



Tema 18.- Equilibrios Red-Ox

Problema 1

¿Cuál será el potencial de la pila $\text{Ag}^+/\text{Ag} // \text{I}_2/\text{I}^-$? ¿Oxidará el ión Ag^+ al ión I^- ? Datos: $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$
 $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$.

Para que el ión Ag^+ oxide al ión I^- se deben cumplir las siguientes semirreacciones



No obstante las condiciones estándar no se pueden dar pues las concentraciones de las especies en disolución están condicionadas por el valor del producto de solubilidad del yoduro de plata que es una sal muy poco soluble en agua.

Por tanto, el potencial de la pila real sería:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \text{Log} [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{I}^-]^2$$

Teniendo en cuenta el equilibrio de solubilidad del yoduro de plata



el producto de solubilidad vendrá dado por:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

que es el producto de concentraciones elevado al cuadrado que aparece en la expresión del potencial de la pila. Por tanto,

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \text{Log} [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{I}^-]^2 = 0,265 - \frac{0,059}{2} \text{Log} (8,3 \cdot 10^{-17})^2 = -0,684(\text{V})$$

$$\Delta E = -0.684 \text{ V}$$

El valor negativo de esta fuerza electromotriz indica que el proceso tal y como se ha considerado no es espontáneo, por tanto el ión plata no oxidará a los iones yoduro.

Problema 2

Calcule la constante del equilibrio: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. Datos: $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.33 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$

Suponiendo que el equilibrio transcurre en medio ácido:

Primero ajustamos la reacción sabiendo, a partir de los valores de los potenciales de reducción que el dicromato se reduce a Cr^{3+} y que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .



En el equilibrio $\Delta E = 0$

Por tanto,

$$0 = \Delta E^0 - (0.059/6)\text{LogK} = 0.56 - (0.059/6)\text{Log K}$$

$$\mathbf{K = 8.90 \times 10^{56}}$$