

# **REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES: REDOX**

**C. E. LUIS VIVES  
JULIA SALVADOR RODRÍGUEZ**

1.- REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.  
ESTADO DE OXIDACIÓN.  
CONCEPTO DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

2.- AJUSTE DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-  
REDUCCIÓN

3.- VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

4.- PILAS VOLTAICAS

5.- SERIE DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE  
REDUCCIÓN

6.- ELECTRÓLISIS



# ESTADO DE OXIDACIÓN.

- 1.- Cualquier elemento, cuando no está combinado con átomos de otro elemento diferente, tienen un N.O. = 0
- 2.- En un ion monoatómico, el N.O. es igual a la carga real del ión.
- 3.- La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto neutro debe ser nula.
- 4.- En el caso de iones debe ser igual a la carga.
- 5.- Todos los metales alcalinos tienen como N.O. +1 y los alcalinotérreos tienen carga +2.
- 6.- El flúor siempre presenta como N.O. - 1
- 7.- El hidrógeno tiene como N.O. +1, excepto en los hidruros metálicos, que tiene - 1.
- 8.- El oxígeno presenta siempre N.O. = - 2 excepto cuando forma peróxidos, que tiene -1 y cuando está combinado con el flúor que presenta N.O. = + 2.
- 9.- En una reacción redox: un aumento del número de oxidación significa oxidación y una disminución del n° de oxidación significa reducción.

## Ejemplos:

- Calcular el E.O. del S en  $\text{ZnSO}_4$

$$\text{E.O.}(\text{Zn}) = +2; \text{E.O.}(\text{O}) = -2;$$

$$+2 + \text{E.O.}(\text{S}) + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow \text{E.O.}(\text{S}) = +6$$

- Halla el número de oxidación de cada elemento en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

El n° de oxidación es -2, luego:

$$\text{Oxígeno: } 7 \text{ (átomos)} \cdot (-2) = -14$$

$$\text{Cromo: } 2 \text{ (átomos)} \cdot z = 2z$$

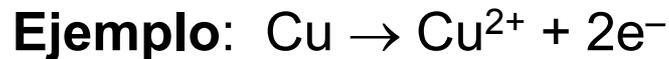
$$\text{Suma: } = -2$$

$$-14 + 2z = -2 \rightarrow z = +6 \rightarrow \text{E.O.}(\text{Cr}) = +6$$



# CONCEPTO DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

**OXIDACIÓN:** Pérdida de electrones  
(o aumento en el número de oxidación).



**REDUCCIÓN:** Ganancia de electrones  
(o disminución en el número de oxidación).



La especie que cede electrones (es decir, que se oxida) se denomina **agente reductor**.

La especie que gana electrones (que se reduce) se denomina **agente oxidante**

Siempre que se produce una **oxidación** debe producirse simultáneamente una **reducción**.

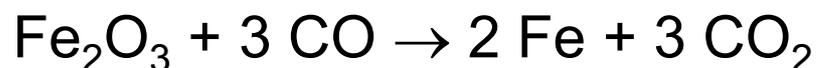
Cada una de estas reacciones se denomina **semirreacción**.



## Ejemplo:

Comprobar que la reacción de formación de hierro:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$  es una reacción redox. Indicar los N.O. de todos los elementos antes y después de la reacción



N.O.:        +3  -2    +2  -2      0        +4  -2

**Reducción:** El Fe disminuye su N.O. de “+3” a “0” luego se reduce (cada átomo de Fe captura 3 electrones).

**Oxidación:** El C aumenta su N.O. de “+2” a “+4” luego se oxida (en este caso pasa de compartir  $2e^-$  con el O a compartir los 4 electrones).



# AJUSTE DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

## método del n° de oxidación.

Se basa en la conservación tanto de la masa como de la carga (los electrones que se pierden en la oxidación son los mismos que los que se ganan en la reducción).

Se trata de escribir las dos semirreacciones que tienen lugar y después igualar el n° de e<sup>-</sup> de ambas, para que al sumarlas los electrones desaparezcan



## Etapas en el ajuste redox



**Primera:** Identificar los átomos que cambian su N.O.



**Segunda:** Escribir semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el nº de átomos:



**Tercera:** Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan.

En el ejemplo se consigue multiplicando la segunda semirreacción por 2.



**Cuarta:** Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox (en el ejemplo, el ion  $\text{NO}_3^-$ ) y comprobando que toda la reacción queda ajustada:



## método del ion-electrón

### En medio ácido:

Los átomos de O que se pierdan en la reducción van a parar al agua (los que se ganen en la oxidación provienen del agua).

Los átomos de H provienen del ácido.

### En medio básico:

Los átomos de O que se ganan en la oxidación (o pierdan en la reducción) provienen de los  $\text{OH}^-$ , necesitándose tantas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como átomos de oxígeno se ganen o pierdan.



## Ajuste redox en medio ácido



Identificamos los átomos que cambian su N.O.:



Moléculas o iones existentes en la disolución:



$\text{I}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  están sin disociar.



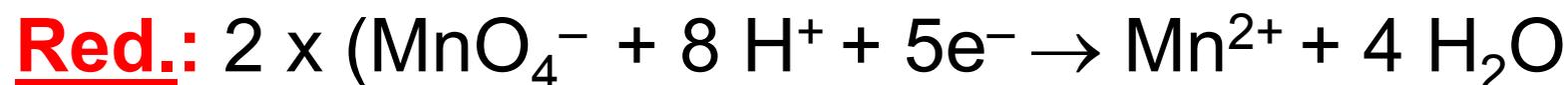
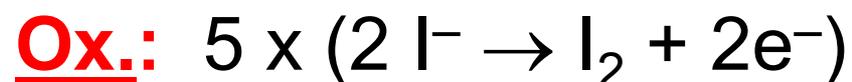
Escribimos las semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el n° de átomos:



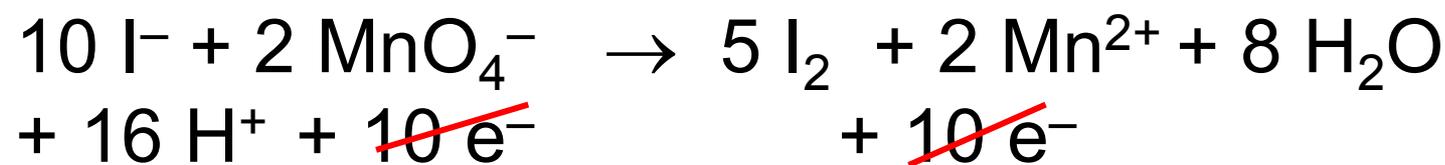
Los 4 átomos de O del  $\text{MnO}_4^-$  han ido a parar al  $\text{H}_2\text{O}$ , pero para formar ésta se han necesitado además 8  $\text{H}^+$ .



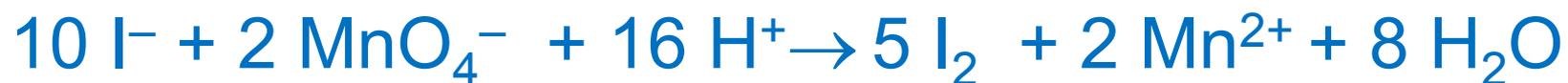
Ajustamos el n° de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



**Reacción global:**



Obtenemos la ecuación iónica neta:



Escribimos la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



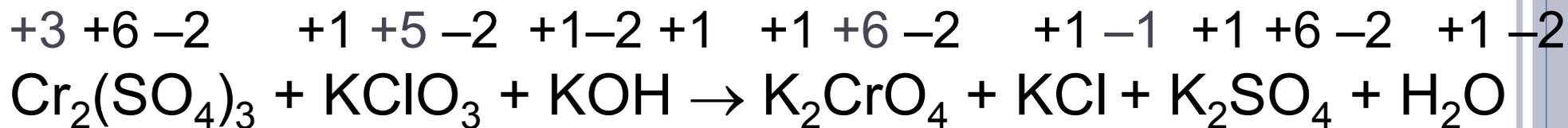
Las 6 moléculas de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.



## Ajuste redox en medio básico



Identificar los átomos que cambian su N.O.:



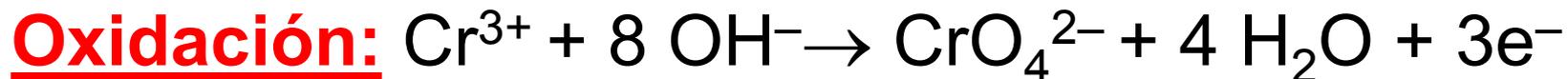
Moléculas o iones existentes en la disolución:



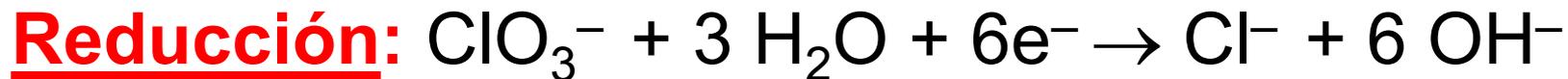
$\text{H}_2\text{O}$  está sin disociar.



Escribimos las semirreacciones con moléculas o iones que existan realmente en disolución ajustando el n<sup>o</sup> de átomos:



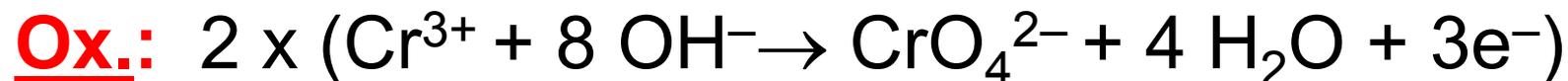
Los 4 átomos de O que se precisan para formar el  $\text{CrO}_4^-$  provienen de los  $\text{OH}^-$  existentes en el medio básico. Se necesitan el doble pues la mitad de éstos van a parar al  $\text{H}_2\text{O}$  junto con todos los átomos de H.



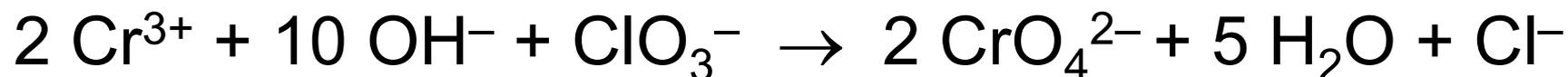
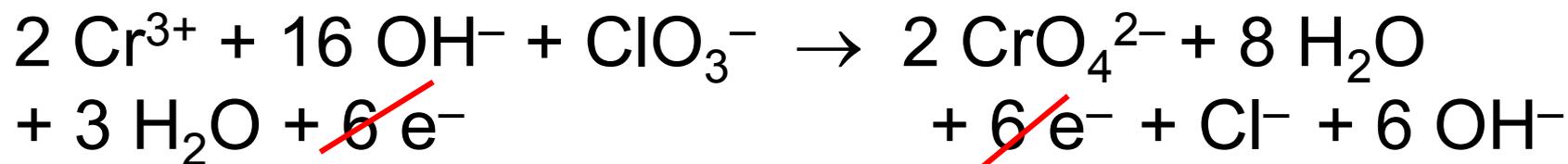
Se precisan tantas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como átomos de O se pierdan. Así habrá el mismo n<sup>o</sup> de O e H.



Ajustar el n° de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



**Reacción global:**



Escribimos la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



Las 3 moléculas de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.



## VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

- Hay que determinar el número de moles de especie oxidante y reductora que reaccionan entre sí.
- El n° de moles de e<sup>-</sup> que pierde el oxidante es igual a los que gana el reductor.
- Si “a” es el n° de e<sup>-</sup> que captura el oxidante y “b” los que pierde el reductor, sabremos que “a” moles de reductor reaccionan con “b” moles de oxidante.

$$V_{ox} \times [\textit{oxidante}] \times b (\text{n}^\circ \text{e}^- \text{perd}) = V_{red} \times [\textit{reductor}] \times a (\text{n}^\circ \text{e}^- \text{gan.})$$

- Se necesita conocer qué especies químicas son los productos y no sólo los reactivos.



Utilizando el concepto de masa equivalente, y el de normalidad:

Para calcular la masa equivalente de una sustancia oxidante o reductora hay que dividir su masa molecular por el n° de e<sup>-</sup> ganados o perdidos:

$$M_{eq} = \frac{M}{n^{\circ} \text{ de } e^{-}}$$

De esta manera:  $n_{eq}(\text{oxidante}) = n_{eq}(\text{reductora})$

Es decir:

$$V_{ox} \times N_{ox} = V_{red} \times N_{red}$$

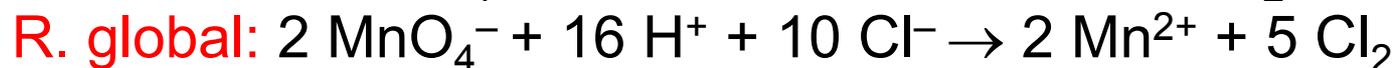
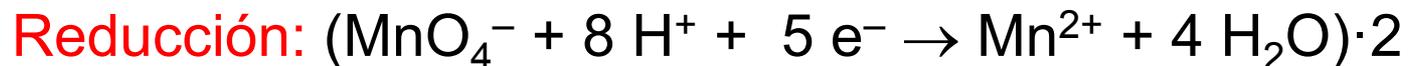
Para saber cual es la masa equivalente, además de saber de qué sustancia se trata, es necesario conocer en qué sustancia se transforma (semirreacción).



## Ejemplo:

Cuando se hace reaccionar permanganato de potasio con ácido clorhídrico se obtienen, entre otros productos, cloruro de manganeso (II) y cloro molecular.

- a) Ajuste y complete la reacción . Calcule los pesos equivalentes del oxidante y del reductor.
- b) Calcule el volumen de cloro, medido en condiciones normales, que se obtendrá al hacer reaccionar 100 g de permanganato de potasio con exceso de ácido clorhídrico. Masas atómicas: K=39,1; Mn=54,9; O=16,0; Cl=35,5; H=1,0.  $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



## Masa equivalente

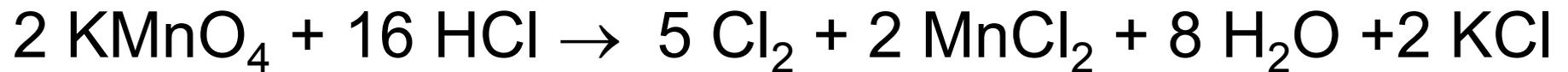
Oxidante:  $\text{KMnO}_4$

$$(158/5) \text{ g/eq} = \mathbf{31,6 \text{ g/eq}}$$

Reductor:  $\text{HCl}$

$$(36,5/1) \text{ g/eq} = \mathbf{36,5 \text{ g/eq}}$$

b)



$$\frac{2 \cdot 158 \text{ g}}{100 \text{ g}} = \frac{5 \cdot 22,4 \text{ L}}{V(\text{Cl}_2)} \Rightarrow V(\text{Cl}_2) = \mathbf{35,44 \text{ L}}$$



Tipos de reacciones redox  
(según su espontaneidad).

**Reacciones espontáneas** (se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química):

**Pilas voltaicas**

**Reacciones no espontáneas** (se producen sustancias químicas a partir de energía eléctrica suministrada):

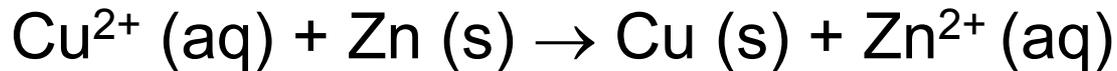
**Electrólisis**



## PILAS VOLTAICAS

Una pila voltaica o pila electroquímica es un dispositivo que permite producir una corriente eléctrica a partir de una reacción de oxidación-reducción espontánea.

Si se introduce una barra de Zn en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) se producirá espontáneamente la siguiente reacción:



El Zn se oxida (pierde electrones) y el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce (los gana).

Si hacemos que las reacciones de oxidación y reducción se produzcan en recipientes separados, los electrones circularán (corriente eléctrica).



## Tipos de electrodos.

Se llama así a cada barra metálica sumergida en una disolución del mismo metal. En una pila hay dos electrodos:

**Ánodo:** Se lleva a cabo la **oxidación**. Allí van los aniones.

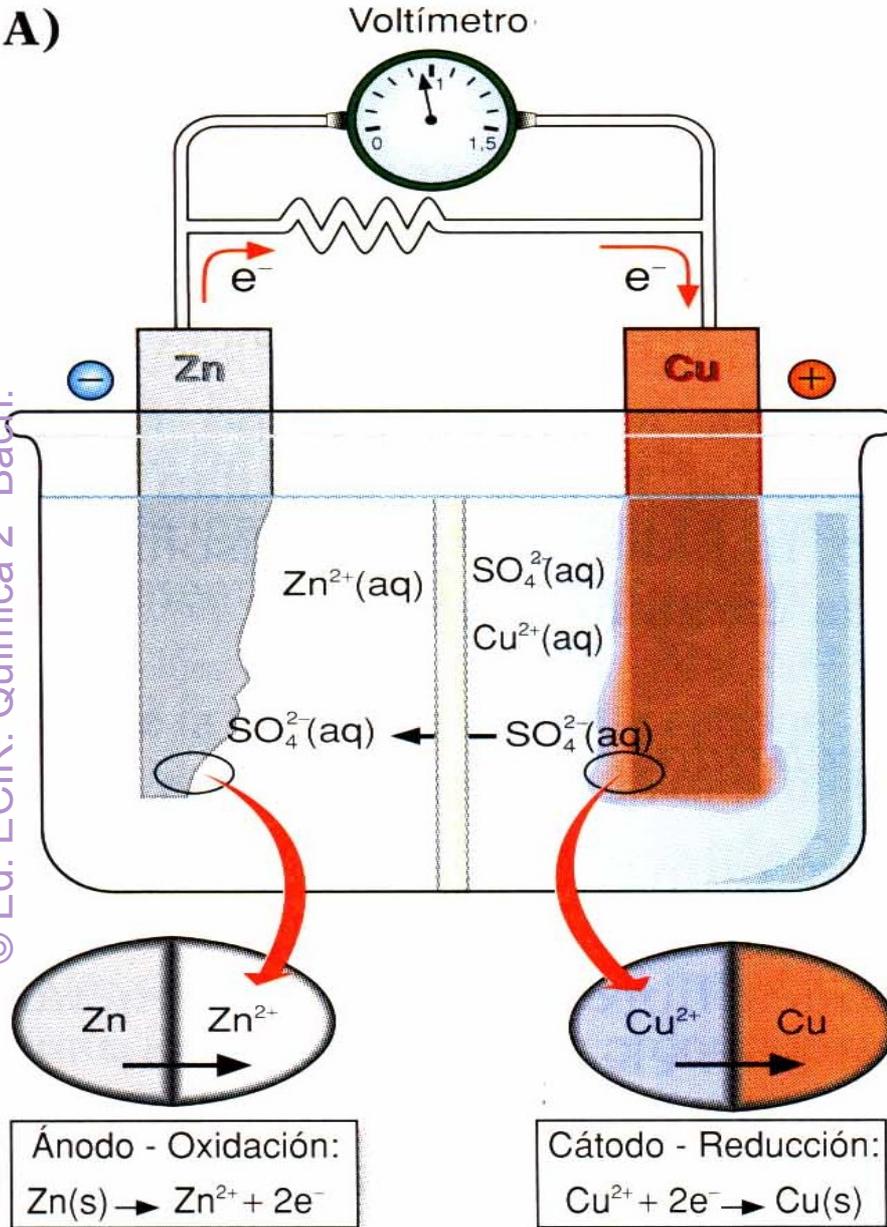
En el ejemplo anterior sería el electrodo de Zn.

**Cátodo:** Se lleva a cabo la **reducción**. Allí van los cationes.

En el ejemplo anterior sería el electrodo de Cu. 

# Pila Daniell

A)

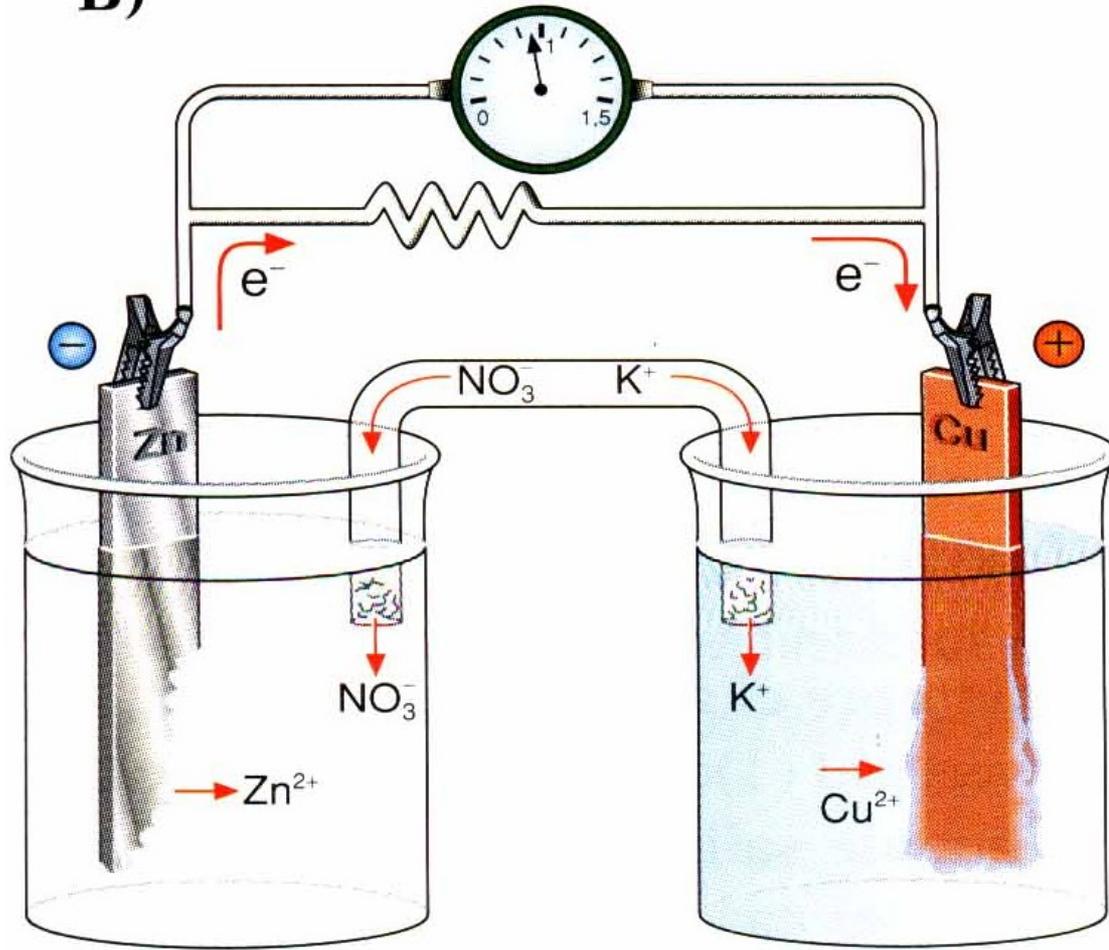


Consta de dos semiceldas:

- Una con un electrodo de Cu en una disolución de CuSO<sub>4</sub>
- Otra con un electrodo de Zn en una disolución de ZnSO<sub>4</sub>.

B)

Voltímetro



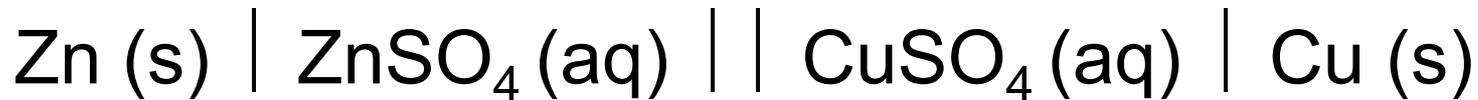
Movimiento de los cationes  
en el interior de la pila

Movimiento de los aniones  
en el interior de la pila

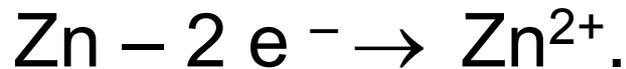
- Están unidas por un puente salino que evita que se acumulen cargas del mismo signo en cada semicelda.
- Entre los dos electrodos se genera una diferencia de potencial que se puede medir con un voltímetro.

La pila anterior se representa:

Ánodo      Puente salino      Cátodo



Ánodo se lleva a cabo la **oxidación**:



Cátodo se lleva a cabo la **reducción**:



## SERIE DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN

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

$$\Delta E_{pila} = E_{catodo} - E_{cnodo}$$

Consideraremos que cada semireacción de reducción viene dada por un potencial de reducción.

Como en el cátodo se produce la reducción, en todas las pilas

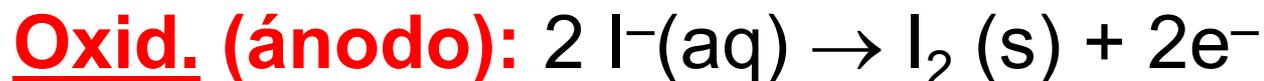
$$E_{cátodo} > E_{ánodo}$$



Sistema	Semirreacción	E° (V)
Li <sup>+</sup> / Li	Li <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Li	-3,04
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → K	-2,92
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ca	-2,87
Na <sup>+</sup> / Na	Na <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mg	-2,37
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Al	-1,66
Mn <sup>2+</sup> / Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mn	-1,18
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Zn	-0,76
Cr <sup>3+</sup> / Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Cr	-0,74
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe	-0,41
Cd <sup>2+</sup> / Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd	-0,40
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ni	-0,25
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Pb	-0,13
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0,00
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cu	0,34
I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup>	0,53
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O + 3 e <sup>-</sup> → MnO <sub>2</sub> + 4 OH <sup>-</sup>	0,53
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Hg	0,79
Ag <sup>+</sup> / Ag	Ag <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Ag	0,80
Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup>	1,07
Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup>	1,36
Au <sup>3+</sup> / Au	Au <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Au	1,500
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5 e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	1,51

**Ejemplo:** Decir si será espontánea la siguiente reacción redox:  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{s})$

La reacción dada es la suma de las siguientes semirreacciones:



Para que la reacción sea espontánea tiene que cumplirse que  $\Delta E_{\text{pila}} > 0$ :

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ánodo}} = +1'36 \text{ V} - 0'54 \text{ V} = +0'72 \text{ V} > 0$$

luego es **espontánea** (las moléculas de  $\text{Cl}_2$  tienen más tendencia a reducirse que las de  $\text{I}_2$ ).



**Ejemplo:** Una pila consta de un electrodo de Mg introducido en una disolución 1 M de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y un electrodo de Ag en una disolución 1 M de  $\text{AgNO}_3$ . ¿Qué electrodo actuará de cátodo y de ánodo y cuál será el voltaje de la pila correspondiente?

La especie que tenga mayor potencial de reducción. En este caso la Ag (+0,80 V) frente a los -2,37 V del Mg.



$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ánodo}} = +0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = 3,17 \text{ V}$$



# ELECTRÓLISIS

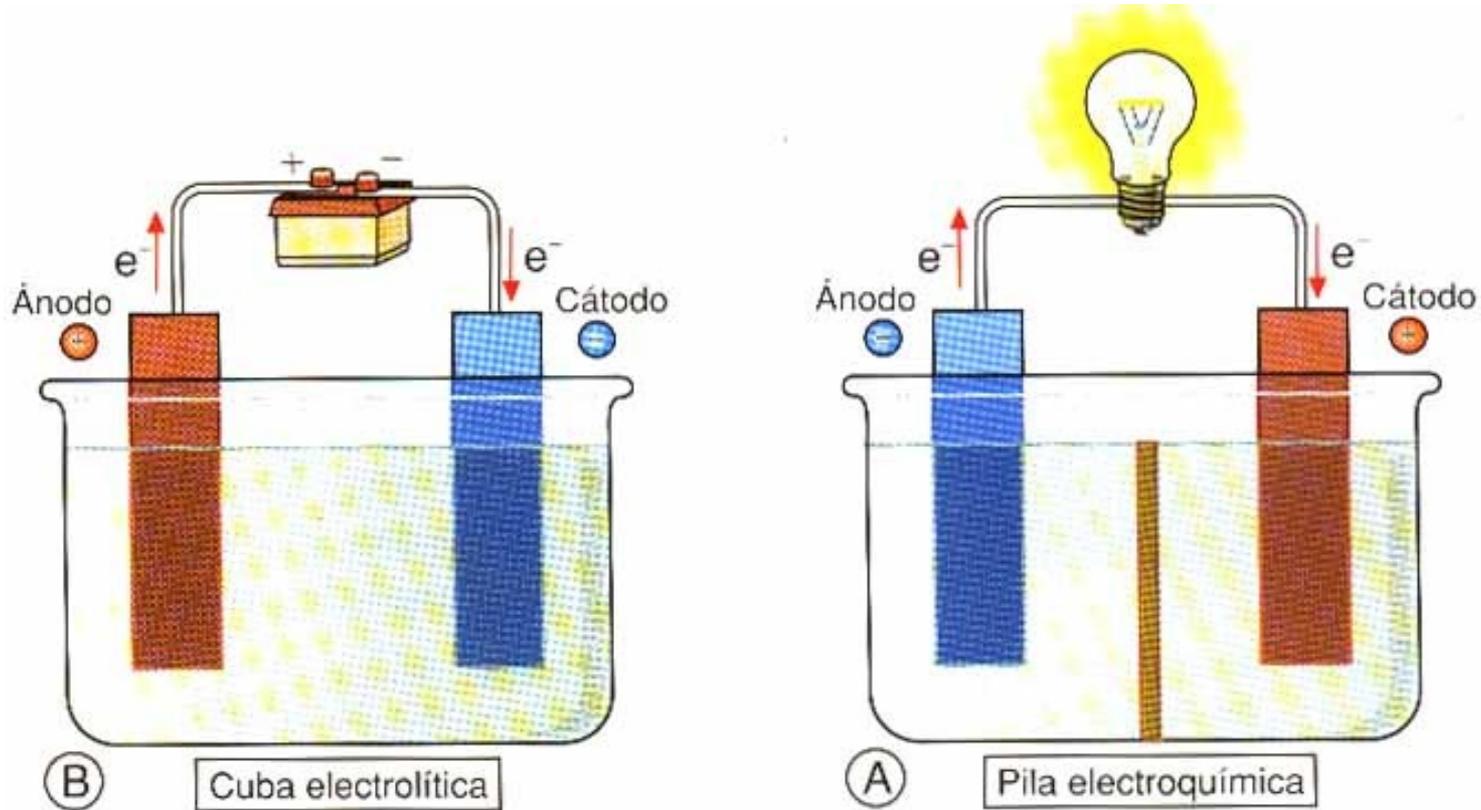
Cuando la reacción redox no es espontánea en un sentido, podrá suceder si desde el exterior se suministran los electrones

La cuba electrolítica es el recipiente en el que se realiza el proceso.

- El **ánodo**, el electrodo en que se produce la oxidación, se conecta al polo **positivo** de la fuente de corriente continua.
- El **cátodo**, el electrodo en que sucede la reducción, se conecta al polo **negativo**.



# Comparación de la polaridad de los electrodos en pilas y electrólisis.



Ánodo	Cátodo		Ánodo	Cátodo
+	-	Signo	-	+
Salida	Entrada	Movimiento de electrones	Salida	Entrada
oxidación	reducción	Semirreacción	oxidación	reducción



## Ecuación de Faraday

La carga de un electrón es de  $1.6 \times 10^{-19}$  C y la de 1 mol de electrones ( $6.02 \times 10^{23}$ ) es el producto de ambos números:  $96500 \text{ C} = 1 \text{ F}$ .

Con un mol de electrones se es capaz de reducir 1 mol de metal monovalente o  $\frac{1}{2}$  mol de metal divalente, es decir, un equivalente del metal ( $M_{\text{at}}/\text{valencia}$ ).

1 equivalente	precisa	96500 C
$n_{\text{eq}}$	$(m \text{ (g)}/M_{\text{eq}})$	precisarán Q



De la proporción anterior se deduce:

$$n_{\text{eq}} = \frac{m}{M_{\text{eq}}} = \frac{Q}{96500 \text{ C/eq}}$$

De donde, sustituyendo  $Q$  por  $I \cdot t$  (más fáciles de medir) y despejando “ $m$ ” se obtiene:

$$m(g) = \frac{M_{\text{eq}} \times I \times t}{96500} = \frac{M_{\text{at}} \times I \times t}{n^{\circ} e^{-} \times 96500}$$



**Ejemplo:** Se realiza la electrólisis de una disolución de tricloruro de hierro, haciendo pasar una corriente de 10 A durante 3 horas. Calcula la cantidad de hierro depositado en el cátodo.

El tricloruro en disolución estará disociado:



La reducción será:  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$

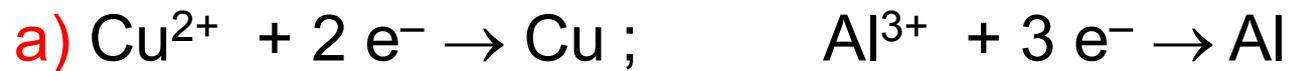
$$m \text{ (g)} = \frac{M_{\text{eq}} \times I \times t}{96500 \text{ C/eq}} = \frac{(55,8/3) \text{ g/eq} \times 10 \text{ A} \times 3 \times 3600 \text{ s}}{96500 \text{ C/eq}}$$

$$m \text{ (g)} = 20,82 \text{ g}$$



**Ejemplo:** Una corriente de 4 amperios circula durante 1 hora y 10 minutos a través de dos células electrolíticas que contienen, respectivamente, sulfato de cobre (II) y cloruro de aluminio

- a) Escriba las reacciones que se producen en el cátodo de ambas células electrolíticas.
- b) Calcule los gramos de cobre y aluminio metálicos que se habrán depositado. Datos: Masas atómicas: Cu = 63,5 y Al = 27,0. Constante de Faraday : F = 96500 C·eq<sup>-1</sup>



$$\text{b) } m(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96500 \text{ C/eq}} = \frac{(63,5/2) \text{ g/eq} \cdot 4 \text{ A} \cdot 4200 \text{ s}}{96500 \text{ C/eq}} = 5,53 \text{ g}$$

$$m(\text{Al}) = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96500 \text{ C/eq}} = \frac{(27,0/3) \text{ g/eq} \cdot 4 \text{ A} \cdot 4200 \text{ s}}{96500 \text{ C/eq}} = 1,57 \text{ g}$$
