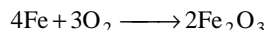


REACCIONES REDOX

CONCEPTO CLÁSICO DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Cuando un clavo de hierro se deja cierto tiempo al aire libre se recubre de una capa pardonegruzca y decimos que se ha oxidado. El mismo fenómeno se produce si calentamos el hierro al rojo y lo introducimos en una atmósfera de oxígeno puro; la única diferencia es que ahora el fenómeno es mucho más rápido.

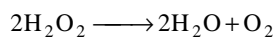
El proceso químico que tiene lugar viene dado por la ecuación:



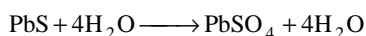
Hay muchas sustancias que se combinan con el oxígeno, considerándose estos fenómenos como oxidaciones. En general, la formación de cualquier óxido –metálico o no metálico– supone una oxidación.

La sustancia que se oxida no ha de ser necesariamente un elemento químico; puede ser un compuesto que al combinarse con el oxígeno aumente su riqueza en él.

El oxígeno no siempre se toma del aire o se suministra directamente; también puede ser proporcionado por una sustancia que lo ceda con facilidad, como sucede, por ejemplo, con el agua oxigenada:



El sulfuro de plomo (II) se convierte en sulfato de plomo (II) por la acción oxidante del agua oxigenada:



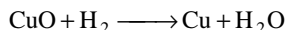
Teniendo en cuenta lo anterior, se define:

Oxidación es toda reacción química en la que hay fijación o ganancia de oxígeno, llamándose oxidantes los cuerpos que ceden oxígeno fácilmente.

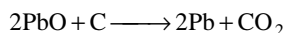
De la misma manera, se conocen muchas reacciones químicas en las cuales una sustancia que contiene oxígeno lo pierde por la acción de otra que tiende a captarlo. En este caso se dice que la sustancia que perdió oxígeno se ha reducido.

Por ejemplo:

- El óxido de cobre (II) por acción de hidrógeno se transforma en cobre metálico:



- El óxido de plomo (II) por acción del carbón de cok se transforma en plomo metálico:



Se define:

Reducción es toda reacción química en la que disminuye la proporción de oxígeno, denominándose reductores aquellos cuerpos que captan oxígeno fácilmente.

Estas primeras consideraciones acerca de los procesos de oxidación y reducción, (Lavoisier), tuvieron que ser modificadas posteriormente al encontrarse algunas reacciones análogas a las de oxidación y que suponían una eliminación de hidrógeno (deshidrogenación) y otras en las que un elemento o compuesto adicionaba hidrógeno (hidrogenación) y que se podían considerar como reacciones de reducción.

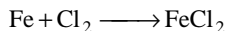
La reacción: $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ en la que se elimina hidrógeno del H_2S , es una reacción típica de oxidación, mientras que la $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ que implica una adición de hidrógeno, se trata de una reacción de reducción.

Por consiguiente, en una primera ampliación del concepto primitivo de oxidación y reducción, se puede decir que:

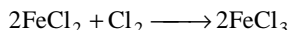
- Toda reacción de hidrogenación es un proceso de reducción.
- Toda reacción de deshidrogenación es un proceso de oxidación.

CONCEPTO ELECTRÓNICO DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

Existen una serie de reacciones químicas en las que, sin intervenir directamente el oxígeno ni el hidrógeno, pueden considerarse análogas a los ejemplos anteriores. El hierro también arde en atmósfera de cloro o de vapor de azufre, igual que lo hace en atmósfera de oxígeno.

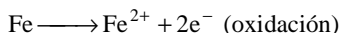


El cloruro de hierro (II) es capaz de aumentar su riqueza en cloro según:

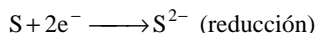


La semejanza de estos procesos con los estudiados anteriormente, en los que intervenía directamente el oxígeno, llevó a la conclusión de que era necesario ampliar los conceptos de oxidación y reducción, teniendo más en cuenta el fenómeno electrónico que la intervención del oxígeno.

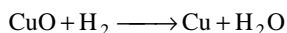
En las reacciones del hierro con el oxígeno, cloro o azufre, se ve que el hierro, cuya carga eléctrica en estado natural es cero, cede electrones al oxígeno, cloro o azufre, quedando él cargado positivamente.



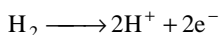
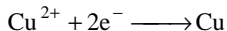
A su vez, los electrones son captados por los átomos de cloro, oxígeno o azufre, quedando, así, estos elementos cargados negativamente:



Se puede utilizar el mismo razonamiento para explicar la reacción del óxido de cobre (II) con el hidrógeno:



El cobre, que en el óxido de cobre (II) presenta carga 2+, capta dos electrones y pasa al estado cobre metálico con carga cero (reducción). Para ello fue necesario que el hidrógeno, cuyo estado natural es neutro, cediese esos dos electrones (uno por cada átomo de hidrógeno):



Según esto, se define:

Hay **oxidación** siempre que un átomo o grupo de átomos **pierde electrones**, ó aumenta sus cargas positivas.

Hay **reducción** siempre que un átomo o grupo de átomos **gana electrones**, aumentando sus cargas negativas o disminuyendo las positivas.

Oxidante es toda especie química que **capta electrones**, y por consiguiente disminuye su carga positiva o aumenta la negativa.

Reductor es toda especie química que **cede electrones**, y por consiguiente aumenta su carga positiva o disminuye la negativa.

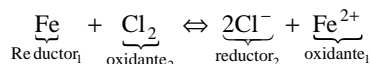
El oxidante, al ganar e^- se reduce, produciendo la oxidación de otra especie, el reductor al ceder e^- se oxida, produciendo la reducción de otra especie.

De esta definición se deduce que no es posible la existencia de procesos de oxidación o reducción aislados, sí una especie química se oxida perdiendo electrones, tiene que haber presente otra que los gane y que, por consiguiente, se reduzca. En consecuencia: Todo proceso de oxidación va unido necesariamente a otro de reducción, verificándose ambos simultáneamente.

Este tipo de reacciones se denominan reacciones de oxidación-reducción ó, reacciones red-ox. En ellas existe una transferencia de electrones desde la sustancia que se oxida a la que se reduce.

Por consiguiente, las reacciones redox transcurren entre parejas de oxidación-reducción, llamadas pares conjugados de oxidación-reducción, ó **pares redox**, análogas a los pares ácido-base. Así, en la reacción:

El hierro es reductor, que al perder e^- se oxida, transformándose en su oxidante conjugado, Fe^{2+} . Análogamente, el cloro es el oxidante, que al ganar e^- se reduce, convirtiéndose en su reductor conjugado, Cl^- .



En la tabla siguiente se puede apreciar el paralelismo existente entre las reacciones ácido-base y las redox:

	Ácido-base	Redox
Reacción	Ácido ₁ + base ₂ ↔ ácido ₂ + base ₁	Red ₁ + Ox ₂ ↔ Red ₂ + Ox ₁
Transferencia de	Protones	Electrones
Donador	Ácido	Reductor
Aceptor	Base	Oxidante

Los conceptos de oxidante y reductor son **relativos**, pues tal carácter depende de las sustancias con las que se enfrenten. Así, por ejemplo, el agua oxigenada actúa normalmente como oxidante; sin embargo, si se encuentra en presencia d oxidantes más fuertes que ella, como el permanganato de potasio, se comportará como reductora.

También es posible, establecer una escala de fuerza relativa de los distintos pares redox, de manera que cuanto más fuerte sea el carácter reductor de una sustancia tanto más débil será el carácter oxidante de su par conjugado, y viceversa.

NÚMERO DE OXIDACIÓN.

En muchas ocasiones resulta difícil darse cuenta de la transferencia de electrones que tiene lugar en un proceso redox, en especial cuando intervienen en él sustancias covalentes.

Para facilitar el estudio de estos procesos, se introdujo el concepto de número, estado o índice de oxidación, llamado también valencia electroquímica:

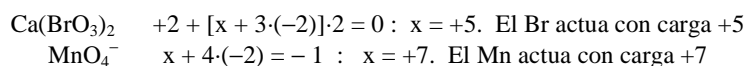
Número de oxidación de un elemento en un compuesto es la carga que tendría un átomo de ese elemento si el compuesto del que forma parte estuviese constituido por iones.

En los compuestos iónicos el número de oxidación coincide con la carga eléctrica real de los iones, sea positiva o negativa. Sin embargo, si se trata de compuestos covalentes el número de oxidación representa tan sólo una carga eléctrica ficticia, cuya determinación se puede llevar a cabo aplicando las reglas siguientes:

- El número de oxidación de cualquier elemento en estado natural (atómico o molecular) es cero.
- El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2 , excepto en los peróxidos, que es -1 , en los superóxidos ($-1/2$) y en sus combinaciones con el flúor, que es $+2$ y $+1$.
- El hidrógeno combinado con elementos electronegativos tiene de número de oxidación $+1$; combinado con elementos electropositivos, -1 .
- El número de oxidación de los metales alcalinos en sus compuestos es siempre $+1$, y el de los metales alcalinotérreos es siempre $+2$.
- En los haluros el número de oxidación del halógeno es -1 .
- La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos que forman una molécula es cero, y si se trata de un ion complejo, es igual a la carga del ion.

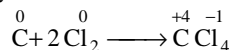
La aplicación de esta última regla, junto con las anteriores, permite el cálculo del número de oxidación de los átomos centrales de los oxoácidos y de sus sales, así como de los aniones correspondientes

Ejemplos:



A pesar de sus limitaciones, el conocimiento de los números de oxidación es de gran importancia, ya que permite determinar fácil y claramente si una reacción es de oxidación-reducción.

En la reacción entre el carbono y el cloro:



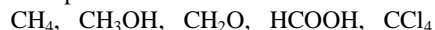
en la que encima del símbolo de cada elemento se ha colocado su correspondiente número de oxidación, se observa que tanto el carbono como el cloro varían su nº de oxidación, por lo que se trata de una reacción redox.

En toda reacción redox siempre tiene lugar una variación en el número de oxidación de algún elemento.

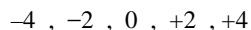
En el ejemplo anterior el número de oxidación del carbono aumenta (se oxida), mientras que el del cloro disminuye (se reduce). Esto nos permite establecer la siguiente definición general de oxidación-reducción.

“Un elemento se oxida cuando aumenta su número de oxidación y se reduce cuando su número de oxidación disminuye.”

Conviene tener muy presente que el concepto de **número de oxidación** es distinto del de **valencia** (entendiendo como tal el número de enlaces que puede formar un determinado elemento), aunque en muchas ocasiones sus valores numéricos pueden coincidir. Por ejemplo, el carbono es siempre tetravalente; sin embargo, en los compuestos:



sus números de oxidación respectivos son



Si se produce la coincidencia numérica antes citada, hay que fijarse en que el número de oxidación va provisto siempre de un signo, positivo o negativo.

AJUSTES DE ECUACIONES REDOX

En toda reacción química debe cumplirse la ley de la conservación de la masa, ley de Lavoisier, pero además, en las reacciones redox se debe cumplir:

- La suma algebraica de las cargas eléctricas en los dos miembros de la ecuación debe ser la misma.
- El número de electrones cedidos en el proceso de oxidación debe ser igual al de electrones captados en proceso de reducción.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, las reacciones redox se pueden ajustar por dos métodos:

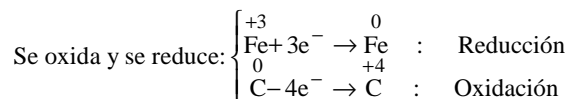
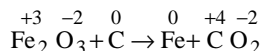
- Método de valencia ó del número de oxidación
- Método del ión-electrón

Método de valencia

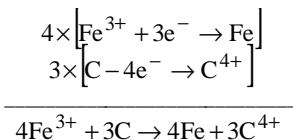
- Se formula la reacción
- Se determina el número de oxidación de todos los átomos que intervienen
- Se reconocen los elementos que se oxidan y se reducen, ya que cambian de número de oxidación.
- Se escriben los procesos de oxidación y reducción por separado.
- Se combinan las ecuaciones de oxidación y reducción para eliminar los electrones, y obtener la ecuación redox ajustada.
- Si en la reacción interviene elementos que no se oxidan ni se reducen, se ajustan por tanteo.

El método de valencia, es útil para reacciones que no tienen lugar en disoluciones acuosas y sean sencillas, ya que sino fuese así, el ajuste por tanteo podría complicarse.

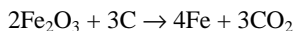
Ejemplo: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$



Combinando las ecuaciones



por tanteo



Método del ión-electrón

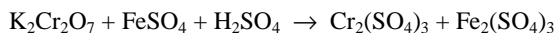
Se aplica principalmente a todas las reacciones que transcurren en medio acuoso. Se basa en descomponer la reacción redox en dos semirreacciones, semirreacciones de reducción y semirreacciones de oxidación, las cuales pueden verificarse separadas o simultáneamente en una pila galvánica

La forma de aplicar el método es muy similar al método de valencia, pero se distinguen dos casos en función de la acidez del medio.

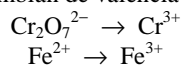
- Medio ácido

1. Formular las semirreacciones de oxidación y reducción
2. Ajustar metales y no-metales excepto oxígeno e hidrógeno que se ajustan por separado.
3. Se ajusta el oxígeno, añadiendo al miembro donde falte tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno haya en defecto.
4. Se ajusta el hidrógeno, añadiendo al miembro donde esté en defecto tantos iones H^+ como átomos de hidrógeno falten. Aunque los cationes H^+ están hidratados de la forma H_3O^+ , se formulan como H^+ para simplificar el ajuste.
5. Una vez concluido el ajuste de masas, se ajustan electrónicamente cada una de las semirreacciones sumando ó restando e^- en el primer miembro. Sumando e^- en el primer miembro cuando en él haya exceso de carga positiva ó defecto de negativa, y, restando e^- en el primer miembro cuando en él haya defecto de carga positiva o exceso de negativa
6. Multiplicar las semirreacciones de oxidación y reducción por un número tal que iguale en ambas el número de electrones cedidos o ganados
7. Sumar las dos semirreacciones para obtener la ecuación redox iónica global
8. Tantear la reacción iónica para obtener la molecular global.

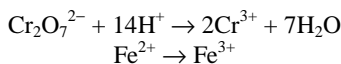
Ejemplo:



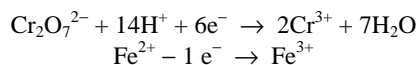
Iones que contienen a los elementos que cambian de valencia



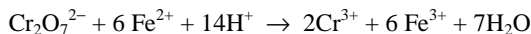
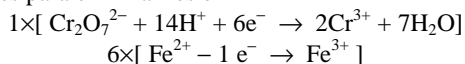
Ajuste de masas



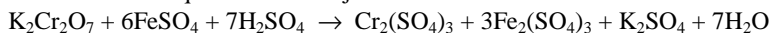
Ajuste electrónico



Se combinan ambas ecuaciones para eliminar los e^-



Por tanteo y teniendo en cuenta que se está trabajando en medio sulfúrico



- Medio básico

El ajuste en medio básico se hace de forma similar que en medio ácido, con dos únicas diferencias:

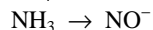
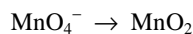
1. Ajuste de oxígeno. Al miembro donde halla oxígeno en exceso, se añaden tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno haya en exceso, en el otro miembro, donde el oxígeno a quedado en defecto, se añaden el doble de iones OH^- que agua se han sumado en el otro miembro.

2. Ajuste de hidrógeno. En el miembro donde exista defecto de hidrógeno se añaden tantas moléculas de agua como átomos de hidrógeno falten, para igualar, en el otro miembro se suman el mismo número de iones OH^- .

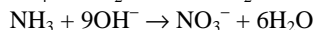
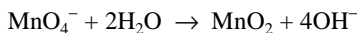
Ejemplo



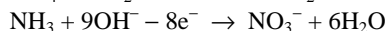
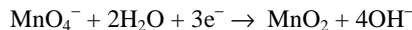
Iones que contienen a los elementos que cambian de valencia



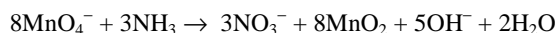
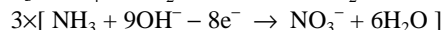
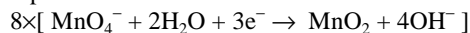
Ajuste de masas



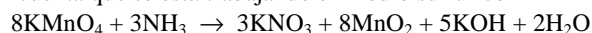
Ajuste electrónico e^-



Se combinan ambas ecuaciones para eliminar los e^-



Por tanteo y teniendo en cuenta que se está trabajando en medio sulfúrico



Consideraciones a tener en cuenta en el ajuste de reacciones redox:

1. Si un elemento se encuentra en su estado de oxidación inferior, no podrá actuar como oxidante, ya que no puede reducirse.
2. Si un elemento se encuentra en su estado de oxidación máximo, no podrá actuar como reductor, ya que no puede oxidarse.
3. Si un elemento se encuentra en un estado de oxidación intermedio, puede comportarse en unos casos como oxidante y en otros como reductor, dependiendo del par redox al que se enfrente.
4. En ocasiones un mismo elemento que se encuentra en un estado de oxidación intermedio, puede, a la vez, oxidarse y reducirse, dando origen a dos compuestos diferentes, en cada uno de los cuales se encuentra presente el elemento en cuestión, pero en estados de oxidación distinto. A estas reacciones redox se las denomina de dismutación o desproporción.

VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. VOLUMETRIAS

Equivalente gramo redox es la cantidad de masa en gramos de una sustancia que es capaz de ceder o captar un mol de electrones (6.02×10^{23} electrones) dependiendo de que sea un agente reductor ó un agente oxidante respectivamente.

Se calcula dividiendo la masa molecular, iónica o atómica entre el número de electrones que gana o pierde en el proceso de reducción o de oxidación.

En toda reacción redox, al llegar al punto de equivalencia ha de verificarse:

$$\mathbf{N.^{\circ} \text{ de equivalentes de oxidante} = N.^{\circ} \text{ de equivalentes de reductor}}$$

Y por tanto

$$\mathbf{V_{OX} \cdot N_{OX} = V_{Red} \cdot N_{Red}}$$

expresión que nos permite, conociendo tres de estos factores, calcular el cuarto