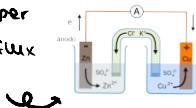


EQUILIBRIS d'oxidació & reducció

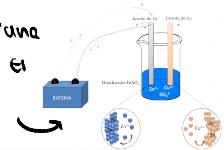
1. Equilibris REDOX

Les **reaccions REDOX** són reaccions on es produeix un intercanvi d'electrons. Les formes oxidada i reduïda d'una substància formen un sistema conjugat que s'anomena **paral·lel redox**.

Les **celles galvàniques** produeixen energia per mitjà de reaccions espontànies. Hi ha un flux d'e- des de l'ànode fins al còtode.



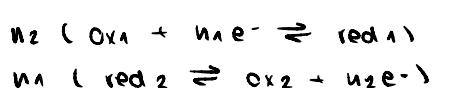
Les **celles electroquímiques** requereixen d'una font d'energia perquè hagi lloc la reacció. El flux d'e- va des del còtode fins l'ànode.



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{nF} \cdot \log \frac{[Ox]}{[red]}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{càtode}} - E_{\text{ànode}}$$



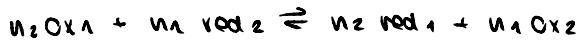
$$E_1^\circ$$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0.0592}{n_1} \cdot \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

$$E_2^\circ$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0.0592}{n_2} \cdot \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

$$\text{equació} \Rightarrow E_1 = E_2$$

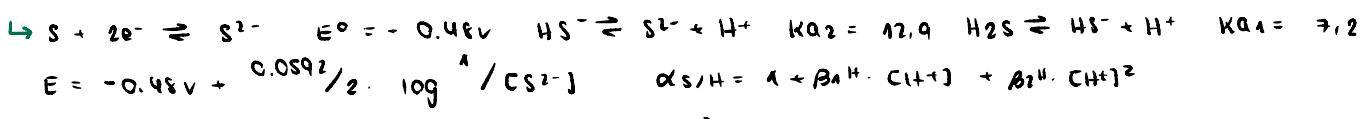
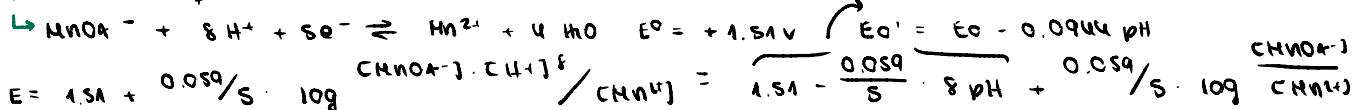


$$\log K = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F (E^\circ - E^\circ_A)}{2 \cdot 303 \cdot R \cdot T}$$

2. Potencial condicional

altres equacions poden influir en el valor d'E:

① **Influència del pH**: els H⁺ intervenen a la reacció REDOX. La forma oxidada i/o reduïda formen part d'un equació AB



$$[\text{S}^{2-}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad [\text{S}^{2-}] = [\text{S}^{2-}] / \alpha_{S/H}$$

$$E = -0.48 + \frac{0.0592}{2} \cdot \log \frac{\alpha_{S/H}}{[\text{S}^{2-}]} \quad E^\circ' = E^\circ + 0.0296 \cdot \log \alpha_{S/H}$$

② **Influència de l'equació de formació de complexos**: la forma ox i/o red es poden complexar



$$\alpha_{\text{Fe}/F} = 1 + \beta_1 F^- \cdot C(F^-) + \beta_2 F^- \cdot C(F^-)^2 + \beta_3 F^- \cdot C(F^-)^3 + \beta_4 F^- \cdot C(F^-)^4 + \beta_5 F^- \cdot C(F^-)^5 \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{C(\text{Fe}^{3+})}{\alpha_{\text{Fe}/F}}$$

$$E = E^\circ + 0.0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ + 0.0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdot \alpha$$

$$E^\circ' = E^\circ + 0.0592 \cdot \log \alpha_{\text{Fe}/F} \Rightarrow (\text{si } C(F^-) \uparrow, E \downarrow)$$

③ **Influència de l'equació de precipitació**: la forma ox i/o red poden formar un complexo per solidar. Com més insoluble sigui, més ràpid serà el seuatz i més petit serà E.

El **potencial condicional** considera l'efecte de les reaccions concorrents sobre el potencial d'un paral·lel redox.

3. Corbes de valoració REDOX

és la representació gràfica de la variació del potencial redox de 0 a dñ.

$0 < f < 1 \Rightarrow$ excess ànduit \rightarrow equació de Nernst adaptada a l'ànduit. Tot el valorant valorant ràpidament (valorant) = desavalable

$f = 1 \Rightarrow$ E valorant = E ànduit = E potencial d'equivalència

$f > 1 \Rightarrow$ excess de valorant, tot l'ànduit és reaccionat. Ànduit = desavalable \rightarrow equació de Nernst adaptada a l'ànduit.

Quan tenim més d'un àcid, primer valorem el redactor / oxidant més fort.

si el valorant és oxidant → si el valorant és redactor.

(característiques de les reaccions REDOX emprades en volumetries:

- ① Quantitatius: la reacció ha d'aconseguir un 99,9% desviació dels productes \rightarrow canviat = 0,01%, cal que la reacció tingui una K d'equilibri elevada o seu Eº sigui gran si no es petit.
- ② Ràpid: si es vaja podent fer una valoració per retroacc.
- ③ Estàndard: estàndard de hidròxid.
- ④ Indicador adient: hi ha menys indicadors REDOX que AB.

4. Indicadors REDOX són un compost que canvia de color quan passa de la forma oxidada a la reduïda.

Poden ser vitials o potencials.

Si la diferència de potencials entre l'àcid i el valorant es més gran que 0,4V podem obtenir el punt final.

$$\Delta E = E^\circ_{\text{IN}} \pm 0.059 / n$$

- Indicadors redox específics: s'aborditen altres fendiments que succeeixen de forma paral·lela a la reacció:

↳ autoindicació en les volumetries de berlanguant: MnO_4^- color blau $\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ color rosa pàl·lid decorada afavorir de menys en les reaccions dels bromat (és irreversible) formular de complexos iodide - iodat o ferro (III) - bromat

↳ el iodat s'introdueix a la solució del valorant formant un complex amb un color intens oxidant + $I^- \rightarrow I_2$ es valora amb: $I_2 + 2 \text{S}^{\text{O}_4}^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + \text{S}^{\text{O}_4}^{2-} + \text{iodat} + I^- \Rightarrow$ color! (el iodat s'afegix al punt final, quan hi ha molt poc I^-)

5. Ajust de l'estat d'oxidació de l'anàlit → perquè no de tenir un estat d'oxidació perfectament definit i adient, a vegades es redueix a un tractament que no de tenir quantitatiu, ràpid i selectiu.

Agents reductors (per quan volem que l'àcid estigui en la seva forma reduïda)

1. Metalls burts: Zn, Ag, Pb i Cd.
2. Solució de SnCl₂ per reduir Fe³⁺ amb Fe²⁺. Llegies de Sn²⁺ s'eliminen amb Hg²⁺. ↳ no reaccione amb cap oxidant.
- ↳ $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} \text{Cl}_2 \text{ (s)} + \text{Sn}^{4+}$
3. Amalgames = solució d'un metall en mercuri → Reductor de junts (Zn/Hg amb 2-5% Hg) $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg(g)} + \text{Zn}^{2+}$, (Zn/Hg) + 2 H⁺ *

Agents oxidants (per quan volem que l'àcid estigui en la seva forma oxidada)

1. (NH₄)₂S₂O₈
2. NaBiO₃
3. H₂O₂

6. Classificació de les valoracions



① Volumetries que utilitzen oxidants fortes: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} \quad E^\circ = 1.71 \text{ V}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} \quad E^\circ = 1.33 \text{ V}$

I. MnO_4^- no és un patró primari → s'ha d'estandarditzar amb AsO₃ o amb CrO₄²⁻.

Solució de Zimmerman-Reinhart: $\text{KmnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (s)}$ serveix perquè la reacció redox entre Mn i Ce sigui quantitativa deixantint el potencial dels dos electrodes.

II. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ és un patró primari que si que necessita indicador. Tantot s'utilitza en volumetries per vençer el problema d'una alta conc. de Fe²⁺. Té diversos aplicacions: volumetria directa per determinar Fe²⁺ en medi àcid, volumetria indirecta per determinar Pb²⁺ que precipita amb CrO₄²⁻; volumetria per vençer en la determinació de galcnio.

② Volumetries que utilitzen reductors fortes: no són volumetries perquè s'obtenen amb l'aigua.

③ Volumetries en què intervé el iodat: poden ser directes (s'utilitza I₂ per valorar) o indirectes (es genera I₂ i es valora amb un patró de S₂O₃²⁻)

VOLUMETRIES AMB IODE

I₂ es poc soluble en aigua i a vegades intervé I⁻ en reaccions d'I₂ ja que soin molt trivials i tenen les mateixes aplicacions.

1. volumetries directes: s'utilitza I₂ per valorar: I₂ + 2e⁻ ⇌ 2I⁻ → tenen lloc per determinar complexos amb sulfat o aròmic → parells redox E° < E(I₂/I⁻)

2. volumetries indirectes: es genera I₂: 2I⁻ ⇌ I₂ + 2e⁻. Hi ha de diferents mètodes:

Determinació de Cu²⁺: Cu²⁺ + 2I⁻ ⇌ I₂ + Cu⁺(aq) E° = 0.51 - 0.54 < 0 → com ho fer?

en realitat: Cu²⁺ + 2I⁻ ⇌ CuI(s) + 1/2 I₂(g) l'estàdia insoluble fa desapareixer el Cu⁺ i per tant la reacció es desplaça cap a productes.

Determinació de Cl₂ en llevat: (Cl⁻; ClO⁻ en medi bàsic) Cl₂ + 2I⁻ ⇌ I₂ + 2Cl⁻

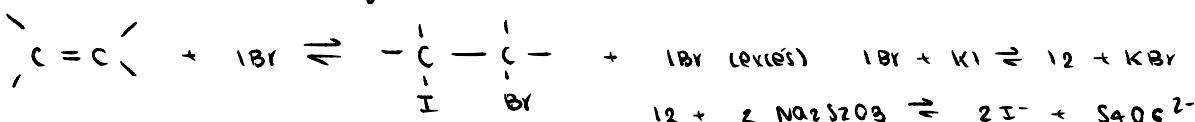
2S₂O₈²⁻ + I₂ ⇌ 2I⁻ + S₄O₆²⁻. Utilitzem el fe color i ens indica quin nom arribat al punt final les quantitats de Cl⁻ i ClO⁻ han de ser perfectament congruents.

Determinació de l'índex de iodat d'un oli o greix (= quant iodat té respecte a les dues selenes?)

= 81% / 100g oli → indica el grau d'insaturació d'un oli o greix amb el seu capacitat d'incorporar iodat. La reacció va tenir lloc en medi aquós perquè els greixos no són solubles.

Reacció de Hornu: Acètic glacial (super) + IBr IBr + I⁻ → I₂ + Br⁻

Reacció de Wijs: Acid acètic glacial + Cl₂(g) + I₂(g) ICl(g) + 3I⁻ → 2I₂ + 3Cl⁻

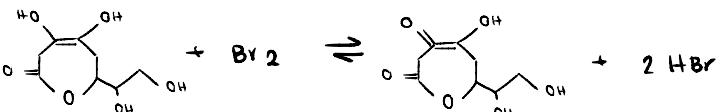


S'ha de fer un assaig en blanc perquè els reactius són volatils i la seva concentració pot variar. Te lloc en les mateixes condicions que s'experimenten i ens permet calcular la quantitat inicial d'I₂.

El Na₂I₂O₈ s'ha estandarditzat:

2KIO₃ + 10KI + 12H⁺ → 6I₂ + 6H₂O + 12K⁺. → KIO₃ + KI en excess i en medi àcid. El I₂ es valora amb titulació: I₂ + 2Na₂S₂O₃ → 2I⁻ + S₄O₆²⁻

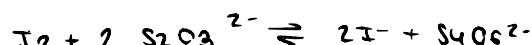
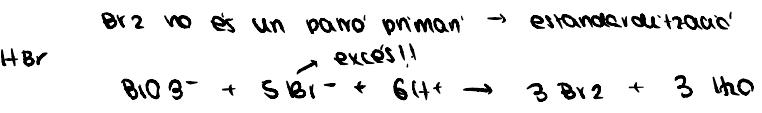
Determinació de vitamina C (àcid ascòrbic)



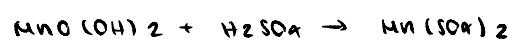
Àcid ascòrbic

Àcid desidroascòrbic

→ hem que ho van reduir amb Vit.C

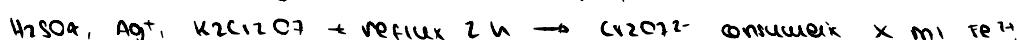


Determinació del contingut d'òxigen en aigua (mg/L)



DBO = deurende bioquímica d'òxigen és la quantitat d'O₂ que es conté en una mesura d'aigua perquè es degradi la matèria orgànica → (DBO) s = (O₂ (aq)) t=0 - (O₂ (aq)) t=s, dues T = 20°C

DGO = deurende química d'òxigen és la quantitat d'O₂ necessària per oxidar la matèria orgànica d'una mesura per mitjà de processos químics. DGO > DBO perquè s'oxida TOTA la matèria orgànica.

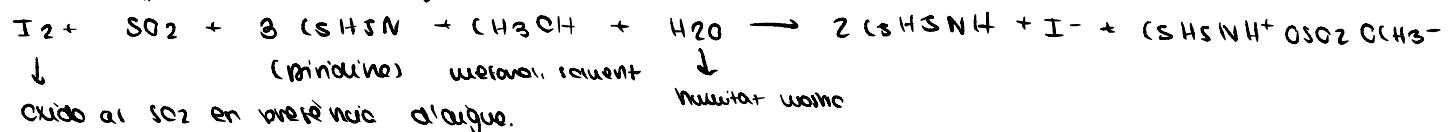


Es valora l'excés de CrO₄²⁻ amb Fe²⁺, cal fer un assaig en blanc en què se tota l'excés del reactiu a les mateixes condicions que a l'experiment.

$(\text{DBO}_5)_s / \text{DQO}$

- < 0.5 ueritat del tipus urbà \Rightarrow tractament biogràfic per depurar.
- < 0.2 ueritat de tipus industrial \Rightarrow tractament químic per depurar.

Determinació d'humitat (Mètode de Karl Fischer) per mesura amb un balíx contingut d'aigua o per aquelles fàcilment degradables amb $T \uparrow$.



Dissolució de metanol amb $\text{I}_2 + \text{SO}_2$ i piridina. Quan l'aigua s'acaba l' I_2 ja no pot oxidar al $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ = reacció vedada i hi ha un exèrcs d' I_2 que es veurà amb els mòdes de plan.

7. Patrons primaris

① I_2

② $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ no és patró primari però es per estandarditzar amb I_2 reduint a $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

③ KIO_3 i KBrO_3

