

# Erredox sistemak

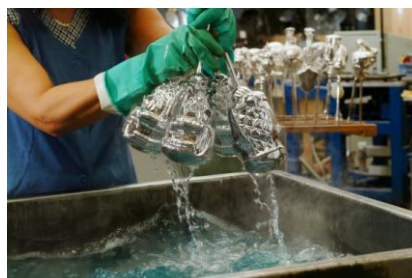


Lan hau Creative Commons-en Nazioarteko 3.0 lizentziaren mendeko Azterketa-Ez komertzial-Partekatu lizentziaren mende dago.  
Lizentzia horren kopia ikusteko, sartu <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/> helbidean.

## 3. Erredox sistemak

## 1. OXIDAZIOA ETA ERREDUKZIOA

Gure bizitza arruntean dispositibo askok funtzionatzen dute erredukzio-oxidazio erreakzioei esker (1. Irudia). Izan ere, pila eta bateriak ezagunenak dira baina bestelakoak ere badaude; adibidez, piezak nikelaren bidez estaltzen dira bainu elektrolitikoaren bidez.



[http://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline\\_battery#/media/File:Alkali\\_battery\\_5.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_battery#/media/File:Alkali_battery_5.jpg) (egilea Aney, CC BY-SA 3.0)

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/80/Silvering.jpg> (egileaBFeindor, CC BY 3.0)

## 1. Irudia. Pilak, bateriak, eta elektrokimikoki estalitako piezak

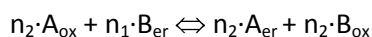
Erredukzio-oxidazio erreakzioetan (hau da, **erredox** erreakzioetan) sustantzien arteko elektroien trukea gertatzen da eta, horren ondorioz, zenbait atomok beren oxidazio-egoera aldatzen dute. Lewis-en azido-base erreakzioetan elektro-bikoteak transferitzen dira basetik azidora baina honek ez du esan nahi horiek erredox erreakzioak direnik, oxidazio-egoeraren aldaketarik ez baitago. Erredox erreakzioak oso arruntak dira kimikan; esaterako, ur-purifikazioan eta izaki bizidunetan gertatzen diren makina bat erreakzio erredox motakoak dira.

Ikuspuntu teorikotik, azido-base erreakzioak bezala, erredox direlakoak bi erdi-erreakzioetan banatzen dira: erredukzioa eta oxidazioa, hain zuzen ere. Bietan espezie oxidatua ( $A_{ox}$  eta  $B_{ox}$ ) eta espezie erreduzitua ( $A_{er}$  eta  $B_{er}$ ) harremanean daude, elektroien trukearen bitartez.



Horrela **erredox-bikoteak** osatzen dira:  $A_{ox}/A_{er}$  eta  $B_{ox}/B_{er}$ .

Praktikan banaezinak diren erdi-erreakzio biak elkarrekiko mendekotasuna adierazten dute, aldi berean gertatzen baitira. Bi erdi-erreakzioak aldi berean gertatzen direnez, erredox erreakzioa doitzeko elkarrekin trukutzen diren elektroien kopuruak bera izan behar dela hartu behar da kontuan.

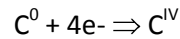
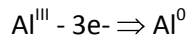


Erreduzitzen den espezia **oxidatzailea** da ( $A_{ox}$ ) eta oxidatzen den espezia **erreduktorea** da ( $B_{er}$ ).

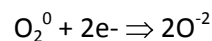
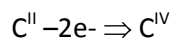
## 3. Erredox sistemak

Ondoko erreakzioa aluminioaren ekoizpenari dagokio:  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \Rightarrow 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$

Aurreko erreakzian, karbonoak eta aluminioak oxigenoak aldatzen dute haien oxidazio-egoera; eta oxigenoak, berriz, ez:

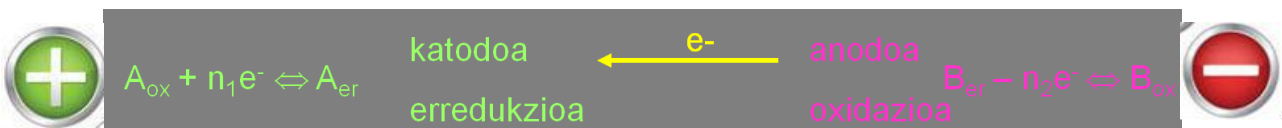


Ondoko erreakzioa karbono dioxidoaren eraketa da, eta bai karbonoak eta bai oxigenoak aldatzen dute haien oxidazio-egoera :  $2\text{CO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{CO}_2$



## 2. ELEKTRODO POTENTZIALAK

Erredox erreakzioetan elektroien garraioa neur daiteke **E indar elektroeragilearen** bidez. Horrela, erredukzioa gertatzen bada katodo batean (polo positiboa) eta oxidazioa anodo batean (polo negatiboa), elektroiak doaz anodotik katodora korrante elektrikoa sorraraziz (2. Irudia). Hots, 2. Irudiko muntaia egitean (hau da,  $A_{\text{ox}}$  katodoan jartzean; eta  $B_{\text{er}}$ , anodoan), kontuan hartu behar da  $A_{\text{ox}}/A_{\text{er}}$  bikotearen erreduzitzeko ahalmena  $B_{\text{ox}}/B_{\text{er}}$  bikotearena baino altuago izan behar dela : osterantzean, ez zen egongo erreakziorik. Izan ere,  $A_{\text{ox}}/A_{\text{er}}$  eta  $B_{\text{ox}}/B_{\text{er}}$  bikoteei **elektrodo** deritzegu.



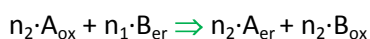
## 2. Irudia. Erredox-erreakzio batean elektroien garraioa dago anodotik

(oxidazioa) katodora (erredukzioa).

Horrela  $E_+$  eta  $E_-$  **elektrodo potentzialak** definitzen dira. Elektrodo potentzialak adierazten du  $X_{\text{ox}}/X_{\text{er}}$  bikote jakin baten **erreduzitzeko** joera. Beraz, elektroiak onartzeko gaitasuna erabiltzen da elektrodo baten ahalmena kuantifikatzeko. Horrela, E indar elektroeragilea bikote bien arteko gaitasun horren kenketa da.

$$E = E_+ \text{ eta } E_- = E(A_{\text{ox}}/A_{\text{er}}) - E(B_{\text{ox}}/B_{\text{er}})$$

Esan bezala, 2. Irudiko muntaian,  $E(A_{\text{ox}}/A_{\text{er}}) > E(B_{\text{ox}}/B_{\text{er}})$  eta beraz  $E > 0$ . Orduan, erreakzio osoa eskuinalderantz desplazatua dago:



Beraz, balizko erreakzio bakarra  $A_{\text{ox}}$  eta  $B_{\text{er}}$  espezieen artean gerta daiteke: alegia,  $A_{\text{er}}$  eta  $B_{\text{ox}}$  espezieen artean ez dago erreakziorik. Orduan esaten dugu  $A_{\text{er}}$  eta  $B_{\text{ox}}$  espeziak bateragarriak direla. Zer esanik ez,  $A_{\text{ox}}$

## 3. Erredox sistemak

eta  $B_{ox}$  espezieak ere bateragarriak dira, biak direlako bikotearen espezie oxidatuak. Modu berean  $A_{er}$  eta  $B_{er}$  ere bateragarriak dira, biak direlako bikotearen espezie erreduzituak.

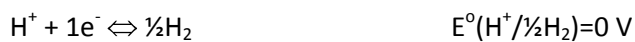
Erreakzio aurrera doan bitartean  $A_{ox}$  eta  $B_{er}$  espezieen kontzentrazioek ( $[A_{ox}]$  eta  $[B_{er}]$ ) behera egiten dute; berriz,  $A_{er}$  eta  $B_{ox}$  espezieen kontzentrazioek ( $[A_{er}]$  eta  $[B_{ox}]$ ) gora egiten dute. Elektrodo potentzialak kontzentrazioaren mendekoa da, eta beraz  $E(A_{ox}/A_{er})$  potentzialak behera egiten du erreakzioan zehar; eta  $E(B_{ox}/B_{er})$  potentzialak, gora. Horrela, anodo eta katodoen arteko elektroien garraioak dirau elektrodo potentzial biak berdindu arte. Orduan,  $E$  indar elektroeragilea nulua da.

$$E(A_{ox}/A_{er})=E(B_{ox}/B_{er}) \quad E=0$$

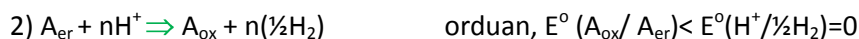
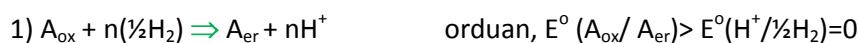
Esan bezala,  $E(X_{ox}/X_{er})$  elektrodo potentziala kontzentrazioaren ( $c=[X_{ox}] + [X_{er}]$ ) mendekoa da, eta horrez gain, tenperatura ( $t$ ) eta presioa ( $P$ ) aldagaiek ere dute eragina haren gainean. Horrela,  **$E^\circ$  elektrodo potentzial estandarra**  $E^\circ$  definitzen da, baldintza hauetan:  $c=1$  M,  $t=25^\circ\text{C}$  eta  $P=1$  atm.

### 2.1. Hidrogenoaren elektrodo estandarra

Bikoteen erreduzitzeko potentziala konparatu ahal izateko, erredox bikote bat hartu behar da erreferentzia gisa, eta zero balioa ematen zaio. Hori da, hain zuzen ere, **hidrogenoaren elektrodo-potentzial estandarra**. Akordio hau nazioartekoa da, eta hartua zen 1953an.



Horrela,  $A_{ox}/A_{er}$  elektrodo jakin bat jartzen da hidrogenoaren elektrodo-potentzial estandarrekin kontaktuan, eta haien arteko sortzen den indar elektroeragilea neurtzen da. Balizko aukerak hauexek dira:



Horrela segida elektrokimikoa sortzen da (3. Irudia). Baldintza estandarretan  $c=1\text{M}$  da, eta protoia espezie ez-egonkorra da, hidronioa eratzen duena disoluzio akuosoetan. Beraz,



Indar elektroeragilea neurtuz baldintza horietan, bikote jakin baten elektrodo-potentzial estandarra neur daiteke:

$$E=E^\circ(A_{ox}/A_{er})-E^\circ(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2)=E^\circ(A_{ox}/A_{er})-0\text{V}=E^\circ(A_{ox}/A_{er})$$

## 3. Erredox sistemak

Horrela, segida elektrokimikoa lortzen da (3. Irudia). Kontuan hartu behar da segida elektrokimikoan dauden bikoteak konparatzean, konparazioa dela baliogarria disoluzio akuosoetan  $\text{pH}=0$ ,  $t=25^\circ\text{C}$  eta  $P=1$  atm direnean.

## SEGIDA ELEKTROKIMIKOIA

$\text{Li}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
$\text{K}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Na}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(ac)$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(ac)$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac)$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(ac)$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(ac)$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(ac)$	+0.40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(ac)$	+0.53
$\text{MnO}_4^-(ac) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(ac)$	+0.59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$	+0.77
$\text{Ag}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(ac)$	+0.92
$\text{NO}_3^-(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(ac)$	+1.07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14\text{H}^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(ac)$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{MnO}_4^-(ac) + 8\text{H}^+(ac) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(ac)$	+1.61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(ac) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac)$	+1.82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(ac)$	+2.87

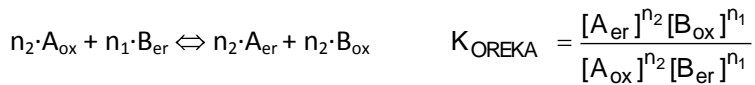
## 3. Irudia. Elektrodo potentzial estandarrak (V)

## 3. Erredox sistemak

2.2. Elektrodo potentzial ez-estandarrek: Nerst-en ekuazioa

Ikusi bezala, erredukziozko elektrodo potentzial estandarrek  $c=1M$  denean baino ezin da erabili. Izan ere, Nerst-ek garatu zuen 1889an ekuazio bat erredukziozko elektrodo potentzial ez-estandarrek kalkulatu ahal izateko. **Nerst-en ekuazioan** aldagaia kontzentrazioa da, temperatura eta presioa konstante direlarik.

Nerst-en ekuazioa garatzeko, oreka kimikoaren kontzeptua erabili behar da. Hots, erredox erreakzioa gelditzen da  $E=0$  denean, orekara iritsi delako. Jakina, orekan energia askearen aldaketarik ez dago ( $\Delta G=0$ ) eta oreka konstantea defini daiteke.



Kontzeptu elektrikoak (E) eta kimikoak ( $\Delta G$ ) harremanean jartzeko, ondo ekuazioa daukagu:

$$\Delta G = -nFE \quad n = \text{trukutzen den elektrodo-kopurua}$$

$$F = \text{Faraday-en konstantea} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1V = 1J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1} \text{ eta } 1C = 1A \cdot s)$$

Faraday-en konstantea elektrodo-mol bati dagokion karga da:

$$F = e \cdot N = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96485.31 \text{ C mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bestalde, energia aske estandarra ( $\Delta G^0$ ) ezagutuz, badakigu zelan kalkulatu energia askearen aldaketak:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{OREKA}$$

Ondo erreakzioan aplikatuko dugu aurreko ekuazioa:

$$n \frac{1}{2} H_2 + A_{ox} \leftrightarrow n H^+ + A_{er} \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[H^+]^n [A_{er}]}{[A_{ox}] p_{H_2}^{1/2}}$$

Sistemaren ezaugarriak ondokoak dira:

$$[A_{ox}] \neq 1 \text{ eta } [A_{er}] \neq 1; t = 25^\circ C, [H^+] = 1 \text{ M}, p(H_2) = 1 \text{ atm}; E^0(H^+ / \frac{1}{2} H_2) = 0 \text{ V}$$

$$\text{Beraz, aurreko ekuazioa zeharo simplifikatzen da: } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{er}]}{[A_{ox}]}$$

$$\text{Orain } \Delta G = -nFE \text{ kontuan hartuta, ondokoa daukagu: } -nFE = -nFE^0 - RT \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{er}]}$$

Lehen esan bezala,  $E = E^0(A_{ox} / A_{er}) - E^0(H^+ / \frac{1}{2} H_2) = E^0(A_{ox} / A_{er}) - 0V = E^0(A_{ox} / A_{er})$  da; beraz, aurreko ekuazioa horrela idatz daiteke:

$$-nFE_{ox/er} = -nFE_{ox/er}^0 - RT \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{er}]}$$

Aurreko ekuazioan, logaritmo nepertarraren ordeaz, hamartarra jarriko dugu ( $\ln x = 2.3026 \log x$ ) eta zeinua aldatuko diogu:  $E_{ox/er} = E_{ox/er}^0 + \frac{RT}{nF} 2.3026 \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{er}]}$

## 3. Erredox sistemak

$$\text{Eta, horrela: } E_{\text{ox/er}} = E_{\text{ox/er}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} 2.3026 \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{er}}]}$$

$$\text{Hurrengo aldaketa egiteko, ondokoa izango dugu kontuan: } \frac{R (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) T (\text{K})}{F (\text{C mol}^{-1})} 2.3026 = 0.059 \text{V}$$

Horrela, **Nerst-en ekuazioa** lortzen dugu:

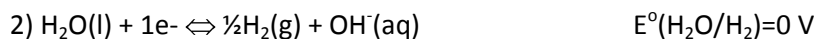
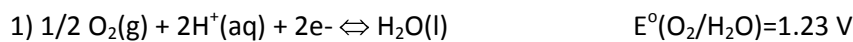
$$E_{\text{ox/er}} = E_{\text{ox/er}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{er}}]} \quad A_{\text{ox}} + n_1 e^{-} \Leftrightarrow A_{\text{er}}$$

Beraz, Nerst-en ekuazioa erredukzio-motakoa den erdi-erreakzio bati dagokio:

## 3. ERREDOX DIAGRAMAK: URAREN SISTEMA

Esan bezala, E indar elektroeragilea kontzentrazioaren mendekoa da; beraz, horren arabera aldaketak grafiko batean ikus daitezke.

Hots, uraren erredox sisteman hiru **elektrolito** daude:  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , bi bikote daudelarik:



Ikusi bezala, bigarren oreka eta hidrogenoaren elektrodoak guztiz baliokideak dira:  $\text{H}^+ + 1e^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$ .

Nerst-en ekuazioak hauexek dira:

$E_{1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}$ <p><math>p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}</math>, <math>[\text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ M}</math> eta <math>[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]</math></p> <p>Beraz, <math>E_{1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 - 0.059\text{pH}</math></p>	$E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$ <p><math>p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}</math> eta <math>[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]</math></p> <p>Beraz, <math>E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = -0.059\text{pH}</math></p>
---	---

Horrela, 4. Irudian ikus daiteke E-pH diagrama uraren kasuan. Zer esanik ez, uraren sisteman dauden elektrokitoak, zonalde desberdinetan dira egonkorak. Gainera, diagrama lagungarria da aurreikusteko zer espezie diren egonkorak uretan disolbatuta, eta zeintzuk erreakzionatuko duten.

Izan ere, ondokoa gerta daiteke:

<b><math>E(A_{\text{ox}}/A_{\text{er}}) &lt; E(\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{H}_2)</math></b>	adibidez: $E^{\circ}(\text{Na}/\text{Na}^+) = -2.71 \text{V}$ (pH=0)
Beraz, $A_{\text{er}} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^- + A_{\text{ox}}$	adibidez: $\text{Na} + \text{H}^+ \Rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{Na}^+$
Beraz, bikote bateragarriak pH=0 denean hauexek dira: 1) Na eta $\text{H}_2$ (biak dira espezie erreduzituak), 2) $\text{Na}^+$ eta $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ (biak dira espezie oxidatuak), eta 3) $\text{H}_2$ eta $\text{Na}^+$ (oreka eskuinaldera desplazatua dago). Berriz, Na eta $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ ez dira bateragarriak pH=0 denean, haien artean erreakzio bortitza gertatzen delarik.	

## 3. Erredox sistemak

$E(\frac{1}{2}O_2/H_2O) > E(A_{ox}/A_{er}) > E(H_2O/\frac{1}{2}H_2)$  adibidez:  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.77\text{ V (pH=0)}$

Beraz, balizko erreakzioak hauexek dira:



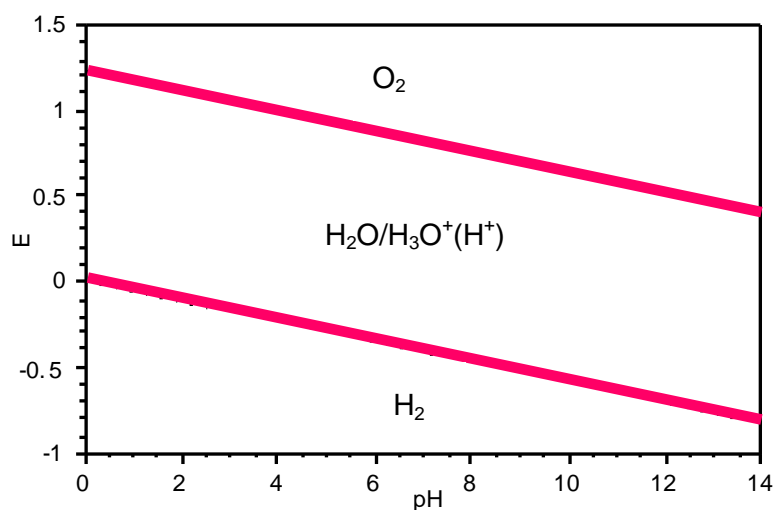
Beraz,  $Fe^{3+}$  eta  $Fe^{2+}$  espezieak bateragarriak dira urarekin pH=0 denean.

$E(\frac{1}{2}O_2/H_2O) < E(A_{ox}/A_{er})$  adibidez:  $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})=1.52\text{ V (pH=0)}$

Beraz,  $2A_{ox} + H_2O \Rightarrow 1/2 O_2(g) + 2A_{er} + 2H^+$  adibidez:  $2MnO_4^- + 6H^+ \Rightarrow 5/2 O_2(g) + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

Permanganatoa oxoazidoa denez, erdi-erreakzioa hau da:  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Beraz, bikote bateragarriak pH=0 denean hauexek dira: 1)  $Mn^{2+}$  eta  $H_2O$  (biak dira espezie erreduzituak), 2)  $MnO_4^-$  eta  $O_2$  (biak dira espezie oxidatuak), eta 3)  $Mn^{2+}$  eta  $O_2$  (oreka eskuinaldera desplazatua dago). Berriz,  $MnO_4^-$  eta  $H_3O^+(H^+)$  ez dira bateragarriak pH=0 denean.



## 4. Irudia. Uraren E-pH diagrama

Permanganatoa uretan ez-egonkorra izan arren, erredukzio-abiadura motela da, eta horregatik erabil daitezke oxoanioi honen disoluzioak. Izan ere, permanganatoa ohikoa oxidatzailea da. Beste hainbeste gertatzen da dikromato oxoanioiarekin:  $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})=1.81\text{ V}$

Azido-base sistemetan ez bezala, erredox erreakzioetan **oreka-konstanteak** handi-handiak izaten dira, eta esan genezake orekak guztiz desplazatuta daudela eskuinetarantz. Horregatik, ez dira normalean aipatzen.



## 3. Erredox sistemak

## 4. ELEKTRODO-POTENZIAL FORMALAK

Erredox erreakzioek hainbat aldagairekiko mendekotasuna adieraz dezakete, eta ohikoena pHa da. Hori dela eta, sistema jakin baterako **elektrodo potentzial formal** bat defini daiteke, sistema horren berezitasunak kontuan hartzen dituena.

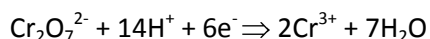
Kontzeptu hau garatzeko galdera bat planteatuko dugu:

**Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> dikromato ioiak zein pH-tartean oxida dezake Fe<sup>2+</sup> katioia?**

Galderari erantzuna emateko, segida elektrokimikoan hartzen ditugu ondoko datuak:

$$E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.81 \text{ V eta } E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$$

Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> bikoteak ez du pH-rekiko mendekotasunik, berriz Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup> bikotean protoien partaidetza agerian dago:



Beraz, erdi-erreakzio honen Nerst-en ekuazioa idatziko dugu:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0.059}{6} \log[\text{H}^+]^{14} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \frac{14 \cdot 0.059}{6} \text{pH} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Orain, E<sup>o'</sup> elektrodo potentzial formal bat definituko dugu:

$$E^{\circ'}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \frac{14 \cdot 0.059}{6} \text{pH} = 1.33 - 0.138 \cdot \text{pH}$$

Elektrodo potentzial formal horren bitartez, bi bikoteen arteko konparazioa egin dezakegu:

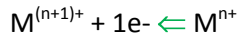
$E^{\circ'}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} > E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \Rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+}$ 1.33-0.138pH > 0.77 izan dadila, pH < 4.06 izan behar da. <b>Beraz, pH &lt; 4.06 denean, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> espezieak Fe<sup>2+</sup> espeziea oxidatzen du.</b>	$E^{\circ'}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} < E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+}$ 1.33-0.138pH < 0.77 izan dadila, pH > 4.06 izan behar da. Beraz, pH > 4.06 denean, Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> eta Fe <sup>2+</sup> espezieen artean ez dago erreakziorik, espezie biak bateragarriak direlako.
---	---

Hots, pH=4.06 denean, sistema orekan dago, eta ez dago erreakziorik inolako zentzutan.

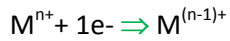
## 3. Erredox sistemak

## 5. DISMUTAZIOA

Espezie batek aldi bereko oxidazioa eta erredukzioa jasaten dituzenean dismutatu egiten da. Horrela,  $M^{(n+1)+} / M^{n+} / M^{(n-1)+}$  sistema elektrolitikoan dismutazio espontaneoak gerta daitezela, hauxe bete behar da:

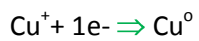
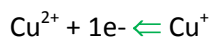


$$E_{M^{n+}/M^{(n-1)+}}^{\circ} < E_{M^{(n+1)+}/M^{n+}}^{\circ}$$



Horrela,  $2M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + M^{(n-1)+}$  **dismutazioa** da

Ikus dezagun ondorengo adibidea kobreaken sistema elektrolitikoan:  $Cu^{2+} / Cu^{+} / Cu^{\circ}$



$$E_{Cu^{2+}/Cu^{+}}^{\circ} = 0.15 \text{ V} < E_{Cu^{+}/Cu^{\circ}}^{\circ} = 0.52 \text{ V}$$



beraz,  $Cu^{+}$  espezia ez da egonkorra, eta dismutatzen da  $Cu^{\circ}$  eta  $Cu^{2+}$  emanaz.