

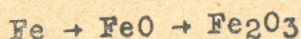
LOS PROCESOS DE OXIDACION - REDUCCION

La teoría y su aplicación desde el punto de vista Analítico.-

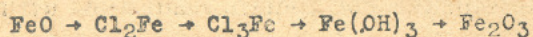
por María Mercedes R. R. de Menafra.

Los procesos de oxidación-reducción consisten, en último término, en el cambio de electrones entre las sustancias reaccionantes. El agente oxidante se incorpora los electrones que pierde el agente reductor, de modo que toda oxidación va siempre acompañada necesariamente de una reducción.

Antes se entendía simplemente bajo el término oxidación, la combinación con el oxígeno. Así, el pasaje de hierro metálico a óxido ferroso y de óxido ferroso a óxido férrico, constituían verdaderos procesos de oxidación:



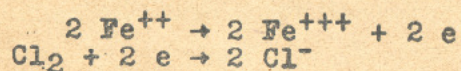
Pero como también es posible pasar del hierro metálico o del óxido ferroso a un más alto estado de oxidación sin la intervención del oxígeno, como lo ponen en evidencia los procesos siguientes:



Se ve que la oxidación no consiste únicamente en una incorporación de oxígeno. En realidad, la oxidación de un elemento implica un aumento en su valencia, como se ve por los tres estados de oxidación del hierro, cuyas valencias son cero, dos y tres, respectivamente. En el pasaje de cloruro ferroso a cloruro férrico por incorporación de cloro:



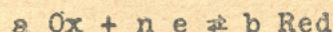
se verifican los cambios de valencia siguientes:



En la transformación del ión ferroso en férrico, como en todos los fenómenos de oxidación, hay pérdida de electrones.

Una sustancia se oxida cuando pierde electrones y se reduce cuando gana electrones.

En general, las reacciones que se producen en los procesos de oxidación se pueden representar por la siguiente expresión:



Como hemos dicho, todo proceso de oxidación exige que simultáneamente se realice otro de reducción, e inversamente.

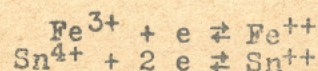
Estos procesos son, en la mayor parte de los casos, reversibles. El pasaje de un compuesto de su forma oxidada a su forma reducida bajo la acción de un agente reductor, trae como consecuencia la aparición de la parte oxidada de este último, la que, a su vez, puede obrar como oxidante de la forma reducida del primer sistema:

Así, por ejemplo: en la reacción



la reducción del ión férrico por el ión estano conduce a la formación del ión estánico, el que, a su vez, puede obrar como oxidante del ión ferroso.

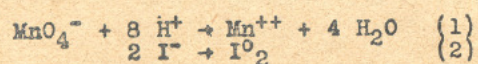
La reversibilidad de todo proceso de oxidación—reducción implica, como es natural, la reversibilidad de cada uno de los dos sistemas correspondientes. La reversibilidad de los sistemas que intervienen en el ejemplo precitado, viene dada por las dos ecuaciones de equilibrio siguientes:



Un ejemplo de la reversibilidad de estas reacciones, fácil de realizar en la práctica, es el de la acción del yodo sobre el cloruro ferroso.

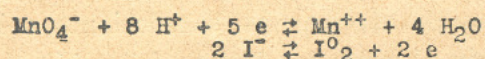
los que corresponden a diez unidades de oxidación. Cada molécula de permanganato oxida, pues, cinco moléculas de yoduro de potasio.

En esta reacción el ión permangánico pasa de hepta a bivalente, y el ión yodo, de monovalente a yodo elemento, de valencia cero.

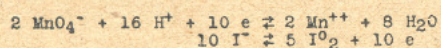


Para que un medio se halle en equilibrio, es necesario que se satisfagan las condiciones de equilibrio de todos los sistemas que en él intervengan. En la expresión (1) que indica la reducción del ión permangánico, hay un exceso de cinco cargas positivas en el término de la izquierda; y en la (2) que traduce la oxidación del ión yodo, hay un exceso de dos cargas negativas en el mismo término.

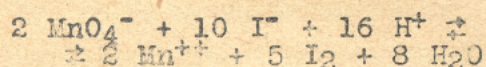
Si se hacen intervenir los electrones que ganan o pierden los elementos de cada sistema en estas reacciones, se tienen los equilibrios:



Es igualando el número de electrones entre los dos sistemas, dado que los que pierde un sistema los gana el otro, se tiene:



Sumando estas dos ecuaciones de equilibrio, se obtiene la ecuación completa, que corresponde a la reacción entre los dos sistemas, vale decir, entre el permanganato y el yoduro de potasio.



Veamos ahora cómo esta reacción puede efectuarse a la distancia, es decir, sin el contacto directo de los reactivos. Un vaso conteniendo pura solución de yoduro de potasio se coloca junto a otro con permanganato de potasio y ácido sulfúrico. Se coloca en cada vaso, un electrodo de platino y se conectan ambos a un galvanómetro. Como puente se emplea un tubo en U con ácido sulfúrico diluido o cualquier otro electrolito, tapándose sus extremidades con algodón, para evitar la difusión excesiva. Tan pronto como el puente electrolítico hace contacto con los líquidos de los vasos, la aguja del galvanómetro se desvía, indicando el pasaje de una corriente eléctrica a través del circuito.

Además, y esto es lo notable del fenómeno, a los pocos minutos de iniciada la corriente eléctrica, aparece yodo alrededor del electrodo sumergido en la disolución de yoduro de potasio.

Este fenómeno, que sorprende por lo inexplicable en su interpretación puramente química, pues se trata de una reacción que se efectúa a la distancia, sin contacto directo de los dos reactivos que la provocan, se explica fácilmente en la teoría electrónica de la oxidación-reducción, si se admite, como parece suceder en realidad, que los conductores metálicos transmiten los electrones de un electrodo al otro.

En el electrodo que contiene el yoduro de potasio se efectúa la reacción electrónica siguiente:



Los electrones que se ponen en libertad en este proceso son transportados por el conductor metálico al otro electrodo, donde se efectúa la reacción siguiente:



El flujo de electrones que se origina en este cambio, es el que corresponde a la corriente eléctrica que pone en evidencia el galvanómetro.

La formación de yodo no puede ser atribuida a la acción directa del ión permanganato, dado que no es posible que éste llegara, por difusión, a través del puente, hasta el otro electrodo en los pocos minutos en que tarda en aparecer el yodo, puesto que la emigración del ión permanganato se hace a una velocidad tal, que el ión tardaría varios días en recorrer la longitud del puente.

Por otra parte, dicho ión es intensamente coloreado, y en el puente no se observa coloración alguna. A más, el yodo aparece en el electrodo y no en el extremo del puente, como ocurriría si la oxidación fuera debida a la acción directa del permanganato.

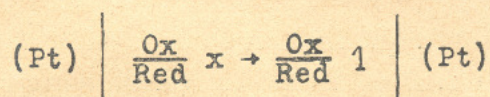
El mismo fenómeno se produce con pares formados con dos sistemas redox cualesquiera. En todos los casos se verifica un transporte de electrones desde el agente reductor hacia el oxidante, bajo una fuerza electro-motriz determinada, cuyo valor depende de las intensidades relativas de oxidación o de reducción de los dos sistemas que se opongan en el par.

Un electrodo de metal noble, platino u oro, sumergido en una disolución que contenga un sistema oxidante-reductante, adquiere un potencial perfectamente estable y medible que depende de la relación

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

entre la concentración de la forma oxidada y la de la forma reducida; o, dicho de otro modo, de la actividad electrónica del sistema.

La ecuación fundamental, que permite calcular el potencial de oxidación-reducción de un par homogéneo dado, cuya representación esquemática puede hacerse como sigue:



es la siguiente:

$$E\left(\frac{\text{O}}{\text{R}} \right)_x - \frac{\text{O}}{\text{R}} \left| \right)_1 = \frac{R T}{F} \ln \frac{\frac{1}{[e]_x}}{\frac{1}{[e]_1}}$$

en la cual $\frac{R T}{F}$

es constante a una temperatura dada, y $[e]_x$ y $[e]_1$ representan, respectivamente, las concentraciones electrónicas de los sistemas bajo la relación de concentraciones x y 1 entre la forma oxidada y la reducida.

Expresando la constante energética R por su valor en julios, F , por su valor en culombios y transformando los logaritmos naturales en ordinarios, esta expresión se puede escribir bajo la forma:

$$E\left(\frac{\text{O}}{\text{R}} \right)_x - \frac{\text{O}}{\text{R}} \left| \right)_1 = A \log \frac{\frac{1}{[e]_x}}{\frac{1}{[e]_1}}$$

Y, de esta expresión, efectuando una serie de razonamientos que he expuesto en una conferencia anterior sobre "Base teórica de las dosificaciones potenciométricas basadas en las reacciones de oxidación-reducción" (publicada en los Anales de la Asociación de Química y Farmacia) se obtiene la siguiente:

$$E\left(\frac{\text{O}}{\text{R}} \right)_x - \frac{\text{O}}{\text{R}} \left| \right)_1 = \frac{A}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} x \quad (3)$$

en la que n es el número de electrones que se cambian en la reacción, y a , b , representan el número de moléculas de la forma oxidada y reducida, respectivamente, que intervienen en la reacción.

Esta expresión da la fuerza electromotriz de un par homogéneo formado con cualquier sistema redox, fuerza electromotriz que representa el potencial del sistema bajo la relación

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} x$$

respecto del potencial del sistema bajo la relación

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} 1$$

Sobre la base de la expresión (3), se calcula fácilmente el potencial de un sistema dado, respecto del electrodo normal de hidrógeno.

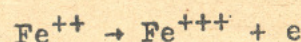
Se tiene:

$$E\left(\frac{\text{O}}{\text{R}} \right)_x - E_N = E_0 + \frac{A}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} x \quad (4)$$

en la que E_0 es la constante llamada "potencial normal de oxidación" y su valor viene dado por la expresión:

$$E_0 = E\left(\frac{\text{O}}{\text{R}} \right)_1 - E_N$$

Así, si se sumerge un electrodo de platino o de otro metal noble en una disolución de sulfatos férrico y ferroso, en virtud de la reacción



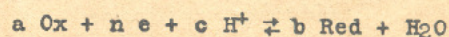
se origina a 25°, un potencial de oxidación dado por la expresión

$$E\left(\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{++}} \right) - E_N = E_0 + 0,00591 \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

El potencial normal de oxidación, E_0 , del sistema férrico-ferroso, es igual a + 0.760 voltios.

Cuando en los equilibrios de oxidación-reducción interviene el ión hidrógeno, su concentración influye en el valor que adquiere el potencial de oxidación.

Supongamos el caso general de la reacción

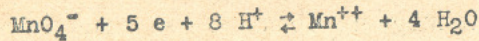


Este equilibrio origina el potencial siguiente:

$$E\left(\frac{\text{O}}{\text{R}} \right)_x - E_N = E_0 + \frac{A}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^c}{[\text{Red}]^b} \quad (5)$$

Como se ve, el potencial de oxidación es también función de la concentración del ión hidrógeno.

Así, por ejemplo, en el sistema permanganato-manganeso, se verifica el equilibrio:



el que, a 25°, da el potencial siguiente:

$$E_{\left(\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{++}} \text{ x - H}_2\right)} = E_0 + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]}$$

de donde:

$$E_{\left(\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{++}} \text{ x - H}_2\right)} = E_0 + \frac{8 \cdot 0.0591}{5} \log [\text{H}^+] + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{++}]}$$

Si por adición de mezclas topes, se hace constante la concentración del ión hidrógeno, el segundo sumando del término de la derecha se hace constante, con lo que se consigue que el valor del potencial dependa únicamente de la relación entre las formas oxidada y reducida del sistema redox.

El conocimiento de la $[\text{H}^+]$ tiene grandísima importancia en el estudio y en el empleo de los agentes oxidantes y reductores de la química analítica.

El potencial de oxidación del permanganato, por el $\text{pH} = 6$, es aproximadamente 600 m.v. más bajo que el potencial del mismo sistema a $\text{pH} = 0$. Esta variación del potencial con la reacción del medio, permite la oxidación escalonada de los iones Cl^- , Br^- , I^- . Bajo un $\text{pH} = 5$ ó 6 , el ión yodo, I^- , pasa a yodo elemento, I_2 , bajo la acción del ión permanganato, mientras que los iones Cl^- y Br^- no son afectados. A $\text{pH} = 3$; el ión bromo es también oxidado por el permanganato; pero el ión cloro, exige todavía, para ser oxidado, una concentración de ión hidrógeno mucho mayor.

Como se ve, es posible variar el potencial de oxidación de un sistema de esta naturaleza, dentro de un amplio margen, si se modifica la reacción de la disolución.

Integración de las reacciones de oxidación-reducción

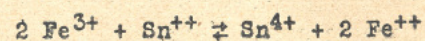
Las ecuaciones (4) y (5) ponen en evidencia el hecho de que ninguna oxidación ni reducción pueden ser absolutamente completas, puesto que

la desaparición de una de las formas, oxidada o reducida, conduciría a la obtención de una fuerza electromotriz infinita. El potencial que originaría una sal férrica libre de iones ferrosos sería $E = +\infty$ y el potencial que originaría una sal estannosa exenta de iones estánicos sería

$$E = -\infty$$

Sin embargo, muchas reacciones de oxidación-reducción son tan completas que pueden ser usadas en análisis cuantitativos de precisión.

En la acción de las sales estannosas sobre las férricas se produce el equilibrio

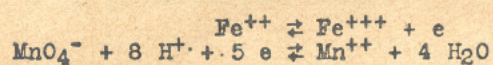


A medida que la reacción se efectúa, el potencial del sistema férrico-ferroso disminuye, y el potencial del sistema estánico-estannoso aumenta hasta que se alcanza el equilibrio, momento en que los dos potenciales adquieren el mismo valor y la reacción, por consiguiente, no prosigue. A este potencial se le denomina potencial del punto equivalente.

En la presente gráfica, fig. 1, figuran las curvas de oxidación-reducción de diversos sistemas, obtenidas expresando en las abscisas el porcentaje existente de la forma oxidada, y en ordenadas, los valores de la fuerza electro-motriz. De la simple observación de estas curvas, se deduce que si en un sistema estánico-estannoso existe 99.9 o/o de la forma oxidada, el valor del potencial es, aproximadamente, de 0.227 v. y que cuando el 99.9 o/o de ión férrico se ha reducido, el valor del potencial para el sistema férrico-ferroso es de 0.523 v. Por consiguiente, cuando en una dosificación de ión férrico por el ión estannoso se ha reducido el 99.9 o/o de ión, no se ha alcanzado todavía el punto equivalente, puesto que el potencial que origina el sistema férrico-ferroso, es mayor que el que origina el sistema estánico-estannoso. Estos potenciales deben igualarse, para lo cual los iones estannosos continuarán emitiendo electrones y los iones férricos incorporándose hasta la igualación precitada, lo que trae como consecuencia la realización de la reacción en una proporción casi estequiométrica.

La oxidación del ión ferroso por el permanganato de potasio es también cuantitativa. Este

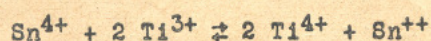
proceso de oxidación implica la coexistencia de los dos equilibrios siguientes:



Si se mezclan dos disoluciones equivalentes, una de sal ferrosa y la otra de permanganato, inmediatamente comienza entre ellas la reacción, que como hemos dicho, prosigue hasta que se igualen los potenciales de oxidación de los dos sistemas redox presentes.

Cuando la concentración del ión férrico alcanza al 99.9 o/o, es decir, cuando se ha oxidado el 99.9 o/o de la sal ferrosa inicial, el potencial correspondiente al sistema férrico-ferroso es de 0.870 v., aproximadamente, como se expresa en la gráfica presente. En este instante, la concentración del ión manganeso originado por la reducción del permanganato es también de 99.9 o/o y el potencial correspondiente al sistema permanganato-manganeso es, en ese instante, como la gráfica indica, aproximadamente igual a 1.400 v. Como se ve, este potencial es muy superior al del sistema férrico-ferroso coexistente y por consiguiente, la reacción continúa tendiendo a la igualación de los potenciales de ambos sistemas, para lo cual los iones ferrosos continúan emitiendo electrones que, a su vez, son incorporados por los iones permanganato. Se calcula fácilmente que la reacción continúa hasta que se ha oxidado el 99.9999999999 o/o del ión ferroso.

Consideremos ahora el caso de la dosificación de los iones *estánnicos* por los iones *titanosos*. La reacción corresponde al equilibrio:



De la observación de las mismas curvas, se deduce que a medida que se adicionan iones titanosos, el valor del potencial del sistema estánnico-estannoso disminuye, al mismo tiempo que a causa de la oxidación del ión titanoso, el po-

tencial del sistema titánico-titanoso aumenta, la igualación de los potenciales se verifica cuando el 18 o/o, aproximadamente, del ión estánnico, se ha reducido. En este momento, en que se alcanza el equilibrio, el potencial es de 0.088 v., más o menos. Como se ve, en este caso la reacción no es cuantitativa.

En general, por el cálculo se puede predecir si un par dado de agentes oxidante y reductor, reaccionarán o no cuantitativamente, para lo cual basta conocer el potencial normal de oxidación, E_0 , de ambos sistemas.

Un ejemplo muy interesante de aplicación de la teoría de los potenciales de oxidación a la interpretación de las reacciones de la química analítica, lo tenemos en la dosificación basada en la oxidación del *ión estannoso* por el *ión mercúrico*, en presencia del ión ferroso. Es sabido que el ión férrico se puede dosificar por un procedimiento hidrovolumétrico de retorno, que consiste en adicionar a la sal férrica a dosificar un exceso conocido de disolución de cloruro estannoso, exceso que luego se dosifica por retorno con disolución valorada de bicloruro de mercurio.

En este modo de operar llama la atención el hecho de que el cloruro mercúrico oxide la sal estannosa y no oxide la sal ferrosa que se halla también presente.

El estudio de los potenciales da la clave de este fenómeno.

El potencial de oxidación de la disolución de cloruro mercúrico, medido experimentalmente, es de 0.480 voltios. Examinando las curvas de oxidación de los sistemas estánnico-estannoso y férrico-ferroso, se ve que bajo el potencial $E = 0.480$ voltios, el estaño se halla todo cuantitativamente al estado estánnico, mientras que el hierro está todo cuantitativamente al estado ferroso. Vemos, pues, que el cloruro mercúrico es un excelente oxidante para oxidar el ión estannoso, pero no para oxidar el ión ferroso que se halla también presente.