

UNIDADE 7. OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

- 1. IMPORTANCIA DOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRÓNS.**
- 2. CONCEPTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.**
- 3. ESTADOS DE OXIDACIÓN**
- 4. AXUSTE DE REACCIÓNS REDOX.**
- 5. VALORACIÓNS REDOX.**

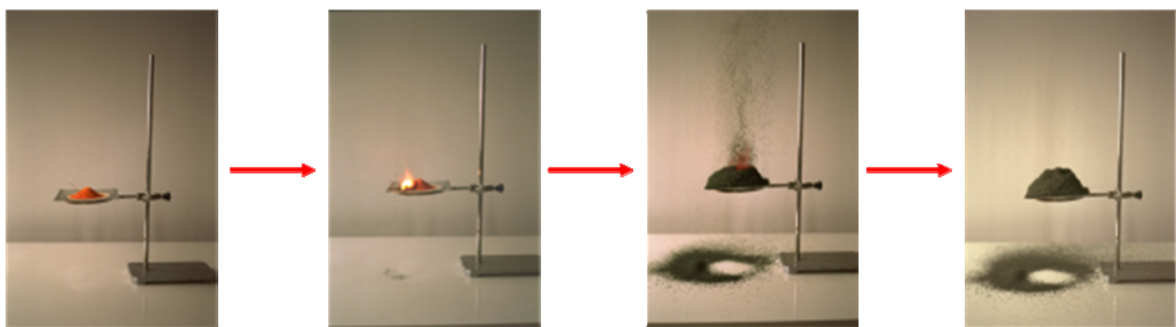
1. IMPORTANCIA DOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRÓNS

As reaccións de oxidación e redución son o fundamento de innumerables procesos como:

- Combustión de madeira e combustibles fósiles
- A respiración celular
- Funcionamento das pilas e a batería dos coches
- Corrosión dos metais
- Acción de moitos conservantes da industria alimentaria
- Acción de moitos branqueadores para a roupa

Este tipo de reaccións son máis difíciles de identificar que as ácido-base xa que nelas poden intervir calquera sustancia: elemento, óxido, ácido, base, sal, auga e a maioría dos compostos orgánicos

Exemplo de secuencia dunha reacción redox



2. CONCEPTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

O termino oxidación comezou a usarse para indicar que un composto incrementaba a proporción de átomos de osíxeno.

Sería unha oxidación $4\text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ onde o Fe oxidouse

Igualmente, utilizouse o termino de redución para indicar unha diminución na proporción de osíxeno.

$\text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sería unha redución, onde o CuO reduciuse.

Polo que tradicionalmente se considera que:

- Unha sustancia oxidase cando aumenta a súa proporción de osíxeno
- Unha sustancia redúcese cando diminúe a súa proporción de osíxeno

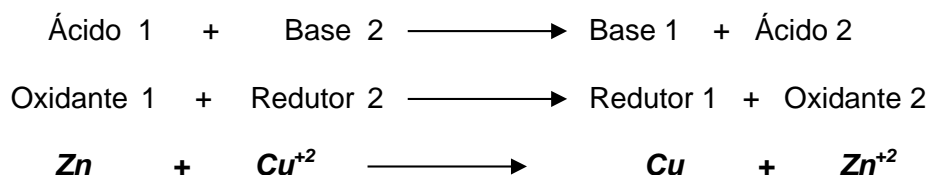
Posteriormente viuse que este concepto era insuficiente xa que había procesos nos que os átomos experimentaban cambios análogos aos que tiñan lugar nos procesos de oxidación-redución, pero non interviña o osíxeno, como pode ser na reacción $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ onde o cambio do Fe é o mesmo que no caso de formación do óxido, pero aquí non intervéñen o osíxeno

Isto fai que se desenvolva o concepto electrónico de oxidación-redución, considerando que un proceso é de oxidación-redución cando nel se producen intercambios de electróns dunha sustancia a outra, de forma que unha cede os electróns e a outra os acepta.

Segundo o concepto actual de oxidación, **unha sustancia se oxida cando perde electróns**. Esta perda de electróns ten que ser asumida simultaneamente por outra sustancia que se reduce. Xa que logo, **denomínase redución a unha ganancia de electróns por parte dunha especie**.

- A sustancia que se reduce é o oxidante e gaña electróns.
- A sustancia que se oxida é o redutor e perde electróns.

Esta situación é análoga ao que ocorre coas reaccións ácido-base



3. ESTADOS DE OXIDACIÓN

Unha forma de ver con claridade as sustancias que ceden ou captan electróns nunha reacción, é a través do **número de oxidación ou estado de oxidación**

Cada átomo dun composto caracterízase por un estado de oxidación, debido aos electróns gañados ou perdidos (totalmente nos compostos iónicos ou parcialmente nos covalentes) con respecto ao átomo illado. O número que indica este estado chámase número ou estado de oxidación do elemento en devandito composto.

O estado de oxidación defínese como a carga eléctrica formal (é dicir, que non é real) que se asigna a un átomo nun composto.

1. Para as especies químicas monoatómicas, o e.o. coincide coa carga real do átomo. Así, os **e.o. (estados de oxidación)** do S^{-2} , Cl^{-} , Na^{+} , K^{+} e Zn^{+2} son, respectivamente, -2, -1, 0, 1 e 2. que coinciden coas súas respectivas cargas eléctricas.
2. Para asignar o e.o. a cada átomo nunha especie química (NH_3 , ClO_3^{-} , etc.) emprégase un conxunto de regras, que se poden resumir do modo seguinte:
 - ✓ O e.o. de todos os elementos libres é cero (en calquera das formas en que se presenten: Ca metálico, He, N_2 , P_4 , etc.).

- ✓ O e.o. do H nos seus compostos é I, excepto nos hidruros metálicos, que é -1.
- ✓ O e.o. do O nos seus compostos é -2, excepto nos peróxidos, que é -1.
- ✓ O e.o. dos metais alcalinos é sempre 1.
- ✓ O e.o. dos metais alcalinotérreos é sempre 2.
- ✓ O e.o. do F nos seus compostos é sempre -1. O e.o. dos demais halóxenos varía desde ± 1 a 7 sendo positivo cando se combina co O ou con outro halóxeno máis electronegativo.
- ✓ A suma alxebraica dos e.o. dos átomos dunha molécula é cero, e se se trata dun ión, igual á carga do ión.

Tendo isto en conta, cando unha sustancia perde electróns e a redutora, xa que se oxida e o proceso que ten lugar denomínase oxidación; e de igual forma a sustancia que gaña electróns é a oxidante, redúcese e o proceso chámase redución.

Na reacción que vimos anteriormente $4\text{Fe(s)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$, o Fe pasa de estado ou número de oxidación 0 a 3, polo que perde electróns, **el é o redutor e se oxida, o proceso é unha oxidación.**

O osixeno pasa de número de oxidación 0 a -2, polo que **gaña electróns e actúa de oxidante, redúcese e o proceso é unha redución.**

Ambos os procesos danse simultaneamente nunha reacción, se un elemento se oxida outro ou outros deben reducirse, polo que se fala de reaccións de oxidación-redución ou simplemente redox. A devandita reacción global pode descomporse en dúas semirreaccións: unha para representar o proceso de oxidación e outra para representar o de redución, nestas semirreaccións ademais das especies químicas que interveñen inclúese a cesión e a captura de electróns que ten lugar

Por exemplo: $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$

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

Semirreacción de redución: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

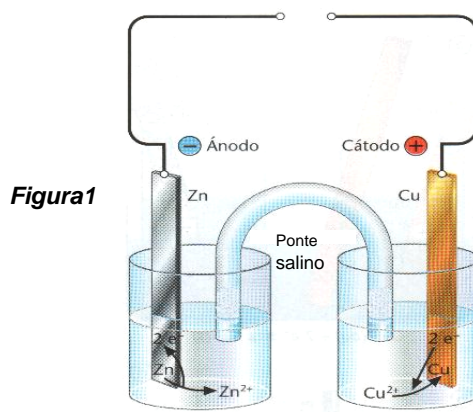
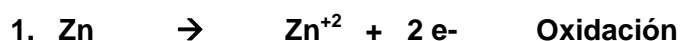
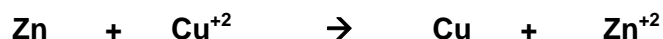
- **O Fe cede 2 electróns, é o redutor e oxídase**
- **O Cl₂ capta 2 electróns é o oxidante e redúcese.**

Se se observa o número de oxidación:

Un elemento se oxida se aumenta o estado de oxidación, e redúcese se diminúe o estado de oxidación.

Outro exemplo:

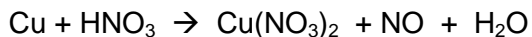
Falamos da simultaneidade dun proceso redox. No entanto, no laboratorio podemos separar fisicamente ambos procesos nas dúas semirreaccións correspondentes, como veremos na seguinte unidade (ver figura 1).



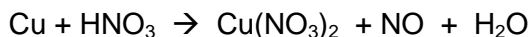
4. AXUSTE DE REACCIÓNS REDOX

Moitas reaccións químicas son fáciles de axustar por tanteo. Con todo, as reaccións redox non o son tanto. O método máis habitualmente utilizado é o coñecido como **ión-electrón**.

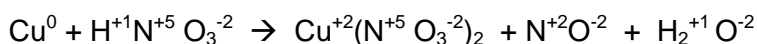
Pasos a seguir neste método para a reacción:



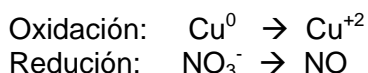
1. Escríbense os reactivos e produtos da reacción sen axustar



2. Calcúlanse os estados de oxidación dos elementos e colócanse encima de cada símbolo para detectar os cambios que se producen

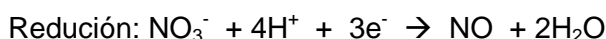
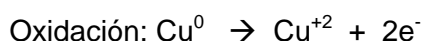


3. Unha vez que se detectan as especies que se oxidan e reducen, sepáranse, se é posible, nos seus ións constituíntes (só os ácidos, bases e sales se poden ionizar) tendo en conta só os ións cuxos átomos experimentan cambio no número ou estado de oxidación. Desta forma escríbense as semirreaccións de oxidación e redución

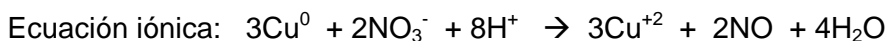
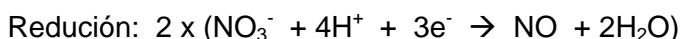
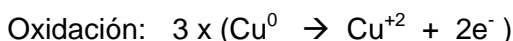


4. Axústanse estas semirreaccións por separado en átomos e en cargas; en 1º lugar axústanse os átomos que se oxidan ou se reducen, despois axústanse os osíxenos, posteriormente os hidróxenos e finalmente as cargas eléctricas.

- Para axustar os osíxenos e hidróxenos no medio ácido súmase, ao membro que teña menos osíxenos, tantas moléculas de auga como osíxenos falten; os átomos de hidróxeno introducidos coa auga nun membro da semirreacción axústanse con protóns (H^+) no membro contrario.
- Para axustar os osíxenos e hidróxenos no medio básico no membro da semirreacción con exceso de osíxenos ponse unha molécula de auga por cada átomo de osíxeno en exceso, o excedente de O e H neste membro compénsase con ións OH^- no membro contrario.
- Para igualar as cargas eléctricas engádense os electróns necesarios ao membro da semirreacción con exceso de carga positiva



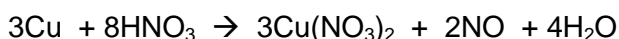
5. Para igualar o número de electróns nas dúas semirreaccións, búscase o m.c.m dos electróns de ambas as semirreaccións e multiplícase cada unha delas por un coeficiente ata conseguilo; posteriormente súmanse as semirreaccións para eliminar os electróns que aparezan nos dous membros



6. Trasládanse os coeficientes estequiométricos da ecuación iónica redox á ecuación global molecular; se unha mesma especie química se ve afectada por dous posibles coeficientes, é escolle sempre o maior e os ións sobrantes téñense en conta alén da reacción

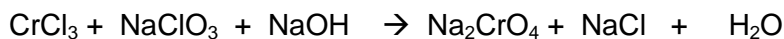
Nalgúns casos é necesario axustar por tanteo algunha especie química que aparece na reacción global, pero que non intervéñ no intercambio electrónico

Ecuación global axustada:

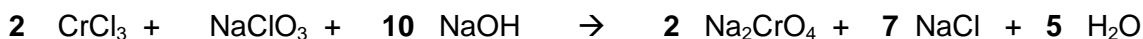
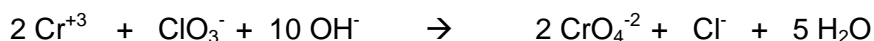
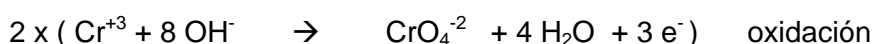
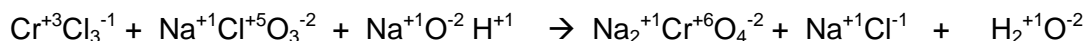


✓ **Axuste redox.**

○ **Exemplo en medio básico**



Buscamos os estados de oxidación das especies

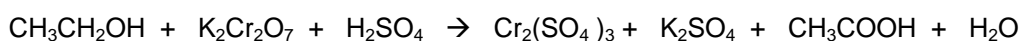


NOTA: O coeficiente 7, do NaCl, axústase a ollo. (Ver faq 1280203_02)

As reaccións redox en medio básico pódense axustar poñendo o dobre número de OH⁻ que de H₂O ou ben, axustando como si fose en medio ácido e o final equilibrar con OH⁻.

✓ **Axuste redox.**

○ **Exemplo reacción orgánica**



Analícemos as sustancias que interveñen:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: Sabendo que o hidróxeno (+1) e o osíxeno (-2) o carbono que contén o grupo OH, o que nos interesa, terá un estado de oxidación de (-1).

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Como o K(+1) e o O (-2), o Cr(+6)

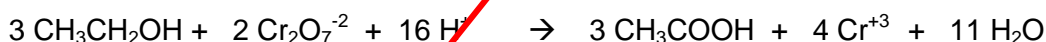
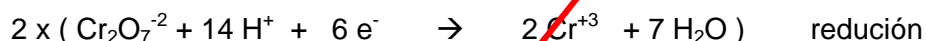
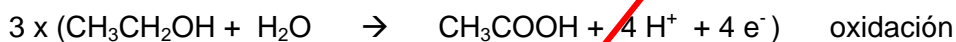
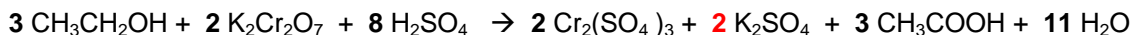
H_2SO_4 : O sofre (+6).

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$: O Cr(+3)

K_2SO_4 : Como o K(+1) e o O (-2), o S(+6)

CH_3COOH : O carbono que ten o grupo COOH é o que se oxida e será (+3).

Polo tanto,



O coeficiente hai que determinalo a ollo, logo de axustar a ecuación iónica

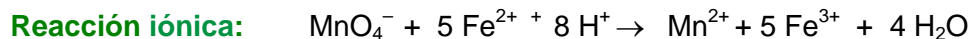
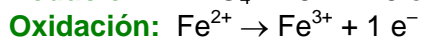
5. VALORACIÓNS REDOX

A estequiometría destas reaccións é similar á de calquera reacción, unha vez axustada, xa que nos dá a relación entre os moles de reactivos e produtos.

De forma análoga ás reaccións de neutralización ácido-base, pódese coñecer a concentración dunha disolución ao facela reaccionar nun proceso redox con outra cuxa concentración é coñecida; **este método denomínase valoración redox.**

Exemplo 1: Valóranse 50 ml dunha disolución de FeSO_4 acidulada con H_2SO_4 gastándose 30 ml de KMnO_4 0,25 M. ¿Cal será a concentración do FeSO_4 se o MnO_4^- pasa a Mn^{2+} e o ferroso oxídase a férrico?

Solución



En xeneral e no caso das disolucións: n (número de moles) = $V \times \text{Molaridade}$. Polo tanto:

$n(\text{KMnO}_4) = 0,25 \text{ moles/L} \times 30 \times 10^{-3} \text{ L} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ moles de KMnO}_4$ consumidos na reacción. Como estequiometricamente por cada mol de KMnO_4 necesítanse 5 moles de Fe^{2+} , temos:

$$7,5 \times 10^{-3} \text{ moles de KMnO}_4 \times (5 \text{ moles Fe}^{2+} / 1 \text{ mol KMnO}_4) = 3,75 \times 10^{-2} \text{ moles Fe}^{2+}$$

$$\text{Como } M = n / V \rightarrow M = (3,75 \times 10^{-2} \text{ moles Fe}^{2+} / 50 \times 10^{-3} \text{ L}) = \mathbf{0,75 \text{ M}}$$



Exemplo 2: Para determinar o contido de ferro dun aceiro disólvense 0,2886 g do mesmo en HCl(ac) , obténdose Fe^{+2} que se valora en medio ácido (H_2SO_4) con n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01618 M, dando Fe^{+3} e Cr^{+3} . ¿Se o valorar utilízanse 41,14 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ¿cal é a porcentaxe de Fe no aceiro?. **DATO:** Masa molar Fe = 55,85 g/mol.

Solución

- Axuste da reacción redox



- Cálculo dos gramos de ferro

a) moles utilizados de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$$0,01618 \text{ moles} / \cancel{41,14 \times 10^{-3}} = 6,656 \times 10^{-4} \text{ moles de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

b) moles de Fe^{+2}

$$6,656 \times 10^{-4} \text{ moles de } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times (6 \text{ moles } \text{Fe}^{+2} / 1 \text{ mol } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}) =$$

$$= 3,994 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Fe}^{+2}$$

c) g de Fe^{+2}

$$3,994 \times 10^{-3} \text{ moles de } \cancel{\text{Fe}^{+2}} \times (55,85 \text{ g} / 1 \text{ mol } \cancel{\text{Fe}^{+2}}) = 0,223 \text{ g } \text{Fe}^{+2}$$

Os gramos de Fe^{+2} son iguais aos de Fe xa que todo o ferro está en forma de Fe^{+2} .

- Cálculo da porcentaxe de ferro no aceiro

$$\underline{\% (\text{Fe})} = (\text{gr Fe} / \text{gr aceiro}) \times 100 = 0,223 \times 100 / 0,2886 = \underline{\underline{77,3}}$$