

Reacciones redox

Recordando...

Número de oxidación: carga asignada a los átomos cuando se asignan los electrones compartidos en un enlace covalente al elemento más electronegativo del enlace. O sea es la carga que poseería el átomo si el enlace fuera iónico.

Es importante recordar que los números de oxidación no se corresponden a las cargas reales de los átomos (excepto para sustancias iónicas simples). Para diferenciarlos se suele utilizar números romanos para los números de oxidación.

Los números de oxidación son importantes al analizar reacciones de oxidación reducción.

Reglas para determinar el número de oxidación:

1. El número de oxidación de un átomo aislado de cualquier elemento químico es cero, también es cero para cualquier sustancia elemental poliatómica. (Ej. N, N₂)
2. El número de oxidación de un ion monoatómico es igual a su carga (Ej. Na(I+), S²⁻(II-))
3. En los compuestos binarios (2 elementos distintos) al elemento de mayor electronegatividad se le asigna la carga que tiene en compuestos iónicos simples. (Ej. En PCl₃, el Cl es el más electronegativo, su número de oxidación = I-)
4. La suma de los números de oxidación es igual a cero para los compuestos eléctricamente neutros e igual a la carga global para especies iónicas. (Ej1: en PCl₃ que es neutro la carga de P tiene que ser +3; Ej2: en SO₃²⁻ la carga de S es +4)

Reacciones redox

Recordando...

Reacciones de oxidación reducción, o reacciones redox, son aquellas en las que cambian los números de oxidación de una o más sustancias

Conceptos básicos:

Oxidación: proceso de pérdida de electrones

Reducción: proceso de ganancia de electrones

Sustancia oxidada: especie química que pierde electrones en la reacción

Sustancia reducida: especie química que gana electrones en la reacción

Agente oxidante: especie química que quita electrones a otra oxidándola, de manera que el agente oxidante es además la sustancia reducida

Agente reductor: especie química que cede electrones en la reacción, de manera que el agente reductor es además la sustancia oxidada

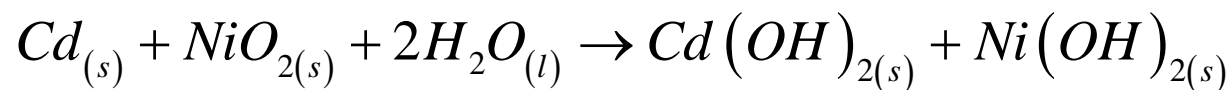
Anfolito: especie química que en la misma reacción gana y pierde electrones, actuando simultáneamente como oxidante y reductor.

En cualquier reacción redox debe haber tanto oxidación como reducción

OJO: El agua es anfolito en equilibrios ácido base, pero no en equilibrios redox

Ejemplo:

En la batería de níquel cadmio, también conocida como “pila seca” se genera electricidad a partir de la siguiente reacción química:



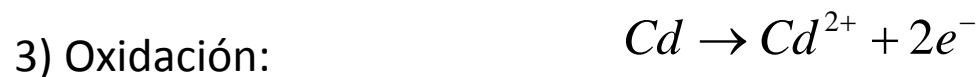
1) Números
de oxidación:



2) Elementos cuyo número de oxidación cambia durante la reacción:

Cd (de 0 a II+)

Ni (de +IV a II+)



Sustancia oxidada: *Cd*

Sustancia reducida: Ni^{+4}

Agente oxidante: Ni^{+4}

Agente reductor: *Cd*

Balanceo de ecuaciones químicas redox

Para que la ecuación química redox quede bien balanceada o ajustada, se recomienda balancear primero los equilibrios electroquímicos que al sumarse darán lugar a la ecuación química redox ya balanceada.

Ejemplo: Escribir la ecuación balanceada que representa a la reacción de cobre metálico con iones dicromato.

Si se sabe que en el medio el cobre metálico se oxida a cobre (II) y que el dicromato se reduce a cromo (III), se tiene:

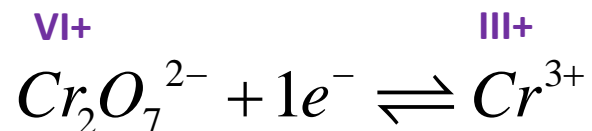


El equilibrio electroquímico de oxidación del cobre ya está balanceado, tanto en cantidad de sustancia como en carga eléctrica, pero el equilibrio electroquímico de reducción del cromo no lo está, por lo que es necesario balancear ese equilibrio electroquímico.

Existen diferentes procedimientos sistemáticos para realizar el balance tanto de equilibrios químicos como electroquímicos. A continuación se recuerda el procedimiento que se conoce como **método del ion-electrón** y que será el utilizado en este curso para el ajuste de reacciones redox.

Método del ion-electrón

1. Se obtiene el estado de oxidación de los átomos que componen las especies que intercambian los electrones.

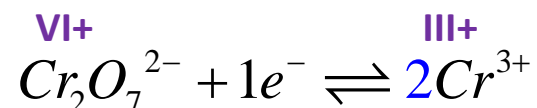


El ion Cr^{3+} tiene estado de oxidación (III+), lo que se obtiene directamente, mientras que cada átomo de Cr en el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tiene estado de oxidación (VI+), considerando que los 7 átomos de O en esa especie tienen estado de oxidación (II-) por ser el O el elemento más electronegativo, -2 su carga en compuestos iónicos simples y -2 la carga del ión completo.

Nota: En este caso se ha supuesto que ambos átomos de Cr tienen el mismo estado de oxidación en el ion dicromato. Si no fuera así se habría obtenido el estado de oxidación promedio de ambos átomos. Esto ocurre en los llamados compuestos de valencia mixta. En cualquier caso el resto del procedimiento lleva a conclusiones correctas para el número de electrones intercambiados.

Método del ion-electrón

2. Se verifica si el número de átomos del elemento que intercambia los electrones es el mismo en ambos lados del equilibrio electroquímico. Si no es así, se multiplican las especies por coeficientes necesarios para que esto ocurra.

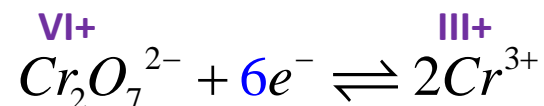


En este caso, al iniciar el procedimiento de balance hay dos átomos de Cr en el lado izquierdo y sólo uno en el derecho. Por lo tanto, se ha multiplicado por 2 el ion Cr³⁺ en el lado derecho para que la cantidad de sustancia del Cr quede balanceada.

3. Se obtiene el número de electrones intercambiados, calculando la diferencia entre el estado de oxidación del oxidante y su reductor conjugado y multiplicándola por el número de átomos del elemento que intercambia los electrones. En este caso:

$$n = [(+6) - (+3)] * 2 = 3 * 2 = 6$$

De modo que:



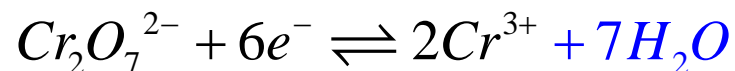
Método del ion-electrón

4. Se verifica si el número de átomos de los elementos que no intercambia electrones y que no son oxígeno o hidrógeno es el mismo en ambos lados del equilibrio electroquímico. Si no es así, se multiplican las especies por coeficientes necesarios para que esto ocurra. Este procedimiento se repite en forma exhaustiva, dejando como penúltimo ajuste el del elemento oxígeno y como último el del elemento hidrógeno.

Importante: A partir de este punto se está considerando que las reacciones redox ocurren en solución acuosa.

En el caso de este ejemplo después del cromo ya no hay más que oxígeno e hidrógeno, por lo que se pasa al punto 5.

5. Se verifica si el número de átomos de oxígeno es el mismo en ambos lados del equilibrio electroquímico. Si no es así, se suman tantas moléculas de agua como sea necesario del lado en donde haya deficiencia de oxígeno, hasta lograr el balance de O.

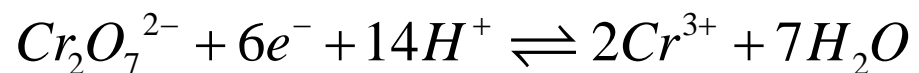


6. Se verifica si el número de átomos de hidrógeno es el mismo en ambos lados del equilibrio electroquímico. Si no es así, se suman tantos protones como sea necesario del lado en donde haya deficiencia de hidrógeno, hasta lograr el balance de H.



Método del ion-electrón

7. Finalmente, se verifica si el número neto de cargas eléctricas es el mismo en ambos lados de la igualdad.



$$(2-) + (6-) + (14+) \qquad 2*(3+) + 7*0$$

$$6+ \qquad 6+$$

el balance de carga eléctrica es correcto

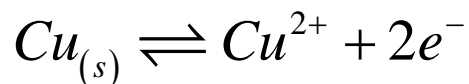
Si el balance de carga no fuera correcto es porque se cometió un error previamente y hay que revisar el procedimiento realizado hasta encontrar el error.

Observaciones:

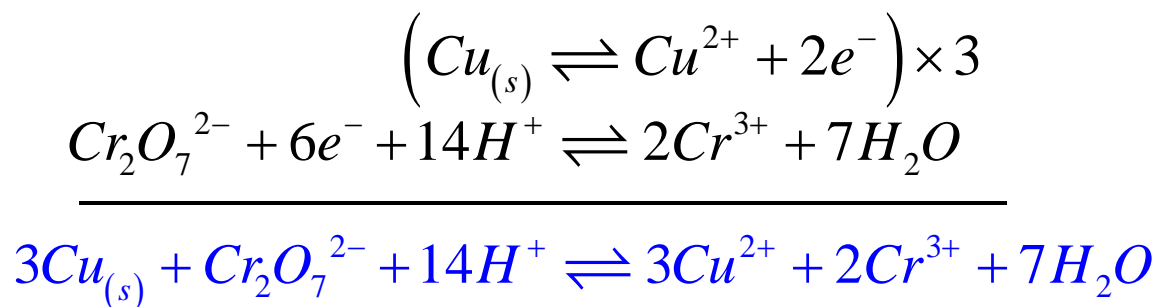
- Si se desea hacer el balance en medio básico, se suma el equilibrio de autoprotólisis del agua (o su inverso según se necesite) al equilibrio electroquímico, tantas veces como sea necesario para cancelar todos los protones.
- Por claridad y simplicidad no se acostumbra escribir ecuaciones balanceadas que contengan tanto protones como hidroxilos (la única excepción es el equilibrio de autoprotólisis o su inverso).
- Los iones espectadores, como los de los elementos alcalinos y aniones, que pueden estar presentes en algunas ocasiones, se balancean al final. Para esto se agrega en ambos lados del equilibrio la misma cantidad de iones y se los asocia para formar electrolitos.

Método del ion-electrón

Hasta el momento tenemos los equilibrios electroquímicos ajustados (o balanceados) tanto de la oxidación del cobre como de la reducción del cromo:



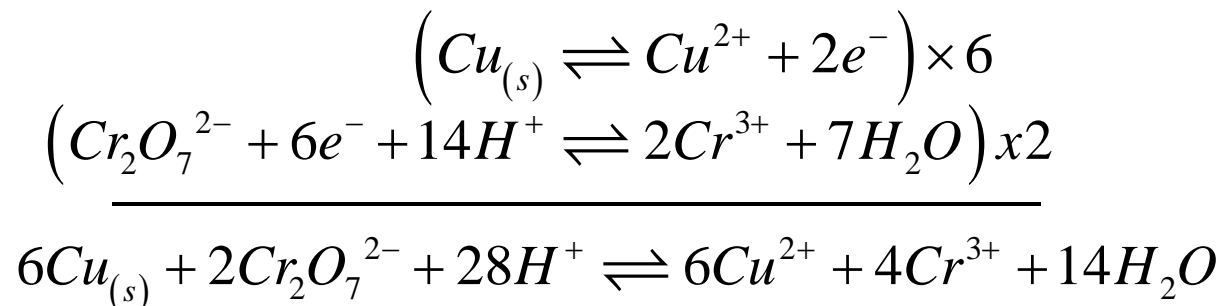
Ahora para obtener la ecuación balanceada que representa a la reacción de cobre metálico con iones dicromato es necesario sumar estos dos equilibrios electroquímicos multiplicándolos por los coeficientes mínimos necesarios para que desaparezcan los electrones (que no pueden aparecer en la reacción química ya que representan a la partícula intercambiada)



Y esta es la ecuación química ajustada

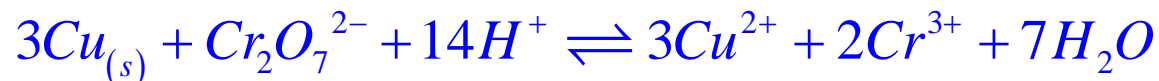
Método del ion-electrón

Otra forma de hacer esto es multiplicando cada equilibrio electroquímico por el número de electrones intercambiados en el otro y sumar:



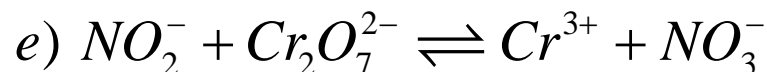
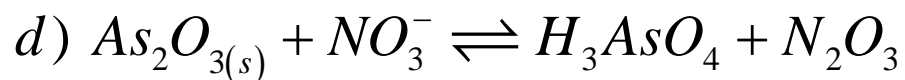
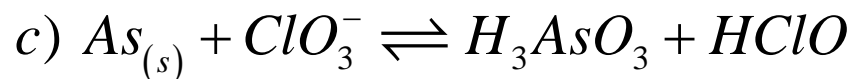
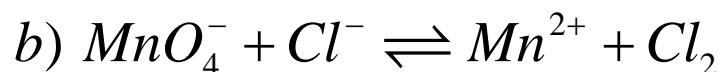
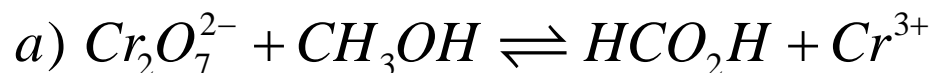
OJO: Esta ecuación y la anterior (azul) representan procesos idénticos pero cantidades diferentes, la segunda es 2 veces mayor.

De hecho como en este caso todos los coeficientes obtenidos son múltiplos de 2 habría que simplificarlos dividiendo por dos para obtener la ecuación química que representa a las mínimas cantidades posibles. De este modo se obtendría nuevamente:



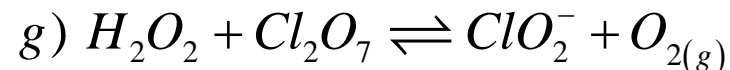
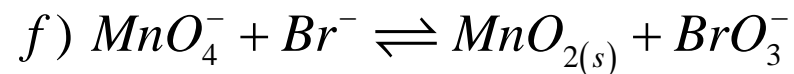
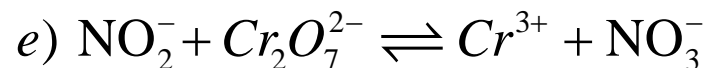
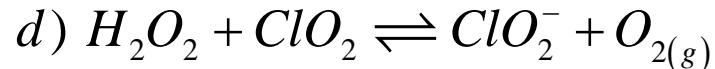
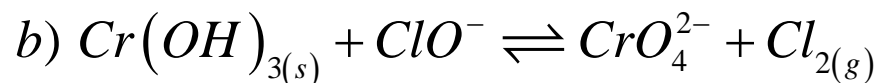
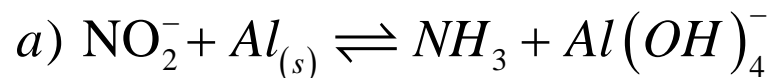
Ejercicios:

- 1) Usando el método del ion-electrón ajuste la ecuación química correspondiente a la reacción entre el ión permanganato (MnO_4^-) y el ión oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) en solución ácida, sabiendo que da como productos iones Mn(II) y CO_2 gaseoso.
- 2) Usando el método del ion-electrón ajuste la ecuación química correspondiente a la reacción entre el ión permanganato (MnO_4^-) y el ión cianuro (CN^-) en solución básica, sabiendo que da como productos iones CNO^- y MnO_2 sólido.
- 3) Usando el método del ion-electrón ajuste las ecuaciones correspondientes a las siguientes reacciones redox (en solución ácida):



Ejercicios:

- 4) Usando el método del ion-electrón ajuste las ecuaciones correspondientes a las siguientes reacciones redox (en solución básica):

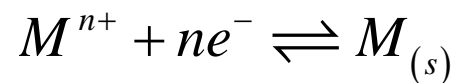


Reacciones redox

El avance de las reacciones químicas redox puede predecirse cuantitativamente a través de la ley de Nernst cuando la reacción química ocurre en forma tradicional o cuando ocurre a distancia (en *celdas electroquímicas*).

Cuando en un electrodo (interfase electrolito/conductor o semiconductor de e-) se presenta un equilibrio electroquímico, la corriente eléctrica neta sobre el mismo es cero, porque la corriente de oxidación es igual a la corriente de reducción (pero tienen sentidos opuestos). Por otra parte, se genera sobre él un potencial de electrodo (ε). Este potencial de electrodo es de naturaleza eléctrica y está dado por la ley de Nernst.

Para un electrodo hipotético formado por la interfase entre el metal M y una solución de la sal del ión metálico M^{n+} , el equilibrio químico es:



Y la ecuación de Nernst correspondiente será:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \left(\frac{[M^{n+}]}{1} \right)$$

Reacciones redox

Equilibrio electroquímico: Cuando en una interfase formada por un conductor (o semiconductor) de electrones y la solución en la que este se encuentra sumergido ocurren al mismo tiempo y a la misma velocidad un proceso de reducción y el proceso de oxidación exactamente inverso se dice que en la interfase se ha establecido un equilibrio electroquímico

La energía asociada a una reacción redox provoca una diferencia de potencial conocida como *fem* o diferencia de potencial de celda ($\Delta\varepsilon$). El trabajo eléctrico máximo asociado será:

$$W = q \cdot \Delta\varepsilon$$

Y la energía libre de Gibbs correspondiente: $\Delta G = -W = -q \cdot \Delta\varepsilon$

donde $q = nF$ (número de moles de electrones involucrados en la reacción por la carga de un mol de electrones, F)

Por lo tanto $\Delta G = -nF \Delta\varepsilon$

Y en condiciones estándar $\Delta G^0 = -nF \Delta\varepsilon^0$

Reacciones redox

Se sabe además que para un equilibrio químico cualquiera $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

La constante de equilibrio escrita según la ley de acción de masas es:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

También se sabe que $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$

Combinando esta expresión con las obtenidas anteriormente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G = -nF \Delta \varepsilon \\ \Delta G^0 = -nF \Delta \varepsilon^0 \end{array} \right.$$

$$-nF \Delta \varepsilon = -nF \Delta \varepsilon^0 + RT \ln K$$

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log K$$

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \left(\frac{1}{K} \right) \longleftarrow \text{Ecuación de Nerst}$$

Reacciones redox

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \left(\frac{[M^{n+}]}{1} \right)$$

Actividad del oxidante, que para soluciones ideales es igual a la concentración

Actividad del reductor, que para fases condensadas es igual a la unidad

En la ecuación de Nerst:

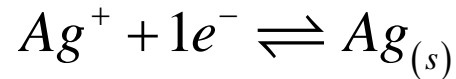
- $\varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}$ es el potencial estándar del par redox $M^{n+}/M_{(s)}$ que se suele encontrar reportado en tablas con unidades de eV
- R es la constante universal de los gases
- T es la temperatura en escala absoluta (K)
- n es el número de moles de electrón transferidos en la reacción
- F la constante de Faraday

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{0.059}{n} \log [M^{n+}]$$

A T ambiente (25°C)
dando ε en eV

Reacciones redox

Ejemplo 1: Un alambre de plata sumergido en una solución de nitrato de plata, en cuya interfase se encuentra el equilibrio electroquímico:

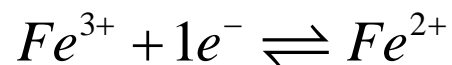


tiene asociado un potencial de electrodo igual a:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ag^+/Ag_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{1F} \log [Ag^+]$$

donde $\varepsilon_{Ag^+/Ag_{(s)}}^0$ es el potencial estándar del par redox $Ag^+/Ag_{(s)}$

Ejemplo 2: Un alambre de platino sumergido en una solución de perclorato férrico y perclorato ferroso, en cuya interfase se encuentra el equilibrio electroquímico:



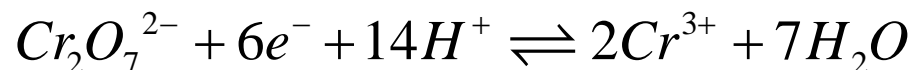
tiene asociado un potencial de electrodo igual a:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{2.303RT}{1F} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

donde $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ es el potencial estándar del par redox Fe^{3+}/Fe^{2+}

Reacciones redox

Ejemplo 3: Un alambre de platino sumergido en una solución de dicromato de potasio y nitrato de cromo (III) en medio ácido, en cuya interfase se encuentra el equilibrio electroquímico:



tiene asociado un potencial de electrodo igual a:

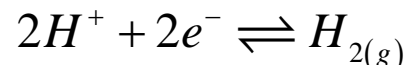
$$\varepsilon = \underbrace{\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0}_{\substack{\text{es el potencial estándar del par redox} \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} \text{ en medio ácido}}} + \frac{2.303RT}{6F} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Convenios de potenciales de electrodo

Convenio IUPAC de potenciales de electrodo (similar al europeo)

1er Punto del convenio

El Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH) tiene un potencial de electrodo de 0.0 V. Es un electrodo en condiciones estándar (condiciones ideales). El equilibrio electroquímico asociado a este electrodo es:

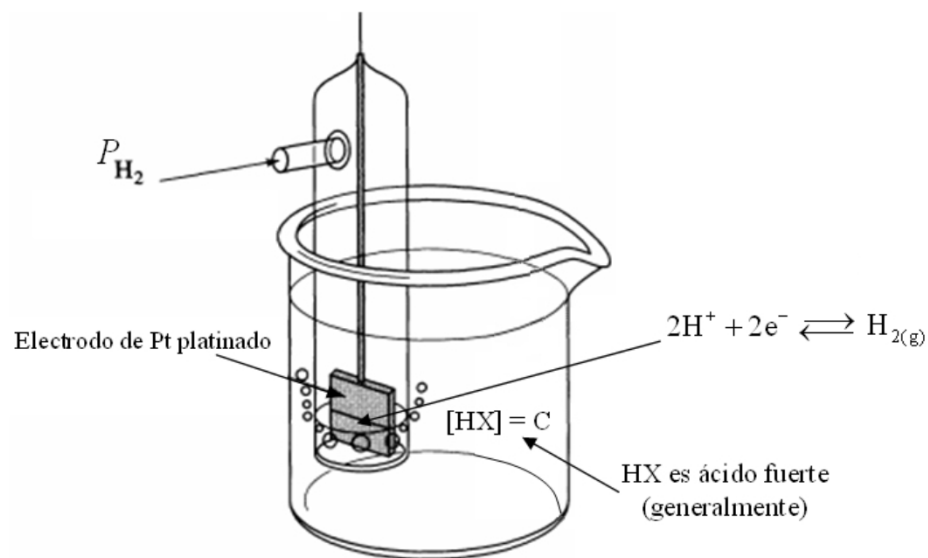


Y de acuerdo a la ley de Nerst y en condiciones ideales:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H^+/H_{2(g)}}^0 + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

donde

$$\varepsilon = \varepsilon_{EEH} = \varepsilon_{H^+/H_{2(g)}}^0 = 0.0 \text{ V}$$

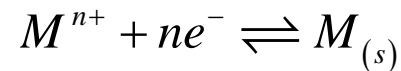


Representación esquemática del electrodo de hidrógeno (éste no es el estándar, sino el que realmente puede construirse)

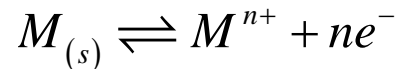
Convenio IUPAC de potenciales de electrodo (similar al europeo)

2^{do} Punto del convenio

Los potenciales de electrodo se definen como potenciales de reducción. Esto significa que no importa si a la interfase se asocia el equilibrio electroquímico escrito en el sentido de la reducción:



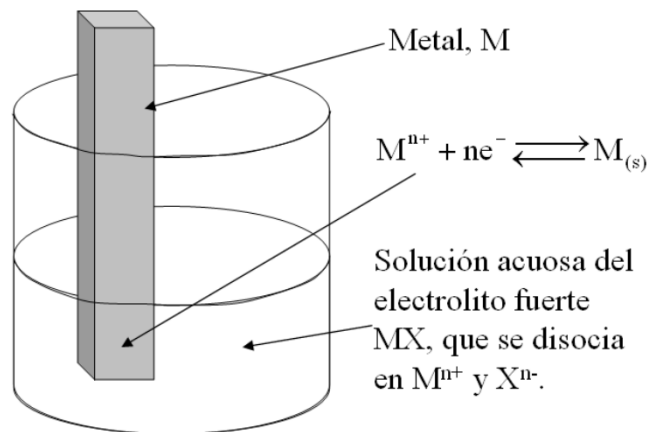
o escrito en el sentido de la oxidación:



Ni el potencial del electrodo ni el potencial estándar del par redox cambian de signo en este convenio.

la ley de Nernst se escribe siempre igual:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

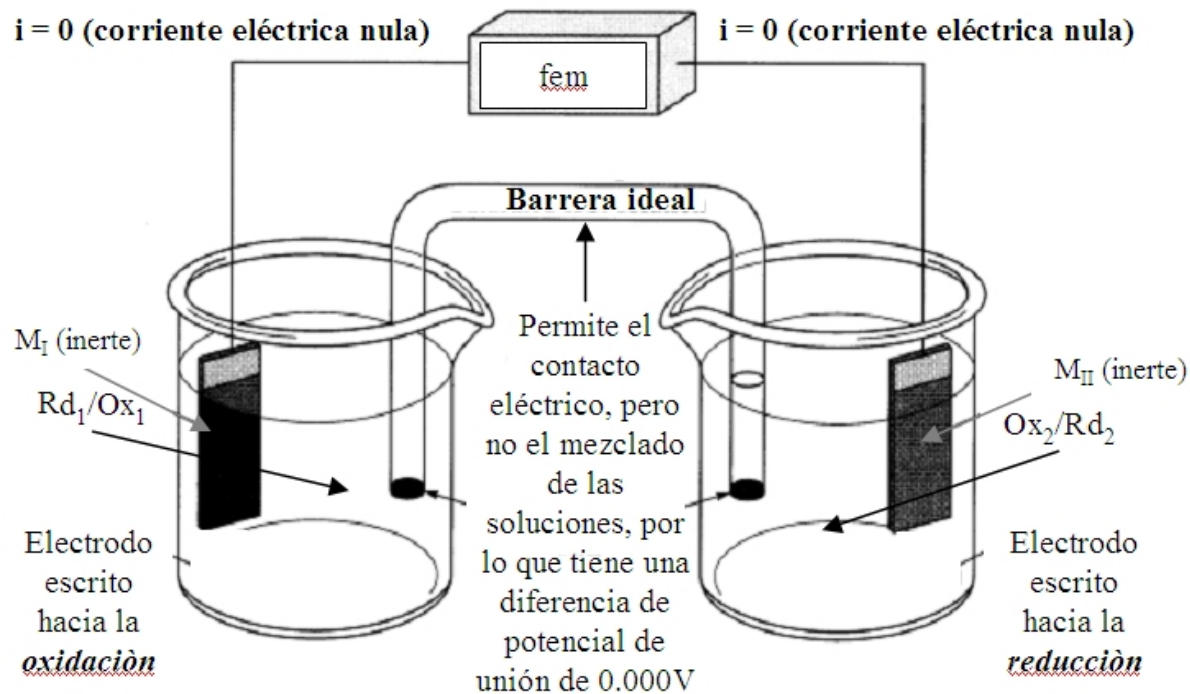


Representación esquemática del equilibrio redox en un electrodo

Convenio IUPAC de potenciales de electrodo (similar al europeo)

3^{er} Punto del convenio

Siendo una celda un arreglo de dos electrodos, a la izquierda (1) se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de oxidación y a la derecha (2) de la celda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de reducción:



Representación esquemática de una celda electroquímica

La diferencia de potencial asociada a la celda cuando no pasa corriente, muchas veces es llamada fuerza electromotriz o *fem*, o también diferencia de potencial de celda ($\Delta\epsilon_{\text{celda}}$) y es:

$$fem = \Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1 = \epsilon_{Ox_2/Rd_2} - \epsilon_{Ox_1/Rd_1} = \epsilon_{redn} - \epsilon_{oxdn}$$

Convenio IUPAC de potenciales de electrodo (similar al europeo)

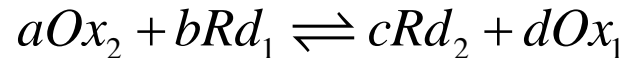
$$fem = \Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2} - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1} = \varepsilon_{redn} - \varepsilon_{oxdn}$$

Donde:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 + \frac{2.303RT}{n_2F} \log \frac{[Ox_2]}{[Rd_2]} \quad \text{y} \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0 + \frac{2.303RT}{n_1F} \log \frac{[Ox_1]}{[Rd_1]}$$

(derecha, reducción) (izquierda, oxidación)

Además hay una reacción química asociada a la celda, que es:



con una constante de equilibrio (Keq), en condiciones estándar :

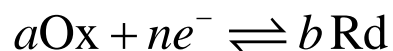
$$\log(Keq) = \frac{(\varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0)nF}{2.303RT} = \frac{\Delta\varepsilon nF}{2.303RT} = \frac{n\Delta\varepsilon}{0.059}$$

siendo n el número de electrones intercambiado en la ecuación tal como está escrita.

Ley de Hess y equilibrios redox

Para que pueda usarse la ley de Hess con los pares redox o con los equilibrios electroquímicos, en el convenio IUPAC deben definirse los cambios en energía libre de Gibbs de oxidación y de reducción:

Para el par redox escrito
hacia la reducción (formación):



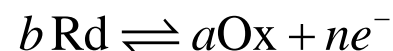
Con ε dado por la ley de Nerst:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ox/Rd}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Rd}]^b}$$

$$\Delta G = -nF\varepsilon$$

$$\Delta G = -n\varepsilon \quad (\text{en eV})$$

Para el par redox escrito
hacia la oxidación (disociación):



Con ε dado por la ley de Nerst:

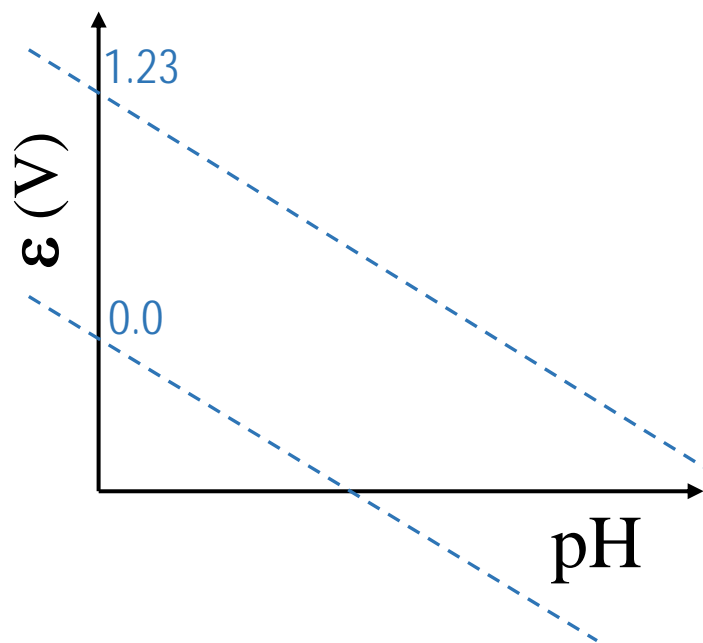
$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ox/Rd}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Rd}]^b}$$

$$\Delta G = +nF\varepsilon$$

$$\Delta G = +n\varepsilon \quad (\text{en eV})$$

El cambio de signos se da a la propiedad extensiva (ΔG), no a la intensiva (ε).

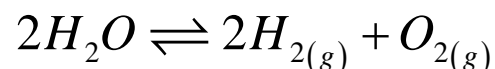
Diagramas tipo Pourbaix (DTP)



En estos diagramas se representan las zonas en las que predominan las diferentes especies redox, e incluye especies solubles y fases condensadas

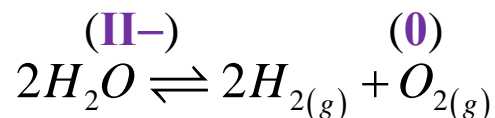
Contiene las líneas que delimitan lo que se conoce como cuadro del solvente

En el caso del agua el equilibrio que representa este cuadro es:

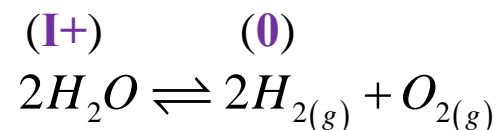


El agua es un anfólito ácido-base, pero NO es un anfólito redox

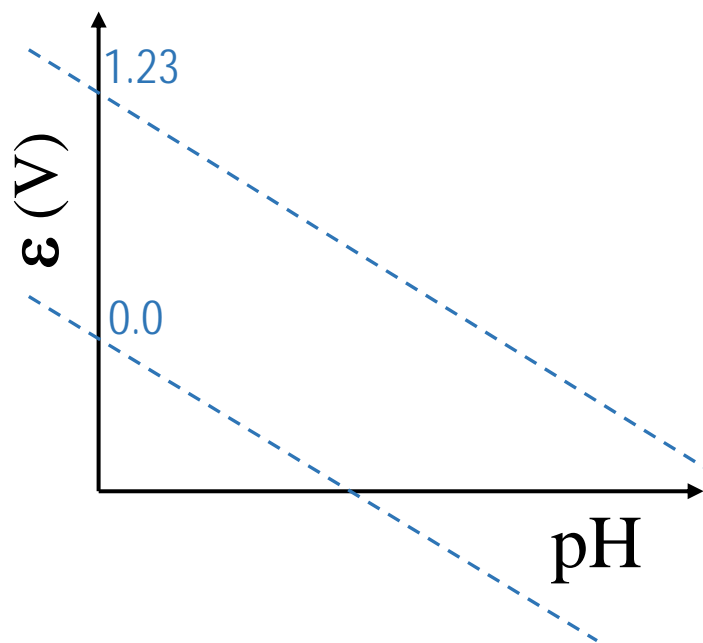
En el equilibrio anterior se oxida el oxígeno:



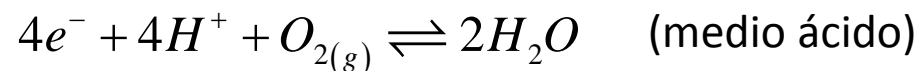
Y se reduce el hidrógeno:



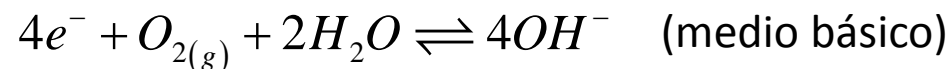
Diagramas tipo Pourbaix (DTP)



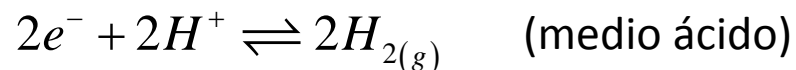
La línea superior representa al equilibrio de oxidación del agua (reducción del oxígeno):



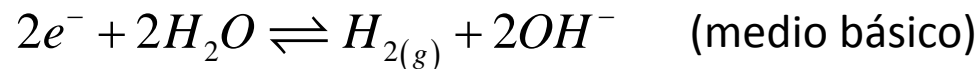
$$\varepsilon_{O_2\uparrow/H_2O}^0 = 1.23V$$



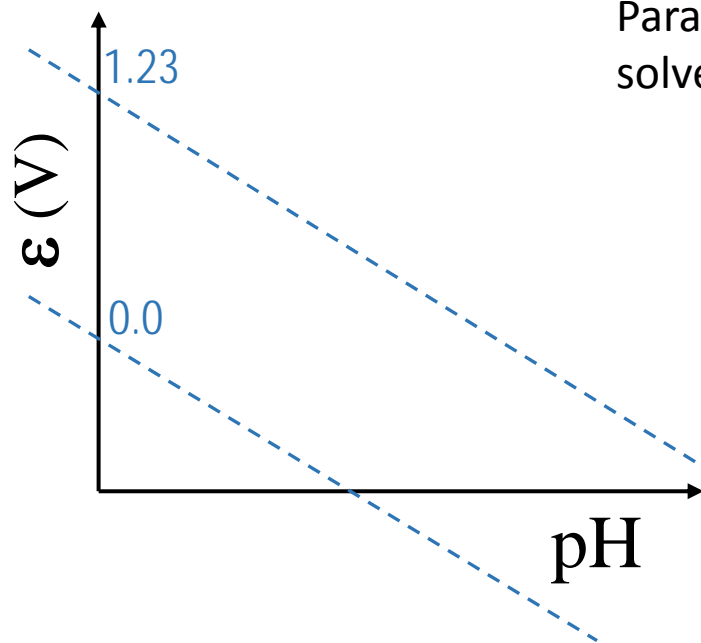
La línea inferior representa al equilibrio de reducción del agua (reducción del hidrógeno):



$$\varepsilon_{H^{+}/H_2\uparrow}^0 = 0.0V$$

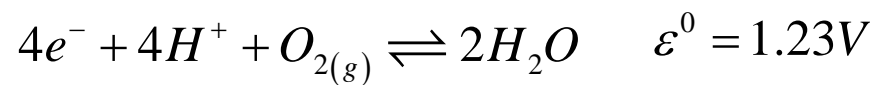


Diagramas tipo Pourbaix (DTP)



Para obtener las líneas que definen el cuadro del solvente usamos la ecuación de Nerst.

Línea superior:

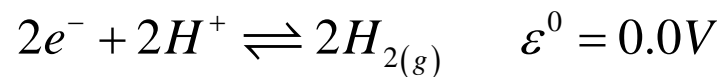


$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{2.303RT}{4F} \log [H^+]^4$$

$$\varepsilon = 1.23 + \frac{0.059}{4} (-4 pH)$$

$$\varepsilon = 1.23 - 0.059 pH$$

Línea inferior:



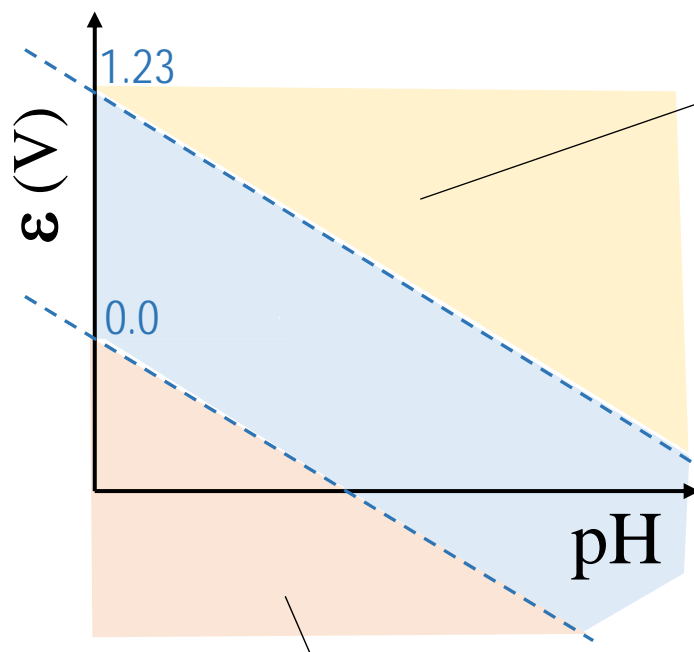
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{2.303RT}{2F} \log [H^+]^2$$

$$\varepsilon = 0.0 + \frac{0.059}{2} (-2 pH)$$

$$\varepsilon = -0.059 pH$$

Líneas
paralelas,
igual
pendiente

Diagramas tipo Pourbaix (DTP)



Las especies por encima de esta línea oxidan al agua, dando $O_{2(g)}$

Entre las líneas el agua es estable
(no se oxida ni se reduce con las especies en esta región)



Las especies por encima de esta línea reducen al agua, dando $H_{2(g)}$

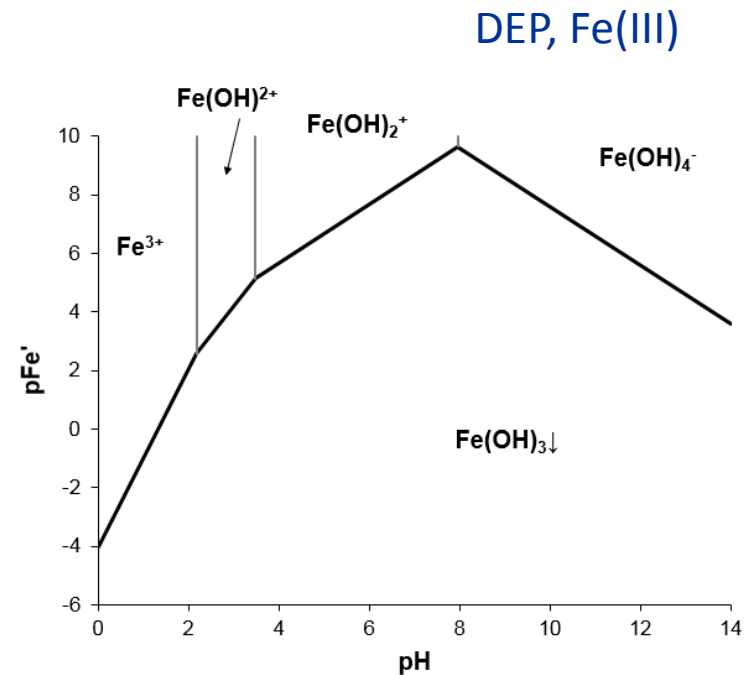
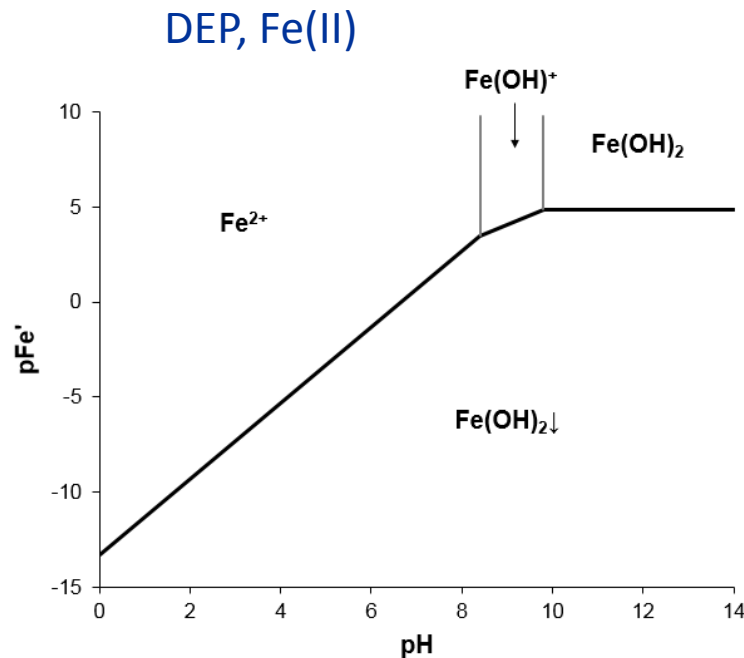
Definiciones:

$\text{M}'(\text{N})$ Especie generalizada totalizada (o globalizada)

Significa que pueden ser especies tanto solubles como insolubles

Para cada estado de oxidación hay un DEP, o sea hay un DEP por cada especie generalizada totalizada, o lo que es lo mismo por cada especie generalizada de estado de oxidación diferente.

Ejemplo: Hierro



Definiciones:

ε^0 : Potencial estándar (condiciones estándar)

$\varepsilon^{0'}$: Potencial estándar condicional (en condiciones de amortiguamiento, por ejemplo a pH amortiguado)

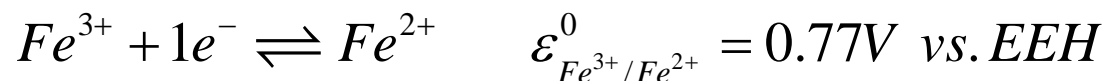
ε' : Potencial condicional (en las condiciones de trabajo, concentraciones de trabajo y puede incluir amortiguamiento)

La concentración de trabajo se refiere a las concentraciones de las especies solubles.

El algoritmo se desarrolla para el caso en el que las concentraciones de todas las especies solubles son iguales entre sí e iguales a la concentración de trabajo.

Por ejemplo $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{trabajo}} = 10^{-2} \text{ M}$

Ejemplo 1 (todas las especies son solubles):



Ecuación de Nerst:
$$\varepsilon = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Como no están involucrados H⁺ ni OH⁻ en el equilibrio, el par redox no depende explícitamente del amortiguamiento. Por lo tanto:

$$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 \quad \text{Potencial estándar condicional} = \text{Potencial estándar}$$

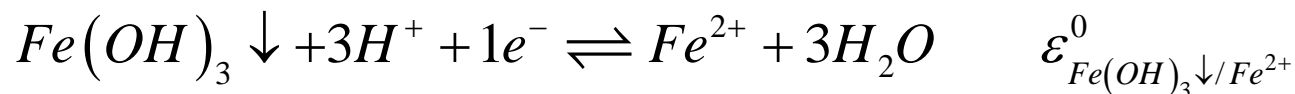
A la condición de trabajo, cuando $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_{\text{trabajo}}$,

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1 \quad \therefore 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0$$

Por lo tanto:
$$\varepsilon'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$$

Potencial condicional = Potencial estándar condicional = Potencial estándar

Ejemplo 2 (una especie soluble y una insoluble):



(medio ácido)

$$\mathcal{E}_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = 0.77V \text{ vs. } EEH$$

Pero $\mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 \neq \mathcal{E}_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0$

Necesitamos entonces la Ley de Nerst para conocer el valor de $\mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 + 0.06(-3pH) + 0.06 \log \frac{1}{[Fe^{2+}]}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 - 0.18pH + 0.06 \log \frac{1}{[Fe^{2+}]}$$

fem

Potencial estándar

Potencial estándar condicional

$$\mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 - 0.18pH$$

Ejemplo 2 (una especie soluble y una insoluble):

$$\varepsilon = \varepsilon_{Fe(OH)_3\downarrow/Fe^{2+}}^0 - 0.18 pH + 0.06 \log \frac{1}{[Fe^{2+}]}$$

Si trabajamos en condiciones tales que la actividad del $Fe(OH)_3\downarrow$ es =1 y la concentración de Fe^{2+} es = a la $C_{trabajo}$:

$$\varepsilon'_{Fe(OH)_3\downarrow/Fe^{2+}} = fem = \varepsilon$$

De modo que en este ejemplo:

Potencial estándar: $\varepsilon_{Fe(OH)_3\downarrow/Fe^{2+}}^0$

Potencial estándar condicional: $\varepsilon'^0_{Fe(OH)_3\downarrow/Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe(OH)_3\downarrow/Fe^{2+}}^0 - 0.18 pH$

Potencial condicional: $\varepsilon = \varepsilon_{Fe(OH)_3\downarrow/Fe^{2+}}^0 - 0.18 pH + 0.06 \log \frac{1}{C_{trabajo}}$

Ejemplo 2 (una especie soluble y una insoluble):

Potencial estándar: $\mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0$

No depende del pH, ni de la concentración de trabajo

Potencial estándar condicional: $\mathcal{E}'_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}} = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 - 0.18pH$

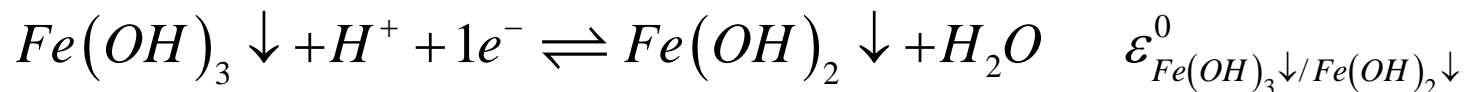
Depende del pH, pero no de la concentración de trabajo

Potencial condicional: $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 - 0.18pH + 0.06 \log \frac{1}{C_{trabajo}}$

Depende tanto del pH como de la concentración de trabajo

Estos son los que se usan para construir los DTP

Ejemplo 3 (ambas especies insoluble):



(medio ácido)

$$\mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe(OH)_2 \downarrow}^0 \neq \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{2+}}^0 \neq \mathcal{E}_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0$$

Ley de Nerst: $fem = \mathcal{E} = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe(OH)_2 \downarrow}^0 + \frac{0.06}{1} \log [H^+]$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe(OH)_2 \downarrow}^0 - 0.06 pH$$

Depende del pH, pero no de la concentración de trabajo

Por lo tanto cuando $a_{Fe(OH)_3 \downarrow} = a_{Fe(OH)_2 \downarrow}$

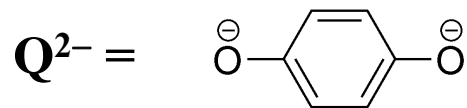
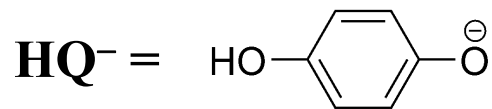
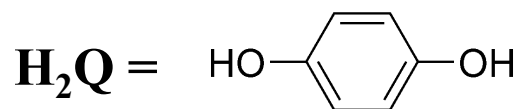
$$\mathcal{E}'_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe(OH)_2 \downarrow} = \mathcal{E}^0_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe(OH)_2 \downarrow} \neq \mathcal{E}^0_{Fe(OH)_3 \downarrow / Fe(OH)_2 \downarrow}$$

Potencial condicional = Potencial estándar condicional \neq Potencial estándar

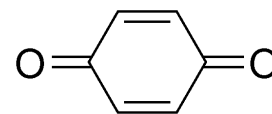
Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:

Mezcla equimolar de Q^{2-} y H_2Q

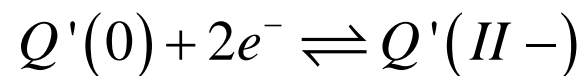
p-benzoquinhidrona, reductor, $Q(II-)$



p-benzoquinona, oxidante, $Q(0)$



Equilibrio electroquímico generalizado:



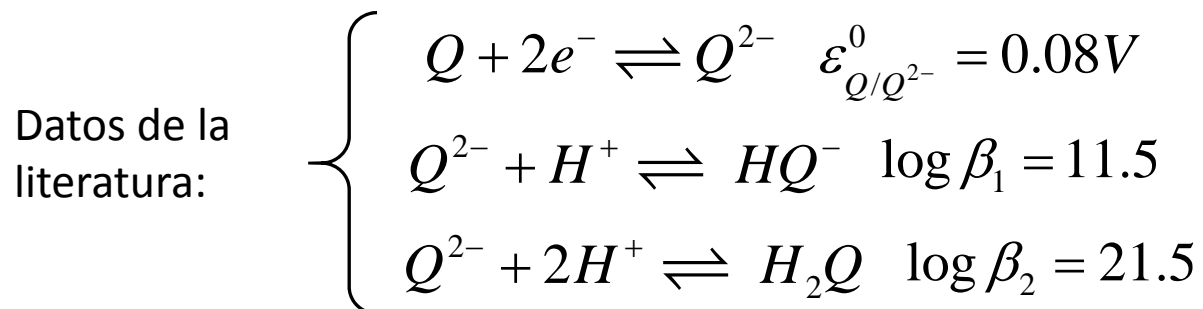
Ley de Nerst: $fem = \varepsilon = \varepsilon_{Q(0)/Q(II-)}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Q'(0)]}{[Q'(II-)]}$

Especies generalizadas (no hay globalizadas porque todas son solubles)

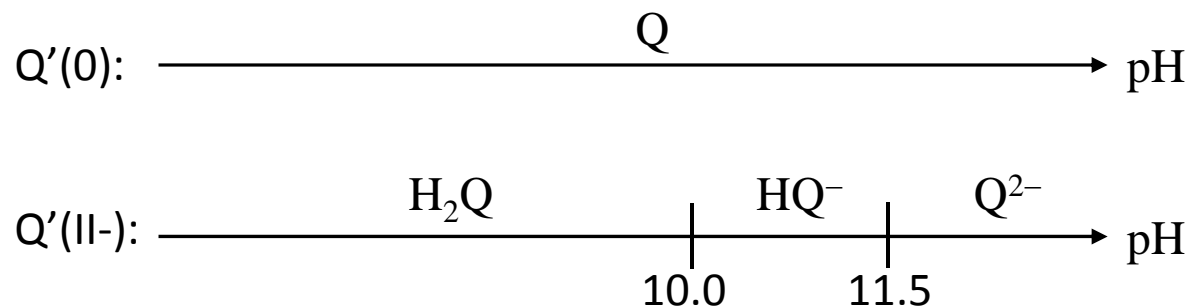
$$Q(0) = Q$$

$$Q(II-) = Q^{2-} + HQ^- + H_2Q$$

Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:



Para utilizar la aproximación de los equilibrios representativos necesitamos los DZP en espacio de pH para cada especie generalizada:



Según estos DZP, los intervalos relevantes de pH serán:

$$\begin{array}{l} 0 \leq \text{pH} \leq 10.0 \\ 10.0 \leq \text{pH} \leq 11.5 \\ 11.5 \leq \text{pH} \leq 14 \end{array}$$

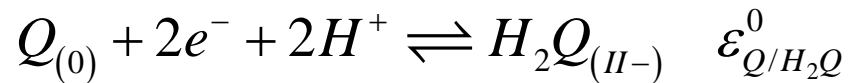
Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:

Equilibrio electroquímico generalizado: $Q'(0) + 2e^- \rightleftharpoons Q'(II-)$

Para $0 \leq \text{pH} \leq 10.0$

Equilibrio representativo del equilibrio electroquímico generalizado:

$$\begin{aligned} Q'(0) &\approx Q \\ Q'(II-) &\approx H_2Q \end{aligned}$$



Ley de Nerst:
$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/H_2Q}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[H_2Q]}$$

Para $[Q] = [H_2Q] = C_{\text{trabajo}}$:
$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/H_2Q}^0 + \frac{0.06}{2} \log [H^+]^2$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/H_2Q}^0 - 0.06 \text{pH}$$

Pero no conozco ε_{Q/H_2Q}^0 , lo que conozco es $\varepsilon_{Q/Q^{2-}}^0$

Por lo tanto necesito utilizar la Ley de Hess para obtener ε_{Q/H_2Q}^0

Para utilizar la Ley de Hess en estos casos debo recordar que:

-Para equilibrios electroquímicos escritos en el sentido de la reducción (formación):

$$\text{I } \Delta G = -n\varepsilon \quad (\text{en eV})$$

-Además, según la definición termodinámica de la constante de equilibrio:

$$\Delta G = -2.303RT \log K$$

Que a temperatura de 25 °C se puede aproximar a:

$$\text{II } \Delta G = -0.06 \log K$$

Por lo tanto si la información que tengo se corresponde a un equilibrio electroquímico, tengo ε y uso la expresión **I** para obtener el valor de ΔG .

Pero si la información que tengo se corresponde a un equilibrio químico, lo que tengo es el $\log K$ y por tanto uso la expresión **II** para obtener el valor de ΔG .

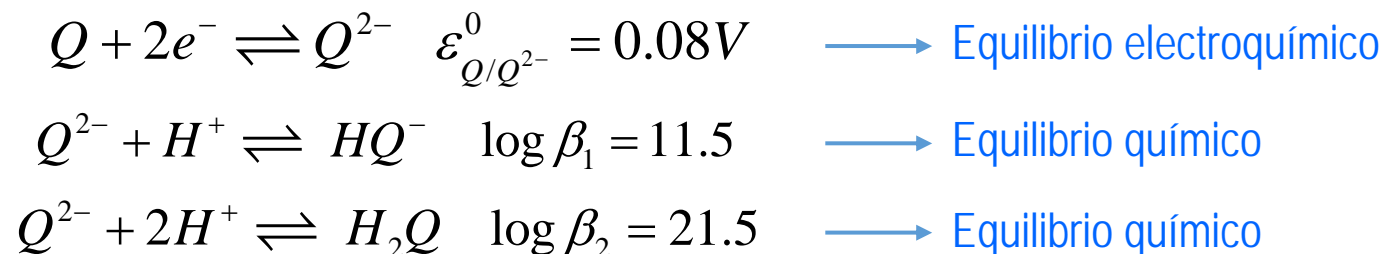
Para oxidación
 ΔG cambia de
signo

equilibrio electroquímico	equilibrio químico
$\Delta G = -n\varepsilon$ $\varepsilon = -\frac{\Delta G}{n}$	$\Delta G = -0.06 \log K$ $\varepsilon = \frac{0.06}{n} \log K$

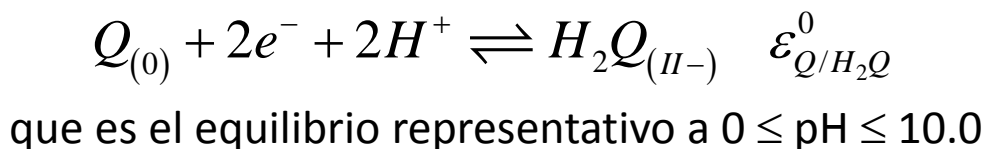
En eV

Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:

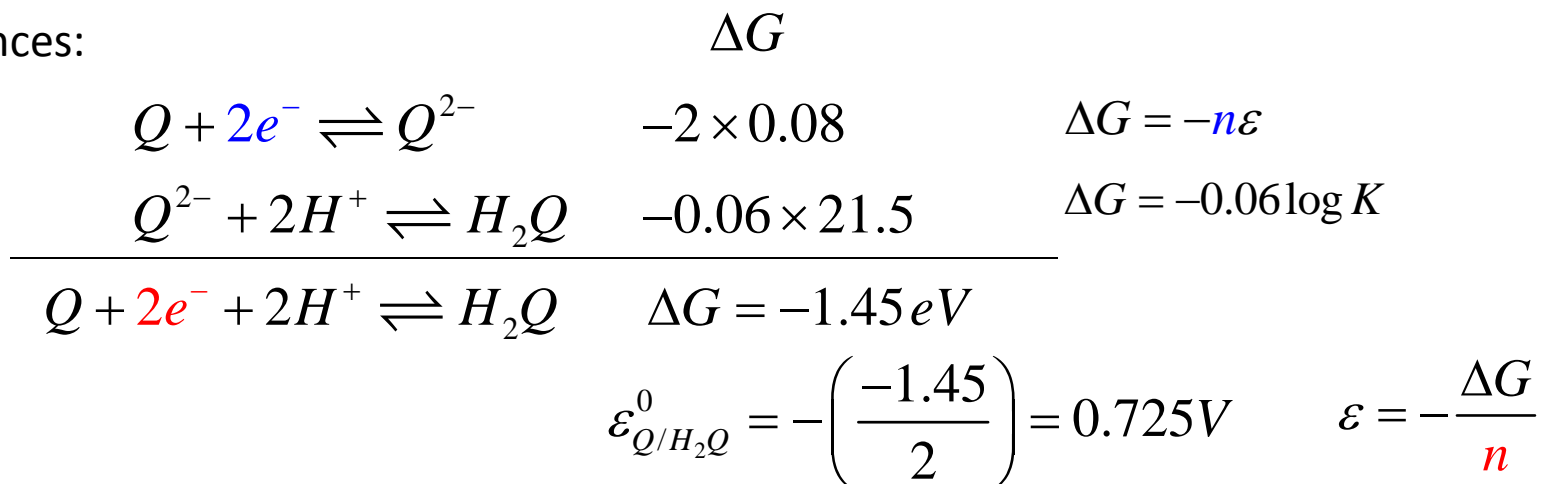
Regresando al ejemplo, para este sistema tengo la siguiente información:



Y necesito utilizar la Ley de Hess para obtener el valor de ε^0 para el equilibrio:

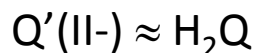
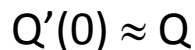


Entonces:



Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:

Para $0 \leq \text{pH} \leq 10.0$

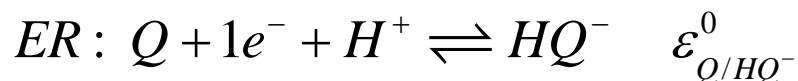
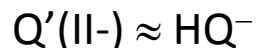
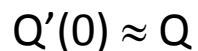


$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/H_2Q}^0 - 0.06 \text{pH}$$

$\varepsilon' = 0.725 - 0.06 \text{pH}$	$\text{pH} = 0.0$	$\varepsilon' = 0.725$
	$\text{pH} = 10.0$	$\varepsilon' = 0.125$

De manera equivalente:

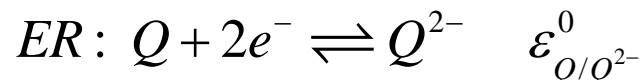
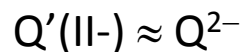
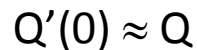
Para $10.0 \leq \text{pH} \leq 11.5$



$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/HQ^-}^0 - 0.03 \text{pH}$$

$\varepsilon' = 0.425 - 0.03 \text{pH}$	$\text{pH} = 10.0$	$\varepsilon' = 0.125$
	$\text{pH} = 11.5$	$\varepsilon' = 0.08$

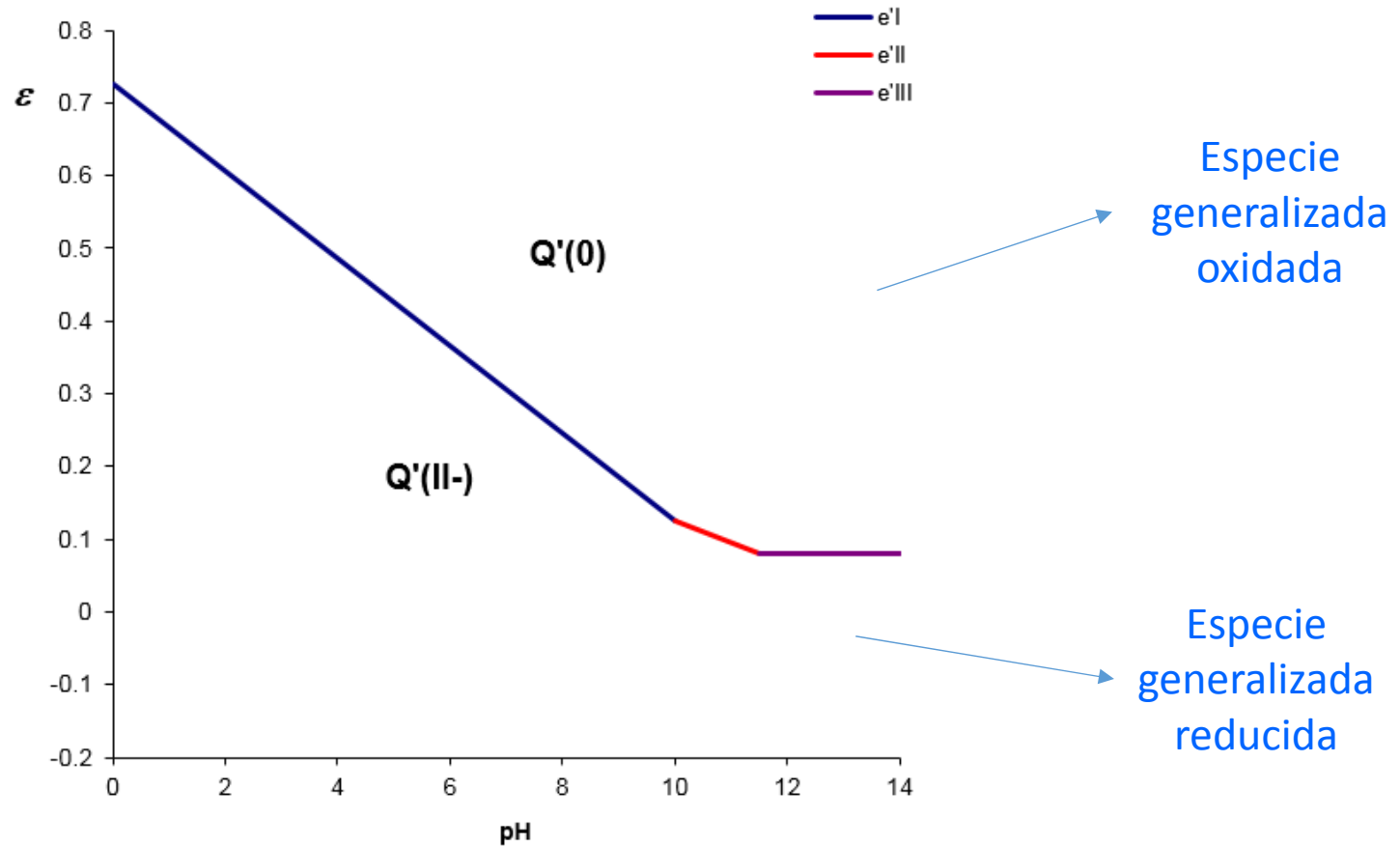
Para $11.5 \leq \text{pH} \leq 14.0$



$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/Q^{2-}}^0 = 0.08$$

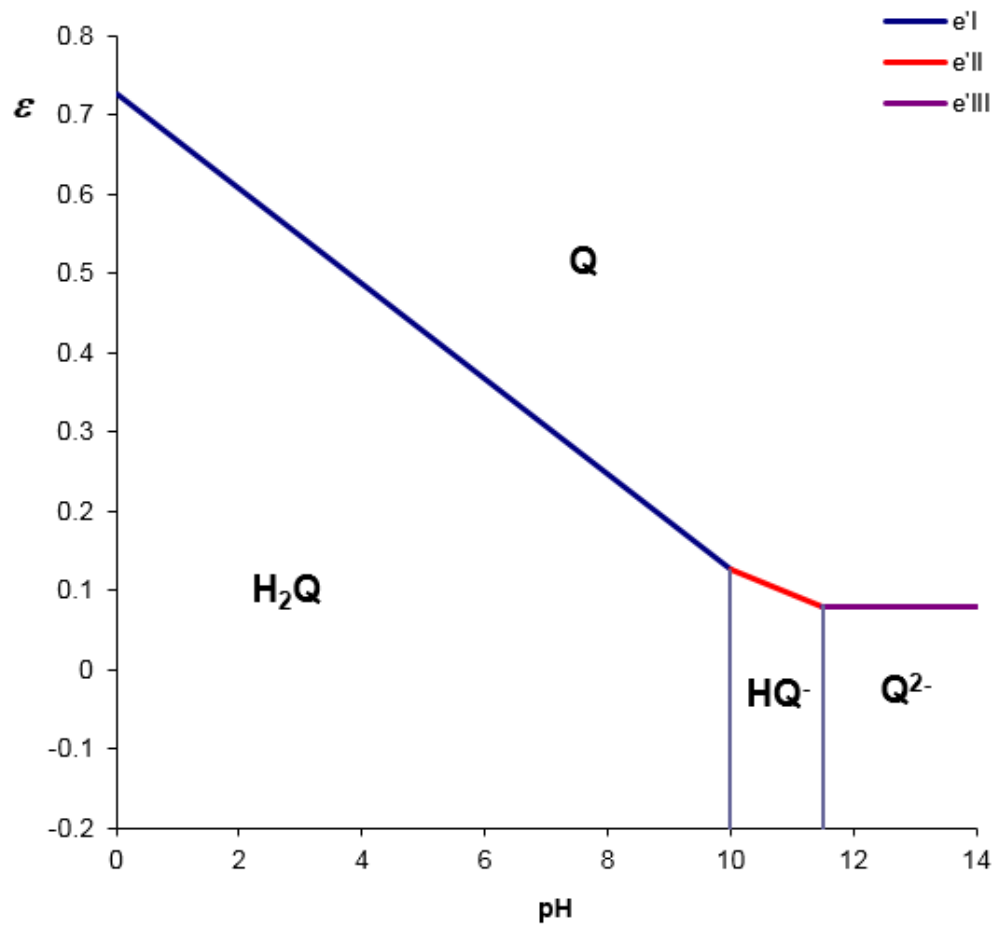
$\varepsilon' = 0.08$	$\text{pH} = 11.5$	$\varepsilon' = 0.08$
	$\text{pH} = 14.0$	$\varepsilon' = 0.08$

Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:



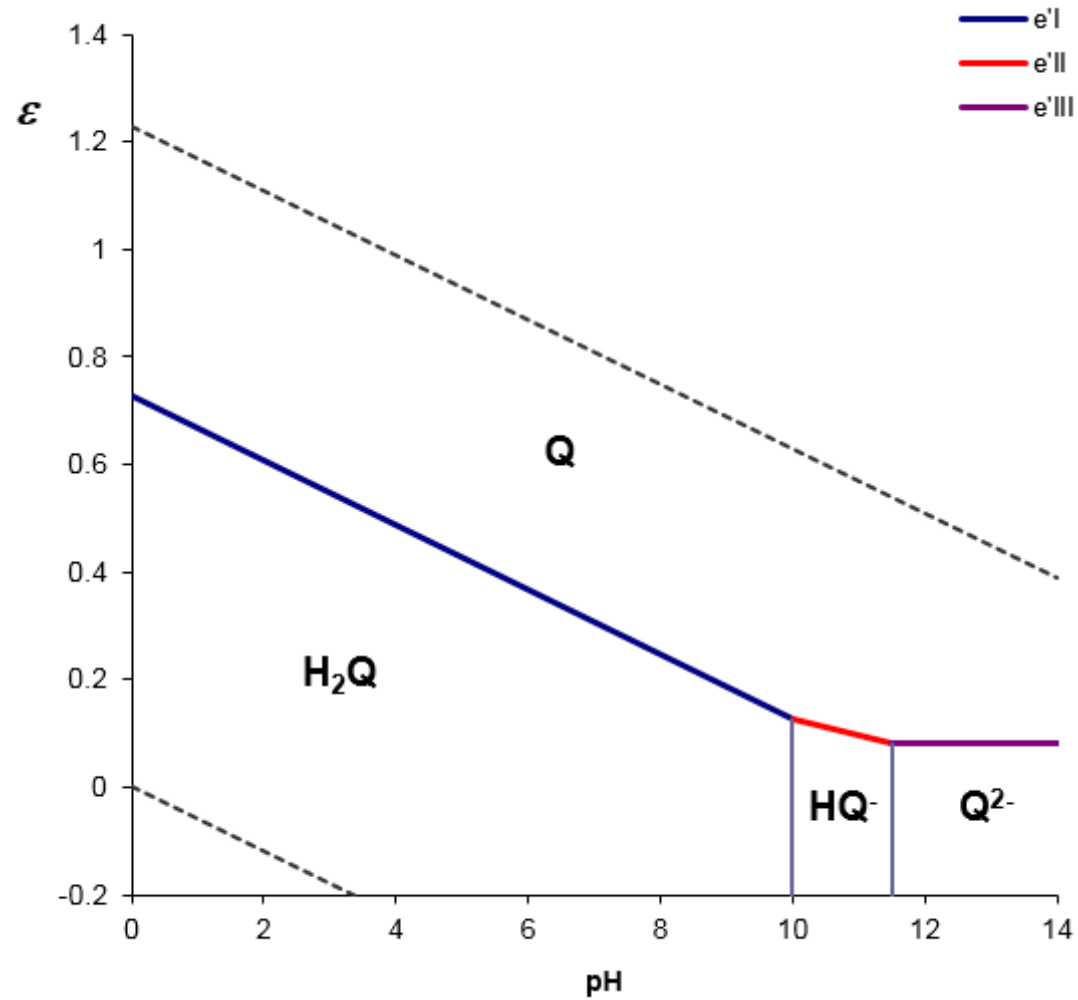
DTP en función de especies generalizadas

Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:



DTP en función de especies químicas

Ejemplo Electrodo de Quinhidrona:



DTP en función de especies químicas, incluyendo el cuadro del solvente