

RÉDOX

Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa y Ángela Alcaraz de la Osa



Rédox (reducción-oxidación) es un tipo de **reacción química** en la que el **estado de oxidación** de los átomos **cambia**, debido a una **transferencia** de **electrones**.

Oxidación-reducción

Oxidación *Pérdida de electrones o aumento del estado de oxidación* de un átomo.

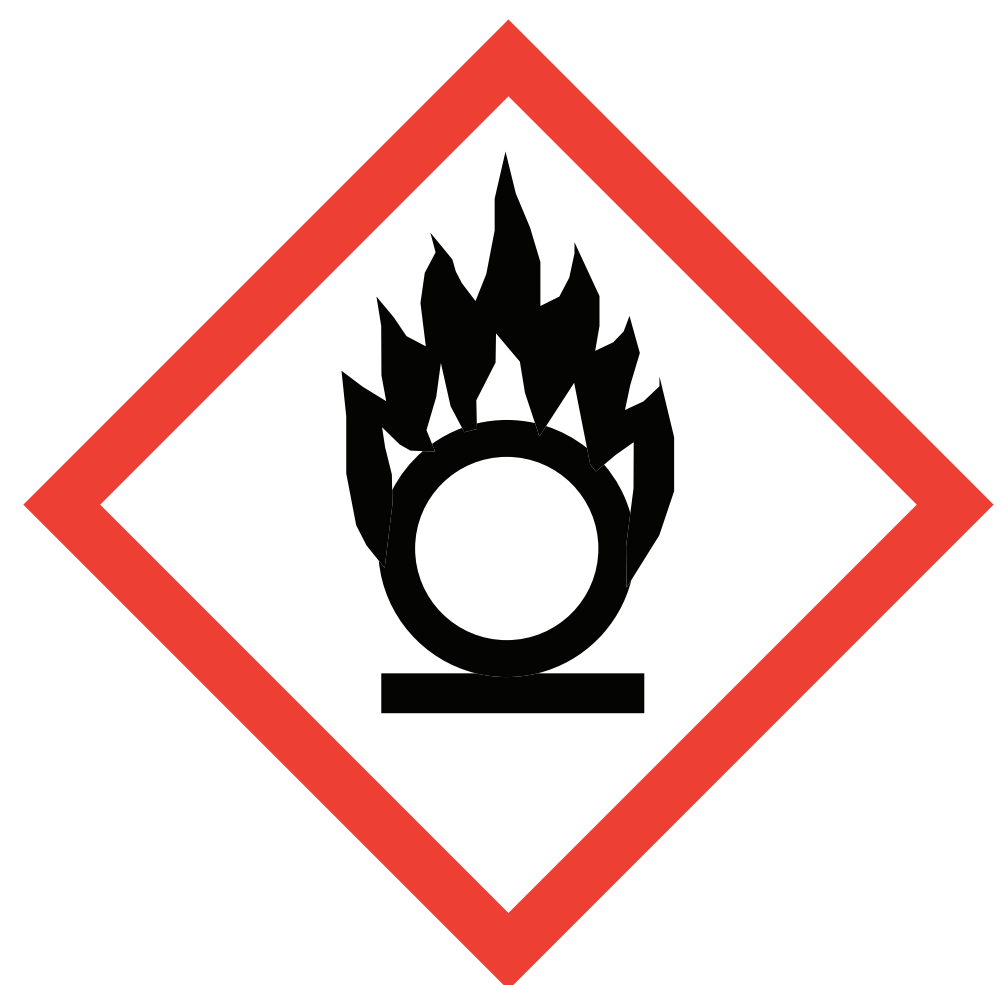
Reducción *Ganancia de electrones o disminución del estado de oxidación* de un átomo.

Oxidantes y reductores

El par de un agente oxidante y otro reductor que interviene en una determinada reacción se denomina **PAR RÉDOX**.

Oxidante Sustancia capaz de oxidar a otras sustancias (causar que pierdan electrones), reduciéndose ella misma. El oxígeno (O₂) es el agente oxidante por excelencia.

Reductor Sustancia capaz de reducir a otras sustancias (causar que ganen electrones), oxidándose ella misma. Los metales electropositivos son buenos reductores.



Pictograma de peligro que indica que una sustancia es **COMBURENTE/OXIDANTE**: que puede provocar o agravar un incendio.

Reacciones de dismutación

Las reacciones de **DISMUTACIÓN** son aquellas en las que la misma especie se reduce y se oxida a la vez.

Estado de oxidación

El **ESTADO DE OXIDACIÓN** describe el grado de oxidación (pérdida de electrones) de un átomo en un compuesto químico. Conceptualmente, el estado de oxidación es la carga hipotética que tendría un átomo si todos los enlaces con átomos de diferentes elementos fueran 100 % iónicos, sin componente covalente.

Pérdida de electrones Aumenta el estado de oxidación.

Ganancia de electrones Disminuye el estado de oxidación (pudiendo ser **NEGATIVO**).

Reglas para asignar estados de oxidación

- El estado de oxidación de un elemento en estado libre es 0.
- El estado de oxidación de un ion monoatómico coincide con la carga eléctrica del ion.
- La suma de los estados de oxidación es igual a 0 para compuestos neutros e igual a la carga eléctrica neta para las especies iónicas poliatómicas.
- Los metales alcalinos (grupo 1) y los alcalinotérreos (grupo 2) tienen estados de oxidación de +1 y de +2, respectivamente, en compuestos.
- El estado de oxidación del flúor es -1 en compuestos.
- El hidrógeno suele tener un estado de oxidación de +1 en compuestos, pero de -1 en hidruros.
- El oxígeno suele tener un estado de oxidación de -2 en compuestos.
- En compuestos binarios metálicos, los elementos del grupo 17 tienen un estado de oxidación de -1, los del grupo 16 de -2 y los del grupo 15 de -3.

Ajuste rédox

Para describir la reacción electroquímica global de un proceso redox es necesario identificar y ajustar las **SEMIREACCIONES** de **OXIDACIÓN** (↑ nº ox.) y **REDUCCIÓN** (↓ nº ox.) que lo componen.

Método del estado de oxidación

Empleado sobre todo en reacciones rédox en **FASE GASEOSA**, consiste en calcular la **VARIACIÓN** del **ESTADO** de **OXIDACIÓN** en cada una de las semirreacciones e igualarlas multiplicando por coeficientes adecuados.

Método del ion-electrón

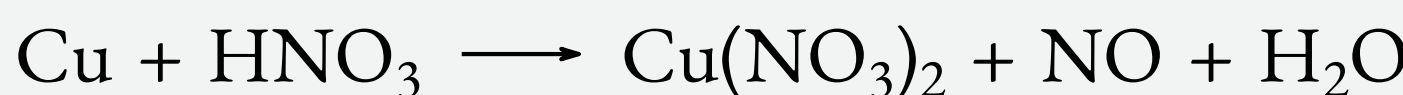
Empleado en reacciones rédox que ocurren en **DISOLUCIÓN** (ácida o básica).

PASOS:

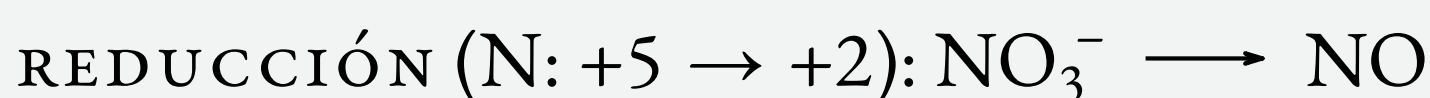
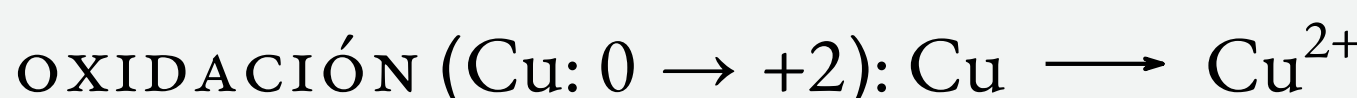
- Ajustar átomos distintos de O e H.
- Ajustar los átomos de O e H:
 - Medio ácido: añadir 1 H₂O por cada O que falte y compensar con H⁺ al otro lado de la ecuación.
 - Medio básico: añadir 1 H₂O por cada O que exceda y compensar con OH⁻ al otro lado de la ecuación.
- Ajustar las cargas añadiendo electrones a la parte más positiva.
- Igualar el número de electrones multiplicando por coeficientes adecuados.
- Sumar las semirreacciones cancelando los electrones y términos comunes.

Ejemplo

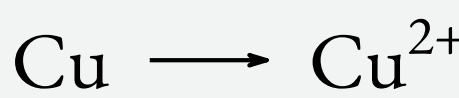
Ajustar la siguiente ecuación en medio ácido:



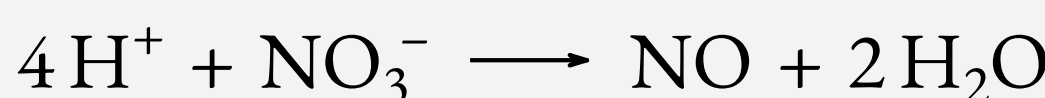
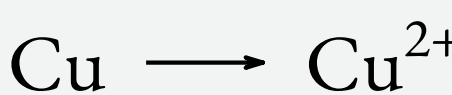
Escribimos las **SEMIREACCIONES** de oxidación (↑ nº ox.) y reducción (↓ nº ox.):



Ajustamos los oxígenos añadiendo moléculas de agua:



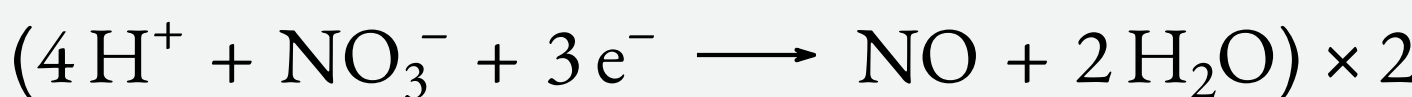
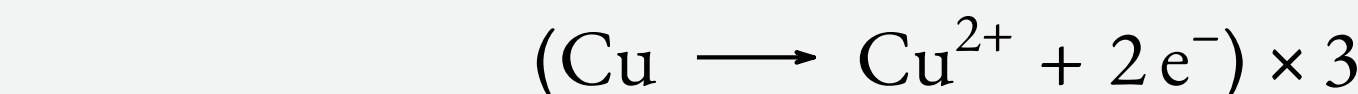
Ajustamos los H añadiendo H⁺:



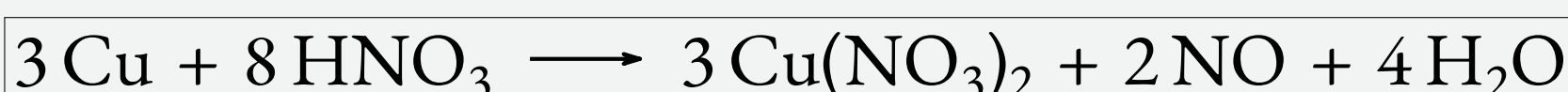
Ajustamos las cargas añadiendo electrones:



Igualamos el número de electrones multiplicando por coeficientes adecuados:



Sumamos las semirreacciones para obtener la ecuación global:



Estequiometría rédox

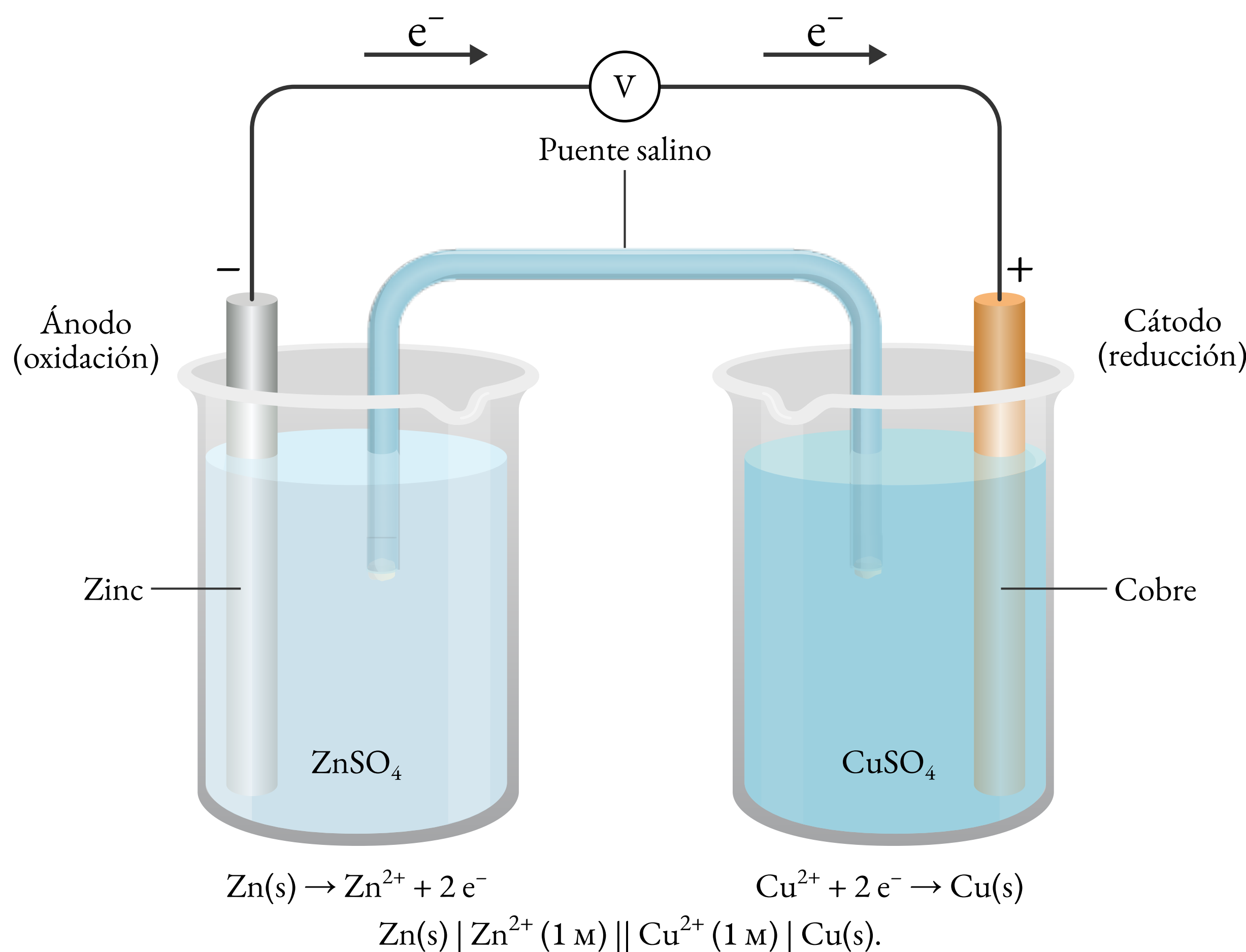
Con la reacción ajustada se pueden realizar todo tipo de **CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS**.

Pilas galvánicas

Las **PILAS GALVÁNICAS** (Galvani) o voltaicas (Volta) son celdas electroquímicas en las que se genera **ELECTRICIDAD** a partir de una **REACCIÓN RÉDOX ESPONTÁNEA**.

Pila Daniell

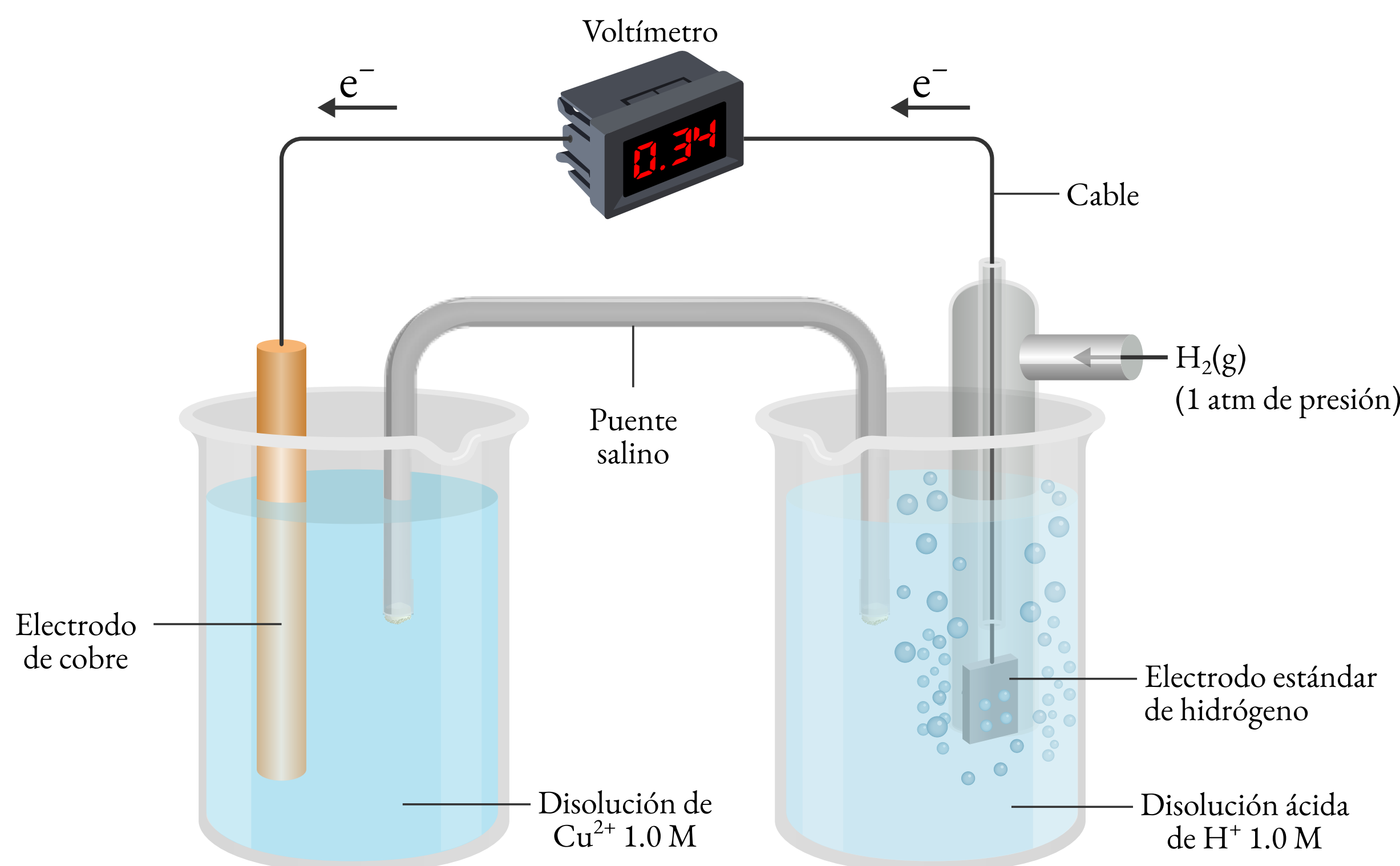
Inventada por John Frederick Daniell en 1836, consiste en dos electrodos de zinc y cobre, inmersos en sendas disoluciones que contienen sus iones (Zn²⁺ y Cu²⁺), conectadas por un puente salino, que permite el flujo de iones entre ambas disoluciones. Los electrones fluyen entre ambos electrodos gracias al hilo conductor que los conecta.



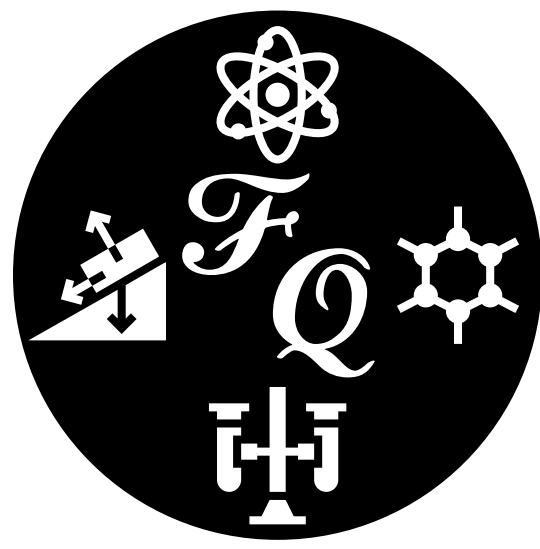
Traducida y adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/galvanic-cells/>.

Potencial estándar de reducción E°

Es la tendencia de una especie química a ser reducida a una temperatura de 25 °C, una presión de 1 atm y en una disolución acuosa con una concentración 1 M. Se puede medir experimentalmente con ayuda del **ELECTRODO ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO**.



Traducida y adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/galvanic-cells/>.



RÉDOX

Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa y Ángela Alcaraz de la Osa



Espontaneidad de las reacciones rédox

Potencial de pila

El potencial estándar de una pila, E°_{pila} , se calcula como la diferencia entre los potenciales estándar de reducción de las dos semirreacciones:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

Este potencial puede relacionarse con la ENERGÍA de GIBBS, ΔG° , a través de la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{pila}}$$

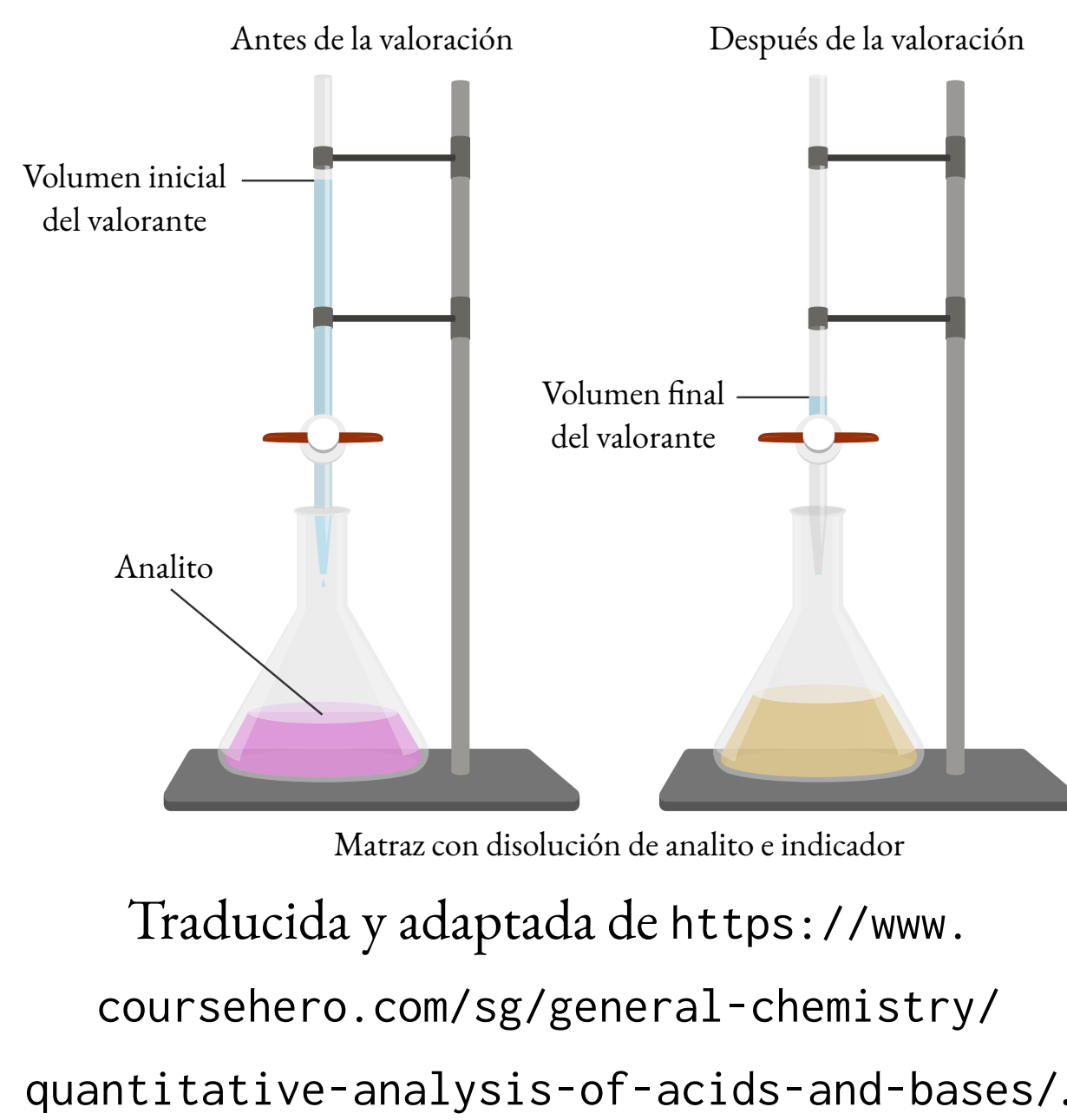
donde n es el número de electrones transferidos en la reacción y $F \approx 96\,485\text{ C/mol}$ es la constante de Faraday.

Una REACCIÓN RÉDOX ESPONTÁNEA se caracteriza por un valor NEGATIVO de ΔG° , lo que corresponde a un valor POSITIVO de E°_{pila} .



Volumetrías rédox

- Una VALORACIÓN/TITULACIÓN RÉDOX es un método de análisis químico cuantitativo para determinar la concentración de un oxidante o reductor identificado (*ANALITO*), que sufre una reacción rédox con una disolución estándar de reductor u oxidante de concentración conocida (VALORANTE).
- A menudo es necesario utilizar un INDICADOR RÉDOX y/o un POTENCIÓMETRO para conocer el PUNTO DE EQUIVALENCIA.



Ejemplos

Yodometría Generalmente utilizada para analizar la concentración de agentes oxidantes en muestras de agua, implica la valoración indirecta de yodo liberado por reacción con el analito. El tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) suele utilizarse como agente reductor. La aparición o desaparición de yodo elemental indica el punto final. No confundir con la YODIMETRÍA, que es una valoración directa utilizando yodo como sustancia valorante.

Permanganometría Involucra el uso de permanganatos, típicamente el KMnO_4 , y se utiliza para medir la cantidad de analito, como por ejemplo hierro(II), en una muestra química desconocida.

En la mayoría de los casos, la permanganometría se lleva a cabo en una DISOLUCIÓN MUY ÁCIDA, en la que tiene lugar la siguiente reacción química:



lo que demuestra que, en un medio muy ácido, el KMnO_4 es un agente oxidante muy fuerte.

En una DISOLUCIÓN MUY BÁSICA, solo se transfiere un electrón:



Electrolisis

La ELECTROLISIS es una técnica que utiliza corriente eléctrica continua (CC) para producir una reacción química no espontánea.

Celda (o cuba) electrolítica vs. celda galvánica

- En una CELDA ELECTROLÍTICA, igual que en una celda galvánica, la reducción tiene lugar en el cátodo, y la oxidación en el ánodo. Sin embargo, debido a que el flujo de electrones está invertido, la polaridad de los electrodos está también invertida, por lo que el ÁNODO es POSITIVO y el CÁTODO NEGATIVO.
- El potencial de la celda es positivo en la pila, negativo en la cuba.
- Además, en una cuba electrolítica los dos electrodos o bien están sumergidos en una disolución del ion del oxidante o bien en la disolución del electrolito fundido; en lugar de estar separados por un puente salino o por una membrana semipermeable.

Leyes de Faraday

- La masa de sustancia depositada en un electrodo, m , es directamente proporcional a la carga eléctrica transferida a ese electrodo, Q : $m \propto Q$.
- Para una determinada cantidad de carga eléctrica, la masa de sustancia depositada en un electrodo, m , es directamente proporcional a su *masa equivalente*, $E = M/n$:

$$m \propto E = \frac{M}{n},$$

donde M es la masa molar de la sustancia y n es la valencia iónica (electrones por ion).

Ambas leyes se pueden combinar en una sola expresión matemática dada por:

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

Si la CORRIENTE ES CONSTANTE, $Q = It$, y entonces:

$$m = \frac{It}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

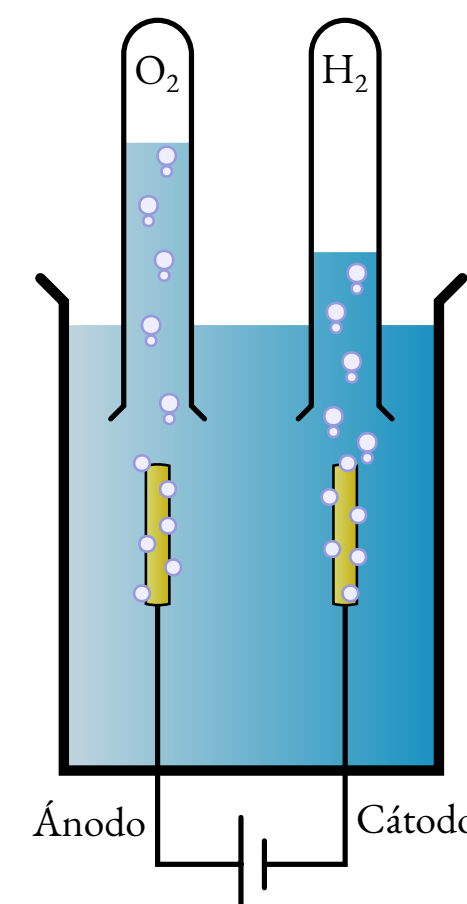
Electrolisis del agua

- Consiste en la DESCOMPOSICIÓN del AGUA (H_2O) en los gases oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) mediante ELECTRICIDAD.
- El oxígeno se oxida, depositándose en el ánodo, mientras que el hidrógeno se reduce, depositándose en el cátodo.
- En condiciones ideales, la cantidad de hidrógeno depositada es el doble que la de oxígeno, de acuerdo a la ecuación:



Aplicaciones

- Obtención de elementos puros, como el Al, Li, Na, K, Mg, Ca o Cu, mediante electrometalurgia.
- Producción de cloro e hidróxido de sodio, mediante el proceso cloroalcalino.
- Producción de clorato de sodio y clorato de potasio.
- Producción de hidrógeno para su uso como combustible.

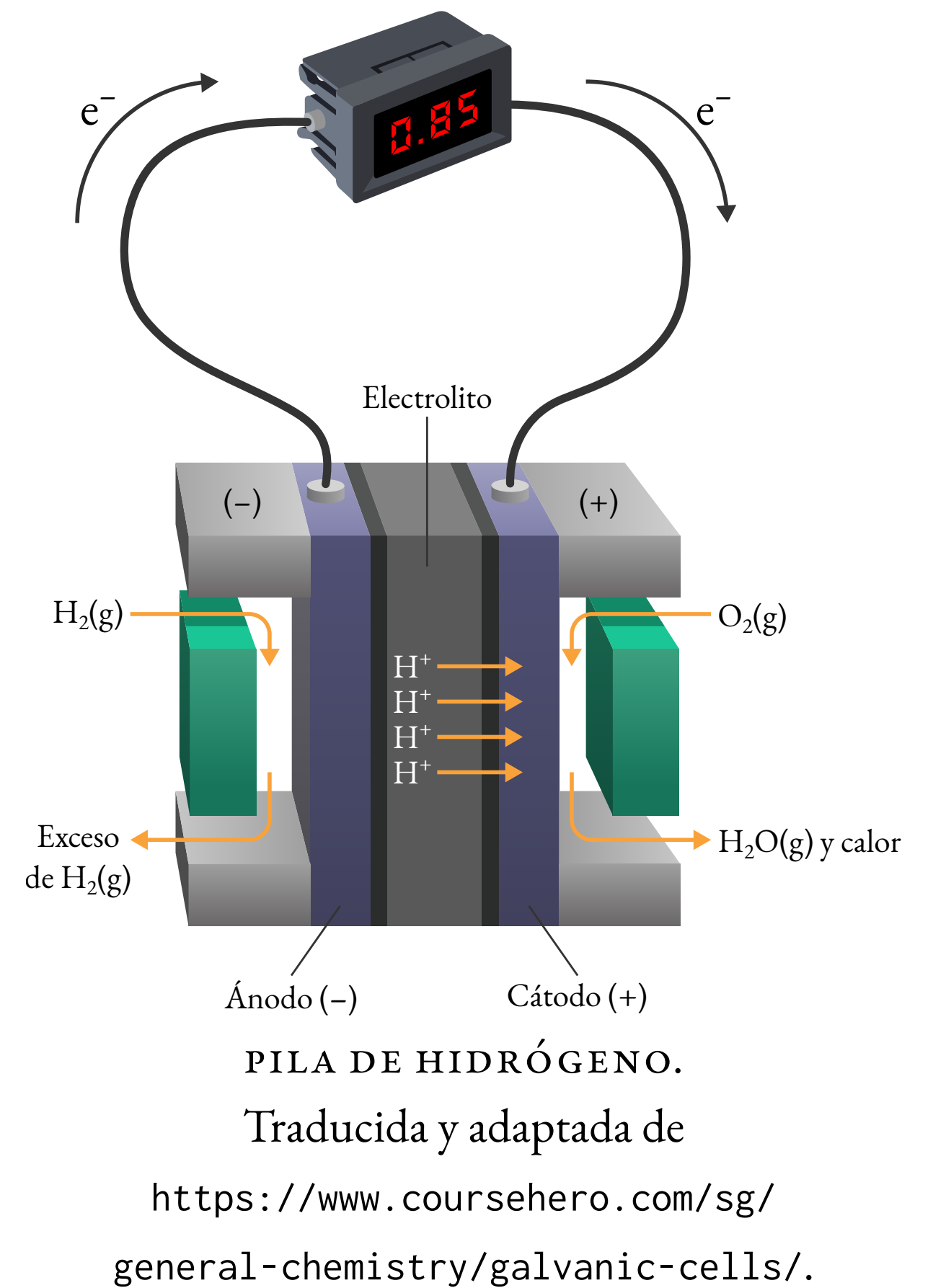


Traducida y adaptada de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schemas_electrolyse_h2o.svg.

Aplicaciones y repercusiones de las reacciones rédox

Pilas de combustible

- Son CELDAS ELECTROQUÍMICAS que CONVIERTEN la ENERGÍA QUÍMICA de un COMBUSTIBLE y un agente oxidante en ELECTRICIDAD, mediante un par de reacciones RÉDOX.
- En las PILAS de HIDRÓGENO, el oxígeno se reduce en el cátodo y el hidrógeno se oxida en el ánodo, liberando electrones. Cuando el oxígeno y el hidrógeno se encuentran, se forma vapor de agua, que es el único residuo que se produce.
- A pesar de sus ventajas, aún no se utilizan ampliamente, debido a su coste y baja eficiencia comparados con otras formas de producir electricidad.



Prevención de la corrosión de metales

- La CORROSIÓN es el proceso natural por el que los metales, como el hierro, se oxidan, volviendo a su estado de oxidación más estable, y destruyéndose gradualmente.

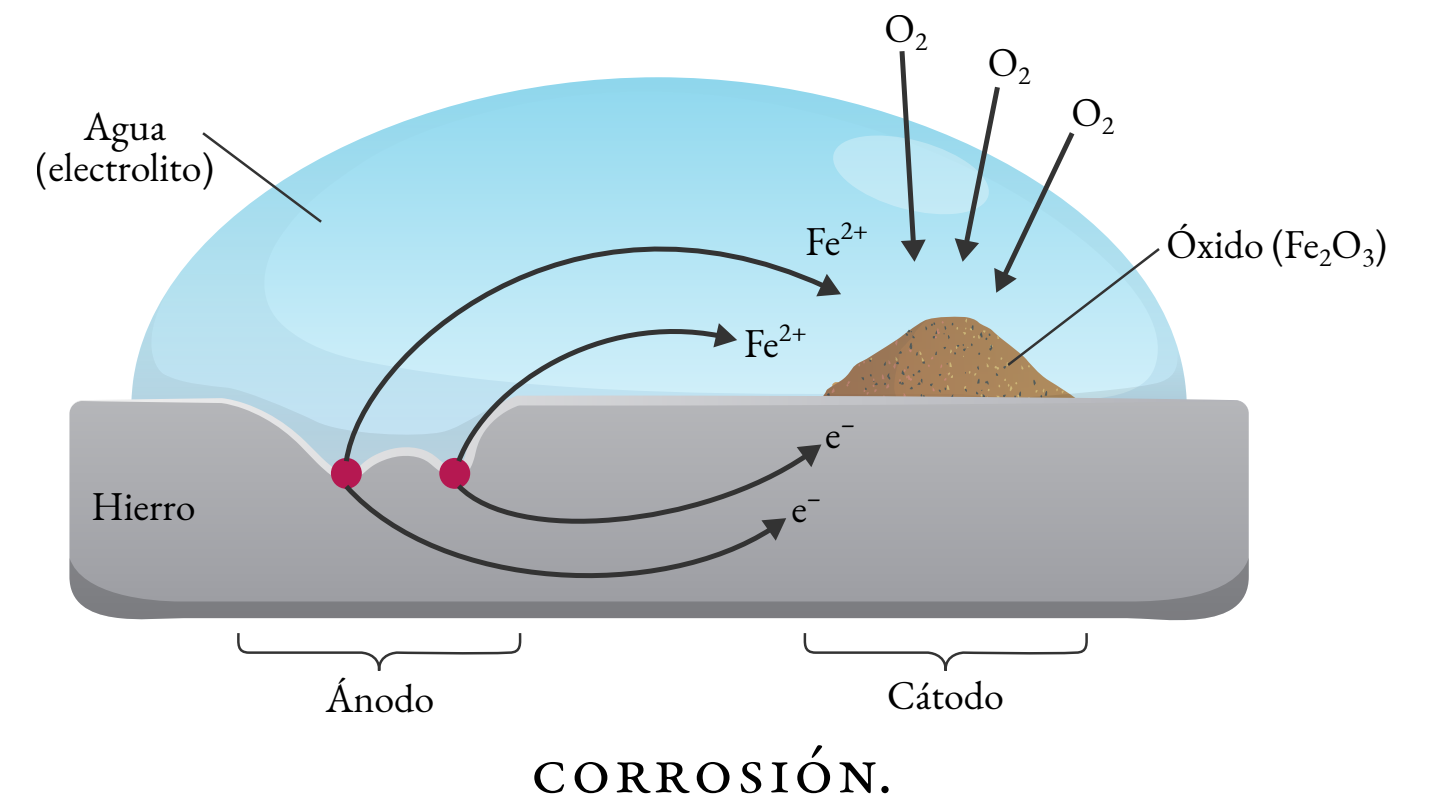


Pictograma de peligro que indica que una sustancia es CORROSIVA.

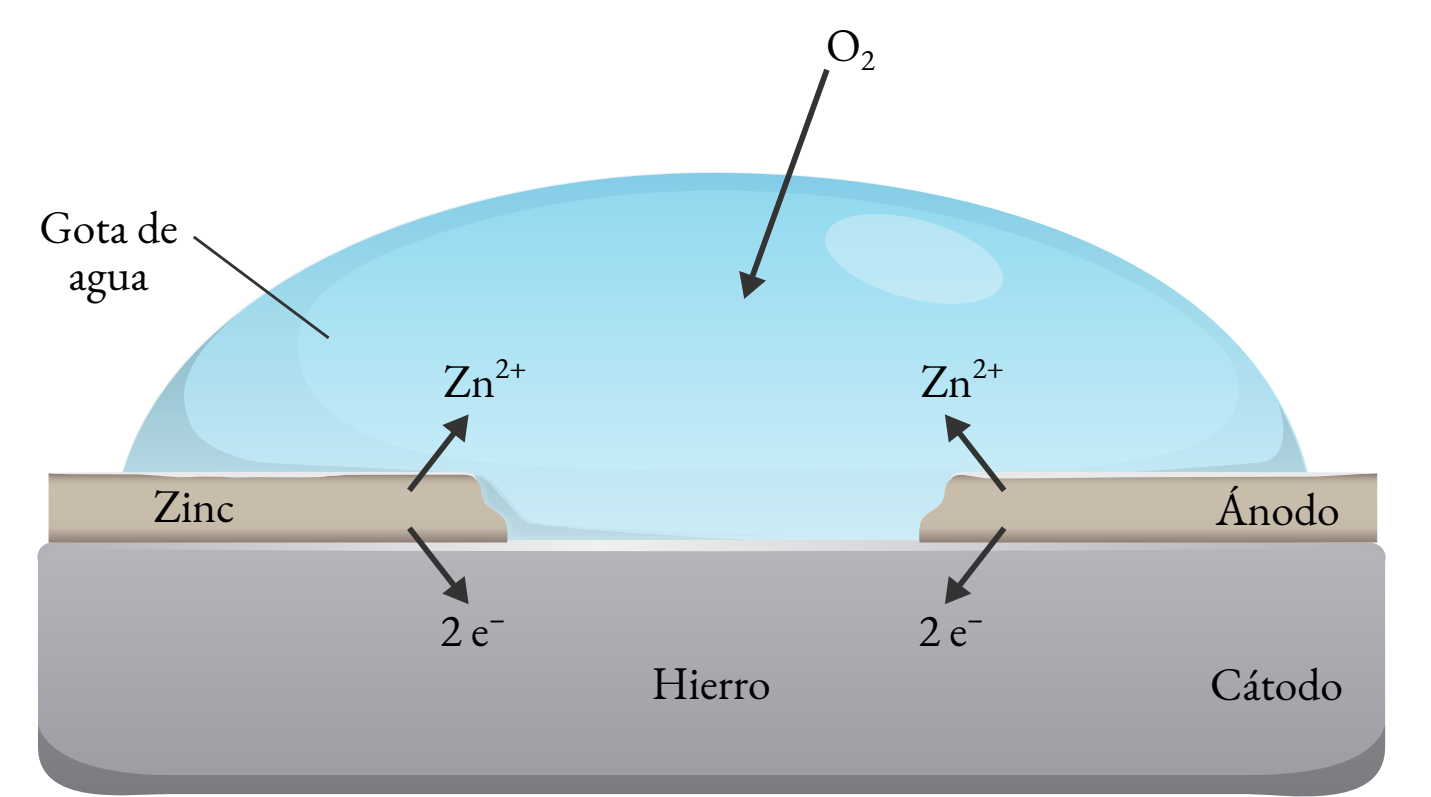
- El oxígeno atmosférico es el cátodo (oxidante) más común en las reacciones rédox de corrosión.

Anodización Proceso electrolítico de *pasivación* que se utiliza para aumentar el grosor de la capa de óxido natural en la superficie de piezas metálicas, especialmente de aluminio (Al).

Galvanoplastia Es la aplicación tecnológica de la deposición de metales mediante electricidad (electrodeposición), formando un recubrimiento protector, típicamente de zinc sobre hierro o acero (aleación de Fe y C).



Traducida y adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/corrosion/>.



$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Traducida y adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/corrosion/>.