

# TEMA 8. Equilibrios Redox y de Solubilidad



Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox: Estados de Oxidación

### ESTADOS DE OXIDACIÓN

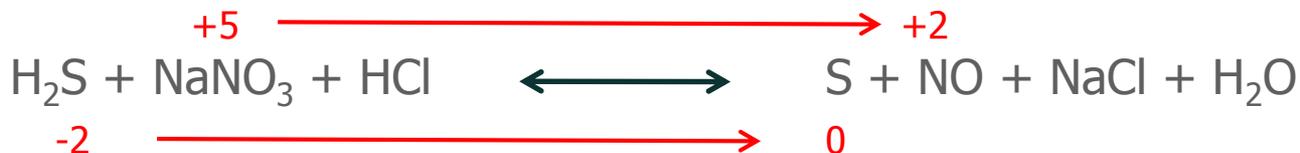
*"Muchos elementos forman compuestos con diferentes estados de oxidación"*

NÚMEROS DE OXIDACIÓN DE LOS ELEMENTOS DE LA TABLA PERIÓDICA

1																	18		
H																	He		
±1	2													13	14	15	16	17	18
Li	Be													B	C	N	O**	F	Ne
+1	+2													+3	+2, 2, 4	+1, -2, +3 +4, +5	-1, -2	-1	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
+1	+2											+3	+2, 2, 4	+3, +5	-2, +4, +6	+1 +3, +5, +7			
K	Ca				Cr*	Mn*	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			As	Se	Br	Kr		
+1	+2				+2, +3 (+6)	+2, +3 (+4, +6, +7)	+2, +3	+2, +3	+2, +3	+1, +2	+2			+3, +5	-2, +4, +6	+1 +3, +5, +7			
Rb	Sr									Ag	Cd		Sn	Sb	Te	I	Xe		
+1	+2									+1	+2		+2, +4	+3, +5	+2, +4, +6	+1 +3, +5, +7			
Cs	Ba								Pt	Au	Hg		Pb				Rn		
+1	+2								+2, +4	+1, +3	+1, +2		+2, +4						
Fr	Ra																		
+1	+2																		

\* Los números de oxidación que aparecen entre paréntesis son con los que actúan cuando forman compuestos ternarios, actuando como no metales.  
 \*\* El oxígeno solo funciona con el número de oxidación -1 en los peróxidos.  
 \*\*\* Los no metales, cuando se combinan con el hidrógeno, actúan con el número de oxidación negativo, igual que cuando forman sales binarias.

Las reacciones en las que cambian los estados de oxidación de los átomos (elementos) componentes se llaman reacciones de oxidación-reducción (REDOX)



# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox

### PASOS A SEGUIR PARA EL AJUSTE ION-ELECTRÓN

1. Localizar las especies que participan en el proceso redox

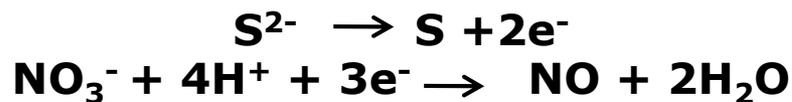


2. Plantear las dos semirreacciones redox



3. Ajustar por separado cada semirreacción (medio ácido)

- 3.1. Ajuste de átomos
- 3.2. Ajuste de O añadiendo  $\text{H}_2\text{O}$
- 3.3. Ajuste de H añadiendo  $\text{H}^+$
- 3.4. Ajuste de cargas



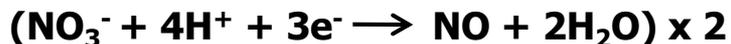
# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox

---

### PASOS A SEGUIR PARA EL AJUSTE ION-ELECTRÓN

4. Multiplicar por los factores necesarios para que el nº de e- intercambiados coincidan



5. Sumar las dos semirreacciones (AJUSTE IÓNICO)

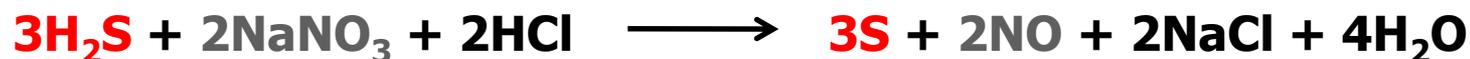


6. Añadir las especies espectadoras y ajustar la reacción global (AJUSTE MOLECULAR)



# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

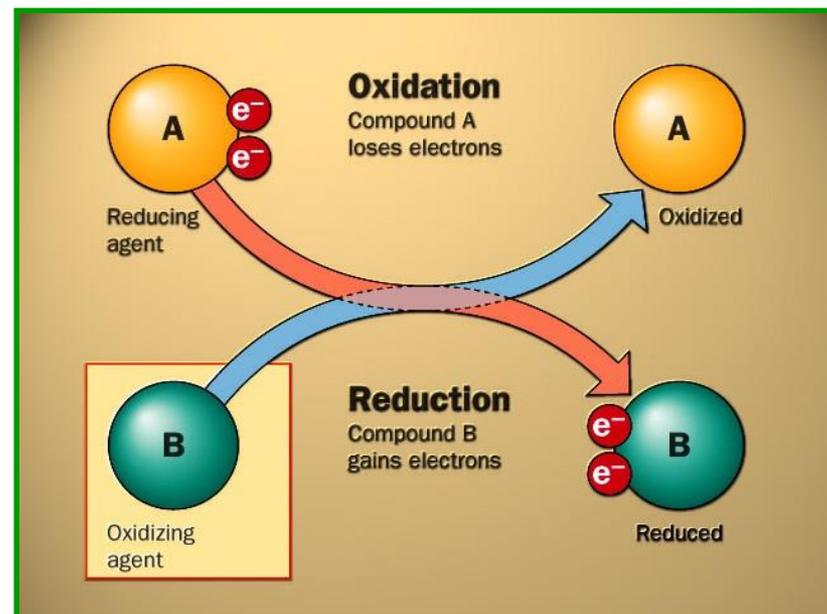
## Equilibrio Redox



### DOS PARES REDOX

Un par redox que se reduce:  $\text{NO}_3^- / \text{NO}$

Un par redox que se oxida:  $\text{S}^{2-} / \text{S}$



# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox

ELECTRODO	SEMIRREACCIÓN DE REDUCCIÓN	E°red (V)	AGENTE
Li <sup>+</sup> / Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li (s)	-3,05	REDUCTOR
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K (s)	-2,92	
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ca (s)	-2,76	
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na (s)	-2,71	
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg (s)	-2,36	
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al (s)	-1,68	
H <sub>2</sub> O/ H <sub>2</sub> ,OH <sup>-</sup> , Pt	2 H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g) + 2 OH <sup>-</sup> (aq)	-0,83	
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn (s)	-0,76	
Cr <sup>3+</sup> / Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Cr (s)	-0,74	
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe (s)	-0,44	
Co <sup>2+</sup> / Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Co (s)	-0,28	
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni (s)	-0,25	
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn (s)	-0,14	
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb (s)	-0,13	OXIDANTE
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , Pt	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g)	0,00	
Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup> , Pt	Cu <sup>2+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Cu <sup>+</sup> (aq)	0,15	
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup> , Pt	Sn <sup>4+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup> (aq)	0,15	
AgCl/Ag, Cl <sup>-</sup> , Pt	AgCl (s) + e <sup>-</sup> → Ag (s) + Cl <sup>-</sup> (aq)	0,22	
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cu (s)	0,34	
O <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup> ,Pt	O <sub>2</sub> (g) + 2 H <sub>2</sub> O + 4 e <sup>-</sup> → 4 OH <sup>-</sup> (aq)	0,40	
Cu <sup>+</sup> / Cu	Cu <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Cu (s)	0,52	
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup> , Pt	I <sub>2</sub> (s) + 2e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup> (aq)	0,54	
Pt, Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	0,77	
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	0,80	
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> , Pt	Br <sub>2</sub> (l) + 2e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup> (aq)	1,08	
O <sub>2</sub> ,H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O,Pt	O <sub>2</sub> (g) + 4 H <sup>+</sup> (aq) + 4 e <sup>-</sup> → 2 H <sub>2</sub> O	1,23	
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> , Pt	Cl <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup> (aq)	1,36	

Aumenta la tendencia a reducirse



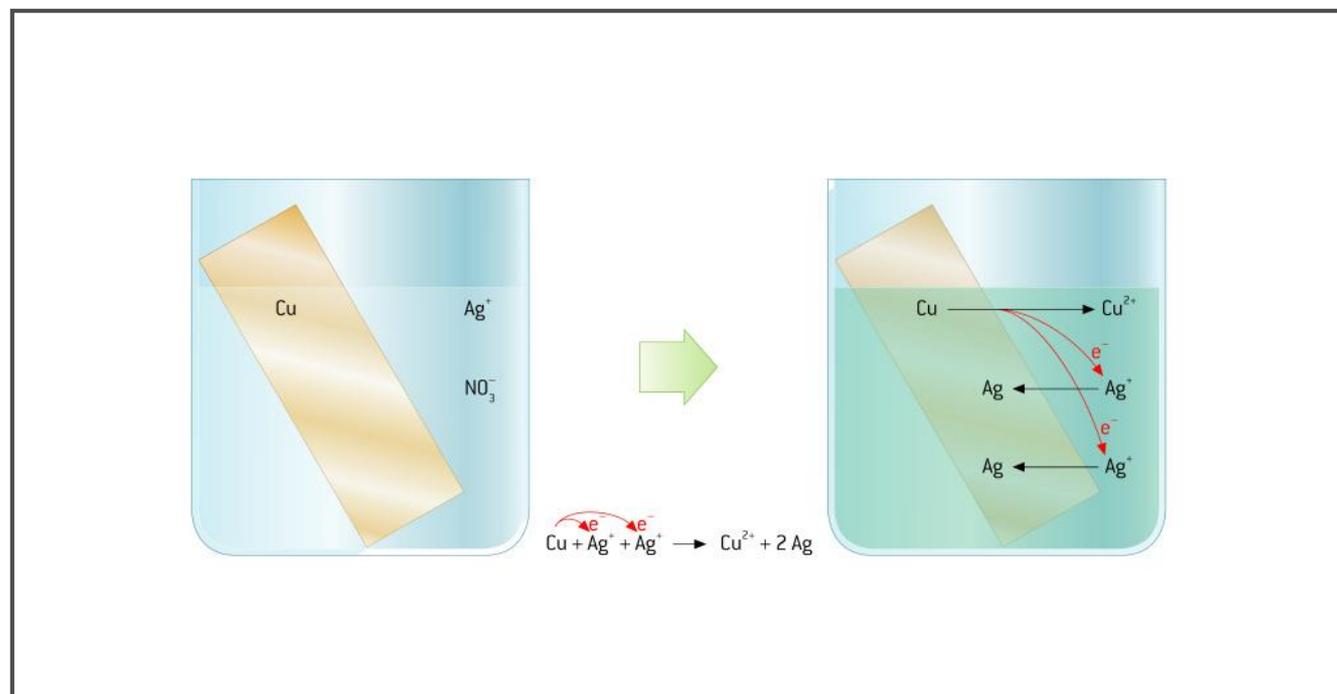
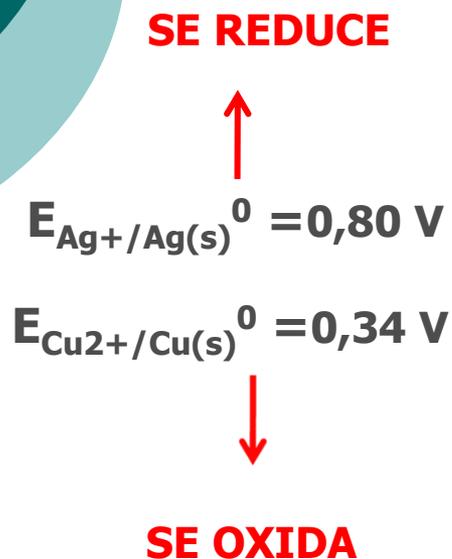
$E_{red}^0$

Medida de la tendencia de un par redox a reducirse

→ EEH

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox: Procesos Redox Espontáneos



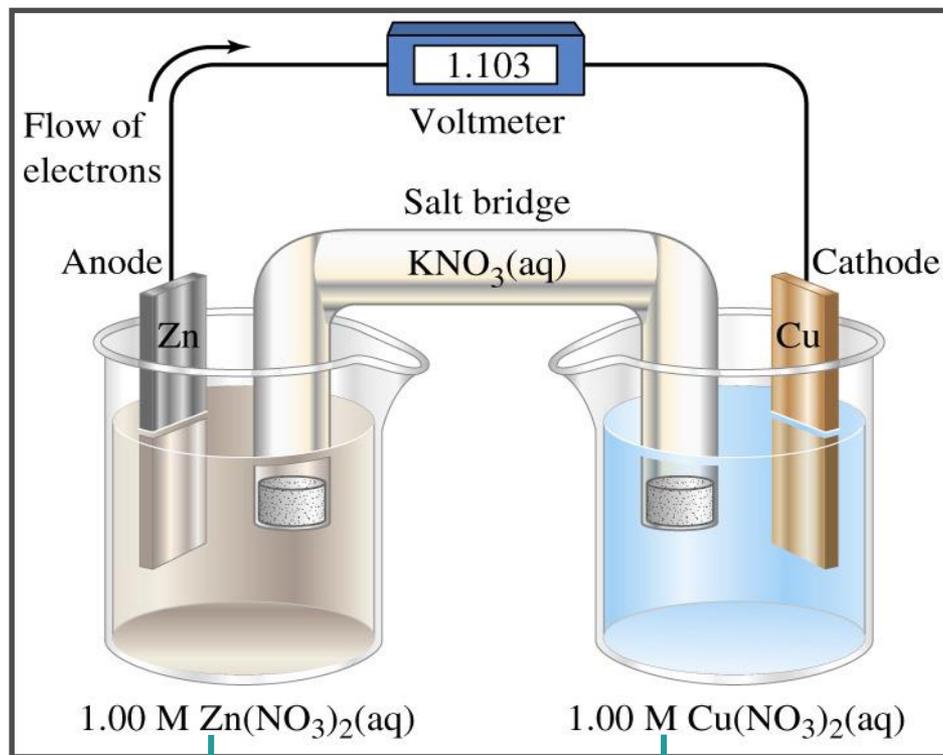
## CONCLUSIÓN

SI SE SEPARAN LAS SEMIRREACCIONES Y SE HACE FLUIR A LOS  $e^-$  DE LA REACCIÓN REDOX A TRAVÉS DE UN MATERIAL CONDUCTOR, SE ORIGINARÁ CORRIENTE ELÉCTRICA

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox: Procesos Redox Espontáneos

### PILA DANIELL (1836)



$$E_{\text{red}}^0 \left\{ \begin{array}{l} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^0 = -0,76 \text{ V} \quad \text{ÁNODO} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^0 = 0,34 \text{ V} \quad \text{CÁTODO} \end{array} \right.$$

$$E_{\text{PILA}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = 1,10 \text{ V}$$

ÁNODO(-) = OXIDACIÓN    CÁTOD(+)= REDUCCIÓN



# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox: Procesos Redox Espontáneos

### CÁLCULO DE LA $E_{PILA}$ (fem)

#### A. CONDICIONES ESTÁNDAR

$$E^0_{PILA} = E^0_{CÁTODO (red)} - E^0_{ÁNODO (red)}$$

#### B. CONDICIONES NO ESTÁNDAR

#### ECUACIÓN DE NERNST

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

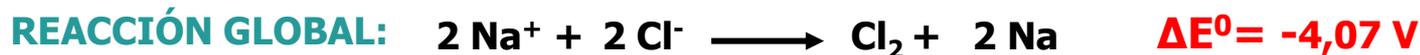
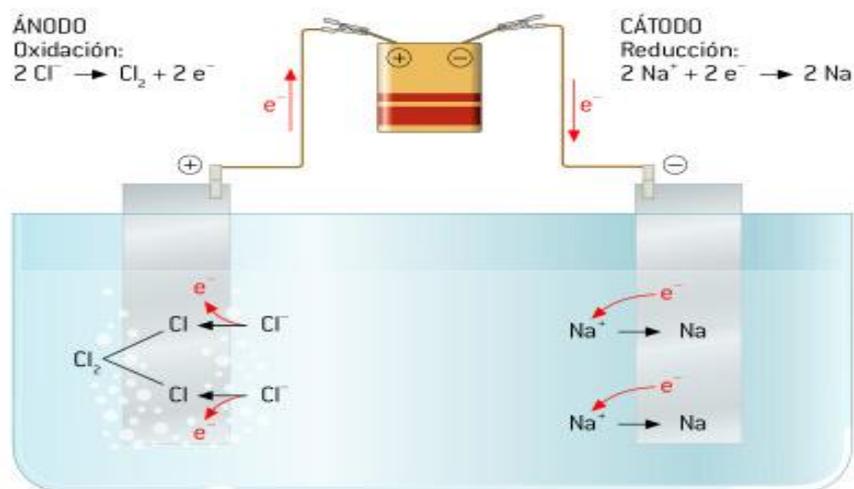
#### C. CÁLCULO DE LA $K_{Eq}$ (PILA)

$$E_{PILA} = 0 \gg Q = K_{eq} \gg K_{eq} = 10^{(n E_{PILA}^0 / 0,0592)}$$

EN EL EQUILIBRIO

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox: Procesos Redox no Espontáneos



**POTENCIAL TEÓRICO NECESARIO PARA LA ELECTRÓLISIS**

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox: Procesos Redox no Espontáneos

---

### LEYES DE FARADAY

La **cantidad** de una sustancia producida durante una electrólisis es **directamente proporcional** a la **intensidad de corriente (I)** y al **tiempo (t)** que circula por la misma (carga eléctrica).



$$m_A = (I \cdot t \cdot M_{at}) / (n \cdot F)$$



**CONSTANTE DE FARADAY (96485 C)**  
(carga de un mol de e<sup>-</sup>)

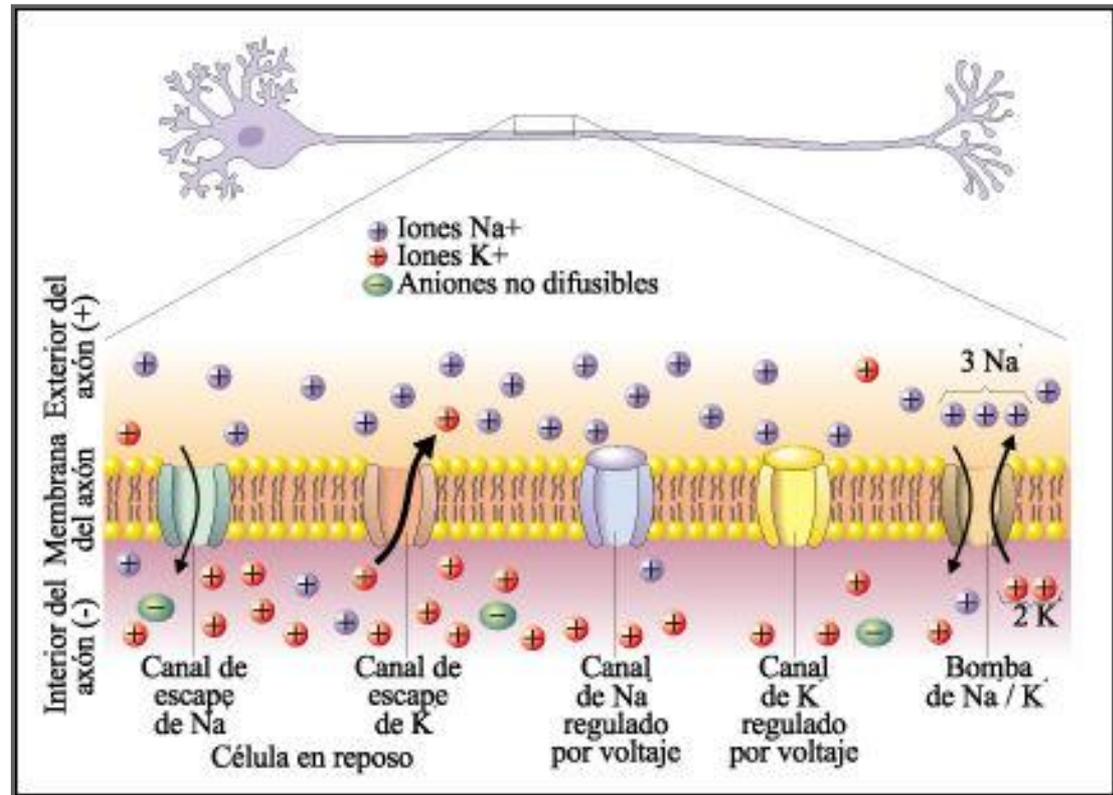
# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio Redox: un ejemplo de pila biológica

CÉLULA BIOLÓGICA



$[M^+]_{intra} \neq [M^+]_{extra}$



IMPULSO NERVIOSO

POTENCIAL DE MEMBRANA

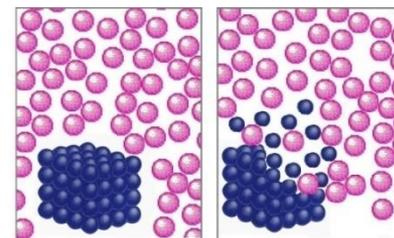
# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio de Solubilidad

SALES MUY POCO SOLUBLES  $\longrightarrow$  ALTAS U Y BAJAS  $E_{\text{HIDRATACIÓN}}$   $\longrightarrow$  DISOLUCIÓN DIFÍCIL

Precipitado	$K_{PS}$	Precipitado	$K_{PS}$
Bromuro de Cobre (I)	$4,2 \times 10^{-8}$	Hidróxido de Hierro (III)	$1,1 \times 10^{-36}$
Bromuro de Plata	$7,7 \times 10^{-13}$	Hidróxido de Magnesio	$1,2 \times 10^{-11}$
Carbonato de Bario	$8,1 \times 10^{-9}$	Hidróxido de Zinc	$1,8 \times 10^{-14}$
Carbonato de Calcio	$8,7 \times 10^{-9}$	Sulfato de Bario	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de Estroncio	$1,6 \times 10^{-10}$	Sulfato de Estroncio	$3,8 \times 10^{-7}$
Carbonato de Magnesio	$4,0 \times 10^{-5}$	Sulfato de Plata	$1,4 \times 10^{-5}$
Carbonato de Plata	$8,1 \times 10^{-12}$	Sulfuro de Bismuto	$1,6 \times 10^{-72}$
Carbonato de Plomo (II)	$3,3 \times 10^{-14}$	Sulfuro de Cadmio	$8,0 \times 10^{-28}$
Cloruro de Mercurio (I)	$3,5 \times 10^{-18}$	Sulfuro de Cobalto (II)	$4,0 \times 10^{-21}$
Cloruro de Plata	$1,8 \times 10^{-10}$	Sulfuro de Cobre (II)	$6,0 \times 10^{-37}$
Cloruro de Plomo (II)	$2,4 \times 10^{-4}$	Sulfuro de Estaño (II)	$1,0 \times 10^{-26}$
Cromato de Plomo (II)	$2,0 \times 10^{-14}$	Sulfuro de Hierro (II)	$6,0 \times 10^{-19}$
Cromato de Plata	$2,4 \times 10^{-12}$	Sulfuro de Manganeso (II)	$3,0 \times 10^{-14}$
Fluoruro de Bario	$1,7 \times 10^{-6}$	Sulfuro de Mercurio (II)	$4,0 \times 10^{-54}$
Fluoruro de Calcio	$4,0 \times 10^{-11}$	Sulfuro de Níquel (II)	$1,4 \times 10^{-24}$
Fluoruro de Plomo (II)	$4,1 \times 10^{-8}$	Sulfuro de Plata	$6,0 \times 10^{-51}$
Fosfato de Calcio	$1,2 \times 10^{-26}$	Sulfuro de Plomo (II)	$3,4 \times 10^{-28}$
Fosfato de Plomo (II)	$7,9 \times 10^{-43}$	Sulfuro de Zinc	$3,0 \times 10^{-23}$
Hidróxido de Aluminio	$1,8 \times 10^{-33}$	Yodato de Bario	$1,6 \times 10^{-9}$
Hidróxido de Calcio	$8,0 \times 10^{-6}$	Yoduro de Cobre (I)	$5,1 \times 10^{-12}$
Hidróxido de Cobre (II)	$2,2 \times 10^{-20}$	Yoduro de Plata	$8,3 \times 10^{-17}$
Hidróxido de Cromo (III)	$3,0 \times 10^{-29}$	Yoduro de Plomo (II)	$1,4 \times 10^{-6}$
Hidróxido de Hierro (II)	$1,6 \times 10^{-14}$		

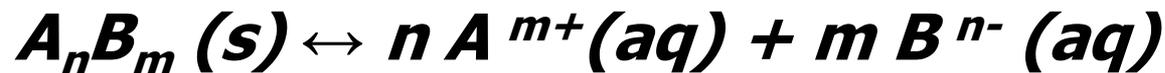
NO HAY SALES INSOLUBLES



# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Equilibrio de Solubilidad

---



$$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

(Sólidos no se incluyen en las constantes de equilibrio)

### RELACIÓN ENTRE LA Q Y LA $K_s$ Y SU SIGNIFICADO

“La Q tiene la misma expresión que la  $K_s$  pero se emplea con las concentraciones reales de electrolitos presentes en la disolución”

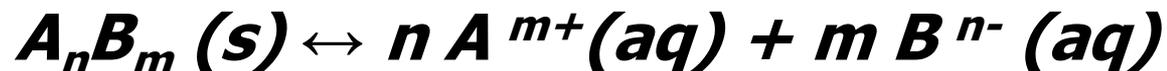
$$Q = [A^{m+}]_{\text{REAL}}^n \cdot [B^{n-}]_{\text{REAL}}^m \left\{ \begin{array}{ll} < K_s & \text{Equilibrio hacia la derecha} \\ = K_s & \text{Equilibrio} \\ > K_s & \text{Equilibrio hacia la izquierda} \end{array} \right.$$

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Factores que afectan a la solubilidad

---

### ¿CÓMO VARIAR LA SOLUBILIDAD DE UNA SAL?



**1. EFECTO DEL IÓN COMÚN:** ↓ SOLUBILIDAD (PRINCIPIO DE LE CHATELIER)

### REACCIONES "PARÁSITAS" CON LOS IONES

**2. VARIACIÓN DE pH:** SI ALGUNO DE LOS IONES ES UN ÁCIDO O BASE DÉBIL

**3. AGENTE PRECIPITANTE:** REACCIONAN CON ALGUNO DE LOS IONES DE LA SAL

**4. AGENTE COMPLEJANTE:** REACCIONAN CON ALGUNO DE LOS IONES DE LA SAL

TODAS MODIFICAN LAS CONCENTRACIONES EN DISOLUCIÓN → LE CHATELIER

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Problemas Tipo

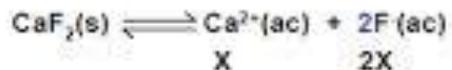
### 1. CÁLCULO DE LA $K_s$ Ó DE LA SOLUBILIDAD (s) DE UNA SAL

MUY IMPORTANTE → HAY SÓLIDO

“En este caso es necesario plantear el equilibrio de precipitación, y con los datos existentes, calcular la incógnita que se nos pida”

**S**

El  $K_{ps}$  del  $\text{CaF}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  es  $4 \times 10^{-11}$ . ¿Cual es su solubilidad en g/litros de solución a esa temperatura?



Se disuelven X moles de  $\text{CaF}_2 \Rightarrow S_M(\text{molar}) = X$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$$K_{ps} = X \cdot (2X)^2 = 4X^3$$

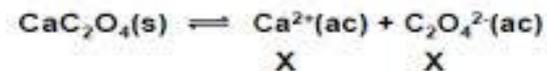
$$K_{ps} = 4S_M^3 = 4 \times 10^{-11}$$

$$S_M = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{PM} = 78 \text{ g/mol}$$

$$S = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 78 \text{ g/mol}$$

$$S = 1,68 \times 10^{-2} \text{ g/l}$$

**$K_s$**



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = X \quad X = S(\text{molar}) = S_M = 4,76 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = X \cdot X = X^2 = S_M^2$$

$$K_{ps} = (4,76 \times 10^{-5})^2 = 2,27 \times 10^{-9}$$

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Problemas Tipo

### 1. CÁLCULO DE LA $K_s$ Ó DE LA SOLUBILIDAD ( $s$ ) DE UNA SAL

MUY IMPORTANTE → HAY SÓLIDO

EFFECTO DEL IÓN COMÚN

$S(\text{PbI}_2 \text{ en una disolución } 0,1 \text{ M de KI}) = ???$

$$\text{PbI}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{I}^{-} (\text{aq})$$

$S \qquad 2S + 0,1$

$K_{ps} = S \cdot (2S + 0,1)^2$  como  $S \lll 0,1$

$K_{ps} \approx S \cdot (0,1)^2$

$$S = \frac{7,1 \times 10^{-9}}{(0,1)^2} = 7,1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$\text{PbI}_2 + \text{KI}$



$\text{PbI}_2 \text{ en agua}$

**Conclusión:**  
La solubilidad de una sal poco soluble *disminuye* en presencia de una sal soluble que proporcione un ión común.

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Problemas Tipo

### 2. ¿PRECIPITA UNA SAL?

MUY IMPORTANTE → ¿SÓLIDO?

“En este caso es necesario calcular las Q de todos las posibles sales y compararlos con su  $K_s$ ”

Condiciones de no-equilibrio: concepto de Q

$Q = [A^+]_q [B^-]_q$        $[ ]_q =$  concentración actual

$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+ + B^-$	$Q = K_{ps}$	equilibrio
$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+ \uparrow + B^- \uparrow$ 	$Q > K_{ps}$	precipitación
$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+ \downarrow + B^- \downarrow$ 	$Q < K_{ps}$	no-precipitación o disolución



**NO HAY PRECIPITADO**



**HAY PRECIPITADO**



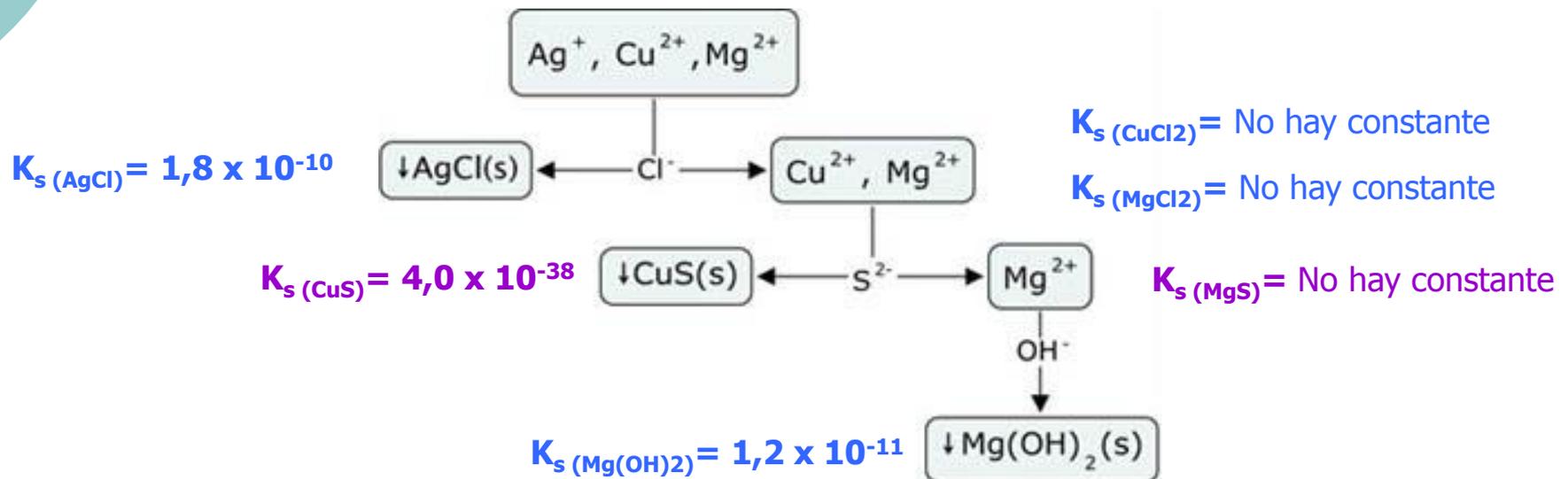
**NO HAY PRECIPITADO**

# TEMA 8. Equilibrio Redox y de Solubilidad

## Problemas Tipo

### 3. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

MUY IMPORTANTE → DISTINTOS SÓLIDOS ¿PUEDEN SEPARARSE?



Se basa en la diferencia entre los  $K_s$  (MAYOR DIFERENCIA, MEJOR SEPARACIÓN)

(Será cuantitativa cuando haya precipitado el 95% de un ión antes de la siguiente precipitación)

# TEMA 8. Equilibrios Redox y de Solubilidad

---



Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609