



Equilibrio Químico. Aplicación en Química Analítica

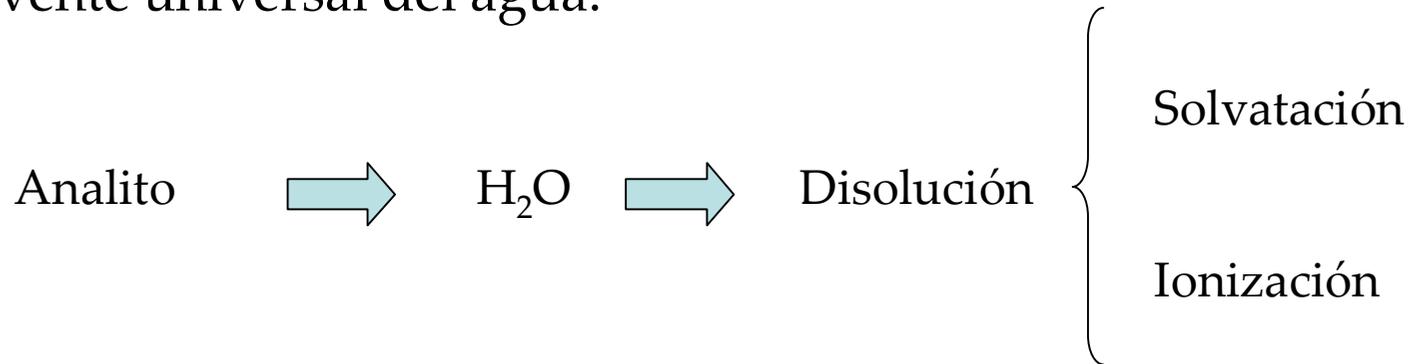
Química Analítica I



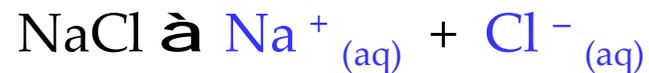
Profesor Edwar Fuentes Pérez

Equilibrio Químico como herramienta de análisis

* Generalmente se considera en **solución acuosa** dado el carácter de solvente universal del agua.



Electrolito = ionización y solvatación



Electrolito débil y no electrolitos = solvatación

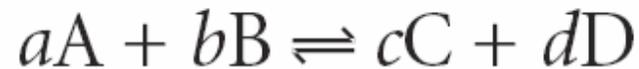


Reacciones en medio acuoso

Ocurren de tres maneras (basadas en el tipo de **partícula** intercambiada)

- a) Intercambio de H^+ (H_3O^+) : reacciones ácido-base
- b) Intercambio de electrones : reacciones redox
- c) Intercambio distinto de H^+ y electrones : complejamiento y precipitación

Descritas por la expresión general



Con una constante de equilibrio expresada por

$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad (\text{Guldberg y Waage, 1864})$$

Concepto clave para el estudio:

Constantes de equilibrio en términos de disociación

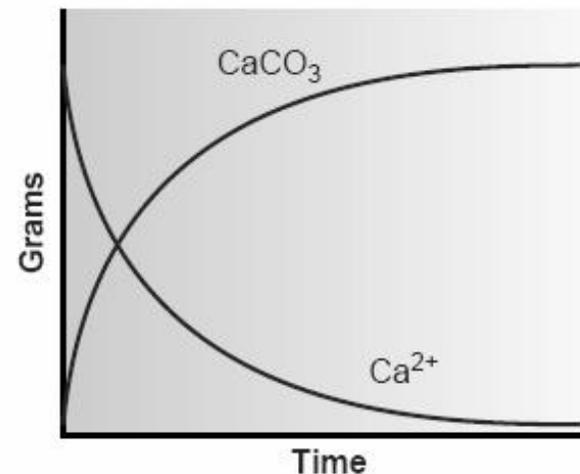
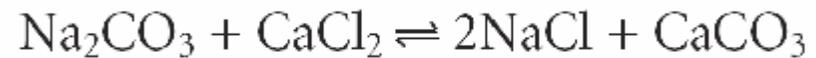


Expresión del equilibrio químico

$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

- * Excluye la cinética
- * No se expresan líquidos ni sólidos puros
- * K es una constante f(T) dada a 25°C
- * Solutos al inicio 1 mol L⁻¹

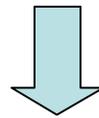
Representa una situación dinámica en el equilibrio. Es decir, reacciones directa e inversa ocurren simultáneamente



Reacciones útiles en química analítica

- * Cambios visibles y/o cuantificables
- * Suficientemente rápidas (aspecto cinético)
- * Espontáneas (aspecto termodinámico \rightarrow equilibrio)

¿Cómo evaluar la espontaneidad de las reacciones?



Conociendo el cambio de la Energía Libre de la reacción (ΔG)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Una reacción se ve favorecida termodinámicamente cuando la entalpía disminuye y la entropía aumenta

Es decir cuando el cambio de energía libre es < 0

Equilibrio y energía libre estándar de la reacción

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

\downarrow
 \downarrow

ΔG^0 condiciones estándar
 Condiciones de concentración no estándar

$\Delta G_{rxn} < 0$ Reacción espontánea directa (I \rightarrow D)

$\Delta G_{rxn} > 0$ reacción espontánea inversa (D \rightarrow I)

$\Delta G_{rxn} = 0$ Reacción en equilibrio

ΔG_{rxn} es función del cociente de las concentraciones de productos y reactantes (**cociente de la reacción Q**).

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

En el equilibrio $\Delta G_{\text{rxn}} = 0$, con lo cual $Q = K$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = -2,3 RT \log K$$

$$\Delta G^{\circ} = -1,364 \log K$$

Ejemplo 1: Evaluación de K desde ΔG°



$$\Delta G^{\circ}_f \quad 18,43 \quad -12,35 \quad -15,85$$

$$\Delta G^{\circ} = (-15,85) - (18,43 + -12,35) = -21,93 ; \text{rxn directa espontánea}$$

$$\log K = -(\Delta G^{\circ}/1,364) = -(-21,93 / 1,364) = 16$$

$$K = 10^{16}$$

$K_{\text{eq}} = 10^{16} = ;$ hay precipitación del AgI

$$\Delta G^{\circ} = -1,364 \log 10^{16} = -21,8$$

Ejemplo 2: Reacción inversa, disolución de AgI en agua



$$K_{ps} = 10^{-16} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-]; \text{ hay mínima disolución del AgI}$$

$$\Delta G^\circ = -1,364 \log 10^{-16} = 21,8$$

Predicción dirección de una reacción Q v/s K



$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-16}$$

Mezcla de:

$$[Ag^+] = 10^{-4}$$

$$[Cl^-] = 10^{-3}$$

$$Q = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-7} > K_{ps} \text{ Reacción } \mathbf{\beta} \text{ (precipita)}$$

$$[Ag^+] = 10^{-4}$$

$$[Cl^-] = 10^{-12}$$

$$Q = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-16} = K_{ps} \text{ Equilibrio (no precipita)}$$

$$[Ag^+] = 10^{-4}$$

$$[Cl^-] = 10^{-14}$$

$$Q = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-18} < K_{ps} \text{ Reacción } \mathbf{\alpha} \text{ (no precipita)}$$

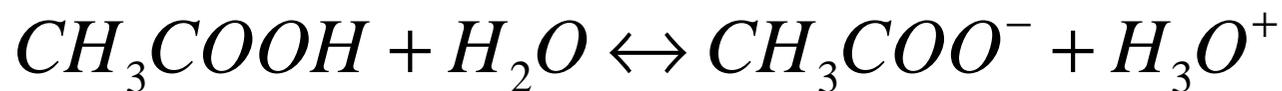
Modificación del equilibrio químico

En química analítica interesa modificar ciertos equilibrios para que las reacciones involucradas sean útiles con fines cualitativos o cuantitativos.

a) Modificación del equilibrio (Principio de Le Châtelier)

La posición de equilibrio de cualquier reacción está **definida por la constante**, no por una combinación fija de las concentraciones de reactantes y productos.

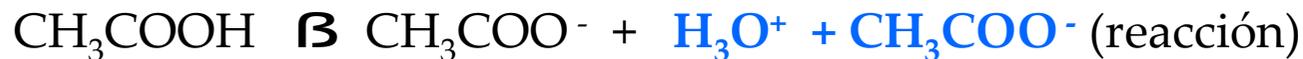
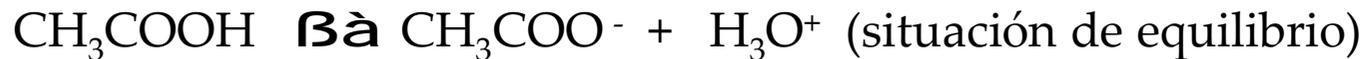
“Las concentraciones se ajustarán hasta alcanzar la constante de equilibrio”



(situación de equilibrio)

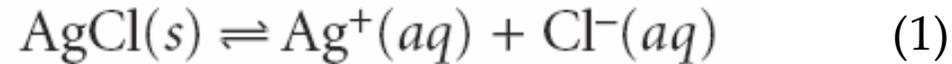
$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

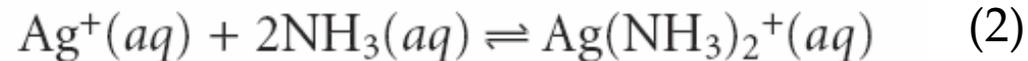


Un sistema en equilibrio responde a una tensión externa mediante un reequilibrio de modo de disminuir esa tensión y alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

La “tensión” puede ser por **cambio directo o indirecto** de la concentración.
Ejemplo 3: cambio en la solubilidad (S_i) de AgCl.

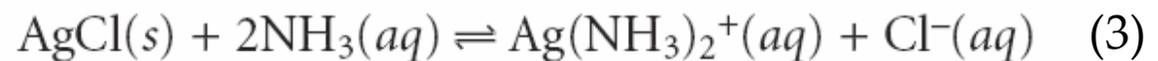


- a) Cambio directo si se añade al medio una solución de AgNO_3 : **disminuye S_i**
- b) Cambio indirecto al añadir una solución de NH_3 : **aumenta S_i**

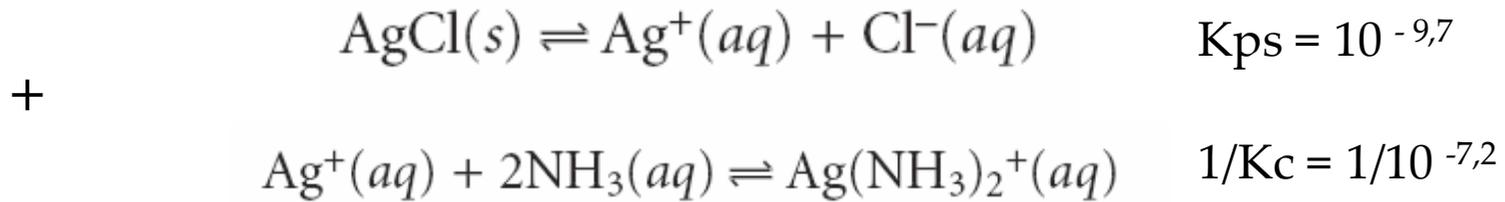


R: Disminución de la concentración libre de Ag^+ , con lo cual el equilibrio en la ecuación (1) se desplaza hacia la derecha y se logra disolver más AgCl.

Nueva reacción con su propio equilibrio



Hay dos *equilibrios en competencia*:



$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K_{eq} = K_{ps} / K_c$$

$$K_{eq} = 10^{-9,7} / 10^{-7,2} = 10^{-2,5}$$

Hay un notorio aumento de la solubilidad de AgCl al añadir un complejante de Ag⁺ al medio (NH₃)

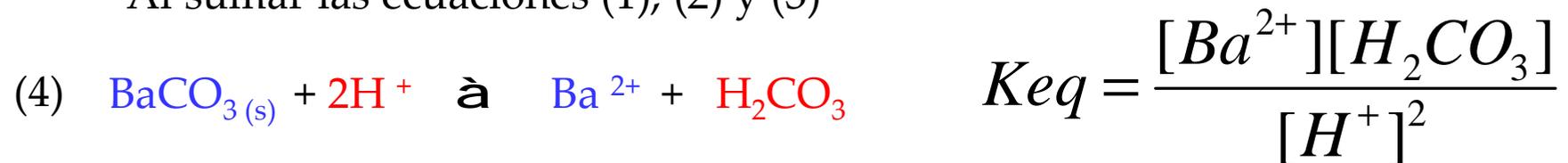
Punto a destacar:

Una nueva reacción se puede expresar como la suma de las reacciones individuales que la componen. Su equilibrio queda expresado por la combinación (multiplicación y división) de los equilibrios individuales.



Ejemplo 4: disolución de BaCO₃ (sólido) por disminución del pH

Al sumar las ecuaciones (1), (2) y (3)



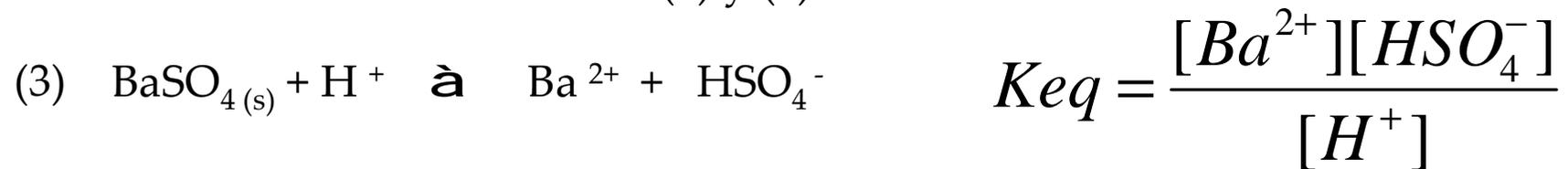
$$K_{eq} = 10^{-8,1} / (10^{-6,3})(10^{-10,3}) = 10^{8,5}$$

$$K_{eq} = K_{ps} / K_{a_1} K_{a_2}$$

Mientras más débil es el ácido que se forma, mayor es el incremento de solubilidad de la sal

Ejemplo 5: solubilización de BaSO_4 por disminución del pH

Al sumar las ecuaciones (1) y (2)



$$K_{eq} = 10^{-10} / 10^{-2} = 10^{-8}$$

$$K_{eq} = K_{ps} / K_a$$

El sulfato ácido que se forma no es lo suficientemente estable (débil) para incrementar la solubilidad del sulfato de bario. Esta sal es muy poco soluble en medio ácido.

b) Equilibrios competitivos

En los ejemplos analizados se presenta equilibrios simultáneos de más de un tipo de reacción, con lo cual hay **competencia entre ellos**.

Esto puede ser **aprovechado y manejado** para que la reacción resulte **cualitativa y cuantitativamente útil en Química Analítica**.

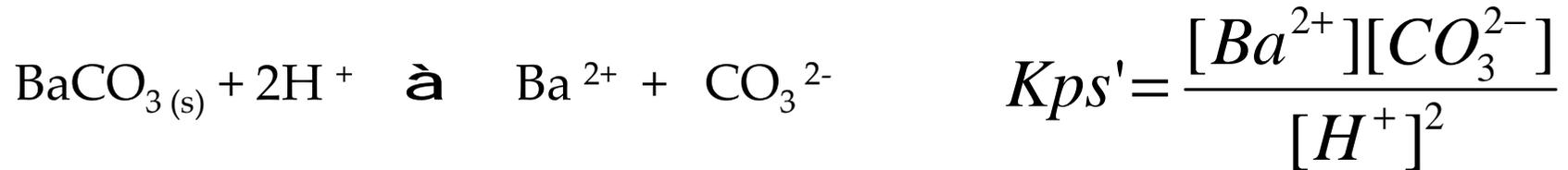
Definición:

Las **nuevas constantes de equilibrio** que resultan de la competencia (suma) de dos o más reacciones se les denomina **constantes condicionales K'** .



$$K_{eq} = 10^{-10} / 10^{-2} = 10^{-8} = K_{ps}'$$

b.1) La constante condicional (K')



Es decir que ahora es posible definir una **nueva constante de equilibrio bajo condiciones estándar** (concentraciones 1 M) que es la suma de dos o más constantes conocidas (K)

$$Kps' = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{Kps}{Ka_1 Ka_2} = \frac{10^{-8,1}}{10^{-6,3} 10^{10,3}} = 10^{8,5}$$

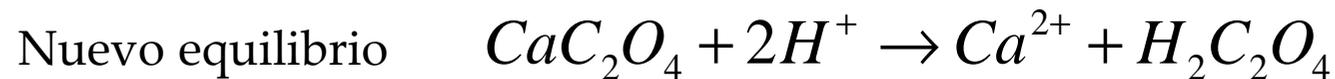
Esta puede compararse con un valor de **Q** dado para concentraciones diferentes a la estándar.

b.2) Influencia del pH sobre la solubilidad:

1) ¿Se obtiene precipitación al poner en contacto volúmenes iguales de Ca^{2+} 0,04M y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,02M? (K_{ps} de $\text{CaC}_2\text{O}_4 = 10^{-8,7}$)

$$Q = (0,02)(0,01) = 10^{-3,7} > K_{ps} \text{ entonces hay pp en agua pura}$$

2) ¿Se obtiene precipitación al poner en contacto volúmenes iguales de Ca^{2+} 0,04M y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,02M en un medio ácido de pH = 0?



$$K_{ps}' = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_{ps}}{K_{a_1}K_{a_2}} = \frac{10^{-8,7}}{10^{-1,3}10^{-4,2}} = 10^{-3,2}$$

$$Q = \frac{[0,02][0,01]}{[1]^2} = 10^{-3,7} < 10^{-3,2}$$

$Q (10^{-3,7}) \leq K_{ps}'$; entonces no hay precipitación

3) ¿A qué pH debe mantenerse la solución para que no se produzca la precipitación del CaC_2O_4 ?

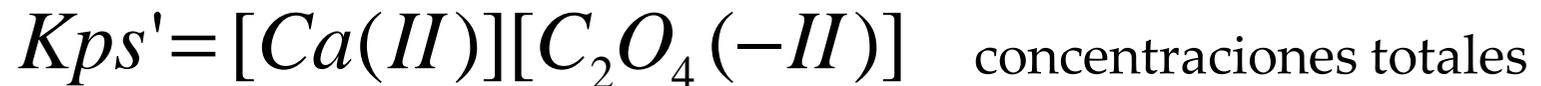
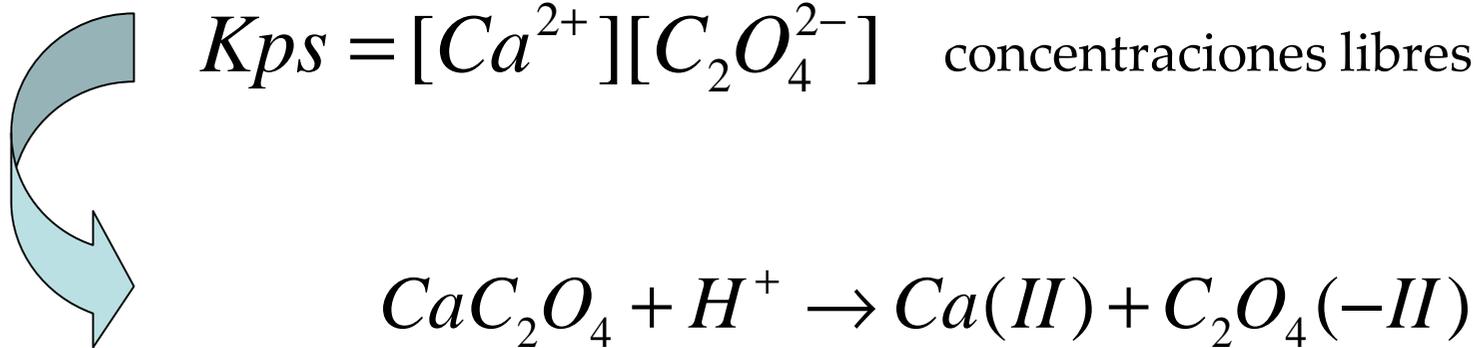
A qué concentración de H^+ se tiene que $Q \leq K'$

$$Q = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[0,02][0,01]}{[\text{H}^+]^2} \leq K_{ps}'(10^{-3,2})$$

$$\sqrt{\frac{10^{-3,7}}{10^{-3,2}}} \leq [\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] \geq 10^{-0,25}$$

No habrá precipitación si

$$pH \leq 0,25$$

b.3) La constante condicional (K') en términos de α 

Relación entre concentraciones libres y totales:

$$[C_2O_4(-II)] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$[C_2O_4(-II)] = [C_2O_4^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_2Ka_1} \right)$$

$$[C_2O_4(-II)] = [C_2O_4^{2-}] a(C_2O_4^{2-})$$

$$a(C_2O_4^{2-}) = \left(1 + \frac{[H^+]}{10^{-4,2}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-4,2}10^{-1,3}} \right)$$

$$a(C_2O_4^{2-}) = (1 + 10^{4,2}[H^+] + 10^{5,7}[H^+]^2)$$

Relación entre concentraciones libres y totales:

$$[Ca(II)] = [Ca^{2+}] \quad \longrightarrow \quad a(Ca^{2+}) = 1$$

$$Kps' = [Ca(II)][C_2O_4(-II)]$$

$$Kps' = [Ca^{2+}]a(Ca^{2+})[C_2O_4^{2-}]a(C_2O_4^{2-})$$

$$Kps' = Kps a(Ca^{2+})a(C_2O_4^{2-})$$

4) ¿A qué pH debe mantenerse la solución para que no se produzca la precipitación del CaC_2O_4 al poner en contacto volúmenes iguales de Ca^{2+} 0,04M y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,02M? ?

$$\text{Condición : } Q (10^{-3,7}) \leq K_{ps}'$$

$$Q \leq K_{ps}' = K_{ps} a(\text{Ca}^{2+}) a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$Q \leq 10^{-8,7} a(\text{Ca}^{2+}) a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$10^{-3,7} \leq 10^{-8,7} a(\text{Ca}^{2+}) a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$10^5 \leq a(\text{Ca}^{2+}) a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (1 + 10^{4,2} [\text{H}^+] + 10^{5,7} [\text{H}^+]^2) \geq 10^5$$

Aproximación à $[\text{H}^+] \geq \sqrt{\frac{10^5}{10^{5,7}}} \quad [\text{H}^+] \geq 10^{-0,25}$

5) ¿Qué concentración de H^+ debe tener una solución para evitar la precipitación de $BaSO_4$, al mezclar volúmenes iguales de Ba^{2+} 0,2 M y SO_4^{2-} 0,2 M?

Datos: $K_{ps} BaSO_4 = 10^{-10}$; $K_a HSO_4^- = 10^{-2}$

$$Q = (0,1)(0,1) = 10^{-2} \gg K_{ps} \text{ entonces hay pp}$$

Condición no pp : $Q \leq K_{ps}'$

$$Q \leq K_{ps}' = K_{ps} a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-})$$

$$10^{-2} \leq 10^{-10} a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-})$$

$$10^8 \leq a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-})$$

$$a(Ba^{2+}) = 1 \text{ (no depende del pH)*}$$

$$a(SO_4^{2-}) = (1 + [H^+]10^2)$$

$$10^8 \leq (1 + [H^+]10^2)$$

$$[H^+] \geq (10^8 / 10^2) \geq 10^6 \text{ M !!}$$

$BaSO_4$ es insoluble incluso en un medio fuertemente ácido

6) ¿Es posible precipitar selectivamente Cu^{2+} 0,01 M en presencia de Mn^{2+} 0,01 M en un medio que contiene S (-II) 0,1 M acidificando el medio?

Datos: $K_{ps} \text{ CuS} = 10^{-36}$; $K_{ps} \text{ MnS} = 10^{-10,5}$



$$K_{ps}' = [\text{M}^{2+}] [\text{S}^{2-}] a(\text{M}^{2+}) a(\text{S}^{2-})$$

Requiero que $Q \text{ MnS} \leq K_{ps}' \text{ MnS}$ y $Q \text{ CuS} > K_{ps}' \text{ CuS}$

$$a(\text{S}^{2-}) = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_2}K_{a_1}} \right)$$

$$a(\text{S}^{2-}) = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-12,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-12,9}10^{-6,9}} \right)$$

$$a(\text{M}^{2+}) = 1$$

Requiero que $Q_{\text{CuS}} > K_{\text{ps}}'_{\text{CuS}}$

$$Q > K_{\text{ps}}' = K_{\text{ps}} a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{S}^{2-})$$

$$(0,01)(0,1) > 10^{-36} a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{S}^{2-})$$

$$10^{33} > a(\text{S}^{2-})$$

$$10^{33} > \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-12,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-12,9}10^{-6,9}}\right)$$

Aproximación \Rightarrow $[\text{H}^+] < \sqrt{\frac{10^{33}}{10^{19,8}}} \quad [\text{H}^+] < 10^{6,6} \text{ M}$

R: Si la $[\text{H}^+]$ es menor que 10^6 M el CuS no se disolverá o debería tener una $[\text{H}^+] > 10^6 \text{ M}$ para disolver CuS . **El CuS es totalmente insoluble en medio ácido.**

Requiero que $Q_{\text{MnS}} \leq K_{\text{ps}}' \text{ MnS}$

$$Q \leq K_{\text{ps}}' = K_{\text{ps}} a(\text{Mn}^{2+}) a(\text{S}^{2-})$$

$$(0,01)(0,1) \leq 10^{-10} a(\text{Mn}^{2+}) a(\text{S}^{2-})$$

$$10^{7,5} \leq a(\text{S}^{2-})$$

$$10^{7,5} \leq \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-12,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-12,9}10^{-6,9}}\right)$$

Aproximación \Rightarrow $[\text{H}^+] \geq \sqrt{\frac{10^{7,5}}{10^{19,8}}} \quad [\text{H}^+] \geq 10^{-6,15} \text{ M}$

R: Si la $[\text{H}^+]$ es mayor $10^{-6,15} \text{ M}$ ($\text{pH} \leq 6,15$) el MnS se disolverá. **El MnS es totalmente soluble en medio ácido.**

b.4) Equilibrios heterogéneos y formación de complejos

1) Una mezcla (50 mL) de Cl^- 0,1M y Br^- 0,1M es precipitada cuantitativamente con Ag^+ . El pp se separa y lava ¿Es posible separar los componentes del pp utilizando una 50 mL de solución de NH_3 ? ¿Qué concentración debe tener esta solución?



$K_c \text{Ag(NH}_3)_2^+ = 10^{-7,2}$ (constante de disociación complejo amoniacal)

$$K_{ps}' = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] a(\text{Ag}^+) a(\text{X}^-)$$

$$a(\text{Ag}^+) = 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{10^{-7,2}} \qquad a(\text{X}^-) = 1$$

Si consideramos una situación de concentración 1M de NH_3 (normal), la solubilidad en ese medio (S_i') es la siguiente:

Para AgCl $K_{ps} = 10^{-9,7}$:

$$K_{ps}' = (10^{-9,7}) \left(1 + \frac{[1]^2}{10^{-7,2}}\right) = 10^{-2,5}$$

$$S_i' = \sqrt{10^{-2,5}} = 0,056M$$

(Se disuelve 56% del Cl^- total)

Para AgBr $K_{ps} = 10^{-12,3}$:

$$K_{ps}' = (10^{-12,3}) \left(1 + \frac{[1]^2}{10^{-7,2}}\right) = 10^{-5,1}$$

$$S_i' = \sqrt{10^{-5,1}} = 0,0028M$$

(Se disuelve 2,8% del Br^- total)

Para la redisolución cuantitativa del AgCl

$$Q = (0,1)(0,1) \leq Kps' = 10^{-2}$$

$$10^{-2} \leq (10^{-9,7}) \left(1 + \frac{[x]_{libre}^2}{10^{-7,2}}\right) \quad x \geq \sqrt{\frac{10^{-2} 10^{-7,2}}{10^{-9,7}}} \quad x \geq 10^{0,25} = 1,78M$$

$$[NH_3]_{total} = [NH_3]_{libre} + [NH_3]_{complejo} = 1,78 M + 0,2 M = 1,98 M$$

Porcentaje de AgBr disuelto a esa $[NH_3]$

$$Kps' = (10^{-12,3}) \left(1 + \frac{[10^{0,25}]^2}{10^{-7,2}}\right) = 10^{-4,6}$$

$$Si' = \sqrt{10^{-4,6}} = 0,005M$$

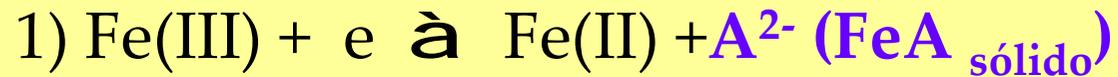
Se disuelve igualmente el 5% del AgBr por lo cual la separación no es eficiente

(Verificar qué sucede con AgCl y AgI)

b.5) Control de la dirección de las reacciones redox

Oxidante + ne \rightarrow Reductor

(reducción)



¿Qué ocurre al añadir los aniones A o B al medio?

| | Desplazamiento del equilibrio | E° | Energía requerida para reducción |
|----|-------------------------------|-----------|----------------------------------|
| 1) | \rightarrow | Aumenta | Disminuye |
| 2) | \leftarrow | Disminuye | Aumenta |

Oxidante + ne \rightarrow Reductor

(reducción)



¿Qué ocurre al aumentar el pH del medio (disminuir $[\text{H}^+]$)?

| | Desplazamiento del equilibrio | E° | Energía requerida para reducción |
|----|-------------------------------|-----------|----------------------------------|
| 1) | \rightarrow | Aumenta | Disminuye |
| 2) | \leftarrow | Disminuye | Aumenta |

El equilibrio puede verse modificado al modificar las concentraciones de las especies participantes en ambos lados de la igualdad (pH, precipitación, complejos). Ello modifica el potencial normal

| | |
|--|-------|
| $\text{MnO}_4^-(ac) + 8\text{H}^+(ac) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1.51 |
| $\text{Au}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$ | +1.50 |
| $\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(ac)$ | +1.36 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14\text{H}^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1.33 |
| $\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.23 |
| $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.23 |
| $\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(ac)$ | +1.07 |
| $\text{NO}_3^-(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.96 |
| $2\text{Hg}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(ac)$ | +0.92 |
| $\text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$ | +0.85 |
| $\text{Ag}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$ | +0.80 |
| $\text{Fe}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$ | +0.77 |
| $\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$ | +0.68 |
| $\text{MnO}_4^-(ac) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(ac)$ | +0.59 |
| $\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(ac)$ | +0.53 |

ente

En **condiciones normales** (pH = 0), MnO_4^- oxida a todos los reductores de la lista, su potencial de reducción es mayor



$$\log Keq = \frac{(e^\circ \text{ oxd} - e^\circ \text{ red})n_1n_2}{0,06}$$

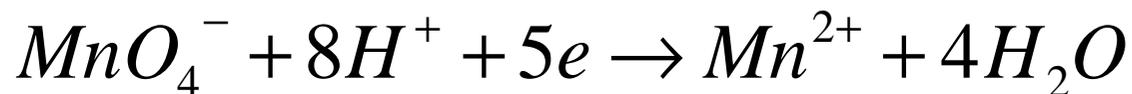
$$\log Keq = \frac{(1,51 - 1,07)5 \times 2}{0,06} = 73$$

En un medio menos ácido (pH = 5; $\varepsilon^\circ = 1,04$ V) MnO_4^- no logra oxidar a Cl^- o Br^- .

$$\log Keq = \frac{(1,04 - 1,07)5 \times 2}{0,06} = -5$$

b.5.1) Efecto del pH sobre el potencial redox

Muchas reacciones ox-red dependen del pH. Las condiciones normales se dan a pH = 0 ó 14 ($[H^+]$ ó $[OH^-] = 1 \text{ M}$). ¿Qué ocurre a un pH distinto del mencionado?



$$e = e^\circ - \frac{0,058}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \quad \text{A pH} = 0, \epsilon^\circ = 1,51 \text{ V}$$

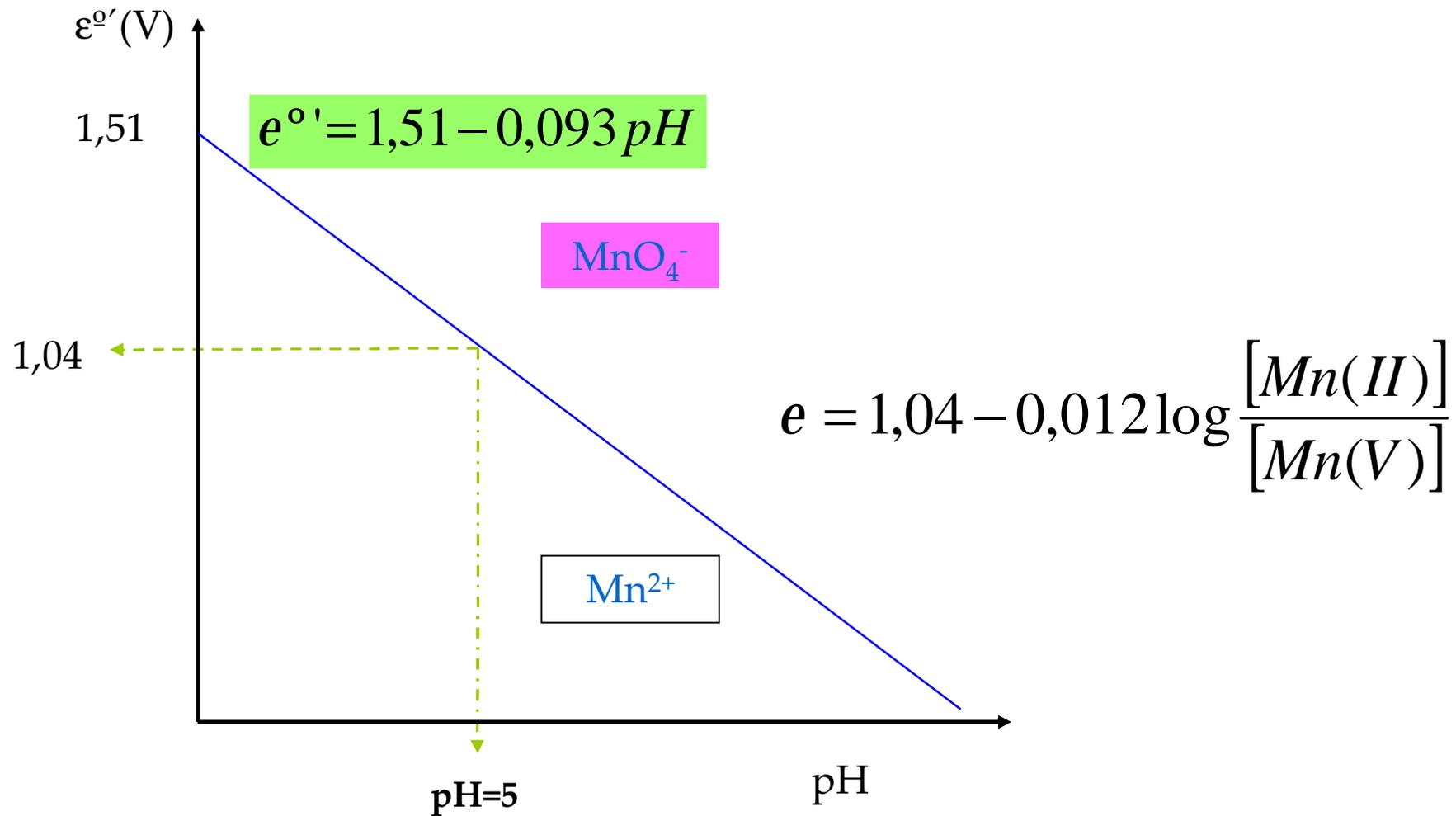
¿Qué ocurre a pH = 5?

$$e = e^\circ + 0,093 \log [H^+] - 0,012 \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}$$

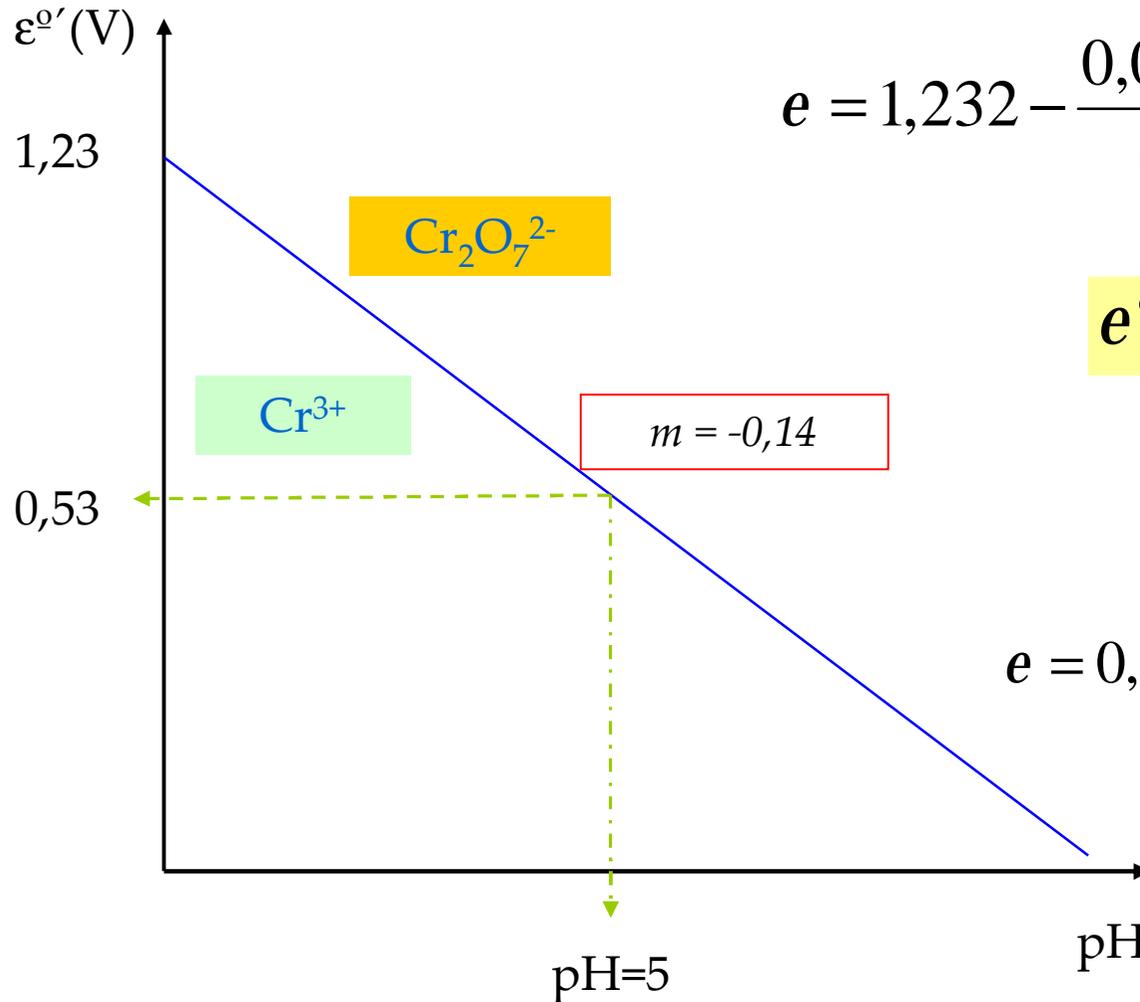
$$e^{\circ'} = 1,51 - 0,093 \text{ pH}$$

$$e = 1,51 - 0,093 \text{ pH} - 0,012 \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}$$

$$\text{pH} = 5, \epsilon^{\circ'} = 1,04 \text{ V}$$



Ejemplo 2:



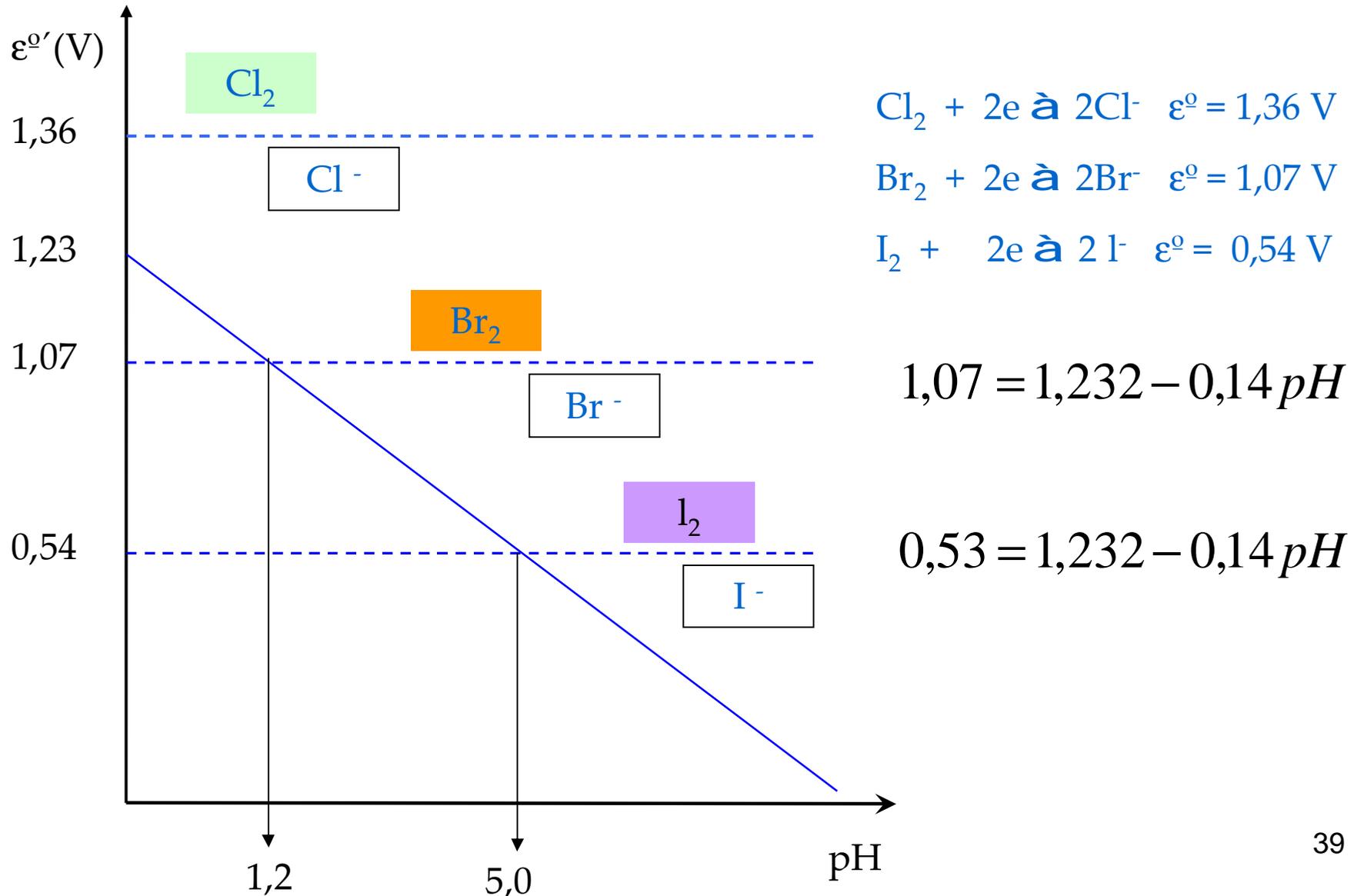
$$e = 1,232 - \frac{0,058}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

$$e^{\circ'} = 1,232 - 0,14 \text{ pH}$$

$$e = 0,53 - \frac{0,058}{6} \log \frac{[\text{Cr(III)}]^2}{[\text{Cr(VI)}]}$$

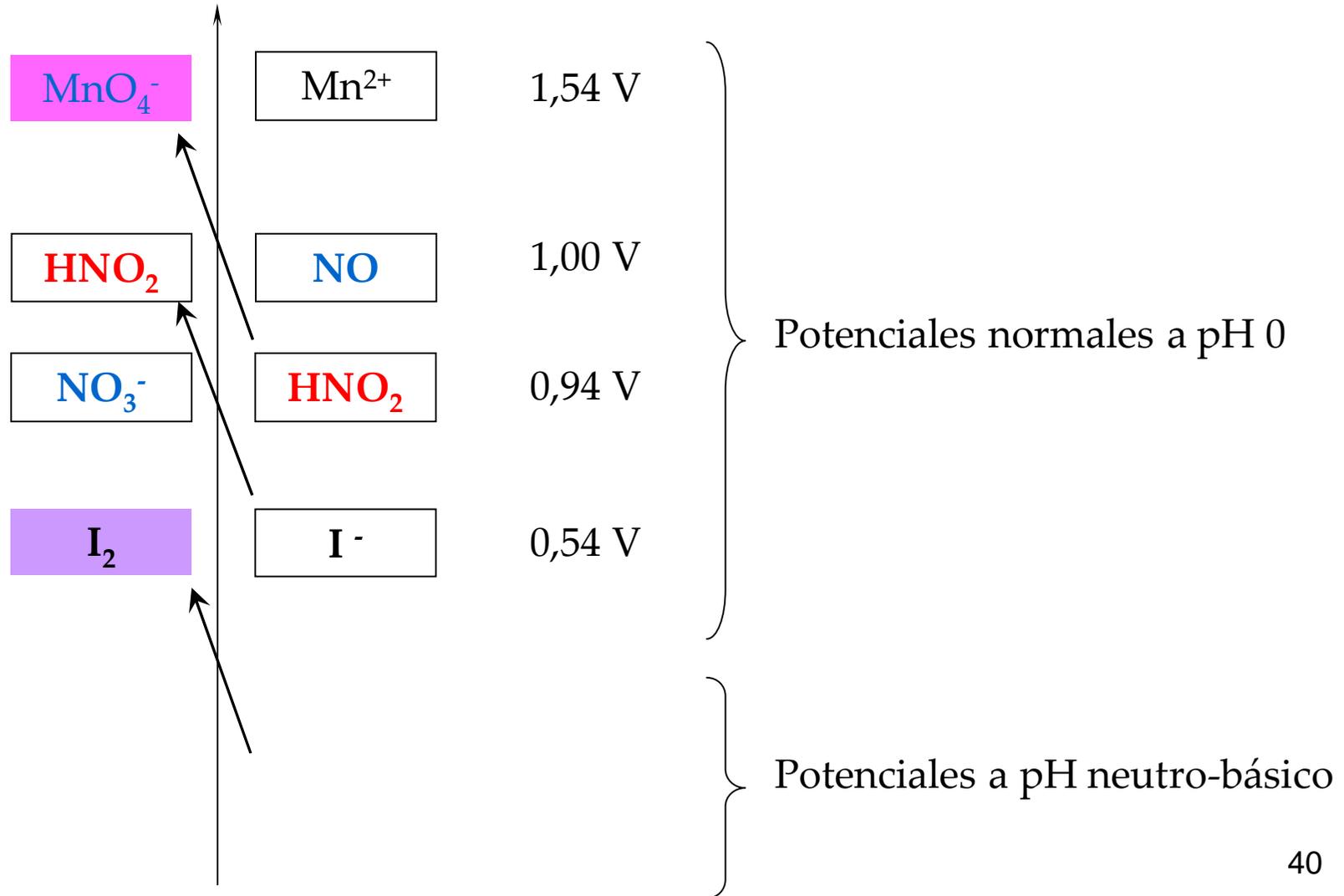
Ello permite hacer reacciones de oxidación y/o reducción selectivas.

Ejemplo: reacciones selectivas con aniones de los halógenos (Cl⁻, Br⁻, I⁻)

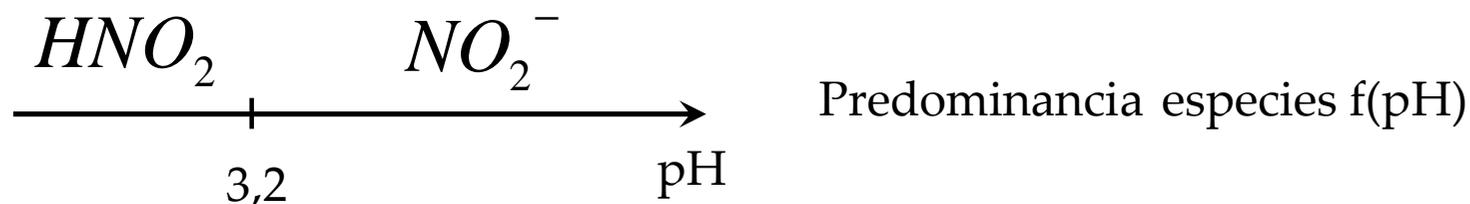


Situación en la que el oxidante y/o reductor tiene propiedades ácido-base

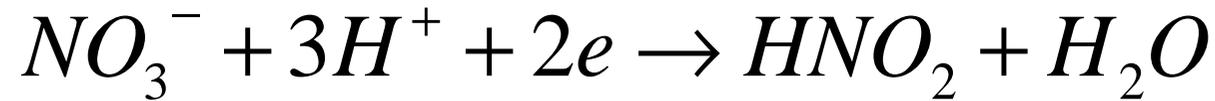
Los sistemas redox del nitrito dependientes del pH



Ejemplo: nitrito actúa como reductor frente a yodo a pH neutro



$$[N(III)]_{f(HNO_2)} = [HNO_2] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) \quad [HNO_2] = \frac{[N(III)]}{a_{(HNO_2)}}$$



$$e = 0,94 - \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^3}$$

$$e = 0,94 - \frac{0,058}{2} \log \frac{a_{(\text{NO}_3^-)} [\text{N(III)}]}{a_{(\text{HNO}_2)} [\text{N(V)}] [\text{H}^+]^3}$$

$$e^{\circ'} = 0,94 - \frac{0,058}{2} \log \frac{a_{(\text{NO}_3^-)}}{a_{(\text{HNO}_2)} [\text{H}^+]^3} \quad (a_{(\text{NO}_3^-)} = 1)$$

$$a) \text{pH} < 3,2; a_{(\text{HNO}_2)} = 1 \quad b) \text{pH} > 3,2; a_{(\text{HNO}_2)} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

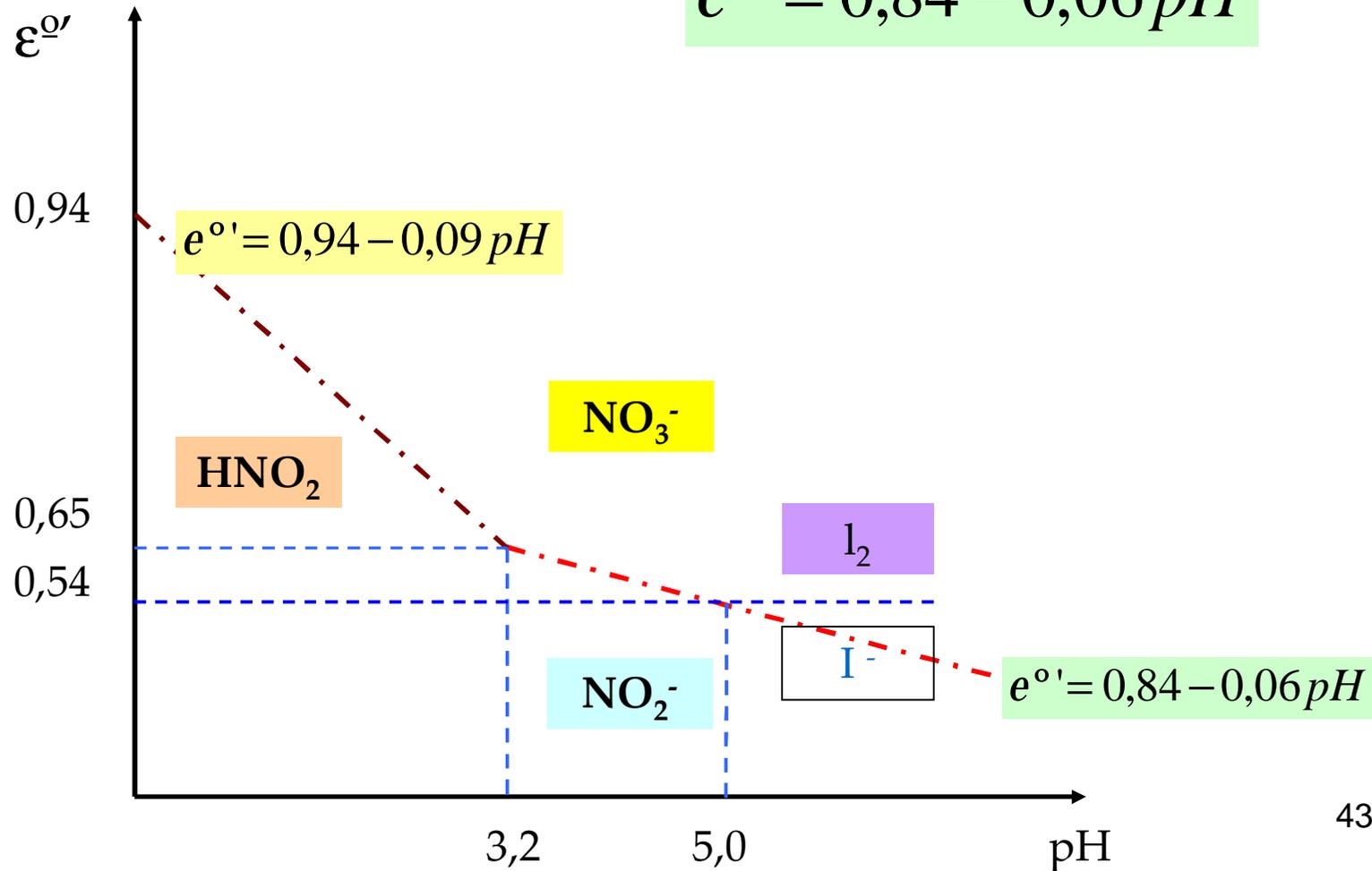
$$a) \text{pH} < 3,2; a_{(\text{HNO}_2)} = 1$$

$$b) \text{pH} > 3,2; a_{(\text{HNO}_2)} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

$$e^{\circ'} = 0,94 - 0,09 \text{pH}$$

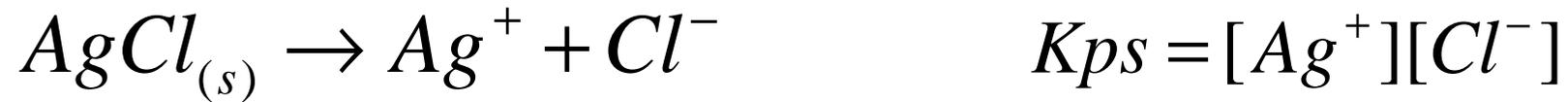
$$e^{\circ'} = 0,94 - 0,03 \text{p}K_a - 0,06 \text{pH}$$

$$e^{\circ'} = 0,84 - 0,06 \text{pH}$$



b.5.2) Efecto de las reacciones de precipitación sobre \mathcal{E}°

Tomemos un compuesto poco soluble AgCl



Sin la presencia del halógeno el catión puede ser reducido según la reacción:



En presencia del halógeno el catión será reducido según la reacción:



En presencia del halógeno, la $[Ag^+]$ libre depende del equilibrio de pp y de la $[Cl^-]$

$$[Ag^+] = \frac{Kps}{[Cl^-]} \quad \Rightarrow \quad e = 0,80 - \frac{0,059}{1} \log \left[\frac{1}{[Ag^+]} \right]$$

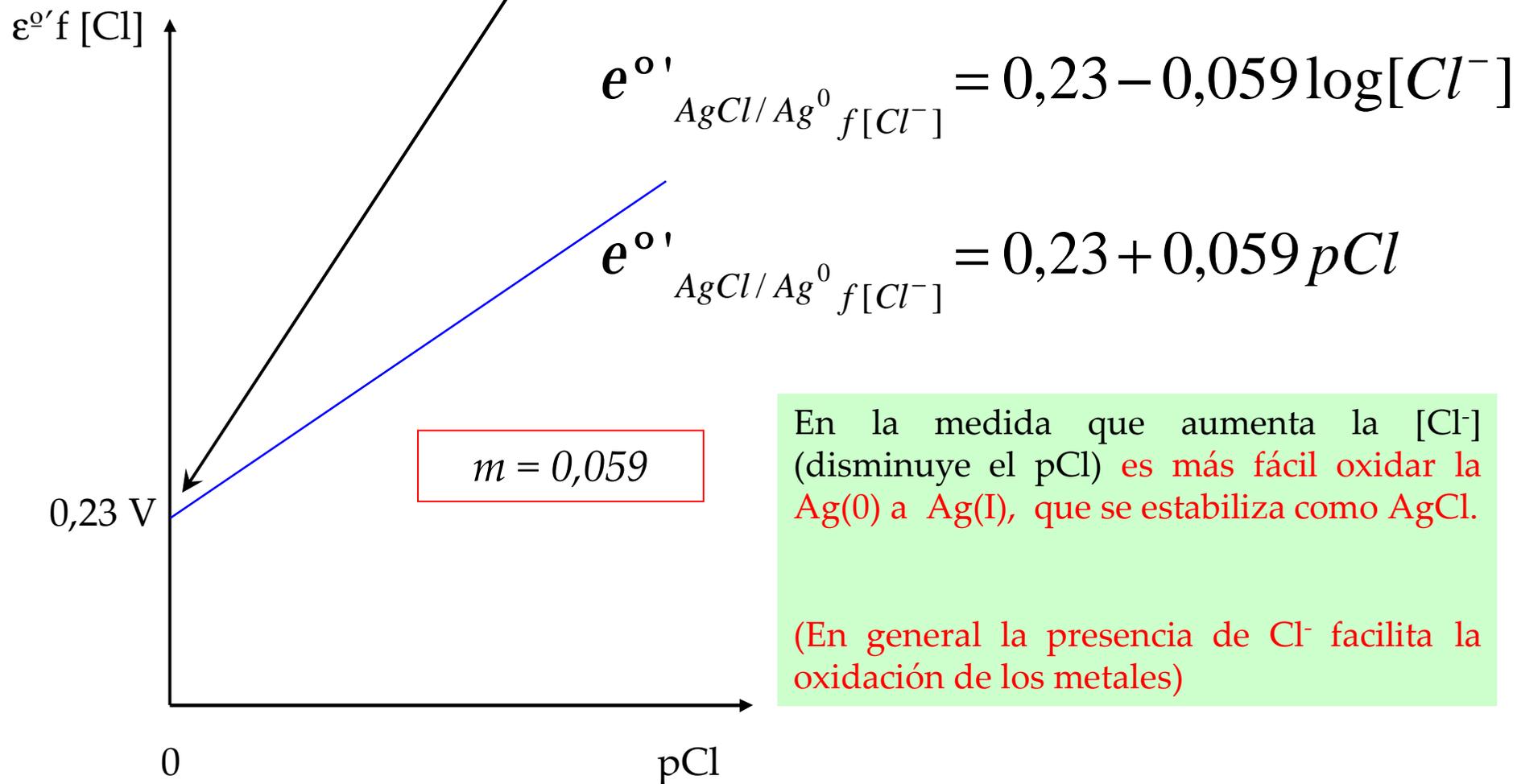
$$e = 0,80 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Cl^-]}{Kps}$$

$$e = 0,80 - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{Kps} - \frac{0,059}{1} \log [Cl^-]$$

$$e^0 AgCl / Ag^0$$

Para una $[Cl^-] = 1 \text{ M}$,
es decir $pCl = 0$

$$e^{\circ}_{AgCl/Ag^0} = 0,80 - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{10^{-9,7}} = 0,23V$$



En la medida que aumenta la $[Cl^-]$ (disminuye el pCl) es más fácil oxidar la $Ag(0)$ a $Ag(I)$, que se estabiliza como $AgCl$.

(En general la presencia de Cl^- facilita la oxidación de los metales)

Problema:

Comparar qué ocurre en términos de reacción al sumergir un alambre de plata en una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M en comparación con sumergirlo en una solución de CuCl_2 0,5 M. Calcular las constantes de equilibrio en ambos casos.

Datos:

$$\varepsilon^0 \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0 = 0,34 \text{ volt}$$

$$\varepsilon^0 \text{Ag}^+ / \text{Ag}^0 = 0,80 \text{ volt}$$

$$K_{ps} \text{AgCl} = 10^{-10}$$