



# Auxiliar 11

## REDOX

Profesores: Angelo Castruccio, Philippe Robidoux

Auxiliar: Matías Poblete

Ayudantes: Karín Flores, Luis Flores, Alejandro Rebolledo

## Resumen

- **Reacción Redox:** se denomina reacción de reducción-oxidación, óxido-reducción, o simplemente reacción redox, a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación.

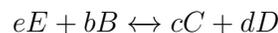
- **Ecuación de Nernst**

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{RT}{nF} \log Q$$

donde  $R$  es la constante de los gases ideales ( $R = 8.314472$  J/mol/K),  $T$  es la temperatura,  $F$  la carga por mol de electrones ( $F = 96.485$  kJ/V/mol) y  $Q$  el coeficiente de reacción expresado como

$$Q = \frac{\prod a_i^{n_i} \text{ reactantes}}{\prod a_i^{n_i} \text{ productos}}$$

Donde  $n_i$  es el coeficiente estequiométrico de cada especie química  $i$  y  $a_i$  la actividad. Se tiene que en una reacción de la forma:



$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_E^e \cdot a_B^b}$$

Asumiendo condiciones estándar de presión y temperatura, la ecuación de Nernst se expresa como:

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{0.05916}{n} \log Q$$

- **Potencial de óxido reducción ( $\epsilon_h$  o  $Eh$ ):** el potencial redox es una forma de medir la energía química de oxidación/reducción mediante un electrodo, convirtiéndola en energía eléctrica. El potencial redox es positivo cuando se produce una oxidación y negativo cuando se produce una reducción. Normalmente tiene unidades de Volt ( $V$ ).

- **pH:** se define como

$$pH = -\log a_{H^+}$$

de la misma forma el pOH:

$$pOH = -\log a_{OH^-}$$

Y se tiene que:

$$pH + pOH = 14$$

Se define un pH neutro como  $pH = 7$ , ácido  $pH < 7$  y alcalino  $pH > 7$ . El pH neutro varía según la temperatura y en algunos ambientes hidrotermales es cercano a 6.

- **Relación  $\Delta G_r^\circ$  con el trabajo eléctrico ( $W_e$ ):** el trabajo eléctrico ejercido por una carga  $q$  es

$$W_e = q\epsilon_0$$

Y se tiene la relación:

$$\Delta G_r^\circ = -W_e = -n\epsilon_0 F$$

Así, se puede obtener  $\epsilon_0$  en función de  $\Delta G_r^\circ$ :

$$\epsilon_0 = \frac{-\Delta G_r^\circ}{nF}$$

- **Diagramas de Eh-pH** corresponde a diagramas de estabilidad de especies químicas en los espacios Eh-pH. En geología, los minerales cumplen con ciertas condiciones de estabilidad asociadas al ambiente al que se expongan los minerales, por lo que al variar las condiciones de pH o de óxido-reducción, algunos los minerales dejan de ser estables, se disuelven o se transforman en otros.

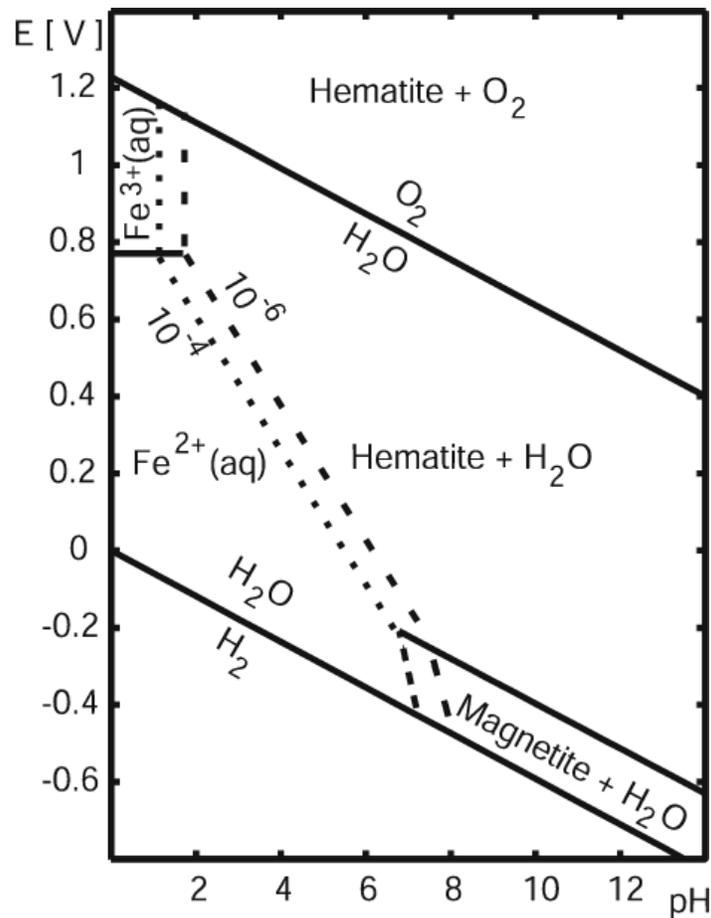


Figura 1: Diagrama Eh-pH para el sistema  $Fe - H_2O - O_2$

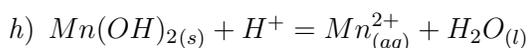
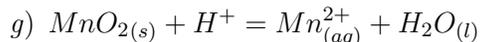
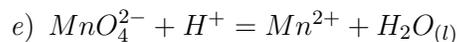
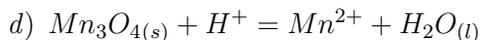
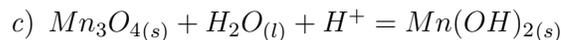
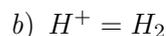
# Pregunta 1: Sistema $Mn - H_2O - O_2$

Para esta pregunta se realizará un diagrama Eh-pH considerando el sistema manganeso, agua y oxígeno. Para ello, se utilizarán los datos de la siguiente tabla:

Tabla 1: Energía libre de Gibbs de formación de especies en el sistema  $Mn - H_2O - O_2$

Especie	$\Delta G_f^\circ$ [kJ/mol]
$H_2O_{(l)}$	-237.129
$Mn(OH)_{2(s)}$	-615.0
$Mn_3O_{4(s)}$	-1283.2
$Mn_{(aq)}^{2+}$	-228.1
$MnO_4^{2-}_{(aq)}$	-500.7
$MnO_{2(s)}$	-465.14

a. Balancea electroquímicamente las siguientes ecuaciones, tal que todos los coeficientes estequiométricos sean números enteros:



b. Calcule  $\epsilon_0$  para cada reacción.

c. Determine las curvas Eh(pH) de cada reacción considerando  $a_{Mn^{2+}} = 10^{-3}$ .

d. Grafique en un espacio Eh vs pH las estabilidad de las especies  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $H_2$  y  $Mn^{2+}$ .

## Pregunta 2: Análisis del sistema $Fe - S - O$

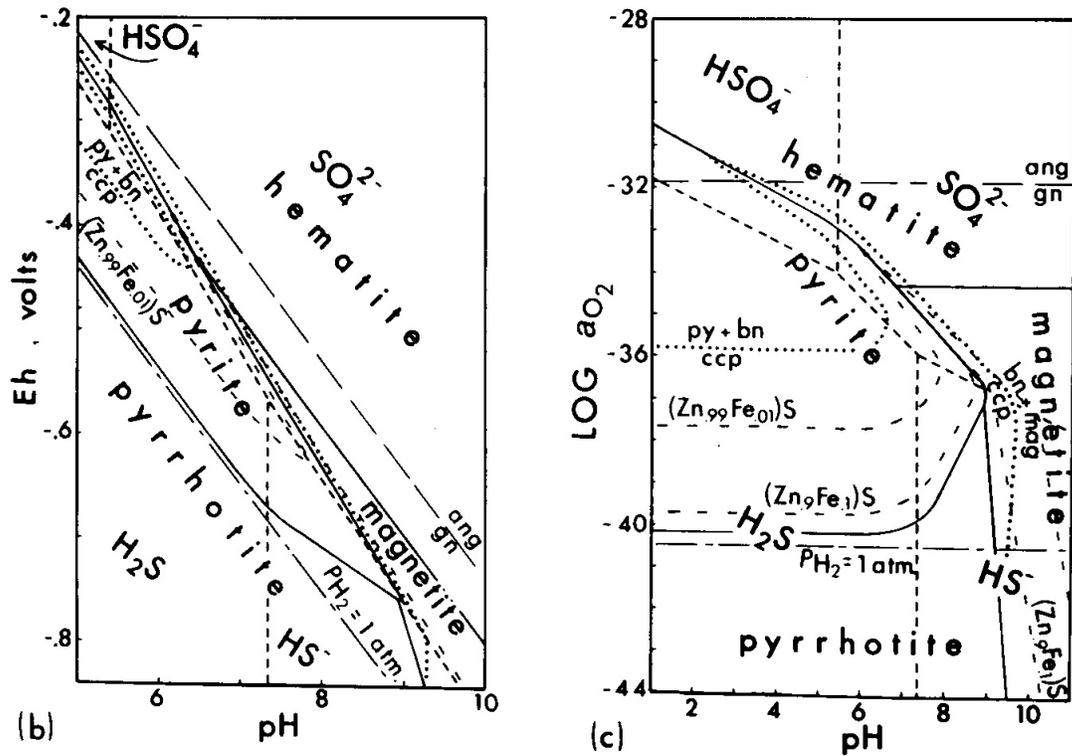


Figura 2: Diagramas Eh-pH y  $a_{O_2}$ -pH para el sistema  $Fe - S - O$

A partir de los gráficos Eh-pH y  $a_{O_2}$ -pH, responda las siguientes preguntas:

- ¿En qué ambientes se forma la magnetita, la pirrotina y la hematita?
- Indique qué ocurre con los minerales a medida que aumenta la actividad de  $O_2$  a un pH constante cercano a 9. Haga referencia a aquellos minerales que compartan elementos en su fórmula química.
- La pirita es un mineral de residuo minero posterior a la extracción de cobre. Investigue muy brevemente qué ocurre cuando este se expone a condiciones atmosféricas y explique la importancia de la trata de residuos mineros.