

UNITAT 8: REACCIONS REDOX

1) Conceptes d'oxidació-reducció:

- **Oxidació:** reacció en la que una substància perd electrons. L'element que s'oxida és l'agent reductor. Ex: $\text{Ca} - 2e^- \longrightarrow \text{Ca}^{+2}$
- **Reducció:** reacció en la que una substància guanya electrons. L'element que es redueix és l'agent oxidant. Ex: $\text{Cl}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$

En les reaccions redox té lloc una transferència d'electrons.

També podem establir igual que en els equilibris àcid-base, els pars redox conjugats: **Ca/Ca²⁺ i Cl₂/Cl⁻**

- **Variació en el nombre d'oxidació:** Per a conèixer en una reacció global entre quines espècies hi ha una transferència d'electrons s'ha d'establir on té lloc una variació en el nombre d'oxidació. Regles per a conèixer el nombre d'oxidació:
 - a) En un ió monoatòmic el NO coincideix en la càrrega de l'ió i en un ió poliatòmic la suma de tots els NO coincideix en la càrrega de l'ió.
 - b) En un compost covalent la suma de tots els NO és zero.
 - c) El NO de les substàncies elementals és zero.
 - d) El NO dels metalls alcalins és +1, i dels metalls alcalinoterris és +2.
 - e) El NO de l'hidrogen és +1 excepte en els hidrurs metàl·lics que és -1.
 - f) El NO de l'oxigen és -2, excepte en els peròxids que és -1.
 - g) El NO del fluor és sempre -1.

Reacció d'oxidació: el nombre d'oxidació creix (perd electrons).

Reacció de reducció: el nombre d'oxidació disminueix (guanya electrons).

2) Ajust de reaccions redox. Mètode de l'ió-electró.

- Assignar els nombre d'oxidació a les espècies de la reacció.
- Escriure les espècies en forma iònica en les que s'ha produït un canvi en el NO.
- **EN MEDI ÀCID:** Ajusta els àtoms que no són H i O, després ajusta els O amb tantes molècules de H₂O com cal i per últim els H en els costat que falten amb H⁺.

EN MEDI BÀSIC: Ajusta els àtoms que no són H i O, després ajusta els O afegint el doble de OH⁻ dels necessaris en el costat que falten i per últim els H amb molècules de H₂O.

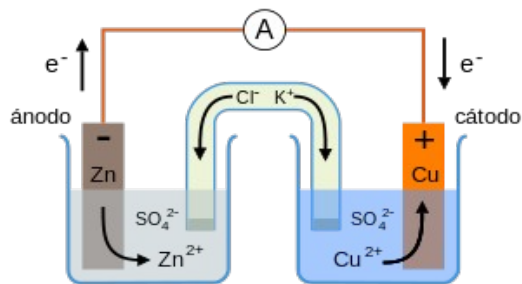
- Ajusta la càrrega elèctrica amb electrons i suma les dues semireaccions de tal forma que els electrons guanyats i perduts siguin iguals i es puguin eliminar.
- Escriu la reacció en forma molecular.

3) Estequiometria de les reaccions redox: Podem realitzar qualsevol càlcul estequiomètric igual que en qualsevol altre tipus de reacció.

4) Valoracions redox:

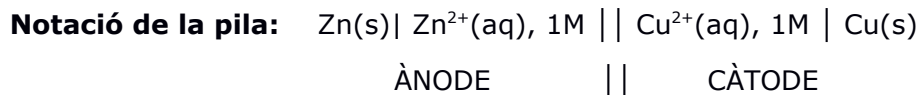
$$(V \cdot M)_{\text{oxidant}} = \text{nr de mols d'oxidant} \rightarrow (\text{estequiometria}) \rightarrow \text{nr de mols de reductor} = (V \cdot M)_{\text{reductor}}$$

5) Piles voltaiques (galvànica): És un dispositiu que permet produir energia elèctrica a partir d'una reacció redox espontània. Veurem el cas particular de la PILA DANIELL:



- **Electrode de Zn:** $\text{Zn} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$ (Reacció d'oxidació: ÀNODE)
- **Electrode de Cu:** $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ (Reacció de reducció: CÀTODE)

El Pont Salí: KCl o KNO_3 (permet el contacte entre les dues dissolucions per a que la reacció no pare al acumular un excés de càrregues positives o negatives).



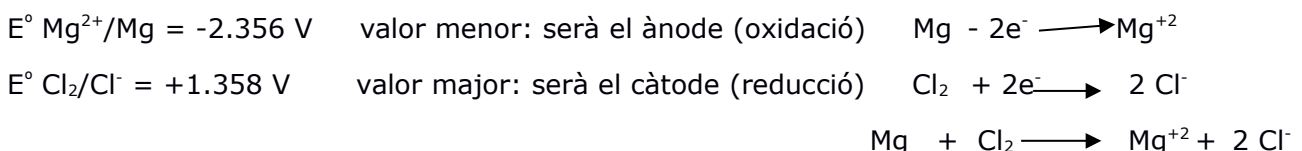
5.1.- Potencials estàndard de reducció d'elèctrode. Mesura la tendència d'un determinat elèctrode a generar un procés de reducció. Per a poder determinar el valor del potencial d'un elèctrode es monta una pila amb una semi cel·la amb un elèctrode d'hidrogen (EEH) que té un valor de 0.00V i l'altra semi cel·la amb l'elèctrode que es vol mesurar.

En la taula (pàg.268) sempre s'ofereixen les semireaccions de reducció i els seus potencials estàndard. $E^\circ \text{Na}^+/\text{Na} = -2.71 \text{ V}$ $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$

E° (**Forma oxidada /Forma reduïda**)

Els valors alts de potencials de reducció corresponen a substàncies que són OXIDANTS FORTS (per exemple F_2 , O_2 , H_2O_2 , MnO_4^- ,...) i els valors més baixos corresponen a substàncies que són REDUCTORS FORTS (per exemple: Li, Na, Ca,...)

Com major siga el valor de $E^\circ(\text{V})$ major tendència tindrà a sofrir la reacció de reducció. Així per exemple si posem en contacte dos elèctrodes:



5.2.- Potencial estàndard d'una pila: és la diferència de potencial en una pila formada per la unió de dos elèctrodes estàndard. Es calcula com:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{càtode}} - E^{\circ}_{\text{ànode}} = +1.358 - (-2.356) = +3.714 \text{ V}$$

Per a que una reacció siga **espontània** $E^{\circ}_{\text{pila}} > 0$, ja que aquest valor està relacionant amb la funció de Gibbs: $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{\text{pila}} < 0$ per a una reacció espontània.

6) Electròlisis: És el procés per el que s'utilitza el pas de la corrent elèctrica a través d'una dissolució o d'un electròlit fos per a produir una reacció química NO ESPONTÀNIA.

PILA VOLTAICA (ex pila Daniell)			CUBA ELECTROLÍTICA(ex electròlisis H ₂ O)		
Una reacció química que produeix electricitat			L'electricitat produeix una reacció química		
Hi ha dos electròlits. $\Delta G^{\circ} < 0$ allibera energia			Hi ha un electròlit. $\Delta G^{\circ} > 0$ absorbeix energia		
Oxidació	$\text{Zn} - 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	Ànode (-)	Oxidació	$\text{H}_2\text{O} - ne^{-} \rightarrow \text{O}_2$	Ànode (+)
Reducció	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	Càtode (+)	Reducció	$\text{H}_2\text{O} + ne^{-} \rightarrow \text{H}_2$	Càtode (-)
Global	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$		Global	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$	

EXEMPLES:

1) Electròlisis de l'aigua. (vore quadre)

2) Electròlisi del clorur de sodi fos o en dissolució

LLEIS DE FARADAY: ASPECTES QUANTITATIUS DE L'ELECTRÒLISI. La quantitat d'una substància que sofreix oxidació o reducció en cada elèctrode durant una electròlisis és directament proporcional a la càrrega elèctrica que passa a través de la dissolució.

1a llei de Faraday: la massa deposita o alliberada en un elèctrode és directament proporcional a la Intensitat de corrent que circula (Ampers) i al temps que dura el procés (segons)

$$\text{massa} = E \cdot I \cdot t$$

2a llei de Faraday: Per a una mateixa quantitat de càrrega elèctrica, la massa de les substàncies deposites o alliberades és directament proporcional a la seua massa molar e inversament proporcional al nombre d'electrons intercanviats per cadascuna d'elles.

$$\text{massa (g)} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \quad M(\text{massa molar}); z (\text{nr d'electrons})$$

Q (càrrega que circula en Couloms); F (ct de Faraday=96500C)