

### Introdución

As reaccións de transferencia de electróns son normalmente chamadas reaccións de oxidación e redución ou simplemente reaccións redox. Este é un dos tipos de reaccións químicas máis numerosos que se poden atopar. Baixo ese termo escóndese un amplísimo número de procesos químicos, cuxa importancia é

innegable. Os devanditos procesos abarcan aspectos tan variados como a combustión, a obtención industrial dos metais, a corrosión dos metais, a obtención de enerxía eléctrica en pilas e acumuladores, as conservas alimentarias e un amplo número de procesos máis.

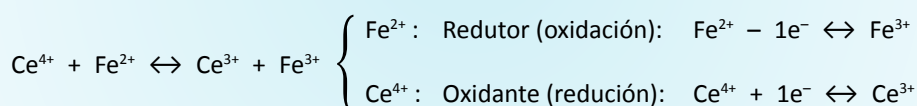
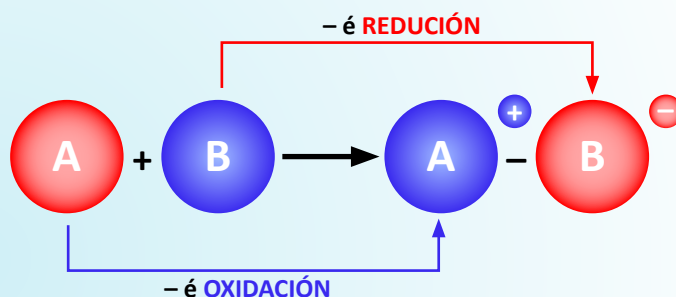
### Concepto de oxidación e redución

Unha reacción redox é unha reacción de transferencia de electróns.

Unha **oxidación** é un proceso no que unha especie química (átomo, molécula ou ión) perde electróns.

Unha **redución** é un proceso no que unha especie química (átomo, molécula ou ión) gaña electróns.

Un **oxidante** ao reaccionar redúcese, e un **reductor** ao reaccionar oxídase. Na seguinte reacción:



Sempre que unha especie química gañe electróns, debe existir outra que, simultaneamente, os perda. Na reacción global, denominada reacción redox, o número de electróns gañados polo oxi-

dante é igual ao número de electróns perdidos polo reductor. Por iso, todo proceso de oxidación vai unido necesariamente a outro de redución.

### Estado de oxidación/número de oxidación

Para determinar se houbo ou non oxidación e de quen, ideouse o concepto de número de oxidación. Os números de oxidación expresan unha carga real ou aparente que posúen os átomos nun composto se se asignan os electróns que forman os enlaces aos átomos máis electronegativos. Serve para ver cando unha substancia se oxida (o seu número de oxidación aumenta, faise máis positivo) ou se reduce (faise máis negativo). O número de oxidación (ou estado de oxidación) dun átomo é a carga imaxinaria que tería o átomo se todos os enlaces fosen completamente iónicos. Os números de oxidación pódense asignar aos átomos dunha reacción utilizando as seguintes regras:

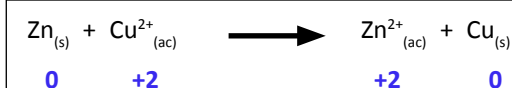
1. O número de oxidación dun elemento libre é cero. Por exemplo, os gases diatómicos ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ).
2. Un ión monoatómico ten un número de oxidación igual á súa carga. Por exemplo, o número de oxidación do  $\text{Cu}^{2+}$  é +2.
3. Cando se combinan con outros elementos, os metais alcalinos (Grupo 1A) sempre teñen número de oxidación +1, mentres que os metais alcalinotérreos (Grupo 2A) sempre teñen número de oxidación +2.
4. O flúor ten número de oxidación -1 en todos os seus compostos.
5. O hidróxeno ten número de oxidación +1 na maioría dos compostos, agás cando se combina con metais, como en NaH. Nestes casos, o número de oxidación do hidróxeno é -1.

6. O osíxeno ten número de oxidación de -2 na maioría dos compostos. A excepción principal é nos peróxidos (compostos que conteñen  $\text{O}_2^{2-}$ ) en que o osíxeno ten un número de oxidación de -1. Exemplos de peróxidos comúns inclúen o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .
7. Os outros halóxenos (Cl, Br e I) teñen número de oxidación -1, a menos que se combinen con osíxeno ou flúor. Por exemplo, o número de oxidación do Cl no ión  $\text{ClO}_4^-$  é +7 (o osíxeno ten número de oxidación -2 e a carga global do ión é -1).
8. A suma dos números de oxidación de todos os átomos nun composto neutro é igual a cero, mentres que a suma para todos os átomos nun ión poliatómico é igual á carga do ión.

Deste xeito, pódense identificar as reaccións redox buscando os cambios nos números de oxidación ao longo do curso dunha reacción.

Na reacción de máis abaixo pódese observar como o zinc (que se oxida nesta reacción) cambia dun número de oxidación 0 a un número de oxidación +2. Así mesmo, o cobre (que se reduce) cambia dun número de oxidación +2 a un número de oxidación 0.

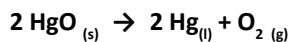
A partir disto pódese concluír que a oxidación implica un aumento no número de oxidación, mentres que a redución implica unha diminución no número de oxidación.



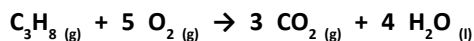
## Tipos de reaccións redox

**1. Reaccións de combinación ou síntese:** son reaccións en que dúas ou máis substancias se combinan para formaren un só produto:  $S + O_2 \rightarrow SO_2$

**2. Reaccións de descomposición:** baséanse na ruptura dun composto en dous ou máis compoñentes:

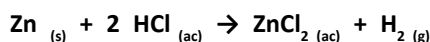


**3. Reaccións de combustión:** a substancia inicial reacciona co osíxeno, xeralmente coa liberación de calor e luz, para producir unha chama:

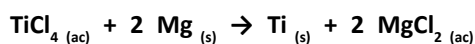


**4. Reaccións de desprazamento:** un ión (ou átomo) dun composto substitúese por un ión (ou átomo) doutro elemento:

• Moitos metais son capaces de desprazar o hidróxeno dos ácidos:



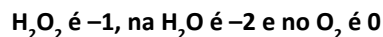
• Un metal dun composto pode ser desprazado por outro metal libre:



**5. Reaccións de dismutación ou desproporción:** son aquelas reaccións redox nas que unha mesma substancia se oxida e se reduce á vez. O estado de oxidación do elemento é o intermedio comprendido entre os valores máis baixo e máis alto posibles. A substancia pode actuar como oxidante e redutor á vez. Dáse en ións que teñen polo menos tres estados de oxidación.



O estado de oxidación dos osíxenos é



## Axuste de reaccións redox

Para axustar unha ecuación redox usando o método de semirreaccións (ión-electrón) hai que facer o seguinte:

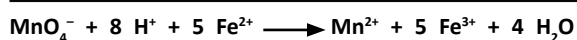
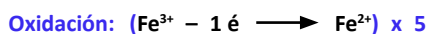
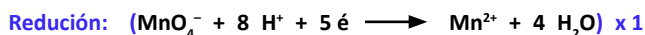
**1.** Descompor os compostos nos seus ións (os que se forman en disolución acuosa).

**2.** Dividir a reacción en dúas medias reaccións: unha que representa a oxidación, e outra que representa a redución.

**3.** Axustar as ecuacións das semirreaccións en canto ao número de átomos seguindo estes pasos:

Axustar os átomos que non sexan H nin O. Axustar os O, utilizando  $\text{H}_2\text{O}$ . Axustar os H, utilizando  $\text{H}^+$  (axustando as semirreaccións coma se fosen en medio ácido).

**4.** Axustar a carga utilizando electróns. Se é necesario, para igualar o número de electróns en ambas as dúas semirreaccións, multiplícase unha ou as dúas por números enteiros.



**Verificación:** hai o mesmo número de cada tipo de átomo en ambos os dous lados da reacción: 1 Mn, 1 Fe, 4 O e 8 H e a carga neta é tamén a mesma (+17 e + 17)

Axuste en medio ácido

**5.** Sumar as semirreaccións e simplificar as especies comúns en ambos os dous lados da reacción global.

**6.** Completar a reacción cos compostos ou ións que non participan no proceso redox.

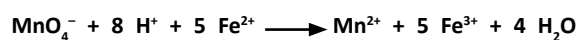
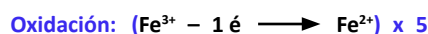
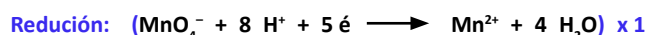
**7.** Comprobar o axuste do número de átomos e das cargas.

Se a reacción é en medio ácido, xa estaría axustada; pero se é en medio básico, débense realizar os seguintes pasos adicionais:

**8.** Sumar a ambos os dous lados da reacción obtida tantos  $\text{OH}^-$  como  $\text{H}^+$  haxan nela.

**9.** Combinar os ións  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  no lado da reacción en que aparecen xuntos para dar  $\text{H}_2\text{O}$ . Logo, simplificar as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se aparecen en ambos os dous lados da reacción.

**10.** Comprobar o axuste do número de átomos e das cargas.



**Verificación:** hai o mesmo número de cada tipo de átomo en ambos os dous lados da reacción: 1 Mn, 1 Fe, 4 O e 8 H e a carga neta é tamén a mesma (+17 e + 17)

Axuste en medio básico

## Electroquímica

A electroquímica é a rama da química que fai uso de reaccións redox, nas cales a enerxía liberada por unha reacción espontánea se converte en electricidade ou viceversa: a enerxía eléctrica aproveítase para provocar unha reacción química non espontánea. Estas reaccións prodúcense en celas electroquímicas.

A construción das baterías, a electrodeposición e a corrosión de metais son exemplos que involucran procesos electroquímicos.

Alguns conceptos manexados en electroquímica son os seguintes:

**Eléctrodo:** é unha barra de grafito ou de metal que se pode introducir nun gas, disolución ou sólido iónico fundido e que é capaz de conducir corrente eléctrica entre a cela e a súa contorna.

**Cátodo:** eléctrodo onde se leva a cabo a redución.

**Ánodo:** eléctrodo onde se leva a cabo a oxidación.

**Semicela:** é a metade dunha cela electroquímica.

**Ponte salina:** é un dispositivo que cumpre 3 funcións:

- Permite o contacto entre as dúas semicelas ou disolucións.
- Mantén a neutralidade eléctrica en cada semicela.
- Evita a mestura das disolucións.

As celas electroquímicas clasifícanse en: **Celas galvánicas ou voltaicas:** nas que a enerxía que se libera nunha reacción redox espontánea ( $\Delta G < 0$ ) pódese usar para realizar un traballo eléctrico. **Celas electrolíticas:** cando a enerxía eléctrica procedente dunha fonte externa fai que teña lugar unha reacción redox non espontánea.

### Cela galvánica ou voltaica

É un dispositivo no que se produce unha corrente eléctrica grazas a unha reacción redox espontánea ( $\Delta G < 0$ ). Sepáranse fisicamente os procesos de oxidación e redución (cada un deles ten lugar nunha semicela).

Os compoñentes deste tipo de cela son:

- Un eléctrodo mergullado nunha disolución e outro eléctrodo mergullado noutra disolución. Ambas as dúas disolucións separadas fisicamente.

- Un fío condutor que conecta os dous eléctrodos e polo que circulan os electróns.
- Unha ponte salina (rechea dun electrólito inerte como pode ser unha disolución de KI), que garante a neutralidade eléctrica das disolucións.
- Un voltímetro, que permite o paso dos electróns pechando o circuíto e mide a diferenza de potencial eléctrico entre o ánodo e o cátodo, sendo a súa lectura o valor da voltaxe da cela.

Un exemplo deste tipo de celas é a **pila de Daniell**.

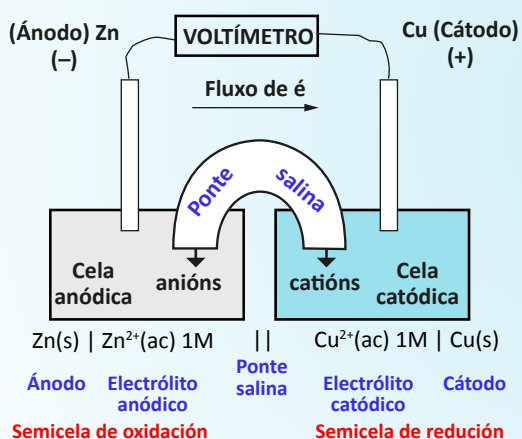
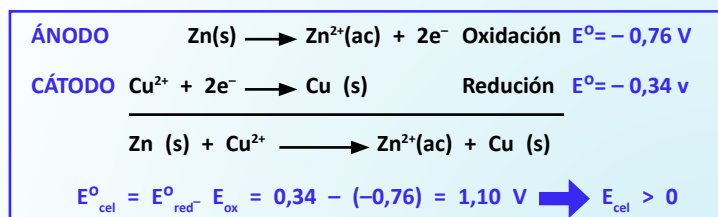
Na cela da dereita atópase o eléctrodo de Cu mergullado nunha disolución dun sal de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) e na cela da esquerda o eléctrodo de Zn mergullado nunha disolución de  $\text{ZnSO}_4$ . Os electróns flúen dun eléctrodo a outro a través do circuíto externo no que se intercala un voltímetro para ler o potencial da cela.



Pila de Daniell

### Funcionamento da pila de Daniell (cela galvánica Cu/Zn)

Reaccións na cela:



Cela galvánica Cu/Zn: funcionamento

- Os átomos de Zn incorpóranse á disolución de  $\text{ZnSO}_4$  como ións  $\text{Zn}^{2+}$ , deixando electróns sobre o ánodo.
- Os electróns perdidos polos átomos de Zn pasan a través do cable e do voltímetro cara ao cátodo.
- No cátodo, os ións  $\text{Cu}^{2+}$  da disolución de  $\text{CuSO}_4(\text{ac})$  captan electróns e deposítanse como Cu metal.
- Os ións  $\text{Cl}^-$  da ponte salina móvense cara á semicela do Zn para neutralizar o exceso de carga positiva debida ao exceso de ións  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Os catións  $\text{K}^+$  da ponte salina móvense cara á semicela do Cu e neutralizan a carga negativa debido ao exceso de ións  $\text{SO}_4^{2-}$  procedentes do  $\text{CuSO}_4$ .

A notación convencional para representar unha pila é coñecida como **diagrama de pila** ou **diagrama de cela**. Representa a disposición física das especies e a interfase e indícase cunha liña vertical, a interfase metal | disolución, e con dúas liñas verticais || a ponte salina. Por convención, o ánodo escríbese primeiro, á esquerda.

## Potencial de cela ou fem de cela

A corrente eléctrica flúe espontaneamente do ánodo ao cátodo, porque hai unha diferenza de potencial eléctrico entre os eléctrodos. A enerxía potencial dos electróns é maior no ánodo que no cátodo e por iso os electróns flúen espontaneamente do ánodo ao cátodo a través dun circuíto externo. A diferenza de potencial eléctrico entre o ánodo e o cátodo ( $E_{\text{cel}}^0$ ) mídese en volts, (V), e adóitase denominar forza electromotriz (fem), ou voltaxe da pila. O traballo eléctrico efectuado ao mover unha carga é: traballo eléctrico = carga x diferenza de potencial. A carga eléctrica mídese en coulombs, (C), e o traballo en joules, logo, joules = coulombios x voltios.

O número de coulombios por mol de electróns é o faraday, (F), en honra de Michael Faraday, que é unha unidade de carga igual a 96485 C e que se redondea normalmente a 96500 C.

O traballo eléctrico que unha pila pode efectuar pódese expresar como:  $W = n \times F \times E$ , onde  $n$  é o número de moles de electróns transferidos na reacción global,  $F$  é a constante de Faraday e  $E$  é a diferenza de potencial.

Como:  $W = -\Delta G$ ;  $\Delta G = -nFE_{\text{cel}}^0$ , e en condicións estándar (concentracións de reactivos e produtos en disolución iguais a 1 M, cando interveñen gases, presións parciais de 1 atm e 298 K):  $\Delta G^0 = -nFE_{\text{cel}}^0$

A diferenza de potencial eléctrico entre o ánodo e o cátodo,  $E_{\text{cel}}^0$  é:

$$E_{\text{cel}}^0 = E^0(\text{cátodo}) - E^0(\text{ánodo}) = E^0(\text{redución}) - E^0(\text{oxidación})$$

Deste xeito, como unha reacción é espontánea se:  $\Delta G < 0$ , isto ocorre se:  $E_{\text{cel}} > 0$

## Tipos de eléctrodos

Dependendo do tipo de semirreacción que teña lugar en cada unha das semicelas dunha cela galvánica débese utilizar un tipo ou outro de eléctrodo. Pódense diferenciar os seguintes tipos:

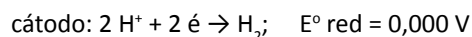
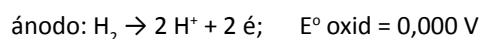
- Eléctrodo formado por un metal activo. Unha barra do metal que vai intervir no proceso redox introducida nunha disolución que contén os seus propios ións. Un exemplo son os eléctrodos de Cu e Zn utilizados na pila Daniell.
- Eléctrodo formado por un elemento inerte. Se o proceso redox que ten lugar nunha semicela se produce entre os ións presentes na disolución, será preciso que exista un condutor que permita o paso dos electróns dunha semicela a outra e que non interveña na reacción redox que se está producindo. Nestes casos adóitase utilizar un fío de platino ou unha barra de grafito.
- Eléctrodo de gases. Cando a especie que se vai oxidar ou reducir se atopa en forma gasosa cómpre usar un dispositivo que permita retela. Utilízase unha campá ou tubo invertido polo que se introduce o gas que dispón dun condutor inerte (fío de platino) por onde poden circular os electróns.

## Potenciais estándar de eléctrodo/eléctrodo estándar de hidróxeno

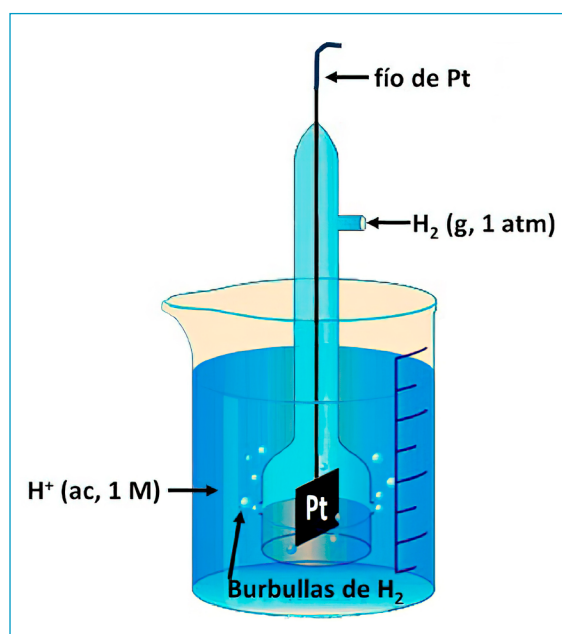
Para coñecer o potencial de cada eléctrodo, este mediuse en condicións estándar fronte a un eléctrodo de referencia a cuxo potencial se lle asignou por convención o valor de 0,000 V, de maneira que os potenciais dos demais eléctrodos son calculados con respecto del. Este eléctrodo de referencia é o **eléctrodo estándar de hidróxeno (EEH)**.

O EEH consta dun tubo de vidro atravesado por un fío de platino (Pt) acabado nunha lámina tamén de Pt mergullada nunha disolución de ións hidronio de concentración 1 M. O hidróxeno gas burbúllase a través da superficie de Pt nunha corrente ininterrompida, de modo que a presión do hidróxeno se mantén constante a 1 atmosfera: Pt | H<sub>2</sub> (1 atm) / H<sup>+</sup> (1 M)

Segundo actúe como polo negativo ou positivo nunha pila, a reacción que ten lugar no EEH é:



O EEH ten como inconveniente o seu difícil manexo. Por iso úsanse outros eléctrodos, máis cómodos e que teñen un potencial fixo fronte ao hidróxeno. O máis usado é o eléctrodo de calomelanos, constituído por mercurio líquido e unha disolución saturada de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e KI 1 M, cuxo potencial a 25 °C é 0,28 V fronte ao EEH.



Eléctrodo estándar de hidróxeno

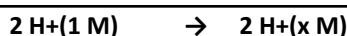
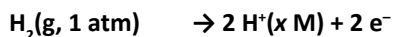
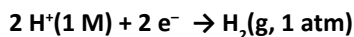
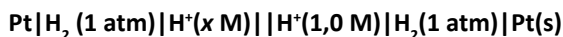
Para determinar o  $E^0$  dun eléctrodo, fórmase unha pila entre este e o EEH e mídese a diferenza de potencial entre os eléctrodos da pila, lembrando que os electróns se moven desde puntos de menor potencial eléctrico a puntos de maior potencial. O eléctrodo negativo (ánodo) (de menor potencial) é no que se produce a oxidación, xa que nel se xeran os electróns que van ao eléctrodo no que se produce a redución (cátodo), que é o de maior potencial.

Por convención, mídense potenciais de redución, é dicir, se nun eléctrodo que forma unha pila co EEH se produce a redución, asígnaselle un potencial de redución positivo, xa que hai máis tendencia á redución que no EEH. Pola contra, se no eléctrodo se produce a oxidación, o seu potencial de redución é negativo, xa que nese eléctrodo hai menos tendencia á redución que no EEH, polo que neste último se produce a redución.

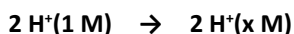


## Cela de concentración

Fórmana dúas semicelas con idénticos eléctrodos pero con concentracións iónicas diferentes.

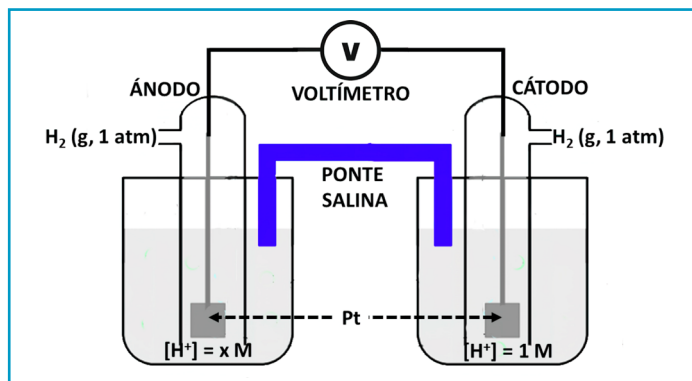


Ten eléctrodos idénticos, polo que os potenciais estándar de eléctrodo teñen o mesmo valor numérico:  $E_{\text{cel}}^0 = 0$ . As concentracións iónicas son distintas, por iso hai unha diferenza de potencial entre as dúas semicelas. A ecuación de Nernst para a reacción é a seguinte:



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{x^2}{1^2} = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{x^2}{1^2} = 0 - \frac{0,0592}{2} 2 \log x = 0,0592 \log x$$

Como  $-\log x = -\log [\text{H}^+] = \text{pH}$   $\rightarrow$   $E_{\text{cel}} = 0,0592 \text{ pH}$  Deste xeito, se se coñece o dato experimental (E) pódese saber o pH da disolución.

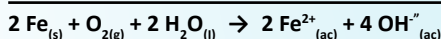
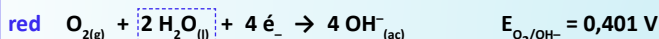


Cela de concentración

## Corrosión: Celas voltaicas non desexadas

A corrosión é a deterioración dos metais debida a procesos electroquímicos. O proceso de corrosión por oxidación máis coñecido é o do ferro.

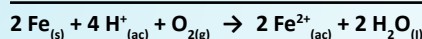
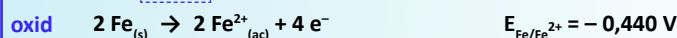
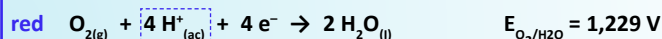
### En disolución neutra:



$$E_{\text{cel}} = 0,401 - (-0,440) = 0,841 \text{ V}$$

$E_{\text{cel}} > 0 \rightarrow$  A corrosión prodúcese espontaneamente.

### En disolución ácida:

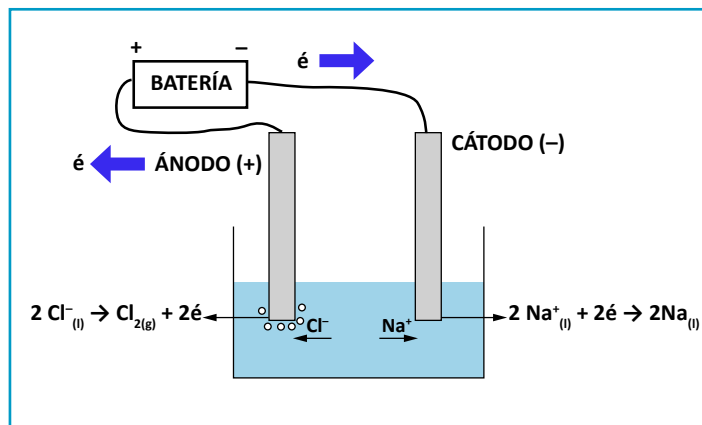


$$E_{\text{cel}} = 1,229 - (-0,440) = 1,669 \text{ V}$$

En medio ácido a corrosión é aínda máis importante.

## Electrólise

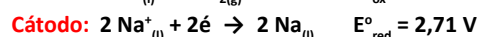
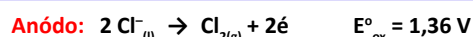
A electrólise é o proceso en que é posible utilizar enerxía eléctrica para levar a cabo reaccións redox non espontáneas. Unha **cela electrolítica** (cuba) consta duns eléctrodos en contacto cun medio condutor e un circuíto externo. Con todo, a diferenza das celas voltaicas, o circuíto externo atópase conectado a unha fonte de electróns, e normalmente non é necesaria unha ponte salina porque non é preciso separar as reaccións dos eléctrodos. O medio condutor para ambos os dous eléctrodos frecuentemente é o mesmo e pode ser un sal fundido ou unha disolución acuosa.



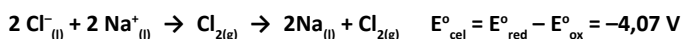
Esquema da electrólise do cloruro sódico fundido

### Exemplo: Electrólise do cloruro sódico fundido.

Supoñamos que un par de eléctrodos inertes conectados a un xerador de corrente eléctrica se mergullan en NaCl puro que se quentou por encima do seu punto de fusión (800 °C) e fundiuse. Ao conectar a batería introdúcense electróns polo cátodo e saen polo ánodo, e os ións  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  atópanse libres para moverse (os ións  $\text{Cl}^-$  iran ao extremo positivo, é dicir, ao ánodo, e os ións  $\text{Na}^+$  serán atraídos polo cátodo ou polo negativo).



A reacción total que ten lugar na cela electrolítica é:



Na electrólise de sales fundidos requírese moita enerxía e hai que fornecerlle á cela electrolítica unha voltaxe maior que a que teoricamente se necesita para levar a cabo a reacción (4,07 V), xa que tamén se consome enerxía para que se efectúen as reaccións nos eléctrodos.

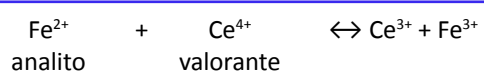
## Valoracións redox

Nos procesos redox cúmprese que o nº de equivalentes-gramo de oxidante é igual ao nº de equivalentes-gramo de reductor. Isto permite facer valoracións redox. Deste xeito, coñecendo a concentración exacta dunha disolución (dun oxidante ou dun reductor o cal actuaría como reactivo valorante), pódese calcular a concentración da outra substancia (reductor ou oxidante). O punto final destas valoracións determínase mediante indicadores redox. Un indicador redox é unha substancia cuxa cor

é intensa, ben definida e distinta nos seus estados oxidado e reducido. Algunhas substancias serven como autoindicadores. Por exemplo, o permanganato de potasio pode ser usado como oxidante nunha valoración redox e como indicador redox ao mesmo tempo. Outros indicadores son específicos, ao reaccionaren cun dos reactivos, como sucede por exemplo co amidón, que produce unha cor azul intensa cando reacciona co iodo.

### Construción dunha curva de valoración redox

Para explicar como se constrúe unha curva de valoración redox usarase como exemplo a valoración de Fe(II) cunha disolución patrón de Ce(IV). A reacción de valoración é:



Esta reacción é rápida e cuantitativa ( $K=10^{17}$  en  $\text{HClO}_4$  1 M), de modo que o sistema está en equilibrio durante toda a valoración. O número de electróns intercambiados é  $n = 1$ .

Para explicar como se calcula o potencial nas distintas zonas da curva, considérase o exemplo da valoración de 50 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  0,0500 M con  $\text{Ce}^{4+}$  0,1000 M nun medio  $\text{HClO}_4$  1M.

No **punto inicial** da valoración (volumen de  $\text{Ce}^{4+}$  engadido = 0 mL), como aínda non se engadiu valorante ao medio non se pode aplicar a ecuación de Nernst, xa que só existe  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Antes do punto de equivalencia:** a medida que se engade  $\text{Ce}^{4+}$  a reacción de valoración consome o  $\text{Ce}^{4+}$  engadido, producindo un número igual de moles de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Segue quedando  $\text{Fe}^{2+}$  que non reaccionou. Polo tanto, pódense calcular as concentracións de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Se se considera a adición de 10 mL de valorante:

- mmoles iniciais de  $\text{Fe}^{2+} = 0,0500 \times 50 = 2,5$
- mmoles de  $\text{Ce}^{4+}$  engadidos =  $0,1000 \times 10 = 1,0 =$  mmoles de  $\text{Fe}^{2+}$  que reaccionan = mmoles de  $\text{Fe}^{3+}$  xerados
- mmoles de  $\text{Fe}^{2+}$  que quedan sen reaccionar =  $2,5 - 1,0 = 1,5$ .

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{1,5 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-3}} = 0,025 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-3}} = 0,017 \text{ M}$$

$$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,767 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,017}{0,025} = 0,757 \text{ V}$$

Cando o volume de valorante é a metade da cantidade necesaria para alcanzar o punto de equivalencia, as concentracións de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  son iguais, sendo polo tanto nulo o termo logarítmico e o potencial será igual ao potencial normal de redución do semipar  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

No **punto de equivalencia (PE):**  
moles de  $\text{Fe}^{2+} =$  moles de  $\text{Ce}^{4+}$

0,0500 x 50 = 0,1000 V  
V = 25 mL de valorante para alcanzar o PE

Como no punto de equivalencia:

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] \text{ e } [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$2 E_{\text{eq}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} = E_{\text{ox}}^{\circ} + E_{\text{red}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{ox}}^{\circ} + E_{\text{red}}^{\circ}}{2} = \frac{0,767 + 1,70}{2} = 1,234 \text{ V}$$

**Despois do punto de equivalencia:** practicamente todo o ferro atópase na forma  $\text{Fe}^{3+}$ . O número de moles de  $\text{Ce}^{3+}$  é igual ao número de moles de  $\text{Fe}^{3+}$  e hai un exceso coñecido de  $\text{Ce}^{4+}$ , que non reaccionou. Se se considera a adición de 30 mL de valorante:

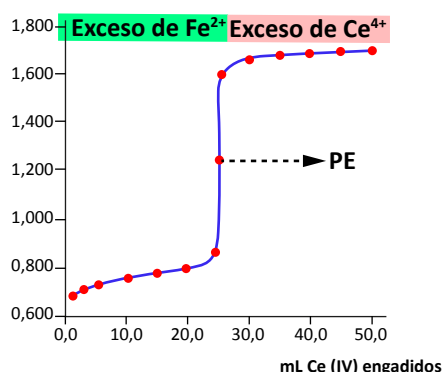
- mmoles iniciais de  $\text{Fe}^{2+} =$  mmoles de  $\text{Fe}^{2+}$  xerados = mmoles de  $\text{Ce}^{3+}$  xerados = mmoles de  $\text{Ce}^{4+}$  que reaccionan =  $0,0500 \times 50 = 2,5$
- mmoles de  $\text{Ce}^{4+}$  que quedan sen reaccionar =  $3,0 - 2,5 = 0,5$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{80 \times 10^{-3}} = 0,031 \text{ M} \quad [\text{Ce}^{4+}] = \frac{0,5 \times 10^{-3}}{80 \times 10^{-3}} = 0,006 \text{ M}$$

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} =$$

$$= 1,70 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,006}{0,031} = 1,658 \text{ V}$$

Curva de valoración



Zona	Compoñentes principais
Antes de adición de valorante	$\text{Fe}^{3+}$
Antes do PE	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$
Despois do PE	$\text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$

<https://dx.doi.org/10.15304/9788410142084>

