

# Procesos de Óxido-Reducción (Redox)

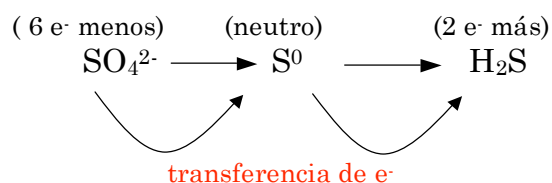
## 1. Porqué estudiar procesos redox?

El agua de mar contiene aproximadamente 2660 ppm (0.028 molal) de azufre ( $S^0$ ) disuelto en la forma de iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y como ácido sulfhídrico disuelto ( $H_2S_{(aq)}$ ):

Valencia del S en el anión sulfato = +6 Valencia del S elemental = 0 Valencia del S en el ácido sulfhídrico = - 2	}	el azufre presenta distintos “estados de oxidación”
---	---	--



Esto se traduce en una diferencia en el número de electrones para cada especie del azufre:



La variación en el número de electrones se denomina estado de oxidación o valencia, y determina diferencias en el comportamiento químico y físico de las especies de un mismo elemento.

**Proceso de Oxidación: pérdida de  $e^-$  (↑ la valencia)**



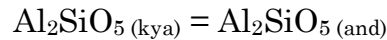
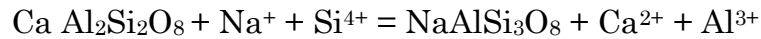
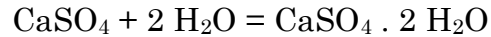
**Proceso de Reducción: ganancia de  $e^-$  (↓ la valencia)**



## 2. Reacciones de oxido-reducción

Durante el transcurso del ramo, hemos considerado un tipo de reacción química:

- Aquellas donde el n° de electrones no varía a ambos lados de la igualdad:



En este capítulo estudiaremos aquellas reacciones químicas que involucran cambios en el estado de oxidación de las especies por transferencia de electrones, llamadas reacciones “**redox**” (óxido-reducción), como por ejemplo:

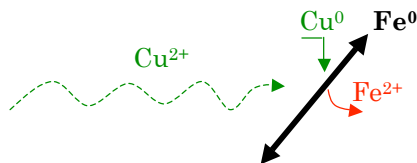
- Oxidación de la magnetita:  $4 \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})$
- |  |  |
|--|--|
| $\begin{array}{l} \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\ 2\text{Fe}^{+3} = +6 \\ 1\text{Fe}^{+2} = +2 \\ 4 \text{O}^{2-} = -8 \end{array}$ | $\begin{array}{l} \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\ 2\text{Fe}^{+3} = +6 \\ 3 \text{O}^{2-} = -6 \end{array}$ |
|--|--|

### El rol del oxígeno

Estas reacciones involucran al oxígeno, que es el **agente oxidante** más común en los sistemas naturales. En presencia de oxígeno, muchos elementos pueden oxidarse (perder electrones, ganar valencia), mientras que el oxígeno se reduce. Sin embargo, recordar siempre:

**Las reacciones de oxidación-reducción no siempre ocurren en presencia de oxígeno !!!**

Ejemplo: precipitación de cobre nativo en pernos de hierro desde soluciones sulfatadas en minas subterráneas:



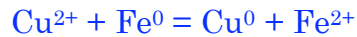
El perno se disuelve, liberando Fe en solución



El cobre viene en solución como  $\text{Cu}^{2+}$  (aguas verdes), y capta los electrones del Fe, y precipita como cobre nativo sobre el perno:



Las dos semi-reacciones anteriores pueden resumirse en la siguiente reacción completa, al eliminar los electrones:



Se dice en este caso que: - el cobre “oxidó” al hierro (lo hizo entrar en solución)  
- el hierro “redujo” al cobre (lo hizo precipitar)

Hemos logrado entonces una manera eficiente de depositar cobre nativo (100% de pureza!!) mediante una solución cargada con cationes cupríferos que se pone en contacto con material de hierro.

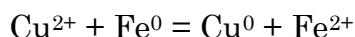
Este es el principio de los métodos metalúrgicos de extracción electroquímica

- Lixiviación en pilas: regado de relaves de óxidos de cobre con soluciones ácidas (el cobre se lixivia o disuelve y entra en solución como  $\text{Cu}^{2+}$ )
- Posterior electroobtención: mediante electroquímica, se obtiene cátodos de cobre (el cobre se deposita o precipita en láminas desde la solución)



### 3. Celdas electrolíticas

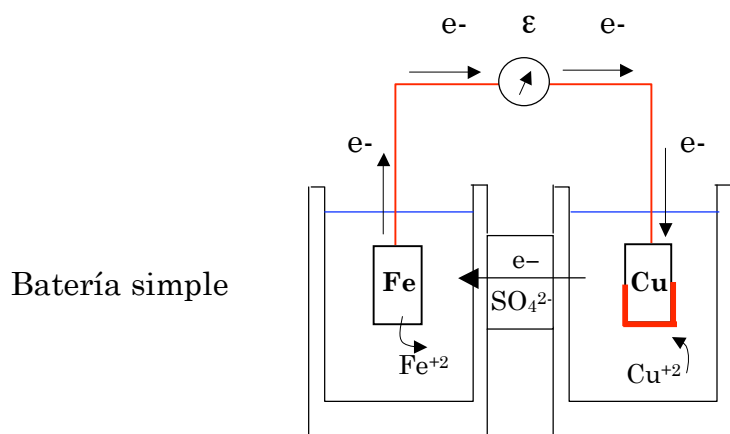
Consideremos la reacción de precipitación de cobre desde una solución:



Consideraremos dos celdas separadas para la reacción anterior.

- Una celda con un electrodo de hierro, en contacto con una solución de  $\text{FeSO}_4$
- Una celda con un electrodo de cobre, en contacto con una solución de  $\text{CuSO}_4$

En ausencia de oxígeno, nada ocurre en ambas celdas separadas, ya que el electrodo se mantiene en equilibrio con la solución de sulfato. Sin embargo, al conectar ambos electrodos con un cable conductor y un voltímetro, podemos medir una diferencia de potencial ( $\epsilon$ ) producto de una corriente de electrones:



La reacción redox ocurrirá hasta que todo el hierro se disuelva, o hasta que no haya más cobre que precipite. Cuando esto ocurre, la batería se agota y no es capaz de generar corriente eléctrica. Fácilmente podemos deducir que existe una diferencia de potencial  $\epsilon$  específico para cada par de electrodos. En un sistema redox, las reacciones de reducción no pueden ocurrir sin la consecuente reacción de oxidación. Definimos entonces para la celda electrolítica Fe-Cu 2 “medias celdas” o “celdas parciales”:



### 3.1 Trabajo Eléctrico

Recordemos que en la elaboración de las leyes termodinámicas clásicas hemos obviado el trabajo eléctrico, debido a que hemos utilizado reacciones que involucran sólo trabajo del tipo  $p\Delta V$ . Para el caso de las reacciones redox, resultado evidente la necesidad de contar con expresiones que involucren el trabajo eléctrico, y su relación con la energía libre de la reacción.

Recordemos que el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  se puede expresar como un gradiente de potencial:

$$\mathbf{E} = -\nabla \varepsilon$$

Por lo que el potencial eléctrico es la integral de línea:

$$\varepsilon = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}$$

El trabajo eléctrico  $W_e$  requerido para mover una carga  $q$  a través de un potencial  $\varepsilon$  es:

$$W_e = \int q \cdot d\varepsilon = q\varepsilon \quad W_e [\text{joules} = \text{coulomb} \cdot \text{volt}]$$

y expresando la “carga por mol de  $n$  electrones” como  $\mathcal{F}$  tendremos:

$$-W_e = n \mathcal{F} \varepsilon$$

El signo menos se anota por convención. La variación en energía libre de Gibbs de un proceso que efectúa trabajo a  $p$  y  $T$  estándar (25°C, 1 bar) es:

$$\Delta G_r^\circ = W_e$$

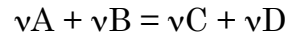
Entonces:

$$\Delta G_r^\circ = -n \mathcal{F} \varepsilon^\circ$$

Donde  $\varepsilon^\circ$  es el potencial estándar de celda. Esta ecuación conecta el mundo de la Electroquímica con el de la Termodinámica. Conocida la reacción y sus datos termodinámicos estándar, es posible entonces calcular el voltaje (diferencia de potencial  $\varepsilon^\circ$ ) o “**potencial redox**” en condiciones estándar.

### 3.2 Relación entre actividades y potencial redox: la ecuación de Nernst

Consideremos la reacción de celda completa siguiente:



Digamos que la reacción llega al equilibrio con un potencial redox medido de  $\varepsilon$ . Bajo condiciones estándar, tendríamos:

$$\Delta \overline{G}_r^\circ = \Delta \mu_r^\circ = -n \mathfrak{F} \varepsilon^\circ$$

Recordemos que:

$$\Delta \mu_r = \Delta \mu_r^\circ + RT \ln \prod a_i^{\nu_i} = \Delta \mu_r^\circ + RT \ln [a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}] / [a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}]$$

Sustituyendo, obtenemos la ecuación de Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - [RT/n\mathfrak{F}] \ln \prod a_i^{\nu_i}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - 2.30259 [RT/n\mathfrak{F}] \log \prod a_i^{\nu_i}$$

Y reemplazando la carga ( $\mathfrak{F}$ ), constante de los gases ideales ( $R$ ) y temperatura estándar ( $T$ ), obtenemos **la ecuación de Nernst** general para  $T = 25^\circ\text{C}$ :

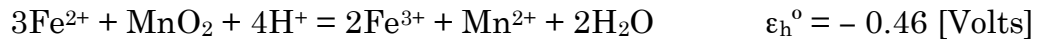
$$\varepsilon_h = \varepsilon_h^\circ - [0.05916/n] \log \prod a_i^{\nu_i}$$

En geoquímica hablaremos ahora del  $\varepsilon_h$  (algunos textos lo simbolizan  $eH$ ) como el potencial redox o potencial de oxidación “geológico”. Si las actividades son unitarias, la fórmula se reduce a  $-\Delta \mu_r^\circ / n\mathfrak{F}$ .

El **potencial redox** es una medida del estado de oxidación de un sistema químico:

- A mayor “e-h”, el sistema está más oxidado. El ambiente es “oxidante”
- A menor “e-h”, el sistema está más reducido. El ambiente es “reductor”

**Ejemplo 1:** calcular el “e-h” o potencial redox para la reacción Fe-Mn a concentración unitaria de los iones Fe-Mn y pH = 3 (lo que indica  $a_{H^+} = 10^{-3}$ ):



$$\epsilon_h = \epsilon_h^0 - (0.05916/2) \log [a_{Mn^{2+}} a_{Fe^{3+}}^2] / [a_{H^+}^4 a_{Fe^{2+}}^3]$$

$$\epsilon_h = -0.46 + 0.03 \log [1/(10^{-3})^4] = -0.10 \text{ [Volts]}$$

**Ejemplo 2:** Si conocemos el “e-h” de una muestra de agua (medida instrumental), podemos saber cuál es la especie de hierro dominante: hierro férrico (oxidado,  $Fe^{3+}$ ) o hierro ferroso (reducido,  $Fe^{2+}$ ). Consideremos un  $\epsilon_h = 0.5$  [V] medido en terreno para la reacción:



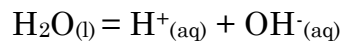
$$\epsilon_h = \epsilon_h^0 - (0.05916/n) \log [Fe^{3+}] / [a_{Fe^{2+}}]$$

$$0.5 = 0.77 + (0.05916/1) \log [a_{Fe^{3+}}] / [a_{Fe^{2+}}]$$

$$[a_{Fe^{3+}}] / [a_{Fe^{2+}}] = 10^{-4.58}$$

El resultado indica que la actividad o concentración de  $Fe^{2+}$  es  $10^{4.58}$  veces mayor que la de  $Fe^{3+}$ . El hierro ferroso es la especie dominante.

**Nota:** pH de una solución. Recordemos la constante de disociación del agua:



$$K_{\text{agua}} = a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14} \quad / - \log$$

$$- \log a_{H^+} - \log a_{OH^-} = 14$$

$$pH + pOH = -14$$

Entonces:  $pH = - \log a_{H^+}$   
 $pOH = - \log a_{OH^-}$

**Escala de pH:**

0-7 : pH ácido	( $a_{H^+}$ alta, $1 < a_{H^+} < 10^{-7}$ )
7 : pH neutro	( $a_{H^+}$ media, $a_{H^+} = 10^{-7}$ )
7-14 : pH básico o alcalino	( $a_{H^+}$ baja, $10^{-7} < a_{H^+} < 10^{-14}$ )

## 4. Límites $\epsilon_h$ – pH en la naturaleza

Extrapolando los conceptos de potencial redox ( $\epsilon_h$ ) y de acidez de las soluciones (pH), podemos definir límites para estas variables en la naturaleza, especialmente en condiciones estándar superficiales. Al definir estos límites, podremos tener un marco de referencia para establecer la estabilidad de minerales en ambientes geológicos.

### 4.1 Límites de pH

Las **soluciones más ácidas** presentes en la naturaleza son aquellas ricas en ácido sulfúrico disuelto ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), por ejemplo:

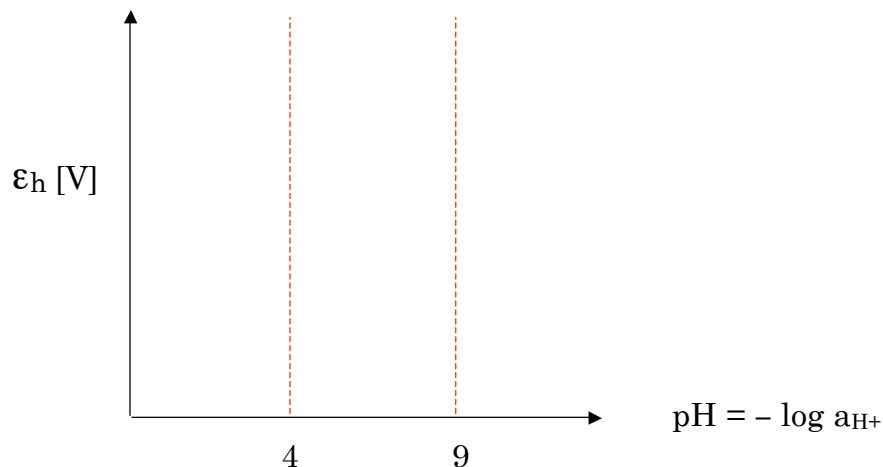
- Soluciones derivadas de la disolución de gases volcánicos en agua (lagos ácidos)
- Soluciones derivadas de la meteorización de minerales sulfurados

Descartando los extremos podemos fijar en 4 un límite inferior razonable de pH.

Las **soluciones más básicas** o alcalinas presentes en la naturaleza son aquellas pobres en ácidos, por ejemplo:

- Agua libre de  $\text{CO}_2$  en contacto con carbonatos (pH~10)
- Agua libre de  $\text{CO}_2$  en contacto con silicatos de rocas ultramáficas (pH~12)
- Cuencas desérticas (pH~12)

Descartando los extremos fijamos un límite superior de pH razonable igual a 9.

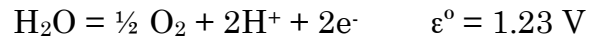




## 4.2 Límites de $\epsilon_H$

### 4.21.- Límite superior de oxidación

El oxígeno es el agente oxidante más fuerte. El límite superior de oxidación (de  $\epsilon_H$ ) está dado por la oxidación del agua:



$$\epsilon_h = 1.23 + 0.03 \log [a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2]$$

$$\epsilon_h = 1.23 + 0.03 \log(0.2)^{1/2} + 0.059 \log a_{\text{H}^+}^2$$

$$\epsilon_h = 1.22 - 0.059 \text{ pH}$$

$$\epsilon_{h \text{ sup}} = -0.059 \text{ pH} + 1.22$$

### 4.22.- Límite inferior de oxidación ( límite de reducción)

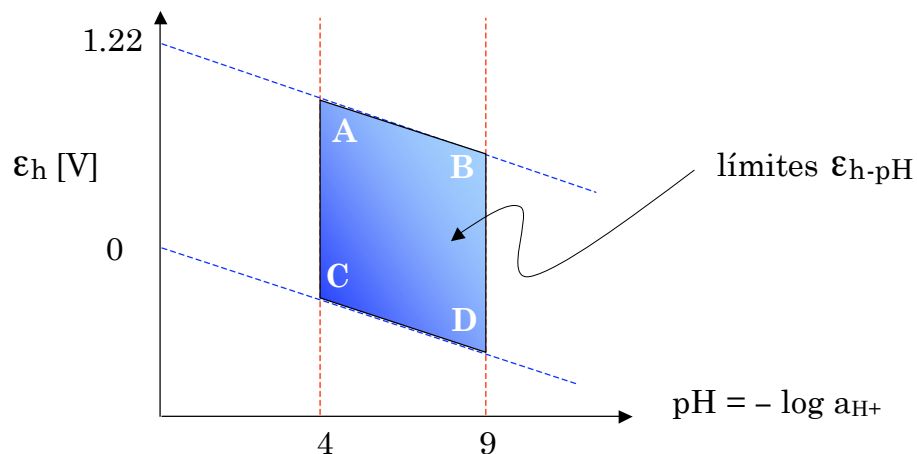
El hidrógeno es el reductor más fuerte. El límite inferior de oxidación está dado por sustancias que no reaccionan con el agua.



$$\epsilon = \epsilon^\circ + 0.03 \log [\text{H}^+]^2 - 0.03 \log [\text{H}_2]$$

$$\epsilon = -0.059 \text{ pH} - 0.03 \log [\text{H}_2]$$

$$\epsilon_h (\text{pH})_{\text{inf}} = -0.059 \text{ pH}$$



# Límites $\epsilon_h$ – pH de aguas naturales

