Reaccions Redox

Una reacció oxidació - reducció és una transformació química en què es produeix un canvi en el grau d'oxidació d'un o més elements.

- Si un element augmenta el seu grau d'oxidació, s'oxida i, si disminueix, es redueix.

DESPROPORCIONS I COPROPORCIONS

Una desproporció o dismutació és un tipus de reacció REDOX en què un element químic experimenta simultàniament una oxidació i una reducció.

$$2\ H_2\overset{-1}{O_2} \longrightarrow \overset{0}{O_2} + 2\ H_2\overset{-2}{O}$$

es redueix

s'oxida

① Dels halògens (excepte el F_2) en medi bàsic (es donen en 2 etapes):

i) $\overset{0}{X_2}(l) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na\overset{-1}{X}(aq) + Na\overset{+1}{X}O(aq) + H_2O(l)$ ⇒ $0 \longrightarrow (-1)$ i $+1$

ii) $3\ Na\overset{+1}{X}O(aq) \longrightarrow 2\ Na\overset{-1}{X}(aq) + Na\overset{+5}{X}O_3(aq)$ ⇒ $+1 \longrightarrow (-1)$ i $+5$

X = Cl, reacció lenta X = Br, v intermèdia, X = I reacció molt ràpida (etapes successives)

② Dels polisulfurs (S_x^{2-}) i altres compostos amb enllaços S-S, en medi àcid:

a) $Na_2S_x(aq) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow H_2S(g) + (x-1)\ S(s) + NaCl(aq)$ (S_x^{2-})

b) $Na_2S_2O_3(aq) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow SO_2(g) + S(s) + 2\ NaCl(aq)$ (S − S)

③ De les sals de Cu (I) en medi àcid (amb H_2SO_4 concentrat): $Cu^+ \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}$

④ Dels peròxids: $H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + O_2(g)$ i $BaO_2(aq) \longrightarrow BaO(s) + O_2(g)$

⑤ Del Hg_2^{2+} en medi bàsic: $Hg_2^{2+}(aq) \longrightarrow Hg(l) + Hg^{2+}$ ⇒ el compost que formarà dependrà de la base que s'utilitzi (Hg^{2+} = àcid fort + estable amb una base forta).

Una coproporció és un procés en què un element passa de tenir dos estats d'oxidació diferents a un d'únic. És la reacció inversa a la desproporció.

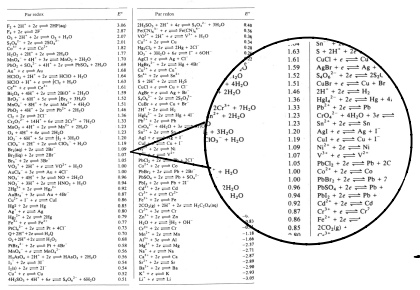
① Els halògens X_2 (− F_2) commuten en medi àcid.

Els polisulfurs commuten en medi bàsic.

$NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + NaOH(aq)$ Reacció REDOX que dona un pH bàsic

POTENCIALS DE REDUCCIÓ

E (forma oxidada / forma reduïda)



+ 2,87v

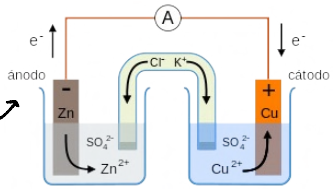
0v

− 3,05v

més oxidant
menys reductor

més reductor
més oxidant

pila Daniell



E^o pila = E^o del que es redueix − E^o del que s'oxida.

= E^o càtode − E^o ànode.

EQUACIO DE NERNST

És una expressió matemàtica que ens permet calcular el potencial d'una semireacció o d'una reacció quan canviem les concentracions però mantenim T i p ct.

$$E_{(\text{forma oxidada / forma reduïda})} = E^o_{(\text{forma oxidada / forma reduïda})} - \frac{0,059}{n} \cdot \log_{10} \frac{\prod [C_{(\text{productes})}]^{\nu_i}}{\prod [C_{(\text{reactius})}]^{\nu_i}}$$

↙ condicions no estàndard.

↳ ens permet veure com canvia E amb el pH en determinades elèctrodes:

$HNO_3(aq) + 3H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2\ H_2O(l)$ Si totes les concentracions son estàndard excepte $[H^+]$:

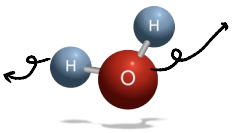
$$E = E^o(HNO_3/NO) - \frac{0.059}{3} \cdot \log_{10}\left(\frac{1}{[H^+]^3}\right) = E^o(HNO_3/NO) - 0.059\ pH$$

A mesura que augmenta el pH E disminueix i el poder oxidant del HNO_3 també ho fa.

ESTABILITAT REDOX A L'AIGUA

H està en el seu màxim grau d'oxidació (H^+) en una redox, només podrà reduir-se a $H_2(g)$

$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \quad E^\circ = 0V$



O té el seu mínim grau d'oxidació (O^{2-}), no pot reduir-se més i, per tant, en una redox s'oxidarà

$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad E^\circ = 1,23V$

↓

El potencial variarà en funció del pH

! Només seran estables en aigua aquelles espècies que no redueixin al H^+ i no oxidin a l'H_2O en O_2 en tot el rang de pH.

$E(H^+/H_2) = -0.059\ pH$ → en augmentar el pH disminueix el poder oxidant d'H^+

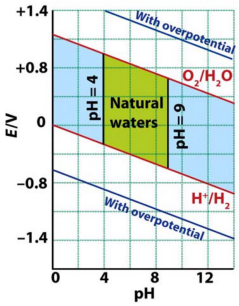
$E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0.059\ pH$ → en augmentar el pH disminueix el poder oxidant d'O_2

↳ Dues rectes paral·leles (= pendent, $-0.059\ pH$, ≠ ordenada en l'origen)

↳ Àrea entre mig = aigües naturals (zona d'estabilitat en H_2O)

- per sobre ⇒ oxiden l'aigua i alliberen O_2
- per sota ⇒ redueixen l'H_2O i alliberen H_2.

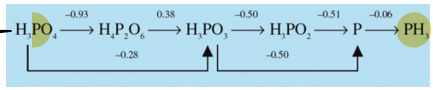
↳ per això el F_2 no existeix, oxida a l'aigua!



DIAGRAMES DE LATIMER

Són esquemes que mostren els valors dels potencials de reducció d'un element en els seus diferents estats d'oxidació

Forma més oxidada P(V) ja no pot oxidar-se més (extrem esquerra) ←



→ Forma més reduïda P(-III) ja no pot reduir-se més (extrem dret)

- L'espècie **més oxidant** serà aquella amb el procés de reducció amb un **major potencial**: ($H_4P_2O_6$)

  Forma oxidada $\xrightarrow{E^\circ\ \text{gran}}$ Forma reduïda

- L'espècie **més reductora** és aquella amb el procés d'oxidació amb un **menor potencial**: ($H_4P_2O_6$)

  Forma oxidada $\xrightarrow{E^\circ\ \text{petit}}$ Forma reduïda

- Una espècie podrà **dismutar** quan $E^\circ_{pila} > 0$ ⇔ E° del que es redueix > E° del que s'oxida

  $MnO_4^- \xrightarrow{0.564} MnO_4^{2-} \xrightarrow{2.261} MnO_2$ ⇒ 2.261 V > 0.564 V ✓

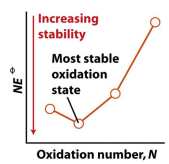
  (el potencial de la dreta ha de ser més gran que el de l'esquerra) Les espècies dels extremes no dismuten.

- Dues espècies podran **comproporcionar** quan $E^\circ_{pila} > 0$ ⇔ E° (dreta) > E° (esquerra)

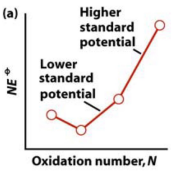
  $MnO_4^{2-} \xrightarrow{2.261} MnO_2 \xrightarrow{0.95} [Mn(H_2O)_6]^{3+}$ ⇔ $E^\circ = 2.261 - 0,95 > 0$ ✓

DIAGRAMES DE FROST

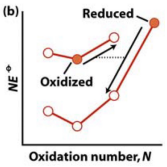
Són representacions gràfiques dels potencials de reducció normalitzats (NE° = potencial de reducció $M^{m+} + me^- \rightarrow M^0$ sempre M^0 i multiplicat per m electrons). A l'eix x hi ha els diferents nombres d'oxidació d'un element i a l'eix y, NE°. Per conveni, el grau d'oxidació zero sempre té $NE^\circ = 0$.

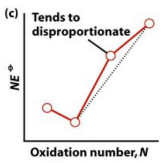


- L'espècie **més estable** és la que té el mínim valor de NE°.

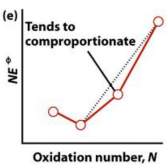


- L'espècie **més oxidant** és la que té un major pendent, acostuma a ser la que té uno major NE°





- Una espècie **dismutarà** quan la seva posició al diagrama estigui per sobre de la línia que uneix a les espècies en què desproporcionarà.



- Una espècie **comproporcionarà** quan la seva posició al diagrama estigui per sota de la línia que uneix les dues espècies que quan reaccionen, la donen com a producte.

REACTIVITAT DELS ELEMENTS

1. Reactivitat dels elements davant d'àcids, bases, aigua i O_2.

REACTIUS	CONDICIONS ESTÀNDARD	INFLUÈNCIA DEL pH
Àcids no oxidants HX (X=Cl,Br,I) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$E^\circ_{M^{m+}/M^0} < 0$ i M = grup 1, 2, Al o metalls de transició - Cu	$E_{H^+/H_2} = -0.059\ pH > E_{M^{m+}/M}$
Àcids oxidants Oxoàcids $HNO_3 + H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	$E^\circ_{M^{m+}/M^0} < E^\circ$ oxidant M = anteriors + Cu, Ag (nomes NO)	menys oxidant amb el pH $HNO_3 \rightarrow E = E^\circ - 0.059\ pH$

Aigua règia = 3 HCl : 1 HNO_3	condicions no estàndard, pH ↓↓ HCl = aporta poder coordinant poden oxidar metalls nobles formant complexos HNO_3 = aporta poder oxidant $[AuCl_4]^-$ $[PtCl_4]^{2-}$	
Aigua	condicions no estàndard pH = 7 (mix) $E_{H^+/H_2} = -0.059 \cdot pH = -0.413 > E_{H^+/H^0}$	
Bases MOH (M=Na,K) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	c.e ⇒ $[OH^-] = 1M$ pH = 14 $E_{H^+/H_2} = -0,826 > E_{M^{m+}/M^0}$	$E_{H^+/H_2} = -0.059\ pH > E_{M^{m+}/M}$
Oxigen $O_2 + 4H^+ + 2H_2O$	$E_{M^{m+}/M^0} < E^\circ_{O_2/H_2O}$	$E_{O_2/H_2O} = E^\circ - 0.059\ pH$ menys oxidant amb el pH

2. Disgregacions REDOX:

Són reaccions que tenen lloc en estat sòlid i a altes temperatures:

(i) Oxidant:

- **Bàsica:** M_2CO_3 (M = Na o K) + oxidant (Na_2O_2 o KNO_3)
  - ↳ per òxids àcids o anfòters en els quals l'element que forma l'òxid ha de tenir un nombre d'oxidació intermedi. (Cr_2O_3 o MnO_2)

$$\underset{\text{òxid}}{Cr_2O_3(s)} + \underset{\text{base}}{Na_2CO_3(s)} + \underset{\text{oxidant}}{KNO_3(s)} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{òxid dissolt}}{CrO_4^{2-}} + NO \ \ldots$$

- **Àcida:** amb àcids oxidants ($HClO_4$, HNO_3 i H_2SO_4 (c,l)) i no segueix règla com a reactius

(ii) Reductors

- **Cianurant:** amb KCN com a reactiu
  - ↳ per òxids d'elements fàcilment reduïbles $SnO_2 + KCN \longrightarrow Sn + KCNO$
- **Sulfurant:** amb M_2CO_3 (M = Na o K) i S com a reactius
  - ↳ per elements que puguin formar hidrats

3. Descomposició térmica de sals amòniques $(NH_4)_x(\text{anió})_y$

- Redox: només quan l'anió és oxidant la descomposició térmica és una reacció redox = N_2 + òxid derivat anió

$$(NH_4)_2CrO_4 \xrightarrow{\Delta} N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$$

- Àcids - base: donen amoníac + àcid $NH_4Cl(s) \xrightarrow{\Delta} NH_3(g) + HCl(g)$
- Excepcions: $NH_4NO_2(s) \xrightarrow{\Delta} N_2 + H_2O$ $\quad NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O + H_2O$