencionado potencial.

Para el proceso experimental se suele usar diferente instrumental, como las **buretas**, vasos de precipitados, pipetas, matraces, etc.

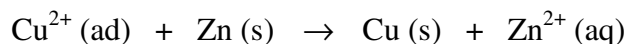
En toda valoración redox se debe cumplir la siguiente relación:

$$M_{oxidante} \cdot V_{oxidante} \cdot (n^{\circ} e^{-} ganados) = M_{reductor} \cdot V_{reductor} \cdot (n^{\circ} e^{-} perdidos)$$

Donde M es la molaridad (del oxidante o reductor), y V es el volumen (del oxidante o reductor).

## Pilas voltaicas (células galvánicas)

Al introducir una barra de Zn en una disolución de CuSO<sub>4</sub> se producirá espontáneamente la siguiente reacción:



El Zn se oxida (pierde electrones) y el Cu<sup>2+</sup> se reduce (los gana).

Si hacemos que las reacciones de oxidación y de reducción ocurran en recipientes separados (semiceldas), y las conectamos entre sí para que los electrones perdidos en la oxidación del Zn circulen por el exterior hasta la disolución de Cu<sup>2+</sup>, se obtendrá Cu, obtendremos así una **pila** (la circulación de electrones es la **corriente eléctrica**).

## Tipos de electrodos

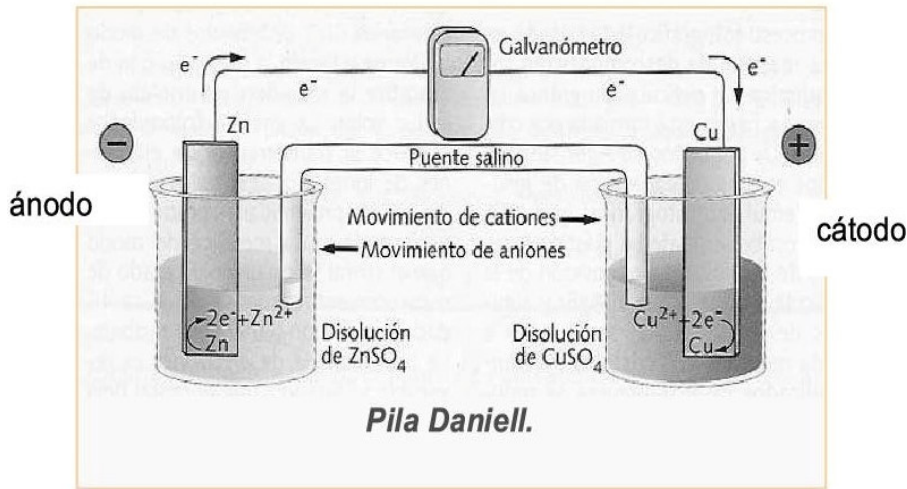
Es cada una de las barras metálicas que se sumergen en una disolución del mismo metal. En una pila hay dos electrodos:

**Ánodo.** Ocurre la **oxidación**, y es hacia donde se dirigen los aniones (de ahí su nombre). En el caso anterior sería el electrodo de Zn.

**Cátodo.** Ocurre la reducción, y es hacia donde se dirigen los cationes (de ahí su nombre). En el caso anterior sería el electrodo de Cu.

# Pila Daniell

Formado por una semicelda con un electrodo de Cu en una disolución de  $\text{CuSO}_4$ , y otra semicelda con un electrodo de Zn en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$ .



Se coloca un puente salino, que evita que se acumulen cargas del mismo signo en cada semicelda.

Entre los dos electrodos se genera una diferencia de potencial que se puede medir con un voltímetro.

La pila se representa:



Donde  $\mid \mid$  representa el puente salino.

## Potencial de reducción. Escala de potenciales

### Algunos potenciales normales de reducción (25 °C)

Sistema	Semirreacción	$E^\circ$ (V)
$\text{Li}^+ / \text{Li}$	$\text{Li}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,04
$\text{K}^+ / \text{K}$	$\text{K}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ / \text{Na}$	$\text{Na}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,41
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{I}_2 / \text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,53
$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,07
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Au}$	1,50

Las pilas producen una diferencia de potencial ( $\Delta E_{\text{pila}}$ ) que puede considerarse como la diferencia entre los potenciales de reducción de los dos electrodos que la conforman:

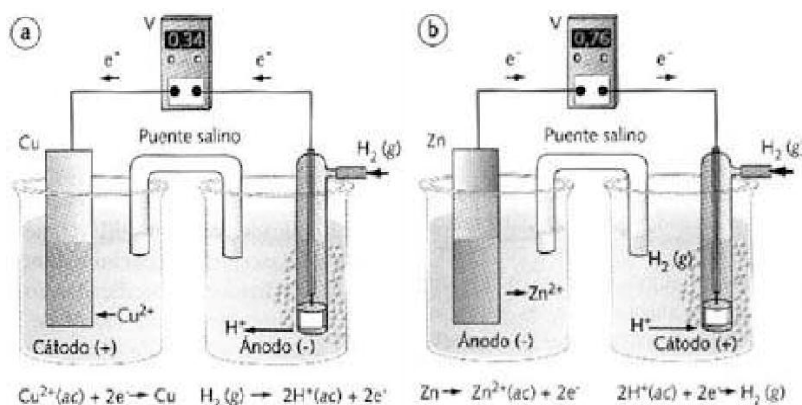
$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Cada semirreacción de reducción viene dada por un potencial de reducción. Como en el cátodo se produce la reducción, en todas las pilas  $E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ánodo}}$ .

Cada pareja de sustancia oxidante-reductora tendrá una mayor o menor tendencia a estar en su forma oxidada o reducida.

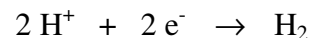
¿Qué especie se reducirá? La que tenga un mayor potencial de reducción.

## Electrodo de hidrógeno. Electrodo patrón



A este electrodo se le asigna por convenio un potencial de 0,0 V.

Reacción de reducción:



Este consiste en una lámina de platino sobre el que se burbujea  $\text{H}_2$  a una presión de 1 atm a través de una disolución 1 M de  $\text{H}^+$ .

Según sea el potencial de reducción del metal menor o mayor a 0, reaccionará o no con los ácidos para  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ .

## Espontaneidad de un proceso redox

Una reacción redox es espontánea si es positivo la fuerza electromotriz (fem) o potencial estándar de la pila:

Si  $\Delta E_{\text{pila}}^0 > 0$ , la reacción es espontánea

Si  $\Delta E_{\text{pila}}^0 < 0$ , la reacción no es espontánea

**Reacciones espontáneas:** se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química. Como ocurre en las **pilas voltaicas**.

**Reacciones no espontáneas:** se producen sustancias químicas a partir de la energía eléctrica suministrada. Es lo que ocurre en la **electrolisis**.

## Electrolisis

Es el proceso por el que la corriente eléctrica al pasar por una disolución (o por un electrolito fundido) produce una reacción de oxidación-reducción no espontánea.

Se llama **cuba electrolítica** al recipiente en el que ocurre el proceso, y está formada por la disolución (o electrolito fundido) en la que se sumergen los electrodos, los cuales se conectan a una fuente de corriente continua, que aporta los electrones y llegan hasta dicha cuba.

**Ánodo.** Electrodo en que se produce la oxidación, y es conectado al polo positivo de la fuente de corriente eléctrica. A él llegan los aniones.

**Cátodo.** Electrodo en que se produce la reducción, y se conecta al polo negativo. A él llegan los cationes.

Si la reacción redox no es espontánea, puede suceder si desde el exterior se suministran electrones. Ejemplo: lo normal es que el electrodo de magnesio se oxide, mientras que el ión plata se reduce, formando una pila de 3,17 V. Podemos conseguir el proceso contrario, reducir el Mg y oxidar la Ag, si desde el exterior se suministran esos 3,17 V.

**Aplicación de la electrolisis.** Industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales, se utiliza la electricidad. De esta forma se pueden hacer recubrimientos metálicos.

Pila voltáica	Cuba electrolítica
La energía química produce electricidad	La energía eléctrica produce una reacción química
Dos electrodos	Un solo electrodo
Reacción espontánea	Reacción no espontánea
Ánodo negativo, cátodo positivo	Ánodo positivo, cátodo negativo

## Leyes de Faraday

Vamos a analizar la cantidad de sustancia que se puede electrolizar por una cantidad determinada de electricidad.

Existe una relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una cuba electrolítica y la cantidad de productos que se obtienen en los electrodos. Esta relación viene dada por las **leyes de Faraday**:

- 1) La masa de sustancia que reacciona en el electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por él (1 mol de electrones transporta una carga de 1 Faraday).

$$1 \text{ Faraday} = q_{e^-} \cdot N_A = 1,6022 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol } e^-}$$

$$Q = n_{e^-} \cdot 1 F = n_{e^-} \cdot N_A \cdot q_{e^-}$$

- 2) Las masas de diferentes sustancias, que reaccionan en el electrodo, por el paso de la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus masas equivalentes.

$$\frac{m_{eq}}{96485} = \frac{m}{I \cdot t} \implies m = m_{eq} \cdot \frac{I \cdot t}{96485}$$

La masa equivalente o equivalente químico de una especie en una determinada reacción redox es la cantidad en gramos que gana o pierde 1 mol de electrones, es decir, es la masa que reacciona en un electrodo cuando pasa una corriente eléctrica de un Faraday.

$$m_{eq} = \frac{\text{masa atómica o molecular}}{z} = \frac{M}{z} \quad (z \text{ es el número de electrones intercambiados})$$

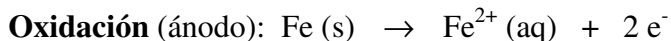
Así, la ecuación anterior quedaría:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{96485 \cdot z}$$

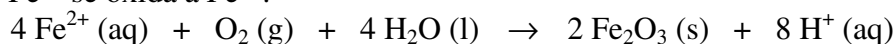
Esta es la **ley de Faraday**, que dice que “la cantidad de sustancia producto formada por una corriente eléctrica (I) es equivalente químicamente a la cantidad de electrones suministrado”.

## Aplicaciones industriales de procesos redox

**Corrosión.** Como es el caso del hierro.



Finalmente, el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ :



Protección catódica. Consiste en soldar una tubería de hierro a un ánodo de Mg, que formaría una pila con el Fe, evitando que este se oxide (se oxida el Mg, que es el **ánodo de sacrificio**).