


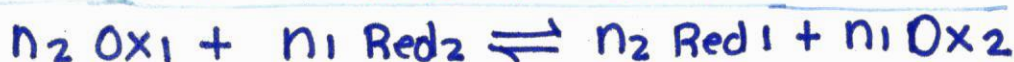
RELACIONES CUANTITATIVAS OXIDO-REDUCCIÓN.



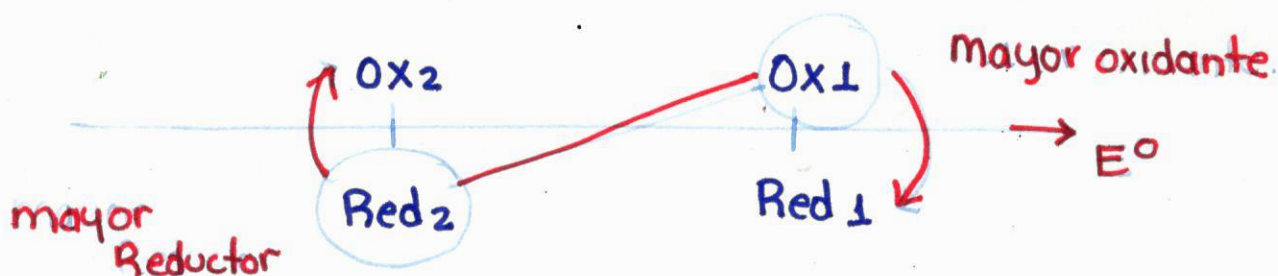
$$E_{\text{OX/RED}} = E^{\circ}_{\text{OX/RED}} + \frac{0.06}{n} \log \frac{|\text{OX}|}{|\text{RED}|}$$

Mezcla de un oxidante de un par con un reductor de otro par

- Se cumple con la regla de la "N" invertida 
- Ambas especies poseen un E° diferente donde el oxidante tiene un E° mayor que el E° del reductor.
Donde se expresa como:



Reacción
Global.



$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E^{\circ}_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{|\text{Ox}_1|}{|\text{Red}_1|}$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E^{\circ}_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{|\text{Ox}_2|}{|\text{Red}_2|}$$

Nernst.

Nota la ecuación de Nernst se puede expresar como:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log \frac{|Red|}{|Ox|}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log \frac{|Productos|}{|Reactivos|}$$

La expresión para la constante de equilibrio esta dada:
(de la reacción global)

$$K_{eq} = \frac{|Red_1|^{n_2} |Ox_2|^{n_1}}{|Ox_1|^{n_2} |Red_2|^{n_1}}$$

Al mezclar un oxidante de un par con un reductor de otro, estos van a reaccionar hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio, y en este momento se deberá de haber alcanzado un potencial de equilibrio (E_{eq}) que es idéntico o único para el sistema en reacción.

$$E_{eq} = E_{q1} = E_{q2}$$

Se debe de cumplir:

$$E_1^{\circ} + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{|Ox_1|_{eq}}{|Red_1|_{eq}} = E_2^{\circ} + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{|Ox_2|_{eq}}{|Red_2|_{eq}}$$

Si se reorganiza

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{0.06}{n_1 \cdot n_2} \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = \frac{(E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) \cdot (n_2 \cdot n_1)}{0.06}$$

$$K_{eq} = 10^{\frac{(\Delta E)}{0.06}} (n_1 \cdot n_2)$$

Si $E_1^\circ > E_2^\circ \rightarrow \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.06} \cdot (n_1 \cdot n_2)$ ES POSITIVO $K_{eq} > 1$.

La reacción se desplaza \rightarrow derecha.

$E_1^\circ < E_2^\circ \rightarrow \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.06} (n_1 \cdot n_2)$ ES NEGATIVO $K_{eq} < 1$.

La reacción se desplaza \leftarrow IZQUIERDA

Nota: El valor de E_1° , El potencial normal de la especie que actúa como oxidante.

Calculo de las concentraciones al equilibrio.

	Ox 1	+ Red 2	\rightleftharpoons	Ox 2	+ Red 1
Inicial	Co	Co			
Reacciona	x	x			
Equilibrio	Co-x	Co-x		x	x

La constante de equilibrio se expresa como:

$$n_1 = n_2 = 1$$

$$|Ox 1| = |Red 2| = Co$$

$$K_{eq} = \frac{|Red 1| |Ox 2|}{|Ox 1| |Red 2|} = \frac{x \cdot x}{(Co-x)(Co-x)} = \frac{x^2}{(Co-x)^2}$$

Calculo del potencial al equilibrio:

$$E_{eq} = E_{eq}^1 = E_{eq}^2 \quad \text{Cuando } n=1$$

$$E_{eq} = E_{eq}^1 = E_1^\circ + \frac{0.06}{1} \log \frac{|Ox 1|_{eq}}{|Red 1|_{eq}}$$

$$E_{eq} = E_2^{\circ} + \frac{0.06}{1} \log \frac{x}{C_0 - x}$$

$$E_{eq} = \frac{(E_1^{\circ} + E_2^{\circ})}{2}$$

Si tenemos una $K_{eq} \gg \gg 1$ muy grande.

	Ox ₁	+	Red ₂	\rightleftharpoons	Ox ₂	+	Red ₁
Inicial	C_0		C_0				
Reacciona	$C_0 - \varepsilon$		$C_0 - \varepsilon$				
equilibrio	ε		ε		$C_0 - \varepsilon$		$C_0 - \varepsilon$

$$K_{eq} = \frac{(C_0 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2}$$

$$\varepsilon^2 (K_{eq} - 1) + 2 C_0 \varepsilon - C_0^2 = 0$$

Se resuelve la ecuación de 2º grado.

Predicciones Cuantitativas

- Cuando tenemos un reactivo limitante ϕ $C_2 \ll C_1$
 $|C_2|$

	Ox ₁	+	Red ₂	\rightleftharpoons	Ox ₂	+	Red ₁
Inicial	C_1		C_2				
Reacciona	$C_2 - x$		C_2				
Equilibrio	$C_1 - (C_2 - x)$		$C_2 - (C_2 - x)$		$C_2 - x$		$C_2 - x$
Quedan	$C_1 - (C_2 - x)$		x		$C_2 - x$		$C_2 - x$

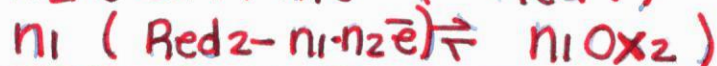
Mezcla de un oxidante de un par y un reductor de otro par⁵ en el que se intercambian un número distinto de electrones

$$n_1 \neq n_2$$

Si las reacciones son:



Se tiene que:



Reacción global



$$K_{eq} = \frac{|\text{Red}_1|^{n_2} |\text{OX}_2|^{n_1}}{|\text{OX}_1|^{n_2} |\text{Red}_2|^{n_1}}$$

$$K_{eq} = 10^{\frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.06} \cdot (n_1 n_2)}$$

$$\log K_{eq} = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.06} (n_2 \cdot n_1)$$

Calculo de las concentraciones al equilibrio si
 $C_1 \neq C_2$ y $n_1 \neq n_2$

	$n_2 \text{OX}_1$	+	$n_1 \text{Red}_2$	\rightleftharpoons	$n_1 \text{OX}_2$	+	$n_2 \text{Red}_1$
Inicial	C_1		C_2				
reacciona	x		$(\frac{n_1}{n_2}) x$				
equilibrio	$C_1 - x$		$C_2 - (\frac{n_1}{n_2}) x$		x		$(\frac{n_2}{n_1}) x$

Si tenemos

$$C_1 = C_2 \quad \vee \quad n_1 \neq n_2$$

6

	$Ox_1 + \frac{n_1}{n_2} Red_2$	\rightleftharpoons	$Ox_2 + \frac{n_1}{n_2} Red_1$
Inicial	C_0		$(\frac{n_1}{n_2}) C_0$
Reacciona	x		$(\frac{n_1}{n_2}) x$
Equilibrio	$C_0 - x$		$(\frac{n_1}{n_2}) (C_0 - x)$
			x
			$(\frac{n_1}{n_2}) x$

La K_{eq} está expresada como:

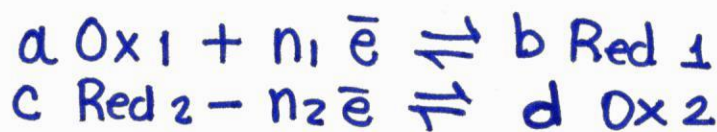
$$K_{eq} = \frac{|Red_1|^{n_2} |Ox_2|^{n_1}}{|Ox_1|^{n_2} |Red_2|^{n_1}} = \frac{x (\frac{n_1}{n_2}) x}{(C_0 - x) [\frac{n_1}{n_2} (C_0 - x)]}$$

El potencial de equilibrio resultante está dado como:

$$E_{eq} = E_{eq}^1 = E_{eq}^2$$

$$E_{eq} = \frac{(n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0)}{(n_1 + n_2)}$$

Si tenemos



La reacción global es:



$a \neq b \neq c \neq d$ = coeficientes estequiométricos.



$$C_1 = C_2$$

⑦

	OX	$+ \frac{n_1 c}{n_2 a} Red$	\rightleftharpoons	$\frac{n_1 d}{n_2 a} OX_2$	$+ \frac{b}{a} Red_2$
Inicial	C_0	$(\frac{n_1 c}{n_2 a}) C_0$			
Reacciona	X	$(\frac{n_1 c}{n_2 a}) X$			
Equilibrio	$C_0 - X$	$(\frac{n_1 c}{n_2 a}) C_0 - X$		$(\frac{n_1 d}{n_2 a}) X$	$(\frac{b}{a}) X$

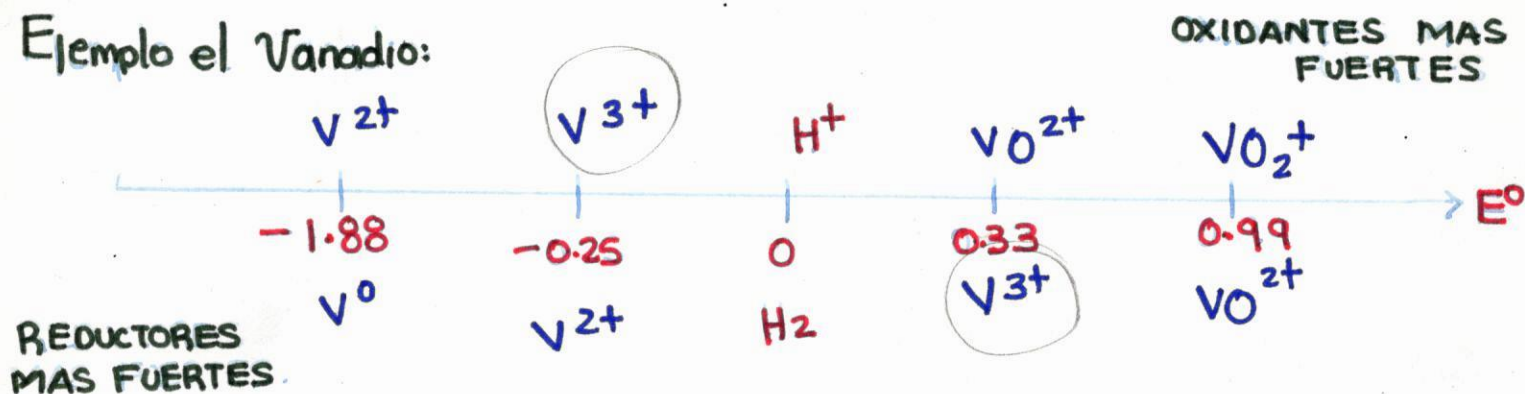
Cálculo del potencial al equilibrio:

$$E_{eq} \approx \frac{(n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ)}{(n_1 + n_2)}$$

* Polioxidantes, Polireductores y Anfólitos

Cuando un mismo elemento puede adquirir más de un estado de oxidación; dicho elemento será polioxidante o un polireductor. Esto dependerá de las reacciones que se consideren:

Ejemplo el Vanadio:



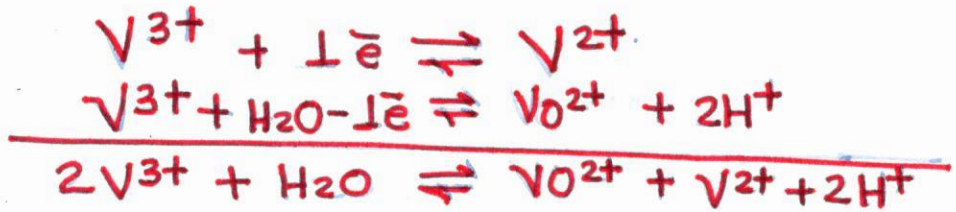
El V^0 puede ser un polireductor
 VO_2^+ puede ser un polioxidante.

Sin embargo el V^{3+} este ion puede reducirse a V^{2+} u oxidarse a VO^{2+}

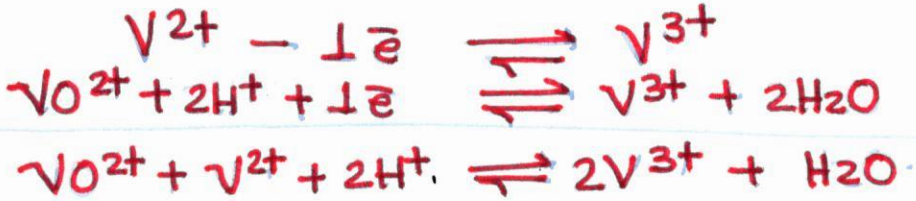
Anfolitos: Son especies que se comportan como oxidantes o como reductores dependiendo de la sustancia con la que se ponga en contacto.

Dismutación.

El V^{3+} es capaz de reaccionar consigo mismo para dar el V^{2+} y V^{IV} a esta reacción se llama dismutación y se dice que el anfolito dismuta en $V(II)$ y $V(IV)$.

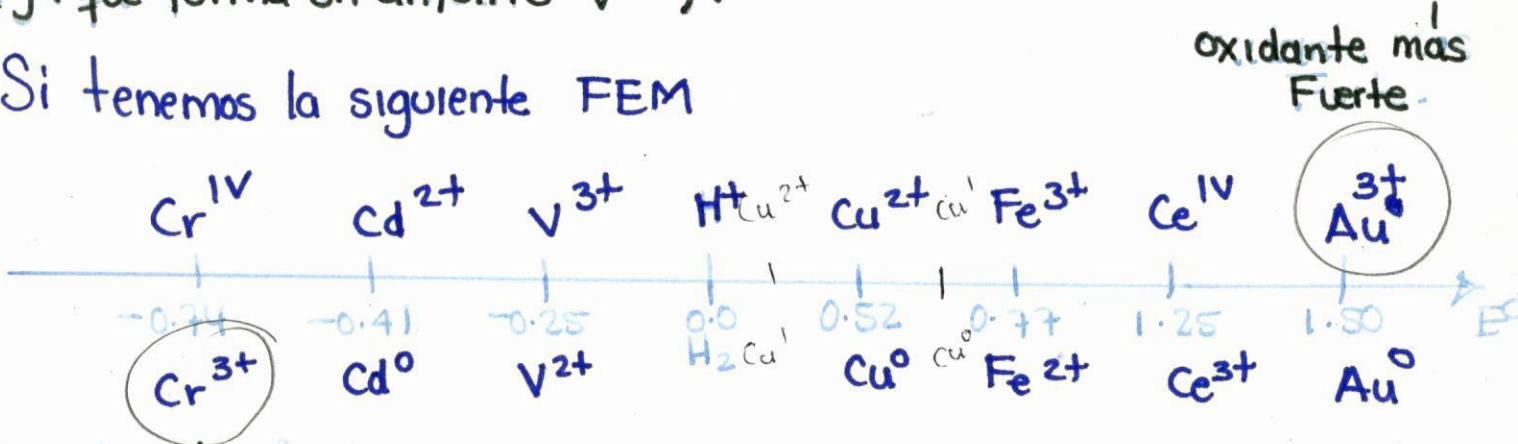


Si tenemos la reacción:



En este caso se denomina que una reacción de anfolización (ya que forma un anfolito V^{3+}).

Si tenemos la siguiente FEM



Reductor más Fuerte.

→ Reaccionará oxidante más fuerte con el reductor más fuerte.

Si tenemos un exceso de Cr^{3+} , primero reaccionará con:

