

Constante de equilibrio de reacciones Redox

ELIZABETH DE LA TORRE FLOREANO
JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS
MARINA LUCIA MORALES GALICIA



Potencial Electroquímico (E°):

Las semirreacciones tienen asociado un parámetro conocido como potencial electroquímico E ; si éste potencial se mide en ciertas condiciones de:

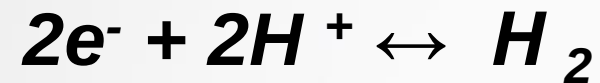
Temperatura= constante

Concentración = 1M

En caso de gases, Presión= 1 atm

Se le conoce como Potencial estándar o potencial Normal y se identifica con el símbolo E° (el cero como superíndice indica que es determinado bajo condiciones estándar), dicho valor se toma con base a una referencia que es el electrodo normal de Hidrógeno (**ESH**):

Electrodo normal de hidrógeno (ESH o ENH):



Que por convención $E^{\circ} = 0.0V$

En la literatura, comúnmente estos potenciales normales o estándar se reportan para las reacciones de reducción de acuerdo al convenio IUPAC o Europeo.



<http://www.datosgratis.net>

Algunos ejemplos E° :

<i>Semi-reacción</i>			E° (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	Cu	0.34
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	$\rightarrow$	Fe^{2+}	0.77
$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.15
$\text{H}_2 + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	2H^-	-2.25
$2\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.56

Ecuación de Nernst

Quien fue Walther Nernst...

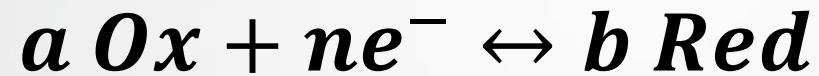
(Briesen, 1864 - Ober-Zibelle, 1941) Físico y químico alemán. fue alumno de Friedrich Kohlrausch y de Wilhelm Ostwald. En 1894 obtuvo la cátedra de Química y Física de Gotinga, en 1904 sucesor de Plank, en la enseñanza de la física. Obtuvo en 1920 el Premio Nobel de Química por sus estudios sobre termodinámica.

En 1906, como consecuencia de numerosos estudios suyos, enunció el tercer principio de la termodinámica que lleva su nombre. Aplicó la teoría de Max Planck para explicar los fenómenos del calor específico, e hizo esta aplicación casi al mismo tiempo que Einstein y que el holandés Peter Debye, inventó la lámpara que lleva su nombre, y sustituyó con filamentos a base de óxidos metálicos el filamento de carbón de las primeras lámparas eléctricas, mejorando así su rendimiento.



<https://www.biografiasyvidas.com/biografia/n/nernst.htm>

La **ecuación de Nernst**, se deriva de consideraciones termodinámicas y es de gran utilidad ya que establece la relación que existe entre el potencial y las concentraciones del oxidante y reductor en un sistema.



La **ecuación de Nernst**, para el par Redox es:

$$E = E^o + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\textit{Ox}]^a}{[\textit{Red}]^b}$$

En donde:

R = constante de los gases

T = temperatura (en Kelvin) de trabajo

F = constante de Faraday

n= número de electrones intercambiados en la semirreacción

Si la T = 298.15 K (25° C), la ecuación se expresa como:

$$E = E^o + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

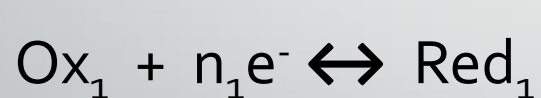
Keq de una reacción redox

Para una reacción REDOX:

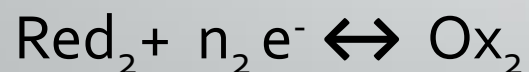


En donde **n_1** y **n_2** corresponden a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada.

Las semireacciones y ecuación de Nernst para cada una de ellas son:



$$E = E^\circ_1 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$



$$E = E^\circ_2 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Si igualamos la expresión de Nernst de ambas semirreacciones, tendremos

$$E^{\circ}_1 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E^{\circ}_2 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

Agrupando términos similares se obtiene:

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} - \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

Para factorizar el término de la derecha se multiplica toda la expresión por n_1 y n_2 y se aplica la ley de los logaritmos que establece que $n \log A = \log A^n$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}} - 0.06 \log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2}}$$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}} + 0.06 \log \frac{[Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2}}$$

$$n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0.06 \log \frac{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}}{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}$$

$$\frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06} = \log \frac{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}}{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}$$

El término de la derecha corresponde a la ley de acción de masas de la constante de equilibrio, por tanto se plantea que:

$$\frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06} = \log Keq$$

De tal forma que la constante de equilibrio se puede establecer como:

$$K_{eq} = 10^{\frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06}}$$

Es importante mencionar que n_1 y n_2 solo se considera cuando ambos tienen valores distintos y no son múltiplos

Cuando $n_1 = n_2$ solo se considera una vez el valor:

$$K_{eq} = 10^{\frac{n_1(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06}}$$

Cuando n_1 y n_2 son múltiplos se considera al mayor múltiplo (n_1 por ejemplo):

$$K_{eq} = 10^{\frac{n_1(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06}}$$

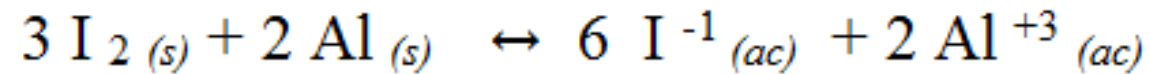
De manera general se puede plantear

$$K_{eq} = 10^{\frac{n (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{0.06}}$$

Siendo n el número de electrones que se eliminan en el balance de la reacción Redox

Ejercicio 1 Calcular la *Keq* en una reacción Redox

Utiliza los Potenciales de Reducción Estándar que se muestran abajo para calcular la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 25°C



<i>Semireacciones</i>	<i>E° (V)</i>
$\text{I}_{2(s)} + 2 \text{e}^{-} \leftrightarrow 2 \text{I}^{-1}_{(ac)}$	+0.54
$\text{Al}^{+3}_{(ac)} + 3 \text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Al}_{(s)}$	-1.66

Ejercicio 1 Calcular la *Keq* en una reacción Redox

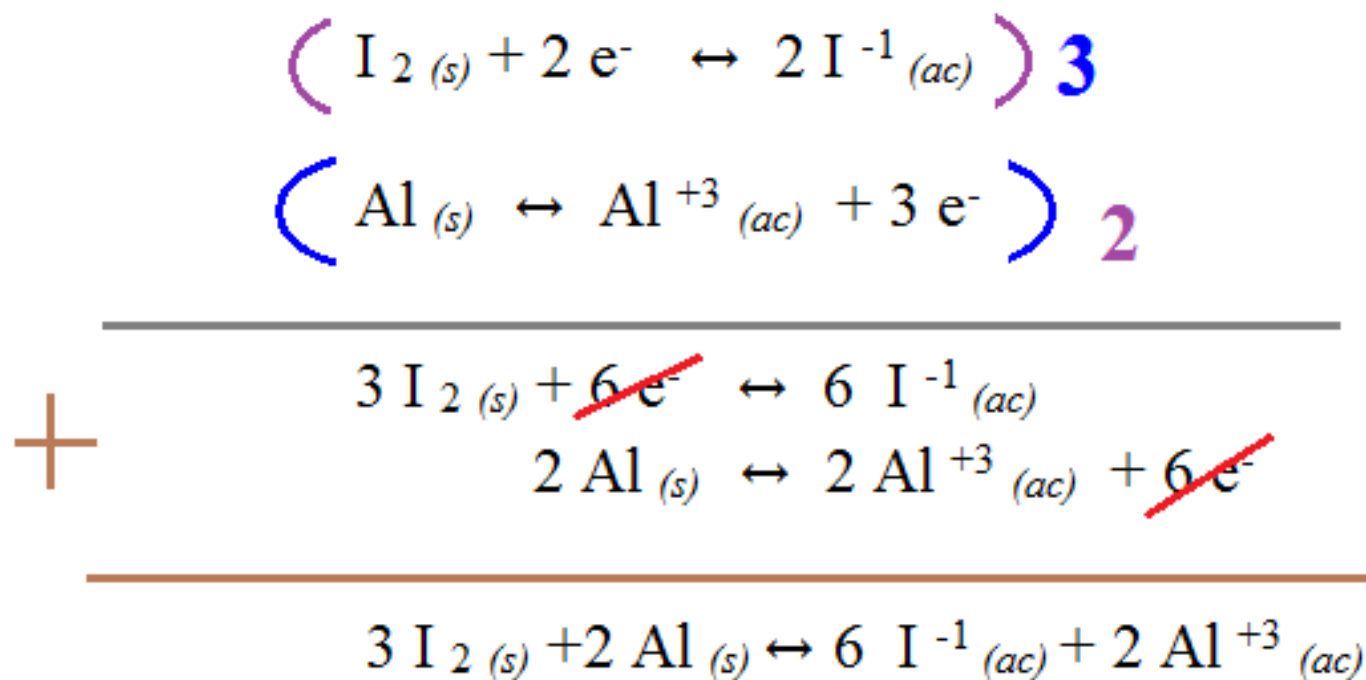
1 . Se identifican y balancean las semirreacciones

<i>Semireacciones</i>	<i>E° (V)</i>
$I_{2(s)} + 2 e^- \leftrightarrow 2 I^{-1}_{(ac)}$	+0.54
$Al^{+3}_{(ac)} + 3 e^- \leftrightarrow Al_{(s)}$	-1.66

2. Se realiza un balanceo de masa y de carga para las semirreacciones:

a) El balance de masa ya está hecho, por lo que no se requiere colocar coeficientes.

b) Con respecto al balance de carga: el numero de electrones es distinto, por lo que se multiplican ambas semirreacciones por la cantidad de electrones de la reacción contraria.



3 . Para calcular la K_{eq} se aplica la ecuación antes planteada, en donde:

$$E_1^{\circ} = 0.54 \text{ V}$$

$$E_2^{\circ} = -1.66 \text{ V}$$

$$n = 6$$

$$K_{eq} = 10^{\frac{6 (0.54 - (-1.66))}{0.06}}$$

$$K_{eq} = 10^{220}$$

Ejercicios propuestos

Considerando los potenciales normales que se establecen, calcular la K_{eq} para la siguiente reacción:



$$MnO_4^- / Mn^{2+} \quad E^{\circ} = 1.51 \text{ V}$$

$$Fe^{3+} / Fe^{2+} \quad E^{\circ} = 0.77 \text{ V}$$

$$R. K_{eq} = 10^{1.67}$$

Calcular la Keq para la siguiente reacción:



$$IO_{3}^{-} / I_{3}^{-} \quad E^{\circ} = 1.21 V$$

$$I_{3}^{-} / I^{-} \quad E^{\circ} = 0.54 V$$

$$R. Keq = 10^{178.67}$$

Calcular la Keq para la siguiente reacción:



$$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+} \quad E^{\circ} = 1.36 \text{ V}$$

$$Tl^{3+} / Tl^{+} \quad E^{\circ} = -1.21 \text{ V}$$

$$R. Keq = 10^{257}$$