

TRANSFERÈNCIA D'ELECTRONS

L'electroquímica és la part de la química que estudia la interconversió entre l'energia elèctrica i l'energia química. S'estudien les reaccions d'oxidació-reducció, les quals transfereixen electrons.

Un element s'oxida quan cedeix electrons. Un element es redueix quan accepta electrons.

L'agent oxidant és aquell element que capta electrons, ja que provoca l'oxidació de l'altre. També és aquell que conté l'element que disminueix (més negatiu) el seu nombre d'oxidació.

L'agent reductor és aquell element que allibera electrons, ja que provoca la reducció de l'altre. També és aquell que conté l'element que augmenta (més positiu) el seu nombre d'oxidació.

L'oxidació és el procés de pèrdua d'electrons per part d'un reductor o l'augment del nombre d'oxidació de l'element que pateix l'oxidació.

La reducció és el procés de guany d'electrons per part d'un oxidant o la disminució del nombre d'oxidació de l'element que pateix la reducció.

Tota reacció de transferència d'electrons consta d'una semireacció d'oxidació (oxidant $\rightarrow$ oxidantⁿ⁺ + n·e⁻) i una de reducció (reductor + n·e⁻ $\rightarrow$ reductorⁿ⁻). La reacció global serà la suma d'aquestes semireaccions.

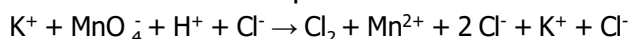
Considerant els nombres d'oxidació, definim la reacció d'oxidació-reducció (redox) com aquella en la qual es produeix una variació del nombre d'oxidació (el nombre d'oxidació dels ions monoatòmics és la càrrega d'aquests).

Tota reacció redox té un agent oxidant i el seu reductor conjugat (la mateixa forma reduïda, junts formen un parell conjugat redox) i un agent reductor i el seu oxidant conjugat (la mateixa forma oxidada, també formen un parell conjugat redox).

Mètode de l'ió-electró en solució àcida ($\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl}$)

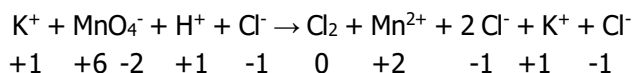
Per ajustar reaccions redox complicades, usarem el mètode ió-electró. Per determinar si la solució serà àcida o bàsica consultarem l'enunciat o buscarem àcids o bases en la reacció (HCl, NH₃, hidròxids...)

1. S'escriu l'equació redox en forma iònica (només es dissocien àcids, sals i hidròxids).



Tenir en compte duplicar els ions necessaris per igualar les càrregues entre dos ions que formen un mateix compost.

2. Escribim les semireaccions d'oxidació i reducció per separat. Primer identifiquem quins nombres d'oxidació canvien per identificar la reducció i la oxidació (i així també els agents oxidants o reductors.

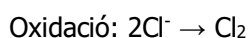


Observem que el clor augmenta el seu nombre d'oxidació (per tant s'oxida, és l'oxidació) i que el manganès el redueix (el seu n.oxidació es redueix, és la reducció, per tant).

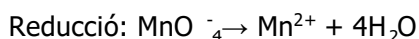
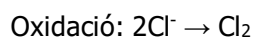


Els coeficients no es transfereixen a les semireaccions

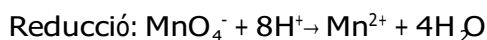
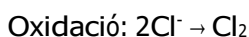
3. Ajustem els àtoms de cada element menys l'hidrogen i l'oxigen



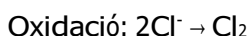
4. Ajustem els àtoms d'oxigen (solució àcida) a costat i costat afegint una molècula d'aigua per cada àtom d'oxigen que falti



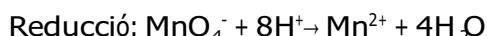
5. Ajustem els àtoms d'hidrogen (solució àcida) a costat i costat afegint un ió protó per cada àtom d'hidrogen que falti



6. Ajustem les càrregues perquè siguin iguals a cada cantó (NO necessàriament que siguin 0) afegint electrons.

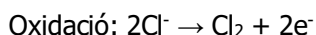


Càrrega esquerra: -2 Càrrega dreta: 0

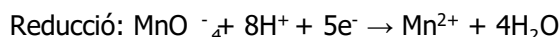


Càrrega esquerra: +7 Càrrega dreta: +2

Contem les càrregues dels ions (considerant els seus coeficients), sempre afegim al cantó més +.

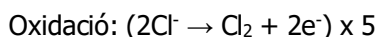


Càrrega als dos cantons: -2

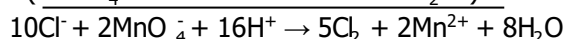
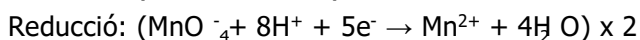
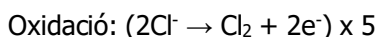


Càrrega als dos cantons: +2

7. Igualem el nombre d'electrons de cada semireacció multiplicant-les per aconseguir-ho (es pot multiplicar cada una pel nombre d'electrons de l'altre).



8. Sumem les dues semireaccions per tal d'obtenir la reacció iònica (eliminem e^-).

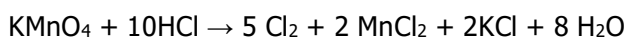


9. Escribim l'equació en forma molecular

Hem de posar les formes iòniques en algun compost. Vigilar l'enunciat, ens condiciona molts compostos que han de sortir al final

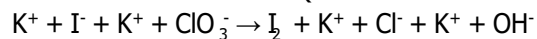
Ens movem d'esquerra a dreta per resoldre això. Els 10 ions clorur els transformem en 10 àcids clorhídrics, per exemple. En aquest cas, ens imposen el permanganat de potassi al principi del problema. Seguim cap a la dreta, per quadrar els 16 protons als reactius, canviem els 10 àcids clorhídrics per 16 (al final ja es quadrarà).

Als productes, el clor diatòmic no està ionitzat, els 2 ions manganés es poden completar amb dos clorurs de manganés (per compensar el clor que necessitem per equilibrar l'element a ambdues bandes) i les aigües es queden igual. Ho tenim tot igualat menys el clor i el potassi. Convenientment, si afegim 2 clorurs de potassi ens quadra tot (podem afegir sals per completar el procés).

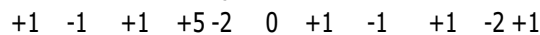
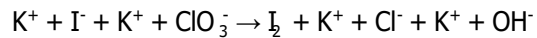


Mètode de l'ió-electró en solució bàsica ($\text{KI} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{KOH}$)

1. S'escriu l'equació redox en forma iònica (només es dissocien àcids, sals i hidròxids).

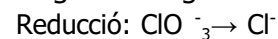
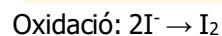


2. Escribim les semireaccions d'oxidació i reducció per separat. Primer identifiquem quins nombres d'oxidació canvien per identificar la reducció i la oxidació (i així també els agents oxidants o reductors).

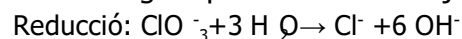
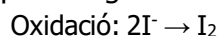


Observem que el clor redueix el seu nombre d'oxidació, per tant el pas de ió clorat a ió clorur és la reducció. El iode augmenta el seu nombre d'oxidació, per tant el pas de ió clorur a clor diatòmic és l'oxidació.

3. Ajustem els àtoms de cada element menys l'hidrogen i l'oxigen



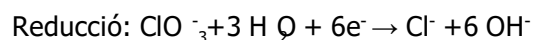
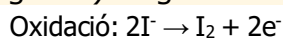
4. Ajustem els àtoms d'oxigen (solució àcida) col·locant 2 ions hidròxid a la banda contrària per cada oxigen que necessiti ser ajustat i llavors, en la mateixa banda d'aques afegim una molècula d'aigua per cada oxigen que necessiti ser ajustat.



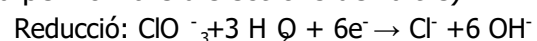
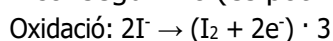
5. Ajustem els àtoms d'hidrogen (solució bàsica) col·locant 1 molècula d'aigua a la banda contrària per cada hidrogen que necessiti ser ajustat i llavors, en la mateixa banda d'aquest afegim un ió hidròxid per cada oxigen que necessiti ser ajustat.

En aquest cas, els hidrogens ja queden ajustats a les dues bandes.

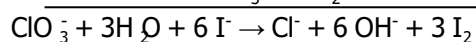
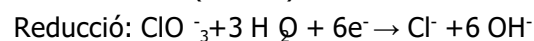
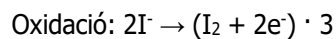
6. Ajustem les càrregues perquè siguin iguals a cada cantó (NO necessàriament que siguin 0) afegint electrons.



7. Igualement el nombre d'electrons de cada semireacció multiplicant-les per aconseguir-ho (es pot multiplicar cada una pel nombre d'electrons de l'altre).



8. Sumem les dues semireaccions per tal d'obtenir la reacció iònica (eliminem e^-).



9. Escribim l'equació en forma molecular

Si considerem la reacció original, molts compostos queden determinats i es soluciona sol.

Valoracions redox

Utilitzem un oxidant/reductor per determinar la concentració d'una mostra problema. El punt final de la reacció redox es pot trobar afegint un indicador redox o directament pel canvi de color d'alguna substància que intervé en la reacció.

Quan l'ió permanganat lilós es redueix a Mn^{2+} , perd el seu color característic. Quan la reacció amb una substància de caràcter contrari és complerta (punt final) l'ió permanganat ja no es redueix i conserva el seu color lilós.

Amb el volum gastat per arribar al punt final i la reacció redox ajustada podem saber els mols de mostra problema i, amb el volum d'aquesta, la seva concentració. La part difícil és l'ió-electró.

Piles voltaiques

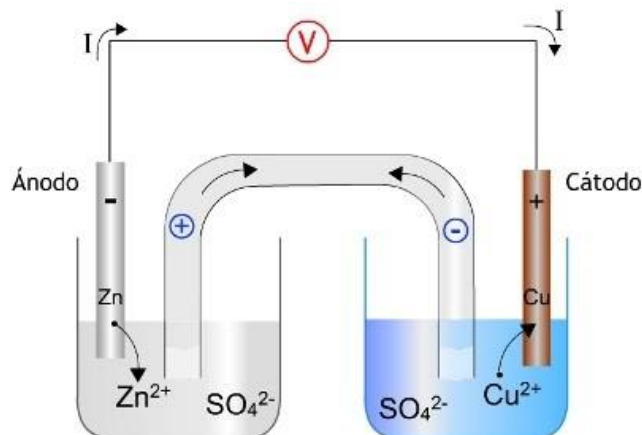
O pila electroquímica, és un dispositiu que permet produir un corrent elèctric a partir d'una reacció d'oxidació-reducció espontània. Estudiarem la pila Daniell formada per 2 elèctrodes, un fil conductor que permet el pas d'electrons entre elèctrodes, un voltímetre intercalat entre el fil conductor per mesurar la força electromotriu de la pila(fem)/diferència de potencial entre elèctrodes i un pont salí.

Els elèctrodes són el conjunt format per una làmina d'un metall amb nombre d'oxidació 0 i una solució d'una sal soluble del mateix metall (sulfat...).

Per convenció sempre representem a l'esquerra el pol negatiu, l'ànode. En aquest es produeix l'oxidació, de la làmina cap a la solució amb ions i disminueix la massa de la làmina. Els electrons despresos viatgen cap l'altre elèctrode.

A la dreta trobem el càtode, el pol positiu, el qual rep els electrons i on succeeix la reducció, de la solució cap a la làmina. Amb els electrons transportats, succeeix la reducció; el metall es diposita sobre la làmina.

Per evitar un esgotament ràpid, s'utilitza un pont salí amb un electròlit inert (KCl, nitrat de potassi, de sodi...) molt concentrat. A l'ànode cada cop hi ha més concentració d'ions positius i l'anió Cl^- s'hi dirigeix per contrarestar-ho. Al càtode cada cop hi menys concentració d'ions positius i el catió potassi s'hi dirigeix per contrarestar-ho.



La notació simplificada de la pila Daniell és $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \mid \text{Cu (s)}$.

La línia individual indica separació de fase, la superfície del metall submergit amb la solució.

S'escriuen en l'ordre de les semireaccions (Oxidació: $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)}$ Reducció: $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \rightarrow \text{Cu (s)}$)

La doble línia indica el pont salí. L'elèctrode de l'esquerra representa l'ànode (oxidació) i el de la dreta el càtode (reducció). Si les concentracions dels ions en solució aquosa no són 1 M, cal indicar-les.

Elèctrode estàndard d'hidrogen i potencial estàndard d'elèctrode

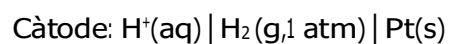
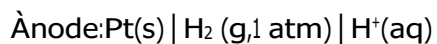
Un elèctrode d'una determinada substància actuarà de càtode o d'ànode segons la seva naturalesa i la de l'altre elèctrode amb el qual forma la pila voltaica. Per conveni, s'ha triat com a referència l'elèctrode estàndard d'hidrogen amb un potencial estàndard $E^0 = 0,00\text{V}$.

Aquest elèctrode estàndard està format per una làmina de platí submergida en una solució d'àcid clorhídric 1 M a 25°C, pel qual s'insereix H_2 a 1 atm de pressió. Per sobre té la connexió amb el voltímetre. Si aquest elèctrode estàndard actua com a ànode, l'altre elèctrode actuarà com a càtode i viceversa. En la superfície del platí es produeixen les següents reaccions:

- Quan l' H_2 actua com a ànode: $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$
- Quan l' H_2 actua com a càtode: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

Quan surten bombolles de l'elèctrode, l'hidrogen està actuant com a càtode i l'altre elèctrode és l'ànode.

Per tant, el potencial estàndard d'un elèctrode és la diferència de potencial mesurada en una pila formada per aquest elèctrode i l'elèctrode d'hidrogen, en condicions estàndard, amb concentracions 1 M per a totes les solucions i 1 atm per tots els gasos. Aquesta diferència de potencial ve donada pel voltímetre.



Si construïm una pila voltaica amb l'elèctrode estàndard i, per exemple, un elèctrode de Cu, la notació serà: $Pt(s) | H_2(g, 1 \text{ atm}) | H^+(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) | Cu(s)$. L'ànode és situat a la dreta, l'elèctrode de coure actua com a càtode.

Tots els elèctrodes que actuen com a ànode davant l'EEH tenen un potencial estàndard de reducció negatiu. Els que actuen com a càtode, positiu.

Força electromotriu d'una pila

Probant diferents elèctrodes, s'obté la sèrie de potencials estàndard de reducció, els quals exposen les semireaccions de reducció i els respectius potencials estàndards de reducció. Com més positiu és el potencial estàndard de reducció, més gran és la força oxidant de l'espècie que apareix en la semireacció. El reductor més fort és aquell que té l'oxidant conjugat més feble (la semireacció de reducció del qual té un potencial de reducció més negatiu).

Com més negatiu sigui, més petita és la força oxidant de l'espècie oxidativa (o més gran és la força reductora).

El càtode i l'ànode d'una pila vindran determinats pels potencials estàndards de reducció de cada elèctrode. L'elèctrode amb un potencial més positiu oxidarà més a l'altre espècie, reduint-se ell mateix més. Aquesta incorporació d'electrons és la reducció, la qual succeeix al càtode. Per tant, la semireacció amb un potencial més positiu formarà el càtode.

L'elèctrode amb un potencial més negatiu tindrà més força reductora i s'oxidarà a si mateix. Aquesta pèrdua d'electrons és l'oxidació, la qual succeeix a l'ànode. Quan comparem les dues semireaccions de cada elèctrode, sempre estem mirant les de reducció, però la més negativa s'haurà d'invertir, ja que farà l'oxidació. També haurem d'invertir el signe del potencial de reducció, ja que passarà a ser el potencial d'oxidació.

El potencial estàndard o força electromotriu de la pila es calcula: $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{càtode}} - E^0_{\text{ànode}}$.

L'equació de Nernst permet calcular el potencial dels elèctrodes en condicions no estàndard.

$$E = E^0 - \frac{2'303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log Q$$

La constant R és 0'082, la F és la constant de Faraday i la Q és el quocient de la reacció (dins la semireacció, la concentració de cada producte partida per la dels reactius gasosos i en solució aquosa). La n és el nombre d'electrons transferits ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, $n=1$).

Quan la força electromotriu o potencial estàndard d'una pila sigui positiva, la reacció redox serà espontània. $E^0 > 0 \rightarrow$ reacció espontània.

Quan sigui negativa, la reacció redox no serà espontània. $E^0 < 0 \rightarrow$ reacció no espontània

La variació d'energia lliure que té lloc durant una reacció redox, en condicions estàndard, es pot calcular:

$$\Delta G^0 = - n \cdot F \cdot E^0$$

On n és els mols d'electrons que intervenen en la reacció, F és 96500 Coulombs i E^0 , fem pila. Per tant, si $\Delta G^0 < 0 \rightarrow$ reacció espontània i $\Delta G^0 > 0 \rightarrow$ reacció no espontània.

Electròlisi

És el procés en el qual el pas del corrent elèctric per una solució o per un electròlit fos produeix una reacció d'oxidació-reducció no espontània.

La cel·la electrolítica és el recipient on es realitza aquesta. Conté una solució o un electròlit fos (en estat líquid, els compostos es dissocien de la mateixa manera que en dissolució aquosa) en què es submergeixen els elèctrodes.

Aquests són les superfícies sobre les quals es produeixen les semireaccions d'oxidació-reducció. Poden estar fets de qualsevol material i solen ser inerts als reactius que conté la cel·la. Les polaritats d'ànode i càtode estan invertides.

A l'ànode s'hi produeix l'oxidació però es connecta al pol positiu.

Al càtode s'hi produeix la reducció però es connecta al pol negatiu.

Aquests són connectats a una font de corrent continu, mitjançant la qual la cel·la rep electrons.

Abans de connectar-ho, els ions de la solució o electròlit fos ja estan dissociats, el subministrament d'electricitat induïx la reacció redox que produeix que els ions reaccionin als elèctrodes en funció del seu signe.

Els ions amb càrrega negativa (anions) van cap al pol positiu, i els ions amb càrrega positiva (cations) van cap al pol negatiu.

Si realitzem el muntatge d'una electròlisi amb una solució de clorur de coure (II), aquesta sal es dissociarà en $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$. L'ió negatiu (clorur) anirà cap al pol positiu (l'ànode) i succeirà l'oxidació (perdrà electrons). $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$. L'ió positiu (coure) anirà cap al pol negatiu (el càtode) on succeirà la reducció (incorporarà electrons). $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$.

Electròlisi de l'aigua

Com que l'aigua pura no conté prou ions lliures per ser conductora d'electricitat, s'afegeix una petita quantitat d'àcid sulfúric per aconseguir-ho. Normalment s'utilitza un voltàmetre de Hoffman per distingir els gasos sense que escapin.

A l'ànode succeeix la oxidació: $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{e}^-$.

Al càtode succeeix la reducció: $4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g})$.

L' H_2O s'oxida abans que els ions SO_4^{2-} ja que aquests necessiten un potencial més elevat. L' H_2SO_4 no es consumeix.

Aplicacions industrials de l'electròlisi

Obtenció de metalls actius, com els metalls alcalins, els alcalinoterris i l'alumini, i d'elements no metàl·lics, com hidrogen i clor. Recobriment metàl·lic (per embellir o protecció) d'algun objecte (usat com a elèctrode) o per la purificació de metall, les impureses no es descarreguen damunt dels elèctrodes.

Primera llei de Faraday

La quantitat de substància que es diposita o es desprèn en els elèctrodes d'una cella electrolítica és proporcional a la quantitat d'electricitat que hi circula

$$Q \cdot F = \text{mols d'electrons} \cdot \frac{\text{mols metall}}{\text{mols electrons}} \cdot \frac{\text{grams metall}}{1 \text{ mol metall}} = \text{grams metall dipositats}$$

↓
Surt de la igualació de la semireacció redox

Segons la segona llei de Faraday, per a que circuli 1 mol d'electrons per una cella electrolítica hi ha d'haver una càrrega de 96500 C (coulombs). La deposició d'un metall és $\text{M}^{x+} (\text{aq}) + x \text{e}^- \rightarrow \text{M} (\text{s})$.

Amb això podem calcular la massa de metalls que es dipositen si ens donen la intensitat de corrent i el temps (sempre en amperes i segons), ho podem passar a coulombs i amb el factor de conversió ens donarà el nombre d'electrons. Amb la reacció redox podem passar a la massa de metall resultant.

Corrosió

És la oxidació indesitjada dels metalls a causa d'una reacció redox espontània causada per factors ambientals, principalment l'oxigen i l'aigua. Tots els metalls amb un potencial estàndard de reducció inferior al de l'oxigen s'oxiden, és a dir, es corroeixen.

Es corroïra més un metall que tingui un potencial estàndard de reducció més negatiu. Per això, es fa servir aquest tipus de metalls per protegir altres metalls de ser oxidats.