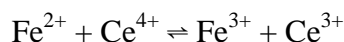


QUIMICA ANALITICA. EQUILIBRIO REDOX.

1.- a.- Calcular la constante de equilibrio de la reacción:



b.- Calcular el potencial de equilibrio del sistema cuando se mezclan cantidades equivalentes de sales ferrosas y céricas.

Datos: $E^\circ(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = 0.77$; $E^\circ(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1.443$ v.

2.57×10^{11} , 1.106 v.

2.- Calcular el potencial del sistema cuando se mezclan 50 mL de Fe^{2+} 0.1 M con 10 mL de KMnO_4 0.1 M a pH 0, 5 y 10. Comentar estos valores.

Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.49$.

1.37, 0.977, 0.583 (no es posible usar permanganto para valorar Fe(II) a pH 10).

3.- Calcular el potencial del sistema cuando se mezclan 60 mL de Fe^{2+} 0.1 M con 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M a pH 0, 5 y 10. Comentar estos valores.

Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33$.

1.2605, .6705, 0.0805 (Ni a pH 5 ni a pH 10 es posible valorar Fe(II) con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

4.- Calcular el potencial actual del sistema ferri-ferrocianuro ($E^\circ = 0.36$ v) en presencia del ión Zn(II), sabiendo que el producto de solubilidad del ferrocianuro de zinc es $10^{-15.4}$. ¿Oxidará el ferricianuro a los yoduros en estas condiciones?

Datos: $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.62$ v

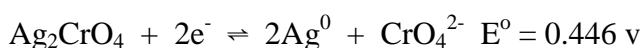
1.27. Si.

5.- Calcular el potencial normal del sistema Co(III)/Co(II) en exceso de EDTA.

Datos: $E^\circ(\text{Co(III)/Co(II)}) = 1.808$ v; $K_{\text{dCoY}^{2-}} = 5 \cdot 10^{-17}$; $K_{\text{dCoY}^-} = 10^{-36}$.

0.646 v.

6.- Calcular el producto de solubilidad del cromato de plata a partir de las siguientes reacciones:



10^{-12} .

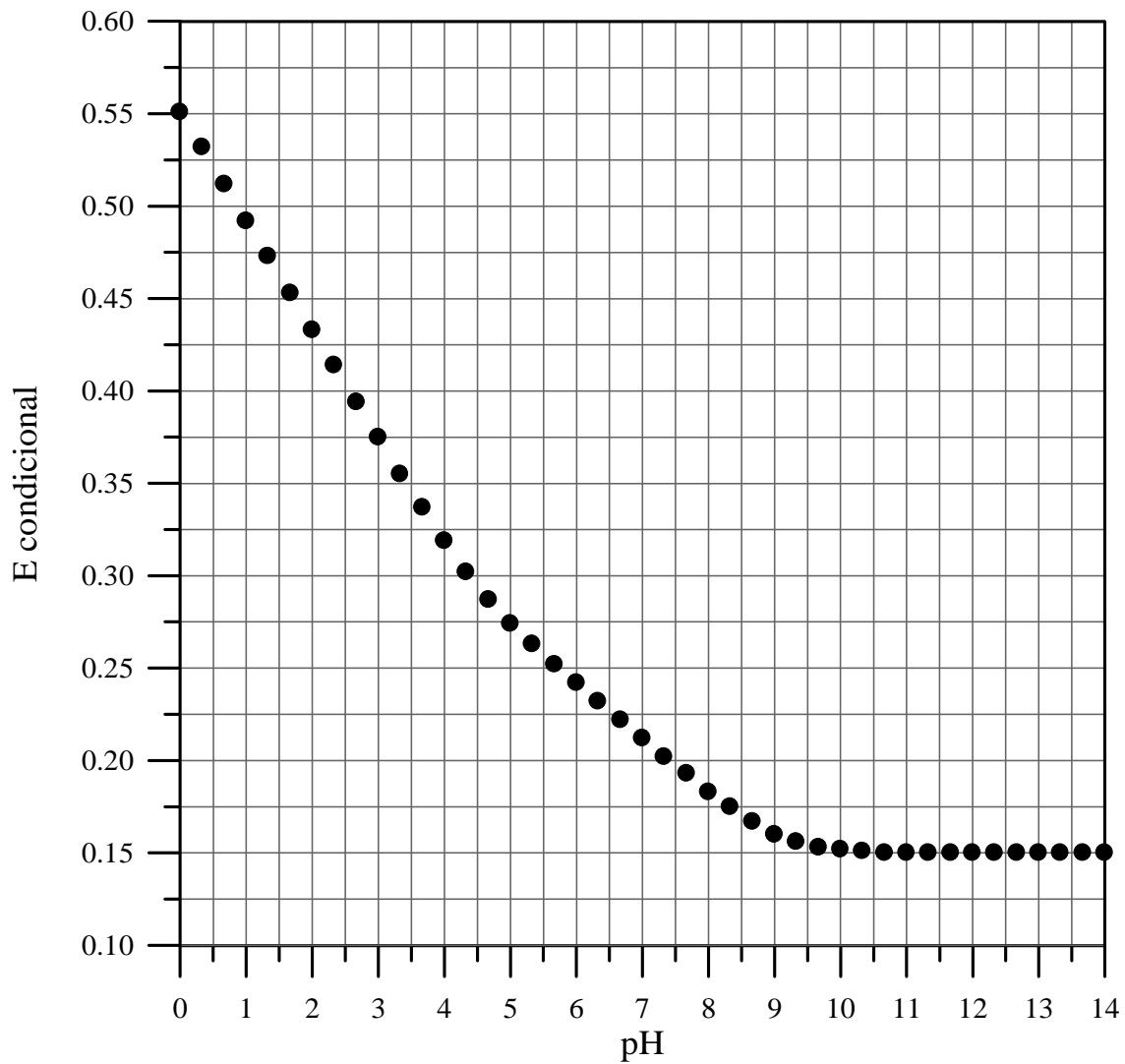
7.- Calcular el potencial de una disolución de hidróxido férrico y ferroso a pH = 8.0

Datos: $E^0_{(\text{Fe(III)/Fe(II)})} = 0.77 \text{ v}$, $K_{\text{sFe(OH)3}} = 1.5 \times 10^{-36}$; $K_{\text{sFe(OH)2}} = 3.2 \times 10^{-14}$.

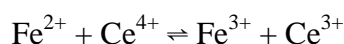
-0.193 v.

8.- En la siguiente figura se recogen los potenciales condicionales a diferentes pH para el par redox A^0/A^{2-} . Calcular:

- Las constantes de acidez de la especie AH_2 .
- El potencial normal
- ¿A qué pH se hace el sistema más oxidante? ¿A qué es debido esto?



1.- a.- Calcular la constante de equilibrio de la reacción:



b.- Calcular el potencial de equilibrio del sistema cuando se mezclan cantidades equivalentes de sales ferrosas y céricas.

Datos: $E^\circ(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = 0.77$; $E^\circ(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1.443$ v.

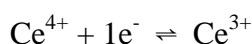
2.57×10^{11} , 1.106 v.

Para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se tiene:



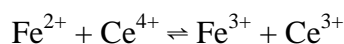
$$E_1 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Para el sistema $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ se tiene:



$$E_2 = 1.443 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

Para la reacción global en equilibrio:



La constante de equilibrio se expresa como:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

Los términos de concentraciones se engloban en un mismo logaritmo para encontrar el valor de la constante de equilibrio.

Por encontrarse el sistema en equilibrio, $E_1 = E_2$:

$$E_1 = E_2 \quad \therefore \quad 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1.443 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

Por tanto,

$$1.443 - 0.77 = 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

donde:

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]} = \log K$$

por lo que:

$$K = 10^{\frac{(1.443-0.77)}{0.059}} = 10^{11.41} = 2.57 \times 10^{11}$$

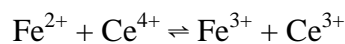
b) Si se mezclan cantidades equivalentes de sales ferrosas y céricas:

Si se calcula el potencial tanto por un sistema como por otro, este debe coincidir cuando se establezca el equilibrio:

Así:

$$2E = E_1 + E_2 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 1.443 + 0.059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$2E = 0.77 + 1.443 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}$$



Al mezclar cantidades equivalentes, en el equilibrio se tiene:

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

Entonces:

$$E = 0.77 + 1.443 + 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}][Ce^{4+}]}{[Ce^{4+}][Ce^{3+}]} = 0.77 + 1.443$$

$$E = \frac{0.77 + 1.443}{2} = 1.106v$$

2.- Calcular el potencial del sistema cuando se mezclan 50 mL de Fe^{2+} 0.1 M con 10 mL de $KMnO_4$ 0.1 M a pH 0, 5 y 10. Comentar estos valores.

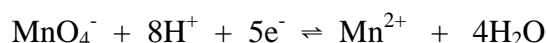
Datos: $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$; $E^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.49$.

Para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} se tiene:



$$E_1 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Para el sistema MnO_4^-/Mn^{2+} se tiene:



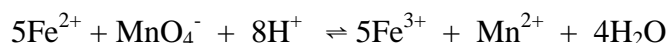
$$E_2 = 1.49 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Englobamos las formas del manganeso en un logaritmo:

$$E_2 = 1.49 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8}{5} 0.059 \log [H^+]$$

$$E_2 = 1.49 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - \frac{8}{5} 0.059 pH$$

La reacción global en equilibrio es:



De tal forma que $E_1 = E_2$

$$6E = E_1 + 5E_2 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 5 \times 1.49 + 0.059 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 8 \times 0.059 pH$$

$$6E = 0.77 + 5 \times 1.49 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} - 8 \times 0.059 pH$$

Teniendo en cuenta que se han mezclado cantidades equivalentes de ión ferroso y permanganato, se cumple en el equilibrio:

$$[Fe^{3+}] = 5 [Mn^{2+}]$$

$$[Fe^{2+}] = 5 [MnO_4^-]$$

$$6E = 0.77 + 5 * 1.49 + 0.059 \log \frac{5[Mn^{2+}][MnO_4^-]}{5[MnO_4^-][Mn^{2+}]} - 8 * 0.059 pH$$

$$E = \frac{0.77 + 5 * 1.49}{6} - \frac{8}{6} * 0.059 pH = 1.37 - 0.0787 pH$$

A pH = 0; E = 1.37

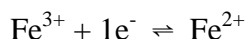
A pH = 5; E = 0.977

A pH = 10; E = 0.583 (no es posible usar permangano para valorar Fe(II) a pH 10).

3.- Calcular el potencial del sistema cuando se mezclan 60 mL de Fe^{2+} 0.1 M con 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M a pH 0, 5 y 10. Comentar estos valores.

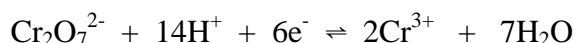
Datos: $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$; $E^{\circ}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.33$.

Para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} se tiene:



$$E_1 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Para el sistema $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ se tiene:



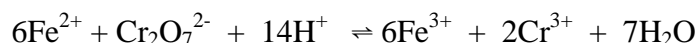
$$E_2 = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^{+}]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Englobamos las formas del cromo en un logaritmo:

$$E_2 = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} + \frac{14}{6} \cdot 0.059 \log [H^{+}]$$

$$E_2 = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - \frac{14}{6} \cdot 0.059 pH$$

La reacción global en equilibrio es:



De tal forma que $E_1 = E_2$

$$7E = E_1 + 6E_2 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 6 \cdot 1.33 + 0.059 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 14 \cdot 0.059 pH$$

$$7E = 0.77 + 6 \cdot 1.33 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}]}{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2} - 14 \cdot 0.059 pH$$

Teniendo en cuenta que se han mezclado cantidades equivalentes de ión ferroso y permanganato, se cumple en el equilibrio:

$$[Fe^{3+}] = 3 [Cr^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = 6 [Cr_2O_7^{2-}]$$

Con lo que:

$$\frac{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}]}{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2} = \frac{3[Cr^{3+}][Cr_2O_7^{2-}]}{6[Cr_2O_7^{2-}][Cr^{3+}]^2} = \frac{1}{2[Cr^{3+}]}$$

Por tanto:

$$7E = 0.77 + 6*1.33 + 0.059 \log \frac{1}{2[Cr^{3+}]} - 14*0.059 pH$$

$$E = \frac{0.77 + 6*1.33}{7} + \frac{0.059}{7} \log \frac{1}{2[Cr^{3+}]} - 2*0.059 pH$$

Por lo que es necesario calcular la concentración de Cr^{3+} en el equilibrio. Teniendo en cuenta la diferencia de potenciales, la constante de equilibrio será lo suficientemente alta para suponer que todo el dicromato se ha transformado en Cr^{3+} . En cualquier caso la constante de equilibrio se puede calcular como en el problema 1. Si fuese necesario, por ejemplo, calcular la concentración de dicromato en el equilibrio, se calcularía primero el potencial de equilibrio y ésta se obtendría de la ecuación de Nerst para el par $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$. Lo mismo se haría para calcular la concentración de ferroso pero utilizando la ecuación de Nerst para el par Fe^{3+}/Fe^{2+} .

$$[Cr^{3+}] = 2[Cr_2O_7^{2-}]_0 = 2x \frac{0.1x10}{60+10} = 2.86x10^{-2}$$

A pH = 0

$$E = \frac{0.77 + 6*1.33}{7} + \frac{0.059}{7} \log \frac{1}{2[Cr^{3+}]} - 2*0.059 pH = 1.25 + 1.05x10^{-2} = 1.2605v$$

A pH = 5 (no es posible usar dicromato para valorar Fe(II) a pH 5)

$$E = \frac{0.77 + 6*1.33}{7} + \frac{0.059}{7} \log \frac{1}{2[Cr^{3+}]} - 2*0.059 pH = 1.25 + 1.05x10^{-2} - 0.59 = 0.6705v$$

A pH = 10 (no es posible usar dicromato para valorar Fe(II) a pH 10)

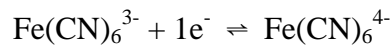
$$E = \frac{0.77 + 6*1.33}{7} + \frac{0.059}{7} \log \frac{1}{2[Cr^{3+}]} - 2*0.059 pH = 1.25 + 1.05x10^{-2} - 1.18 = 0.0805v$$

4.- Calcular el potencial condicional del sistema ferri-ferrocianuro ($E^0 = 0.36 \text{ v}$) en presencia del ión Zn(II) , sabiendo que el producto de solubilidad del ferrocianuro de zinc es $10^{-15.4}$. ¿Oxidará el ferricianuro a los yoduros en estas condiciones?

Datos: $E^0(\text{I}_2/\text{I}) = 0.62\text{v}$

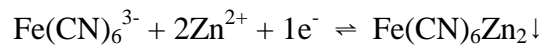
1.27. Si.

Para el sistema $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{2+}$ se tiene:



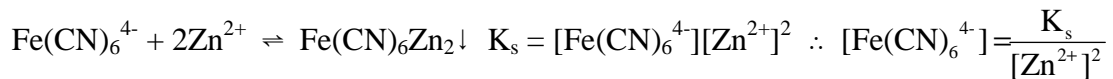
$$E = 0.34 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}$$

En presencia de Zn^{2+} , la reacción global que se da comprende tanto la transferencia de electrones como la precipitación:



$$E = E^0 + 0.059 \log [\text{Fe(CN)}_6^{3-}] [\text{Zn}^{2+}]^2$$

Si en la ecuación de Nerst anterior, sustituimos $[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]$ en función de K_s y $[\text{Zn}^{2+}]$:



$$E = 0.34 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} = 0.34 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{\frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]^2}}$$

Organizando esta expresión para encontrar términos semejantes a los de la ecuación de Nerst para el potencial de sistema ferricianuro/ferrocianuro en presencia de Zn^{2+} , se tiene:

$$E = 0.34 + 0.059 \log \frac{1}{K_s} + 0.059 \log [\text{Fe(CN)}_6^{3-}] [\text{Zn}^{2+}]^2 = E^0 + 0.059 \log [\text{Fe(CN)}_6^{3-}] [\text{Zn}^{2+}]^2$$

$$E^0 = 0.34 + 0.059 \log \frac{1}{K_s} = 0.34 + 0.059 \log \frac{1}{10^{-15.4}} = 1.27\text{v}$$

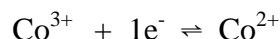
Se observa que el sistema ferrocianuro/ferricianuro se ha vuelto más oxidante debido que el Zn^{2+} estabiliza la forma reducida del hierro al precipitarlo como ferrocianuro de zinc, pudiendo oxidar ahora los yoduros a yodo.

5.- Calcular el potencial normal del sistema Co(III)/Co(II) en exceso de EDTA.

Datos: $E^0(\text{Co(III)/Co(II)}) = 1.808 \text{ v}$; $K_{d\text{CoY}^{2-}} = 5 \cdot 10^{-17}$; $K_{d\text{CoY}^-} = 10^{-36}$.

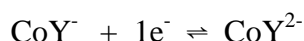
0.646 v.

Para el sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ se tiene:



$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 1.808 + 0.059 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

Para el sistema $\text{CoY}^-/\text{CoY}^{2-}$ se tiene:



$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{[\text{CoY}^-]}{[\text{CoY}^{2-}]}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nerst para el sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ las concentraciones de Co^{3+} y Co^{2+} en función de las constantes de disociación de sus respectivos complejos con EDTA se tiene:

$$\text{Co}^{3+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CoY}^- \quad K_{d1} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CoY}^-]} \quad \therefore [\text{Co}^{3+}] = \frac{K_{d1}[\text{CoY}^-]}{[\text{Y}^{4-}]}$$

$$\text{Co}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CoY}^{2-} \quad K_{d2} = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CoY}^{2-}]} \quad \therefore [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_{d2}[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]}$$

$$E = 1.808 + 0.059 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 1.808 + 0.059 \log \frac{K_{d1}[\text{CoY}^-] / [\text{Y}^{4-}]}{K_{d2}[\text{CoY}^{2-}] / [\text{Y}^{4-}]} =$$

Organizando esta expresión para encontrar términos semejantes a los de la ecuación de Nerst para el potencial de sistema $\text{CoY}^-/\text{CoY}^{2-}$, se tiene:

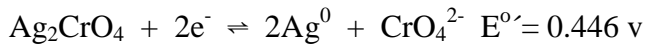
$$E = 1.808 + 0.059 \log \frac{K_{d1}}{K_{d2}} + 0.059 \log \frac{[\text{CoY}^-]}{[\text{CoY}^{2-}]} = E^0 + 0.059 \log \frac{[\text{CoY}^-]}{[\text{CoY}^{2-}]}$$

de donde:

$$E^{0'} = 1.808 + 0.059 \log \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 1.808 + 0.059 \log \frac{10^{-36}}{5 \times 10^{-17}} = 0.646 \text{ v}$$

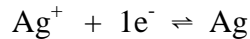
El sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ se ha vuelto menos oxidante ya que el EDTA estabiliza más la forma oxidada de cobalto por formación del complejo CoY^- que la reducida por formación de CoY^{2-} .

6.- Calcular el producto de solubilidad del cromato de plata a partir de las siguientes reacciones:



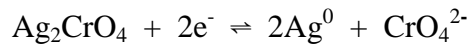
$$K_s = 10^{-12}.$$

Para el sistema Ag^+/Ag se tiene:



$$E = E^\circ + 0.059 \log[\text{Ag}^+] = 0.800 + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$$

Para el sistema $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}$ se tiene:



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 0.446 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nerst para el sistema Ag^+/Ag la concentración de Ag^+ en función de la concentración de cromato y la constante de solubilidad se tiene:

$$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow \quad K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \quad \therefore [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

$$E = 0.800 + 0.059 \log \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 0.800 + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Organizando esta expresión para encontrar términos semejantes a los de la ecuación de Nerst para el potencial de sistema $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}$, se tiene:

$$E = 0.800 + \frac{0.059}{2} \log K_s + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 0.446 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

de donde:

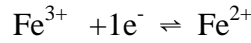
$$0.446 = 0.800 + \frac{0.059}{2} \log K_s \quad \therefore K_s = 10^{\frac{2 \times (0.446 - 0.800)}{0.059}} = 10^{-12}$$

7.- Calcular el potencial de una disolución de hidróxido férrico y ferroso a pH = 8.0

Datos: $E^0_{(Fe(III)/Fe(II))} = 0.77$ v, $K_{sFe(OH)_3} = 1.5 \times 10^{-36}$; $K_{sFe(OH)_2} = 3.2 \times 10^{-14}$.

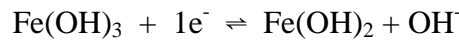
E = -0.193 v.

Para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} se tiene:



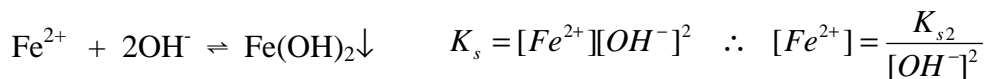
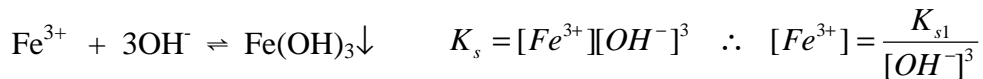
$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Para el sistema $Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$ se tiene:



$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{1}{[OH^-]}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nerst para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} las concentraciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} en función de sus respectivas K_s y $[OH^-]$ se tiene:



$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_{s1}/[OH^-]^3}{K_{s2}/[OH^-]^2} = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_{s1}}{K_{s2}} + 0.77 + 0.059 \log \frac{1}{[OH^-]}$$

de donde:

$$E^0 = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 0.77 + 0.059 \log \frac{1.5 \times 10^{-36}}{3.2 \times 10^{-14}} = -0.547$$
 v

El sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} se ha vuelto menos oxidante ya que los hidroxilos estabilizan más la forma oxidada del hierro por precipitación de $Fe(OH)_3$.

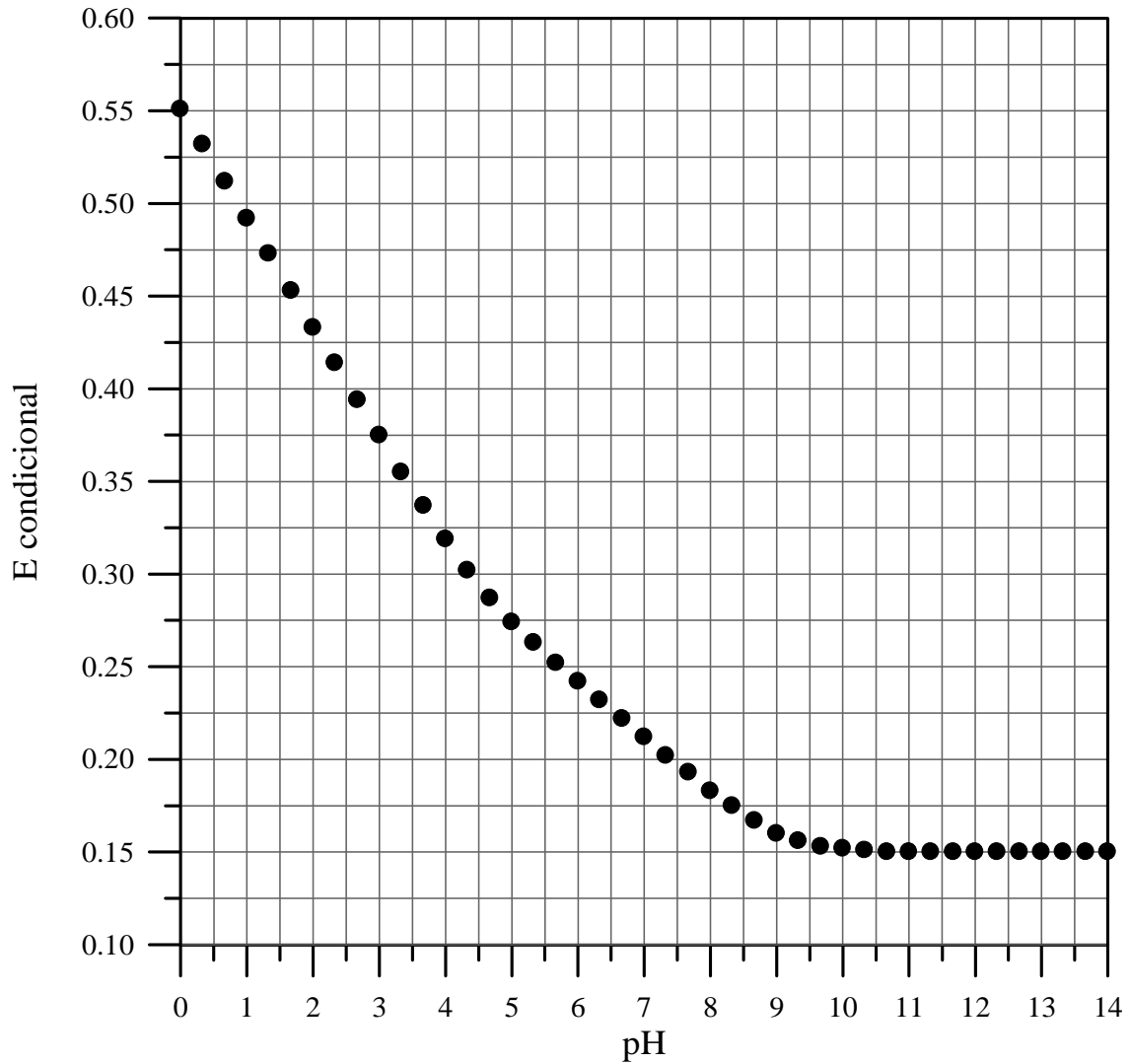
El potencial a pH = 8:

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{1}{[OH^-]} = -0.547 + 0.059 \log \frac{1}{10^{-6}} = -0.193v$$

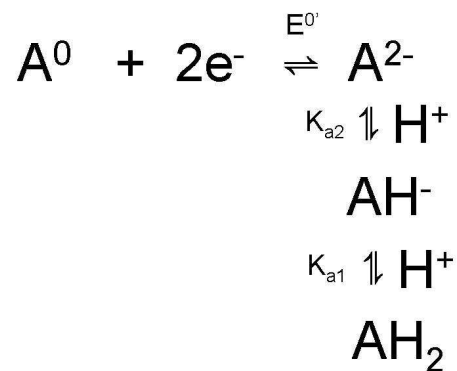
Al aumentar el pH el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} se va haciendo menos oxidante al ser la precipitación cada vez más importante.

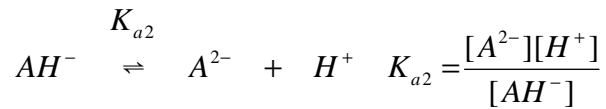
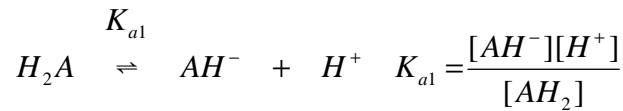
8.- En la siguiente figura se recogen los potenciales condicionales a diferentes pH para el par redox A^0/A^{2-} . Calcular:

- Las constantes de acidez de la especie AH_2 .
- El potencial normal
- ¿A qué pH se hace el sistema más oxidante? ¿A qué es debido esto?



La reacción del par redox, $A^0 + 2e^- \rightleftharpoons A^{2-}$, se ve afectada por el pH, ya que las formas de A^{2-} pueden sufrir protonación:





La ecuación de Nerst para este par redox:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} * \text{Log} \frac{1}{[A^{2-}]}$$

Si sustituimos la $[A^{2-}]$ por la $[A^{2-}]'$ el potencial normal se expresa como el condicional, $E^{0'}$:

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{2} * \text{Log} \frac{1}{[A^{2-}]'}$$

$$[A^{2-}]' = [A^{2-}] + [AH^-] + [AH_2] = [A^{2-}] + \frac{[A^{2-}][H^+]}{K_{a2}} + \frac{[A^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} = [A^{2-}] * \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{2} * \text{Log} \frac{1}{[A^{2-}] * \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{2} * \text{Log} \frac{1}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)} + \frac{0.059}{2} * \text{Log} \frac{1}{[A^{2-}]}$$

$$E^{0'} = E^0 - \frac{0.059}{2} * \text{Log} \frac{1}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}]'} = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}] * \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)} = \frac{1}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

$$E^{0'} = E^0 - \frac{0.059}{2} * \text{Log} \alpha_{A^{2-}} = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

Según el pH podemos distinguir tres zonas:

Si $[H^+] \gg K_{a1}$; $pH \ll pK_{a1}$, casi todo está en la forma AH_2 :

$$[AH_2] > [AH^-] + [A^{2-}] \quad \therefore \quad \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} > 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}}$$

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{1}{K_{a1}K_{a2}} \right) - 0.059 pH$$

Que es la ecuación de una recta $y = a + bx$ en donde:

$$a = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{1}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$b = -0.059$$

Si $[H^+]/K_{a2} > 1 + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2}$, $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ casi todo está en la forma AH^- :

$$[AH^-] > [AH_2] + [A^{2-}] \quad \therefore \quad \frac{[H^+]}{K_{a2}} > 1 + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{1}{K_{a2}} \right) - \frac{0.059}{2} pH$$

Que es la ecuación de una recta $y = a' + b'x$ en donde:

$$a' = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{1}{K_{a1}} \right)$$

$$b' = -\frac{0.059}{2}$$

Si $1 > [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2}$, $pH \gg pK_{a2}$ casi todo está en la forma A^{2-} :

$$[A^{2-}] > [AH_2] + [AH^-] \quad \therefore \quad 1 > \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$E^{0'} = E^0$$

Con el valor de la ordenada en el origen, a' , de la recta de pendiente $-0.059/2$ se tiene:

$$a' = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{1}{K_{a1}} \right) \quad \therefore \quad K_{a1} = 10^{-\left(\frac{2*(a'-E^0)}{0.059} \right)}$$

Con el valor de la ordenada en el origen, a , de la recta de pendiente -0.059 :

$$a = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{1}{K_{a1}K_{a2}} \right) \quad \therefore \quad K_{a2} = \frac{10^{-\left(\frac{2*(a-E^0)}{0.059} \right)}}{K_{a1}}$$

Si tenemos en cuenta los puntos de corte de las tres rectas, el problema se soluciona gráficamente: así:

En el primer punto de corte ($x=x'$; $y=y'$) se tiene:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{[H^+]}{K_{a2}} \right)$$

De donde:

$$\left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = \left(\frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) \quad \therefore \quad K_{a1} = [H^+] \quad \therefore \quad pH = pK_{a1} = 4.5$$

Las rectas $y = a + bx$ y $y = a' + b'x$ se cortan precisamente a un $pH = pK_{a1}$. EL punto de corte nos da el valor de K_{a1} .

Considerando el punto de corte entre las rectas $y = a' + b'x$ y $y = E^0$ se tiene:

$$E^{0'} = E^0 = E^0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) \quad \therefore \quad [H^+] = K_{a2} \quad \therefore \quad pH = pK_{a2} = 9.1$$

El punto de corte nos da el valor de K_{a2} .

Para encontrar el valor del potencial normal, se prolonga el tramo de pendiente nula ($\text{pH} > \text{pK}_{a2}$) hasta el eje de ordenadas, donde el valor de $E^{0'}$ coincide con $E^0=0.15 \text{ v}$.

