

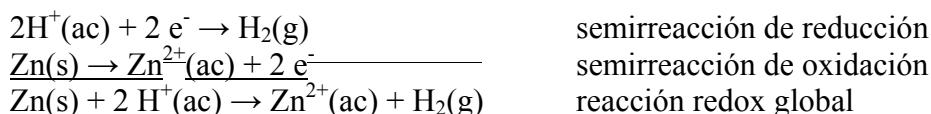
SISTEMAS REDOX

REACCIONES REDOX

Existe una familia muy amplia de reacciones que se producen con la pérdida formal de electrones de un átomo y su ganancia por otro átomo. Como la ganancia de electrones recibe el nombre de *reducción* y la pérdida de electrones es una *oxidación*, el proceso global se denomina *reacción redox*. Debe destacarse que la separación de un proceso redox en dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción, es solamente conceptual y no corresponde, necesariamente, a una separación física real de los dos procesos.

La especie oxidada y la especie reducida de una semirreacción redox forman lo que se llama un *par redox*. El par se escribe colocando primero la especie oxidada y, a continuación, la especie reducida y se suele adoptar el criterio de escribir los pares como semirreacciones de reducción (ox/red).

Por ejemplo, para las siguientes semirreacciones:



La primera correspondería al par H^+/H_2 donde H^+ es la especie oxidada y H_2 es la especie reducida y la segunda al par Zn^{2+}/Zn donde Zn^{2+} es la especie oxidada y Zn es la especie reducida. En la reacción global, la especie que suministra los electrones (se oxida) es el *agente reductor* (Zn) y la que gana electrones (se reduce) es el *agente oxidante* (H^+).

LA SERIE ELECTROQUÍMICA

El potencial estándar de reducción de un par, $E^\circ(\text{ox/red})$, que corresponde a una semirreacción determinada constituye una herramienta útil para evaluar la facilidad con la cual una especie química se oxida o se reduce. El ordenamiento de los pares redox según su E° se denomina *serie electroquímica*. En la tabla 1 se encuentran valores de E° a 25°C para algunos pares seleccionados.

Cuanto más positivo es el valor de E° para una semirreacción, mayor es la tendencia de que esta ocurra como está escrita, esto es, mayor será la tendencia de la especie oxidada a reducirse. Las sustancias que se reducen con más facilidad son los reactivos de las semirreacciones que se encuentran en la parte superior izquierda de la tabla. Dicho de otra manera, la forma oxidada de los pares que se encuentran en la parte superior de la serie, con valores de E° más positivos, constituyen los agentes oxidantes más fuertes. Por ejemplo el fluor, el ion permanganato, el oxígeno, son los oxidantes más poderosos. Los productos de esas semirreacciones, que aparecen en la parte superior derecha, se oxidan con dificultad (agentes reductores débiles).

Las sustancias de la parte inferior izquierda de la tabla se reducen con dificultad pero sus productos se oxidan fácilmente (fuertes agentes reductores). Allí encontramos a los agentes fuertemente reductores como el litio, el sodio, el calcio.

Potenciales estándar de electrodo en agua a 25°C	
Potencial estándar (V)	Semi-reacción de reducción
2.87	$\text{F}_2(g) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(ac)$
1.51	$\text{MnO}_4^-(ac) + 8\text{H}^+(ac) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
1.36	$\text{Cl}_2(g) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(ac)$
1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14\text{H}^+(ac) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 7\text{H}_2\text{O}(l)$
1.23	$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$
1.06	$\text{Br}_2(l) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(ac)$
0.96	$\text{NO}_3^-(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
0.80	$\text{Ag}^+(ac) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$
0.77	$\text{Fe}^{3+}(ac) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$
0.68	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$
0.59	$\text{MnO}_4^-(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(ac)$
0.54	$\text{I}_2(s) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(ac)$
0.40	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(ac)$
0.34	$\text{Cu}^{2+}(ac) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$
0	$2\text{H}^+(ac) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(ac) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(ac) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(ac) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(ac)$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(ac) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(s)$
-2.71	$\text{Na}^+(ac) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(s)$
-3.05	$\text{Li}^+(ac) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(s)$

↑ ↑
oxidantes potenciales reductores potenciales

Tabla 1.- Potenciales estándar de algunos pares a 25°C

La especie reducida de cada par es capaz, termodinámicamente (no siempre cinéticamente) y en condiciones estándar, de reducir a la especie oxidada de todos los pares que se encuentran por encima de ella en la serie. De esa forma, la reacción redox global tendrá un E° positivo lo que indica un proceso termodinámicamente favorable. En particular, un potencial de reducción estándar negativo, implica que la especie reducida es un agente reductor para los protones en solución acuosa. Esto significa que si el $E^\circ(\text{ox},\text{red})$ es menor que cero, la sustancia “red” es un agente reductor lo suficientemente fuerte como para reducir los protones a hidrógeno.

ESTABILIDAD REDOX EN AGUA

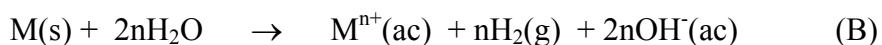
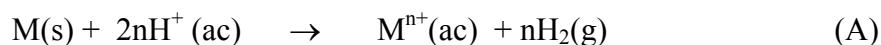
Una especie química en solución, puede reaccionar desde el punto de vista redox, con cualquier otra especie presente en dicha solución. Si alguna de estas reacciones ocurre, diremos que dicha especie es inestable en solución. Cuando se está considerando la estabilidad de una especie en solución, se deben tener en cuenta todos los agentes que puedan reaccionar con ésta: el disolvente, otros solutos y el oxígeno disuelto. Además, es posible, en algunos casos, que una especie reaccione consigo misma (dismutación) dando lugar a una especie más reducida y a otra más oxidada.

REACCIONES CON EL AGUA

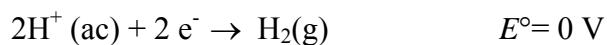
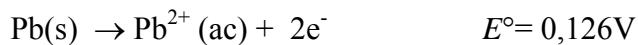
El agua puede actuar como agente oxidante, reduciéndose a hidrógeno, o como agente reductor, cuando es oxidada a oxígeno. Como se detallará a continuación, las especies químicas termodinámicamente estables en agua, deberán tener potenciales de reducción que se encuentren entre los correspondientes a los pares (H_2O/H_2) y (O_2/H_2O).

Oxidación por el agua

La reacción de los metales con agua o con una solución acuosa ácida implica la oxidación del metal ya sea por el agua o por los protones, según el pH de la solución. Las reacciones que pueden ocurrir son:



En medio ácido 1M, cuando el potencial de reducción, $E^\circ(M^{n+}/M)$, es negativo, el metal se oxida con desprendimiento de hidrógeno según la reacción A. Por ejemplo, el Pb se oxida espontáneamente a Pb^{2+} a $pH = 0$ según:



Por otra parte, si trabajamos en medio básico ($[OH^-] = 1M$) y el $E^\circ(M^{n+}/M)$ es menor que el potencial del par H_2O/H_2 (-0,83V), el metal debería oxidarse según la reacción B. Por ejemplo el aluminio se oxida a Al^{3+} según:



Como se verá más adelante, en condiciones de concentración distintas a la estándar, debemos usar la ecuación de Nernst para corregir el valor de los potenciales y usar la semirreacción que corresponda (A) o (B) según el medio en el que estamos trabajando.

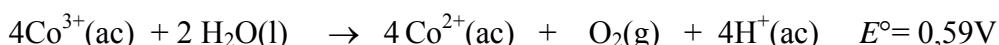
Aunque para algunos metales como Mg, Al, Fe, Cu, etc, la reacción con el agua es termodinámicamente favorable, pueden ser usados por años en presencia de agua y oxígeno. Esto se debe a la formación de una película estable de óxido del metal que lo protege del ataque del agua. A este efecto se le llama *pasivación* y es lo que permite el uso de recipientes de aluminio, a pesar de que como vimos anteriormente este metal se oxida espontáneamente en agua.

Reducción por el agua

El agua puede actuar como agente reductor según la siguiente semirreacción:



El potencial estándar de reducción del par $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ es $E^\circ = 1,23\text{V}$. La oxidación del agua tiene, por lo tanto, un potencial negativo lo que muestra que el agua acidificada ($\text{pH} = 0$) es un pobre agente reductor y solo podrá reaccionar frente a agentes fuertemente oxidantes. Un ejemplo de esto último es el Co^{3+} acuoso ($E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82\text{V}$) que es reducido por el agua con desprendimiento de oxígeno.



La reducción y la oxidación por el agua son de considerable interés industrial y bioquímico. En particular estos procesos están involucrados en la fotosíntesis y en la generación electrolítica de hidrógeno y oxígeno.

Rango de estabilidad del agua

Un agente reductor que pueda reducir al agua a hidrógeno o un agente oxidante que pueda oxidarla a oxígeno, no podrá existir como tal en solución acuosa. El rango de estabilidad del agua consiste en los valores de potencial de reducción y pH para los cuales el agua es termodinámicamente estable frente a la oxidación y la reducción por parte de los solutos disueltos. En el diagrama de la figura 1 podemos observar la zona de estabilidad delimitada por la dependencia del potencial con el pH de las semirreacciones de óxido-reducción del agua.

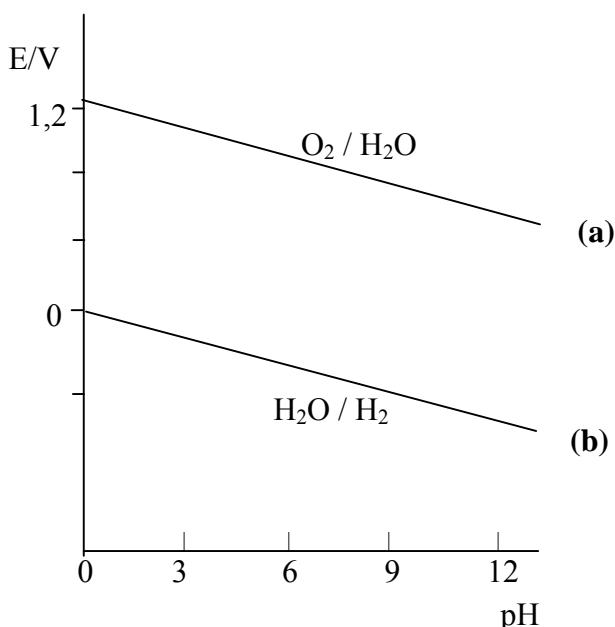
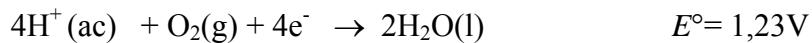


Figura 1. Rango de estabilidad del agua. En el eje vertical se representan potenciales de reducción: aquellos pares cuyos potenciales estén por encima de la línea superior pueden oxidar al agua y aquellos cuyos potenciales se encuentren por debajo de la línea inferior pueden reducirla.

La recta (a) de la Figura 1 representa la variación del potencial de la siguiente semirreacción con el pH a 25°C:



La ecuación de dicha recta puede deducirse utilizando la ecuación de Nernst:

$$E = 1,23 - \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^4 \cdot p\text{O}_2} \right)$$

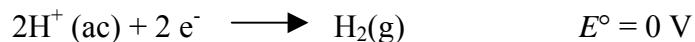
Para una presión parcial de oxígeno de 1 atm,

$$E = 1,23 - \frac{0,059}{4} \log (1/[\text{H}^+]^4)$$

$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$

Cualquier sustancia con un potencial de reducción mayor que el determinado por la ecuación de la recta (a) puede ser reducida por el agua con desprendimiento de oxígeno. Por lo tanto esta expresión define el límite superior de la zona de estabilidad.

De la misma manera, la reducción del agua a hidrógeno ocurre según la siguiente semirreacción:



y según la ecuación de Nernst (para una presión parcial de hidrógeno de 1 atm y 25°C) la variación del potencial de la misma con el pH es:

$E = -0,059 \text{ pH}$

La especie oxidada de cualquier par redox con un potencial de reducción menor que el determinado por la ecuación de la recta (b) es termodinámicamente capaz de reducir el agua a hidrógeno. Por lo tanto esta expresión define el límite inferior de la zona de estabilidad.

Las especies de pares redox cuyos potenciales de reducción caen en la zona definida por las rectas (a) y (b) son termodinámicamente estables en agua desde el punto de vista redox. Un par cuyo potencial caiga fuera de esta zona, es inestable. En dicho par, habrá un agente reductor demasiado enérgico (por debajo de la recta b) o un oxidante demasiado enérgico (por encima de la recta a) y por lo tanto esas especies no existirán como tales en solución acuosa.

Sobrepotencial

Como hemos visto un potencial de reducción negativo para un par, indica que la especie reducida es capaz termodinámicamente de reducir los protones a hidrógeno a pH = 0. Sin embargo, esto no significa que la reacción redox efectivamente tenga lugar ya que puede ser “inviable” desde el punto de vista cinético: puede ser que ocurra a una velocidad tan lenta que efectivamente en tiempos prácticos no se observe reacción.

No existen reglas absolutas que nos permitan predecir en qué situaciones una reacción redox procederá con una velocidad apreciable. Sin embargo por lo general y a pH = 0, un par que tenga un potencial de reducción más negativo que -0,6V reducirá los iones H⁺ a hidrógeno y un par que tenga un potencial de reducción mayor que 1,23 + 0,6 V (1,83V) oxidará al agua a oxígeno.

La existencia de estos sobrepotenciales para el desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno da lugar a otras dos zonas en el diagrama de estabilidad del agua. Las especies que tengan potenciales de reducción en estas zonas serán termodinámicamente inestables en agua, sin embargo serán estables desde el punto de vista cinético, por lo que no reaccionarán con el agua. A estas zonas le podemos llamar zonas de metaestabilidad en agua (Figura 2).

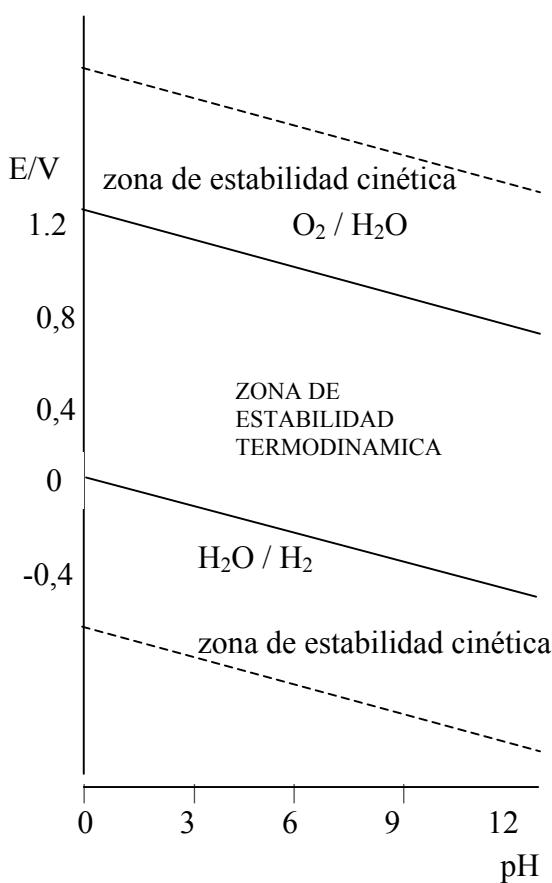
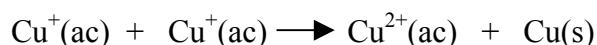


Figura 2. Rango de estabilidad del agua. Se muestra además las zonas de estabilidad cinética delimitadas por las curvas de sobrepotenciales.

DISMUTACIÓN

Si observamos el $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$ y el $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$, vemos que ambos caen en la zona de estabilidad del agua, por lo tanto, los iones Cu⁺ no reducirían ni oxidarían al agua. Sin embargo el Cu⁺ no es estable en solución acuosa ya que sufre *dismutación*. Este proceso consiste en la oxidación y reducción simultánea de una especie:



Esta reacción es termodinámicamente posible ya que $E^\circ = 0,52 - 0,16 = 0,36 \text{ V}$. La constante de equilibrio viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{0,36}{n} = \underline{0,059} \log K$$

Como $n=1$, $K = 1,3 \times 10^6$. El valor elevado de la constante nos indica que la dismutación es una reacción prácticamente completa.

El ácido hipocloroso también sufre dismutación:



Esta reacción es la diferencia de las siguientes semirreacciones:

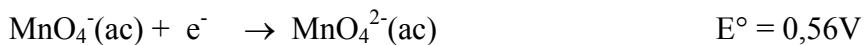
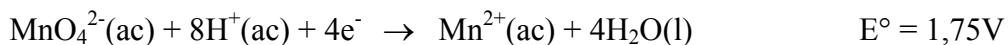


El potencial de la reacción global es 0,2V lo que implica una $K=3 \times 10^{13}$.

Veamos otro ejemplo que ilustra la importancia del fenómeno de dismutación. Los iones MnO_4^{2-} , en los que el Mn tiene un estado de oxidación (VI), son inestables respecto a su dismutación en Mn(VII) y Mn(II) , en soluciones ácidas. La reacción global involucra la reducción de un Mn(VI) a Mn(II) , mientras cuatro Mn(VI) se oxidan a Mn(VII) :



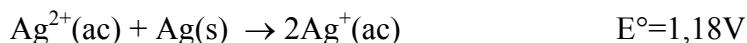
La reacción anterior es el resultado de la resta de las siguientes semireacciones:



La diferencia de los potenciales estándar (1,19V) muestra que la dismutación es esencialmente completa. Una consecuencia práctica de este hecho es que las soluciones de MnO_4^{2-} no pueden ser preparadas en medio ácido. En cambio, el ion MnO_4^{2-} es estable en medio alcalino.

Calcule el pH al cual debe prepararse una solución 0,1 M de manganato para que la dismutación del mismo en MnO_2 y MnO_4^- no sea mayor que un 1/1000. $E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 0,62\text{V}$.

El proceso inverso a la dismutación es la *coproporción*. En este proceso dos sustancias que contienen el mismo elemento en distinto estado de oxidación forman un producto en el que el elemento tiene un estado de oxidación intermedio. Por ejemplo:



Este potencial grande y positivo, indica que la Ag(II) y Ag(0) son completamente convertidos a Ag(I) en solución acuosa.

REPRESENTACIÓN ESQUEMATICA DE LOS POTENCIALES DE REDUCCIÓN

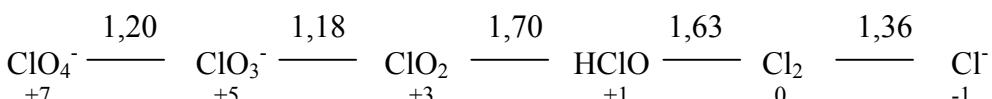
Existen varias formas de representar los potenciales de reducción de un sistema en forma de diagrama. Estos diagramas nos permiten predecir, en condiciones estándar, la estabilidad termodinámica de una serie de compuestos de un mismo elemento con diferentes estados de oxidación.

DIAGRAMAS DE LATIMER

El diagrama más sencillo que podemos construir es el diagrama de Latimer. Un diagrama de Latimer usa la siguiente notación:



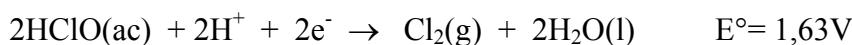
Por ejemplo el diagrama para el cloro es:



La notación $\text{ClO}_4^- \xrightarrow{1,20} \text{ClO}_3^-$, representa la siguiente reacción:



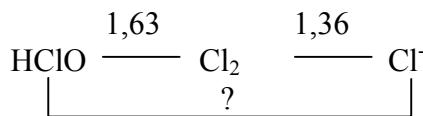
y $\text{HClO} \xrightarrow{1,63} \text{Cl}_2$, significa:



Como podemos ver en estos ejemplos, un diagrama de Latimer resume una cantidad importante de información en forma compacta y muestra la relación entre varias especies de una forma por demás clara.

Un diagrama de Latimer contiene suficiente información para calcular los potenciales estándar de pares no adyacentes. Esto puede realizarse a partir de la relación $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$, y del hecho de que el ΔG° total para dos pasos sucesivos es la suma de los valores de ΔG° de los pasos individuales.

Por ejemplo, ¿cuál es potencial del par HClO/Cl^- ?



$$\Delta G^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = \Delta G^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \Delta G^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$-n_3FE^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = -n_1FE^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) - n_2FE^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$\text{Por lo tanto, } E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = \frac{n_1E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + n_2E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)}{n_3}$$

n es el número de electrones intercambiados en cada proceso. Para determinarlo, debemos observar el cambio en el número de oxidación del elemento. En este caso:

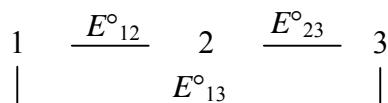
$n_1 = 1$ (corresponde a la reducción $\text{Cl(I)} \rightarrow \text{Cl(0)}$)

$n_2 = 1$ (corresponde a la reducción $\text{Cl(0)} \rightarrow \text{Cl(-I)}$)

$n_3 = 2$ (corresponde a la reducción $\text{Cl(I)} \rightarrow \text{Cl(-I)}$). Nótese que el número de electrones intercambiados en el proceso global es igual a la suma de los electrones intercambiados por cada uno de los procesos sucesivos considerados.

Por lo tanto: $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,495 \text{ V}$

En general, si convertimos (multiplicando por nF) los valores individuales de E° de cada paso a los respectivos valores de ΔG° y sumamos ahora la energía libre de cada par anteriormente calculada, obtendremos el ΔG° correspondiente a un par de estados no adyacentes en el diagrama de Latimer. El paso final es convertir el ΔG° calculado a E° , dividiendo entre $-nF$, con lo que obtendremos el valor de potencial estándar de dicho par. Como el factor $-F$ se cancela, de hecho nos queda la siguiente relación:

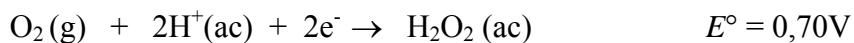
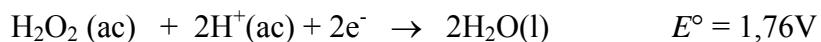


$$E^\circ_{13} = \frac{n_{12}E^\circ_{12} + n_{23}E^\circ_{23}}{n_{12} + n_{23}}$$

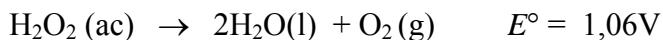
En un diagrama de Latimer podemos apreciar claramente qué especies pueden sufrir dismutación, una especie puede dismutarse en sus vecinos si el potencial de la izquierda es menor que el de la derecha. Por ejemplo el H_2O_2 en medio ácido tiene tendencia a dismutarse en O_2 y H_2O :



Podemos comprobarlo planteando las semirreacciones correspondientes:



y la reacción total:



Como E° es mayor que cero, la dismutación es termodinámicamente favorable

DIAGRAMAS DE POURBAIX

Un diagrama de Pourbaix es un gráfico que muestra, no solamente cómo varía el potencial de un par con el pH sino también las especies reales que existen a cada pH y los posibles pares redox en los que participan. Las regiones en el diagrama indican las condiciones de pH y potencial bajo las cuales una especie en particular es estable.

Veremos brevemente como construir un diagrama de Pourbaix sencillo, para lo cual hemos elegido una solución acuosa de Fe.

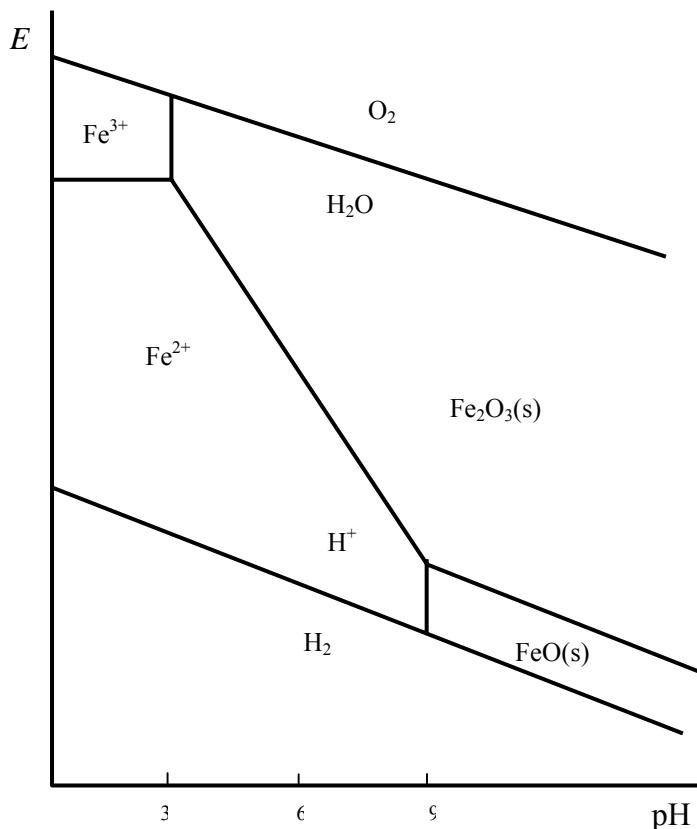
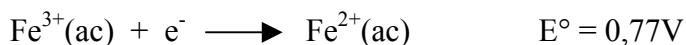


Figura 3.-Diagrama de Pourbaix simplificado para algunas especies importantes de Fe

Comencemos con Fe(III); la siguiente semirreacción de reducción:



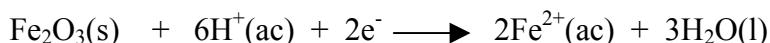
no involucra iones H^+ , por lo que su potencial es independiente del pH del medio, y en consecuencia tendremos una línea horizontal en el diagrama de Pourbaix. Si en el sistema existe una especie con un potencial de reducción mayor que el que determina esta línea, la especie oxidada, Fe^{3+} , será estable. Vemos entonces que esta línea horizontal es una especie de frontera que separa las regiones en las que Fe^{3+} y Fe^{2+} son estables.

Consideremos ahora la siguiente reacción:



Esta no es una reacción redox y las regiones de estabilidad del Fe^{3+} y del Fe_2O_3 son independientes de cualquier par redox que también esté presente. Sin embargo, estas regiones de estabilidad sí dependen del pH, el ion $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ es estable a pH bajos, mientras que el Fe_2O_3 lo es a pH altos. Estas regiones las separaremos mediante una línea vertical que dependerá de las características ácido-base del par considerado y de la solubilidad del óxido.

Consideremos la siguiente reacción:



Esta sí es una reacción redox, en la cual intervienen protones. Por lo tanto, el potencial del par $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ es función del pH de la solución. Podemos calcular esta dependencia utilizando la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^6}$$

En condiciones estándar excepto para $[\text{H}^+]$, y reordenando:

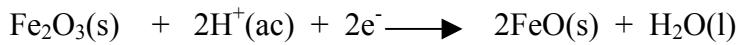
$$E = E^\circ - 0,168 \text{ pH}$$

Vemos entonces que el potencial disminuye linealmente a medida que el pH aumenta. La región de potencial y pH que queda por debajo de esta recta corresponde a las condiciones en las cuales la especie reducida es estable. Observemos que para oxidar al Fe^{2+} en soluciones ácidas se necesita un agente oxidante más poderoso que para hacerlo en soluciones básicas.

La línea vertical a pH 9 divide las regiones en las cuales productos o reactivos de la siguiente reacción son estables:



Nuevamente esta no es una reacción redox, y la línea vertical muestra que el FeO(s) es favorecido cuando el pH es mayor que 9 (este pH puede calcularse a partir del valor del K_{ps} y el K_w). Otra línea separa las regiones en las cuales FeO(s) y Fe₂O₃(s) son estables:



El potencial de esta reacción depende del pH:

$$E = E^\circ - 0,059 \text{ pH}$$

Finalmente, y ya que estamos trabajando en solución acuosa podemos agregar al diagrama las dos líneas que representan las fronteras de la zona de estabilidad del agua. Como vimos con anterioridad, cualquier especie que tenga un potencial mayor que el límite superior de la zona de estabilidad del agua, se reducirá oxidando al agua a oxígeno, mientras que si su potencial es menor que el límite inferior de la zona de estabilidad del agua, será oxidado por ésta.