

# CAPÍTOL 22

## REACCIONS DE TRANSFERÈNCIA D'ELECTRONS.

## Reaccions Red-Ox:

$\Delta E^0$  (**potencial estàndard**) representa la força impulsora de la reacció química.

L'equació de Nernst obtinguda a partir de la descoberta:

$$\Delta G' = \Delta G'^0 + R.T.\ln K_p \quad \text{on} \quad K_p = [(P_C^c \cdot P_D^d)/(P_A^a \cdot P_B^b)]$$

dóna el **voltatge** de la cel·la a 25°C.

Sabent que  $-\Delta G'^0 = n \cdot \mathfrak{F} \cdot \Delta E^0$  força impulsora de la reacció química.

El conveni és el següent: (+)  $\longrightarrow$  (-)

Aleshores resulta que  $\Delta E^0 \propto \Delta G'^0 \propto W$  i **el treball és espontani en aquesta direcció**. S'ha pres com a norma que la pila funcioni d'esquerra a dreta; per tant deduïm que  $\Delta E^0$  és positiu com el **conveni de signes** ho corroboren.

Tal expressió prové de  $W = q \cdot \Delta E^0$  on  $i = q/t$  se canvia el treball per  $\Delta G'^0$  ja que se millora l'exactitud.

Quan més gran sigui el potencial de reducció, més accentuada serà la tendència de l'electrode a reduir-se (naturalment parlem de la banda dreta).

$$\Delta E = \Delta E^0 - (0'0059/n) \cdot \text{Log} Q \quad \text{on hem canviat } K_p \text{ per } Q$$

(referint-se aquesta última a la concentració).

$$0'0059 = R.T/\mathfrak{F}$$

el signe és negatiu perquè la [ ] pot influir en la direcció de la reacció.

Per tant ja hem arribat on volíem.

**Si a la reacció intervenen les concentracions**, la reacció espontània pot invertir-se de sentit, per tant incloem la repercussió d'elles a la equació de Nernst.

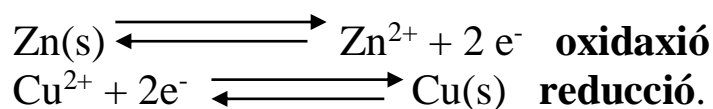
**Cel·les galvàniques** impliquen una reacció espontània, mentre que una electròlisi implica que s'ha d'addicionar una força externa per a realitzar el procés o canvi químic.

En la **equació de Nernst** només hi tenen lloc els electròlits aquosos, mentre que els sòlids valen 1.

Normalment es tendeix a dirigir la reacció des don hi ha més concentració cap a on n'hi ha menys, i això és la orientació del voltatge. (cel·la de concentració).

Si la T és 25°C i les concentracions són iguals, el voltímetre indica 1'10 V; si s'augmenta la concentració d'ió oxidat o se redueix la concentració d'ió reduït, el voltatge disminueix (Le Chatelier)

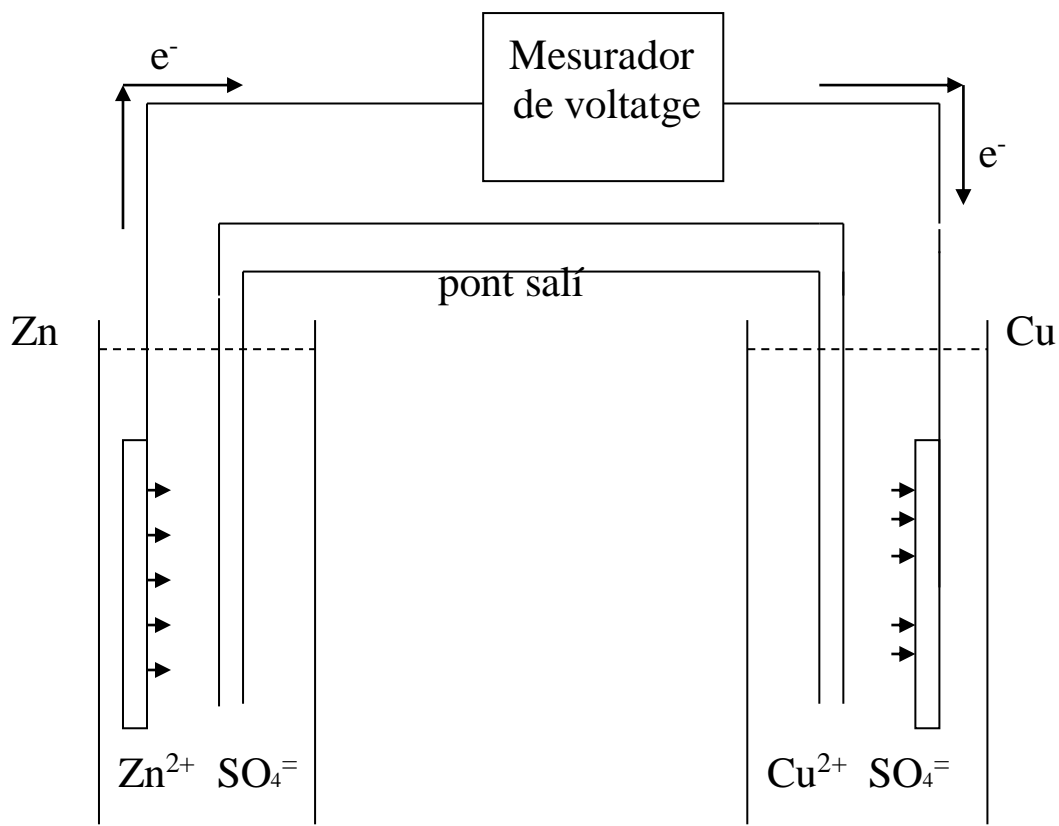
La reacció la reacció Red-Ox és la següent:



La suma de *les dues semireaccions* descrites dóna la redox que estem estudiant.

L'electrode en el qual es produeix la reducció és el **càtode**, mentre que a l'**ànode** té lloc la oxidació. (fig.67)

Fig. 67:



Una pila estàndard de Zn/Cu, la  $\Delta E^0$  del qual és 1'10 V es connecta a una font de voltatge independent i variable de forma que el voltatge variable s'oposi al voltatge de la pila. Recordem que un amperímetre mesura la intensitat de la reacció: el pas de càrrega/ unitat de temps mentre que el voltatge mesura la diferència de potencial (prenent com a referència l'electrode d' $H_2$ ).

Si la reacció té lloc espontàniament d'esquerra a dreta, el signe de  $\Delta E^0$  és positiu, en canvi si la reacció és espontània de dreta a esquerra,  $\Delta E^0$  és negatiu.  $\Delta E^0$  només indica la direcció en la que es produirà la reacció.

## Principi de Le Chatelier:

Se basa en trobar l'equilibri de les reaccions, i *les variables que així ho poden aconseguir són: P, T, [ ]*.

1. en el cas de la T,  $A + B \rightleftharpoons C + D$ .

Al augmentar la T la reacció esdevé més endotèrmica i se desplaça cap a la dreta (productes), mentre que al refredar la reacció, aquesta se preveu exotèrmica i evoluciona cap a reactius.

2. En el cas de la pressió, tant  $m A \rightleftharpoons n B$  com

$A + B \rightleftharpoons C + D$ , si per exemple augmenta la pressió al avançar cap a productes, per òsmosi haurem d'incrementar el n° de mols cap a l'esquerra (o per altra banda podem lograr el mateix disminuint el volum a l'esquerra). D'aquesta manera logrem mantenir cntt la relació  $K_c$ , on:

$$K_c = [B]^n / [A]^m \quad \text{i} \quad K_c = (n^\circ \text{ mols}'/V)^n / (n^\circ \text{ mols}/V)^m.$$

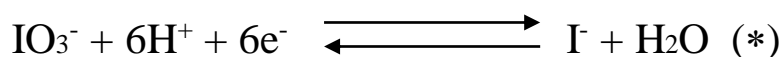
3. En el cas de la concentració: usant la reacció anterior que hem presentat ( $A + B \rightleftharpoons C + D$ ), si augmentem la [A] o de B la reacció tendeix a evolucionar cap a la dreta i al revés.

## Potencial i piles:

Quan hi ha diferència entre el n° mols de les reaccions:

	n	$E^0(\text{V})$	$n \cdot E^0(\text{eq-V})$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	2	0'339	$2 \cdot 0'339 = 0'678$
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu} + 1\text{e}^-$	1	-0'518	$1 \cdot (-0'518) = -0'518$
$\text{Cu}^{2+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	1		0'160

o:



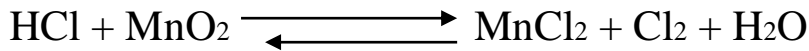
	n	$E^0(\text{V})$	$n \cdot E^0(\text{eq-V})$
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	5	1'210	6'050
$\frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 1\text{e}^- + \text{I}^-$	1	0'535	0'535
(*)	6		6'585

com que  $n=6$  se divideix el  $n \cdot E^0$  per 6 i s'obté  $6'585/6 = 1'098$ .

## Igualació de reaccions Red-Ox:

a) Mètode del n<sup>o</sup> d'oxidació:

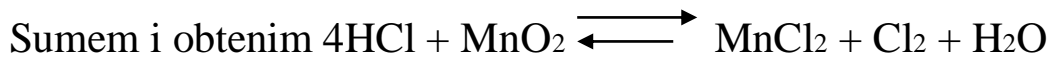
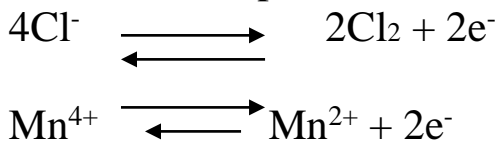
agafant només els àtoms que sofreixen canvi del n<sup>o</sup> oxidació, per exemple:



Extreurem:



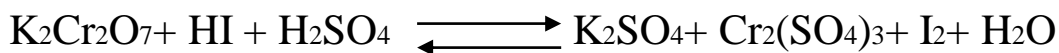
Com que s'ha de neutralitzar el n<sup>o</sup> d'electrons multiplicarem la 1<sup>era</sup> semireacció per 2:



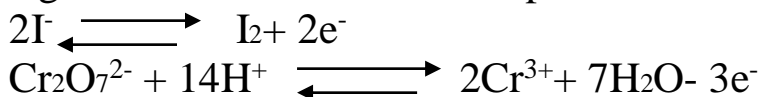
b) mètode de l'ió-electró:

no se trien els àtoms que canvien de n<sup>o</sup> d'oxidació sinó tota l'espècie química en global.

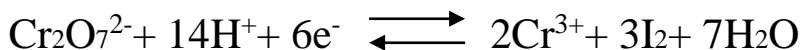
Ex: tenim aquesta reacció per igualar:



Agafem les 2 semirreaccions i procedim:



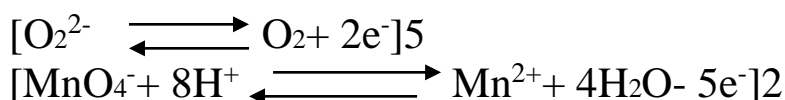
Per a neutralitzar els electrons multipliquem la 1<sup>era</sup> reacció per 3 i la segona per 2; llavors sumem i si no fallen els càlculs obtenim:



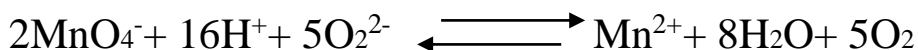
Recordem que aquesta és la reacció o equació iònica, mentre que la equació complerta s'aconsegueix afegint-hi els ions corresponents de cada espècie, com ara permanganat potàssic, àcid sulfúric, àcid iodídic...

On s'usen els protons i les molècules d'aigua per a igualar.

Per exemple, fem reaccionar aigua oxigenada i permanganat potàssic; l'  $\text{H}_2\text{O}_2$  es transforma en  $\text{O}_2$  i aigua, mentre que el  $\text{MnO}_4^-$  desemboca en un ió  $\text{Mn}^{2+}$ .



i sumant:



i l'equació complerta és:

