

## Tema 1. EQUILIBRIOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

### Grupo B. Curso 2023/24

#### Contenidos

Reacciones de oxidación-reducción

Termodinámica de los sistemas electroquímicos

Pilas voltaicas. Fuerza electromotriz. Potenciales de electrodo

Dependencia del potencial con las concentraciones: Ecuación de Nernst

Cálculos en el equilibrio

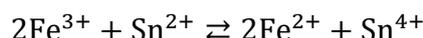
Tipos de electrodos

Pilas comerciales y baterías

Fenómenos de corrosión

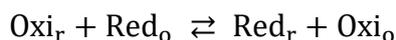
#### 1. Reacciones de oxidación-reducción

En una reacción de oxidación-reducción se transfieren electrones de una especie a otra. Por ejemplo:



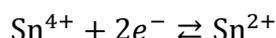
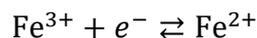
En esta reacción el  $\text{Fe}^{3+}$  toma un electrón y se reduce a  $\text{Fe}^{2+}$ , mientras que el  $\text{Sn}^{2+}$  cede dos electrones y se oxida a  $\text{Sn}^{4+}$ .

De forma análoga a las reacciones ácido-base en las que se transfieren protones entre dos pares ácido-base, en las reacciones de oxidación-reducción se transfieren electrones entre las especies de dos sistemas o pares redox. Un sistema redox, está constituido fundamentalmente por dos especies, una oxidada (Oxi) que toma electrones y por lo tanto es oxidante y una reducida (Red) que cede electrones y que es reductora. Un ejemplo general es:

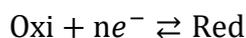


En este proceso redox, un sistema se reduce (indicado por el subíndice r) y el otro se oxida (indicado por el subíndice o). El oxidante toma electrones del reductor que los cede y en este proceso el oxidante se reduce (reduce su estado de oxidación) y el reductor se oxida (aumenta su estado de oxidación).

Cada par redox se escribe como un **proceso de reducción**, indicando los electrones que se intercambian:



Y en general:



Aunque, como veremos hay pares redox más complejos en los que interviene el agua y los protones o los iones hidróxido.

### Ajuste de reacciones redox

En las reacciones de oxidación-reducción se producen cambios en los **estados de oxidación** (EO) de los reactivos. El estado o número de oxidación es un formalismo usado para conocer el camino que sigue la transferencia de electrones. El **estado de oxidación** de un átomo en un compuesto es igual a la carga que tendría si los electrones de cada enlace se asignasen a los elementos más electronegativos. Para conocer los estados de oxidación tendremos en cuenta las siguientes reglas:

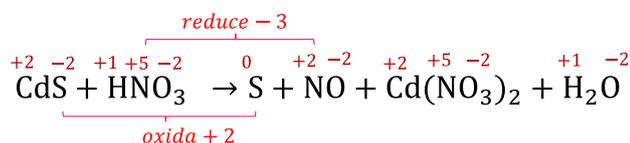
- 1) El EO de los elementos puros es cero.
- 2) En iones monoatómicos el EO es igual a la carga del ion. En metales coincide con su valencia iónica, por ejemplo los metales alcalinos, +1, los alcalinotérreos, +2.
- 3) El estado de oxidación del flúor en sus compuestos es  $-1$
- 4) El estado de oxidación del oxígeno en sus compuestos es  $-2$  salvo en los peróxidos que es  $-1$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), en los superóxidos que es  $-1/2$  ( $\text{KO}_2$ ) y en el  $\text{OF}_2$  que es  $+2$ .
- 5) El estado de oxidación del hidrógeno en sus compuestos es  $+1$  salvo en los hidruros (como  $\text{NaH}$ ) que es  $-1$ .
- 6) Los halógenos en los haluros tienen estado de oxidación  $-1$
- 7) En los sulfuros el azufre es  $-2$ .
- 8) La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto es igual a cero y en los iones igual a su carga.

El método de los números de oxidación para ajustar reacciones redox realiza los siguientes pasos:

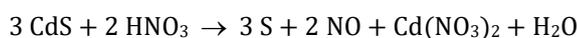
- 1) Evaluar el número de oxidación de cada átomo.
- 2) Determinar el cambio en estados de oxidación de la especie que se oxida y la que se reduce.
- 3) Poner coeficientes a la especie que se oxida y a la que se reduce para igualar el aumento de número de oxidación de una con la disminución de la otra.
- 4) Balancear el resto de los elementos.

**Problema 1:** Ajustar la reacción:  $\text{CdS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

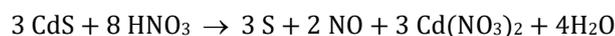
Primero se evalúan los estados de oxidación de los elementos:



Se calcula el cambio en el estado de oxidación y se ponen coeficientes para igualarlo por ejemplo multiplicando por el cambio producido en el contrario. En este caso se multiplica por 2 el N y por 3 el S:



Se ajustan el resto de los elementos. Este es el paso más complicado. Ajustamos el Cd, luego el N y finalmente H y vemos que O está ajustado:

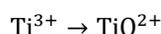
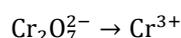


El **metodo del ión-electrón** o de semireacciones consiste en separar los **pares redox** y ajustar cada uno por separado de acuerdo con las siguientes etapas:

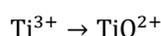
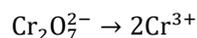
- 1) Escribir el oxidante y el reductor de cada semirreacción tal como van a reaccionar.
- 2) Ajustar los átomos que no sean O ni H.
- 3) Ajustar los oxígenos añadiendo agua.
- 4) Ajustar los hidrógenos añadiendo iones  $H^+$ .
- 5) Si la reacción es en medio básico se suma a cada lado de la semirreacción tantos iones  $OH^-$  como iones  $H^+$  haya. Los iones  $OH^-$  y  $H^+$  del mismo lado se combinan para dar moléculas de agua y se simplifican las aguas de ambos lados.
- 6) Ajustar las cargas utilizando electrones de forma que ambos miembros de la semirreacción tengan la misma carga.
- 7) Igualar el número de electrones de ambas semirreacciones multiplicando por los enteros adecuados más pequeños. También puede multiplicarse cada semirreacción por el número de electrones de la otra y posteriormente simplificar si es necesario.
- 8) Sumar las semirreacciones y simplificar las especies comunes en ambos lados (los electrones deben desaparecer pues deben ser los mismos en ambos miembros)
- 9) Comprobar el ajuste. Tanto el número de átomos como las cargas deben ser iguales en ambos miembros.

**Problema 2:** Ajustar la reacción:  $Cr_2O_7^{2-} + Ti^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + TiO^{2+}$

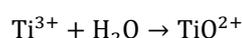
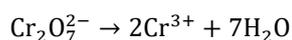
- 1) Escribir el oxidante y el reductor de cada semirreacción tal como van a reaccionar.



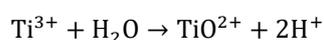
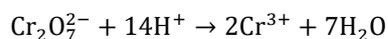
- 2) Ajustar los átomos que no sean O ni H.



- 3) Ajustar los oxígenos añadiendo agua.

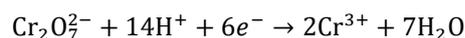


- 4) Ajustar los hidrógenos añadiendo iones  $H^+$ .

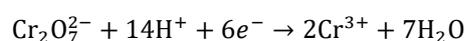


- 5) Por defecto se considera que la reacción es en medio ácido salvo que se sepa lo contrario.

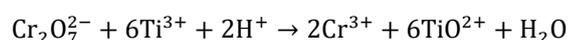
- 6) Ajustar las cargas utilizando electrones:



- 7) Igualar el número de electrones:



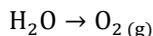
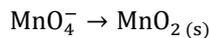
- 8) Sumar las semirreacciones y simplificar si es posible:



- 9) Comprobar el ajuste: en ambos miembros hay 2Cr, 6Ti, 7O, 2H y una carga de 18+

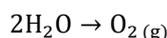
**Problema 3:** Ajustar la reacción del permanganato y el agua para producir dióxido de manganeso y oxígeno en medio básico

1) Escribir el oxidante y el reductor de cada semirreacción tal como van a reaccionar.

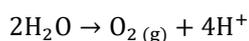
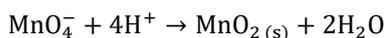


2) Ajustar los átomos que no sean O ni H. Ya está ajustada.

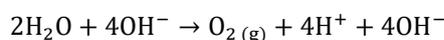
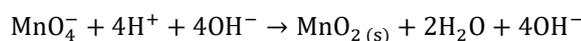
3) Ajustar los oxígenos añadiendo agua.



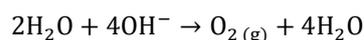
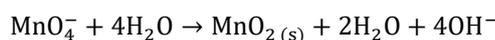
4) Ajustar los hidrógenos añadiendo iones  $\text{H}^+$ .



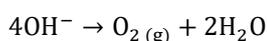
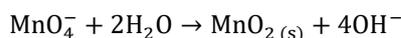
5) Añadir los iones hidróxido:



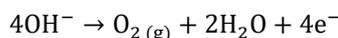
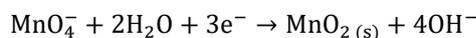
Y formar agua:



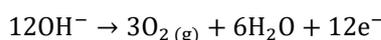
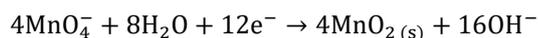
Ajustar el agua:



6) Ajustar las cargas utilizando electrones:



7) Igualar el número de electrones:



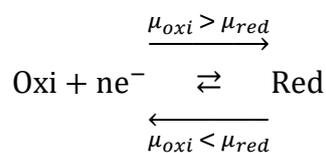
8) Sumar las semirreacciones y simplificar si es posible:



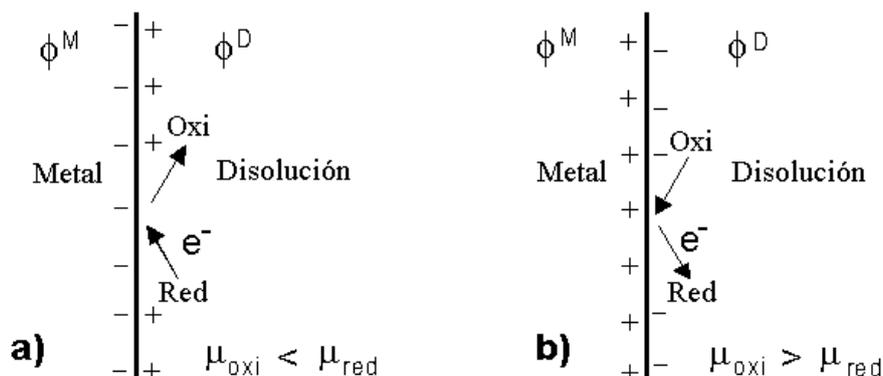
9) Comprobar el ajuste: en ambos miembros hay 4Mn, 18O, 4H y una carga de 4-

## 2. Termodinámica de los sistemas electroquímicos

Si tenemos una disolución de oxidante y reductor del mismo sistema, existirá una diferencia de potencial químico entre ambas especies que es la fuerza impulsora de la reacción, de forma que si  $\mu_{\text{oxi}} > \mu_{\text{red}}$ , el oxidante tenderá a reducirse tomando electrones y si  $\mu_{\text{oxi}} < \mu_{\text{red}}$  el reductor tenderá a oxidarse cediendo electrones:



Para que el proceso se lleve a cabo es necesario la presencia de otro sistema que ceda o acepte los electrones. Si en su lugar se introduce un conductor metálico inerte, se construye una **semicelda** o electrodo en el cual puede realizarse el intercambio de electrones en la superficie del conductor metálico, pues los metales tienen electrones de valencia móviles accesibles. El metal del electrodo debe ser inerte para que no participe en la reacción redox y ni se oxide ni se reduzca, solo permita el intercambio de electrones:



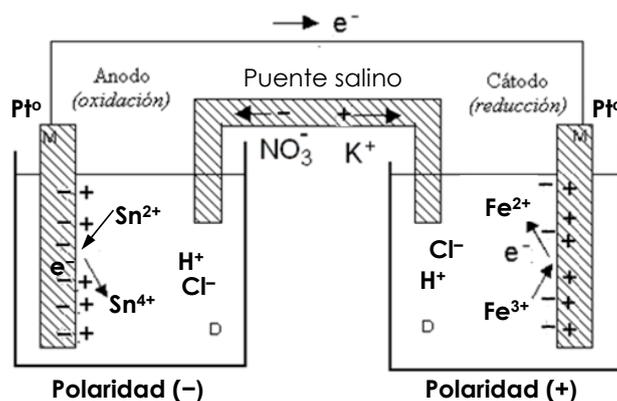
Sin embargo, conforme se produce la reacción, la superficie del conductor se cargará positiva o negativamente según el caso, atrayendo a iones de carga contraria de la disolución y formando una doble capa electroquímica que produce una diferencia de potencial eléctrico entre metal y disolución que contrarresta la diferencia de potencial químico y hace que tenga que realizarse un trabajo contra el campo eléctrico para seguir tomando o cediendo electrones hasta que el proceso llega a un equilibrio. En el equilibrio, este trabajo será igual al incremento de energía libre a T y P constante, como vimos en el Tema 3:

$$\Delta G = \mu_{\text{red}} - \mu_{\text{oxi}} = W_{\text{elec}} = Q \varepsilon = -nF \varepsilon$$

donde Q es la carga eléctrica, n el número de moles de electrones que se intercambian, F la constante de Faraday (96485 C/mol) y  $\varepsilon$  es el potencial creado en la doble capa entre el metal y la disolución.

### 3. Pilas voltaicas. Fuerza electromotriz. Potenciales de electrodo

El potencial del electrodo no se puede medir, pero si conectamos dos semiceldas entre si formaremos una celda electroquímica o pila y podrá medirse la diferencia de potencial entre los dos electrodos como se ve en el siguiente esquema de la pila:



La diferencia de potencial (o fuerza electromotriz) de la pila será:

$$\Delta E = \varepsilon_{\text{red}} - \varepsilon_{\text{oxi}} = \varepsilon_{\text{catodo}} - \varepsilon_{\text{anodo}}$$

A partir de este valor se puede calcular la energía libre de la reacción:

$$\Delta G = -nF \Delta E$$

Por lo tanto:

Reacción espontánea si:  $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta E > 0$

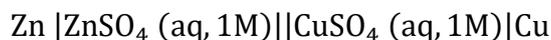
Reacción en equilibrio si:  $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta E = 0$

Proceso no espontáneo:  $\Delta G > 0 \Rightarrow \Delta E < 0$ , la reacción espontánea es la inversa.

En una pila, la reacción de intercambio de electrones tiene lugar de forma indirecta mediante conductores metálicos inertes. La semicelda donde ocurre la oxidación se denomina **ánodo** y tiene **polaridad** negativa pues es donde el reductor deposita los electrones en el conductor. La semicelda donde tiene lugar la reducción es el **cátodo** y se le asigna polaridad positiva pues es donde el oxidante toman electrones del conductor cargándolo positivamente. Con el paso de electrones del ánodo al cátodo las semiceldas se cargarían (la pila se polariza), pues la reacción redox hace que el ánodo gane carga positiva (pierde electrones) y el cátodo negativa (recibe electrones). Esta polarización haría cada vez más difícil la transferencia de carga y la reacción dejaría de tener lugar, por lo que para mantener la neutralidad deben conectarse ambas semiceldas, por ejemplo mediante un puente salino que contrarresta la transferencia de carga. El puente salino está formado por una disolución de una sal inerte de forma que los cationes se mueven hacia el cátodo para neutralizar a los electrones que llegan y los aniones hacia el ánodo para sustituir la carga negativa perdida.

La Electroquímica es la rama de la Química que estudia la interconversión entre energía química y energía eléctrica. Como hemos visto, cuando  $\Delta E > 0$ , la reacción es espontánea y la celda electroquímica genera corriente eléctrica por lo que se conoce como **pila** electroquímica (también como pila voltaica o galvánica). Si  $\Delta E < 0$  la reacción no tiene lugar, pero si se proporciona corriente desde el exterior se fuerza a proceder la reacción no espontánea y se tiene una **celda electrolítica** donde se utiliza energía eléctrica para producir una reacción. Cuando una reacción puede invertirse para, a partir de los productos obtener los reactivos se dice que es **reversible** y en caso contrario se llama **irreversible**. En electroquímica nos encontramos con problemas de irreversibilidad por motivos químicos si al invertir el proceso no se pueden obtener los mismos reactivos o por motivos electroquímicos relacionados con la velocidad de transferencia de electrones en el electrodo.

Una celda electroquímica se puede representarse mediante una **notación abreviada** indicando el ánodo a la izquierda y el cátodo a la derecha. Una línea vertical se utiliza para indicar el límite entre fases (por ejemplo el electrodo sólido de la disolución) y una línea vertical doble indica la presencia de un puente salino que separa las dos semiceldas. Por ejemplo, la pila de Daniell:



Esta pila, tiene un ánodo de Zn metálico dentro de una disolución de sulfato de cinc y un cátodo de cobre metálico sumergido en una disolución de sulfato de cobre.

En teoría, podríamos evaluar experimentalmente las diferencias de potencial de las reacciones redox, construyendo celdas electroquímicas combinando las semiceldas que intervienen. Sin embargo, este procedimiento es poco práctico y para facilitar el tratamiento, es más conveniente utilizar una **semicelda de referencia** y asignar potenciales de electrodo relativos a cada semirreacción en relación con el electrodo de referencia de forma que luego se puedan combinar para obtener las diferencias de potencial de una reacción concreta. Por convenio, se toma como semicelda de referencia el **electrodo estándar de hidrógeno** cuya semirreacción es:



A esta semirreacción se le asigna un potencial estándar relativo igual a cero, puesto que es el potencial de la celda formada por dos electrodos de hidrógeno, ambos en condiciones estándar. De esta forma se tabulan las diferencias de potencial de las pilas formadas por la semicelda que se quiere estudiar en condiciones estándar y el electrodo estándar de hidrógeno como ánodo:



La diferencia de potencial medida para esta pila es:

$$\Delta E_{\text{Oxi/Red}}^\circ = \varepsilon_{\text{cátodo}}^\circ - \varepsilon_{\text{ánodo}}^\circ = \varepsilon_{\text{Oxi/Red}}^\circ - \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = E_{\text{Oxi/Red}}^\circ$$

Donde  $E_{\text{Oxi/Red}}^\circ$  es el potencial estándar o normal de reducción del par Oxi/Red relativo al electrodo de hidrógeno en condiciones estándar. En la Tabla 1 se muestran los valores para algunos pares redox de interés.

**Tabla 1.** Potencial estándar de reducción de algunos pares redox en agua a 25 °C.

Semirreacción	$E^\circ$ (V)
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}^0$	0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$	0.545
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}^0$	0.337
$\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}^0 + \text{Cl}^-$	0.222
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g})$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})}^0$	-0.126
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{s})}^0$	-0.28
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}^0$	-0.763
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^-$	-0.828
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	-0.93

Recordemos que las condiciones estándar son  $C=1\text{ M}$  y  $P=1\text{ bar}$ , en un estado ideal sin interacciones diferentes a las que se dan con el disolvente. En la práctica la aparición de fuerzas intermoleculares entre las especies requiere el uso de la actividad en lugar de la concentración. Por convenio, se tabulan los **potenciales de reducción** de forma que cuanto más positivo es el potencial más tendencia tiene la especie oxidante a reducirse y más oxidante es. De igual forma, cuanto más negativo más tendencia tiene la especie reducida a oxidarse y más reductora es. La tabla con los potenciales de reducción relativos de los pares redox se conoce como **serie electroquímica**.

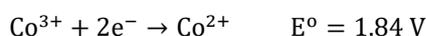
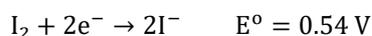
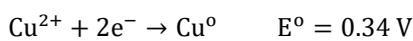
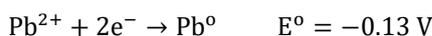
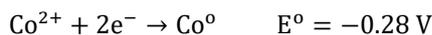
Una vez tabulados los potenciales estándar respecto al electrodo de hidrógeno, se puede calcular la diferencia de potencial estándar real de cualquier pila o reacción redox:

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{cátodo}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - \varepsilon_{\text{ánodo}}^{\circ} + \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = \varepsilon_{\text{cátodo}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

La diferencia de potenciales relativos coincide con la diferencia de potenciales absolutos. Recordemos que cuando esta diferencia es positiva, la reacción será espontánea y la pila generará corriente eléctrica.

**Problema 4:** ¿Cuáles de las siguientes especies  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , pueden ser reducidas por el  $\text{Pb(s)}$ ? **Datos:**  $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{\circ}) = -0.13\text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{\circ}) = -0.28\text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.84\text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0.54\text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}) = 0.34\text{ V}$ ,

Escribamos las semireacciones y sus potenciales estándar ordenados:



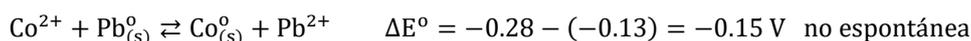
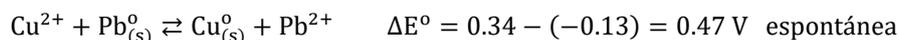
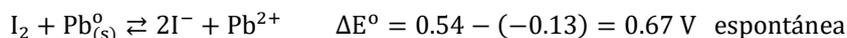
El  $\text{Pb}$  metálico solo puede oxidarse, por lo es un reductor (al oxidarse cede electrones) y reaccionará con especies oxidadas que puedan reducirse, así, puede reaccionar con el  $\text{Co}^{2+}$  para dar  $\text{Co}^{\circ}$ , pero no para oxidarlo a  $\text{Co}^{3+}$ . Para que las reacciones sean espontáneas la diferencia de potencial estándar debe ser positiva:

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{reduce}}^{\circ} - E_{\text{oxida}}^{\circ} = E_{\text{reduce}}^{\circ} - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{\circ}}^{\circ} > 0$$

Por lo tanto:

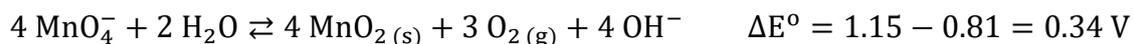
$$E_{\text{reduce}}^{\circ} > E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{\circ}}^{\circ} = -0.13\text{ V}$$

Por ello, el plomo metálico podrá reducir al  $\text{I}_2$  y al  $\text{Cu}^{2+}$ , pero no al  $\text{Co}^{2+}$ :

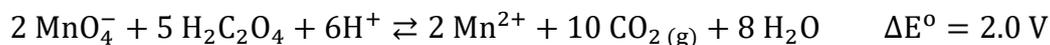


El uso de potenciales estándar nos informa de las reacciones en condiciones estándar, pero en realidad para conocer el sentido de una reacción es necesario calcular  $\Delta E$  utilizando las concentraciones reales del problema. Sin embargo, como veremos al estudiar la ecuación de Nernst, el término de concentraciones suele afectar poco al resultado final salvo concentraciones muy extremas. Por otra parte, además de los factores termodinámicos que determinan la espontaneidad de una reacción, hemos de considerar los **factores cinéticos** que controlarán su velocidad. En muchos casos, reacciones espontáneas tienen elevadas energías de

activación que hacen que los procesos sean lentos. Por ejemplo, la oxidación del agua por el  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{pH}=7$ :



aunque su  $\Delta E$  es positivo, no tiene lugar significativamente. Otro ejemplo es la oxidación de ácido oxálico con permanganato:



esta reacción requiere una temperatura sobre  $80^\circ\text{C}$  para que se produzca con suficiente rapidez.

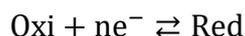
**Problema 5:** A partir de los potenciales estándar de reducción proporcionados, escribir la reacción correspondiente, indica el oxidante y el reductor y justifica si tendrá lugar la reacción:

- Se añade bromo líquido a una disolución de yoduro ferroso.
- Se añade plata metálica a  $\text{HCl}$  1M.
- Se añade plata metálica a  $\text{HNO}_3$  1 M.
- Se añade  $\text{Al}$  metálico a una disolución de  $\text{Ag}^+$

**Datos:**  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.08 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.53 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ;  
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0.80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0.0 \text{ V}$ ;  
 $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1.64 \text{ V}$ .

#### 4. Dependencia del potencial con las concentraciones: Ecuación de Nernst

En una celda galvánica, conforme transcurre la reacción y cambian las concentraciones,  $\Delta E$  disminuye hasta que toma el valor cero cuando se alcanza el equilibrio. Para relacionar el potencial de una semicelda con la concentración consideraremos el par redox general:



La variación de energía libre de esta reacción será:

$$\Delta G = \mu_{\text{Red}} - \mu_{\text{Oxi}}$$

En disolución el potencial químico está relacionado con la concentración a dilución infinita:

$$\mu_{\text{Red}} = \mu_{\text{Red}}^0 + RT \ln[\text{Red}]$$

$$\mu_{\text{Oxi}} = \mu_{\text{Oxi}}^0 + RT \ln[\text{Oxi}]$$

Sustituyendo:

$$\Delta G = \mu_{\text{Red}}^0 - \mu_{\text{Oxi}}^0 + RT \ln[\text{Red}] - RT \ln[\text{Oxi}]$$

Por lo tanto:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

Considerando la relación entre energía libre y potencial:

$$-nF \varepsilon_{\text{Oxi/Red}} = -nF \varepsilon_{\text{Oxi/Red}}^0 + RT \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

De donde:

$$\varepsilon_{Oxi/Red} = \varepsilon_{Oxi/Red}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Oxi]}$$

Como  $\ln A = \ln 10 \times \log A$  y restando en ambos terminos el potencial del hidrógeno:

$$\varepsilon_{Oxi/Red} - \varepsilon_{H^+/H_2}^o = \varepsilon_{Oxi/Red}^o - \varepsilon_{H^+/H_2}^o - \frac{RT}{nF} \ln 10 \times \log \frac{[Red]}{[Oxi]}$$

Finalmente:

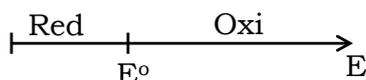
$$E_{Oxi/Red} = E_{Oxi/Red}^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Red]}{[Oxi]}$$

Donde se ha tenido en cuenta que:

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = \frac{8.314 \frac{J}{K \text{ mol}} \times 298.15 K}{96485 \frac{C}{\text{mol}}} 2.302 = 0.05916 V (J/C)$$

Cuanto más positivo sea E, mayor será el potencial químico del oxidante con relación al reductor y mayor su tendencia a reducirse. El potencial estándar de reducción, E°, es el potencial que produciría el sistema redox en condiciones estándar y es una medida de la tendencia del sistema a reducirse. Por lo tanto en una disolución con un potencial mayor de E°, predomina el oxidante y si es menor el reductor. Puede plantearse un **diagrama de predominio**:

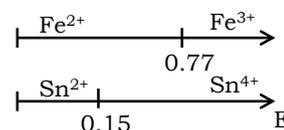
Si  $[Oxi] > [Red]$   $E > E^o$



Si  $[Red] > [Oxi]$   $E < E^o$

Igual que en los sistemas ácido base, un oxidante y un reductor que no compartan un intervalo de potenciales común, no serán compatibles y reaccionaran entre sí. Por ejemplo:

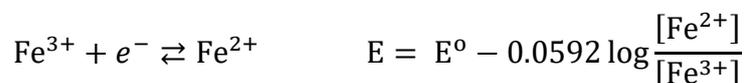
El  $Fe^{3+}$  y el  $Sn^{2+}$  no comparten zona de potencial común y reaccionan entre sí, mientras que el  $Fe^{2+}$  y el  $Sn^{4+}$  si serán compatibles y el  $Sn^{4+}$  no oxida al  $Fe^{2+}$ .



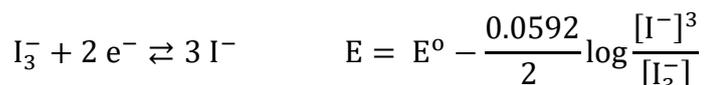
### Ejemplos de sistemas redox

Podemos distinguir distintos tipos de sistemas redox dependiendo de sus características. Es interesante estudiar sus ecuaciones de Nernst:

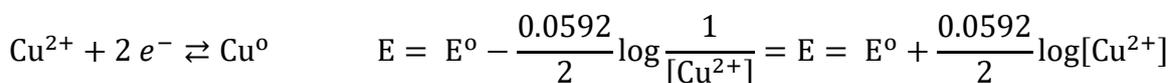
a) *Simples*. Tanto el oxidante como el reductor están en disolución:



También podemos encontrar estequiometrías más complejas:



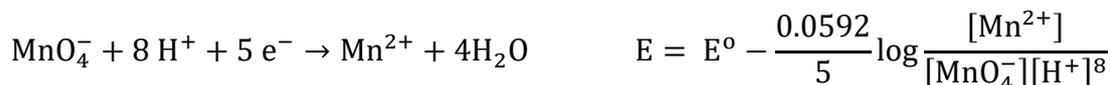
b) *Sistemas metálicos*. La especie reducida en un metal que no está en disolución y no aparece en la ecuación de Nernst:



c) *Metal-sal insoluble*. Pueden ser considerados como variaciones del tipo anterior. En la disolución hay, en exceso, un anión capaz de formar un precipitado con el catión metálico, el potencial depende de la concentración de precipitante. Un ejemplo interesante es el electrodo de plata/cloruro de plata que se utiliza como electrodo de referencia:

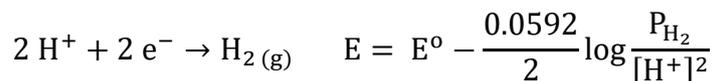


d) *Sistemas en los que interviene el agua*: En estos sistemas la forma oxidada y reducida tienen diferente número de átomos de oxígeno. El pH interviene en el valor del potencial:



En elementos con varios estados de oxidación, el pH puede modificar la reacción que tiene lugar. Por ejemplo, en medio suficientemente ácido el permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ , pero en medio neutro lo hace a  $\text{MnO}_{2(s)}$  y en medio suficientemente básico se reduce a  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Esta información se puede resumir en los diagramas de Pourboix o E-pH

d) *Sistemas que incluyen gases*: En estos sistemas la forma oxidada o reducida es un gas y su estado estándar es 1 bar, por lo que se utilizan unidades de presión:



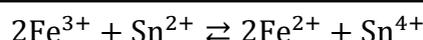
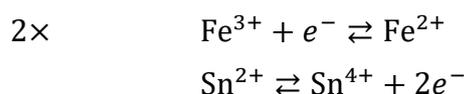
Recordemos que en el equilibrio la ley de Henry relaciona la presión parcial del gas en la atmósfera y la concentración de gas en disolución.

### ***Fuerza electromotriz y constante de equilibrio***

Una vez evaluados los potenciales de cada semirreacción, puede calcularse la diferencia de potencial de la pila:

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}}$$

Por ejemplo, para la reacción del  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Sn}^{2+}$ :



Por lo tanto:

$$\Delta E = E_{\text{Fe}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - E_{\text{Sn}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

Para operar se multiplica y se divide por 2 el término logarítmico del hierro:

$$\Delta E = E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Sn}}^0 - \frac{0.0592}{1} \times \frac{2}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

Ahora se puede sacar factor común:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

De forma general:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

Donde Q es el cociente de reacción. Cuando se llega al equilibrio  $\Delta E$  se hace igual a cero y Q iguala a la constante de equilibrio:

$$\Delta E(\xi_{equ}) = 0 = \Delta E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log K$$

Operando:

$$\log K = \frac{n \times \Delta E^{\circ}}{0.0592}$$

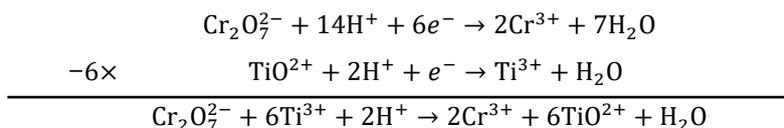
**Problema 6:** Dada la pila

Pt<sup>o</sup> | Ti<sup>3+</sup>(0.1M), TiO<sup>2+</sup> (0.02 M), pH=1 || Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(0.05M), Cr<sup>3+</sup> (0.01 M), pH=1 | Pt<sup>o</sup>

- Escribir las semirreacciones correspondientes a los dos electrodos y la reacción global iónica de la pila, debidamente ajustada.
- Determinar los potenciales del ánodo y el cátodo y la fem de la pila.
- Determina el valor de log K de la reacción.
- Determinar el valor de  $\Delta G$  al inicio y  $\Delta G^{\circ}$ .

**Datos:** E<sup>o</sup> (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/ Cr<sup>3+</sup>) = 1.33 V, E<sup>o</sup>(TiO<sup>2+</sup>/ Ti<sup>3+</sup>) = 0.1 V

- Las semirreacciones ajustadas como se vio en el Problema 2. La semirreacción con mayor E<sup>o</sup> se reducirá y por lo tanto será el cátodo, en este caso el dicromato se reduce y el Ti<sup>3+</sup> se oxida:



- El cátodo es el sistema redox que se reduce:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{dicr}}^{\circ} - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = 1.33 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{0.01^2}{0.05 \times 0.1^{14}} = 1.22 \text{ V}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ti}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2} = 0.1 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.1}{0.02 \times 0.1^2} = -0.06 \text{ V}$$

Por lo tanto:

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 1.22 - (-0.06) = 1.28 \text{ V}$$

La diferencia de potencial estándar es:

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{dicr}}^{\circ} - E_{\text{Ti}}^{\circ} = 1.33 - 0.1 = 1.23 \text{ V}$$

La fem de la pila también puede calcularse directamente a partir del cociente de reacción, teniendo en cuenta que se intercambian 6 electrones:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{TiO}^{2+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Ti}^{3+}]^6 [\text{H}^+]^2} = 1.23 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{0.01^2 \times 0.02^6}{0.05 \times 0.1^6 \times 0.1^2} = 1.28 \text{ V}$$

- El log K:

$$\log K = \frac{n \times \Delta E^{\circ}}{0.0592} = \frac{6 \times 1.23}{0.0592} = 125$$

- 

$$\Delta G = -nF \Delta E = -6 \times 96485 \times 1.28 = -741 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nF \Delta E^{\circ} = -6 \times 96485 \times 1.23 = -712 \text{ kJ}$$

También tenemos la relación:

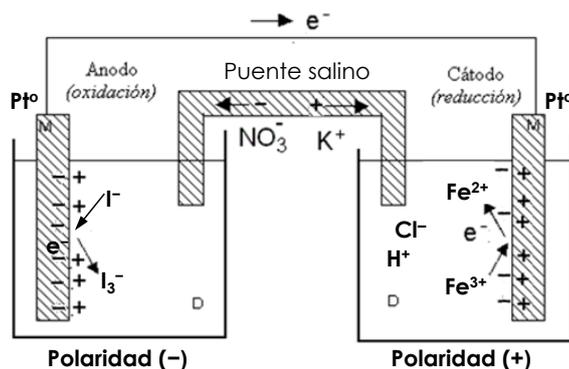
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -8.314 \times 298 \times 125 \times \ln 10 = -713 \text{ kJ}$$

**Problema 7:** Una pila está formada por un electrodo de Pt sumergido en una disolución 0.05 M de FeSO<sub>4</sub> y 0.1 M de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y otro con un electrodo de Pt sumergido en una disolución que contiene 0.005 M de I<sub>3</sub><sup>-</sup> y 0.1 M de KI. Entre las dos disoluciones se coloca un puente salino.

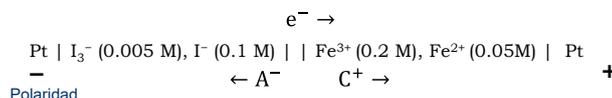
- Dibujar el esquema de la pila indicando el ánodo, el cátodo, la polaridad de los electrodos, cómo circulan los electrones y los iones, y la notación abreviada de la pila.
- Escribir la reacción ajustada, indicando el agente oxidante y el reductor.
- Calcular la constante de equilibrio de la reacción redox.
- Calcular la fuerza electromotriz de la pila a 25 °C.
- Si en el cátodo se pone oxalato 1 M calcular la fem

**Datos:** E° (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0.77 V, E° (I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>) = 0.55 V; pKs(FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)=6.7

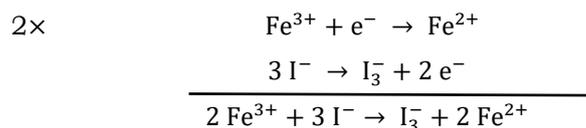
- El cátodo es el de mayor potencial estándar, en este caso el Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> y el esquema de la pila:



La notación abreviada:



- Las semirreacciones ajustadas y la reacción global son:



- La diferencia de potencial estándar es:

$$\Delta E^o = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^o = 0.77 - 0.55 = 0.22 \text{ V}$$

En la reacción se intercambian dos electrones, el log K será:

$$\log K = \frac{n \times \Delta E^o}{0.059} = \frac{2 \times 0.22}{0.059} = 7.46$$

- Para calcular la fem necesitamos las concentraciones que se obtienen de las especies disueltas, en el caso del Fe<sup>3+</sup>:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 0.1 = 0.2 \text{ M}$$

La diferencia de potencial de la pila será:

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} = 0.22 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.05^2 \times 0.005}{0.2^2 \times 0.1^3} = 0.235 \text{ V}$$

- El oxalato precipitará el Fe<sup>2+</sup> y del producto de solubilidad:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{10^{-6.7}}{1} = 10^{-6.7} \text{ M}$$

Y ahora la fem será:

$$\Delta E = 0.22 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(10^{-6.7})^2 \times 0.005}{0.2^2 \times 0.1^3} = 0.553 \text{ V}$$

**Problema 8:** Una pila voltaica consta de una lámina de platino en una disolución acuosa 0,1 M de permanganato potásico y 0,01 M de cloruro de manganeso (II) con un pH igual a 2 en un compartimento, y de una lámina de cobre sumergida en una disolución 0,02 M de sulfato de cobre en el otro.

- Dibujar la pila indicando el ánodo, el cátodo, la polaridad de los electrodos, cómo circulan los electrones y los iones. Indicar también la notación simplificada de la pila.
- Calcular a 25 °C la f.e.m. de la pila.
- Calcular la variación de energía libre a 25 °C.
- Si el pH del compartimento del cobre fuera igual a 8, ¿precipitaría el hidróxido de cobre (II)? Calcula la fem de la pila en ese caso.

**Datos:**  $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0.34 \text{ V}$   $F = 96485.3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $K_{ps} (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.2 \times 10^{-20}$

### Potenciales formales y condicionales

En la práctica, puede ser difícil reproducir exactamente las condiciones del estado estándar debido a que los iones generan interacciones que modifican el potencial químico de las especies y a la aparición de reacciones laterales. Por ejemplo,  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}$  hace referencia a una disolución de los iones hidratados en concentración unidad y sin interacción entre ellos ni con otras especies del medio. Cuando aparecen fuerzas intermoleculares entre los iones debe cambiarse las concentraciones por actividades evaluando los coeficientes de actividad, además, los iones metálicos forman complejos con los  $\text{OH}^-$  del agua y otros aniones presentes. Se define como potencial formal o condicional al potencial estándar de un par redox en unas condiciones concretas, en las cuales las concentraciones formales o condicionales son la unidad. La concentración condicional incluye a todas las especies en disolución de un estado de oxidación, por ejemplo,  $[\text{Fe}(\text{II})]$  indica la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en todas las formas en que se encuentre en disolución ya sea como ion hidratado o formando complejos. En la Tabla 2 se muestra algunos potenciales formales de interés.

Cuando solo cambia el pH, se calcula el potencial en condiciones estándar ( $C = 1 \text{ M}$ ) pero utilizando el pH indicado. Por ejemplo, el valor mostrado en la Tabla 2 para el hidrógeno a  $\text{pH} = 7$ :

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \quad E = 0.0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0.0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(10^{-7})^2} = -0.414 \text{ V}$$

Un caso interesante es cuando el estado estándar pasa de medio ácido ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ ) a medio básico ( $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$ ), aunque podría calcularse de igual forma:

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} \quad E = 0.0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0.0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(10^{-14})^2} = -0.828 \text{ V}$$

es más interesante tener en cuenta los equilibrios implicados como se muestra con más detalle en el problema 9.

**Tabla 2.** Potencial estándar de reducción de algunos pares redox de interés en agua a 25 °C.

Semireacción	E° (V)
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.70 en HClO <sub>4</sub> 1M 1.28 en HCl 1M
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.00 en HCl 1 M 1.11 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.70 en HCl 1M 0.46 en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2 M
<b>Potenciales formales fisiológicos a pH = 7</b>	
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0.815 (25 °C)
<b>Citocromo c</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) + $\text{e}^- \rightleftharpoons$ <b>Citocromo c</b> ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0.26 (37 °C)
<b>piruvato</b> + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ <b>lactato</b>	-0.18 (37 °C)
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADH}$	-0.32 (37 °C)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	-0.414 (25 °C)

**Problema 9:** Obtén el potencial estándar del sistema H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> en medio básico.,

A partir de la ecuación de Nernst en medio ácido:

$$E = E_{\text{ácido}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

Sustituyendo en esta ecuación [H<sup>+</sup>], considerando el equilibrio del agua:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$E = E_{\text{ácido}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2} [\text{OH}^-]^2}{K_w^2} = E_{\text{básico}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log (P_{\text{H}_2} [\text{OH}^-]^2)$$

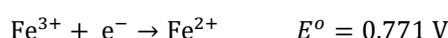
donde:

$$E_{\text{básico}}^{\circ} = E_{\text{ácido}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{K_w^2} = 0.0 - 0.05916 \times 14 = -0.828 \text{ V}$$

También debe considerarse que al realizar el cambio de medio ácido a medio básico puede cambiar la naturaleza de las especies implicadas como se muestra en el Apéndice I. En ocasiones puede calcularse el potencial condicional si se conocen las constantes de las reacciones laterales.

**Problema 10:** Obtén el potencial estándar condicional del sistema Fe(III)/Fe(II) en HCl 1M

De la tabla tenemos:



Ambos cationes forman complejos débiles con el cloruro, por ejemplo:



Las concentraciones libres de los cationes pueden ponerse en función de las concentraciones totales o

condicionales en disolución mediante sus fracciones molares en sus equilibrios laterales:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \delta_{\text{Fe}^{3+}}[\text{Fe(III)}] = \frac{[\text{Fe(III)}]}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \delta_{\text{Fe}^{2+}}[\text{Fe(II)}] = \frac{[\text{Fe(II)}]}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Donde:

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 = 1 + 10^{0.6-0} + 10^{0.7-0} = 10.0$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 1 + \beta_1[\text{Cl}^-] = 1 + 10^{0.4-0} = 3.51$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E^\circ - 0.0592 \log \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}[\text{Fe(II)}]}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}[\text{Fe(III)}]}$$

Finalmente:

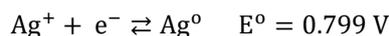
$$E' = E^\circ - 0.0592 \log \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} = 0.771 - 0.0592 \log \frac{10.0}{3.51} = 0.74 \text{ V}$$

El potencial disminuye debido a la estabilización del  $\text{Fe}^{3+}$  por la formación de los complejos más estables que los de  $\text{Fe}^{2+}$ . Sin embargo, el valor es algo diferente al que se da en la Tabla 2, debido a que no se han considerado los coeficientes de actividad.

Vemos que en el caso de equilibrios laterales el potencial depende de las constantes de las reacciones laterales. Por ello, es posible utilizar las medidas de potencial para calcular el valor de estas constantes, por ejemplo es posible calcular el producto de solubilidad midiendo los potenciales en ausencia y en presencia del agente precipitante.

**Problema 11:** El par redox  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  tiene un potencial estándar de reducción de 0.799 V. Se construye una semicelda con 10 mL de una disolución de  $\text{Ag}^+$  0.02 M y 10 mL de otra disolución de cloruro 0.1 M y el potencial de la semicelda frente al electrodo estándar de hidrógeno es 0.305 V. Determinar el producto de solubilidad del cloruro de plata.

El sistema plata:



Y la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$$

Si hay cloruro en exceso precipitará el cloruro de plata y la concentración de plata libre vendrá dada por la constante de solubilidad:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

A partir de la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.0592 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^\circ - 0.0592 \log[\text{Cl}^-]$$

Necesitamos saber la concentración de cloruro libre sin precipitar. Las concentraciones iniciales:

$$[\text{Ag}^+]_o = \frac{0.02 \times 10}{10 + 10} = 0.01 \text{ M} \quad [\text{Cl}^-]_o = \frac{0.1 \times 10}{10 + 10} = 0.05 \text{ M}$$

El reactivo limitante es la plata, por lo que:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_o - [\text{Ag}^+]_o = 0.05 - 0.01 = 0.04 \text{ M}$$

Por lo tanto:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.0592 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 0.799 + 0.0592 \times \log K_s - 0.0592 \log 0.04 = 0.305$$

Operando

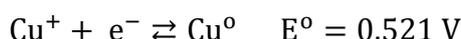
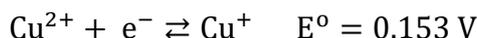
$$\log K_s = -9.74 \quad pK_s = 9.74$$

Podemos ver que para el par  $\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ :

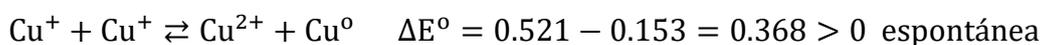
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 + 0.0592 \times \log K_s = 0.799 - 0.0592 \times 9.74 = 0.222 \text{ V}$$

### ***Sistemas poliredox. Dismutación***

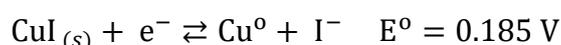
Al igual que los sistemas ácido-base polipróticos, también existen sistemas poliredox integrados por más de dos especies en diferentes estados de oxidación que pueden transformarse unas en otras por transferencia de electrones. Un ejemplo es el sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ :



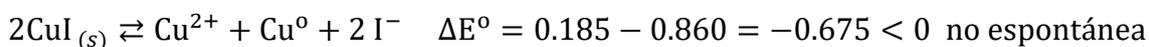
Las especies con estados de oxidación intermedios dentro de un sistema redox, como el  $\text{Cu}^+$  en el ejemplo anterior, pueden tanto oxidarse como reducirse, por ello podrían reaccionar consigo mismas dando lugar a una reacción de dismutación o desproporción:



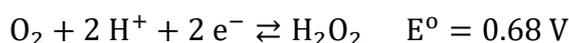
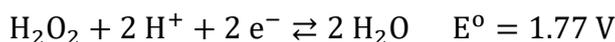
Como el  $\Delta E^{\circ}$  de la reacción de dismutación es positivo, la reacción será espontánea y la especie intermedia no será termodinámicamente estable. En el caso anterior, el  $\text{Cu}^+$  puede estabilizarse si forma un precipitado:



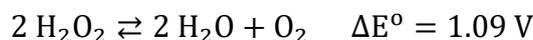
Y la dismutación:



En algunos casos los factores cinéticos permiten que una especie inestable no experimente de forma apreciable la dismutación, este es el caso del peróxido de hidrógeno:

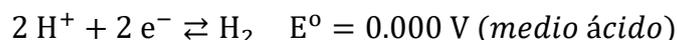
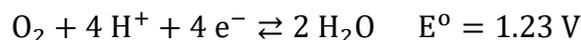


Y la reacción de dismutación:

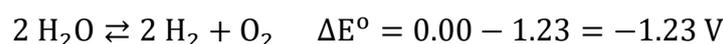


### ***Sistemas redox del agua***

En el estudio de los equilibrios ácido-base vimos que el agua era una especie anfótera que podía protonarse o ceder un protón. El agua también puede oxidarse para dar oxígeno y reducirse para dar hidrógeno:



Los potenciales estándar nos indican que el agua es un reductor y un oxidante muy débil, y la reacción de dismutación:



Por lo tanto el agua es muy estable frente a la dismutación. En ambos casos el potencial depende del pH:

$$E_{O_2/H_2O} = 1.23 - \frac{0.059}{4} \log\left(\frac{1}{P_{O_2} [H^+]^4}\right)$$

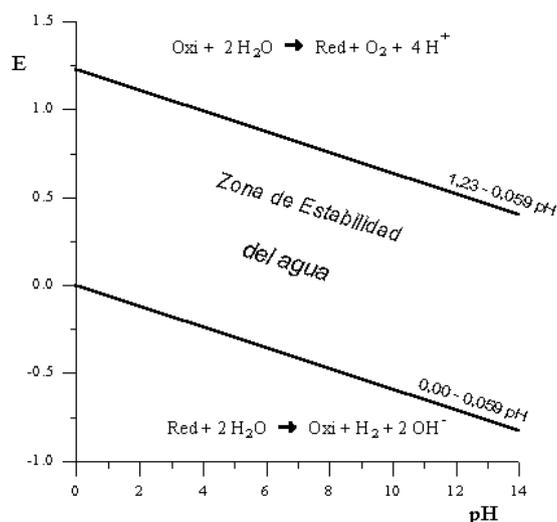
$$E_{H_2O/H_2} = -0.828 - \frac{0.059}{2} \log(P_{H_2} [OH^-]^2)$$

Si consideramos que ambas presiones son igual a 1atm:

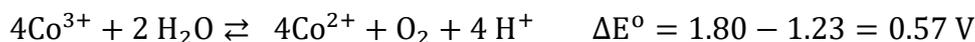
$$E_{O_2/H_2O} = 1.23 - 0.059 \times \text{pH}$$

$$E_{H_2O/H_2} = 0.00 - 0.059 \times \text{pH}$$

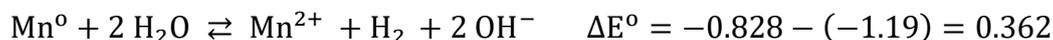
En la figura se muestran estas líneas, para ambos sistemas redox:



De forma similar a las reacciones ácido-base, el agua impone límites a las especies que pueden existir en medio acuoso de forma estable. Las especies que pueden subsistir en disolución acuosa sin oxidar o reducir al agua deben tener potenciales de reducción que se encuentren entre los dos límites definidos por ambas líneas. A pH=7  $E_{O_2/H_2O} = 0.817 \text{ V}$  y  $E_{H_2O/H_2} = -0.412 \text{ V}$ , de forma que a este pH no pueden existir especies oxidantes con  $E > 0.817$  pues oxidarían el agua a oxígeno, ni reductores con  $E < -0.412$  pues la reducirían a hidrógeno. Así, el Co(III) no es estable dado que el par  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  tiene un  $E^\circ = 1.80 \text{ V}$ :



Los metales activos también son capaces de reducir al agua, por ejemplo el Mn metálico:



Sin embargo, hay que tener en cuenta que muchas reacciones en las que interviene el agua son lentas, por lo que, en la práctica, pueden existir en disolución especies termodinámicamente inestables como el permanganato y el dicromato.

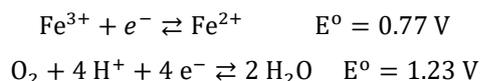
### 5. Cálculos en el equilibrio

Lo primero que hay que considerar es que una vez alcanzado el equilibrio todos los pares tienen el mismo potencial que es el potencial de la disolución en el equilibrio. Esto es, **en el equilibrio el potencial toma un valor único** para la disolución. Fuera del equilibrio el potencial de cada par es diferente y por eso tienen lugar las reacciones redox.

Los cálculos exactos en equilibrios redox son complicados debido a la estequiometría y suelen requerir métodos numéricos y aunque se podrían aplicar los mismos procedimientos que en el resto de equilibrios, cuando hay una sola reacción se pueden abordar de forma conveniente mediante los balances de grado de avance de la reacción y en muchas ocasiones aplicar la aproximación del reactivo limitante. Además, debe considerarse que los resultados obtenidos de estos cálculos son termodinámicos o teóricos. En la práctica se pueden encontrar problemas cinéticos, de irreversibilidad de las reacciones, de reacciones laterales, de formación de gases, de estados de oxidación múltiples y de interacciones en el electrodo que den lugar a resultados diferentes a los calculados. Veamos primero una reacción no espontánea:

**Problema 13:** Obtener el potencial de una disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  0.1 M en agua a  $\text{pH}=0$ .

El Fe(III) es oxidante y oxidará al agua:



Y la reacción global será:



Claramente la reacción no es espontánea, pero tendrá lugar en un grado de avance muy pequeño para que se igualen ambos potenciales. Si consideramos que las condiciones iniciales no se alteran en el equilibrio, el agua impone un potencial:

$$E = 1.23 + \frac{0.0592}{4} \log(P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = 1.23 + \frac{0.0592}{4} \log(0.21 \times 1^4) = 1.22 \text{ V}$$

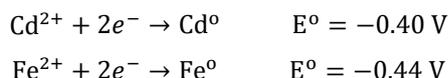
donde se ha considerado que la presión parcial del oxígeno atmosférico es  $P_{\text{O}_2}=0.21$  atm. En el equilibrio, el potencial es único:

$$E = 1.22 = 0.77 - 0.0592 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{0.1} \quad \rightarrow \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \times 10^{-\frac{1.22-0.77}{0.0592}} = 2.5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Si la reacción es espontánea pero no cuantitativa se aplican los balances de reacción:

**Problema 12:** Se añade polvo de Fe metálico en exceso a una disolución de  $\text{Cd}^{2+}$  0.02 M. Calcula las concentraciones y el potencial en el equilibrio.

Las semirreacciones:



Y la reacción global:



La constante:

$$\log K = \frac{n \times \Delta E^\circ}{0.0592} = \frac{2 \times 0.04}{0.0592} = 1.35 \quad K = 22.4$$

Los balances de reacción:

$$\begin{aligned}[\text{Cd}^{2+}] &= 0.02 - x \\ [\text{Fe}^{2+}] &= x\end{aligned}$$

Sustituyendo en la constante:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{x}{0.02 - x} = 22.4$$

Resolvemos la ecuación:

$$23.4x - 0.448 = 0 \quad x = 0.01915$$

y las concentraciones en el equilibrio:

$$[\text{Cd}^{2+}] = 0.02 - x = 0.02 - 0.01915 = 8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = x = 0.01915 \text{ M}$$

Para el potencial puede utilizarse cualquier ecuación de Nernst:

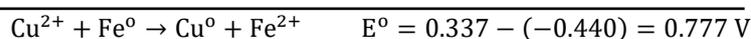
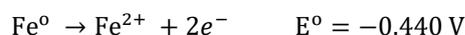
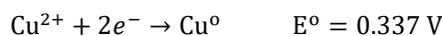
$$E = -0.44 + \frac{0.0592}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] = -0.44 + \frac{0.0592}{2} \log 0.01915 = -0.491 \text{ V}$$

$$E = -0.40 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Cd}^{2+}] = -0.40 - \frac{0.059}{2} \log 8.5 \times 10^{-4} = -0.491 \text{ V}$$

Sin embargo, en los casos más usuales y con más utilidad práctica, las constantes son muy elevadas y las reacciones son cuantitativas por lo que puede aplicarse el **reactivo limitante**:

**Problema 14:** Se añade polvo de Fe metálico en exceso a una disolución de sulfato de cobre 0.05 M. Calcula las concentraciones y el potencial en el equilibrio.

Las semirreacciones ajustadas:



El log K:

$$\log K = \frac{n \times \Delta E^\circ}{0.0592} = \frac{2 \times 0.777}{0.0592} = 26.3$$

la reacción es cuantitativa y podemos aplicar el reactivo limitante que en este caso es el  $\text{Cu}^{2+}$  pues el hierro metálico está en exceso. Por lo tanto  $x=0.02$  y de los balances de reacción:

$$[\text{Fe}^{2+}] = x = 0.05 \text{ M}$$

y de su ecuación de Nernst:

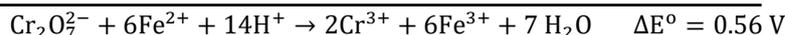
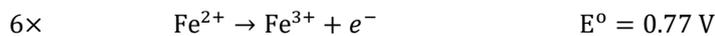
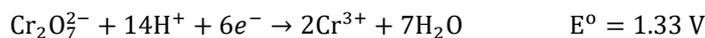
$$E = -0.440 + \frac{0.0592}{2} \times \log[\text{Fe}^{2+}] = -0.440 + \frac{0.0592}{2} \log 0.05 = -0.479 \text{ V}$$

Ahora considerando la ecuación del reactivo limitante, podemos obtener su concentración:

$$E = -0.479 = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}] \quad \rightarrow \quad [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2 \times \frac{0.479+0.337}{0.0592}} = 2.7 \times 10^{-28} \text{ M}$$

**Problema 15:** Se tienen 20 mL de una disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  0.03 M. Determina las concentraciones en el equilibrio y el potencial de la disolución cuando se añaden 3 mL de una disolución de dicromato 0.02 M. Realiza los mismos cálculos si se añaden 6.5 mL de la disolución de dicromato. Considera que  $[\text{H}^+]=0.6 \text{ M}$  en todo momento.

La reacción ajustada:



La constante de equilibrio:

$$\log K = \frac{n \times \Delta E^\circ}{0.059} = \frac{6 \times 0.56}{0.059} = 56.9$$

Aplicaremos la aproximación del reactivo limitante pues la constante es grande. Las concentraciones iniciales son:

$$C_{\text{Fe}} = \frac{0.03 \times 25}{25 + 3} = 0.02679 \text{ M} \quad C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0.02 \times 3}{25 + 3} = 0.002143 \text{ M}$$

Los grados de avance máximos de cada reactivo:

$$x_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}}}{6} = \frac{0.02679}{6} = 0.004465 \quad x_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.002143$$

El reactivo limitante es el dicromato y  $x=0.002143$ , de los balances de grado de avance:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} - x = 0$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}} - 6x = 0.02679 - 6 \times 0.002143 = 0.01393 \text{ M}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2x = 2 \times 0.002143 = 0.004286 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 6x = 6 \times 0.002143 = 0.01286 \text{ M}$$

El potencial de equilibrio se calcula con el par en exceso:

$$E = 0.77 - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.77 - 0.059 \times \log \frac{0.01393}{0.01286} = 0.768 \text{ V}$$

Y para el dicromato:

$$E = 0.768 = 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \quad [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{0.004286^2}{0.6^{14}} 10^{6 \frac{0.768-1.33}{0.059}} = 1.6 \times 10^{-59} \text{ M}$$

Para 6.5 mL:

$$C_{\text{Fe}} = \frac{0.03 \times 25}{25 + 6.5} = 0.02381 \text{ M} \quad C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0.02 \times 6.5}{25 + 6.5} = 0.004127 \text{ M}$$

$$x_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}}}{6} = \frac{0.02381}{6} = 0.003968 \quad x_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.004127$$

El reactivo limitante es el hierro y  $x=0.003968$ , de los balances de grado de avance:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} - x = 0.004127 - 0.003968 = 0.000159 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}} - 6x = 0 \text{ (cuidado con el error de redondeo)}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2x = 2 \times 0.003968 = 0.007936 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 6x = 6 \times 0.003968 = 0.02381 \text{ M}$$

El par en exceso es el dicromato:

$$E = 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{0.007936^2}{0.000159 \times 0.6^{14}} = 1.303 \text{ V}$$

Y el  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$E = 1.303 = 0.77 - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.02381 \times 10^{-\frac{1.303-0.77}{0.059}} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ M}$$

**Problema 16:** Una celda electroquímica a 25 °C está constituida por dos semiceldas conectadas a través de un puente salino. En la primera semicelda se coloca un electrodo de plomo en el seno de una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.01 M, y en la otra semicelda se coloca un electrodo de Pt en una disolución de  $\text{HClO}$  0.06 M y  $\text{HCl}$  0.1 M

- Dibuja un esquema de la pila, indicando el ánodo y el cátodo, la polaridad de los electrodos, cómo circulan los electrones y los iones y la notación abreviada.
- Escribe las semirreacciones y la reacción global de la pila ajustada.
- Calcula la fuerza electromotriz de la pila.
- Calcula la concentración de las distintas especies en cada semicelda cuando se agote la pila y el potencial de cada electrodo.
- Si se sustituye la disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  por una disolución saturada de  $\text{PbSO}_4$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2 M ¿cuánto valdrá ahora la fuerza electromotriz?

**Datos:**  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) = -0.126 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = +1.50 \text{ V}$ ;  $\text{pK}_{\text{PS}}(\text{PbSO}_4) = 7.80$

## 6. Tipos de electrodos

En la práctica el concepto de electrodo puede ser ambiguo:

- a) En una celda electroquímica es la superficie en la que se realiza el intercambio de electrones en cada semicelda. Puede ser:

**Activo:** Participan en la reacción redox además conducir los electrones (Zn, Cu,...). Se consume o se forma a medida que se produce la reacción

**Inerte:** No participa en la reacción redox, solo da soporte físico a la transferencia de electrones (Pt, Au, C grafito,...) Por ejemplo  $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ .

- b) Puede referirse a una semicelda completa como el electrodo estándar de hidrógeno. En la práctica pueden ser:

**Electrodo de referencia:** mantiene un potencial constante que sirve de referencia, como el electrodo Ag/AgCl(s) o el estándar de hidrógeno.

**Electrodo indicador:** su potencial respecto al de referencia es la señal que se mide. Se trabaja en condiciones de elevada resistencia para que la reacción no tenga lugar y el potencial sea estable.

**Electrodo de trabajo:** como el indicador pero se trabaja en condiciones en las que la reacción redox se produce. Suele utilizarse juntamente con un electrodo auxiliar o contraelectrodo para proteger el electrodo de trabajo.

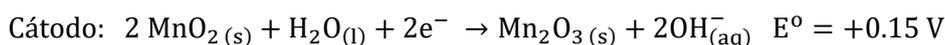
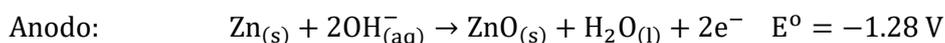
- c) Comercialmente puede referirse a una celda electroquímica lista para su uso en la medición de potenciales como el electrodo de vidrio, o los electrodos selectivos.

## 7. Pilas comerciales y baterías

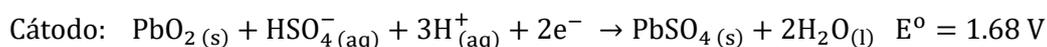
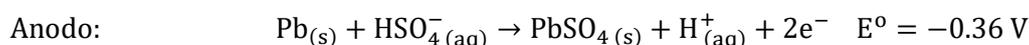
Una batería es una fuente de energía que almacenan energía química para liberarla como energía eléctrica. Los procesos redox llevados a cabo en las *baterías* facilita la obtención de energía fácilmente transportable. Están compuestas por una o más celdas voltaicas que se utiliza como fuente de electricidad para alimentar dispositivos externos.

### Tipos de baterías:

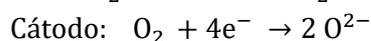
- **Primarias:** Reacción no reversible, no se pueden recargar, cuando se agotan se reemplazan. El ejemplo más común es la pila alcalina:



- **Secundarias:** Pueden recargarse. Por ejemplo, las baterías de Pb, níquel-cadmio, ion litio. La batería de los automóviles es la batería de plomo:

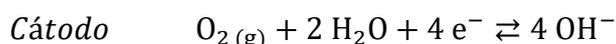
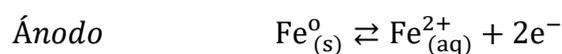


**De combustible:** Los reactivos se suministran en un flujo continuo lo que permite obtener energía de forma ininterrumpida. Por ejemplo, la pila de hidrógeno-oxígeno.  $C(s) | H_{2(g)} | KOH_{(aq)}, H_2O | O_{2(g)} | C(s)$   $\Delta E^\circ = 1.23 \text{ V}$

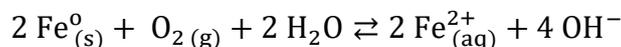


## 8. Fenómenos de corrosión

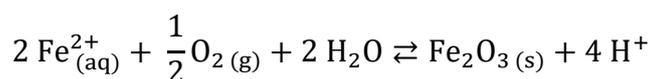
La *corrosión* es un proceso natural de deterioro de metales mediante el ataque oxidativo del ambiente para formar compuestos más estables. En general la corrosión se relaciona con la oxidación atmosférica de los metales y es un problema grave que cuesta grandes cantidades de dinero en protección, reparación y sustitución de piezas dañadas. De forma general podemos ver la corrosión como un proceso electroquímico con tres componentes, un ánodo, un electrolito (disolución conductora de la electricidad) y un cátodo. El ánodo es la parte del metal que se oxida pasando los cationes al electrolito y los electrones al metal por donde viajan al cátodo que es la zona en la que se produce la reducción. El cátodo puede ser el mismo metal u otro en contacto eléctrico. La corriente eléctrica es un flujo de electrones que van por el metal del ánodo al cátodo y un flujo de iones fluyendo dentro del electrolito según su carga. Por ejemplo, la corrosión primaria del hierro:



Y la reacción global:



Por otra parte, el oxígeno atmosférico oxida el  $Fe^{2+}$  y forma óxido de hierro (herrumbre):



La oxidación tiene lugar en las zonas tensionadas del metal y en los extremos.

Algunos procedimientos para proteger contra la corrosión son:

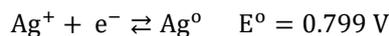
- **Recubrimientos:** Recubrir la superficie del metal con una capa protectora, por ejemplo una pintura.
- **Pasivación:** Cuando es posible, el metal se recubre con una capa de óxido impermeable (pasiva) que impide la oxidación. Este es el caso del aluminio.
- **Galvanizado,** protección catódica y ánodo de sacrificio. Se pone en contacto con un metal más oxidable (Zn, Mg). El Fe será el cátodo y donde se reduce el  $O_2$  a  $H_2O$ . El Zn es el ánodo y se oxida, los electrones del Zn van al Fe y lo protegen de la oxidación.

**Apéndice I:** Potencial estándar y condiciones de reacción.

Veamos algunos ejemplos más de obtención del potencial estándar al cambiar las condiciones de reacción. Un ejemplo sencillo es la relación entre el potencial de un sistema metálico y el metal sal insoluble.

**Problema 17:** Obtén el potencial estándar del sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  en un medio con cloruro.

El sistema plata:



Y la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.0592 \log[\text{Ag}^+]$$

Si hay cloruro precipitará el cloruro de plata y:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.0592 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^\circ - 0.0592 \log[\text{Cl}^-]$$

donde

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^\circ + 0.0592 \log K_s = 0.799 - 0.0592 \times 9.75 = 0.222 \text{ V}$$

Ambas ecuaciones dan el mismo potencial, pero es más sencillo utilizar la del ion en exceso pues se conoce su concentración mediante el reactivo limitante. Por ejemplo si inicialmente hay 0.1 M de plata y 0.06 M de cloruro, prácticamente todo el cloruro precipitará y quedará  $0.1 - 0.06 = 0.04$  M de plata por lo que el potencial será:

$$E = 0.799 + 0.0592 \log 0.04 = 0.716 \text{ V}$$

El mismo potencial se obtiene si utilizamos la ecuación del sistema metal-sal insoluble, pero primero debemos conocer el cloruro en equilibrio:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9.75}}{0.04} = 4.45 \times 10^{-9} \text{ M}$$

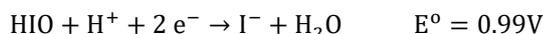
Finalmente:

$$E = 0.222 - 0.059 \log 4.45 \times 10^{-9} = 0.716 \text{ V}$$

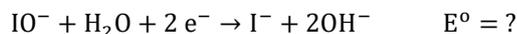
Al cambiar las condiciones estándar de  $\text{pH}=0$  a  $\text{pH}=14$ , puede cambiar la naturaleza de las especies del sistema por lo que deben considerarse, además de la constante de autoionización del agua, las constantes de acidez de las especies.

**Problema 18:** Obtén el potencial estándar del sistema  $\text{HIO}/\text{I}^-$  en medio básico.

En medio ácido:



En medio básico el HIO estará disociado y el  $\text{H}^+$  debe cambiarse por  $\text{OH}^-$ , añadiéndolo en ambas partes de la reacción:



De las constantes  $K_w$  y  $K_a$ :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{HIO}] = \frac{[\text{IO}^-][\text{H}^+]}{K_a} = K[\text{IO}^-][\text{H}^+]$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst en medio ácido:

$$E = 0.99 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{I}^-]}{[\text{HIO}][\text{H}^+]} = 0.99 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{I}^-]}{K[\text{IO}^-][\text{H}^+][\text{H}^+]}$$

$$E = 0.99 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{I}^-][\text{OH}^-]^2}{K[\text{IO}^-]K_w^2}$$

donde:

$$E^{\circ}_{\text{básico}} = 0.99 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{K K_w^2} = 0.99 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{10^{11-2 \times 14}} = 0.49 \text{ V}$$

Y la ecuación en medio básico será:

$$E = 0.49 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[I^-][OH^-]^2}{[IO^-]}$$

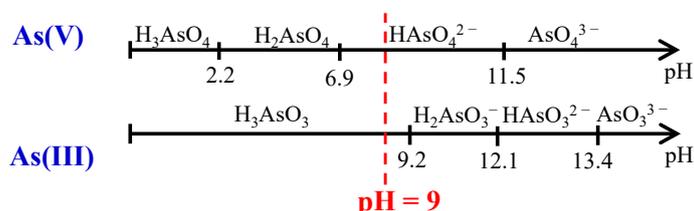
Cuando no predomina una especie claramente se calculan los potenciales estándar condicionales que consideran la concentración total (condicional) del oxidante y el reductor en la disolución.

**Problema 19:** Calcula el potencial estándar condicional del par arseniato/arsenito a pH=9  $E^{\circ}(H_3AsO_4/H_3AsO_3)=0.56 \text{ V}$

La semirreacción en medio ácido será:



De las tablas obtenemos los  $pK_{as}$  de ambos ácidos y construimos su diagramas de predominio:



A un pH dado:

$$[H_3AsO_4] = \delta_{H_3AsO_4} [As(V)]$$

$$[H_3AsO_3] = \delta_{H_3AsO_3} [As(III)]$$

Donde  $[As(III)]$  y  $[As(V)]$  son las concentraciones condicionales o totales de cada estado de oxidación en disolución. Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H_3AsO_3]}{[H_3AsO_4][H^+]^2} = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{\delta_{H_3AsO_3} [As(III)]}{\delta_{H_3AsO_4} [As(V)][H^+]^2}$$

Que puede ponerse como:

$$E = E^{o'} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[As(III)]}{[As(V)]}$$

Donde:

$$E^{o'} = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{\delta_{H_3AsO_3}}{\delta_{H_3AsO_4} [H^+]^2}$$

A pH=9, el As(V) estará principalmente como  $HAsO_4^{2-}$  y el As(III) como  $H_3AsO_3$  y  $H_2AsO_3^-$ . Las fracciones molares de ambos ácidos a pH=9 serán:

$$\delta_{H_3AsO_4} = \frac{\beta_3 h^3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} = \frac{10^{20.6-27}}{1 + 10^{11.5-9} + 10^{18.4-18} + 10^{20.6-27}} = 1.26 \times 10^{-9}$$

$$\delta_{H_3AsO_3} = \frac{\beta_3 h^3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} = \frac{10^{34.7-27}}{1 + 10^{13.4-9} + 10^{25.5-18} + 10^{34.7-27}} = 0.613$$

Sustituyendo:

$$E^{o'} = 0.56 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.613}{1.26 \times 10^{-9} \times (10^{-9})^2} = -0.23 \text{ V}$$

Este valor puede utilizarse cuando el pH permanece constante en un valor igual a 9.