

Oxidazio-erredukzio erreakzioak



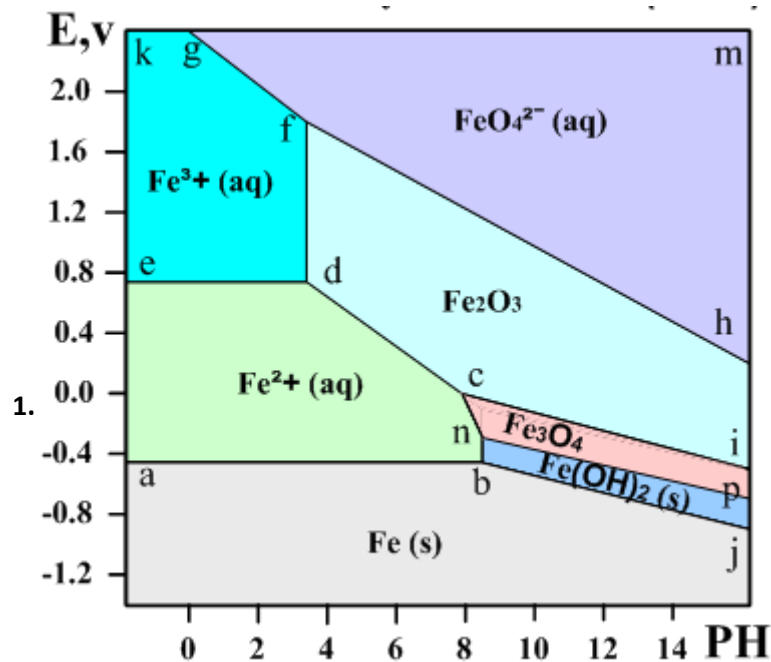
Lan hau Creative Commons-en Nazioarteko 3.0 lizentziaren mendeko Azterketa-Ez komertzial-Partekatu lizentziaren mende dago. Lizentzia horren kopia ikusteko, sartu <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/> helbidean.

13. Oxidazio-erredukzio erreakzioak.

3. kapituluaren oxidazio-erredukzio sistemak (eredox sistemak) aztertu dira disoluzio akuosetan zentratua batez ere. Oraingo honetan, gaia hedatuko da, eta horretarako hainbat sistema aztertuko dira. Hori modu eraginkorrean egin ahal izateko grafiko-mota desberdinak daude, eta haiei esker begirada batean aurrean daitezke eredox sistemen arteko **erreaktibotasuna**.

1. POURBAIX-EN DIAGRAMAK

Uraren indar elektroeragilearen diagrama (E-pH) dagoeneko daukagu ikusita. Diagrama hori sinplea da, eta gainera Pourbaix-en diagramen oinarria da. Izan ere, Marcel Pourbaix kimikari errusiarrek "Atlas of Electrochemical Equilibria" izeneko liburua argitaratu zuen 1963an. Horretan **fase diagrametan** oinarritutako elementu guztien E/pE-pH diagramak bildu zituen ($pE = -\log E$). Adibidez, 1. Irudian burdinarena ikus daiteke.



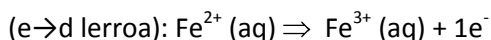
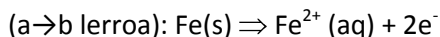
http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=pourbaix_diagram.png

1. Irudia. Burdinaren Pourbaix-en diagrama

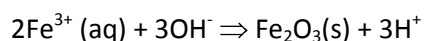
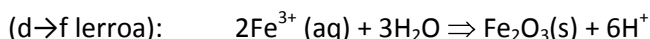
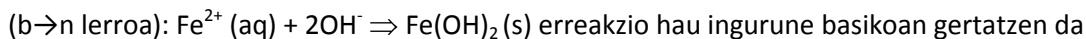
Ikus daitekeenez, diagrama horren bidez burdinaren espezieen egonkortasunaren berri daukagu. Diagraman lerroen arteko konbergentzia-puntuak agertzen diren markatuta. Izan ere, lerroetan informazio piloa dago.

13. Oxidazio-erredukzio erreakzioak.

- Lerro horizontalak: pH-rekiko mendekotasunik ez duen elektroien trukea



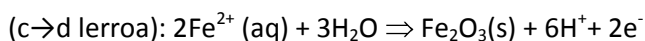
- Lerro bertikalak: potentzialarekiko mendekotasunik ez duen pH-ren aldaketa



erreakzioa modu bietan idatz daiteke

- Lerro zehiarrak: pH-ren aldaketa eta elektroien trukea

Diagraman lerro zehihar asko daudenez, bat baino ez dugu aztertu behar.



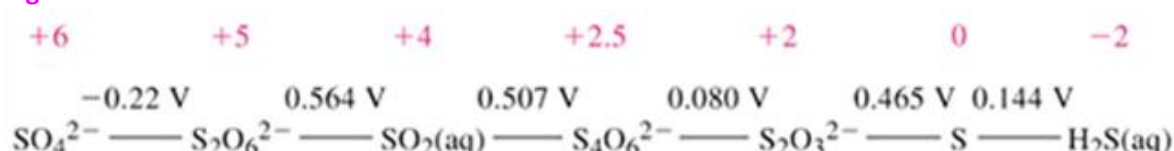
Beraz, diagrama hauen bidez espezieen disolbagarritasunari buruzko informazioa daukagu. Metalen kasuan, oxido eta hidroxidoen eraketaren berri daukagu.

2. LATIMER-EN DIAGRAMAK

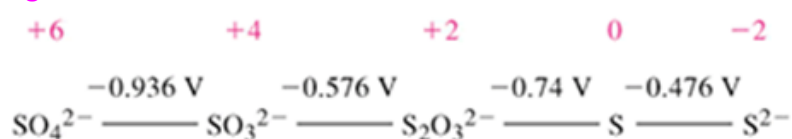
Latimer-en diagramak oso sinpleak dira, eta horietan erredukzioaren potentzial normalak adierazten dira, espeziaren oxidazio-egoeraren arabera. Gainera, ingurunea azido edo basikoa den hartzen da kontuan.

Adibidez, 2. Irudian sufrearen Latimer-en diagramak ikus daitezke.

Ingurune azidoan



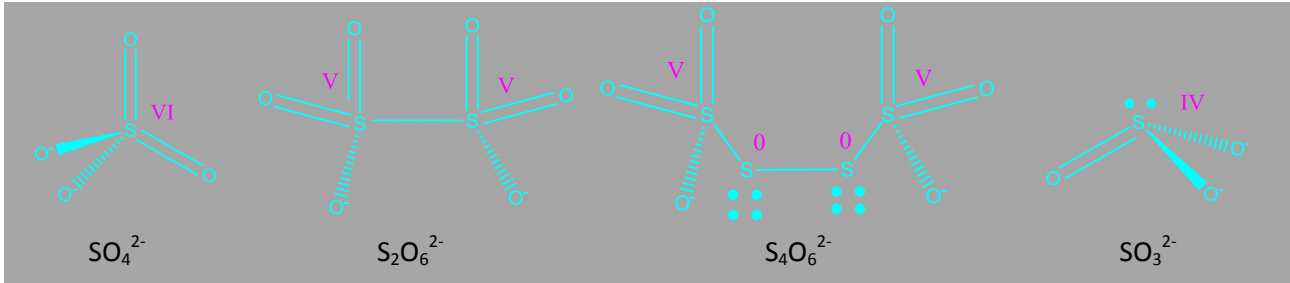
Ingurune basikoan



2. Irudia. Sufrearen Latimer-en diagrama

13. Oxidazio-erredukzio erreakzioak.

Ikusi bezala, sulfrearen Latimer-en diagraman +6tik -2ra doazen oxidazio-egoerak daude. 3.irudian horietatik batzuen Lewis-en egiturak daude irudikatuta.



3. Irudia. Sulfrearen hainbat espezieren Lewis-en egitura eta oxidazio-egoerak

Beste adibide bat, 4. Irudian daukagu non bromoaren Latimer-en diagrama ikus bataiteke:

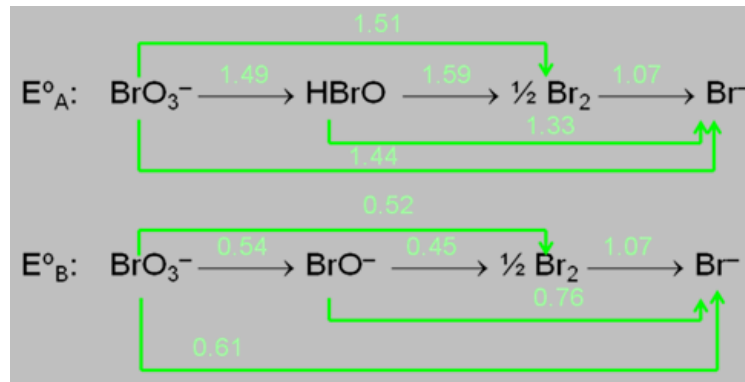
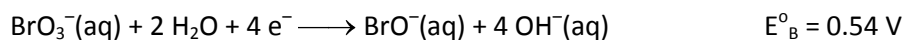
4. Irudia. Bromoaren Latimer-en diagramak: ingurune azidoan (E°_A) eta basikoan (E°_B)

Diagrama hauetan, erreakzioak era laburbildua daude adierazita. Adibidez,

$\text{BrO}_3^- \xrightarrow{0.54} \text{BrO}^-$ adierazpenaren esangura hauxe da:



Orokorrean, elkarren segidan doazen balioak baino ez dira ematen Latimer-en diagrametan. Hots, aurreko diagraman dauden ondoko balioak kalkulatu behar dira:

Ingurune azidoan	Ingurune basikoa
$\text{BrO}_3^- \xrightarrow{1.51} \frac{1}{2} \text{Br}_2$	$\text{BrO}_3^- \xrightarrow{0.52} \frac{1}{2} \text{Br}_2$
$\text{BrO}_3^- \xrightarrow{1.44} \text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- \xrightarrow{0.61} \text{Br}^-$
$\text{HBrO} \xrightarrow{1.33} \text{Br}^-$	$\text{BrO}^- \xrightarrow{0.76} \text{Br}^-$

Aurreko datuak konparatuz, deigarria da ohartzea ingurune baliotzean balio desberdinak daudela. Hori azaltzeko, segituan ikusiko dugu zelan kalkulatu dira elkarren segidan ez doazen balioak.

13. Oxidazio-erredukzio erreakzioak.

E° elektrodo-potentzialak ez dira gehigarriak: horregatik elkarren segidan ez dauden bikoteen erredukzioaren potentzialak kalkulatzeko energia askearen aldaketa izango dugu kontuan, horixe baita magnitude gehigarria da: hots, $\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_i$.

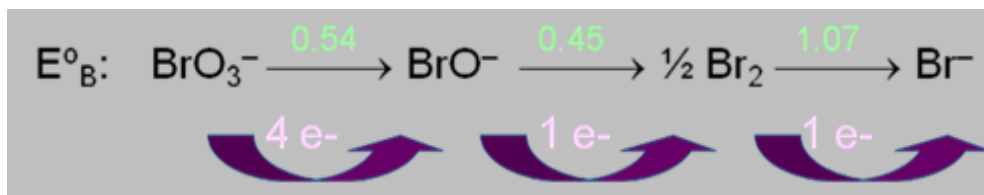
Hots, ΔG°_i elkarren segidan dauden espezieez osatutako "i" bikotearen energia askearen aldaketa da baldintza estandarretan, E°_i elkarren segidan dauden espezieez osatutako "i" bikotearen elektrodo-potentzial estandarra da, ΔG° elkarren segidan ez dauden espezieez osatutako bikote jakin baten energia askearen aldaketa da baldintza estandarretan, eta E° elkarren segidan ez dauden espezieez osatutako bikote jakin baten elektrodo-potentzial estandarra da. Horrela:

$$\Delta G^\circ = -(\sum n_i) E^\circ F \quad \Delta G^\circ_i = -n_i E^\circ_i F \quad \text{beraz, } -(\sum n_i) E^\circ F = -\sum (n_i E^\circ_i) F \text{ eta horrela:}$$

$$E^\circ = \frac{\sum (n_i E^\circ_i)}{\sum n_i}$$

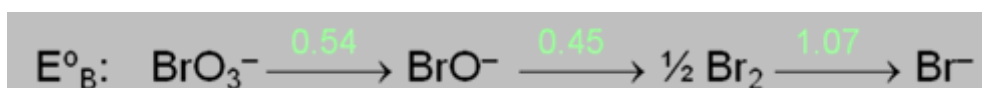
n_i = trukutzen diren elektroien kopurua F = Faraday-en konstantea

Adibidez, $\text{BrO}_3^- \longrightarrow \text{Br}^-$ bikotearen E° kalkulatzeko ingurune basikoan, ondokoa egin behar dugu:



$$E^\circ_B = \frac{4(0.54) + 1(0.45) + 1(1.07)}{6} = 0.61$$

Latimer-en diagramen bidez erraz aurreikus daiteke espezie batek dismutazioa pairatuko duen ala ez. Horretarako, diagrama irakurri behar dugu ezkerraldeetik eskuinaldera. Oxidazio-egoera jaitsi ahala elkarren segidako E° balioak beherakorrak direnean, ez dago dismutaziorik. Ordea, oxidazio-egoera jaitsi ahala elkarren segidako E° balioak gorakorrak direnean, dismutazio espontaneo dago.



Aurrekoa kontuan hartuz, ingurune basikoan Br_2 espeziea dismutatzen da, Br^- eta BrO^- espezieetan



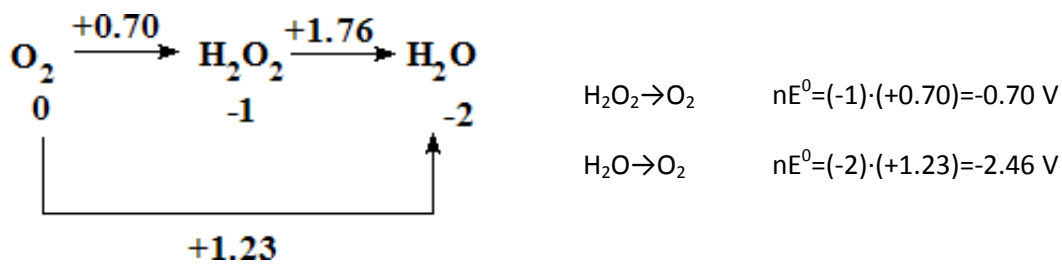
13. Oxidazio-erredukzio erreakzioak.



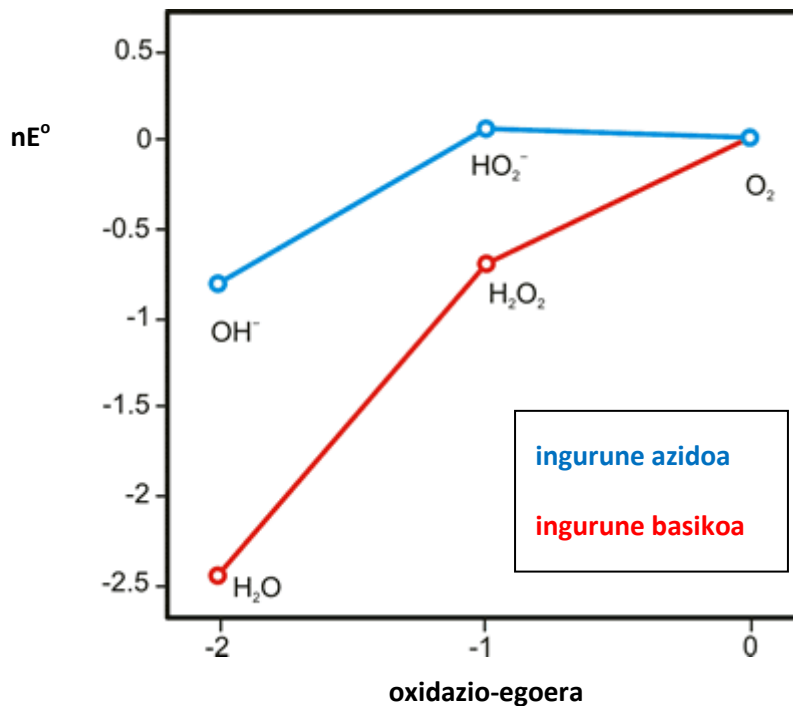
3. FROST-EN DIAGRAMAK

X elementu baten **Frost-en diagrama** batean $X(N)/X(0)$ bikote baten nE° balioak irudikatzen dira N oxidazio-egoeraren aurrean (n =trukatzen diren elektroien kopurua). Jakina, $X(N) \Rightarrow X(0)$ aldaketari dagokien ΔG° eta nE° magnitudeak proportzionalak dira: $\Delta G^\circ = -nE^\circ F$

Diagrama hauetan $N=0$ hartzen da erreferentziazat, eta horrela $N=n$. Honek zeharo sinplifikatzen du diagrama. Frost-en diagrama eraikitzeko **Latimer-en** diagramaz baliatzen gara. Adibidez, oxigenoaren ondokoa da Latimer-en diagrama, eta bertan oinarrituta nE° balioak kalkulatzen dira ingurune basikoan.



Horrela, 5. Irudian kalkulaturako nE° balioak daude irudikatuta, oxidazio-egoeraren aurrean.



5. Irudia. Oxigenoaren Frost-en diagrama

Frost-en diagrametan informazio grafiko nabaria dago. Izan ere, bi puntuen arteko malda, bikote horren potentzial normala da.

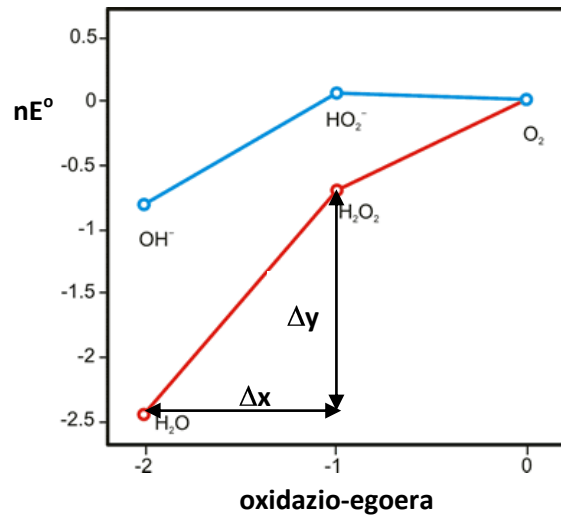
13. Oxidazio-erredukzio erreakzioak.

$$\Delta y = nE_{N=2}^{\circ} - nE_{N=1}^{\circ} = -2.46 - (-0.70) = -1.76$$

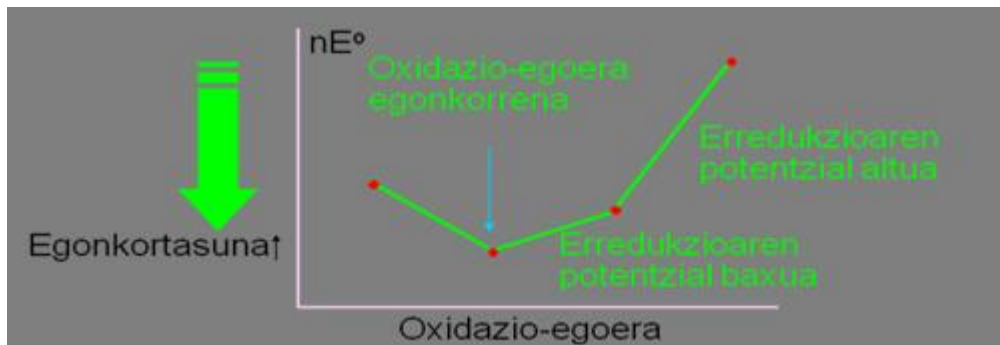
$$\Delta x = -2 - (-1) = -1$$

$$m = \Delta y / \Delta x = (-1.76 / -1) = +1.76 \text{ V}$$

Frost-en diagramak oso erabiliak dira, informazio kuantitatiboaz gain, kualitatiboa azkar lortzen baita. Adibidez, 5. Irudian ikus daiteke punturik baxuena markatzen duela oxidazio-egoera egonkorrena. Bestalde, maldaren arabera badakigu zeintzuk diren erredukzioaren potentzial altuak eta baxuak.

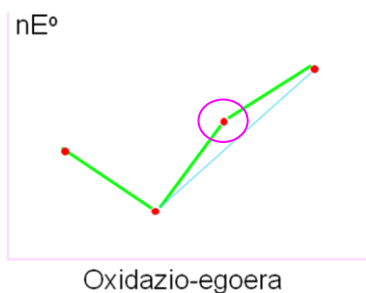


Frost-en diagramak oso erabiliak dira, informazio kuantitatiboaz gain, kualitatiboa azkar lortzen baita. Adibidez, 6. Irudian ikus daiteke punturik baxuena markatzen duela oxidazio-egoera egonkorrena. Bestalde, maldaren arabera badakigu zeintzuk diren erredukzioaren potentzial altuak eta baxuak.

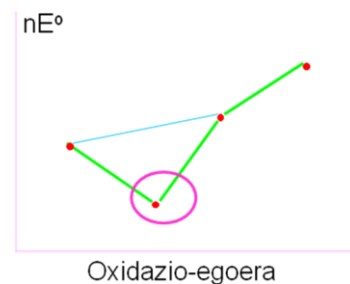


6. Irudia. Frost-en diagraman lortzen den informazioa

Erredox erreakzioa espontanea izango den ala ez, berehala aurreikus daiteke Frost-en diagramen bidez.



Espezie bat aldameneko bi espezieen arteko



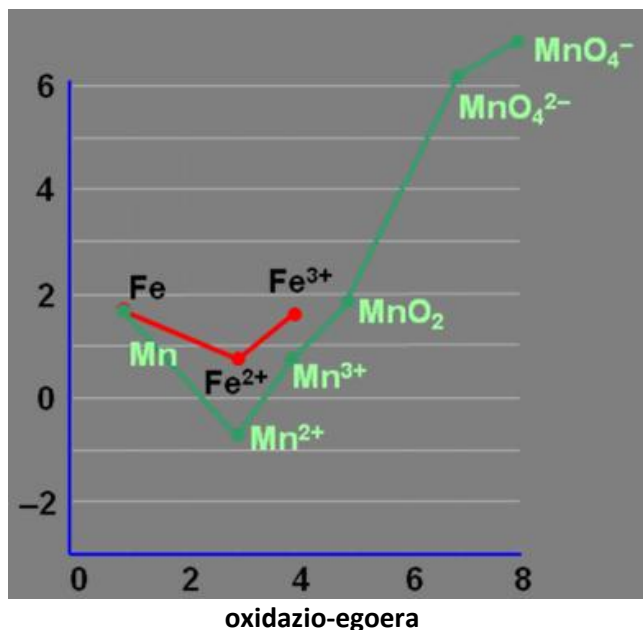
Espezie bat aldameneko bi espezieen arteko
lerroaren azpitik kokatua baldin badago,

13. Oxidazio-erredukzio erreakzioak.

lerroaren gaitetik kokatua baldin badago
dismutatatu egingo da.

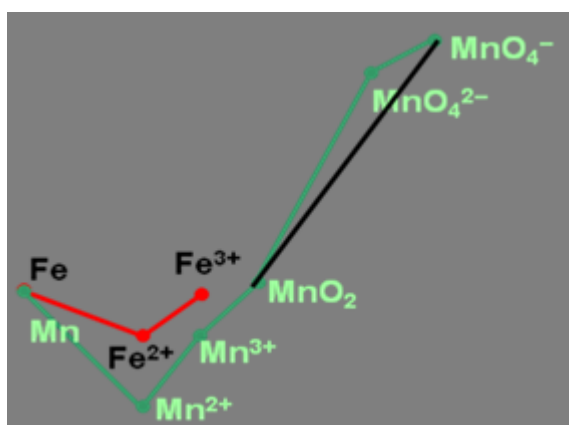
aldemeneko espeziek erreakzionatuko dute
erdikoa sorraraziz

Azkenez, beste erabilgarritasun nabaria da balizko erreakzioak aztertzeko gaitasuna. Izan ere, grafiko berean irudikatzen baldin badira espezie desberdineko Frost-en diagramak (7. Irudia), aurreikuste kualitatiboak egin daitezke:

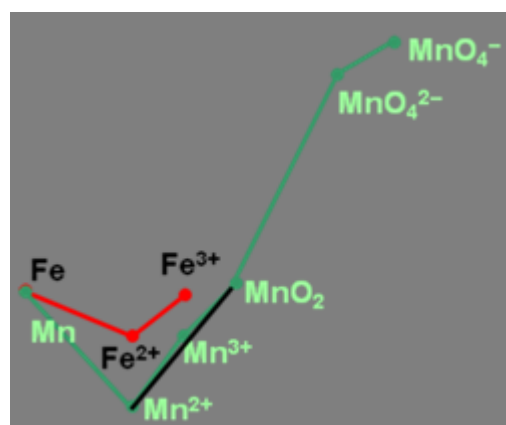


7. Irudia. Manganeso eta burdinaren Frost-en diagramak

Adibidez, zer gertatzen da Fe^{2+} eta MnO_4^- espezieen artean ingurune azidoan?



MnO_2 -tik MnO_4^- -ra doan lerroaren malda Fe^{2+} -tik Fe^{3+} -ra doana baino handiagoa da: beraz, gutxienez Mn^{IV} -ra erreduzituko da.



Gainera, Mn^{2+} -tik MnO_2 -ra doan lerroaren malda Fe^{2+} -tik Fe^{3+} -ra doana baino handiagoa da: beraz, Mn^{2+} -ra erreduzituko da.

Beraz, erreakzio osoa hauxe izango da:

