

QUIMICA ANALITICA I (1401).

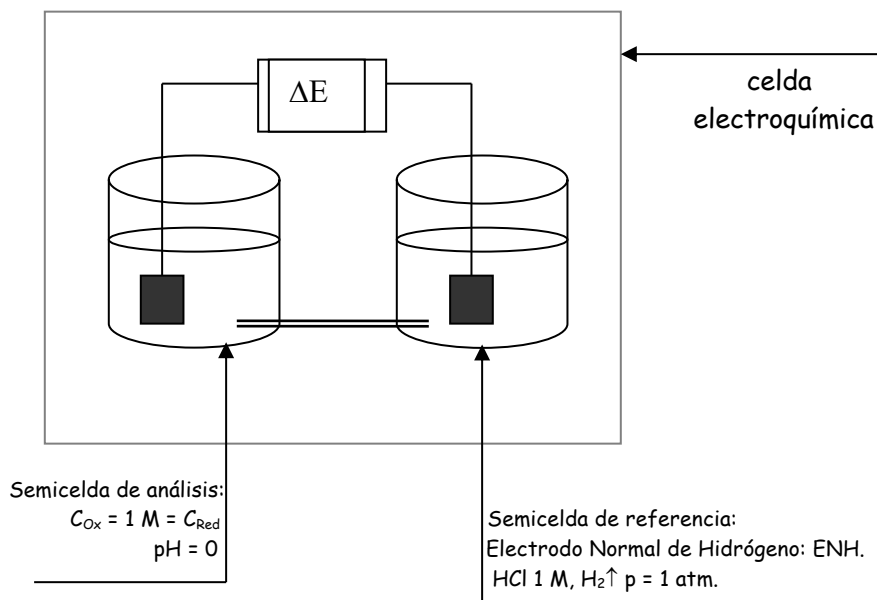
Documento de Apoyo: Reacciones redox: Manejo de datos, cálculo de $K_{\text{reacción}}$.

Dr. Alejandro Baeza, Q.F.B. Adrián de Santiago.

1.0 Predicción de las reacciones redox:

a) Escalas con base a información termodinámica electroquímica: E° .

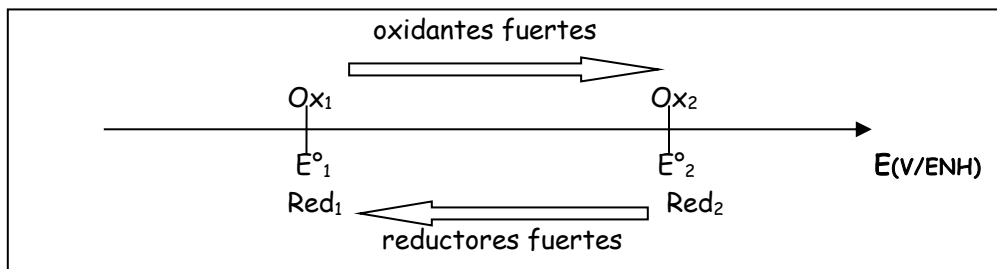
Una **medida de la fuerza relativa** de los pares redox: $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$, la constituye la medición de la diferencia de potencial entre dos conductores de platino-patinado sumergidos en sendas disoluciones en condiciones estándar:



La diferencia de potencial medida es: $\Delta E = (E^\circ_{\text{Ox/Red}} - E^\circ_{\text{ENH}})$. Con fines prácticos al electrodo de referencia, ENH, se le asigna un valor relativo de $E^\circ_{\text{ENH}} = 0.0\text{V}$, por lo tanto la lectura de diferencia de potencial medida se le atribuye al par Ox/Red y se reporta como el **potencial normal estándar** de dicho par redox. Es interesante comentar que el valor de E°_{ENH} con respecto a la *escala absoluta de potencial* es igual a 4.4V.

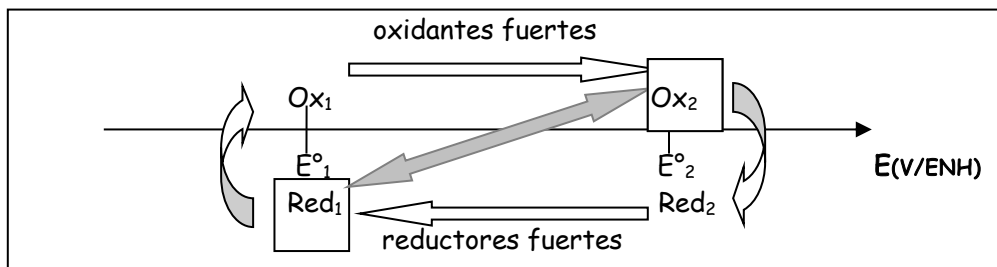
Se han reportado infinidad de tablas de potenciales normales redox ya que son una medida de la fuerza relativa entre oxidantes y reductores y son útiles para predecir la reactividad entre ellos. Se comparan los valores de E° por medio de escalas de reactividad.

Si se tienen dos pares redox diferentes: $\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- = \text{Red}_1$ y $\text{Ox}_2 + n_2\text{e}^- = \text{Red}_2$ cada uno con sus respectivos valores de E° con respecto al ENH, se puede establecer su fuerza relativa en una escala de potencial:

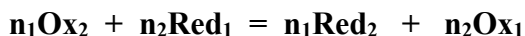
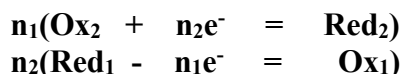


La reacción redox en solución:

Si se mezclan Ox_2 con Red_1 ocurre una reacción de intercambio de electrones entre estos pares redox conjugados que estará muy desplazada hacia los productos toda vez que Ox_2 es un oxidante más fuerte que Ox_1 y el Red_1 es un reductor mas fuerte que Red_2 ya que $E^\circ_2 > E^\circ_1$. Dicha reactividad se representa de la siguiente manera:



La reacción que ocurre, una vez balanceadas las semireacciones redox, es la siguiente:



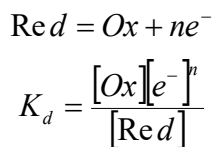
De acuerdo a la predicción cualitativa hecha con la escala de reactividad, esta reacción esta desplazada preferentemente hacia los productos.

La expresión de la constante de equilibrio aparente (*i.e.* en función de concentraciones molares efectivas) de la reacción anterior es:

$$K_{reacción} = \frac{[Red_2]^{n_1}[Ox_1]^{n_2}}{[Ox_2]^{n_1}[Red_1]^{n_2}} \gg 1$$

b) Escalas con base a información termodinámica química: $pK_{disociación}$.

Otra **medida de la fuerza relativa** de los pares redox la constituye la **constante de disociación** del donador de electrones (**reductor**) de acuerdo al equilibrio de disociación siguiente:



La fuerza relativa de los oxidantes y reductores se compara en términos del parámetro adimensional **pe** = $-\log [e^-]$, de manera análoga al parámetro adimensional usado en química ácido-base, **pH** = $-\log [H^+]$.

Hay que hacer notar que a diferencia de los iones H^+ solvatados en agua, los electrones solvatados tienen concentraciones muy bajas dada su alta reactividad en dicho disolvente lo cual no impide su definición en los equilibrios químicos redox en disolución acuosa.

Al igual que el pH, es posible determinar el pe experimentalmente con amortiguadores adecuados.

La expresión adimensional de la K_d queda de la siguiente manera:

$$K_d = \frac{[Ox][e^-]^n}{[Red]}$$

$$[e^-]^n = K_d \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$$n \log[e^-] = \log K_d + \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$$npe = pK_d + \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

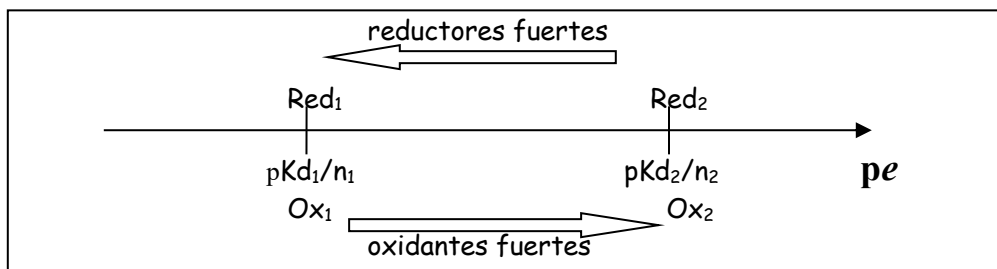
En condiciones estándar $[Ox] = 1M = [Red]$:

$$npe = pK_d$$

$$pe = \frac{pK_d}{n}$$

Cada vez más se reportan tablas de pK_d de pares redox junto con sus respectivos valores de E° . A semejanza de la predicción de reacciones ácido-base con escalas de pH, los valores de pK_d/n son útiles para establecer la fuerza relativa de los oxidantes y reductores.

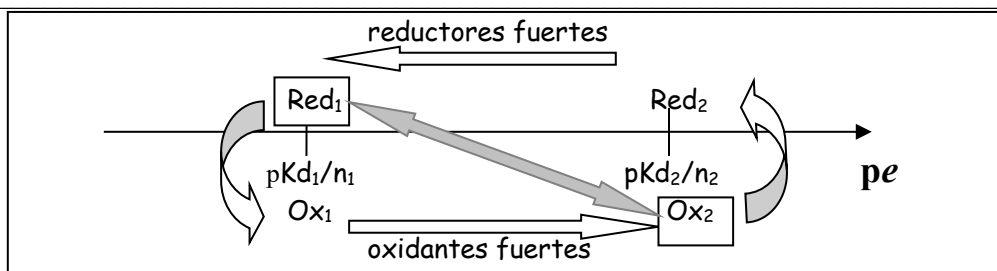
Si se tienen dos pares redox diferentes: **Red₁ = Ox₁ + n₁e⁻** y **Red₂ = Ox₂ + n₂e⁻** cada uno con sus respectivos valores de pK_d , se puede establecer su fuerza relativa en una escala de pe :



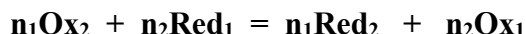
Si se mezclan Ox_2 con Red_1 ocurre una reacción de intercambio de electrones entre estos pares redox que estará muy desplazada hacia los productos ya que Ox_2 es un oxidante más fuerte que Ox_1 y el Red_1 es un reductor mas fuerte que Red_2 toda vez que $pK_{d2}/n_2 > pK_{d1}/n_1$.

La reacción redox:

Como puede observarse las conclusiones sobre la fuerza relativa de los pares redox son las mismas que las obtenidas con la escala electroquímica de potencial. La reactividad entre Ox_2 y Red_1 se representa de la siguiente manera con una escala de pe :



Una vez más puede observarse que las conclusiones sobre la reactividad de los pares redox son las mismas que las obtenidas con la escala electroquímica de potencial. La reacción, y su K_{eq} , que ocurre una vez balanceando las semireacciones redox es la siguiente:



De acuerdo a la escala de reactividad esta reacción esta desplazada preferentemente hacia los productos.

$$K_{reacción} = \frac{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}} \gg 1$$

2.0 Cálculo de la $K_{\text{reacción}}$ redox.

a) Con el modelo termodinámico electroquímico.

La ecuación que establece la relación entre el potencial de un electrodo y las concentraciones de las especies redox en solución se conoce como la ecuación de Nernst-Peters.

Para un par redox **Ox + ne⁻ = Red**:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Donde: R = constante universal de los gases $8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
 T = temperatura [K]
 n = número de mol de electrones
 F = constante de Faraday $[96500 \text{ Cmol}^{-1}]$

En condiciones estándar, $T = 25^{\circ}\text{C}$, y transformando el logaritmo natural a logaritmo base 10:

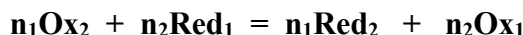
$$E = E^{\circ} + \frac{(8.3JK^{-1}mol^{-1})(298K)(2.3)}{n(96500Cmol^{-1})} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E = E^\circ + \frac{(8.3CVK^{-1}mol^{-1})(298K)(2.3)}{n(96500Cmol^{-1})} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059V}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Esta ecuación permite el cálculo de la K_{eq} de la reacción entre oxidantes y reductores.

El cálculo de la constante de reacción entre Ox_2 y Red_1 :



$$K_{reacción} = \frac{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}} \gg 1$$

se realiza de acuerdo a los siguientes pasos:

1) Al equilibrio la disolución alcanza un potencial E_{eq} igual al potencial de electrodo relacionado con las ecuaciones de Nernst-Peters de cada par redox por lo que es válido igualarlas:

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Ox_2 / Red_2} + \frac{0.06V}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Ox_1 / Red_1} + \frac{0.06V}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E^{\circ}_{Ox_2 / Red_2} + \frac{0.06V}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = E^{\circ}_{Ox_1 / Red_1} + \frac{0.06V}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

2) Se multiplica por (n_1/n_1) el lado izquierdo y por (n_2/n_2) el lado derecho de la igualdad anterior:

$$E^{\circ}_{Ox_2 / Red_2} + \frac{0.06V}{n_2} \left(\frac{n_1}{n_1} \right) \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = E^{\circ}_{Ox_1 / Red_1} + \frac{0.06V}{n_1} \left(\frac{n_2}{n_2} \right) \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

3) Se separan los cocientes de (n_1/n_1) y (n_2/n_2) para tener coeficientes iguales y las concentraciones elevadas a sendos coeficientes estequiométricos como en la K_{eq} de la reacción:

$$E^{\circ}_{Ox_2 / Red_2} + \frac{0.06V}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}} = E^{\circ}_{Ox_1 / Red_1} + \frac{0.06V}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2}}$$

4) Se agrupan los valores de E° de un lado de la ecuación y los términos logarítmicos del otro lado con el coeficiente común:

$$E^{\circ}_{Ox_2 / Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1 / Red_1} = \frac{0.06V}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2}} - \frac{0.06V}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}}$$

5) Se factoriza el coeficiente del término logarítmico:

$$E^{\circ}_{Ox_2 / Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1 / Red_1} = \frac{0.06V}{n_1 n_2} \left[\log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2}} - \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}} \right]$$

- 6) Se invierte el cociente del término del logaritmo negativo:

$$E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} = \frac{0.06V}{n_1 n_2} \left[\log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2}} + \log \frac{[Red_2]^{n_1}}{[Ox_2]^{n_1}} \right]$$

- 7) Se aplica la regla logarítmica “log a + log b = log (ab)”:

$$E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} = \frac{0.06V}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}$$

- 8) Se despeja el término logarítmico:

$$\frac{n_1 n_2}{0.06V} (E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1/Red_1}) = \log \frac{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}$$

- 9) Se identifica la expresión de $K_{reacción}$:

$$\log \frac{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}} = \log K_{reacción} = \frac{n_1 n_2}{0.06V} (E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1/Red_1})$$

- 10) Finalmente se expresa el valor de $K_{reacción}$ en forma exponencial:

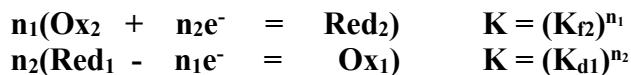
$$K_{reacción} = 10^{\left(\frac{E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1/Red_1}}{0.06V} \right) n_1 n_2}$$

De la expresión anterior se corrobora que $K_{reacción} \gg 1$ toda vez que $E^{\circ}_2 > E^{\circ}_1$ y por tanto la diferencia es positiva: $(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) > 1$.

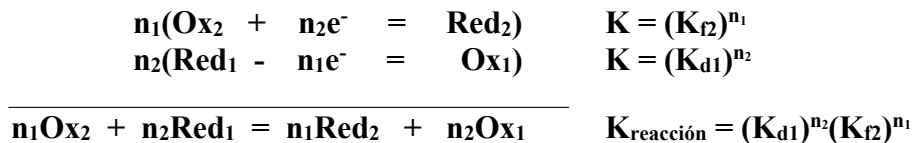
b) Con el modelo termodinámico químico.

El cálculo de la K de reacción entre Ox_2 y Red_1 por medio de los valores de $K_{disociación}$ y $K_{formación}$ de cada par conjugado se realiza aplicando la Ley de Hess que nos garantiza que los equilibrios químicos son aditivos y sus respectivas constantes de equilibrio multiplicativas.

- 1) Se balancean sendas semireacciones y las K de equilibrio correspondientes se elevan a sendos exponentes utilizados para el balanceo:



- 2) Se suman las semireacciones y se multiplican las constantes de las semirreacciones ya balanceadas:



Con estos dos pasos queda calculada la constante de reacción redox.

3.0 Relación entre la información termodinámica química y electroquímica: E° y pK_d .

Si bien en la actualidad es posible encontrar en la literatura docente tablas de pK_d redox, todavía las tablas con valores de E° siguen predominando.

Para un par redox $Ox + ne^- = Red$ es posible comparar la ecuación de Nernst con el pK_d en forma *adimensional*.

La forma adimensional de la K_d del par redox es:

$$K_d = \frac{[Ox][e^-]^n}{[Red]}$$

$$pe = \frac{pK_d}{n} + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

La forma adimensional de la ecuación de Nernst-Peters es:

$$E = E^\circ + \frac{0.06V}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$\left(\frac{1}{0.06V} \right) E = \left(\frac{1}{0.06V} \right) E^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Si se comparan ya adimensionalmente:

$$pe = \frac{pK_d}{n} + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$\left(\frac{1}{0.06V} \right) E = \left(\frac{1}{0.06V} \right) E^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Se concluye que la relación entre pe , E , pK_d y E° es la siguiente:

$$E = pe(0.06V)$$

$$pK_d = \frac{nE^\circ}{0.06V}$$

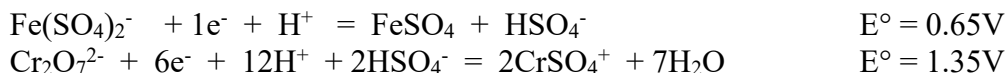
De esta manera si se conoce el valor de E° de tablas es posible calcular el correspondiente valor del pK_d de disociación del equilibrio $Red = Ox + ne^-$.

$$K_d = 10^{-\left(\frac{nE^\circ}{0.06V} \right)} = \frac{[Ox][e^-]^n}{[Red]}$$

4.0 Ejemplo de aplicación.

El Fe(II) es un reactivo muy usado en Análisis Químico desde que Karl Friederich Mohr introdujo, junto con otros reactivos, su uso en volumetría *redox* en 1830 (Charles M. Beck, *Contactos* 3(1994)14, UAM-I). Desde entonces las valoraciones volumétricas de Fe(II) en estándares y muestras variadas se aplican en control analítico farmacéutico, análisis de alimentos, análisis de aguas, análisis metalúrgico, análisis ambiental, etc.

La reacción operativa de titulación es muy cuantitativa si se efectúa en medio ácido sulfúrico a pH = 0. En este medio se conoce la siguiente información:

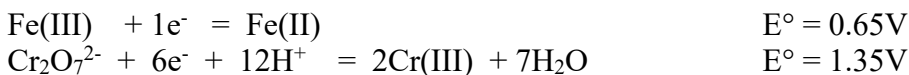


Calcular la $K_{\text{reacción}}$ de reacción en medio sulfúrico controlado a) con la información termodinámica electroquímica proporcionada y b) con la información termodinámica química correspondiente.

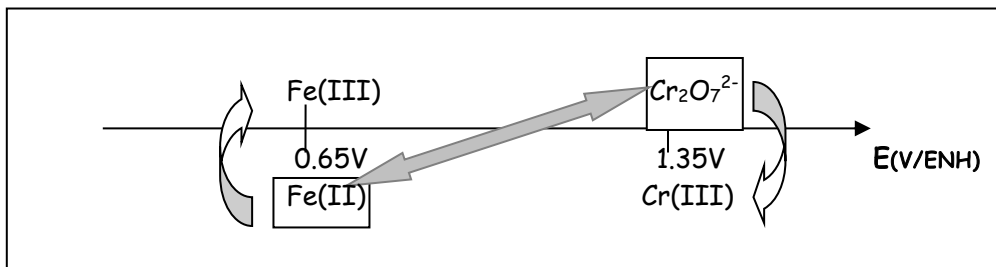
a) Con la información termodinámica electroquímica:

Predicción de la reacción:

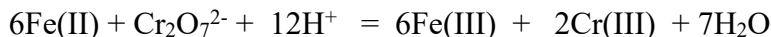
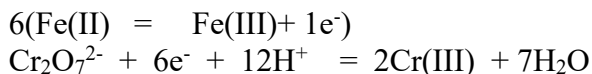
Dado que la concentración de H^+ y HSO_4^- son 1 mol/L y amortiguadas, se representan las semireacciones de la siguiente manera:



En una escala de potenciales redox:



La suma de semireacciones balanceadas lleva a la reacción operativa de titulación:



Con una constante de equilibrio de reacción igual a:

$$K_{\text{reacción}} = \frac{[\text{Fe(III)}]^6 [\text{Cr(III)}]^2}{[\text{Fe(II)}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

En la siguiente secuencia de ecuaciones se muestran los pasos algebraicos para el cálculo de $K_{\text{reacción}}$ con las ecuaciones de Nernst-Peters respectivas:

(1)

$$E = 1.35V + \frac{0.06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr(III)]^2}$$

$$E = 0.65V + \frac{0.06V}{1} \log \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}$$

(2)

$$1.35V + \frac{0.06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr(III)]^2} = 0.65V + \frac{0.06V}{1} \log \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}$$

(3)

$$1.35V + \frac{0.06}{6} \left(\frac{1}{1} \right) \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr(III)]^2} = 0.65V + \frac{0.06V}{1} \left(\frac{6}{6} \right) \log \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}$$

$$1.35V + \frac{0.06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr(III)]^2} = 0.65V + \frac{0.06V}{6} \log \frac{[Fe(III)]^6}{[Fe(II)]^6}$$

(4)

$$1.35V - 0.65V = -\frac{0.06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr(III)]^2} + \frac{0.06V}{6} \log \frac{[Fe(III)]^6}{[Fe(II)]^6}$$

$$1.35V - 0.65V = \frac{0.06}{6} \log \frac{[Cr(III)]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} + \frac{0.06V}{6} \log \frac{[Fe(III)]^6}{[Fe(II)]^6}$$

$$1.35V - 0.65V = \frac{0.06}{6} \log \left[\frac{[Cr(III)]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} \frac{[Fe(III)]^6}{[Fe(II)]^6} \right]$$

(5)

$$\left(\frac{6}{0.06V} \right) (1.35V - 0.65V) = \log \left[\frac{[Cr(III)]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} \frac{[Fe(III)]^6}{[Fe(II)]^6} \right]$$

$$\log \left[\frac{[Cr(III)]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} \frac{[Fe(III)]^6}{[Fe(II)]^6} \right] = \log K_{reacción} = \left(\frac{6}{0.06V} \right) (1.35V - 0.65V)$$

(6)

$$\log K_{reacción} = 70$$

$$K_{reacción} = 10^{70}$$

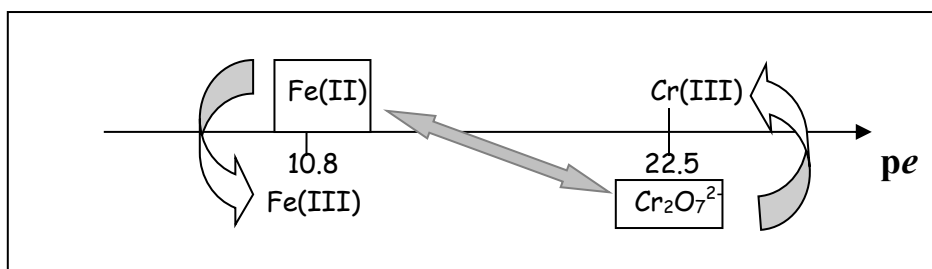
b) Con la información termodinámica química:

Primero es necesario transformar los valores de E° a valores de pK_d redox:

	$E^\circ(\text{V/ENH})$	n	$pK_d = \frac{nE^\circ}{0.06}$
Fe(III)/Fe(II)	0.65	1	10.8
Cr₂O₇²⁻/Cr(III)	1.35	6	135.0

Predicción de la reacción:

En una escala de pe se colocan sendos pares redox en el valor de (pK_d/n) respectivo:



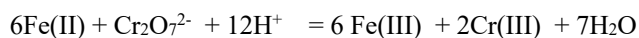
Para calcular la K_{eq} es necesario simplemente sumar las semirreacciones balanceadas y multiplicar sendas K_d o K_f :



$$K = (K_d)^6 = (10^{-10.8})^6 = 10^{-64.8}$$



$$K = K_f = 10^{135}$$



$$K_{\text{reacción}} = 10^{70.2}$$

es decir:

$$K_{\text{reacción}} = \frac{[\text{Fe(III)}]^6 [\text{Cr(III)}]^2}{[\text{Fe(II)}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{70.2}$$

El valor encontrado coincide con aquel calculado con las ecuaciones de Nernst-Peters.

5.0 Bibliografía de apoyo.

Sobre la escala absoluta de potencial:

- 1) Sergio Trasatti
IUPAC
“The absolute electrode potential: an explanatory note”
Pure & Applied Chemistry **58**(1986)955-966
- 2) Jean-Lou Sculfort
“Un concept controversé: le potentiel d’électrode absolu”
L’actualité Chimique. Juillet-Aout (1992)306-310
- 3) K. Rajeshwar and J. G. Ibáñez
“Environmental Electrochemistry”
Academic Press (1997)500

Sobre la química y fisicoquímica del electrón solvatado:

- 4) Robert F. Gould, Editor
“Solvated Electron. Advances in Chemistry Series”
American Chemical Society. (1965)55-81
- 5) S. R. Logan
“The Solvated Electron-the Simplest Ion and Reagent”
Journal of Chemical Education **44**[6](1967)344-349
- 6) Da-Fei and Larry Kevan
“Theoretical Models for Solvated Electrons”
Chemical Reviews **80**[1](1980)1-17
- 7) Bernard Hickel
“L’electron solvaté: une espèce chimique fugace”
La Recherche. Janvier **12**(1981)76-77
- 8) Kwang S. Kim, Sik Lee, Jongseob Kim and Jin Yong Lee
“Molecular Cluster Bowl to Enclose a Single Electron”
Journal of American Chemical Society **119**(1997)9329-9330
- 9) K. R. Siefermann, Y.Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter and B. Abel
“Binding energies, lifetimes and implitations of bulk and interface solvated electrons in water”
Nature Chemistry **2**(2010)274-279.

Sobre reacciones redox con K_{redox} y escalas de pE :

- 9) Lars Gunnar Sillén
“Redox Diagrams”
Journal of Chemical Education, December (1952)600-608
- 10) David Davidson and Kenneth Geller
“The Algebra of Simultaneous Equilibria”
Journal of Chemical Education, (1953)238-242

-
- 11) J. Inczédy
“Analytical Applications of Complex Equilibria”
Ellis Horwood Limited. John Wiley & Sons Inc. 1976
 - 12) Santiago Vicente Pérez
“Química de las Disoluciones: diagramas y cálculos gráficos”
Alhambra. 1979.
 - 13) Garrison Zopito
“The Chemistry of soils. Electrochemical Phenomena”
1st. Edition
Oxford University Press. 1989.
 - 14) Werner Stumm and James J. Morgan
“Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters”
“2nd Edition
John Wiley & Sons. 1981.
 - 15) Henry Freiser
“Concepts and calculations in Analytical Chemistry: A spreadsheet approach”
Boca Raton. CRC. 1992.
 - 16) Bernard Trémillon
“Électrochimie Analytique et Réactions en Solution”
Tome 1: Reactions en solution.
Masson. 1993
 - 17) J. Vale, C. Fernández-Pereira, and M. Alcalde
“General Treatment of Aqueous Ionic Equilibria Using Predominance Diagrams”
Journal of Chemical Education **70-10**(1993)790-795
 - 18) R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer
“Analytical Chemistry”
Wiley-VCH. 1998.
 - 19) Manuel Aguilar Sanjuán
“Introducción a los equilibrios iónicos”
Segunda Edición.
Editorial Reverté.
1999.
 - 20) Vernon L. Snoeyink, David Jenkins
“Química del Agua”
Limusa. 2000.
 - 21) J. M. Mermet, M. Otto, M. Valcárcel, R. Kellner, H. M. Widmer
“Analytical Chemistry. A Modern Approach to Analytical Science”
Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA. 2004.
 - 22) Alejandro Baeza
“Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas”
S. y G. Editores. 2006.

-
- 23) Jorge G. Ibañez. Margarita Hernandez-Esparza, Carmen Doria-Serrano, Arturo Fregoso-Infante, Mono Mohan Singh
“Environmental Chemsitry”
Chap. 2.3.5. The pE Scale.
Springer.
2007.

Series de problemas resueltos y propuestos sobre química redox en Química Analítica:

- 24) Alejandro Baeza. Química Analítica I : <http://depa.fquim.unam.mx/amyd>