

EQUILIBRIOS DE OXIDACION-REDUCCIÓN

En los capítulos anteriores se han tratado distintos aspectos de las reacciones ácido-base y de formación de complejos, y en alguna ocasión se ha mencionado el término "*sistema*" para referirse a ellas.

En general, puede definirse un *sistema químico* como un conjunto de dos (o más) sustancias (formas conjugadas) que se relacionan entre sí por un equilibrio de donante-receptor de partículas



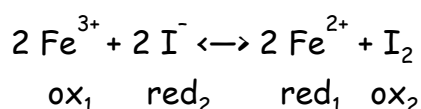
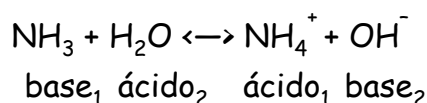
siendo X la partícula intercambiada.

Según sea la naturaleza de la partícula intercambiada, protones, ligandos, electrones, se tienen diferentes sistemas en los cuales al donante y al receptor se le asignan distintas denominaciones:

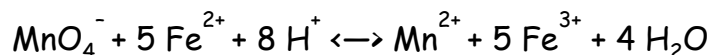
<i>Sistema</i>	<i>Donante</i>	<i>Receptor</i>	<i>Partícula intercambiada</i>
Acido-base	ACIDO	BASE	H^+
Complejos	COMPLEJO	CATION	Ligando
Oxidación-reducción	REDUCTOR	OXIDANTE	Electrón

Según esto, un **oxidante** es una sustancia que capta electrones y un **reductor** una especie que cede electrones.

A los sistemas con la misma partícula característica se les denomina *homólogos*. Cuando en una misma disolución coexisten formas antagónicas de dos (o más) sistemas homólogos puede tener lugar un reajuste entre ambos sistemas que conduzca a un intercambio de partículas, lo que se conoce como *reacción química*:



A veces se producen reacciones que implican intercambios simultáneos de partículas de distinta naturaleza, como en el caso siguiente:



En cualquier caso, *el oxidante al actuar como tal se reduce y el reductor se oxida.*

A pesar de las analogías formales entre los diferentes sistemas químicos, existen diferencias entre unos y otros. Así, entre los sistemas ácido-base y redox existen, al menos, las diferencias siguientes:

- Así como el protón solvatado puede existir libre en disolución, el electrón no existe aislado. Si una sustancia cede electrones tiene que haber otra que los tome (En este principio se basan los métodos para ajustar ecuaciones redox que se estudian en Química Elemental).
- Las reacciones redox se pueden llevar a cabo en un medio homogéneo (en disolución), pero también pueden realizarse por vía electroquímica, en un dispositivo que recibe el nombre de pila.

FUERZA DE UN SISTEMA REDOX

La fuerza de un sistema de oxidación-reducción viene dada por el **potencial redox**, el cual es una medida de la capacidad para transferir electrones. Depende del número de moles de electrones intercambiados entre el oxidante y el reductor, de la naturaleza del sistema y de la actividad de las formas oxidada y reducida.

Potenciales de electrodo

La relación entre la fuerza de un sistema redox y su naturaleza puede estudiarse sobre la base de la teoría del potencial de electrodo formulada por Nernst en 1889 y que básicamente consiste en que todo elemento al introducirse en agua o en una disolución tiene tendencia a disolverse aportando iones al líquido. Así, por ejemplo, cuando una barra de cinc metálico se introduce en una disolución que contiene iones Zn^{2+} , los iones de la capa externa del metal se disuelven, dejando electrones libres en el metal y proporcionando iones Zn^{2+} a la disolución. Simultáneamente se produce el proceso contrario, en el cual iones Zn^{2+} de la disolución toman electrones del metal y se depositan sobre él.

Los dos procesos anteriores se producen con diferentes velocidades, y en el caso concreto del cinc, la velocidad de liberación de iones Zn^{2+} es mayor que la velocidad con que se depositan sobre la barra metálica. Debido a ésto, se establece una doble capa eléctrica, pues los iones Zn^{2+} que pasan a la disolución permanecen en las proximidades de la barra y los electrones que permanecen en exceso en el metal quedan a su vez en la superficie (Figura 10.1.)

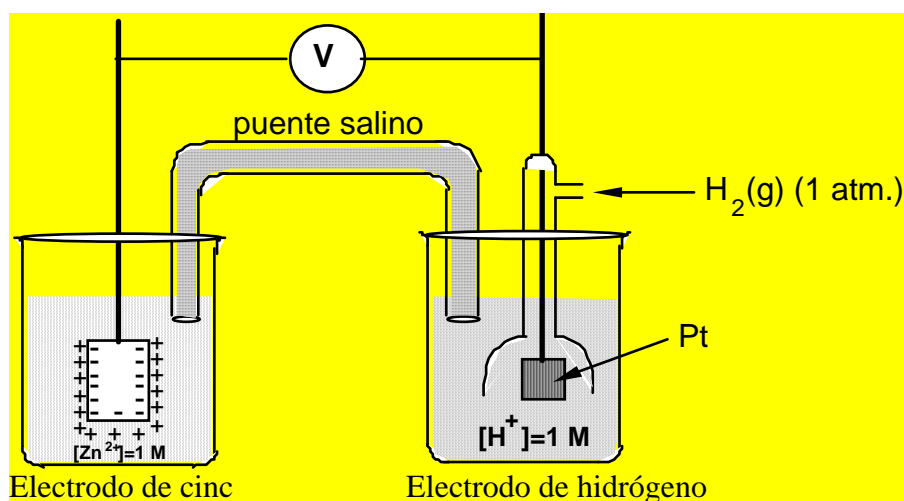


Figura 10.1. Medida de potenciales normales.

La formación de la doble capa eléctrica da lugar a que se origine una diferencia de potencial entre la barra de cinc (electrodo de cinc) y la disolución: el electrodo se carga negativamente y la disolución positivamente.

La diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución depende de la naturaleza del metal y de la concentración de sus iones en disolución. Cuando esta concentración es 1 M^* , el potencial que adquiere el electrodo se denomina **potencial normal** (E°).

La medida de potenciales de electrodos aislados no es posible, por lo que para evitar este inconveniente es necesario construir una pila y medir la diferencia de potencial respecto a un electrodo de referencia. Como referencia se ha adoptado el electrodo de hidrógeno, representado en la Figura 10.1. A este electrodo, *por convenio*, se le ha asignado el valor de 0.0 voltios^{**}. La ordenación de los distintos sistemas redox por los valores de

* En sentido estricto, cuando la *actividad* sea la unidad.

** En la práctica, las medidas se llevan a cabo normalmente frente a otros electrodos de referencia, como son el electrodo de calomelanos y el de plata/cloruro de plata, cuyo potencial, constante, ha sido medido previamente frente al del hidrógeno. El primero está constituido por un electrodo de mercurio en contacto con la especie insoluble Hg_2Cl_2 en una disolución de KCl de concentración conocida (normalmente saturada). El electrodo de

sus potenciales normales constituye la denominada *serie electromotriz o serie electroquímica de potenciales*. En la Tabla 10.1. se indican los potenciales de un limitado número de sistemas.

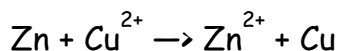
*Tabla 10.1.
Potenciales normales*

Sistema redox	E ⁰ , volts.
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.87
$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.71
$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$\text{I}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	+0.54
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.71
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{NO} \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	+1.09
$\text{O}_2 \uparrow + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cl}_2 \uparrow + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	+1.40
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81
$\text{F}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	+2.87

La tabla de potenciales normales es de gran utilidad, ya que puede ser usada para obtener el valor de la constante de equilibrio, como se verá posteriormente, y para predecir el sentido de las reacciones redox. En relación con esto, *la forma reducida de cada sistema reducirá a la forma oxidada de todos los que le siguen* (en el sentido en que están escritos en la

plata/cloruro de plata está formado por un hilo de plata recubierto de AgCl e introducido en una disolución de KCl de concentración conocida.

Tabla 10.1.) *y la forma oxidada de cada sistema oxidará a la forma reducida de todos los que le preceden*. Así, por ejemplo, la reacción



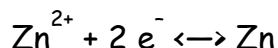
tendrá lugar en el sentido en que está escrita, pero no en el contrario, es decir, el proceso es termodinámicamente espontáneo.

Igualmente se deduce que todos los metales situados por encima del hidrógeno (potenciales negativos) son capaces de liberar H_2 de una disolución en la que $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$. Así, el cinc metálico se disuelve en ácido clorhídrico, pero el cobre metálico, no.

De todas formas, hay que tener en cuenta que determinadas reacciones pueden ser termodinámicamente espontáneas, pero en la práctica no producirse por ser cinéticamente desfavorables o por fenómenos secundarios, tales como *pasivado* o de *sobretensión*.

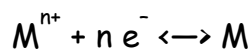
Potenciales de electrodo y concentración. Ecuación de Nernst

Se ha mencionado anteriormente que el potencial del sistema



es -0.76 V cuando la $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$. Si disminuye la concentración de Zn^{2+} , el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, con lo que aumentará la tendencia a ceder electrones y, en consecuencia, el sistema se hará más reductor y el potencial disminuirá. Lo contrario sucederá si $[\text{Zn}^{2+}] > 1 \text{ M}$.

Para un sistema general, representado por



la relación entre el potencial y la concentración se deduce de la forma siguiente:

De acuerdo con la Termodinámica, un proceso será espontáneo cuando ΔG sea negativo, y si en el proceso interviene trabajo eléctrico, puede escribirse

$$\Delta G = -W_{\text{eléctrico}} = -n F E$$

donde n es el número de moles de electrones intercambiados, F el Faraday (96500 culombios) y E el potencial. Por otra parte (ver Tema 1),

$$\Delta G^0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{[M]}{[M^{n+}]} \right]$$

donde $\Delta G^0 = -RT \ln K$, siendo K la constante de equilibrio.

El trabajo eléctrico será,

$$-nFE = -RT \ln K + RT \ln \left[\frac{[M]}{[M^{n+}]} \right]$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[M^{n+}]}{[M]} \right]$$

Cuando $[M^{n+}] = 1$, se tiene el potencial normal, y como la actividad de M es la unidad,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[M^{n+}]}{[M]} \right]$$

que es la ecuación de Nernst.

Si $R=8.32$ julios $^{\circ}C^{-1}$, $T=298$ $^{\circ}K$, $F=96500$ cul. y se utilizan logaritmos decimales, se obtiene,

$$E = E^0 + \frac{8.32 \times 298 \times 2.3}{96500 \times n} \log \left[\frac{[M^{n+}]}{[M]} \right]$$

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \left[\frac{[\text{oxidante}]}{[\text{reductor}]} \right]$$

Así, por ejemplo, en el agua, a pH 7, el potencial del sistema H^+/H es,

$$E = 0.000 + 0.06 \log 10^{-7} = -0.42 \text{ V.}$$

Potencial formal o actual

Se ha definido el potencial normal como el que corresponde cuando las actividades son la unidad. Sin embargo, en la práctica, muchas veces es difícil conocer las actividades, bien porque se desconozcan los coeficientes de actividad o las concentraciones de los iones libres, los cuales, en

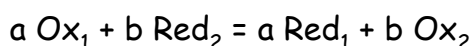
ocasiones, pueden estar formando acuo-complejos o compuestos de otro tipo.

Con objeto de evitar estos inconvenientes se ha sugerido el término **potencial formal** o **actual**, que se define como el potencial redox de un sistema cuando las concentraciones formales (especies en todas sus formas) de las formas oxidada y reducida son la unidad.

Aunque en lo sucesivo se utilizarán potenciales normales y concentraciones, hay que tener en cuenta que para cálculos precisos es necesario emplear actividades y potenciales actuales.

CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE REACCIONES REDOX

En una reacción redox siempre están implicados, al menos, dos sistemas redox:



cuyos potenciales son:

$$a.\text{Ox}_1 + n.e^- = a.\text{Red}_1; \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^a}$$

$$b.\text{Red}_2 - n.e^- = b.\text{Ox}_2; \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b}$$

Si $E_1 > E_2$ el primer sistema actúa como oxidante, y la reacción transcurre hacia la derecha. En este caso, en el transcurso de la reacción, E_1 disminuye, por disminuir la relación Ox_1/Red_1 , mientras que E_2 aumenta. En el equilibrio, $E_1 = E_2$, por lo que,

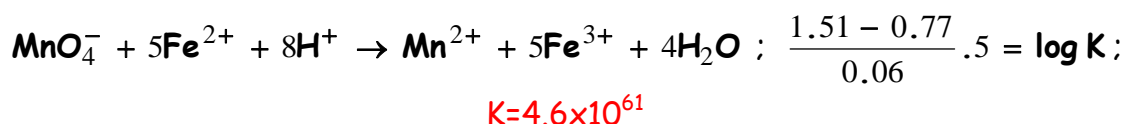
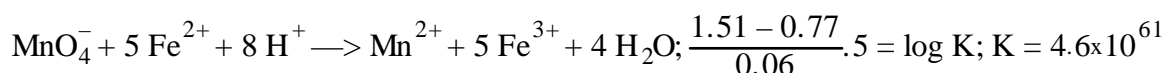
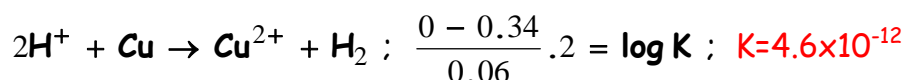
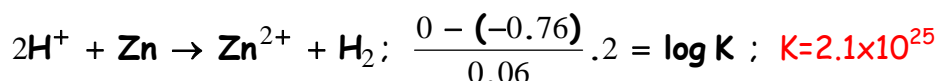
$$E_1^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^a} = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b}$$

que fácilmente se transforma en

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.06}{n} \left(\log \frac{[\text{Ox}_2]^b \cdot [\text{Red}_1]^a}{[\text{Red}_2]^b \cdot [\text{Ox}_1]^a} \right)$$

$$\frac{E_1^0 - E_2^0}{0.06} \cdot n = \log K$$

Ejemplo.10.1. Calcular la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:



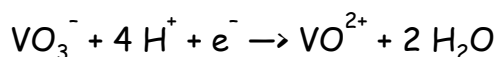
FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE EL POTENCIAL REDOX

Debido a que el potencial de un sistema redox depende del valor de su potencial normal y de las concentraciones de las formas oxidada y reducida, todos aquellos factores que influyan sobre estas concentraciones lo harán sobre el potencial redox. Se considerará la influencia del pH, así como la formación de complejos y precipitados.

1. Influencia del pH

Este factor influye cuando participan los H^+ en la semi-reacción redox, cuando el oxidante y/o el reductor participa en una reacción ácido-base y cuando al modificar el pH se produce una reacción de precipitación.

a) Sistemas en los que participan los H^+ . Cuando hay pérdida o ganancia de oxígeno en el proceso redox el ión H^+ está incluido en la semi-reacción y, por lo tanto en la ecuación de Nernst. Así, por ejemplo, para el sistema $\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}$,



y la ecuación de Nernst, aplicada a este sistema es,

$$E = E^0 + 0.06 \cdot \log \frac{[\text{VO}_3^-][\text{H}^+]^4}{[\text{VO}^{2+}]} = E^0 + 0.06 \cdot \log \frac{[\text{VO}_3^-]}{[\text{VO}^{2+}]} + 0.06 \cdot \log [\text{H}^+]^4$$

Si $[\text{VO}_3^-] = [\text{VO}^{2+}]$, entonces,

$$E = E^0 + 0.06 [\text{H}^+]^4 = 1.0 - 0.24 \text{ pH}$$

Esta ecuación indica que el poder oxidante del VO_3^- disminuye con el pH. Es importante señalar que estos sistemas, en ocasiones, pueden ser utilizados como oxidantes o como reductores según el medio. Así, a valores de pH bajos, el VO_3^- oxida al I^- , mientras que a valores superiores es el I_2 el que oxida al VO^{2+} , como se pone de manifiesto en la Figura 10.2.*.

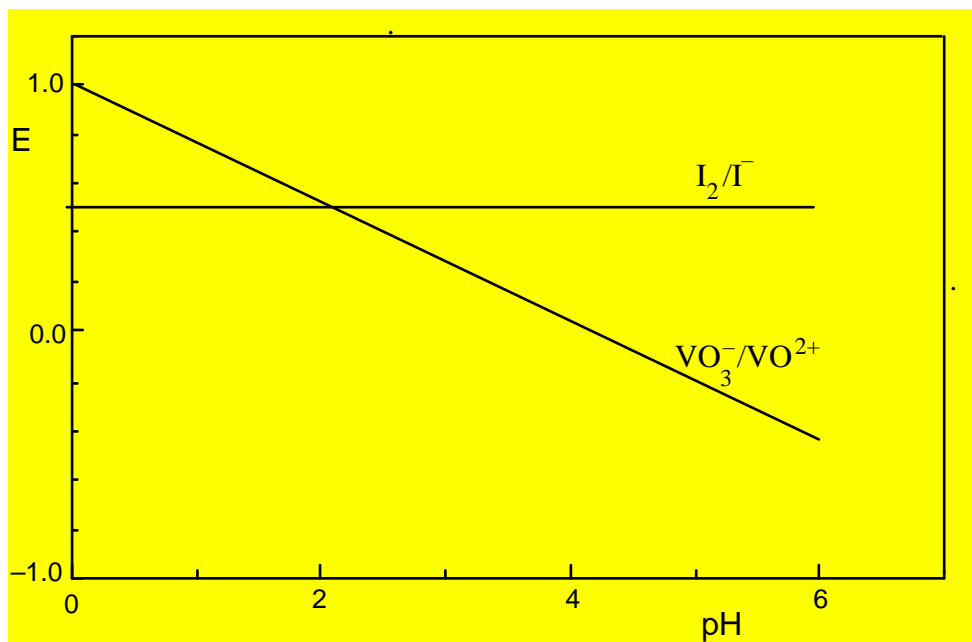
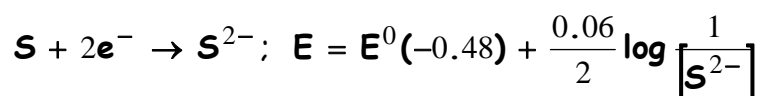


Figura 10.2. Influencia del pH sobre el potencial redox de los sistemas I_2/I^- y $\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}$.

b) Reacciones ácido-base. En los sistemas redox en los que el oxidante y/o el reductor pueden participar en procesos ácido-base el pH influye sobre el potencial redox. Así, para el sistema S/S^{2-} , se tiene,



* La gráfica para el vanadio en realidad es más complicada por la presencia del V_2O_5 y la tendencia del elemento a formar especies condensadas.

La concentración de S^{2-} depende del pH y, en consecuencia, este influye indirectamente sobre el valor del potencial redox. En la Figura 10.3. se representa la influencia del pH sobre el potencial del sistema S/S^{2-} .

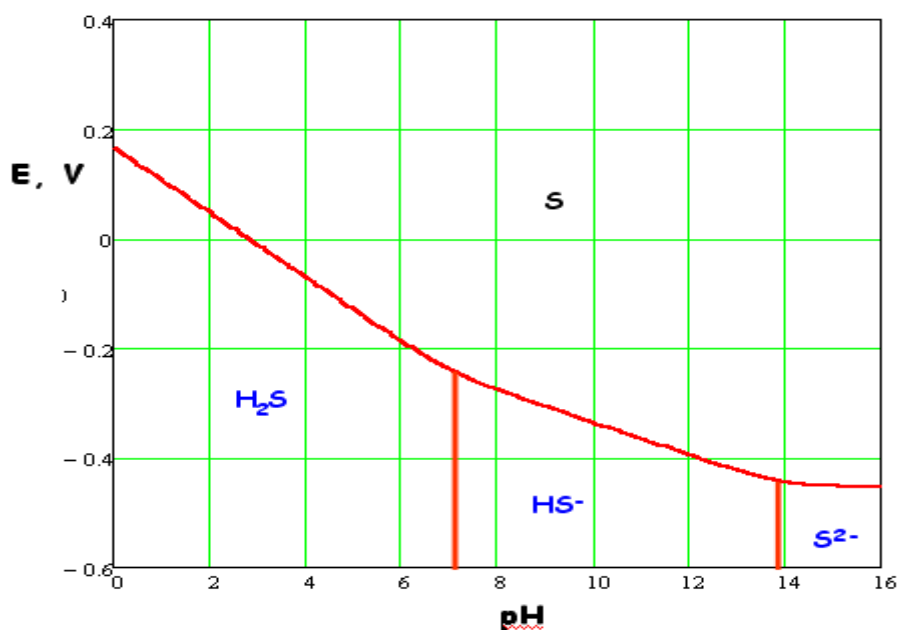


Figura 10.3. Influencia del pH sobre el potencial redox del sistema S/S^{2-} . ($C=0.1 M$)

c) Reacciones ácido-base con precipitación. Cuando el pH provoca la precipitación del oxidante y/o del reductor, influye sobre el potencial redox. Es típico el comportamiento del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} frente al pH. Considérese una disolución conteniendo Fe^{3+} y Fe^{2+} en concentraciones 1 M y a pH=0. Al aumentar el pH, tanto el Fe^{3+} como el Fe^{2+} precipitan como hidróxidos, pero el $Fe(OH)_3$ lo hace antes que el $Fe(OH)_2$.

Comienzo de la precipitación:

$$Fe(OH)_3: K_{s1} = 10^{-37} = [Fe^{3+}][OH]^3; [OH]^3 = 10^{-37} \Rightarrow pH = 1.7$$

$$Fe(OH)_2: K_{s2} = 10^{-14.7} = [Fe^{2+}][OH]^2; [OH]^2 = 10^{-14.7} \Rightarrow pH = 6.65$$

A $pH < 1.7$, el potencial es independiente del pH:

$$E = E^0 + 0.06 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = 0.77V$$

1.7 < pH < 6.65. En esta zona la concentración de Fe^{3+} en disolución es la que permite el producto de solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mientras que la de Fe^{2+} sigue siendo 1 M.

$$E = E^0 + 0.06 \log \frac{K_{s1}}{[\text{Fe}^{2+}]} ; \Rightarrow E = 1.07 - 0.177\text{pH}$$

A pH > 6.65. En este caso, la concentración de Fe^{2+} también depende del pH:

$$E = E^0 + 0.06 \log \frac{K_{s1}}{K_{s2} [\text{OH}^-]^2} ; \Rightarrow E = 0.28 - 0.06\text{pH}$$

Representando las ecuaciones anteriores en un diagrama E-pH se obtiene la gráfica de la Figura 10.4., donde se pueden apreciar también las zonas de predominio de las diferentes especies.

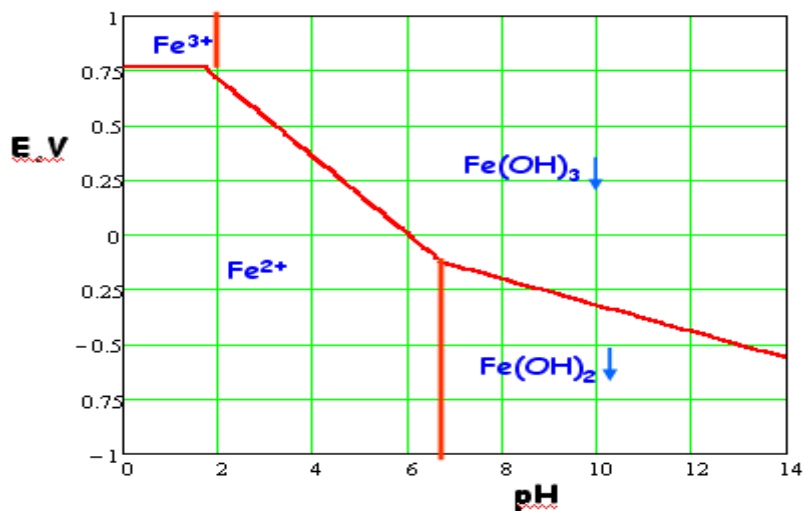


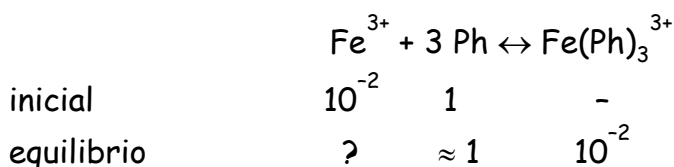
Figura 10.4. Diagrama E-pH para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

2. Formación de complejos

Cuando la especie que forma complejos es el oxidante, el potencial redox disminuye, mientras que si es el reductor, el potencial aumenta. Si ambas especies, oxidante y reductor, forman complejos, la variación del potencial dependerá de la estabilidad de los complejos formados.

Ejemplo 10.2. Calcular el potencial del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} ($[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-2} M$) en presencia de o-fenantrolina 1 M. El potencial normal del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} es 0.77 V. y las constantes de los complejos $Fe(Ph)_3^{3+}$ y $Fe(Ph)_3^{2+}$ son $10^{7.2}$ y $10^{17.2}$ respectivamente. (prescindir de la eventual precipitación de los hidróxidos).

La concentración de Fe^{3+} libre después de añadir o-fenantrolina se calcula según se indica:



$$10^{7.2} = \frac{[Fe(Ph)_3^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ph]^3} = \frac{10^{-2}}{[Fe^{3+}]_1} \Rightarrow [Fe^{3+}] = 10^{-9.2} M$$

Análogamente se calcula la concentración de Fe^{2+} :

$$10^{17.2} = \frac{[Fe(Ph)_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][Ph]^3} = \frac{10^{-2}}{[Fe^{2+}]_1} \Rightarrow [Fe^{2+}] = 10^{-19.2} M$$

El potencial es

$$E = 0.77 + 0.06 \log \frac{10^{-9.2}}{10^{-19.2}} = 1.37 V.$$

En este caso el sistema se hace más oxidante por ser más estable el complejo formado con la especie reducida. Sin embargo, en medio cianurado ($[CN^-] = 1 M$) el potencial del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} tiene el valor de 0.34 V., al ser más estable el ferricianuro que el ferrocianuro.

3. Reacciones de precipitación

La variación del potencial depende de la especie que precipite. Si precipita el oxidante el potencial disminuye, mientras que si lo hace el reductor, aumenta. Cuando precipitan las dos especies, el potencial dependerá de las solubilidades de ambas.

Ejemplo 10.3. Calcular el potencial del sistema Ag^+/Ag en KCl 1 M.
 $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$. $K_{\text{AgCl}} = 10^{-9.7}$

La concentración de Ag^+ libre en KCl 1 M es:

$$10^{-9.7} = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = 1 \cdot [\text{Ag}^+]; [\text{Ag}^+] = 10^{-9.7} \text{ M}$$

y el potencial es: $E = 0.80 + 0.06 \log 10^{-9.7} = 0.23 \text{ V}$.

Para todo el margen de concentraciones de cloruro, y operando de forma análoga a la indicada para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ frente al pH, se obtiene el diagrama $E\text{-pCl}^-$ representado en la Figura 13.5.

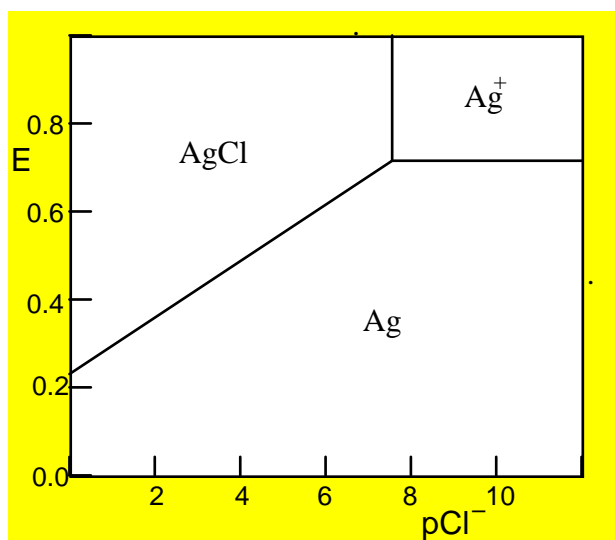
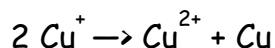


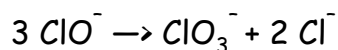
Figura 10.5. Diagrama $E\text{-pCl}^-$ para el sistema Ag^+/Ag . $C_f = 10^{-2} \text{ M}$

DISMUTACION

Se denomina dismutación* la auto-transformación de un ión pasando a dos estados de valencia; uno más oxidado y otro más reducido. Así, el Cu^+ puede pasar a Cu^{2+} y Cu :



o el hipoclorito a cloruro y clorato:

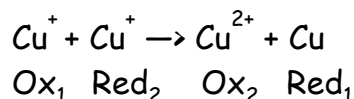


* También recibe los nombres de *autooxidación* y *desproporcionamiento*.

La condición para que tenga lugar este proceso es la siguiente: *"Cuando el potencial redox del sistema ión que se dismuta/forma reducida sea superior al del sistema forma oxidada/ión que se dismuta"*.

Hay que señalar que ésta es la condición para que se produzca cualquier reacción redox; solamente que aquí el oxidante de un sistema y el reductor del otro es la misma especie. Para el Cu^+ ,

$$E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52 \text{ V}; E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.17 \text{ V}.$$



Esta reacción se produce espontáneamente, lo que indica que la especie Cu^+ es inestable. Sin embargo, puede estabilizarse operando en condiciones tales que se modifiquen los potenciales lo suficiente para que se cumpla la condición mencionada anteriormente. Así, en presencia de Cl^- , se produce un precipitado de CuCl , con lo cual el potencial del sistema Cu^+/Cu disminuye y el del $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ aumenta. Un efecto análogo se consigue en presencia de yoduro, tiocianato y cianuro (en este caso se forma el complejo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$).

A veces puede provocarse la dismutación de algún ión que espontáneamente no lo hace. Tal es el caso del ión mercurioso, Hg_2^{2+} . En la Figura 10.6. se ha representado el diagrama E-pH para los sistemas del mercurio, observándose que al aumentar el pH y estabilizarse el Hg(II) en forma de HgO disminuye el potencial del sistema $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ y se produce la dismutación del mercurioso en HgO y Hg a valores de pH superiores a 3.5.

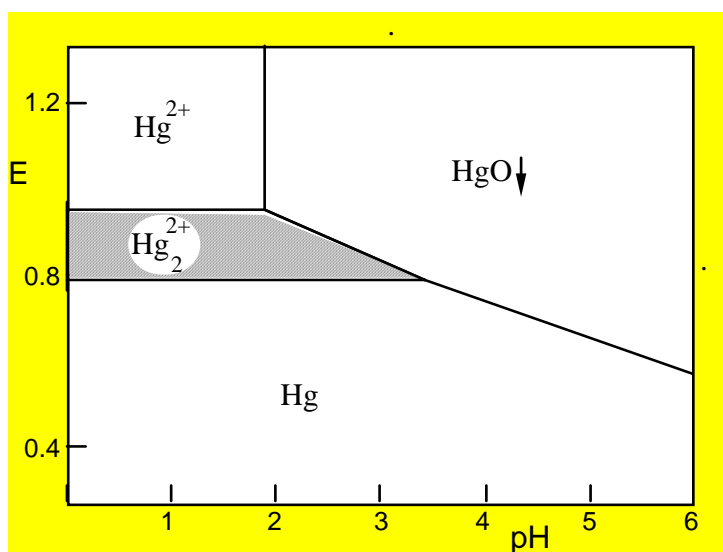


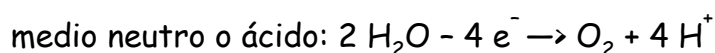
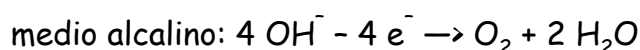
Figura 10.6. Diagrama E-pH para el mercurio ($C_f = 10^{-2} \text{ M}$)

La dismutación también ocurre, y más fácilmente en presencia de especies que estabilicen el Hg(II) por formación de precipitados o complejos estables, como S^{2-} , I^- , CN^- , SCN^- , AEDT, etc. Sin embargo, en presencia de Cl^- , la dismutación solo tiene lugar a valores de pH superiores a 11, debido a que la estabilización del ión mercurioso como $Hg_2Cl_2 \downarrow$ es mayor que la del ión mercúrico debida al complejo $HgCl_4^{2-}$.

SISTEMAS REDOX DEL AGUA

Debido a que el agua es el disolvente más utilizado, es importante conocer las posibles reacciones redox en las que pueda intervenir con las especies disueltas. El agua puede oxidarse (actuar como reductora) y reducirse (actuar como oxidante).

• **El agua como reductora.** Cuando el agua actúa como reductora se oxida a O_2 :



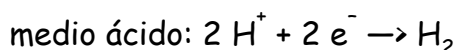
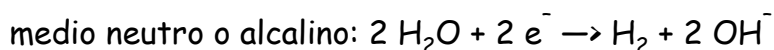
El potencial puede expresarse como

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{4} \log [H^+]^4 \cdot P_{O_2}$$

y para una presión parcial de O_2 igual a la unidad,

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{4} \log [H^+]^4 = 1.23 - 0.06 \text{pH}$$

• **El agua como oxidante.** En este caso se reduce a H_2 :



$$E = E_2^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Para una presión parcial de hidrógeno igual a la unidad,

$$E = E_2^0 + \frac{0.06}{2} \log [H^+]^2 = 0.000 - 0.06 \text{pH}$$

Representando las ecuaciones anteriores en un diagrama E-pH se obtiene el gráfico de la Figura 10.7., donde también se indican las zonas de predominio del O_2 , H_2O e H_2 .

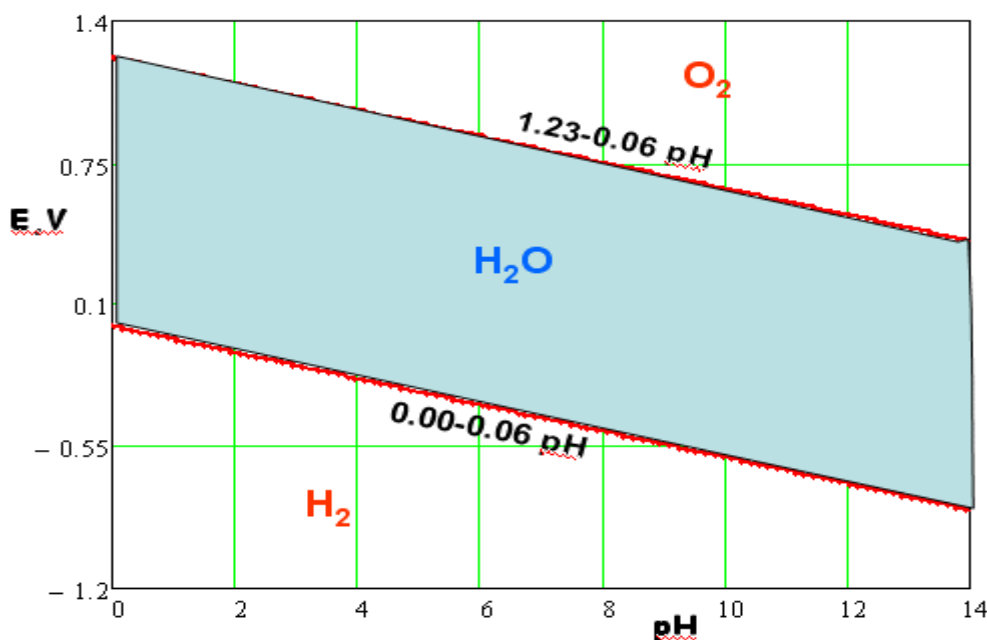
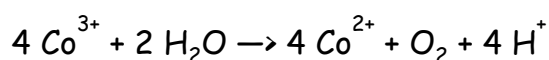
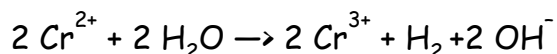


Figura 10.7. Diagrama E-pH para los sistemas del agua

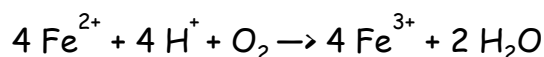
Desde el punto de vista termodinámico las especies cuyos potenciales redox estén comprendidos entre las dos líneas representadas en el diagrama son estables en medio acuoso, mientras que las especies con potenciales superiores al del sistema O_2/H_2O podrán oxidar al agua. Tal es el caso del Co^{3+} ($E^{\circ}_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1.80 \text{ V.}$), que reacciona con el agua según:



Los sistemas con potenciales inferiores al del H_2O/H_2 reducirán al agua, como por ejemplo sucede con el Cr^{2+} ($E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0.41 \text{ V.}$):



También es necesario considerar que el agua contiene normalmente O_2 disuelto y, por tanto, existe la posibilidad de que esta especie pueda oxidar a solutos disueltos. Esto sucederá, desde el punto de vista termodinámico, con todas aquellas especies cuyos potenciales sean inferiores al del sistema O_2/H_2O . Así, el Fe^{2+} puede oxidarse según:



De todas formas, las previsiones termodinámicas en el caso del agua afortunadamente no se cumplen en muchas ocasiones por cuestiones de tipo cinético. Esto permite la existencia en medio acuoso de especies termodinámicamente inestables, como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , etc. Asimismo, en el caso de la oxidación de metales por el agua o por el oxígeno hay que tener en cuenta que a veces se produce el fenómeno ya mencionado del *pasivado*. Así, por ejemplo, el sistema Al^{3+}/Al presenta un potencial redox muy inferior al del $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en todo el margen de pH (entre -1.70 y -2.35 V.) por lo que debería ser atacado por el agua. Sin embargo, el aluminio metálico es muy resistente a la corrosión, debido a una pequeñísima capa de óxido que protege al metal y evita que la oxidación prosiga.

DIAGRAMAS log C - pE

En los sistemas ácido-base y de formación de complejos se han utilizado diagramas que relacionaban log C con el logaritmo de la partícula intercambiada. En los sistemas redox también pueden utilizarse diagramas que relacionen log C con la partícula que se intercambia, esto es, el electrón, o, lo que es lo mismo, el potencial redox.

El potencial del sistema



viene dado por la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Si se dividen los dos miembros de esta ecuación por 0.06, se obtiene:

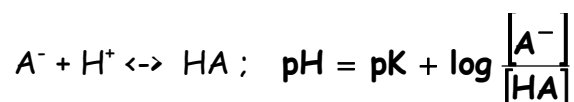
$$\frac{E}{0.06} = \frac{E^0}{0.06} + \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

que puede escribirse como,

$$\text{pE} = \text{pE}^0 + \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

donde $\text{pE} = \frac{E}{0.06}$ y $\text{pE}^0 = \frac{E^0}{0.06}$

Esta ecuación es análoga a la deducida para las reacciones ácido-base:



Obsérvese que **Ox** es el receptor de electrones, lo mismo que A^- es el receptor de H^+ , mientras que **Red** y **HA** son los donadores de electrones y de H^+ respectivamente.

Teniendo en cuenta la analogía entre la ecuación del pE y del pH se omiten las explicaciones para la construcción del diagrama logarítmico de los sistemas redox, pues las normas son las deducidas para los diagramas ácido-base.

En la Figura 10.8. se muestra el diagrama log C-pE para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en concentración 10^{-1} M.

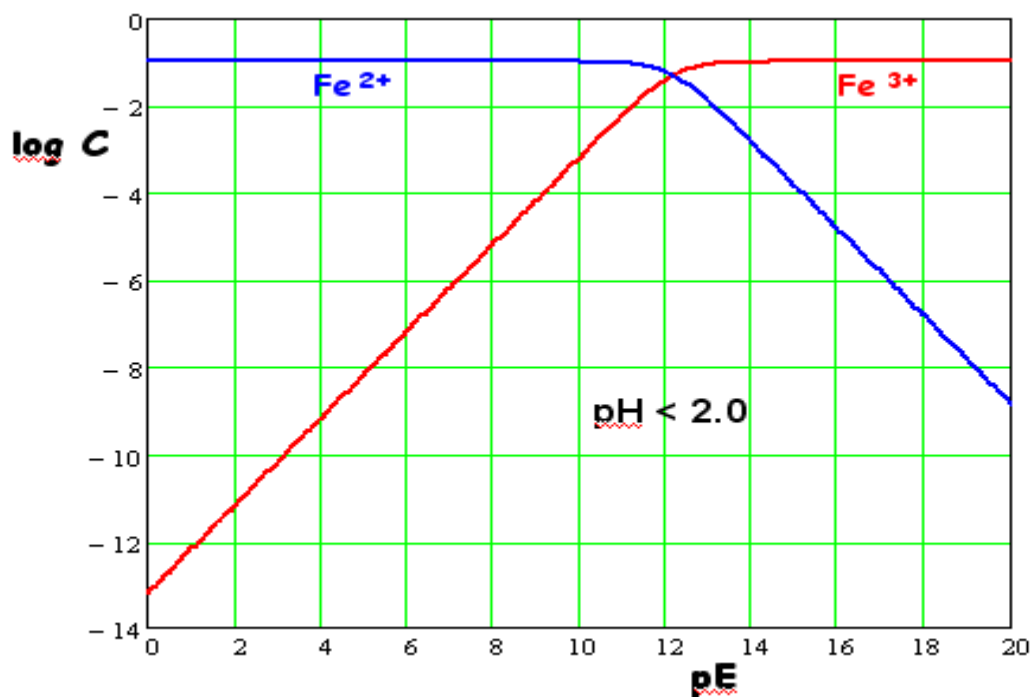


Figura 10.8. Diagrama log C-pE para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} . $C_T = 0.1$ M.

El diagrama es válido solamente para pH < 2, ya que a valores superiores de pH el ión Fe^{3+} disminuye su concentración por precipitar hidróxido o sales básicas. Para su trazado rápido ha de tenerse en cuenta lo siguiente:

- El diagrama está construido en unidades $pE = E/0.06$, aunque también puede graduarse el eje de abscisas en voltios.

* El punto del sistema, $(-\log C, pE^0)$ es -1, $pE^0 = \frac{0.77(E^0)}{0.06} = 12.2$

- Las líneas tienen pendiente cero cuando representan a especies predominantes y ± 1 cuando representan a especies no predominantes*.
- En el entorno del punto del sistema las líneas son curvas, cortándose en el punto $(pE^0, \log C - 0.3)$.

El diagrama es válido solamente para $pH < 2$, ya que a valores superiores de pH el ión Fe^{3+} disminuye su concentración por precipitar hidróxido o sales básicas.

Obsérvese que el diagrama carece de línea auxiliar. Por aplicación de este diagrama pueden resolverse problemas análogos a los expuestos para los sistemas ácido-base.

Cuando la forma reducida es un metal, la actividad del sólido es la unidad y el punto del sistema es aquél en el que todo el sólido está disuelto y la concentración de oxidante es igual a la concentración inicial del sistema. En la Figura 10.9 se muestra el diagrama $\log C - pE$ para el sistema Zn^{2+}/Zn .

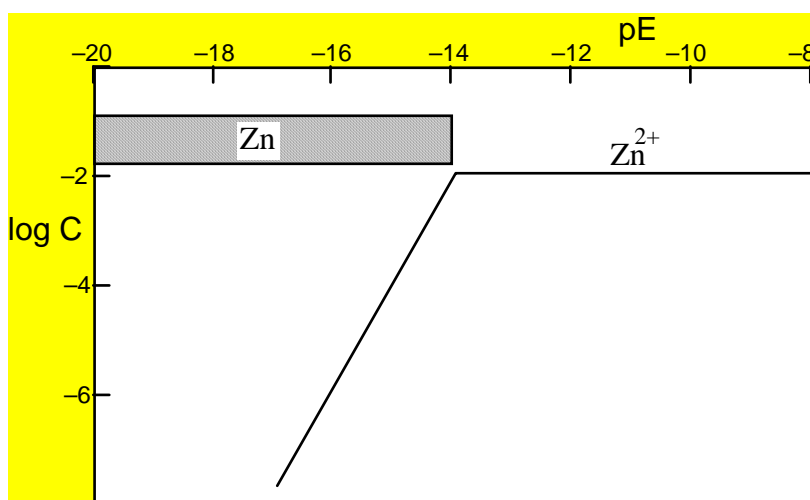


Figura 10.9 Diagrama $\log C - pE$ para el sistema Zn^{2+}/Zn . $C_i = 10^{-2} M$.

Las dos rectas que determinan la concentración de Zn^{2+} se cortan en un punto sin que haya una zona curva que las una, debido a que la concentración

* Las pendientes de las rectas que representan a especies no predominantes están relacionadas con el número de electrones intercambiados en la semi-reacción, que en este caso es 1, pero en otros pueden tener distintos valores.

del sólido no se modifica progresivamente, sino que pasa bruscamente de actividad unidad a actividad cero, según exista o no.

OXIDANTES Y REDUCTORES MAS UTILIZADOS EN QUIMICA ANALITICA

Considerando la estructura atómica, serán oxidantes aquellos elementos a los que les falte un electrón para completar la capa cortical del átomo. Tal es el caso de los halógenos. Por el contrario, serán reductores aquellos elementos que puedan desprender electrones con facilidad, como sucede con los metales alcalinos.

Oxidantes

- **Halógenos.** El más oxidante, como cabía esperar de su configuración electrónica, es el flúor, si bien, en la práctica solo se usan cloro, bromo y yodo. Los tres se utilizan disueltos en agua (agua de cloro y de bromo), si bien en el caso del yodo se añade KI para aumentar su solubilidad por formación de I_3^- . Las aplicaciones de este último tienen lugar sobre todo en análisis cuantitativo (yodometrías).
- **Acido nítrico.** Su acción oxidante depende de su concentración y de la sustancia sobre la que actúe. Cuando se utiliza concentrado suele reducirse hasta NO_2 , mientras que diluido, en muchas ocasiones lo hace hasta NO . Además de éstos, pueden obtenerse otros productos de reducción, como HNO_2 , N_2 o incluso NH_3 . Así, cuando actúa sobre metales de características nobles o seminobles, como el cobre, se desprende NO_2 , pero cuando lo hace sobre metales muy reductores se llega hasta nitrógeno amoniacal.
- **Agua regia.** Consiste en una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado en la proporción de 1 a 3 en volumen. Este reactivo hay que prepararlo en el momento de usarlo debido a que ambos ácidos reaccionan entre sí según,

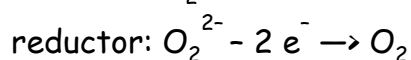
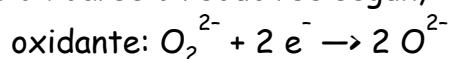


El cloro y el cloruro de nitroxilo son poderosos oxidantes que se suman a la acción oxidante del propio ácido nítrico.

Este reactivo se utiliza para disolver metales nobles, como oro y platino, así como sulfuros muy insolubles, como HgS. El poder disolvente de estas especies se debe al carácter oxidante y a la acción complejante del cloruro.

- **Agua oxigenada.** El agua oxigenada (disolución de peróxido de hidrógeno en agua) puede actuar como oxidante y como reductor. Se comporta como oxidante frente a sustancias reductoras, tales como compuestos de Fe(II), sulfito, arsenito, Sn(II), etc., y actúa como reductor frente a especies oxidantes: MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, etc.

El comportamiento mencionado se debe al grupo peróxido, que puede oxidarse o reducirse según,



- **Otros oxidantes.** En análisis químico se utilizan otras sustancias oxidantes tales como: peroxidisulfatos, bismutato sódico y bióxido de plomo, que se usan para la oxidación de Mn(II) a permanganato y de Cr(III) a cromato. Asimismo, se emplean también como oxidantes en ciertos casos, bromatos, cloratos, permanganato, etc.

Reductores

- **Metales.** Con los elementos reductores ocurre algo parecido a lo que sucede con los oxidantes: no siempre los reductores más fuertes son los más usados. Así, los metales alcalinos, sodio y potasio, son reductores fuertes y, sin embargo, su utilización en análisis químico es muy limitada. Más utilizados son el cinc y el aluminio, en granalla, limaduras, barritas o en polvo.

El hierro metálico se utiliza en análisis cualitativo para precipitar antimonio de sus disoluciones en medio ácido y el cobre metálico reduce los iones del mercurio a mercurio elemental, formándose una amalgama, en cuyo principio se basa un excelente ensayo para la identificación de compuestos de mercurio.

A veces se utilizan aleaciones como reductores. Tal es el caso de la aleación Devarda (50 % de Cu, 45 % de Al y 5 % de Zn) o del reductor Jones (amalgama de cinc).

- **Acido sulfuroso.** El ácido sulfuroso, y los sulfitos son reductores débiles que suelen emplearse frecuentemente en medio neutro o ácido, ya que en estos medios son más oxidantes los sistemas sobre los que actúa. Como producto de oxidación se obtiene siempre sulfato.
- **Otros reductores.** Otras especies utilizadas por su carácter reductor son: cloruro estannoso, ácido sulfhídrico, sales de Fe(II), hidracina, hidroxilamina, y otras sustancias orgánicas como bencidina y ácido ascórbico.