

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES: PROCESOS REDOX

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

En un principio, la palabra *oxidación* se aplicaba solamente a las reacciones de cualquier sustancia con el oxígeno, mientras que la *reducción* era una reacción en la que se quitaba oxígeno a un compuesto. En la actualidad estos términos de oxidación y reducción se han ido generalizando para incluir otros tipos de reacciones, llamadas genéricamente **REACCIONES O PROCESOS REDOX**, que son todos aquellos procesos en los que se produce un intercambio de electrones. En ellos hay una o varias sustancias o agentes que ganan electrones: los oxidantes, mientras que hay otras que los pierden, los reductores.

Así, el **oxidante o agente oxidante** es todo átomo, molécula o ion que gana o capta electrones en una reacción química, mientras que el **reductor o agente reductor** es aquel átomo, molécula o ion que cede o pierde electrones.

Los conceptos de oxidante y reductor no son conceptos absolutos, ya que cada átomo, molécula o ion se comportará como oxidante frente a aquellos otros que sean menos oxidantes que él, pero cuando se encuentre con otro más oxidante, se comportará como reductor.

AJUSTE DE LAS REACCIONES REDOX

Los dos métodos para ajustar las reacciones redox se basan en el hecho que el número de electrones que ceden los agentes reductores debe ser igual al número de electrones que ganan los agentes oxidantes. Los dos métodos más comunes son el **método del cambio de valencia**, basado en considerar únicamente los elementos que ganan o pierden electrones, y el **método del ion electrón**, basado en considerar que las reacciones se producen entre los iones presentes en la reacción

Para el ajuste de reacciones por cualquiera de los dos métodos existentes, primero se debe determinar el número de oxidación de cada elemento para identificar cuales son los que cambian de valencia. Para ello, lo primero que se ha de tener en cuenta es el hecho que en cualquier compuesto la suma total de los números de oxidación es siempre cero. Después, debe seguirse el orden siguiente;

- Los elementos libres tienen valencia 0.
- Los metales alcalinos tienen siempre valencia 1+, y los alcalinotérreos 2+
- El hidrógeno tiene siempre valencia 1+, excepto cuando forma compuestos binarios con un metal, que tiene valencia 1- (Hidruros)
- El oxígeno tiene siempre valencia 2-, excepto si frente a los anteriores le correspondiera otra, que es 1- (Peróxidos)
- Los elementos no metálicos que están presentes en una sal tienen en ella la misma valencia que en el ácido correspondiente.
- Los metales que forman parte de una sal han de tener una valencia tal que haga neutras las moléculas en que se encuentran.

Método del cambio de valencia:

Para ajustar una reacción por este método se aplican las siguientes reglas:

- Se identifican los elementos que pierden electrones (Reductores) y los que los ganan (Oxidantes)
- Se escriben las ecuaciones electrónicas correspondientes a esta pérdida y ganancia de electrones, igualando previamente el nº de átomos de cada elemento presente en las semirreacciones.
- Se multiplican esas dos semirreacciones por unos coeficientes mínimos tales que nos igualen el nº de electrones ganados al de electrones perdidos.
- Los coeficientes así obtenidos se colocan en la reacción primitiva, obteniéndose luego los coeficientes de las demás sustancias, dejando siempre el del agua para el último lugar.

Método del ion-electrón:

Las reglas a seguir para el ajuste de reacciones por este método son:

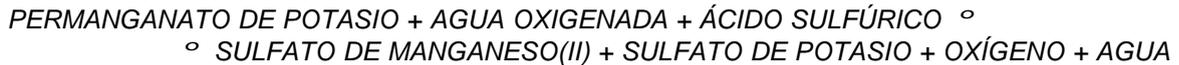
- Se escriben las reacciones de disociación de los ácidos, bases y sales (Las demás sustancias: óxidos o elementos libres no son electrolitos, por lo que no se disocian)
- Se escribe la semirreacción de reducción del ion oxidante y la de oxidación del ion reductor. En ellas se iguala el nº de oxígenos añadiendo agua al miembro donde haya defecto de ellos; posteriormente se igualan los hidrógenos

añadiendo H⁺ donde se precisen. Finalmente se añaden los electrones necesarios en el miembro donde haya defecto de cargas negativas para que la reacción quede igualada eléctricamente.

- 3) Si la reacción tiene lugar en medio básico o neutro nos aparecerán H⁺ en el segundo miembro y H₂O en el primero. Para eliminarlos, se añaden a ambos miembros de la semirreacción que corresponda tantos iones OH⁻ como H⁺ haya en el segundo miembro. Estos iones OH⁻ con los H⁺ formarán H₂O la cual se simplifica con la existente en el primer miembro. (Esta corrección puede realizarse también una vez conseguida la reacción iónica global, pero sería menos correcto)
- 4) Se multiplican ambas semirreacciones por los coeficientes mínimos para que el n^o de electrones en ambas sea el mismo.
- 5) Se suman ambas semirreacciones, obteniéndose la reacción iónica total.
- 6) Si en ella aparecen iones H⁺ o H₂O en ambos miembros, se simplifican, dejándolos solamente en uno de ellos.-

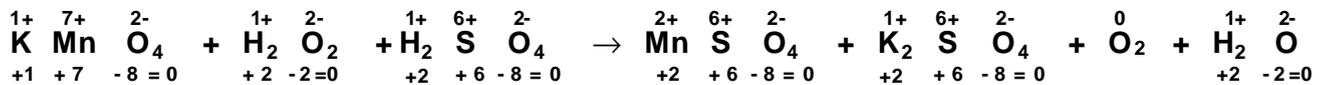
EJEMPLOS RESUELTOS:

Ejemplo 1) Ajustar la siguiente ecuación química por el método del ion-electrón:



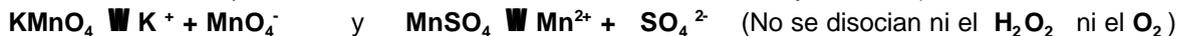
SOLUCIÓN:

- A. Se identifican los elementos que cambian su número de oxidación, determinando los números de oxidación que tienen todos los elementos en los compuestos que aparecen en la ecuación, tanto en los reactivos como en los productos:

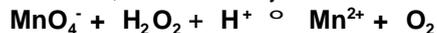


en la cual vemos que cambia el número de oxidación el Mn (pasa de 7+ a 2+) y el Oxígeno (pasa de 1- a 0), ya que cambia el oxígeno que está presente en el H₂O₂ el cual pasa a O₂, pues debe suponerse que los demás oxígenos existentes en los reactivos con número de oxidación 2- continúan con 2- en los productos de reacción.

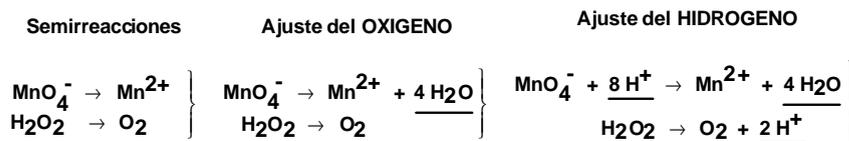
- B. Se disocian los compuestos en los cuales se encuentren los elementos que cambian su número de oxidación (debe tenerse en cuenta que solamente se disocian los ácidos, las bases y las sales)



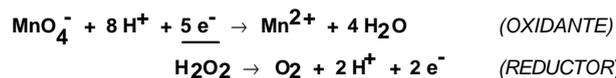
- C. Se escribe la reacción solamente con los iones y/o compuestos sin disociar que contengan a los elementos que cambian su número de oxidación. Asimismo, si la reacción transcurre en medio ácido, debe añadirse H⁺ en los reactivos, aunque si no se hace, cuando se ajuste la reacción, nos aparecerán esos iones H⁺ :



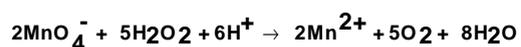
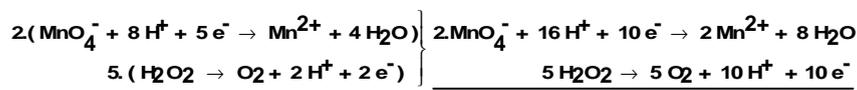
- D. Se escriben las semirreacciones de cada uno de los iones, igualandolas. Para ello,
 1º- Se igualan los oxígenos añadiendo agua al miembro donde falten,
 2º- Los Hidrógenos se igualan añadiendo protones (H⁺) al miembro donde sea necesario,
 3º- Se igualan las cargas añadiendo electrones al miembro donde falten cargas negativas



Ajuste de las CARGAS



- E. Se multiplican ambas semirreacciones por unos coeficientes mínimos tales que hagan el número de electrones ganados por el oxidante (corresponde a la semirreacción que tiene los electrones en los reactivos) sea igual al de electrones perdidos por el reductor (éste corresponde a la semirreacción que tiene los electrones en los productos). En este caso debe multiplicarse la primera por 2 y la segunda por 5:



donde al sumar ambas se simplifica, si es posible. Aquí, se eliminan los 10 e⁻, así como de los 16 H⁺ presentes en los reactivos de la primera semirreacción se eliminan los 10 protones que aparecen en los productos de la segunda semirreacción, quedando solo 6 H⁺ en los reactivos, obteniéndose de esta forma la reacción iónica correspondiente.

- F. Para ajustar la reacción completa, se trasladan a ella los coeficientes de esta reacción iónica, teniendo en cuenta que los H⁺ proceden del ácido sulfúrico y que siempre es necesario ajustar aquellos elementos que no han intervenido en la reacción iónica, como es el caso del S y del K

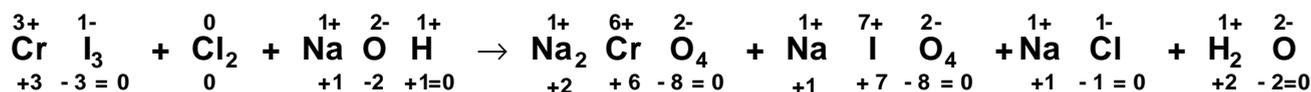


Ejemplo 2) Ajustar la siguiente ecuación química por el método del ion-electrón:



SOLUCIÓN Se trata de una reacción que, a diferencia de la anterior, ocurre en medio básico. No obstante, vamos a seguir los mismos pasos hasta obtener la reacción iónica:

- A) Se identifican los elementos que cambian su número de oxidación, determinando los números de oxidación que tienen todos los elementos en los compuestos que aparecen en la ecuación, tanto en los reactivos como en los productos:



en este caso cambian su número de oxidación tres elementos: el Cr (pasa de 3+ a 6+), el I (pasa de 1- a 7+) y el Cl (pasa de 0 a 1-)

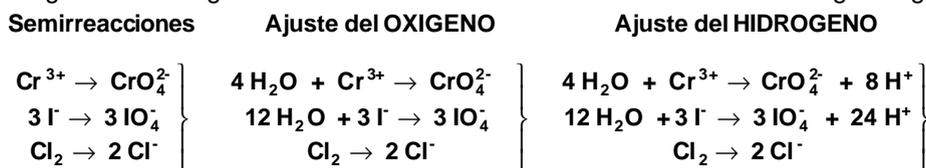
- B) Se disocian los compuestos en los cuales se encuentren los elementos que cambian su número de oxidación (debe tenerse en cuenta que solamente se disocian los ácidos, las bases y las sales)



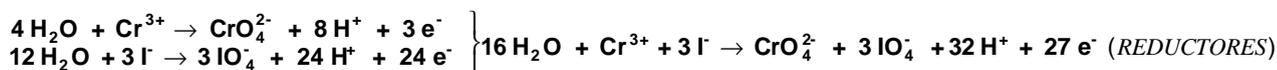
- C) Se escribe la reacción iónica, en la que aparecen solamente los iones y/o compuestos sin disociar que contengan a los elementos que cambian su número de oxidación, además, se añaden iones OH⁻ en los reactivos ya que la reacción transcurre en medio básico. Asimismo, y dado que el Cr y el I proceden de un mismo compuesto (el CrI₃) hemos de tener en cuenta que en su disociación se producen 3 I⁻ por cada Cr³⁺, por lo que hemos de incluir todos los iones



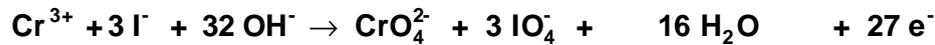
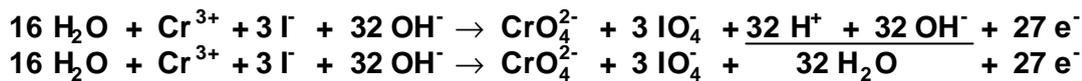
- D) Se escriben las semirreacciones de cada uno de los iones, igualandolas. Para ello,
 1º- se igualan los oxígenos añadiendo agua al miembro donde falten,
 2º- Los Hidrógenos se igualan añadiendo protones (H⁺) al miembro donde sea necesario (aunque en este caso la reacción transcurre en medio básico, seguiremos este método, por ser más sencillo, aunque después lo corregiremos)
 3º- Se igualan las cargas añadiendo electrones al miembro donde falten cargas negativas



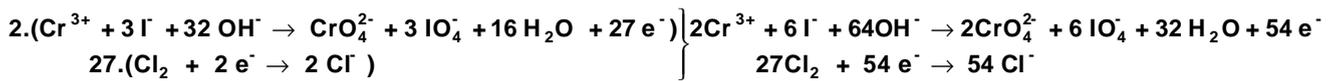
Ajuste de las CARGAS



Este es el momento de tener en cuenta que la reacción transcurre en medio básico, por lo que se han de corregir la presencia de iones H^+ en las semirreacciones en las cuales aparezcan (en este caso solamente la primera). Para eliminarlos, se añaden a ambos miembros de cada semirreacción tantos OH^- como H^+ existan, de esta forma, los H^+ con los OH^- formarán H_2O , la cual se simplifica con la existente en el otro miembro, si la hubiere:



- E) Se multiplican ambas semirreacciones por unos coeficientes mínimos tales que hagan el número de electrones ganados por el oxidante (corresponde a la semirreacción que tiene los electrones en los reactivos) sea igual al de electrones perdidos por el reductor (éste corresponde a la semirreacción que tiene los electrones en los productos). En este caso debe multiplicarse la primera por 2 y la segunda por 5:



H_2O

donde al sumar ambas se simplifica, si es posible. Aquí, se eliminan los $54 e^-$, y se obtiene la reacción iónica correspondiente:

- F) Para ajustar la reacción completa, se trasladan a ella los coeficientes de esta reacción iónica, teniendo en cuenta que los OH^- proceden del hidróxido de sodio, así como que los Cr^{3+} y los I^- proceden ambos del CrI_3 . Además, siempre es necesario comprobar aquellos elementos que no han intervenido en la reacción iónica, como es el caso del Na y ajustarlos si fuera preciso



CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS EN LAS REACCIONES REDOX:

a) EQUIVALENTE DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

La capacidad de oxidación o reducción de un agente oxidante o reductor se mide por los electrones que es capaz de ganar o perder.

El equivalente de oxidación-reducción viene dado por el número de gramos de sustancia que capta o cede un mol de electrones. Se halla dividiendo el peso atómico o molecular de la sustancia por el número de electrones que gana o pierde en el proceso. Debido a ello, el peso equivalente o equivalente gramo de una sustancia no es siempre el mismo, sino que depende del proceso redox en el cual intervenga.

Una disolución normal de un agente oxidante o reductor es la que contiene un equivalente de óxido-reducción por cada litro de disolución. La normalidad de una disolución se mide por el número de equivalentes de óxido-reducción por litro de disolución.

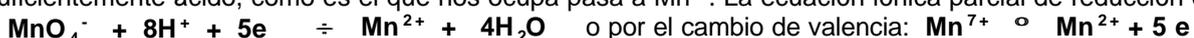
Ejemplo 3: Se desea calcular la concentración de una disolución de permanganato de potasio, para lo cual se valoran 34,0 ml de la misma en medio sulfúrico con 1,675 g de oxalato de sodio, si en el proceso se obtienen como productos de la reacción SULFATO DE SODIO, SULFATO DE POTASIO, SULFATO DE MANGANESO(II), DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA:

SOLUCIÓN

La ecuación química que representa el proceso es:



Para el caso del permanganato de potasio, compuesto que en los procesos redox que tienen lugar en medio suficientemente ácido, como es el que nos ocupa pasa a Mn^{2+} . La ecuación iónica parcial de reducción es:



Obsérvese que capta cinco electrones. Su peso equivalente o equivalente gramo se hallará dividiendo el peso molecular por el número de electrones puestos en juego, y es:

$$Pm \text{ del } KMnO_4 = 55 + 64 + 39 = 158 \qquad \text{Equivalente} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ g}$$

(Si interviene en una reacción que transcurriera en medio poco ácido, básico o neutro pasaría a formar MnO_2 según el proceso: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ ($Mn^{7+} \rightarrow Mn^{4+} + 3e$) en el cual se observa que solo intercambia 3 electrones, por lo que su peso equivalente o equivalente químico será= $158/3 = 52,66 \text{ g}$)

Por su parte el oxalato de sodio ($Na_2 C_2O_4$), reductor, al disociarse produce iones oxalato, el cual se oxida según su reacción iónica parcial que es: $C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2CO_2 + 2e$ ($C_2^{3+} \rightarrow 2C^{4+} + 2e$)

Como pierde dos electrones, su peso equivalente se calcula dividiendo su peso molecular por 2.

$$Pm \text{ del } Na_2 C_2O_4 = 46 + 24+64 = 134 \qquad \text{Peso Equivalente del oxalato} = \frac{134}{2} = 67 \text{ g}$$

Dado que todas las reacciones se producen equivalente a equivalente de reactivo, en este caso cada equivalente de permanganato de potasio reaccionará con un equivalente de ácido oxálico es decir que para la reacción dada cada 67 g de oxalato de sodio reaccionarán con 31,6 g de permanganato de potasio, se puede calcular el número de equivalentes de oxalato de sodio

$$N^{\circ} \text{ equivalentes} = \frac{\text{Gramos de oxalato}}{\text{Peso equivalente}} = \frac{1,675}{67} = 0,025 \text{ equivalentes}$$

lo cual nos indica que **también hay 0,025 equivalentes de permanganato de potasio**, por lo que los gramos que tenemos son:

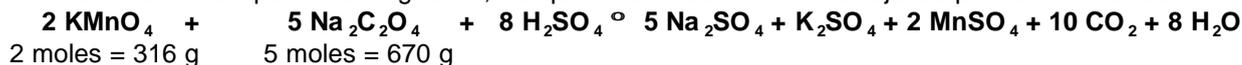
$$\text{Gramos de permanganato} = N^{\circ} \text{ equiv.} \cdot \text{Peso equivalente} = 0,025 \cdot 31,6 = 0,79 \text{ gramos de permanganato}$$

y de ahí, se saca ya la concentración teniendo en cuenta que esos 0,79 g están disueltos en 34 ml de disolución:

$$M = \frac{g}{Pm \cdot \text{litro}} = \frac{0,79}{158 \cdot 0,034} = 0,147 \text{ Molar}$$

El uso del concepto de equivalente químico no hace necesario el ajuste de las reacciones, ya que solamente necesitamos conocer el nº de electrones intercambiados ("valencia") de cada sustancia para determinar así su peso equivalente.

No obstante, una vez ajustada la reacción podemos realizar también los cálculos estequiométricos de la manera que se venía haciendo: por moles o gramos, aunque en este caso hemos de ajustar previamente la reacción:



$$\left. \begin{array}{l} 316 \text{ g permanganato} \text{ ----- } 670 \text{ g de oxalato} \\ x \text{ ----- } 1,675 \end{array} \right\} x = \frac{1,675 \cdot 316}{670} = 0,79 \text{ g de permanganato}$$

resultado que obviamente coincide con el anteriormente obtenido

b) VOLUMETRÍAS REDOX

Las volumetrías son métodos de análisis químico que utilizan reacciones entre sustancias en disolución, partiendo de una disolución de una sustancia perfectamente contrastada para determinar la concentración de otra disolución de una sustancia problema.

Las volumetrías de oxidación-reducción tienen como base una reacción de oxidación-reducción . Su aplicación práctica, en este caso, consiste en hacer reaccionar un volumen fijo de disolución de una sustancia oxidante o reductora con el volumen necesario de solución del agente contrario, solución que ha sido previamente valorada con exactitud. Una vez que la reacción ha sido completa, se mide el volumen gastado de la solución patrón y se calcula numéricamente la cantidad de sustancia problema contenida en la disolución investigada.

El sistema de resolución de estos problemas es el mismo explicado para las volumetrías de neutralización. También las reacciones de oxidación-reducción tienen lugar "equivalente a equivalente". Por tanto, para hallar las

normalidades se utiliza la expresión:

$$\text{N}^\circ \text{ equivalentes de oxidante} = \text{N}^\circ \text{ equivalentes de reductor} \quad \mathbf{Y} \quad \mathbf{V \cdot N = V' \cdot N'}$$

Las volumetrías redox se suelen denominar por el nombre del compuesto que actúa como oxidante. Así, las volumetrías realizadas con permanganato potásico se llaman "permanganimetrías", con yodo "yodometrías" "dicromatometrías", etc.

OTROS EJEMPLOS RESUELTOS

Ejemplo 4: Se valoran 30 c.c. de una disolución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$) con 20 c.c. de solución de yodo 3 N. Calcúlese la normalidad del tiosulfato y la concentración del mismo en gramos/litro.

SOLUCIÓN:

Partiendo de la expresión antes mencionada: $V \cdot N = V' \cdot N'$

$30 \cdot N = 20 \cdot 3$ de donde **N = 2 Normal**, que es la concentración del tiosulfato y por tanto tiene dos equivalentes por litro.

Para calcular la concentración en gramos/litro hay que conocer el peso de un equivalente.

La reacción iónica parcial del tiosulfato es $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \div \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}$ y la del yodo; $2\text{e} + \text{I}_2 \div 2 \text{I}^-$

Cada dos iones-gramo de tiosulfato desprenden dos electrones, es decir, un ion-gramo desprenderá un mol de electrones y cada molécula de yodo coge 2 electrones, por lo que la valencia en ambos casos es 2. El peso equivalente para el tiosulfato será:

$$\text{Pm del } \text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3 = 158 \qquad \text{Equivalente} = \frac{158}{2} = 79 \text{ g}$$

por lo que al ser una disolución 2N, tendrá 2 equivalentes por litro, que en gramos serán: $2 \cdot 79 = 158 \text{ g/litro}$.

Este cálculo podríamos haberlo realizado directamente a partir de la expresión de la normalidad, tomando un volumen de 1 litro:

$$N = \frac{g \cdot V}{Pm \cdot l} ; 2 = \frac{g \cdot 1}{158 \cdot 1} \text{ de donde } g = 316 \text{ g}$$

Todos estos cálculos pueden hacerse también de la forma general, calculando las cantidades estequiométricas en la reacción completa ajustada, en la cual las cantidades estequiométricas, en moles y gramos son las siguientes:



y en este caso, la cantidad de yodo que tenemos la calculamos a partir de la expresión de la normalidad, teniendo en cuenta que la valencia del yodo es "2" y su peso molecular: $2 \cdot 127 = 254 \text{ g}$; y así:

$$N = \frac{g \cdot V}{Pm \cdot l} ; 3 = \frac{(g \text{ de yodo}) \cdot 2}{254 \cdot 0,020} ; g \text{ de yodo} = 7,62 \text{ gramos de yodo}$$

y de ahí: $316 \text{ g de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ----- } 254 \text{ g de } \text{I}_2$
 $X \text{ ----- } 7,62$

$$X = \frac{7,62 \cdot 316}{254} = 9,48 \text{ g de tiosulfato; y así: } \frac{g}{l} = \frac{9,48 \text{ g}}{0,030 \text{ l}} = 316 \frac{g}{l}$$

Ejemplo 5. Una disolución de FeCl_2 se valora con KMnO_4 , gastándose 12,5 c.c. de solución 3 N del mismo. ¿Cuántos gramos de FeCl_2 Fe había en la solución primitiva?

SOLUCIÓN:

Al reaccionar cada equivalente de oxidante con un equivalente de reductor, determinamos el número de equivalentes de KMnO_4 partiendo de la definición de Normalidad:

$$N = \frac{N^{\circ} \text{ equivalentes}}{\text{litro}} ; 3 = \frac{N^{\circ} \text{ eq.}}{0,01255} ; N^{\circ} \text{ eq.} = 0,0376 \text{ equivalentes de } KMnO_4$$

y este número de equivalentes será también el número de equivalentes de $FeCl_2$: 0,0376 equivalentes.

El equivalente de $FeCl_2$ se halla considerando que el hierro sufre la siguiente transformación:
 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$; hay un electrón en juego; por tanto, el equivalente pesa lo mismo que el mol, pues

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{Peso molecular}}{\text{valencia}}; \text{ es decir: } \text{Peso equivalente} = \frac{127}{1} = 127 \frac{\text{gramos}}{\text{equivalente}}$$

y por tanto, en la disolución original teníamos: $0,0376 \cdot 127 = 4,77 \text{ g de } FeCl_2$

Estos cálculos también pueden hacerse de la forma general, escribiendo la reacción completa, y ajustada, y calculando las cantidades estequiométricas que intervienen, al igual que en el anterior.
