

EQUILIBRIOS ÓXIDO-REDUCCIÓN

Predicción de reacciones, constante de equilibrio y cálculo de potencial

Problema típico

Se mezclan el Cr^{2+} 0.01 mol/L y Fe^{3+} 0.01 mol/L. Datos $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.41 \text{ V}$.

- Diga si hay reacción
- Estime el valor de la constante de equilibrio
- Potencial al equilibrio

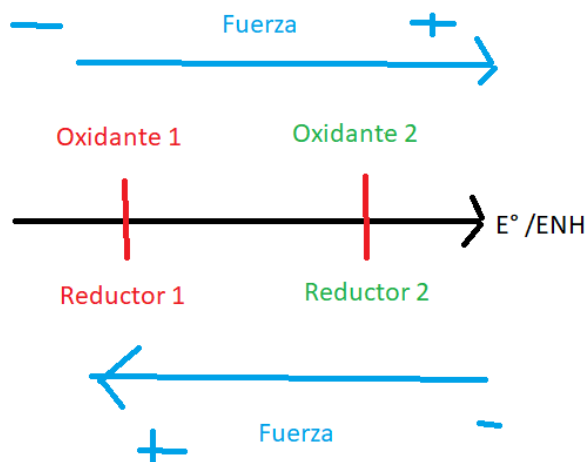


Figura 1. DUZP en función de potencial de reducción

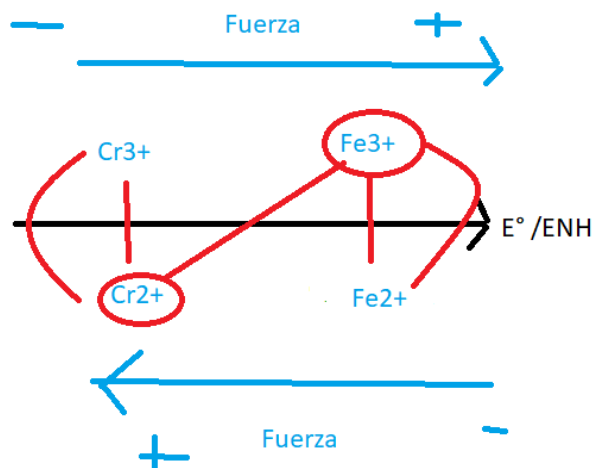


Figura 2. DUZP en función de potencial de reducción para el sistema de estudio

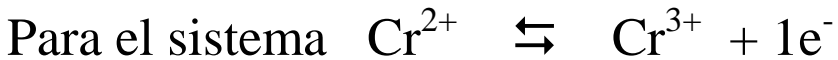
Sí hay reacción, y sería la siguiente.



IMPORTANTE: SE DEBE VERIFICAR QUE LA ECUACIÓN ESTÉ BALANCEADA EN MASA Y CARGA, EN ESTE CURSO LOS PROTONES E HIDRÓXILOS EN REACCIONES REDOX LOS DESPRECIAREMOS. USAR SIEMPRE FORMA IÓNICA.

¿Cómo se estima la constante de equilibrio?

Plantearémos las ecuaciones de Nerst.



$$E = E^{\circ} (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}$$



$$E = E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Se sabe que el potencial al equilibrio es único, y tiene un solo valor, es decir $E = E$

$$E^{\circ} (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} = E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Haciendo álgebra podemos agrupar de la siguiente manera.

$$E^{\circ} (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) - E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}$$

$$E^{\circ} (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) - E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.06}{1} \left[\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} \right]$$

$$E^{\circ} (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) - E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]}$$

$$E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.06}{1} \log \text{Keq}^{-1}$$

$$E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = - \frac{0.06}{1} \log \text{Keq}$$

$$\log \text{Keq} = \frac{(-E^\circ (\frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}^{2+}}) + E^\circ (\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}})) \times 1}{0.06}$$

$$\log \text{Keq} = \frac{(E^\circ (\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}) - E^\circ (\frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}^{2+}})) \times 1}{0.06}$$

$$\text{Keq} = 10^{\frac{(E^\circ_{\text{oxidante}} - E^\circ_{\text{reductor}}) \times \text{número total de electrones}}{0.06}}$$

La expresión anterior nos ayudará a estimar la constante de equilibrio para especies REDOX, es importante recalcar que la constante de equilibrio a diferencia de ácido-base y complejos depende de dos cosas, a diferencia de potencial y el número total de electrones intercambiados.

Para el ejercicio que estamos viendo

$$\text{Keq} = 10^{\frac{(0.77 - (-0.41)) \times 1}{0.06}}$$

$$\text{Keq} = 10^{19.66} \text{ (MUY CUANTITATIVA)}$$

Ahora veremos como se calcula el potencial. Hasta el momento vimos y solo conocemos una ecuación para calcular el potencial, y es la ecuación de Nerst. Pero si en la reacción global redox están involucrados ¿Qué ecuación de Nerst utilizo?

Si colocamos la reacción $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$, y de los reactivos se colocaron 0.01 mol/L, vemos que ambos limitan la reacción por lo que se van a acabar el oxidante y reductor. En los casos que ambos reactivos se consumen por igual, se puede usar la ecuación de Nerst del par que quiera, da el mismo valor, solo que como los reactivos se agotan, no puedo poner cero en cualquier ecuación de Nerst porque se indetermina el logaritmo, por lo que debo calcular las concentraciones al equilibrio, y eso se hace con la tabla de epsilon.

Condición	Cr^{2+}	+	Fe^{3+}	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	+	Cr^{3+}
Inicio	Co		Co				
Reacciona	Co		Co				
Forma					Co		Co
Sin R y F	ϵCo		ϵCo		ϵCo		ϵCo
Equilibrio	ϵCo		ϵCo		$\text{Co}(1-\epsilon)$		$\text{Co}(1-\epsilon)$

Se igualan a la expresión de la ley de acción de masas.

$$K_{eq} = \frac{\text{Co}^2(1-\epsilon)^2}{\epsilon^2\text{Co}^2}$$

Haciendo álgebra y cálculo por aproximaciones tenemos

$$\epsilon = \sqrt{\frac{1}{K_{eq}}}$$

Si la $K_{eq} = 10^{19.66}$, $\epsilon = 10^{-9.93}$

Con eso yo sé que:

$$[\text{Cr}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = \epsilon\text{Co} = 10^{-2} 10^{-9.93} = 10^{-11.93} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] = \text{Co}(1-\epsilon) = 10^{-2} (1-10^{-9.93}) = 0.0099999999 \text{ mol/L}$$

Para calcular el potencial, lo haré con las dos ecuaciones de Nerst

$$E = E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} = -0.41 \text{ V} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[0.0099999999]}{[10^{-11.93}]} = 0.18 \text{ V}$$

$$E = E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 \text{ V} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[10^{-11.93}]}{[0.0099999999]} = 0.17 \text{ V}$$

Si en la ecuación de Nerst existieran protones, DEBEN ANOTARSE, pero asumiremos en este curso un $\text{pH} = 0$, es decir, $[\text{H}^+] = 10^0 = 1$.

Ahora si pensamos como ácido-base y complejos, podríamos pensar que los productos de la reacción con las condiciones iniciales, se tienen oxidante y reductor de distinto par ¿Por qué no se calcula con la semisuma? Existe una ecuación de semisuma de potenciales, pero dado que el intercambio electrónico no es 1:1, se consideran los electrones intercambiados.

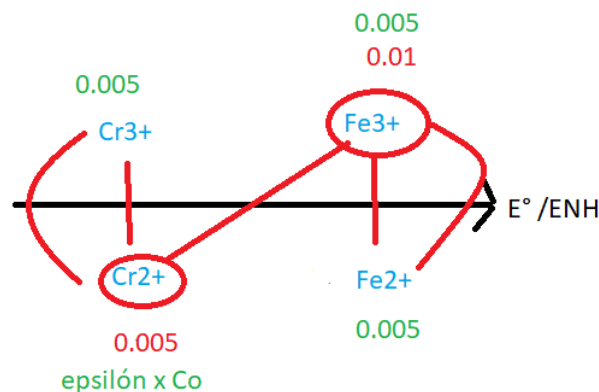
$$E = \frac{n_1 E^{\circ}_1 + n_2 E^{\circ}_2}{n_1 + n_2}$$

Hagámoslo

$$E = \frac{(1)(0.77) + (1)(-0.41)}{2} = 0.18 \text{ V}$$

Esta ecuación sirve para estimar el potencial al equilibrio de reacciones donde los productos son oxidante y reductor de distinto par, y se agotaron los reactivos de los que provienen. SI NO SE AGOTAN LOS REACTIVOS, NO SE PUEDE USAR POR LO EXPUESTO A CONTINUACIÓN

Ahora supongamos, que se mezclan estos mismos cationes, pero el Cr^{2+} con concentración 0.005 mol/L y el Fe^{3+} 0.01 mol/L. En este caso existe un reactivo limitante en la reacción y es Cr^{2+} , si hacemos como en ácido base y complejos, al reaccionar tendríamos.



En este caso, tendremos las concentraciones al equilibrio aproximadas (no se realizó tabla de epsilon). El potencial se puede calcular con la ecuación de Nerst del par del Cr y de hierro. ¿Pero cuál es más práctico? Si quiero hacerlo con el par $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ veo que tengo que estimar epsilon, en cambio si uso el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, no es necesario estimar epsilon, se puede hacer directo.

$$E = E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 \text{ V} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[0.005]}{[0.005]} = 0.77 \text{ V}$$

Sería como un buffer de potencial, lo cuál también existen

Consideraciones generales

Si hay mezclas de puros oxidantes, no reaccionan entre sí, y ninguno ha reaccionado. El potencial está indeterminado.

Si hay mezclas de puros reductores, no reaccionan entre sí, el potencial también estará indeterminado

Si hay anfolitos inestables, se hace como en complejos, se debe estimar el potencial del nuevo par y se rehace la escala. Con la expresión de anfolitos

Si existen reacciones, ocurren todas las que tengan que ocurrir y se calcula con la ecuación de Nerst de los pares más fuertes, uso el que quiera. Y si se agotaron los reactivos, puedo usar la semisuma, que sería como tener oxidante y reductor de distinto par.