



Reacciones de Oxidación Y Reducción (Redox) Ecuaciones, Diagramas y Relaciones con otros Equilibrios

Sistemas redox. Aplicación de la ecuación de Nerst a distintos tipos de sistemas. Factores que modifican el potencial redox. Reacciones de transferencia electrónica. Constante de equilibrio y potencial de equilibrio. Representaciones gráficas: Diagrama log C-E y sus aplicaciones al estudio de las reacciones redox. Sistemas redox del agua. Análisis de sistemas- combinación de diagramas.

Prof.Dr. Juan A. Reyes-Labarta
ja.reyes@ua.es

1



Química-Física del Agua

➤ Reacciones de Oxidación Y Reducción (Redox) (I)

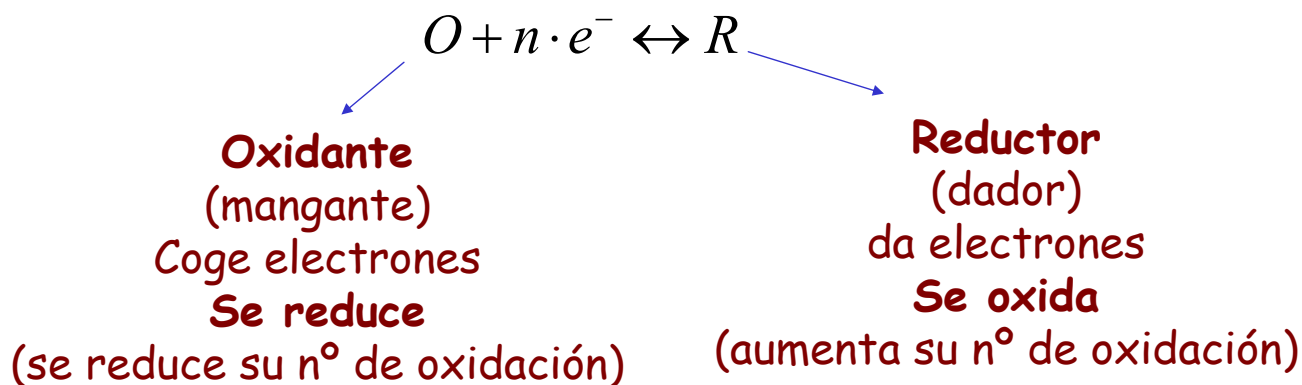
Ecuación de Nerst
Potencial Redox

Prof.Dr. Juan A. Reyes-Labarta
ja.reyes@ua.es

2



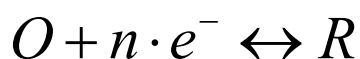
- Reacción homogéneas (una sola fase): líquido-líquido (de forma equivalente a los equilibrios ácidos-base y formación de complejos)
- Transferencia de electrones



ECUACIÓN DE NERST:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Oxidante}}}{a_{\text{Reductor}}}$$

3



ECUACIÓN DE NERST:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Oxidante}}}{a_{\text{Reductor}}}$$

E^0 = Potencial Redox normal característico para sistema O/R. Se mide utilizando la reacción de reducción del H_2 como referencia) y están tabulados siempre en sentido de la reacción de reducción O/R.

- R=constante 8.31 V·c/kmol
- T= Temperatura absoluta (K)
- F= Constante de Faraday = 96500 c/Eq
- n= nº de electrones transferidos (Eq/mol)

Si fijamos la $T=25^\circ\text{C}=298\text{ K}$ y teniendo en cuenta que $\ln x = 2.3 \log x$ la ec. de Nerst se transforma en:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{Oxidante}}}{a_{\text{Reductor}}}$$

4

ECUACIÓN DE NERST:



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{a_{\text{Oxidante}}^\alpha}{a_{\text{Reductor}}^\beta}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{Oxidante}}^\alpha}{a_{\text{Reductor}}^\beta}$$

T=298 K

El Potencial Redox da una medida de la capacidad del sistema Oxidante/Reductor (O/R) para captar electrones. Cuanto más alto es un potencial redox, más oxidante es un sistema y por tanto mayor tendencia a coger electrones.

➤ Aclaraciones sobre la ecuación de Nerst

1. La ec. de Nerst está en función de actividades (a) y no de concentraciones (c):

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{a_O}{a_R} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{c_O \cdot \gamma_O}{c_R \cdot \gamma_R}$$

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

Coefficiente de actividad

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{\gamma_O}{\gamma_R} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{c_O}{c_R} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{c_O}{c_R}$$

Potencial redox formal

(Pero este potencial raramente lo encontramos tabulado)



➤ Aclaraciones sobre la ecuación de Nerst

1. La ec. de Nerst está en función de actividades y no de concentraciones:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{a_O}{a_R} = E^{0'} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{c_O}{c_R}$$

Pero en el caso de las reacciones Redox los coeficientes de actividad (y por tanto la diferencia entre actividad y concentración) depende de la fuerza iónica I (que a su vez depende sólo de la concentración (c) y carga (z) de las especies iónicas presentes en la disolución)(teoría de Debye-Hückel), de forma que en condiciones de fuerza iónica constante, los coeficientes de actividad de la especie oxidante y reductora son semejantes y por tanto su cociente será muy próximo a 1:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{\gamma_O}{\gamma_R} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{c_O}{c_R} \cong E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{c_O}{c_R}$$

0 si I=cte $\Rightarrow E^0 \cong E^{0'}$

$$I = \sum_{j=1}^{\text{iones}} \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1} c_j \cdot z_j^2$$

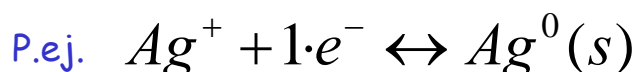
7



➤ Aclaraciones sobre la ecuación de Nerst

2. Especies con actividades constantes:

2.1 Sólidos (p.ej. metales incluido el mercurio y especies totalmente insolubles):



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^0(s)}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \text{Ln} a_{Ag^+}$$

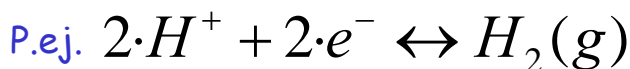
cte = 1



➤ Aclaraciones sobre la ecuación de Nerst

2. Especies con actividades constantes:

2.2 Gases (p.ej. H_2/H^+ , sistema de referencia para los potencias redox normales):



$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2(g)}} = 0.059 \cdot \log a_{H^+} = -0.059 \cdot pH$$

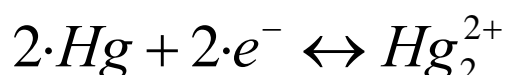
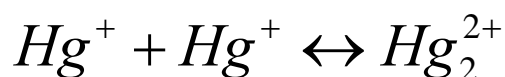
0
1



➤ Aclaraciones sobre la ecuación de Nerst

2. Especies con actividades constantes:

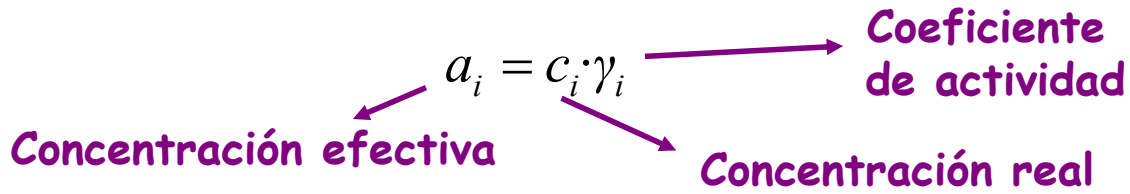
2.3 Polimerizaciones, p.ej. $Hg(II)/Hg(I)$ ya que el $Hg(I)$ dimeriza:



$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}$$



➤ Teoría de Debye-Hückel



$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

Si $I < 0.001$

$$I = \sum_{j=1}^{\text{iones}} \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1} c_j \cdot z_j^2$$

$$A = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{N_A \cdot e_o^2}{2 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T} \cdot \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot e_o^2}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)$$

$A=0.509$
 (l/mol)^{1/2} para el agua pura a 25°C

$e_o = 4.80 \cdot 10^{-10}$ u.e.c.

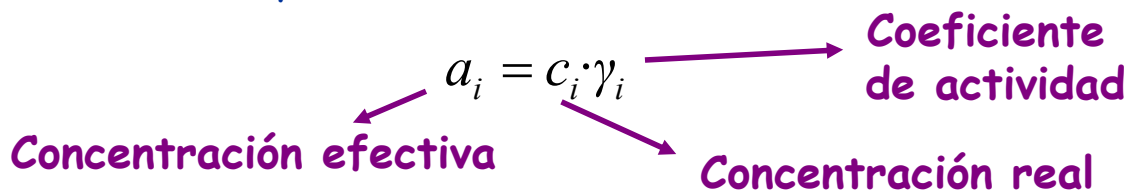
ϵ = Constante dieléctrica del disolvente = 0.055 l³·mol⁻¹ para el agua 25°C

k = Constante de Boltzman = 1.30·10⁻¹⁶ erg·K⁻¹

n = nº de electrones transferidos (Eq/mol)



➤ Teoría de Debye-Hückel



$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

Si $I < 0.001$

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} + c \cdot I$$

Si $I < 0.01$

$$\log \gamma_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + r_i \cdot B \cdot \sqrt{I}} + c \cdot I$$

Si $I < 0.1$

$$B = \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot e_o^2}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2}$$

r_i = radio iónico (3.97·10⁻⁸ m para el NaCl)

$B=0.33 \cdot 10^8$ cm⁻¹·(l/mol)^{1/2} para el agua pura a 25°C



➤ Factores que modifican el potencial redox de un sistema

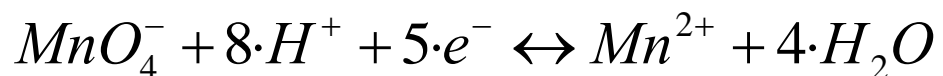
1. Efecto salino

- Influencia de presencia de iones cargados ajenos al sistema.
- Afecta a través de la fuerza iónica
- No es un efecto específico del ión sino de su carga y concentración

2. Reacciones laterales (ac.-base, complejos o precipitación)

2.1 El potencial redox de reacciones que tienen iones con oxígeno por lo general dependen del pH.

P.ej. MnO_4^-/Mn^{2+}



$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \cdot \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$\uparrow pH \Rightarrow \downarrow [H^+] \Rightarrow \downarrow E$
 $\downarrow pH \Rightarrow \uparrow [H^+] \Rightarrow \uparrow E$

13

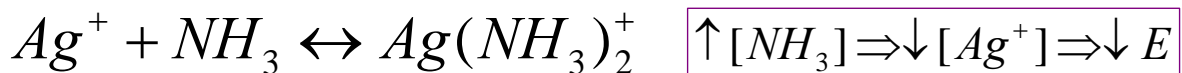


➤ Factores que modifican el potencial redox de un sistema

2. Reacciones laterales (ac.-base, complejos o precipitación)

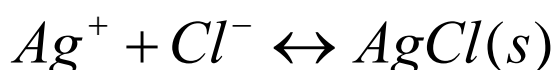
2.2 Presencia de formación de complejos

P.ej. $Ag^+ + 1 \cdot e^- \leftrightarrow Ag^0$ Si añadimos amoníaco:



2.3 Efecto de la precipitación

P.ej. $Ag^+ + 1 \cdot e^- \leftrightarrow Ag^0$ Si añadimos HCl:



$\uparrow [HCl] \Rightarrow \uparrow [Cl^-] \Rightarrow \downarrow [Ag^+] \Rightarrow \downarrow E$

14



➤ Reacciones de transferencia de electrones

➤ Evidentemente las reacciones redox se dan por pares de forma que un sistema coge los electrones (el oxidante que será el sistema de mayor E, p.ej. E₁) y otro los proporciona (el reductor que será el sistema de menor E, p.ej. E₂)

➤ A diferencia con el eq. ácido-base, la transferencia de electrones:

- no tiene porqué ser 1 a 1
- puede realizarse de forma directa (en disolución) o de forma indirecta (mediante un conductor metálico)

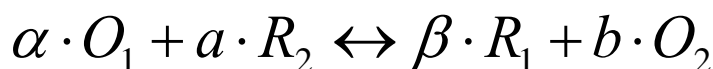
- no tiene porqué realizarse de una molécula a otra y pueden intervenir varias moléculas, es decir, la especie oxidante o reductora puede ser 1 o varias moléculas.

➤ A medida que avanza la reacción (la velocidad depende de la cinética de cada reacción) el potencial redox del sistema oxidante (E₁) bajará y el potencial redox del sistema reductor (E₂) subirá hasta llegar al equilibrio donde E₁=E₂, deteniéndose la reacción de transferencia de electrones.



➤ Reacciones de transferencia de electrones

➤ Constante de Equilibrio y Potencial Redox



$$K = \frac{[O_2]^b \cdot [R_1]^\beta}{[O_1]^\alpha \cdot [R_2]^a}$$

f.e.m.

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = -n \cdot F \cdot (E_1^0 - E_2^0)$$

Anión (reductor)

Catión (oxidante)

$$K = e^{\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_1^0 - E_2^0)} = 10^{\frac{n}{0.059} \cdot (E_1^0 - E_2^0)}$$

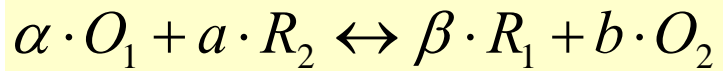
T=298 K



➤ Reacciones de transferencia de electrones

➤ Constante de Equilibrio y Potencial Redox

dem. Equilibrio $\Rightarrow E_1 = E_2$



$$E_1 = E_2$$

$$E_1^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{[O_1]^\alpha}{[R_1]^\beta} = E_2^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} \frac{[O_2]^b}{[R_2]^a}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \left[\text{Ln} \frac{[O_2]^b}{[R_2]^a} - \text{Ln} \frac{[O_1]^\alpha}{[R_1]^\beta} \right]$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \left[\text{Ln} \frac{[O_2]^b \cdot [R_1]^\beta}{[R_2]^a \cdot [O_1]^\alpha} \right]$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \text{Ln} K$$

$$K = e^{\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_1^0 - E_2^0)}$$

c.q.d.



➤ Ejercicio numérico R1:

Dada una disolución donde $[Ce^{4+}] = [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$.

- ¿se produce reacción redox?
- ¿Quién actúa como oxidante y quien como reductor?
- ¿Cuál es la concentración de cada especie cuando se alcance el equilibrio?
- ¿y el potencial redox de equilibrio?

Datos:

$$E^0(Ce^{4+} / Ce^{3+}) = 1.70 \text{ V}$$

$$E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

- Solución:
- Sí
 - Ce^{4+} y Fe^{2+} respectivamente
 - $x = 2.6 \cdot 10^{-10}$ moles
 - 1.23 V



➤ Ejercicio numérico R2:

Idem si $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-2} M$.

➤ Ejercicio numérico R3:

Idem si $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-2} M$ y hay Fe^0 (metálico) suficiente para alcanzar el equilibrio. Datos: $E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77 V$

$$E^0(Fe^{2+} / Fe^0) = -0.44 V$$

➤ Ejercicio numérico R4:

Idem si $[Cu^{2+}] = [Cu^+] = 10^{-2} M$ y hay Cu^0 (metálico) suficiente para alcanzar el equilibrio. Datos: $E^0(Cu^{2+} / Cu^+) = 0.17 V$

$$E^0(Cu^+ / Cu^0) = 0.52 V$$

19



Química-Física del Agua

➤ Reacciones de Oxidación Y Reducción (Redox) (II)

Diagramas Log C vs. E
 Representación de la influencia de otros equilibrios



➤ Diagramas C vs E:

$$\left. \begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[O]}{[R]} \\ [O] + [R] &= C_0 \end{aligned} \right\}$$

$$\log \frac{[O]}{[R]} = (E - E^0) \cdot \frac{n}{0.059}$$

$$\frac{[O]}{[R]} = 10^{(E - E^0) \cdot \frac{n}{0.059}}$$

$$[O] = [R] \cdot 10^{(E - E^0) \cdot \frac{n}{0.059}}$$

$$[R] + [R] \cdot 10^{(E - E^0) \cdot \frac{n}{0.059}} = C_0$$

$$[R] = \frac{C_0}{1 + 10^{(E - E^0) \cdot \frac{n}{0.059}}}$$

$$[O] = \frac{C_0}{1 + 10^{-(E - E^0) \cdot \frac{n}{0.059}}}$$

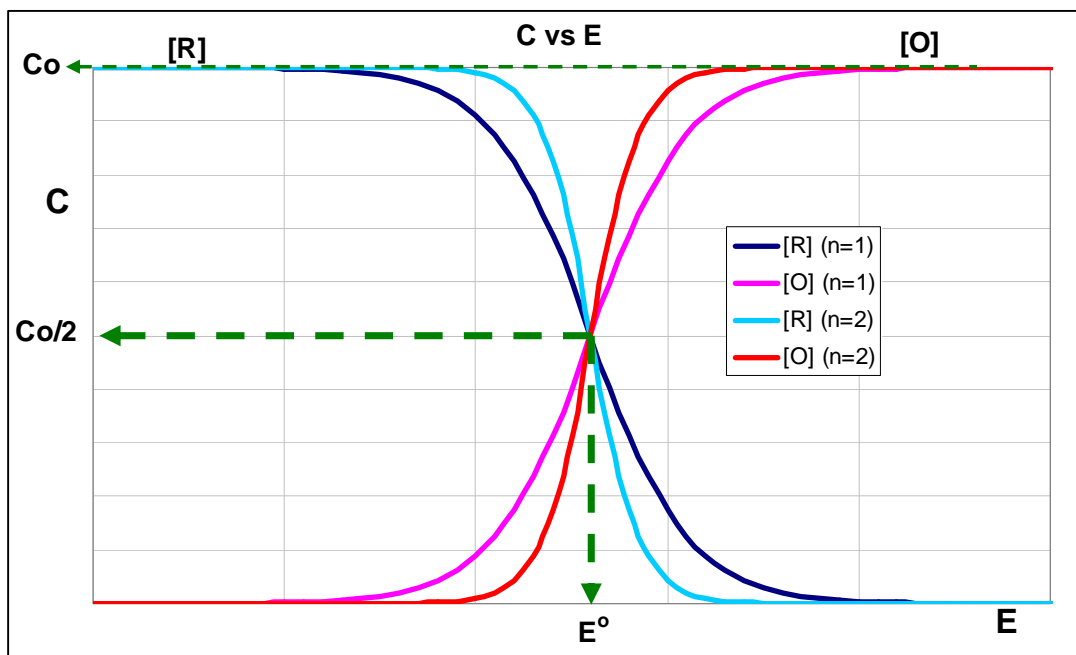
$$\text{si } E = E^0 \Rightarrow [O] = [R] = \frac{C_0}{2}$$

$$\text{si } E \gg E^0 \Rightarrow [O] = C_0$$

$$\text{si } E \ll E^0 \Rightarrow [R] = C_0$$

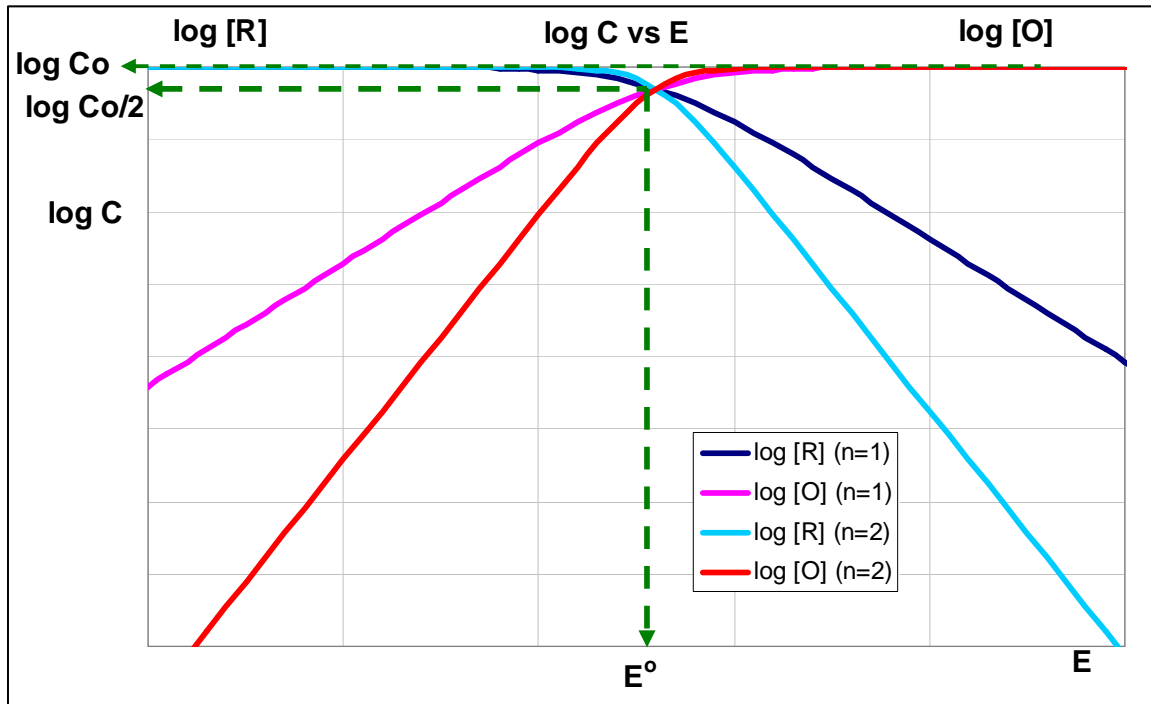


➤ Diagramas C vs E:





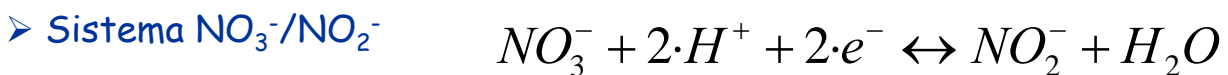
➤ Diagramas Log C vs E:



23



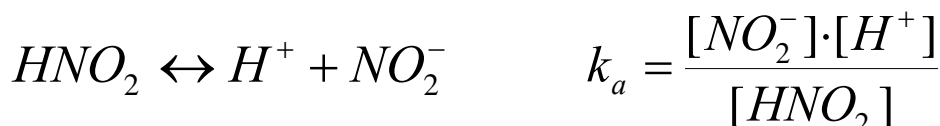
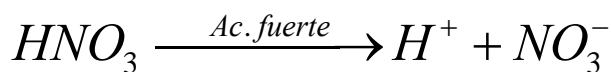
➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:



Datos: $E^\circ = 0.82 \text{ V}$; $\text{pK}_a (\text{HNO}_2) = 3.3$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-]} \quad \longrightarrow \quad \text{Depende del pH}$$

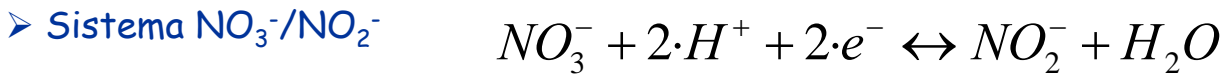
Gráfica ácido-base: el HNO_3 es un ácido muy fuerte por lo tanto el NO_3^- es una base muy débil mientras que el HNO_2 es un ácido moderado:



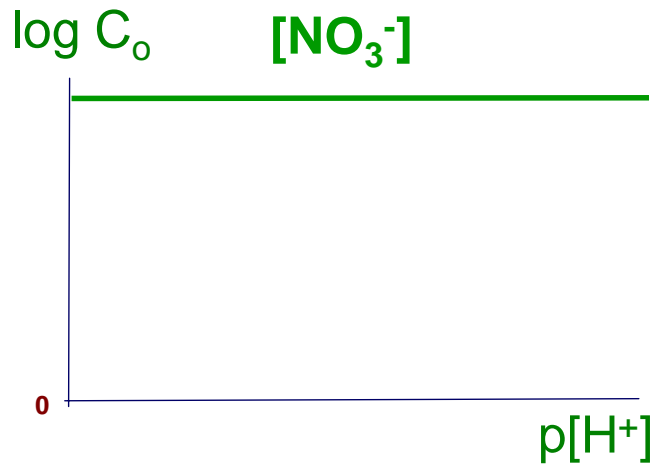
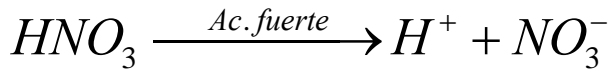
24



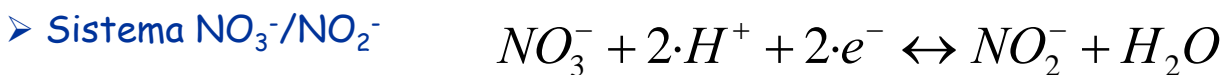
➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:



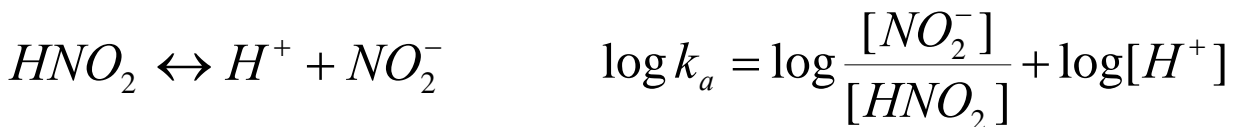
Gráfica ácido-base: el HNO_3 es un ácido muy fuerte por lo tanto el NO_3^- es una base muy débil mientras que el HNO_2 es un ácido moderado:



➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:



Gráfica ácido-base: el HNO_3 es un ácido muy fuerte por lo tanto el NO_3^- es una base muy débil mientras que el HNO_2 es un ácido moderado:



$$k_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \text{pH} - \text{p}k_a$$

$$C_o = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-] \quad \frac{C_o - [\text{HNO}_2]}{[\text{HNO}_2]} = 10^{\text{pH} - \text{p}k_a}$$

$$[\text{HNO}_2] = \frac{C_o}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}k_a}}$$

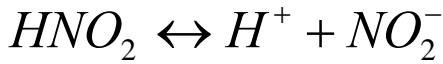
$$[\text{NO}_2^-] = \frac{C_o}{1 + 10^{-(\text{pH} - \text{p}k_a)}}$$



➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:

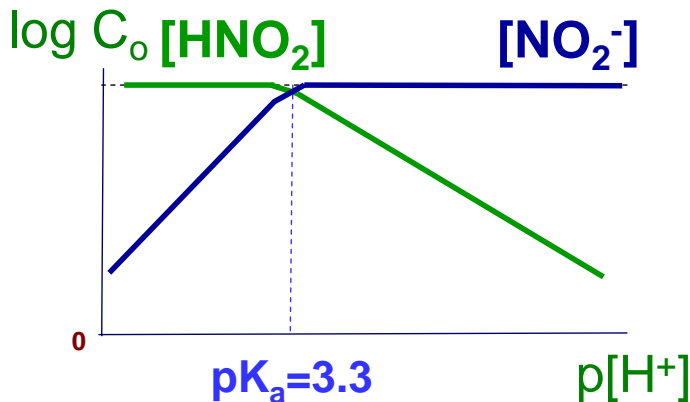
➤ Sistema $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ $\text{NO}_3^- + 2\cdot\text{H}^+ + 2\cdot\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Gráfica ácido-base: el HNO_3 es un ácido muy fuerte por lo tanto el NO_3^- es una base muy débil mientras que el HNO_2 es un ácido moderado:



$$[\text{HNO}_2] = \frac{C_0}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}$$

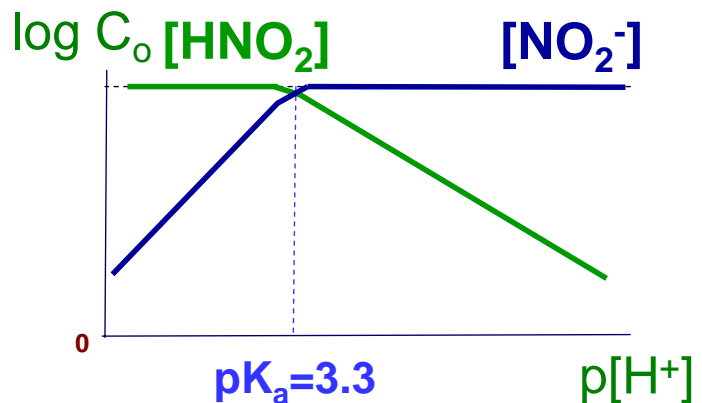
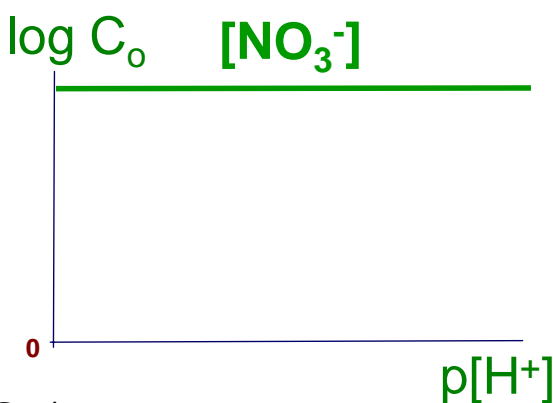
$$[\text{NO}_2^-] = \frac{C_0}{1 + 10^{-(\text{pH} - \text{p}K_a)}}$$



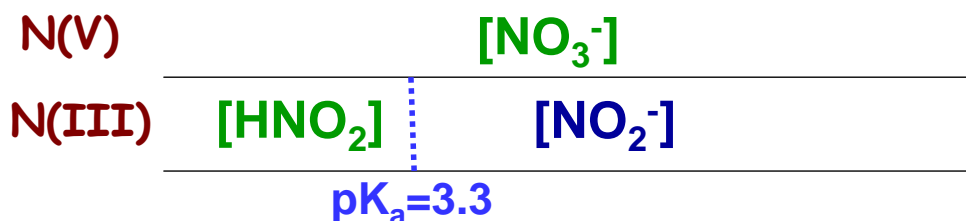
➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:

➤ Sistema $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ $\text{NO}_3^- + 2\cdot\text{H}^+ + 2\cdot\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Resumen:



Es decir:

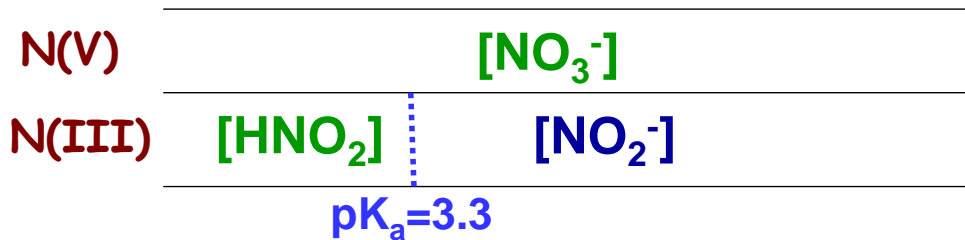




➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:

➤ Sistema $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ $\text{NO}_3^- + 2\cdot\text{H}^+ + 2\cdot\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Datos: $E^\circ = 0.82 \text{ V}$; $\text{pK}_a (\text{HNO}_2) = 3.3$



si $\text{pH} > 3.3 \Rightarrow [\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-] = C_0$

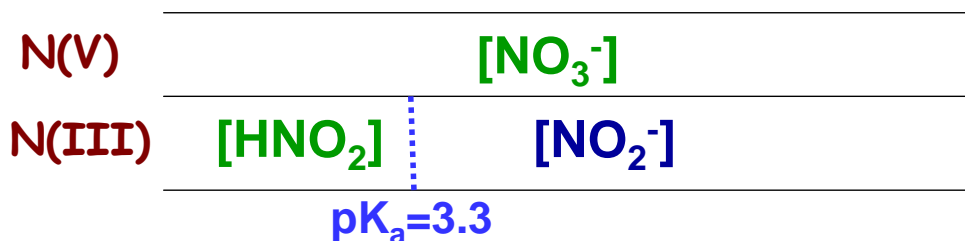
$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-]} = 0.82 - 0.059 \text{ pH}$$



➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:

➤ Sistema $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ $\text{NO}_3^- + 2\cdot\text{H}^+ + 2\cdot\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Datos: $E^\circ = 0.82 \text{ V}$; $\text{pK}_a (\text{HNO}_2) = 3.3$



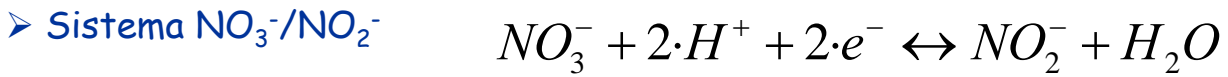
si $\text{pH} < 3.3 \Rightarrow [\text{NO}_3^-] = [\text{HNO}_2] = C_0$; $[\text{NO}_2^-] = \frac{k_a \cdot [\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+]}$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-]} = 0.82 + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{C_0 \cdot [\text{H}^+]^3}{k_a \cdot C_0}$$

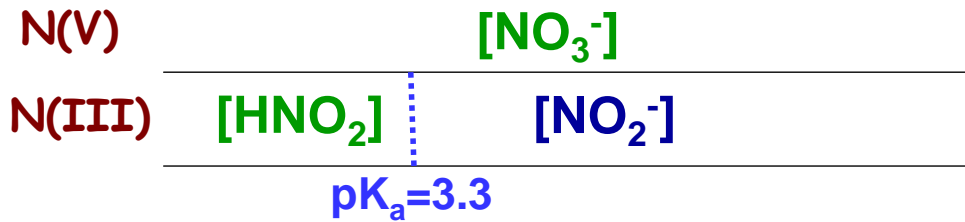
$$E = 0.82 + \frac{0.059}{2} \cdot (\text{pka} - 3 \cdot \text{pH}) = 0.92 - 0.09 \cdot \text{pH}$$



➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:



Datos: $E^\circ = 0.82 \text{ V}$; $\text{pK}_a (\text{HNO}_2) = 3.3$

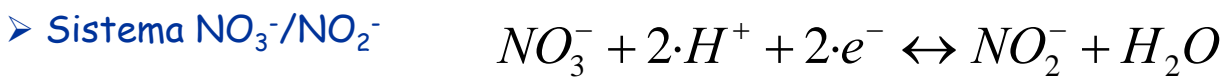


si $\text{pH} < 3.3 \Rightarrow E = 0.917 - 0.0885 \cdot \text{pH}$

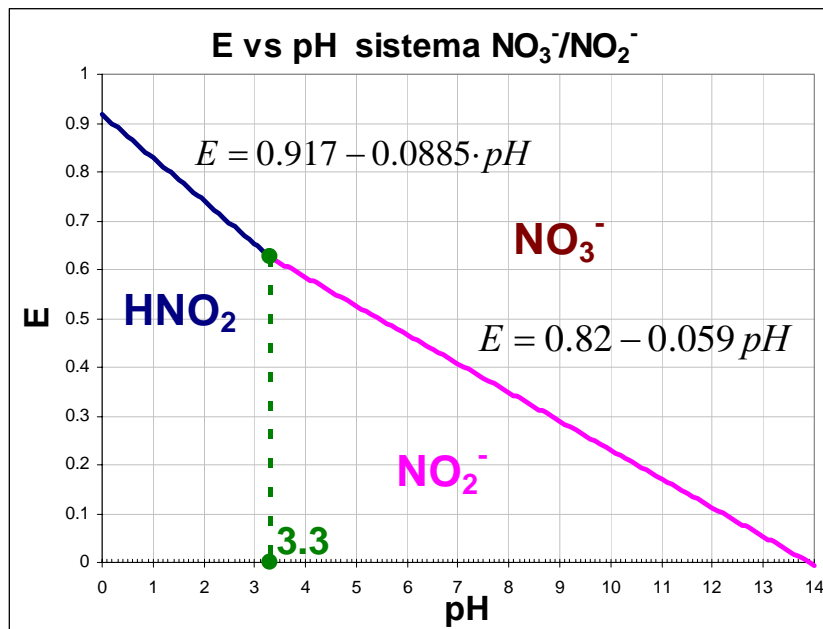
si $\text{pH} > 3.3 \Rightarrow E = 0.82 - 0.059 \text{pH}$



➤ Representación de la influencia del pH. P.ej.:



Datos: $E^\circ = 0.82 \text{ V}$; $\text{pK}_a (\text{HNO}_2) = 3.3$



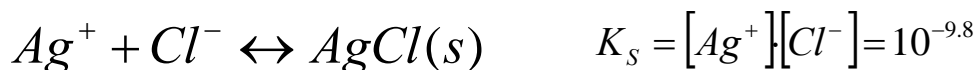


➤ Representación de la influencia de precipitados. P.ej.:



Datos: $E^0 = 0.80$ V; $pK_s (AgCl) = 9.8$; $[Ag^+] = 10^{-2}$ M

Este sistema precipita en presencia de Cl^- , pero ¿cuándo?



$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{10^{-9.8}}{10^{-2}} = 10^{-7.8} \Rightarrow pCl = 7.8$$

A partir de este momento el E depende de la $[Cl^-]$ pues el exceso de Cl^- hace precipitar al $AgCl$ y por tanto disminuir la $[Ag^+]$:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log[Ag^+] \quad \longrightarrow \quad \text{Depende del } pCl$$



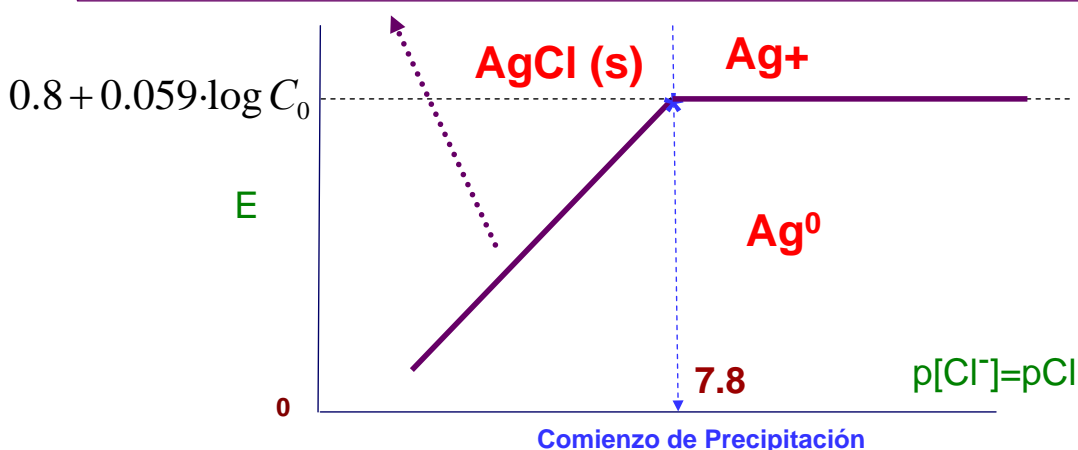
➤ Representación de la influencia de precipitados. P.ej.:



Datos: $E^0 = 0.80$ V; $pK_s (AgCl) = 9.8$; $[Ag^+] = 10^{-2}$ M

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log[Ag^+] = 0.8 + 0.059 \cdot \log \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

$$E = 0.8 - 0.059 \cdot pK_s + 0.059 \cdot pCl = 0.21 + 0.059 \cdot pCl$$



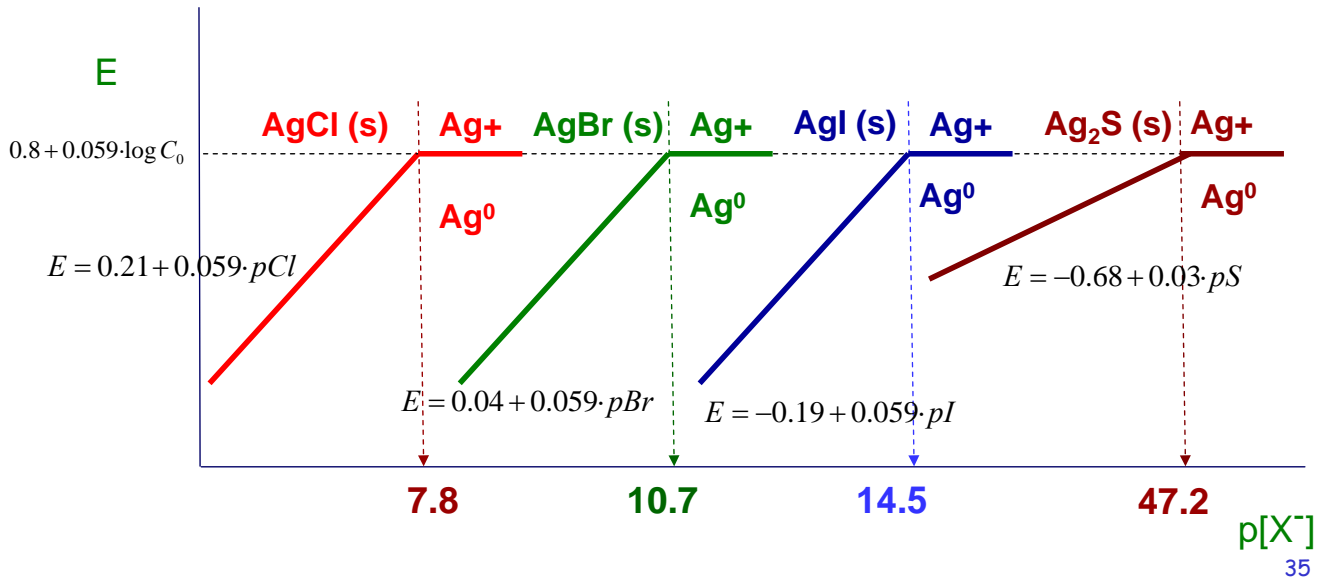


➤ Representación de la influencia de precipitados. P.ej.:



Datos: $E^0 = 0.80 \text{ V}$; $pK_s (AgCl) = 9.8$; $[Ag^+] = 10^{-2} \text{ M}$ $E = E^0 + 0.059 \cdot \log [Ag^+]$

De forma análoga para $pK_s(AgBr)=12.7$; $pK_s(AgI)= 16.5$; $pK_s(Ag_2S)=49.2$:



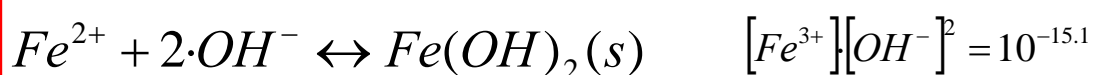
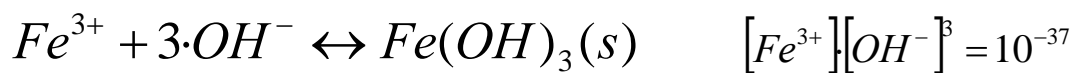
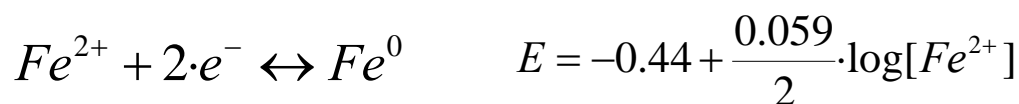
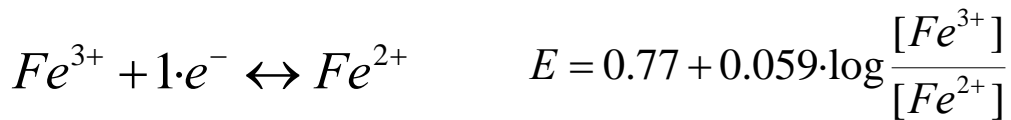
➤ Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:



Datos: $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^0 (Fe^{2+}/Fe^0) = -0.44 \text{ V}$

$pK_s (Fe(OH)_3) = 37$; $pK_s (Fe(OH)_2) = 15.1$

$[Fe^{3+}]_{inicial} = [Fe^{2+}]_{inicial} = 10^{-2} \text{ M}$

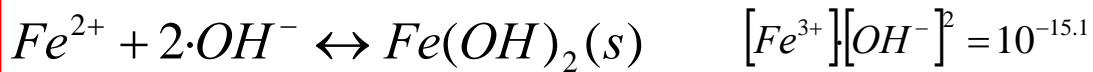
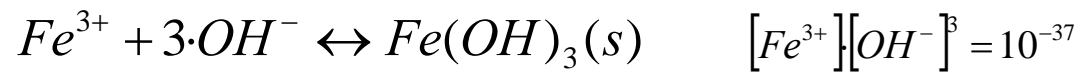


Este sistema precipita en presencia de OH^- , pero ¿cuándo?



➤ Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:

➤ Sistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$



El $Fe(OH)_3$ empieza a precipitar a:

$$[OH^{-}] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-2}}} = 10^{-11.67} \Rightarrow pOH = 11.67 \Rightarrow pH = 2.33$$

El $Fe(OH)_2$ empieza a precipitar a:

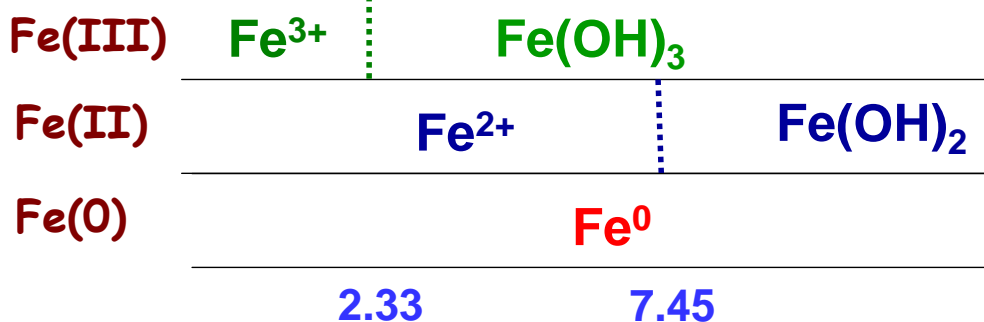
$$[OH^{-}] = \sqrt[3]{\frac{10^{-15.1}}{10^{-2}}} = 10^{-6.55} \Rightarrow pOH = 6.55 \Rightarrow pH = 7.45$$

37



➤ Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:

➤ Sistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$



Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} :

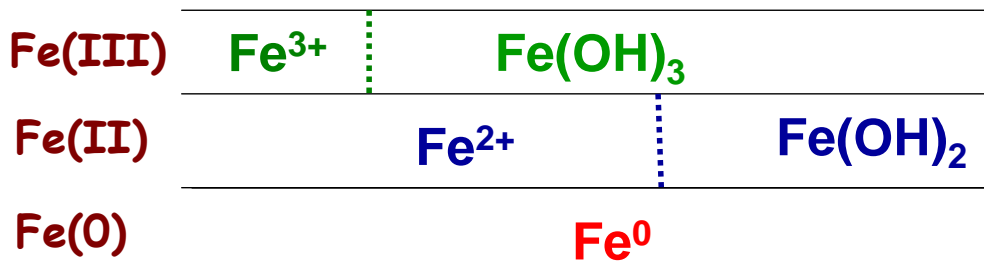
si $pH < 2.33 \Rightarrow [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C_0$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{C_0}{C_0} = 0.77$$

38



- Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:
- Sistema Fe³⁺/Fe²⁺/Fe⁰



Sistema Fe³⁺/Fe²⁺: 2.33 7.45

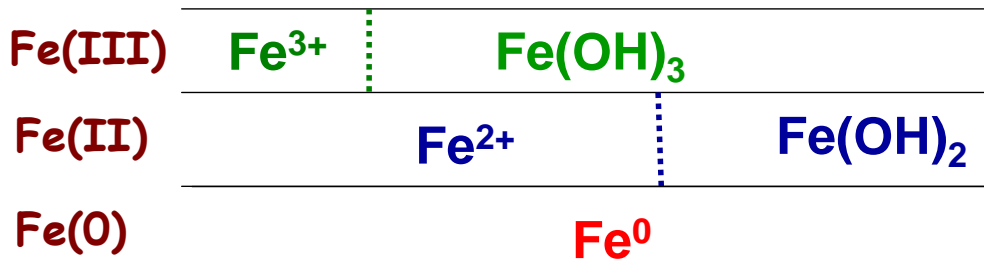
si $2.33 < pH < 7.45 \Rightarrow [Fe^{2+}] = C_0; Fe(OH)_3$ precipita

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{10^{-37} / [OH^-]^3}{C_0} =$$

$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{10^5 \cdot [H^+]^3}{10^{-2}} = 1.242 - 0.18 pH$	$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-37}$ $K_w = [OH^-][H^+] = 10^{-14}$
--	---



- Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:
- Sistema Fe³⁺/Fe²⁺/Fe⁰



Sistema Fe³⁺/Fe²⁺: 2.33 7.45

si $pH > 7.45 \Rightarrow Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$ precipitan

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{10^{-37} / [OH^-]^3}{10^{-15.1} / [OH^-]^2} =$$

$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{10^5 \cdot [H^+]^3}{10^{12.9} \cdot [H^+]^2} = 0.296 - 0.059 pH$	
---	--



➤ Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:

➤ Sistema Fe³⁺/Fe²⁺/Fe⁰

Fe(III)	Fe ³⁺	Fe(OH) ₃
Fe(II)	Fe ²⁺	Fe(OH) ₂
Fe(0)	Fe ⁰	
	2.33	7.45

Sistema Fe²⁺/Fe⁰:

si $pH < 7.45 \Rightarrow [Fe^{2+}] = C_0$

$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log[Fe^{2+}] = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log 10^{-2} = -0.5$$

si $pH > 7.45 \Rightarrow Fe(OH)_2$ precipita

$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log[Fe^{2+}] = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log 10^{12.9} \cdot [H^+]^2 = -0.05945 - 0.059 pH$$

41



➤ Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:

➤ Sistema Fe³⁺/Fe²⁺/Fe⁰

Fe(III)	Fe ³⁺	Fe(OH) ₃
Fe(II)	Fe ²⁺	Fe(OH) ₂
Fe(0)	Fe ⁰	
	2.33	7.45

Sistema Fe³⁺/Fe²⁺:

si $pH < 2.33 \Rightarrow E = 0.77$

si $2.33 < pH < 7.45 \Rightarrow E = 1.183 - 0.177 \cdot pH$

si $pH > 7.45 \Rightarrow E = 0.304 - 0.059 pH$

Sistema Fe²⁺/Fe⁰:

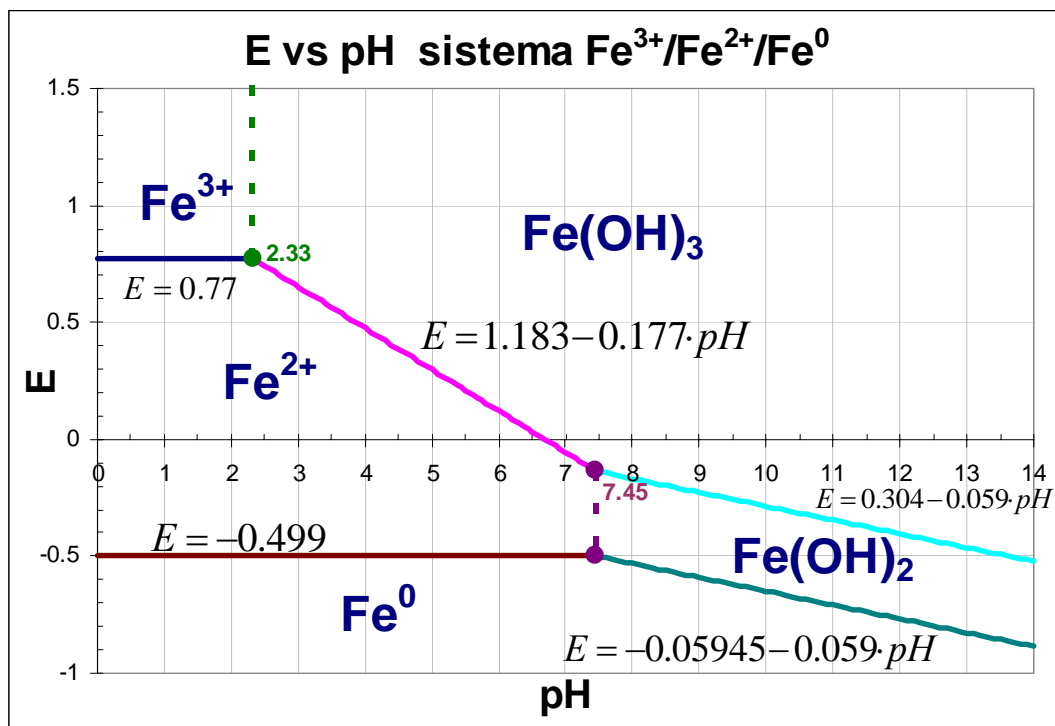
si $pH < 7.45 \Rightarrow E = -0.499$

si $pH > 7.45 \Rightarrow E = -0.05945 - 0.059 pH$

42



- Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:
- Sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$



43



- Representación de la influencia del pH con 3 estados de oxidación:
- Ejercicio:

Representar el diagrama E vs pH del sistema: $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0$

Datos: $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0.91 \text{ V}$; $E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Fe}^0) = 0.85 \text{ V}$

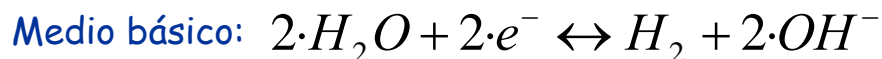
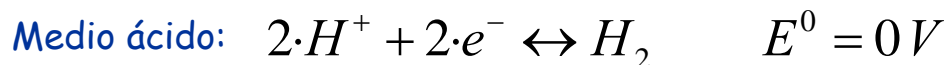
$\text{pKs}(\text{HgO}) = 26$

$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{inicial}} = [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{inicial}} = 10^{-2} \text{ M}$

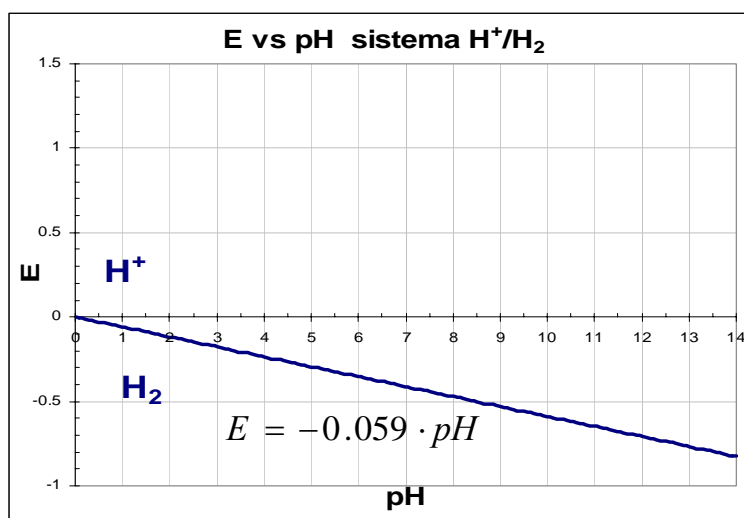
44



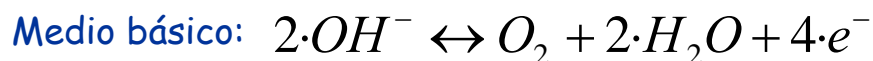
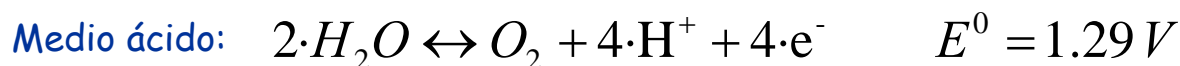
➤ Reacción de reducción del agua



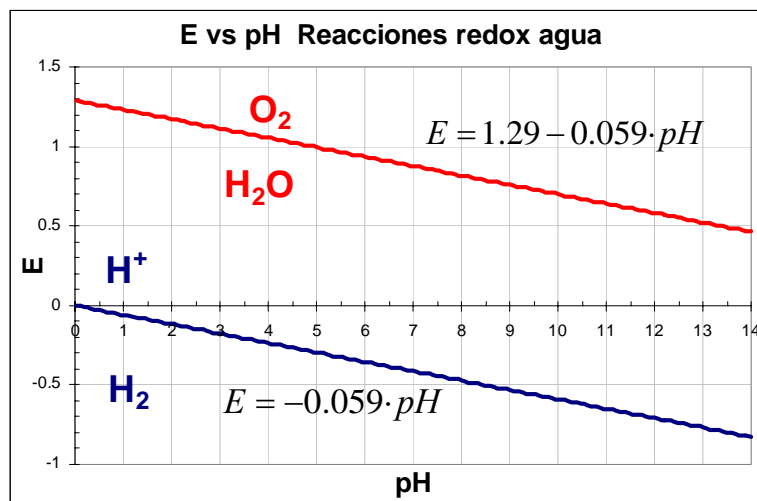
$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log[H^+]^2 = -0.059 \cdot pH$$



➤ Reacción de oxidación del agua

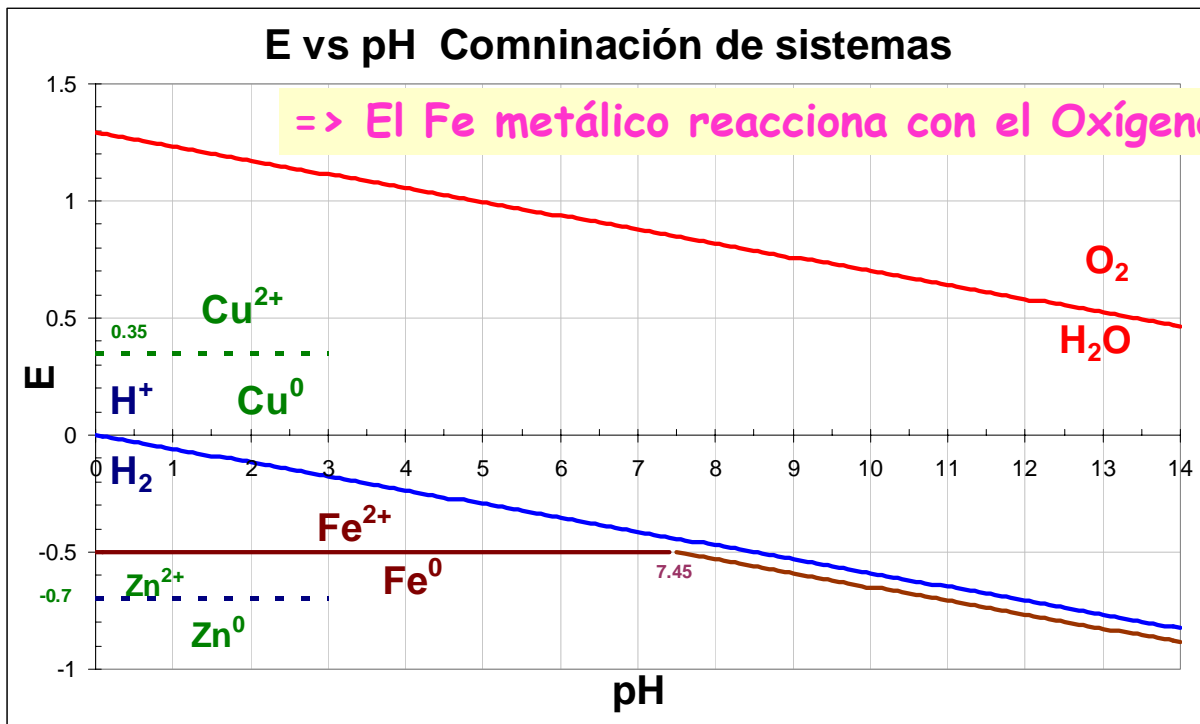


$$E = E^0 + \frac{0.059}{4} \cdot \log[H^+]^4 = 1.29 - 0.059 \cdot pH$$





➤ Análisis de sistemas. Combinación de diagramas



=> El Fe o Zn metálicos se atacan con ácidos y el Cu no

47



➤ Ejercicios:

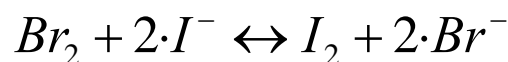
1.* De los metales Al, Ag, Au, Fe, Ni. ¿Cuáles reaccionarán espontáneamente con los iones Cu^{2+} ?

2.* Dado $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]=10$ y que su $E^0= 1.51 \text{ V}$, determinar:

- variación del poder oxidante con el $\text{pH}= 0, 3 \text{ y } 7$
- Oxidará al sistema Cl_2/Cl^- ($E^0= 1.36 \text{ V}$) en todos los casos

Solución: si $\text{pH}=0$, $E=1.532 \text{ V} \Rightarrow$ si oxida al Cl_2
 si $\text{pH}=3$, $E=1.268 \text{ V} \Rightarrow$ no oxida al Cl_2
 si $\text{pH}=7$, $E=0.938 \text{ V} \Rightarrow$ no oxida al Cl_2

3.* Calcular la constante de equilibrio a 25°C para la siguiente reacción:



Datos: $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-)= 1.07 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-)= 0.54 \text{ V}$

Solución: $K= 9.2 \cdot 10^{17}$

48



➤ Representación de la influencia de formación de complejos

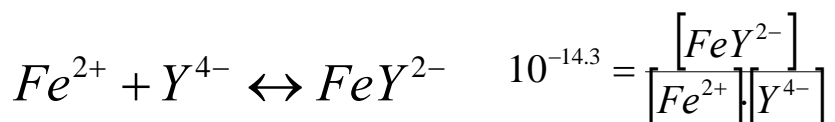
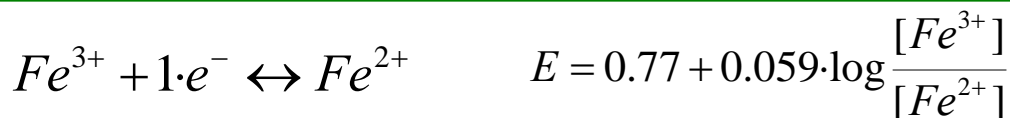
➤ Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en presencia del acomplexante Y^{4-} (p.e.j EDTA)

Datos: $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$

Ácido etilendiaminotetracético

$pK_{formación} (FeY^-) = 24.2$; $pK_{formación} (FeY^{2-}) = 14.3$

$[Fe^{3+}]_{inicial} = [Fe^{2+}]_{inicial} = 10^{-2} M$



➤ Representación de la influencia de formación de complejos

➤ Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en presencia del acomplexante Y^{4-} (p.e.j EDTA)

Datos: $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$

$pK_{formación} (FeY^-) = 24.2$; $pK_{formación} (FeY^{2-}) = 14.3$

$[Fe^{3+}]_{inicial} = [Fe^{2+}]_{inicial} = 10^{-2} M$

Fe(III)	FeY⁻	Fe³⁺
Fe(II)	FeY²⁻	Fe²⁺
	14.3	24.2

si $pY > 24.2 \Rightarrow [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C_0$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{C_0}{C_0} = 0.77$$



➤ Representación de la influencia de formación de complejos

➤ Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en presencia del acomplexante Y^{4-} (p.e.j EDTA)

Datos: $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$

$pK_{formación} (FeY^-) = 24.2$; $pK_{formación} (FeY^{2-}) = 14.3$

$[Fe^{3+}]_{inicial} = [Fe^{2+}]_{inicial} = 10^{-2} M$

Fe(III)	FeY⁻	Fe³⁺
Fe(II)	FeY²⁻	Fe²⁺
	14.3	24.2

si $14.3 < pY < 24.2 \Rightarrow [Fe^{2+}] = C_0$; se forma FeY^-

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{C_0 \cdot 10^{-24.2} / [Y^{4-}]}{C_0} =$$

$$E = -0.6637 + 0.059 pY^{4-}$$

$$10^{-24.2} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]}$$

51



➤ Representación de la influencia de formación de complejos

➤ Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en presencia del acomplexante Y^{4-} (p.e.j EDTA)

Datos: $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$

$pK_{formación} (FeY^-) = 24.2$; $pK_{formación} (FeY^{2-}) = 14.3$

$[Fe^{3+}]_{inicial} = [Fe^{2+}]_{inicial} = 10^{-2} M$

Fe(III)	FeY⁻	Fe³⁺
Fe(II)	FeY²⁻	Fe²⁺
	14.3	24.2

si $pY < 14.3 \Rightarrow$ se forman FeY^- y FeY^{2-}

$$10^{-24.2} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]}$$

$$10^{-14.3} = \frac{[FeY^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{10^{-24.2} \cdot C_0 / [Y^{4-}]}{10^{-14.3} \cdot C_0 / [Y^{4-}]} = 0.18$$

52



- Representación de la influencia de formación de complejos
- Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en presencia del acomplexante Y^{4-} (p.e.j EDTA)

Fe(III)	FeY ⁻	Fe ³⁺
Fe(II)	FeY ²⁻	Fe ²⁺
	14.3	24.2

si $pY > 24.2 \Rightarrow E = 0.77$

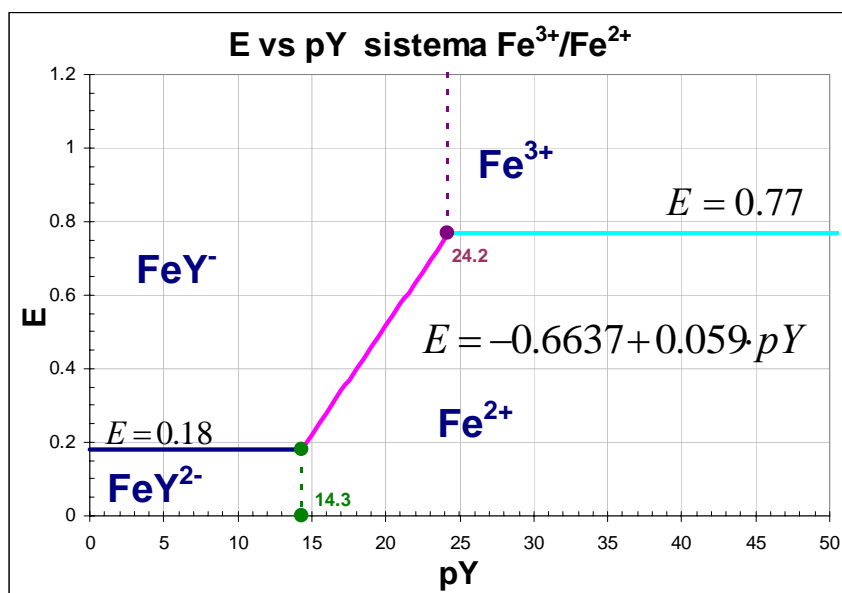
si $14.3 < pY < 24.2 \Rightarrow E = -0.6637 + 0.059 \cdot pY$

si $pY < 14.3 \Rightarrow E = 0.18$



- Representación de la influencia de formación de complejos
- Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} en presencia del acomplexante Y^{4-} (p.e.j EDTA)

Fe(III)	FeY ⁻	Fe ³⁺
Fe(II)	FeY ²⁻	Fe ²⁺
	14.3	24.2





- *Química del Agua*. D. Jenkins y V.L. Snoeyink. 7ª Ed. Limusa, Méjico D.F. (2000).
- *Química del Agua. Manual de Laboratorio*. D. Jenkins y V.L. Snoeyink. Ed. Limusa (7º ed.), Méjico D.F. (2001).
- *Fisicoquímica de aguas*. J.M. Rodríguez Mellado. R. Marín Galvín, Ed Díaz de Santos, 1999.
- *Ingeniería Química*. E. Costa Novella. Vol.5, Ed. Alhambra Universidad (1988).
- *Fisicoquímica*. Vol. I y II. I.R. Levine. 5ª Ed. McGraw. Madrid (2004).
- *Química Física del Medio Ambiente*. J.E. Figueruelo y M. Mariano. Ed. Reverté S.A. (2001).
- *Electroquímica Moderna*. J.O.M. Bockris y A. Reddy. Plenum Press, New York (1970).
- *Chemistry of the Elements*. N.N. Greenwood y A. Earnshaw. Pergamon Press, New York (1986).
- *Química Analítica Cualitativa*. F. Burriel. 18ª Ed. Paraninfo S.A. Madrid (2002).
- *Cálculos de Química Analítica*. L.F. Hamilton. 2ª Ed. McGraw USA (1988).
- *Química de la Hidrosfera*. X. Domenech. Ed. Miraguano, Madrid (1995).
- *Physical Chemistry*. P. Atkins. 7ª Ed. Oxford. Oxford (2002).