



BLOQUE III

EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE
OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES REDOX

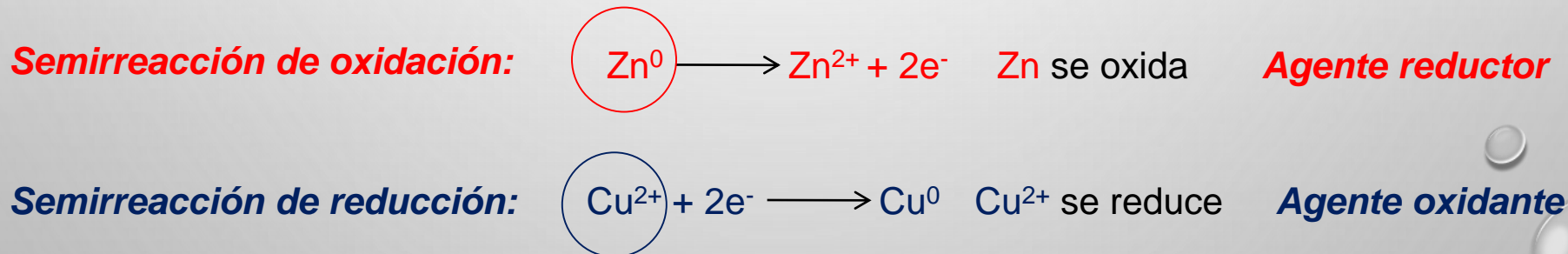
- CONCEPTOS BÁSICOS.
- CELDAS ELECTROQUÍMICAS.
- POTENCIALES DE ELECTRODO.
- ECUACIÓN DE NERNST.

CONCEPTOS BÁSICOS

Rama de la química que estudia la transformación entre energía eléctrica y energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones de oxidación-reducción, donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química.

Reacciones de oxidación-reducción

Son reacciones de transferencia de electrones de una sustancia a otra:
“Siempre que algo se oxida, algo se reduce”

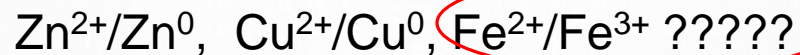


Una reacción de oxidación-reducción es un tipo de reacción en la que se transfieren electrones de un reactivo a otro. Una sustancia que tiene una fuerte afinidad por los electrones se conoce como agente oxidante u oxidante; el agente oxidante, como su nombre indica, tiene facilidad para oxidar a otras especies y él mismo sufre reacciones de reducción. El agente reductor o reductor es una especie que cede electrones con facilidad, sufriendo por tanto él mismo reacciones de oxidación.

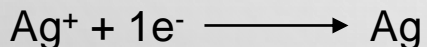
Cualquier reacción redox puede dividirse en dos semirreacciones, donde se especifica las especies que ganan y las que pierden electrones.

Sistema redox (par redox):

Forma oxidada / Forma reducida



Un alambre de cobre reacciona con nitrato de plata para dar lugar a la formación de plata metálica. ¿Cuál es el agente oxidante en la reacción?



Ag^+ se reduce

Ag^+ es el agente oxidante

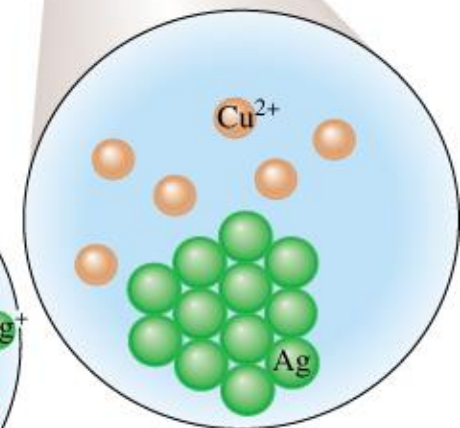
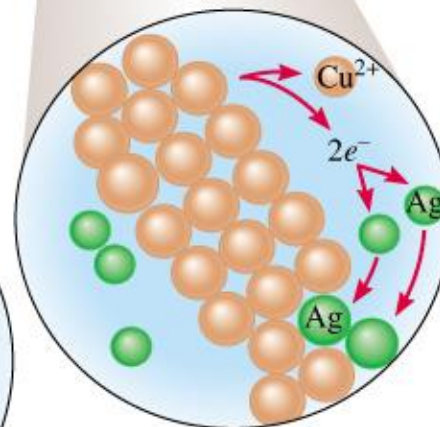
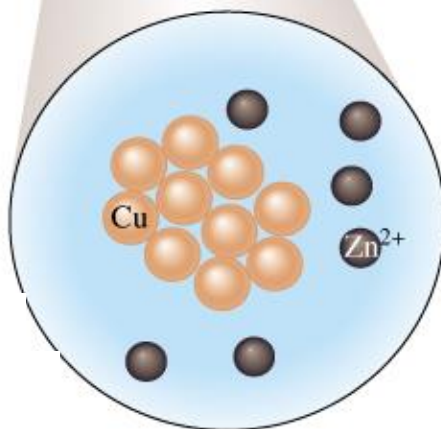
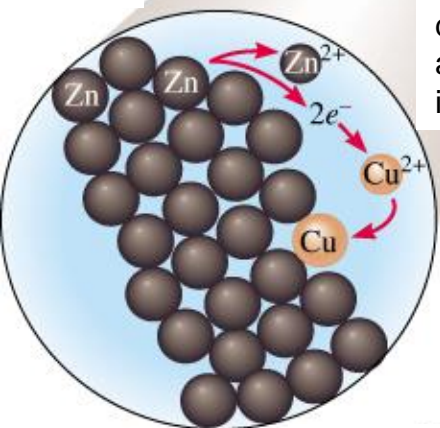
Un mismo compuesto puede actuar como oxidante o como reductor dependiendo de con quien se le enfrente.

Barra de Zn
en
disolución
acuosa de
 CuSO_4



Alambre de
cobre en
disolución
acuosa de
 AgNO_3

Los iones Cu^{2+} se
convierten en átomos
de Cu. Los átomos
de Zn se incorporan
a la disolución como
iones Zn^{2+}

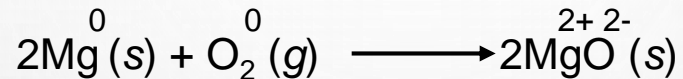


los átomos de Cu se
incorporan a la
disolución como iones
 Cu^{2+} y los iones Ag^+ se
convierten en Ag
sólida

CELDA ELECTROQUÍMICA

En los procesos electroquímicos :

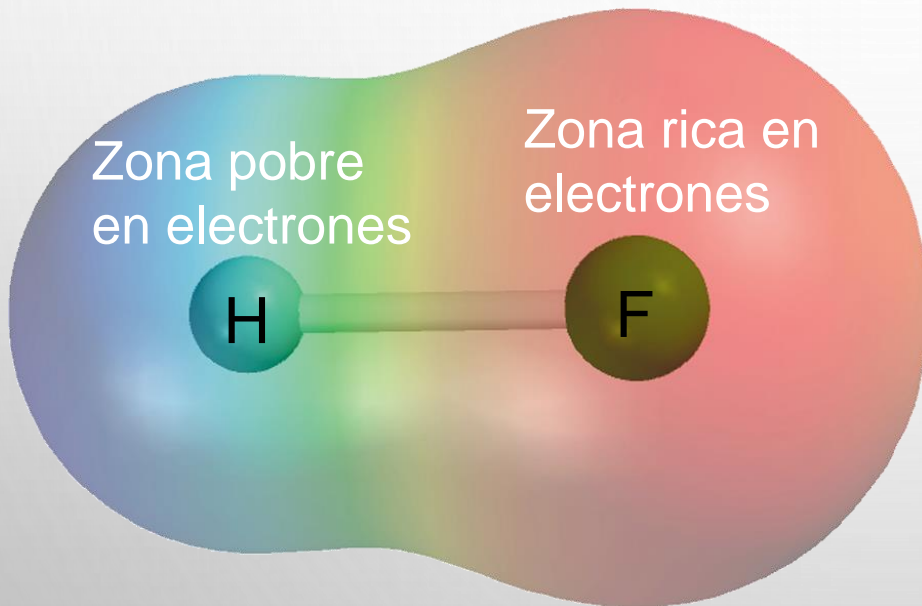
- La energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o
- La energía eléctrica se consume para provocar que una reacción no espontánea tenga lugar



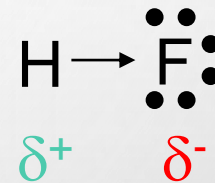
NÚMERO DE OXIDACIÓN

Es la carga que tendría un átomo en una molécula (o un compuesto iónico) si se transfiriesen totalmente sus electrones.

Enlace covalente polar o enlace polar



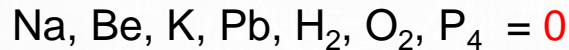
Pobre en e^- Rico en e^-



Carga formal +1 Carga formal -1

NÚMERO DE OXIDACIÓN

1.- Los elementos libres (estado no combinado) tienen un número de oxidación igual a cero.



2.- En iones monatómicos, el número de oxidación es igual a la carga del ión.



3.- El del oxígeno **normalmente** es **-2**. Excepto en el H_2O_2 y O_2^{2-} que es **-1**.

4.- El del hidrógeno es **+1** excepto cuando se encuentra unido a metales formando compuestos binarios (NaH). En estos casos, su número es de **-1**.

5.- Los metales del grupo IA tienen número de oxidación **+1**, los del grupo IIA **+2**; el flúor siempre **-1**.

6.- La suma de los números de oxidación de todos los átomos de una molécula neutra debe ser **0**, si es un ión debe ser igual a la carga neta del ión.

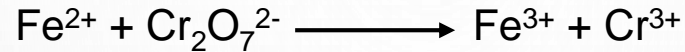
Números de oxidación de los elementos en sus compuestos

1 1A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A	
1 H +1 -1																2 He	
3 Li +1	2 2A 4 Be +2											5 B +3	6 C +4 +2 -4	7 N +5 +4 +3 +2 +1 -3	8 O +2 -1 -2	9 F -1	10 Ne
11 Na +1	12 Mg +2											13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +3 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +6 +5 +4 +3 +2 +1 -1	18 Ar
19 K +1	20 Ca +2	3 3B 21 Sc +3	4 4B 22 Ti +4 +3 +2	5 5B 23 V +5 +4 +3 +2	6 6B 24 Cr +6 +5 +4 +3 +2	7 7B 25 Mn +7 +6 +4 +3 +2	8 8B 26 Fe +3 +2	9 8B 27 Co +3 +2	10 8B 28 Ni +2	11 1B 29 Cu +2 +1	12 2B 30 Zn +2	31 Ga +3	32 Ge +4 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +5 +3 +1 -1	36 Kr +4 +2
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +5 +4	42 Mo +6 +4 +3	43 Tc +7 +6 +4	44 Ru +8 +6 +4 +3	45 Rh +4 +3 +2	46 Pd +4 +2	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3	50 Sn +4 +2	51 Sb +5 +3 -3	52 Te +6 +4 -2	53 I +7 +5 +1 -1	54 Xe +6 +4 +2
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +6 +4	75 Re +7 +6 +4	76 Os +8 +4	77 Ir +4 +3	78 Pt +4 +2	79 Au +3 +1	80 Hg +2 +1	81 Tl +3 +1	82 Pb +4 +2	83 Bi +5 +3	84 Po +2	85 At -1	86 Rn

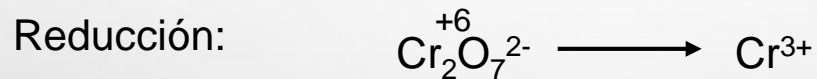
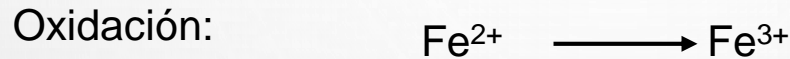
Ajuste de las ecuaciones redox en medio ácido

Ejemplo: oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (medio ácido)

1.- Se escribe la reacción sin ajustar en su forma iónica



2.- Se separa en dos partes formando las dos semirreacciones



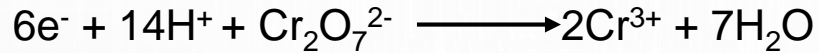
3.- Se ajustan los átomos distintos a O y H en cada semireacción.



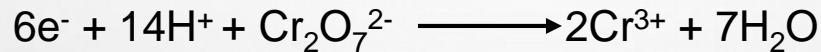
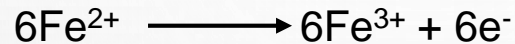
4.- Se añade H_2O para ajustar los átomos de O y H^+ para ajustar los átomos de H.



5.- Se añaden los electrones en cada una de ellas para ajustar las cargas.



6.- Si es necesario, se iguala el número de electrones en las dos semirreacciones multiplicando ambas por los coeficientes adecuados.



7.- Se suman las dos semireacciones y se verifica la ecuación global obtenida. **El número de electrones a ambos lados de la ecuación debe cancelarse.**

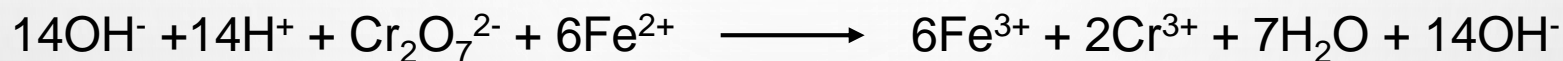


8.- Se verifica que tanto átomos y cargas están ajustados.

Ajuste de las ecuaciones redox en medio básico

Para reacciones en disolución básica, se añaden OH^- a **ambos lados** de la ecuación por cada H^+ que aparezca en la ecuación global.

Por ejemplo, la reacción anterior en medio básico:



Se combinan los iones H^+ y OH^- para dar H_2O , y se ajusta a ambos lados.



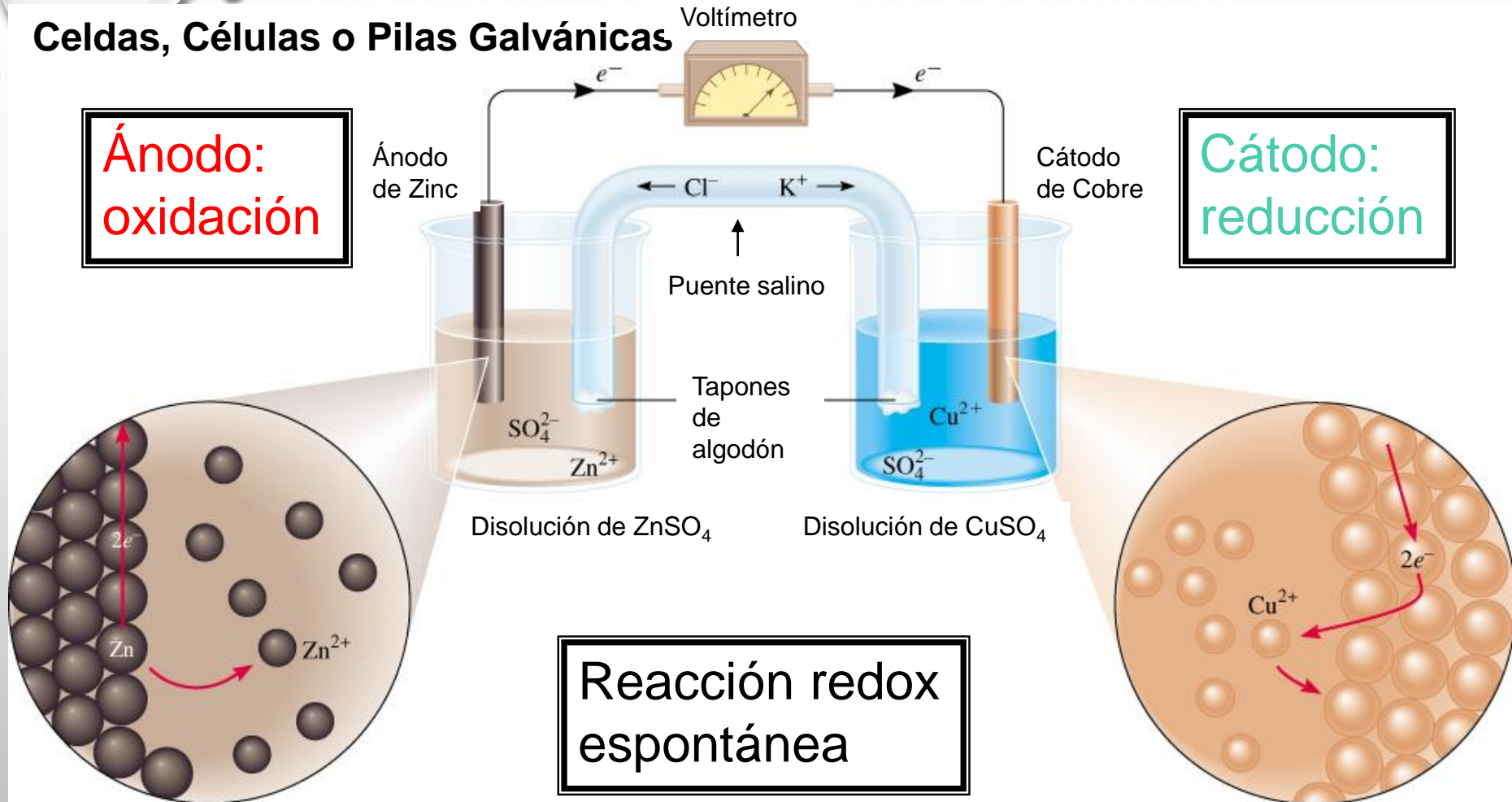
* Para el ajuste lo mejor es poner el doble de OH^- y luego ajustar con agua en el otro lado

CELIDAS ELECTROQUÍMICAS.

Celdas, Células o Pilas Galvánicas

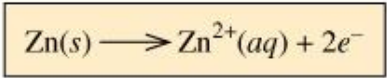
Ánodo:
oxidación

Cátodo:
reducción

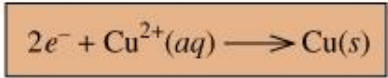


Reacción redox espontánea

En el ánodo, el Zn se oxida a Zn^{2+}



En el cátodo, el Cu^{2+} se reduce a Cu



Reacción neta



Una característica propia de las reacciones redox es que la transferencia de electrones puede obtenerse en una celda electroquímica, donde el agente oxidante y el agente reductor se hallan separados entre sí físicamente. La figura de la pantalla muestra esta disposición. El punte salino aísla los reactivos pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos partes de la celda. Un puente salino consta de un tubo en forma de U lleno de un gel que contiene cloruro potásico (u otro electrolito que no influya en la reacción de la célula). Los extremos del tubo en U se tapan con discos porosos, lo que permite una libre difusión de los iones, minimizando a la vez la mezcla de las disoluciones interior y exterior del puente.

El voltímetro mide la diferencia de potencial o voltaje entre los dos electrodos. El voltaje es una medida de la tendencia de la reacción global de la celda para avanzar hacia el equilibrio.

Una celda electroquímica consta de dos conductores llamados electrodos, cada uno de los cuales se halla sumergido en una disolución electrolítica. El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reducción y el ánodo es el electrodo en el que ocurre la oxidación.

Cuando la célula funciona como galvánica, los iones potasio del puente salino migran al compartimento catódico y los aniones sulfato del cátodo pasan al puente. Esa migración iónica compensa exactamente la acumulación de carga, que ocurriría a medida que los electrones llegan al electrodo de cobre. En el compartimento anódico, los iones cinc migran al puente salino mientras que los aniones cloruro del puente migran hacia el compartimento anódico, compensando la acumulación de carga positiva, que se produciría a medida que los cationes cinc son liberados del electrodo.

Pilas Galvánicas

La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se denomina:

- **voltaje de celda**
- **fuerza electromotriz (fem)**
- **potencial de celda**

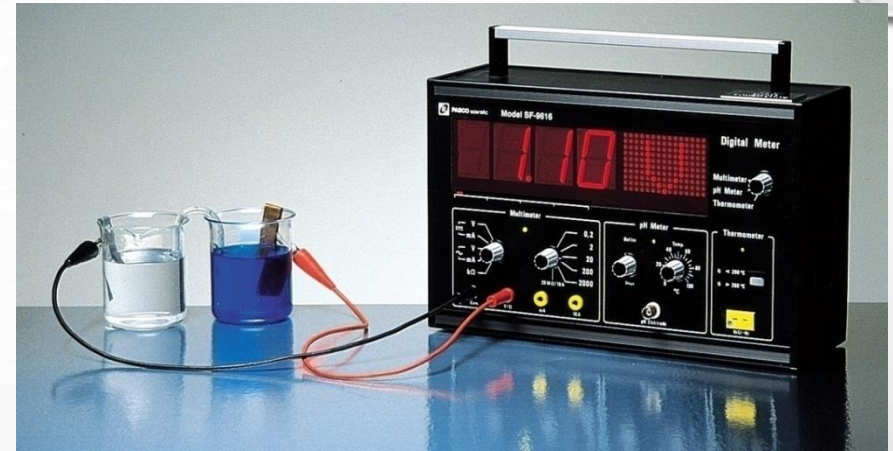


Diagrama de celda



ánodo

cátodo

* Las “concentraciones” (actividad) de los sólidos se consideran 1. Es decir, sólo se tienen en cuenta las concentraciones de la disoluciones

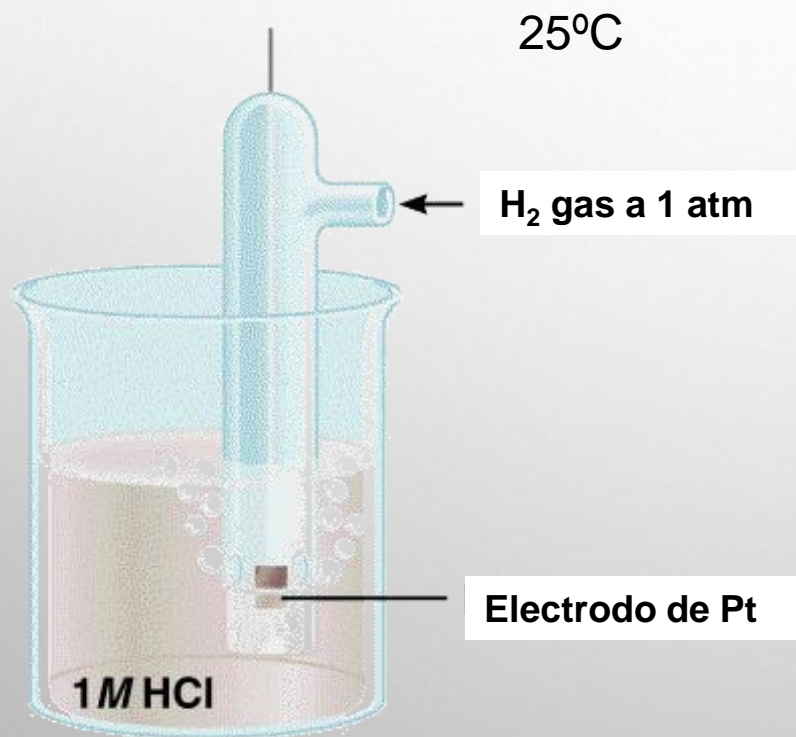
- Los químicos utilizamos una notación esquemática abreviada para describir las celdas electroquímicas. Por convenio, una línea vertical indica un límite entre dos fases, o interfase, en la que se genera un potencial. La línea vertical doble representa el puente salino. En cada una de las interfases se genera un potencial de contacto-líquido, como consecuencia de la diferencia de velocidad con que migran los iones de los compartimentos de la celda y del puente salino a través de las interfases.

POTENCIALES DE ELECTRODO

POTENCIAL DE REDUCCIÓN NORMAL

El Potencial de reducción normal o estándar (E^0) es el voltaje asociado a la reacción de reducción en un electrodo cuando todos los solutos se encuentran en **disolución 1 M y todos los gases se encuentran a 1 atm de presión**. Se toma como referencia el electrodo de hidrógeno.

Electrodo estándar de hidrógeno (ESH)



Reacción de reducción



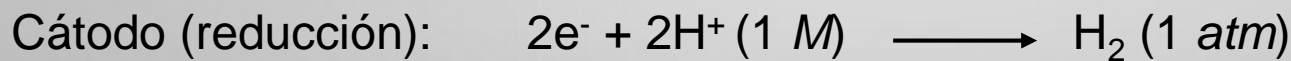
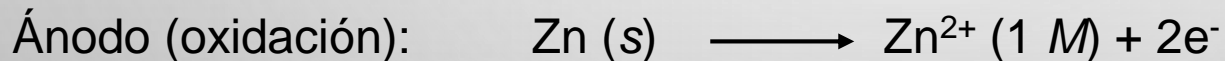
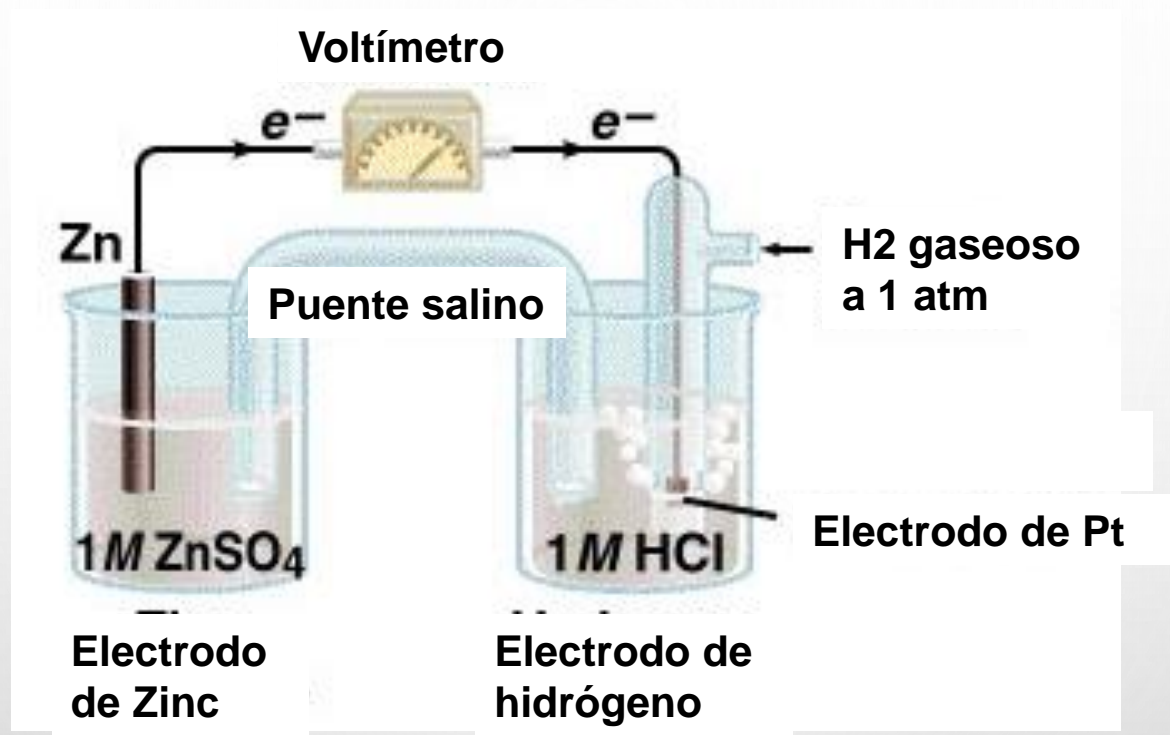
$$E^0 = 0 V$$

Electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés). En este electrodo el metal conductor es una pieza de platino. Este electrodo se halla sumergido en una disolución ácida acuosa de actividad en iones hidrógeno conocida y constante. La disolución se conserva saturada con hidrógeno haciendo burbujear gas a presión constante sobre la superficie del electrodo. El platino sirve como superficie en la que puede llevarse a cabo la disociación de las moléculas de hidrógeno y como conductor eléctrico para el circuito externo, pero no toma parte en la reacción electroquímica. En este electrodo se desarrolla un potencial generado por la reacción de reducción de los protones a hidrógeno gas. El electrodo de hidrógeno es reversible. Este electrodo se puede representar esquemáticamente como:



El hidrógeno está especificado para tener una presión parcial de 1 atmósfera y la concentración de iones hidrógeno en la disolución es x M. Se asigna arbitrariamente el potencial cero al SHE a 25 °C.

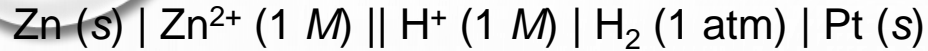
Obtención de los potenciales de reducción estándar



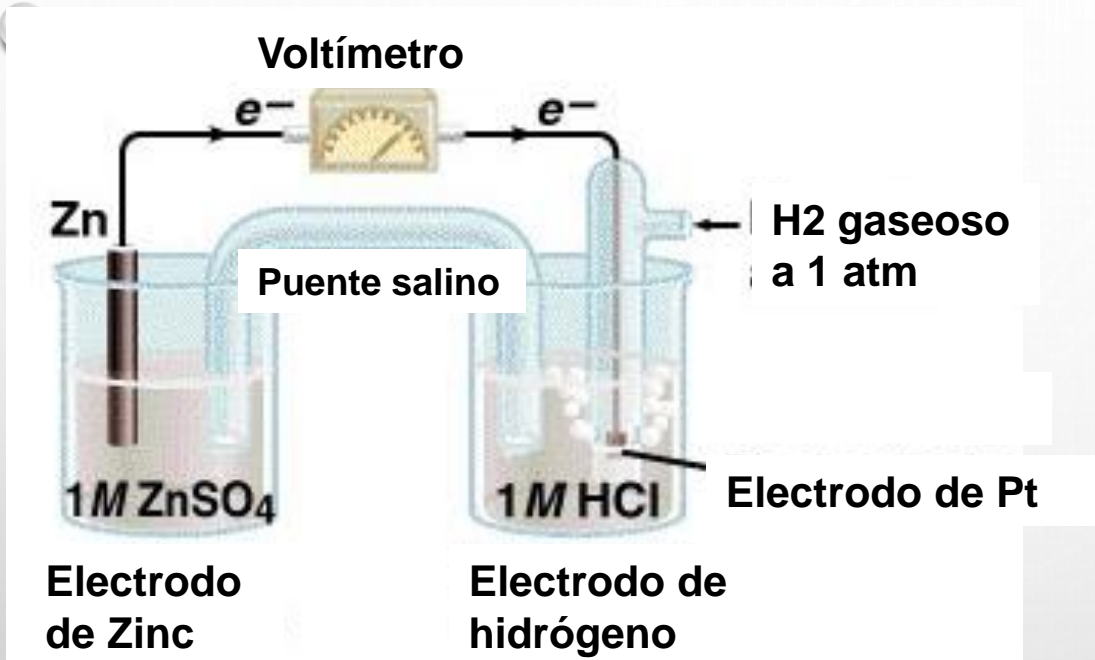
- Para obtener los potenciales de reducción estándar, se enfrentan con el electrodo de hidrógeno, el de referencia. La diferencia de potencial generada entre los electrodos de una celda electroquímica mide la tendencia para que la reacción transcurra desde un estado de no equilibrio hasta la condición de equilibrio.

Por tanto el potencial medido por el voltímetro de una celda galvánica que conste de un electrodo estándar de hidrógeno y de algún otro electrodo, se puede asignar completamente a la reacción que tiene lugar en el otro electrodo.

Obtención de potenciales de reducción estándar



$$E_{\text{celda}}^{\circ} = 0.76 \text{ V}$$



$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

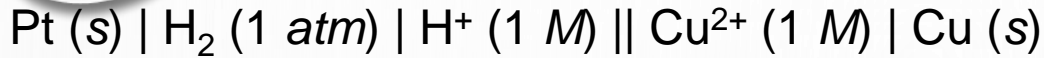
$$0.76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$$



Una vez construida la pila, se observa el valor del voltímetro que será el potencial de la celda. A partir de este valor se calcula el estándar que queremos restando al potencial del cátodo (reducción) el del ánodo (oxidación).

Obtención de potenciales de reducción estándar



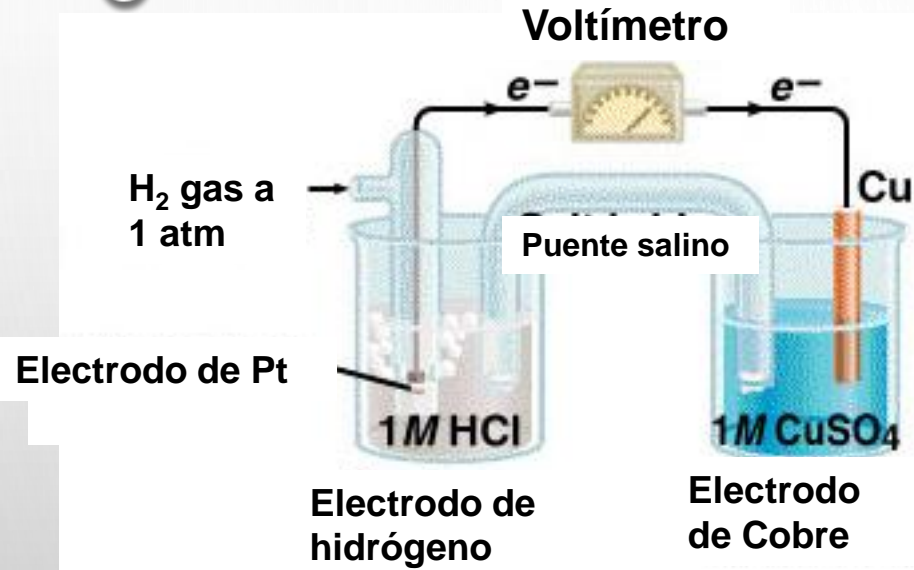
$$E^{\circ}_{\text{celda}} = 0.34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

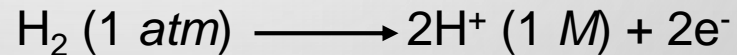
$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0.34 = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0$$

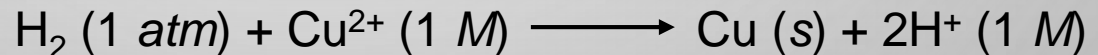
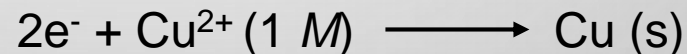
$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$$



Ánodo (oxidación):



Cátodo (reducción):



Potenciales de reducción estándar a 25°C

Semireacción	E° (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

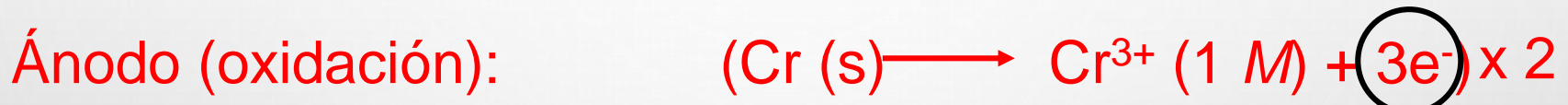
Aumento de la fuerza como agente oxidante

Aumento de la fuerza como agente reductor

- El valor de E^0 es para la reacción tal como se escribe.
- A mayor valor de E^0 (más positivo) la sustancia tiene mayor tendencia a reducirse, o lo que es igual tiene mayor poder oxidante.
- Las semirreacciones de celda son reversibles.
- El signo de E^0 cambia para la reacción inversa.
- La modificación de los coeficientes estequiométricos de la semireacción **no** modifica el valor de E^0 .



¿Cuál es la fem de una celda electroquímica hecha de un electrodo de Cd en una disolución 1,0 M de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y de un electrodo de Cr en una disolución 1,0 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$?



$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0$$

$$E_{\text{celda}}^0 = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{\text{celda}}^0 = 0.34 \text{ V}$$

El signo del potencial de una celda, indica en qué sentido transcurre el proceso. Signo positivo significa que se desplaza a la derecha, mientras signo negativo significa que lo está hacia la izquierda.

ECUACIÓN DE NERNST

Termodinámica de las reacciones Redox

$n = n^0$ de moles de electrones en la reacción



$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ JKmol}; T = 298\text{K}$$

Ecuación de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Siendo } Q: \quad Q = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Distintas formas adoptadas de la ecuación de Nernst

* El valor de 0,0257 sale del cálculo RT/F y el valor 0,059 de operar las constantes y transformar el Ln en Log

El potencial de celda (E_{celda}) se relaciona con la energía libre de la reacción mediante la ecuación: $\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$. Si los reactivos y productos están en su estado normal, el potencial de celda que resulta se llama potencial normal o estándar de celda. El potencial normal se relaciona con el cambio de energía libre normal para la reacción y por consiguiente con la constante de equilibrio mediante la ecuación: $\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{celda}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{eq}}$, siendo R la constante de los gases y la T la temperatura absoluta.

Espontaneidad de las reacciones Redox

Relación entre ΔG^0 , K , y E^0_{celda}

ΔG^0

K

E^0_{celda}

Reacción en condiciones estándar

Negativo

>1

Positivo

Favorece la formación de productos

0

$=1$

0

Reactivos y productos igualmente favorecidos

Positivo

<1

Negativo

Favorece la formación de reactivos

En el equilibrio a través de la ecuación de Nernst se podría calcular la constante de equilibrio. Cuando el sistema llega al equilibrio “cesa” el paso de electrones. El intercambio neto porque los electrones siguen pasando para mantener al sistema en el equilibrio.



¿Tendrá lugar la siguiente reacción de manera espontánea a 25°C si $[Fe^{2+}] = 0.60 M$ y $[Cd^{2+}] = 0.010 M$?



Oxidación:



$$E^0 = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - E_{Cd^{2+}/Cd}^0$$

Reducción:



$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04 V$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 V}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04 V - \frac{0.0257 V}{2} \ln \frac{0.010}{0.60} \longrightarrow E = 0.013 V$$

$E > 0 \longrightarrow$ Espontánea en este sentido

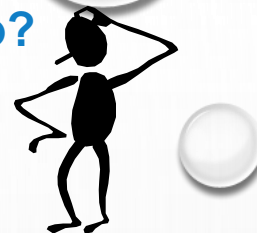
* Las "concentraciones" (actividad) de los sólidos se consideran 1. Es decir, sólo se tienen en cuenta las concentraciones de la disoluciones

En la celda electroquímica el voltaje (E) es la diferencia de potencial de los dos electrodos. Podemos calcular el potencial de la celda electroquímica a través de la ecuación: $E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$, donde $E_{\text{cátodo}}$ es el potencial del electrodo donde tiene lugar la reducción y $E_{\text{ánodo}}$ el potencial del electrodo donde tiene lugar la oxidación. El potencial de los electrodos se calcula a través de la ecuación de Nernst para las dos semirreacciones (escritas como reducción).

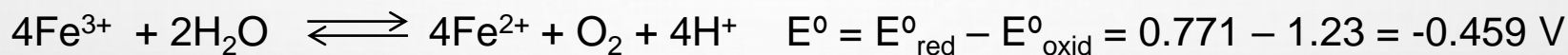
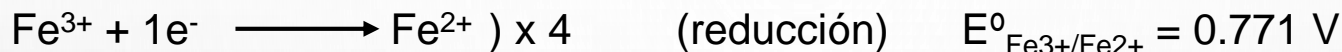
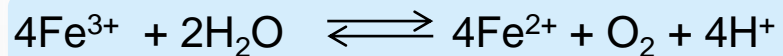
Planteemos un caso concreto de cálculo de potencial de celda: Calcule el voltaje de la célula: $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} (0,005 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+ (0,25 \text{ M}) \mid \text{Ag}$. Los pasos para escribir la reacción global que tendrá lugar en la célula y hallar su voltaje son:

- A. En primer lugar se escriben las semirreacciones de reducción de las dos semiceldas y se localizan los correspondientes potenciales normales en la bibliografía. Si es necesario se multiplican las semirreacciones para que el número de electrones implicados en ambas sea el mismo. Téngase en cuenta que la multiplicación de una reacción por un factor no afecta al potencial normal de la misma.
- B. Seguidamente se escriben las ecuaciones de Nernst para las dos semiceldas.
- C. A partir de los potenciales calculados para las semiceldas se obtiene el potencial global de la celda electroquímica.
- D. La reacción global de la celda se obtiene sumando las semirreacciones bien colocadas.
- E. A partir de los resultados obtenidos concluimos: Si el voltaje de la celda es positivo, la reacción de la celda completa es espontánea en el sentido escrito. Por el contrario, si el potencial obtenido es negativo, la reacción de la celda será espontánea en sentido contrario.

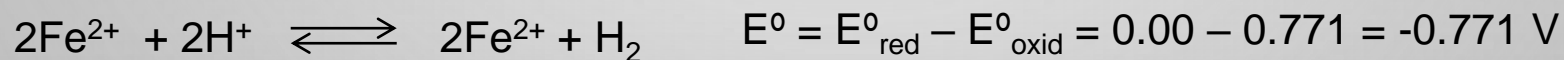
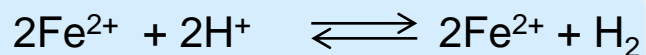
¿Podemos saber la estabilidad de especies disueltas en medio acuoso?



¿Es estable una disolución acuosa de Fe^{3+} o de Fe^{2+} ?



No es espontánea hacia la derecha, por tanto es estable



No es espontánea hacia la derecha, por tanto es estable

En principio habría que tenerlo en cuenta cuando se tienen disoluciones acuosas de iones, para ver si son estables o por el contrario pueden sufrir procesos de oxidación o reducción por parte del agua.

Para ver esa estabilidad, es necesario conocer el potencial estándar de reducción del compuesto que esté en disolución y compararlo con los del agua.

El caso del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: como el potencial de reducción es menor que el del $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ y mayor que el de H^+/H_2 , las disoluciones de estas especies serán estables en agua (ni se reducirán ni se oxidarán con ella); esto se observa viendo las reacciones que tendrían lugar en cada caso.

Como se ve, en las dos situaciones, la reacción se desplaza a la izquierda, por tanto son estables las disoluciones de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en agua. ¿Pero que ocurre si se varía el pH de la disolución?

Factores que modifican el potencial redox

Los factores que modifican el potencial redox de un sistema son:

a) **Concentración de protones** (cuando participan en la reacción redox).

b) **Reacciones colaterales** (se establecerán equilibrios concurrentes).

Son las reacciones en las que intervengan las formas oxidadas y reducidas.

Estas reacciones pueden ser:

1) Ácido-base.

2) Formación de complejos.

3) Reacciones de precipitación.

De igual manera que en los equilibrios de formación de complejos y de precipitación se usaban constantes condicionales, en el caso de los equilibrios redox se definen los potenciales normales condicionales E^0 , que indican el carácter oxidante o reductor de un par redox en unas condiciones concretas.

