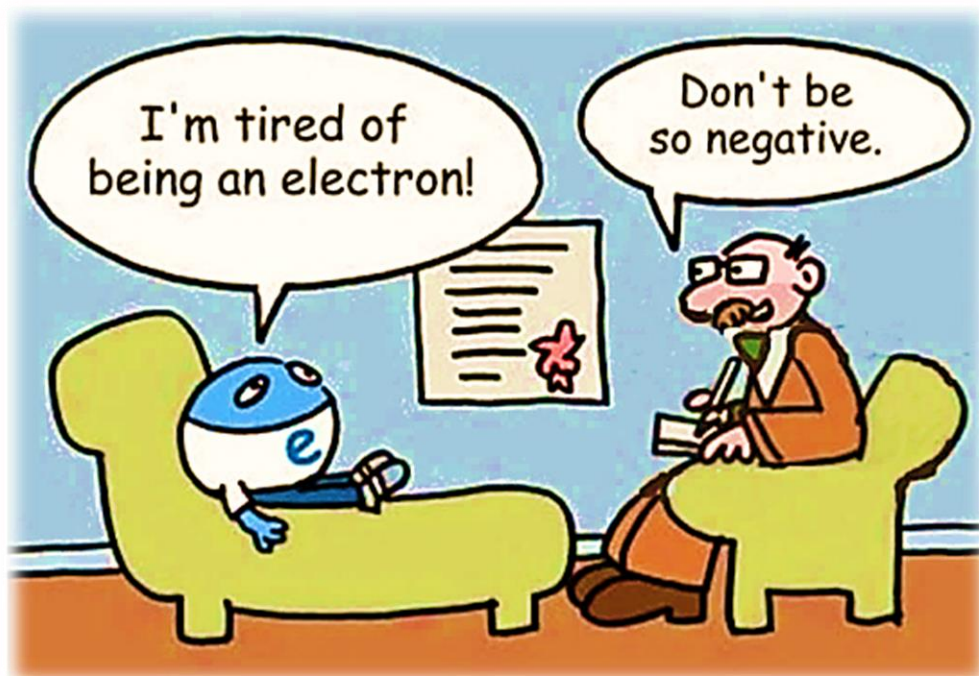


OXIDO-REDUCCIÓN

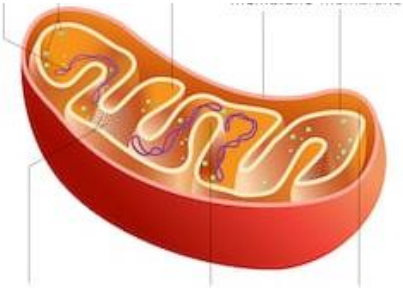


*Ulises Urzúa, Dr Cs
DOBC – Facultad de Medicina,
Universidad de Chile*

<https://es.slideshare.net/joseangelb7/models-atmics-ies-badalona-vii>

Las reacciones redox son importantes en:

- *Catabolismo y anabolismo*
- *Respiración celular*
- *Fotosíntesis*



- *Corrosión*
- *Combustión*



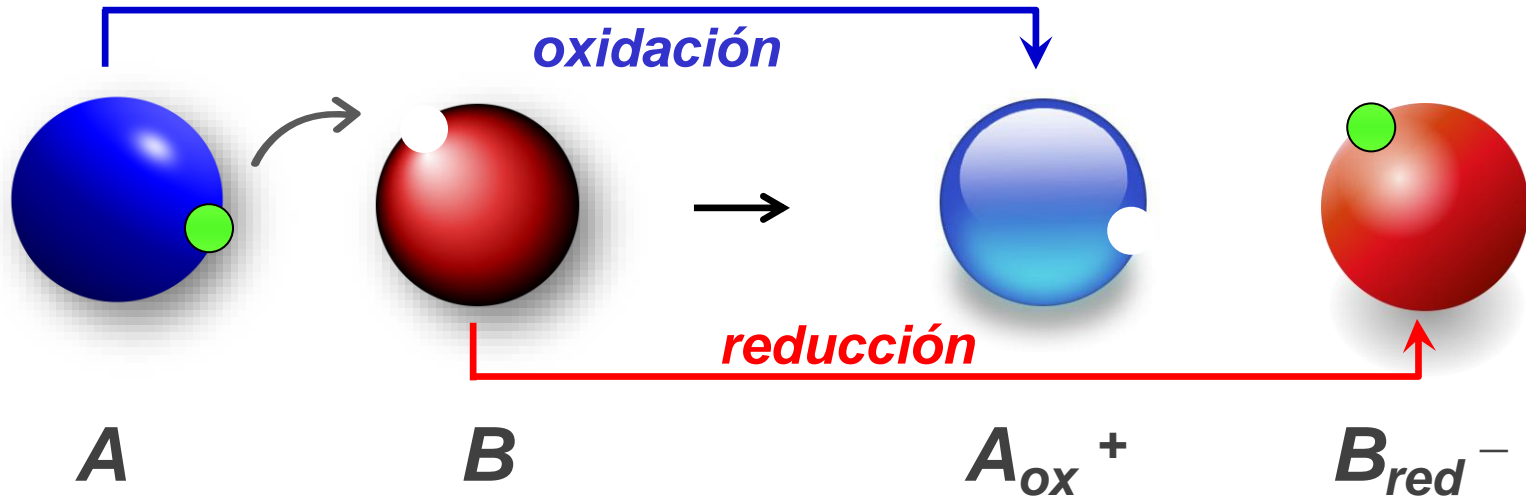
- *Electricidad*



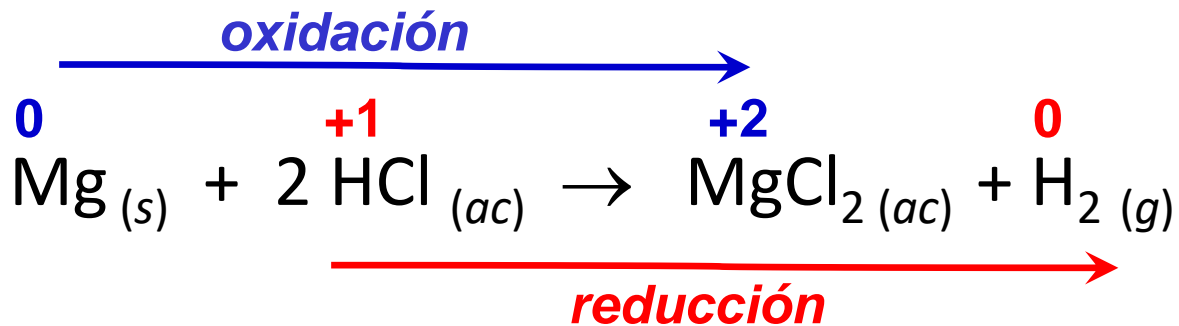
- *Desinfección*



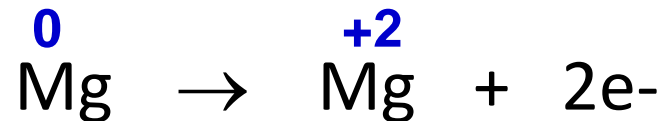
- *Alcotest*



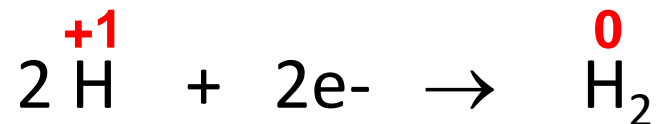
<i>Oxidación</i>	<i>Reducción</i>
Pérdida de e-	Ganancia de e-
Catabolismo	Anabolismo
Adición de O	Remoción de O
Remoción de H	Adición de H



- La oxidación (pérdida de e-) implica un aumento del número de oxidación.



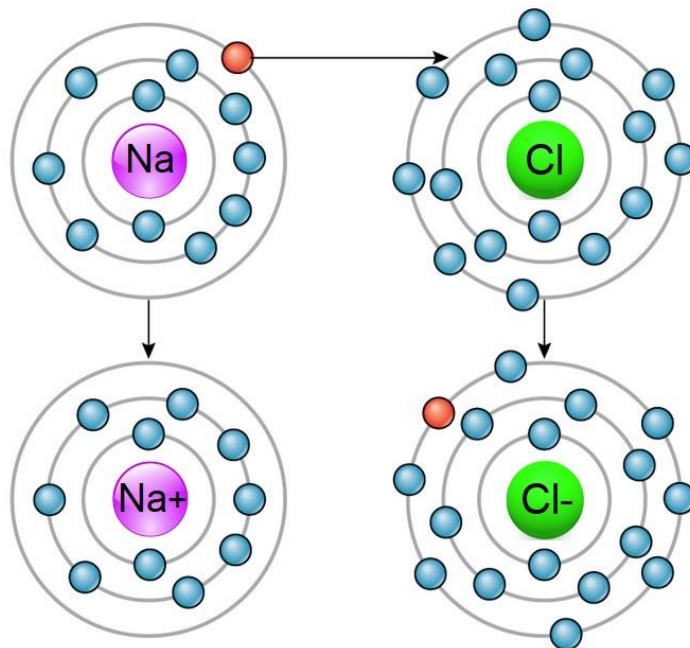
- La reducción (ganancia de e-) implica una disminución del número de oxidación.



Número de oxidación

- Representa la cantidad de e^- que un átomo entrega, recibe o comparte al formar un enlace con otro átomo distinto en un compuesto.

• Si un elemento comparte o cede e^- a otro elemento más electronegativo, su número de oxidación es positivo (+).

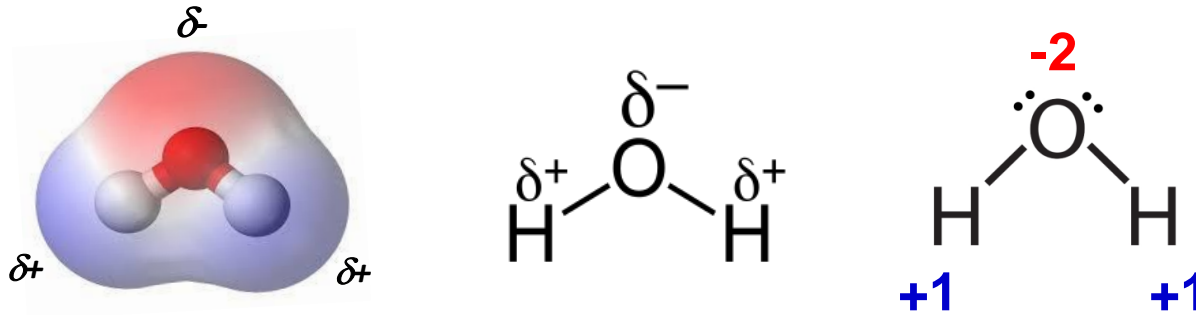


• Al contrario, si recibe o atrae e^- de otro elemento menos electronegativo, tiene un número de oxidación negativo (-)

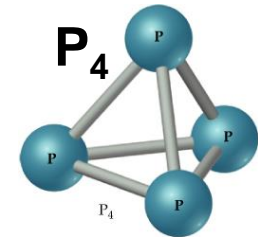
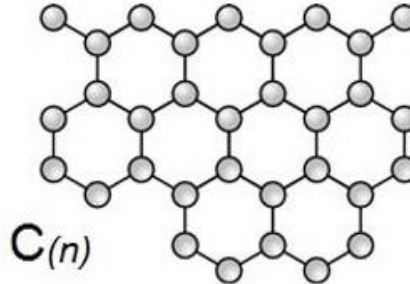
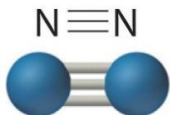
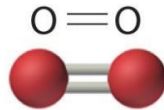
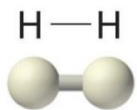
- Para un compuesto iónico, los números de oxidación corresponden a las cargas netas de los iones.

Número de oxidación

- En un enlace covalente polar, formado por átomos distintos, el número de oxidación de cada átomo es una carga hipotética (+ o -) como si se tratara de un enlace en un compuesto iónico.

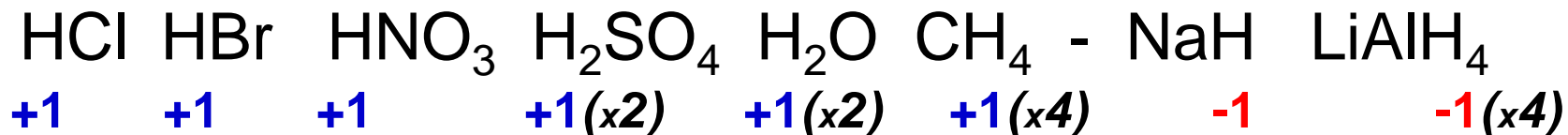


- Para elementos libres (no combinados), por ej H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , Mg , Na , K , P_4 el numero de oxidación es 0 .

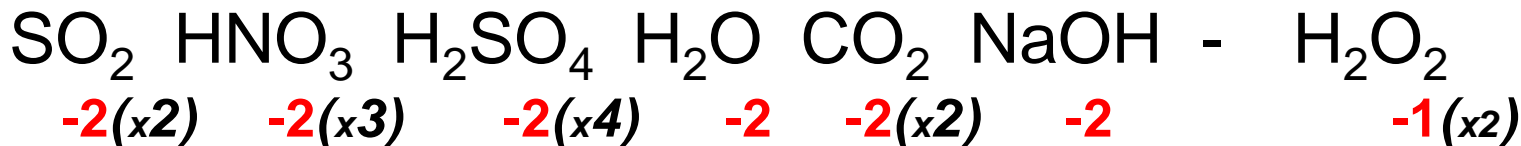


Número de oxidación - Reglas de asignación

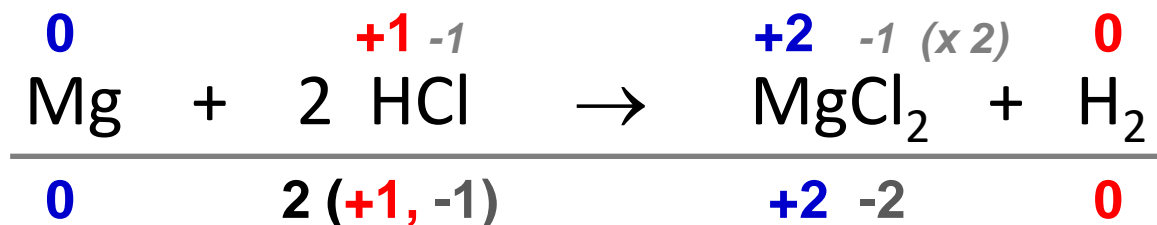
- El H siempre es +1, excepto en hidruros donde es -1.



- El O siempre es -2, excepto en peróxidos donde es -1.



- En un compuesto eléctricamente neutro, la suma de los números de oxidación de sus elementos constituyentes debe ser igual a 0.

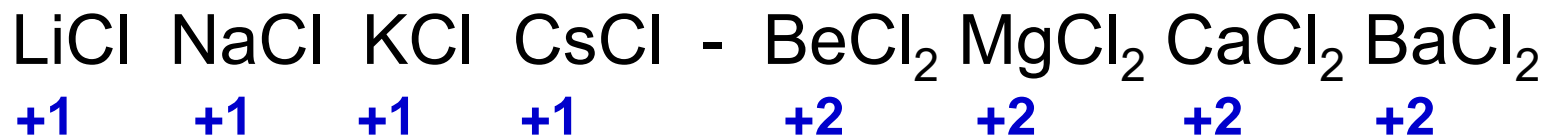


Número de oxidación - Reglas de asignación (cont)

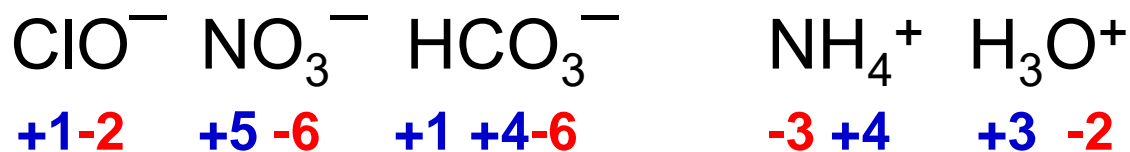
- Los halógenos son **-1 en halogenuros**. Con excepción del flúor, pueden ser **+1,+3,+5, +7** al combinarse con O para formar **oxácidos y sus sales ternarias**.



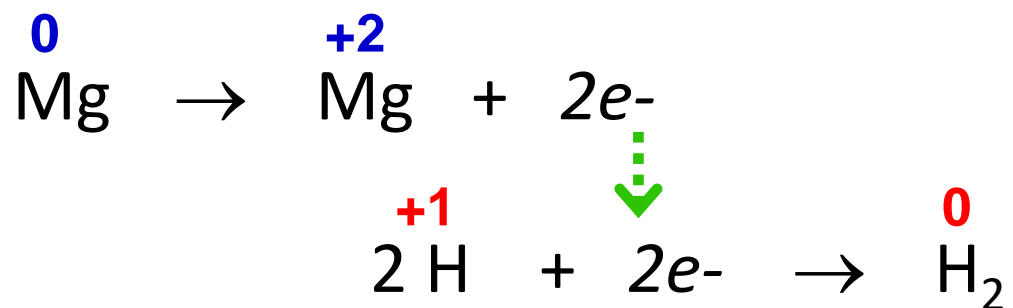
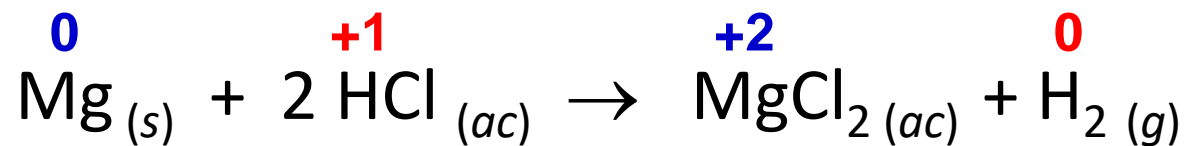
- Los metales son siempre +. Los **alcalinos +1** y los **alcalino-térreos +2**



- En iones poliatómicos la carga del ión es la **suma de los números de oxidación** de todos los átomos constituyentes.



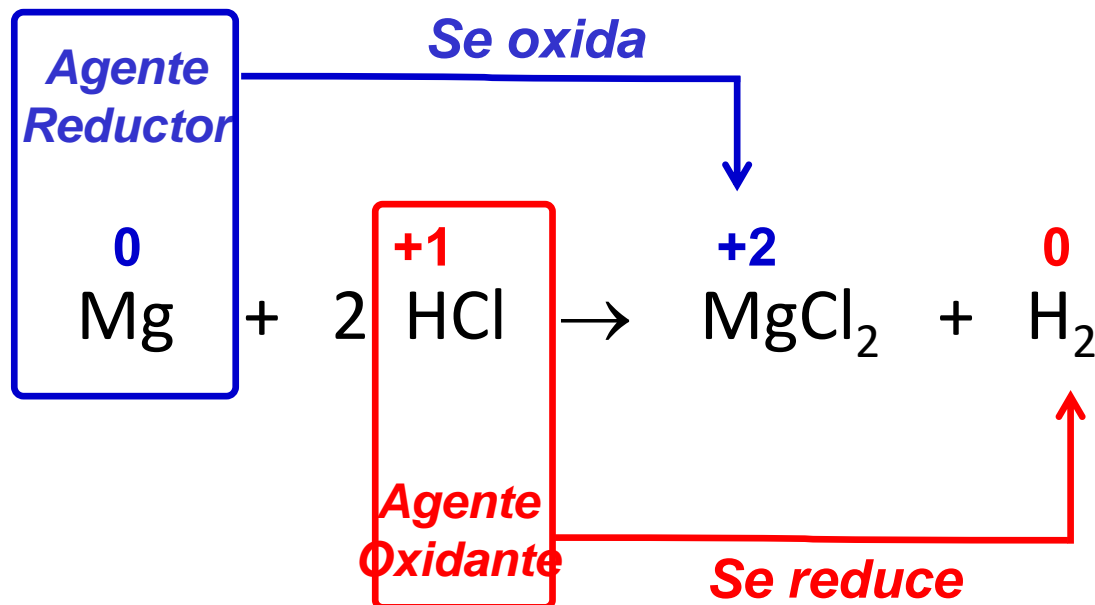
Semi-reacciones REDOX - acopladas



- El Mg^0 es el agente reductor dado que aporta los e^- para reducir el H^+ a H_2^0 .
- A su vez, el HCl (H^+) es el agente oxidante, ya que para reducirse a H_2 requiere de los e^- provenientes de la oxidación de Mg^0 a Mg^{2+} .

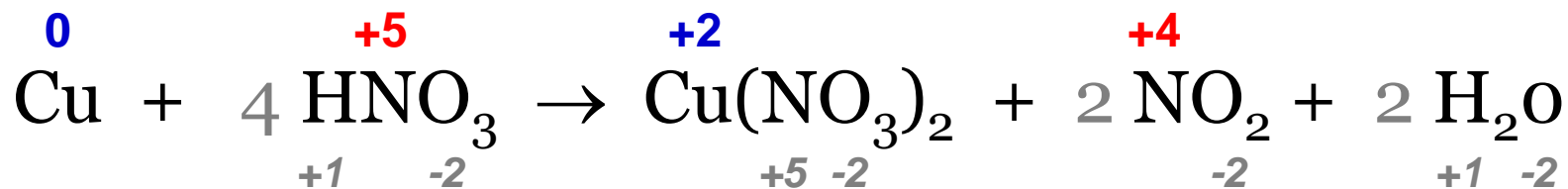
Reacciones REDOX

- En otras palabras...

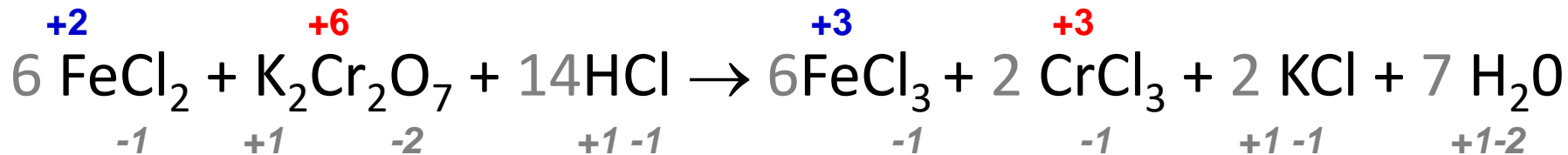


- Para identificar al agente reductor y al oxidante es necesario conocer el estado de oxidación inicial de ambos.
- En los productos reconoceremos al producto oxidado del reductor y al producto reducido del oxidante.

Ejemplos de reacciones redox

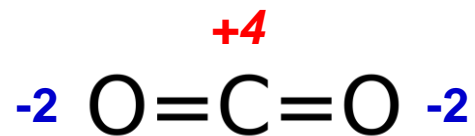
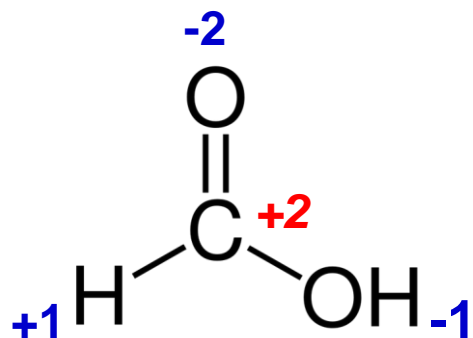
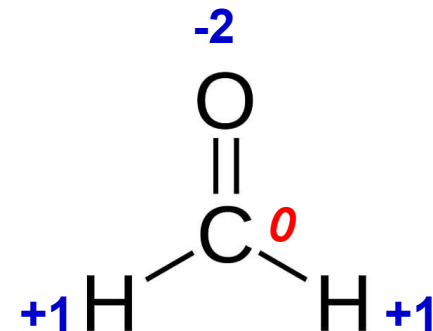
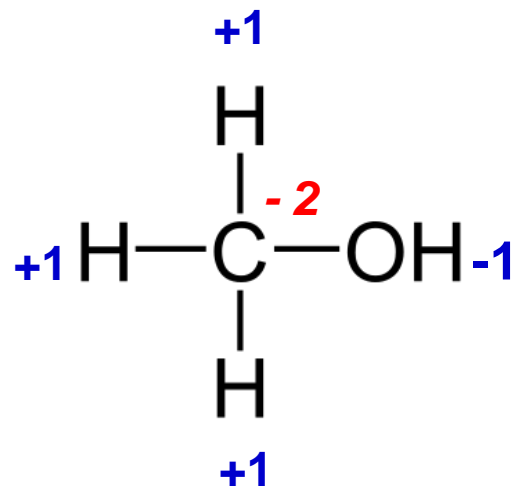
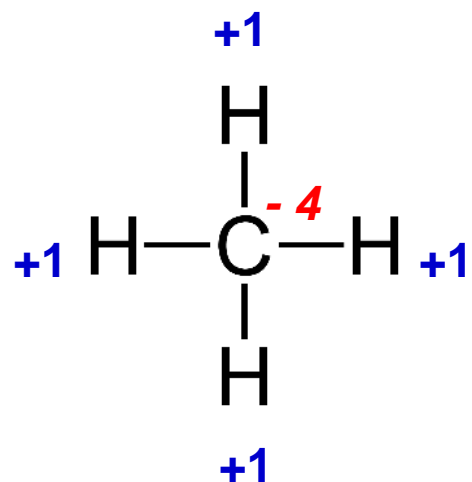


- El Cu (0 → +2), y por lo tanto es el agente reductor
- El N del HNO₃ (+5 → +4), y por lo tanto es el agente oxidante.



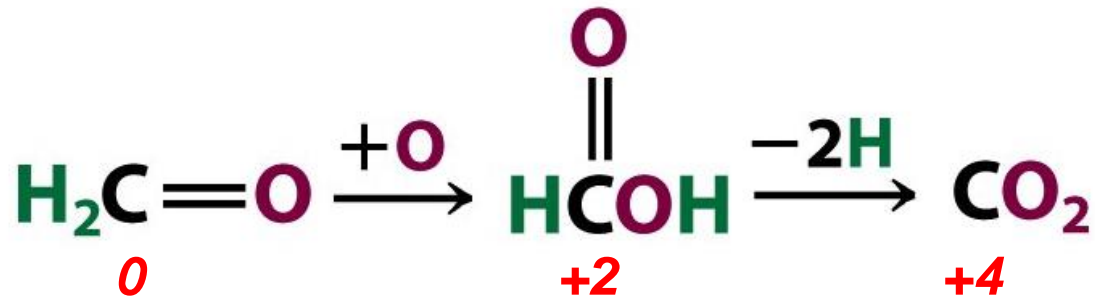
- Dado que contiene Fe, que se oxida de (+2) → (+3), el FeCl₂ es el agente
- Ya que contiene Cr, que se reduce de (+6) → (+3), el K₂Cr₂O₇ es el agente

Número de oxidación – El caso del Carbono

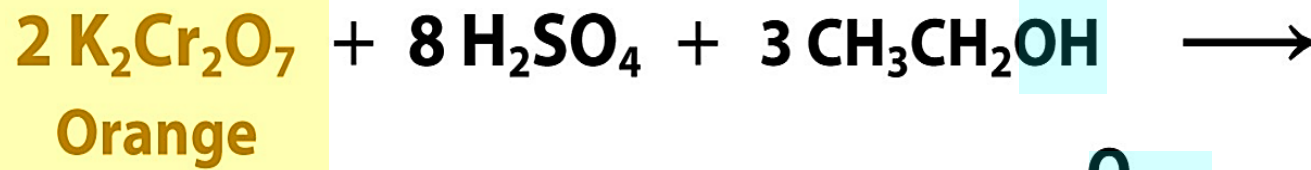


Número de oxidación – El caso del Carbono (cont)

Oxidación	Reducción
Pérdida de e-	Ganancia de e-
Catabolismo	Anabolismo
Adición de O	Remoción de O
Remoción de H	Adición de H

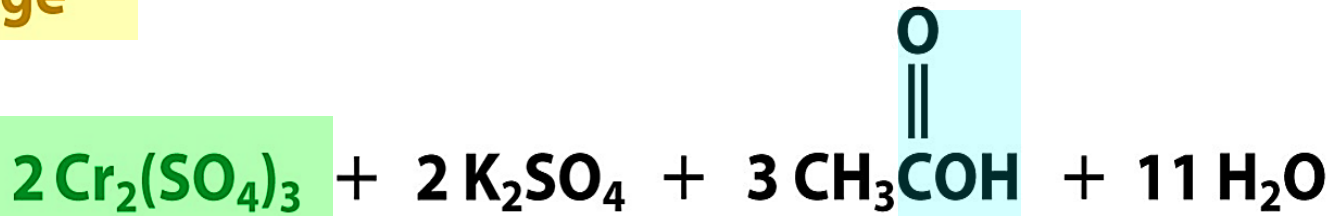
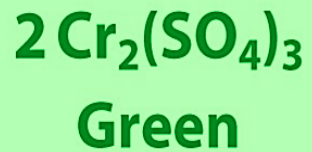


Oxidación de etanol – “Alcotest”



Cr (+6)

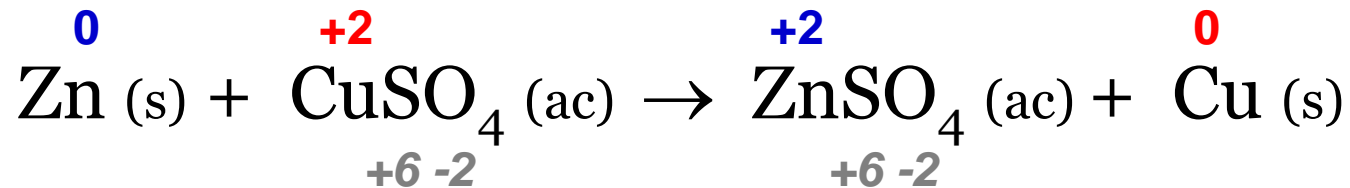
Cr (+3)



0,25 mg EtOH/L
aire espirado ~
0,50 g EtOH/L
sangre



Mas ejemplos de reacciones redox



- Ya que se oxida de (0) \rightarrow (+2), el Zn es el agente
- Ya que contiene Cu, que se reduce de (+2) \rightarrow (0), el CuSO_4 es el agente

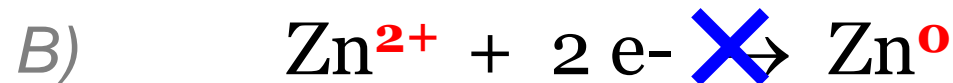
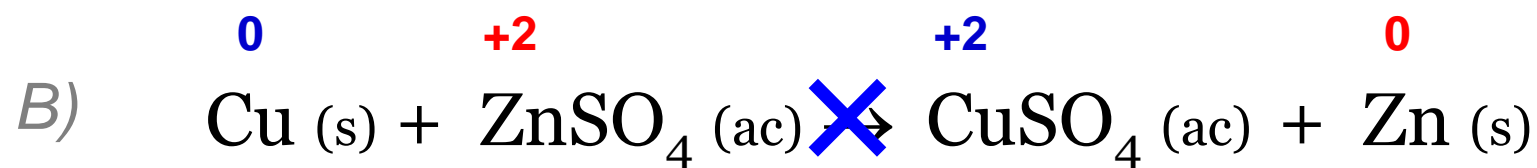
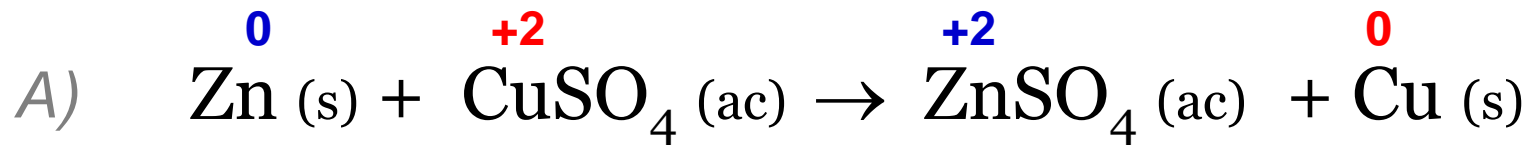
- La semireacción de oxidación es:



- La semireaccion de reducción es:

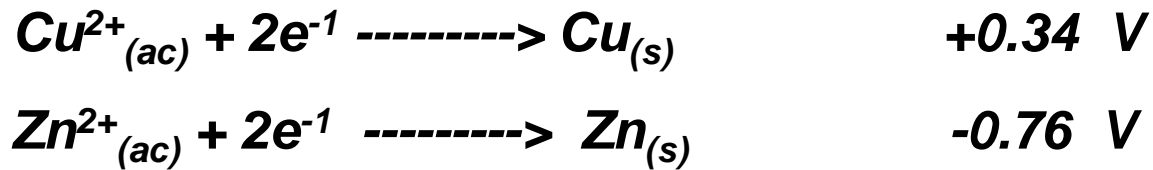


¿Por qué no ocurre la reacción inversa?



Reacciones redox y potenciales

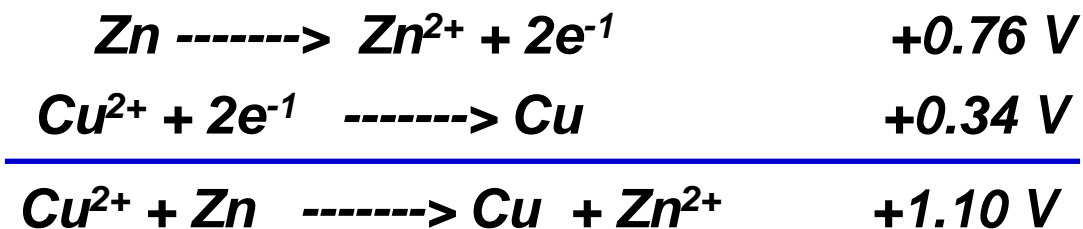
- Para cualquier especie redox, su tendencia a ganar electrones está definida por su **potencial estándar de reducción (E°)**, medido en volts (V). Mientras más positivo es E° , mayor es la tendencia a reducirse.
- La reacción $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ no ocurre en forma inversa porque $E^\circ(\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn})$.



- Entonces, los e- para reducir $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ **deben** provenir de la oxidación del $^{\circ}\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

Reacciones redox y potenciales (2)

- Debemos por lo tanto **acoplar** ambas semi-reacciones de reducción escribiendo en sentido inverso aquella de menor E°



- El potencial resultante (+1.1 V) describe la **transferencia espontánea** de electrones desde el Zn al Cu^{2+} .

- La reacción inversa



no es espontánea. Es decir **el Cu no puede reducir espontáneamente al Zn(+2) \rightarrow Zn (0).**

Potenciales estándar de reducción (25°C, 1 atm, 1 M)

Semi-reacción de reducción		E° (V)	
<i>Mayor poder oxidante</i>	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87	
	$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1.67	
	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36	
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23	
	$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80	
	$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77	
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34	
	Referencia 25°C, 1M [H ⁺], 1 atm H ₂	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13	
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44	
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76	
	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66	
	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.36	
	$Li^+ + 1e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05	

Mayor poder reductor

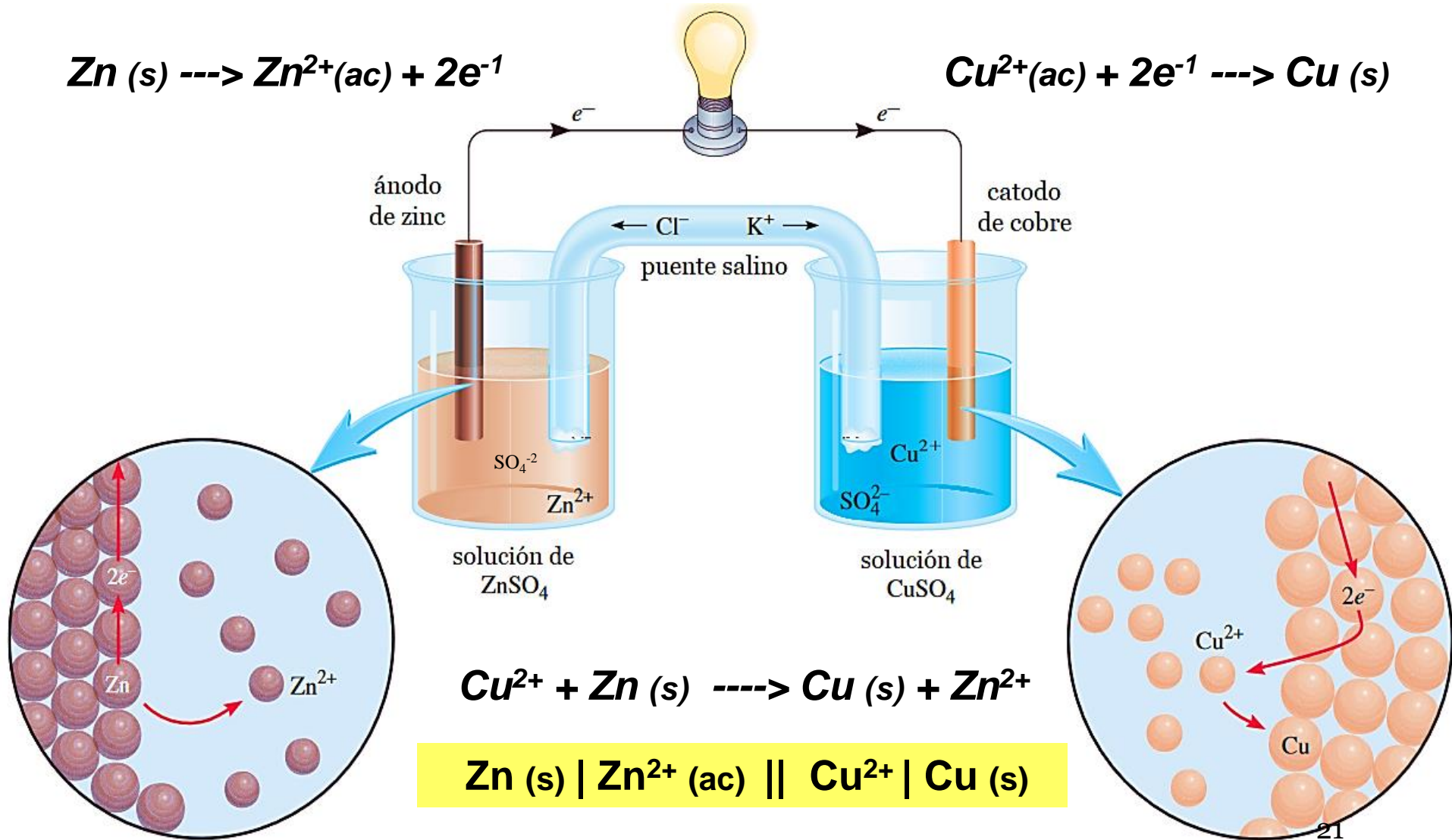
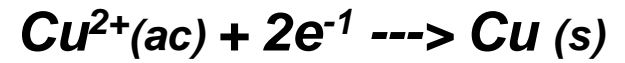
Se reduce

Se oxida
(La semi-reacción debe ser inversa)

Celdas electroquímicas

- Una reacción “electroquímica” es una reacción redox que ocurre en una celda electroquímica.
- En esta celda, las semi-reacciones de oxidación y reducción están acopladas pero separadas físicamente en dos semiceldas.
- El flujo de electrones ocurre por un cable conductor de electricidad.
- Hay dos tipos de celdas electroquímicas:
 - **Voltaica o galvánica**: se libera energía eléctrica como producto de la reacción redox (espontánea)
 - **Electrolítica**: requiere energía eléctrica para facilitar la reacción redox (no espontánea)

Celda voltaica/galvánica



Potencial eléctrico y espontaneidad

- En una celda galvánica donde ocurre una reacción redox espontánea, se genera un potencial eléctrico (E).
- Para que $\Delta G^\circ < 0$, el E° de la celda debe ser positivo de acuerdo a la siguiente fórmula:

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

donde n = numero de moles de e-/mol de producto.

F = constante de Faraday, ~96485 Cb/mol.

- En una celda galvánica la reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo. Luego, tenemos que:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda Daniell}} &= E^\circ_{\text{catodo Cu}} - E^\circ_{\text{anodo Zn}} \\ &= +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ Volts} \end{aligned}$$

Potencial eléctrico y equilibrio químico

• Para una reacción redox del tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$

• Recordamos que $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

• Luego, reemplazamos ΔG

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

• Dividiendo por $-nF$

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q$$

• Luego, si $R=8,315 \text{ VCb/mol K}$ y $F= 96485 \text{ Cb/mol}$, tenemos que a 25°C

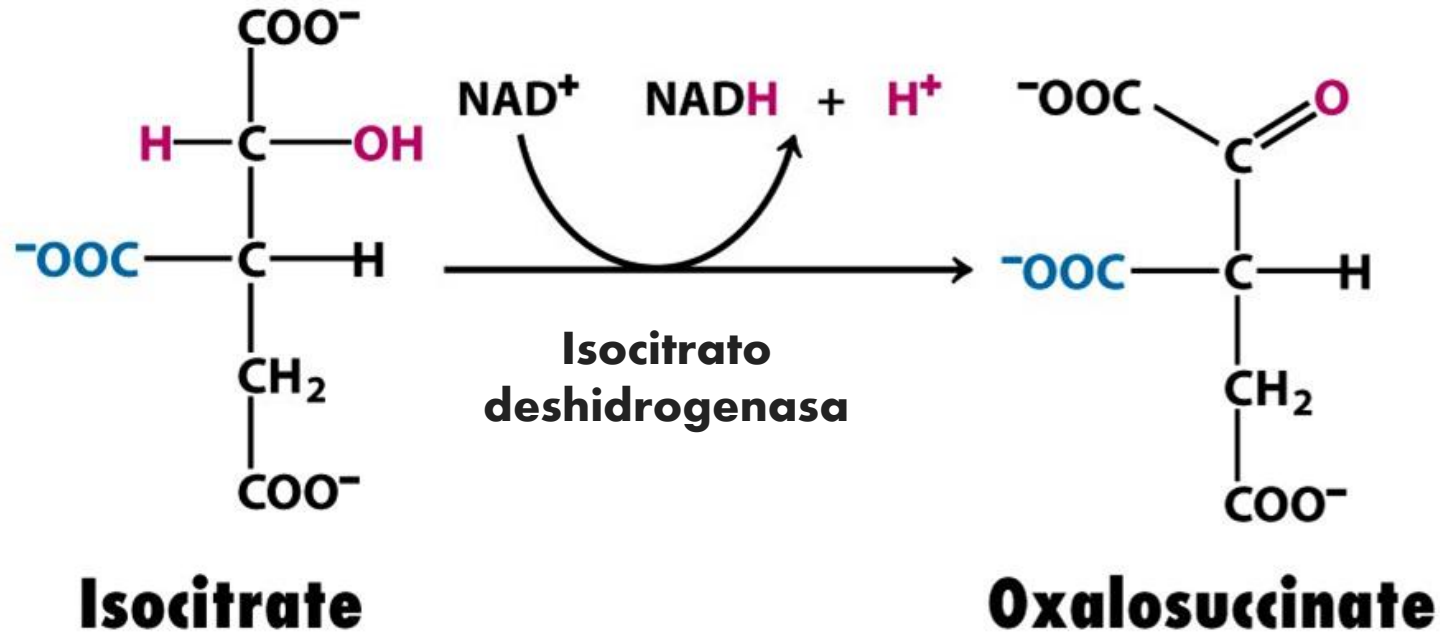
$$E = E^\circ - (0,0257/n) \ln Q$$

$$E = E^\circ - (0,0592/n) \log Q$$

Ecuación de Nernst

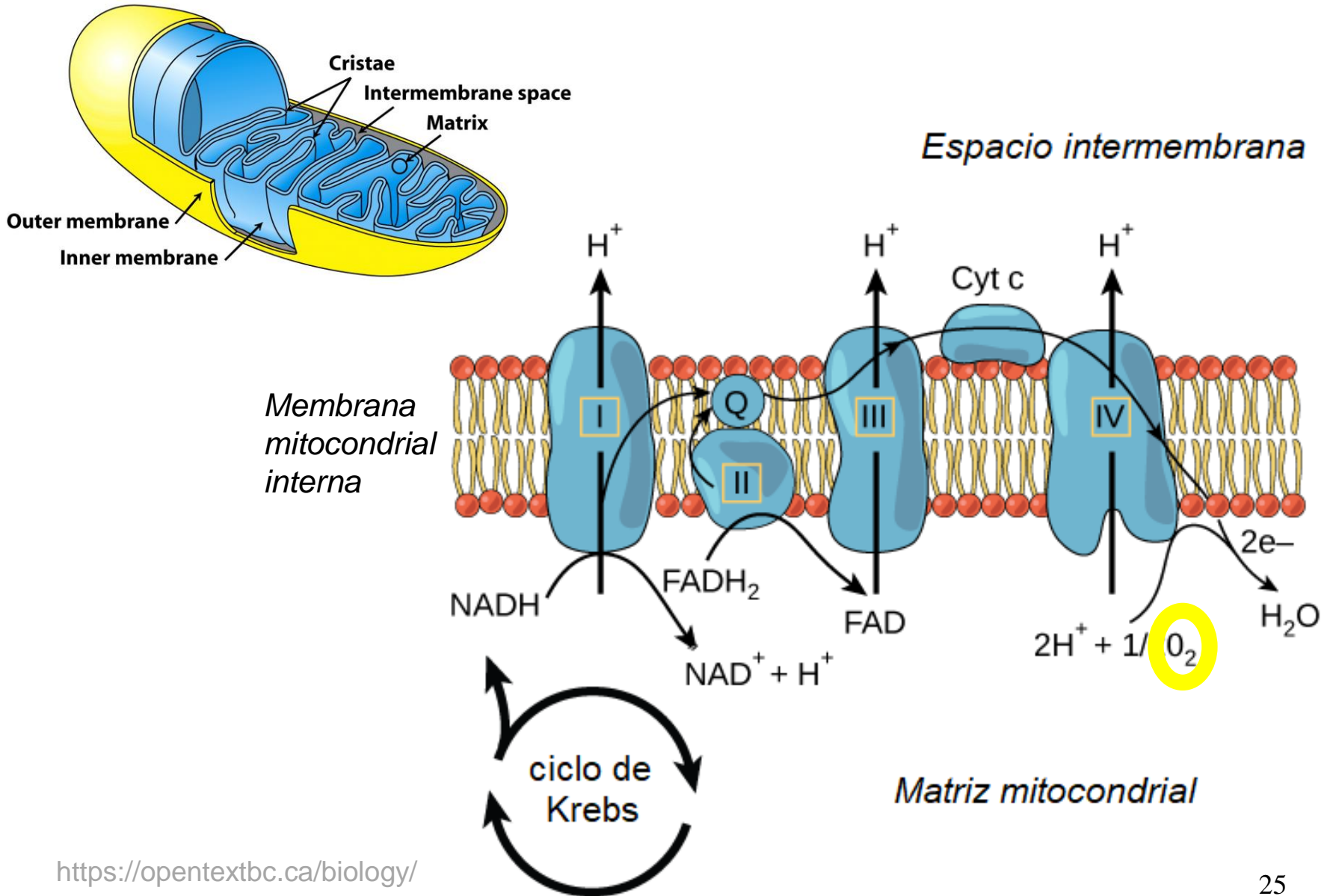
Dador/aceptor de e mitocondrial

El NAD^+ y NADH son dadores/aceptores de e^- en el ciclo de Krebs

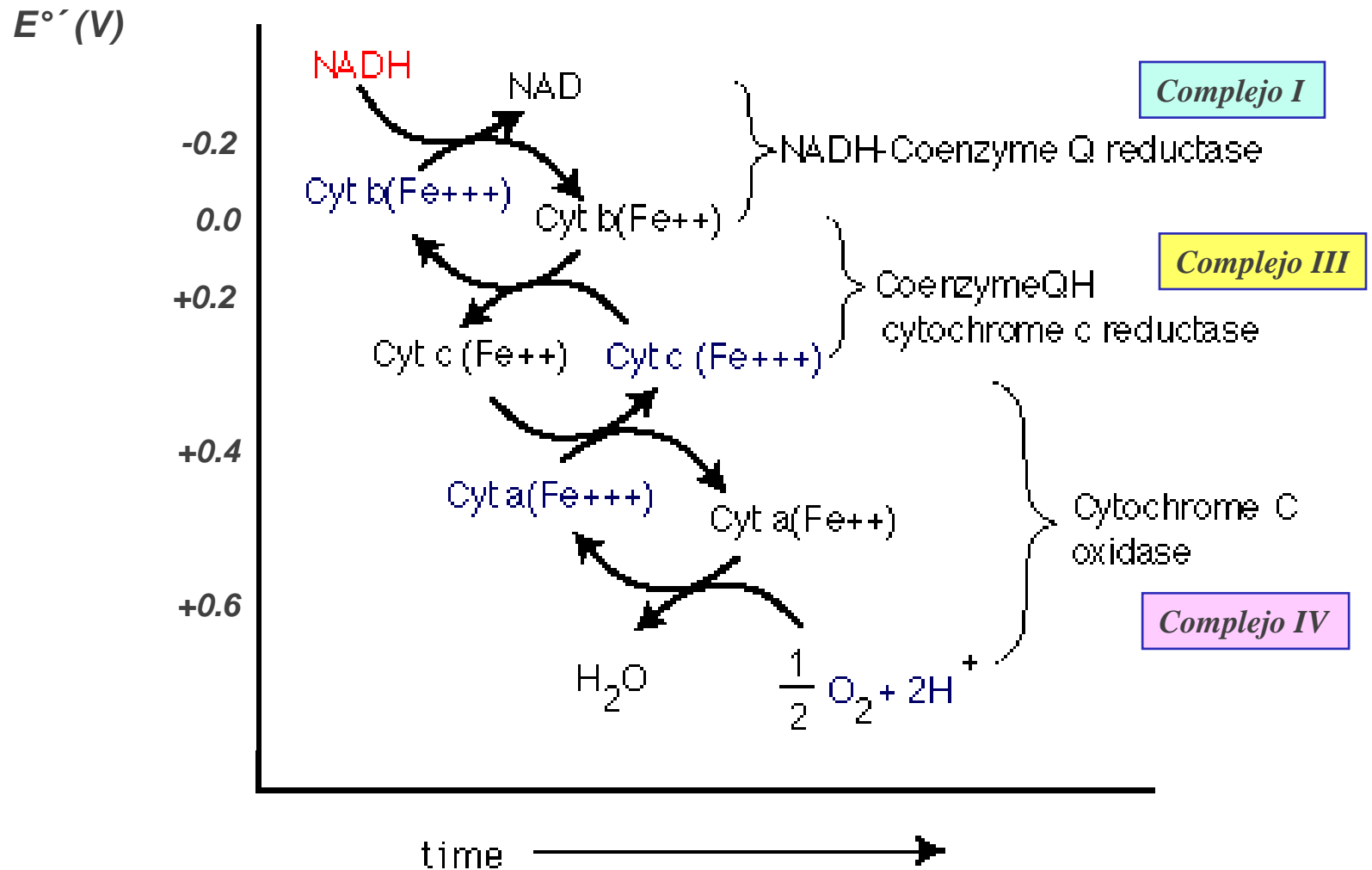


Nicotinamida-Adenina-Dinucleótido
(NAD)

Mitocondria y respiración



Transporte mitocondrial de electrones



Bibliografía

- Química General – 7ª ed, Chang, R.
- Guía de Química General – FacMedicina, U de Chile (1997).
- Principios de Bioquímica – 4ed, Lehninger, Nelson, Cox (2004)

Gracias!!

Prof Ulises Urzúa, DOBC- Fac Medicina - UChile

uurzua@uchile.cl