

Química 2n de Batxillerat

Reaccions d'oxidació-reducció

Abril de 2011

Introducció a les reaccions redox

- Recordem que les reaccions àcid-base eren reaccions en què es transferien protons entre espècies químiques. Les reaccions **redox** són reaccions de transferència d'electrons.
- La transferència d'electrons pot tenir lloc en un únic tub d'assaig de forma directe entre les dues espècies en qüestió o bé indirectament a través d'un fil conductor de l'electricitat, mantenint les espècies separades en recipients diferents. D'aquesta manera l'energia que s'obté és energia elèctrica, capaç de proporcionar-nos corrent. Obtenim així una **pila elèctrica**, també anomenada **pila galvànica** o **pila voltaica**.
- El procés d'invers, consistent en l'ús del corrent elèctric per provocar una reacció no espontània rep el nom d'**electròlisi**.

Concepte d'oxidació-reducció

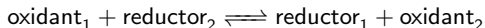
Definicions

- Quan un àtom, un ió o una molècula perd electrons diem que s'oxida. Aquest procés s'anomena **oxidació**.
- Quan un àtom, un ió o una molècula guanya electrons diem que es redueix. Aquest procés s'anomena **reducció**.
- Un **oxidant** és tota espècie química que pot provocar una oxidació. Un oxidant, en actuar com a tal en una reacció, es redueix, és a dir guanya electrons.
- Un **reductor** és tota espècie química que pot provocar una reducció. Un reductor, en actuar com a tal en una reacció, s'oxida, és a dir perd electrons.
- En una reacció redox sempre que una espècie perd electrons (oxidació), n'hi ha una altra que els guanya (reducció). Parlem de reaccions d'oxidació-reducció o redox. En aquestes reaccions s'ha de complir que els electrons guanyats per l'oxidant són igual en nombre que els perduts pel reductor.

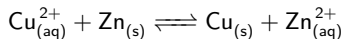
Concepte d'oxidació-reducció

Parells conjugats oxidant/reductor

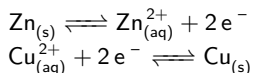
Moltes reaccions redox són reversibles i de forma anàloga a les reaccions àcid-base escriurem:



Els parells oxidant1/reductor1 i oxidant2/reductor2, són parells conjugats. A continuació en veiem un exemple concret:



Tota reacció redox es pot descomposar en dues semireaccions, una d'oxidació i una de reducció:



Concepte d'oxidació-reducció

Exemples d'oxidants i reductors

- Reductors:

- ▶ Entre els no metalls, **l'hidrogen i el carboni**.
- ▶ Els metalls tots són reductors, perquè perden electrons per convertir-se en ions positius. En particular, els alcalins i els alcalinoterris són reductors forts, perquè tenen molta tendència a perdre electrons.

- Oxidants:

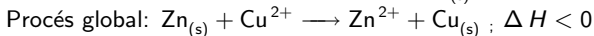
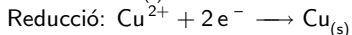
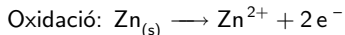
- ▶ Els halògens i l'oxigen.
- ▶ Són oxidants forts, molt habituals, l'àcid nítric concentrat, els nitrats, permangants...

Piles voltaiques (I)

Les piles voltaiques, o galvàniques, són dispositius dissenyats de tal manera que l'energia que s'obté en una reacció redox espontània i exotèrmica sigui energia elèctrica que doni lloc a un corrent.

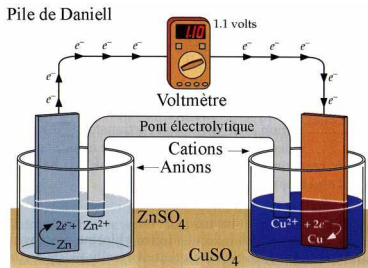
Per exemple, suposem que introduïm una làmina de Zn en una solució de sulfat de coure (II). Es pot observar que damunt el Zn apareix una capa de coure metàl·lic, mentre que la solució, inicialment blava per la presència de l'ió Cu^{2+} , passa finalment a incolora, indicant que ja no queden ions Cu^{2+} dissolts.

En el recipient ha tingut lloc un procés redox. A continuació es representen les dues semireaccions, una d'oxidació, i l'altra de reducció que han tingut lloc, i el procés global:



Piles voltaiques (II)

Per aprofitar la reacció redox anterior per obtenir una pila, cal separar les dues semireaccions, unint els recipients en què cadascuna té lloc per un cable conductor, forçant d'aquesta manera que la transferència d' e^- tingui lloc a través d'ell.



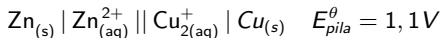
En la figura anterior veiem una **pila Daniell**.

Piles voltaiques (III)

- En una pila rep el nom d'**ànode** l'electrode on té lloc la semireacció d'oxidació, que constitueix el pol negatiu de la pila. En la pila Daniell l'ànode és l'electrode de Zn.
- Rep el nom de **cànode** l'electrode on té lloc la semireacció de reducció, que constitueix el pol positiu de la pila. En la pila Daniell el cànode és l'electrode de Cu.
- Els electrons van de l'ànode al cànode pel circuit exterior.
- El paràmetre que caracteritza qualsevol pila és la **força electromotriu (fem)**, es mesura en **Volts** i és igual al valor màxim de la diferència de potencial (d.d.p.) entre electrodes. Recordem que el valor màxim de la d.d.p. es dona quan la intensitat que passa pel circuit val zero.
- La fem d'una pila depèn de les concentracions de les solucions que envolten els electrodes i de la temperatura.
- Quan la concentració és de 1 mol/dm^3 i la temperatura de 25°C (condicions estàndard), la fem rep el qualificatiu d'estàndard i es representa per E_{pila}^θ . Si algun electrode és de gas cal que estigui a 10^5 Pa .
- En la pila Daniell $E_{pila}^\theta = 1,1\text{ V}$

Notació de les piles

Exemplifiquem aquesta notícia amb la pila Daniell:



- La doble línia vertical separa les dues semireaccions, és a dir, els dos electrodes.
- La línia vertical indica separació de fases, sòlid i líquid en l'exemple.
- L'electrode de l'esquerra representa l'ànode, és el pol negatiu de la pila i hi té lloc una oxidació.
- L'electrode de la dreta és el càtode, és el pol positiu i hi té lloc una reducció.
- A la dreta s'indica la fem de la pila
- Si les concentracions de les solucions no són les estàndard, cal indicar-les convenientment: $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}_{(aq)}^{2+} 0,1\text{M} \parallel \text{Fe}_{(aq)}^{2+} 0,5\text{M} \mid \text{Fe}_{(s)} \quad E_{pila}^{\theta} = 0,34\text{V}$

Potencials d'electrode i potencials de reducció estàndard

Com ja succeïa amb els àcids i les bases que n'hi havia de forts i de febles, amb els reductors i els oxidants succeeix el mateix. Hi ha reductors que són forts i altres febles. Per comparar dos oxidants cal observar quan reaccionen entre ells, quin dels dos actua com a oxidant. Una manera de portar a la pràctica aquesta idea és muntar una pila a on tingui lloc la reacció redox corresponent i observar quin electrode és el pol positiu i quin el negatiu. L'oxidant més fort serà el que actua com a tal en el pol positiu.

En lloc de comparar tots els parells possibles el que es fa és agafar-ne un de referència i comparar la resta amb ell. Es poden mesurar d'aquesta manera els anomenats potencials d'electrode, que quan es mesuren en condicions estàndard reben el nom de **potencials de reducció estàndard**.

D'aquesta manera s'obté una classificació de la fortalesa dels oxidants (i també dels reductors) a partir del valor dels seus potencials de reducció estàndard.

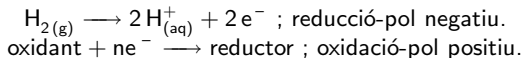
Quant més gran és el valor del potencial de reducció d'una espècie química, més gran és la seva tendència a reduir-se, per tant més fort serà com a oxidant.

Mesura dels potencials de reducció estàndard

Es construeix una pila, un dels electrodes de la qual és l'electrode del qual volem determinar el seu potencial de reducció (electrode problema) i l'altre és un electrode de referència.

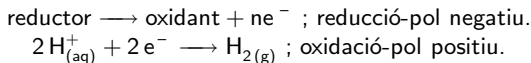
L'electrode de referència és l'electrode estàndard d'hidrogen, el potencial del qual es pren per conveni igual a zero.

Es poden donar dues situacions. O bé que en la pila tinguin lloc les dues semireaccions:



Es mesura la f.e.m. de la pila i el seu valor és per definició el potencial de reducció de l'electrode problema, que té signe positiu.

L'altre possibilitat és que es doni:



Observi's que ara l'electrode problema és el pol negatiu. Aquest fet es tradueix en què el potencial de reducció ara és igual a menys el valor de la fem de la pila , i per tant ara té signe negatiu.

Taules de potencials de reducció estàndard

Els potencials de reducció els trobarem en taules i cal saber interpretar-ne la seva informació. Aquesta apareix en la forma:



- E^{θ} és el potencial estàndard de reducció.
 - ▶ Si és positiu, quan l'electrode corresponent es combina amb l'electrode de referència, actua com a pol positiu i la semireacció que té lloc és la que va de dreta a esquerra.
 - ▶ Si és negatiu, quan l'electrode corresponent es combina amb l'electrode de referència, actua com a pol negatiu i la semireacció que té lloc és la que va d'esquerra a dreta.
- A la llista que utilitzarem (la del llibre de text) els oxidants estan ordenats per ordre decreixent i els reductors per ordre creixent, complint-se que quant més fort és un reductor, més feble és el seu oxidant conjugat.

Aplicacions dels potencials de reducció estàndard

- Com ja s'ha dit els potencials de reducció serveixen per poder comparar la força dels diferents oxidants i reductors. A la taula quant més gran és el potencial de reducció, més fort és l'oxidant i menys fort el reductor conjugat. Aixó ens diu que si tenim una pila amb un electrode de Cu i l'altre de Zn, com que la Cu té un potencial de $0,34V$ i el Zn de $-0,76V$, és el Cu el que actua com a oxidant i per tant es redueix (pol positiu), mentre que el Zn actua com a reductor i per tant s'oxida (pol negatiu).
- Els potencials, en la línia del que dèiem a l'apartat anterior, serveixen per calcular les fem de les piles.

$$E_{pila}^{\theta} = E_{catode}^{\theta} - E_{anode}^{\theta}$$

Per exemple, en una pila Daniell formada per un càtode de Cu i un de Zn, el valor de la fem de la pila val:

$$E_{pila}^{\theta} = 0,34V - (-0,76V) = 1,10V$$

Relació entre la variació d'energia lliure i la fem d'una pila (I)

Per obtenir la relació esmentada partirem de la següent expressió, que no demostrarem:

$$W(\text{util})_{\text{maxim}} = \Delta G$$

és a dir, el treball màxim útil que es pot produir en una reacció química a pressió i temperatura constants és igual a la variació d'energia lliure del sistema. Quan la reacció té lloc en una pila, l'única forma de treball és l'elèctric. Recordem que el treball elèctric és:

$$W_{\text{elèctric}} = -Q \cdot E_{\text{pila}} = -n \cdot F \cdot E_{\text{pila}}$$

- Q és la càrrega que travessa la pila, que expressem com el producte dels mols d'electrons, n , que la travessen multiplicat per la càrrega d'1mol d'electrons, F .
- F val 96500C/mol i rep el nom de constant de Faraday.
- El signe menys cal posar-lo perquè estem calculant el treball fet pel sistema sobre l'entorn que per definició prenem com a negatiu.

En definitiva, en condicions normals escriurem:

$$\Delta G^\theta = -n \cdot F \cdot E_{\text{pila}}^\theta$$