

Unidad Temática 10

Rocas Sedimentarias II

Clase 5

Potenciales Redox de los Medios Naturales I



Facultad de Ciencias
Naturales y Museo

Cátedra de Geoquímica

Temario

- Potenciales redox de los medios naturales
- Límites de Eh y pH en la naturaleza:
 - Diagramas Eh-pH
 - Equilibrios entre iones y minerales de Fe

Potenciales redox de los medios naturales (Eh)

Así se denomina a los *potenciales normales de reducción de fenómenos que ocurren en la naturaleza*. Es común expresarlo como **Eh**

El Eh es usado por algunos geoquímicos como sinónimo de potencial de oxidación o de reducción, aplicable tanto a potenciales de hemirreacciones individuales como también a potenciales de un medio (pila).

Como se ha estudiado en la clase anterior, *los potenciales normales de reducción permiten predecir si una reacción química puede llevarse a cabo*. Desde el punto de vista geológico, *predice en qué estado de oxidación puede encontrarse una especie iónica en un medio determinado*. Por ejemplo el S contenido **en el agua de mar** estará como SO_4^- pero el contenido **en un medio reductor** (pantanos conteniendo alto contenido en M.O.), como H_2S .

Experimentalmente se determina el potencial redox de un medio, construyendo un electrodo de 3^{ra} especie, es decir, sumergiendo un electrodo inerte de Pt y midiendo el potencial contrastando con un electrodo normal de hidrógeno u otro de referencia.

Midiendo el potencial del agua de mar, por ejemplo, se establecen valores desde +0,3v para agua aireada hasta -0,6v para aguas conteniendo M.O. en el fondo.

Por ejemplo si encontramos en un medio $E_h = +0,5\text{v}$ y queremos saber si el Fe contenido está como Fe^{+3} o como Fe^{+2} sabemos que $E^\circ_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77\text{v}$, entonces:

$$0,50\text{v} = 0,77\text{v} - 0,060 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} > 1 \text{ (para que el } E_h \text{ sea } 0,5\text{v), o sea } [\text{Fe}^{+2}] > [\text{Fe}^{+3}]$$

El proceso será espontáneo cuando E°_{pila} sea positivo (ΔG negativo), y para que sea positivo, en este caso, es necesario restar $E^\circ_{\text{Fe}} - E_{\text{medio}} = 0,77\text{v} - (+0,50\text{v}) = (+) 0,27\text{v}$. Entonces sabemos que el potencial de la pila se halla de la siguiente manera: ($E^\circ_c - E^\circ_a$), luego E°_{Fe} es el cátodo y entonces habiendo reducción el Fe estará preferentemente como Fe^{+2} .

Como norma general *el E°_{Fe} es mayor que el del medio luego el Fe está reducido.*

Para encontrar el valor cuantitativo de la relación $[Fe^{+2}] / [Fe^{+3}]$ aplicamos la ecuación de Nerst:

$$\text{Potencial del electrodo de Pt} \leftarrow E = E^\circ + 0,060 \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

$$+0,50v = 0,77v + 0,060 \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

$$\log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{-0,27v}{0,060} = -4,58 \quad \Rightarrow \quad \text{antilog} \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = 10^{-4,58} = 2,6 \times 10^{-5}$$

O sino: $[Fe^{+2}] / [Fe^{+3}] = 10^{4,5} = 3,16 \times 10^4$ (≈ 31600 veces más Fe^{+2} que Fe^{+3})

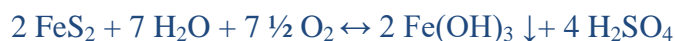
En cierto sentido el Eh es semejante al pH: el **Eh de un medio mide la capacidad del medio para entregar electrones a un agente oxidante o de sustraerle electrones a un agente reductor**; tal como el **pH de un medio, mide su capacidad para proveer protones a una base o de tomar protones de un ácido.**

Las medidas de **Eh en medios conteniendo alta fugacidad de oxígeno** son **difícultosas** por la lentitud de su medida y trae como consecuencia que sea menor que los valores de equilibrio. Esto significa que **la mayoría de las medidas de potencial en la naturaleza nos da solamente una información cualitativa o semicuantitativa.**

Límites de Eh y pH en la naturaleza

A fin de hacer predicciones respecto de los procesos geológicos necesitamos tener una idea de los *intervalos de los valores de Eh y pH naturales*.

- ✚ Como ya hemos visto, los *límites naturales de pH* son, en promedio entre **4 y 9**. Sin embargo:
- En el *límite ácido* se producen excepciones dando $pH < 2$: los medios provistos por la *disolución de gases volcánicos* (ej. en los lagos cercanos a volcanes) y por la *meteorización de menas conteniendo pirita* (FeS_2), localmente:



- En el límite alcalino se pueden registrar valores de pH >9 en reacciones donde las *aguas libres de CO₂ están en contacto con rocas carbonáticas*, pueden adquirir por hidrólisis un *pH ≈ 10*, y si están en contacto *con silicatos de rocas ultramáficas* pueden alcanzar *un pH cercano a 12*. Valores similares pueden encontrarse en cuencas desérticas, donde se depositan sales alcalinas como Na₂CO₃ y Na₃BO₃.

✚ Respecto de los límites de los Potenciales redox *Eh*

- *Límite superior*

El agente oxidante más fuerte que se encuentra en la naturaleza es el oxígeno de la atmósfera.

Así es que **el límite superior de Eh** está definido por la reacción:



Este potencial *depende del pH*:

$$Eh = 1,23\text{v} + \frac{0,060}{2} \log [\text{O}_2]^{1/2} \times [\text{H}^+]^2$$

$$Eh = 1,22\text{v} - 0,059 \text{ pH}$$

Es la *ecuación de una recta de equilibrio* donde:

Variable independiente	x = pH
Variable dependiente	y = Eh
Ordenada al origen	b = 1,22v
Pendiente	m= (-) 0,059

La anterior es una deducción matemática que se utilizará en los Trabajos Prácticas, sin embargo la ecuación empírica indica que:

$$Eh = 1,04\text{v} - 0,059 \text{ pH}$$

- *Límite inferior*

La reacción de reducción más importante es la del H_2

Así que el límite superior de Eh está definido por la reacción:



Como la presión de hidrógeno en los medios cerca de la superficie no puede ser mayor a 1 atmósfera, el máximo potencial de reducción posible en presencia de agua será:

$$Eh = 0v + \frac{0,060}{2} \log [H^+]^2 - \frac{0,060}{2} \log [H_2]$$

$$Eh = 0,060 \log [H^+] - 0,030 \log 1M \quad (p_{H_2} = 1 \text{ atm})$$

$$Eh = (-) 0,059 \text{ pH}$$

Es la ecuación de una recta de equilibrio donde:

Variable independiente	$x = \text{pH}$
Variable dependiente	$y = Eh$
Ordenada al origen	$b = 0v$
Pendiente	$m = (-) 0,059$

Diagramas Eh-pH

Los límites usuales de Eh y pH pueden ser convenientemente graficados: el paralelogramo limita los valores de Eh y pH encontrados generalmente en los medios naturales.

Medio oxidante: recta que controla el equilibrio: $Eh = 1,22v - 0,059 \text{ pH}$

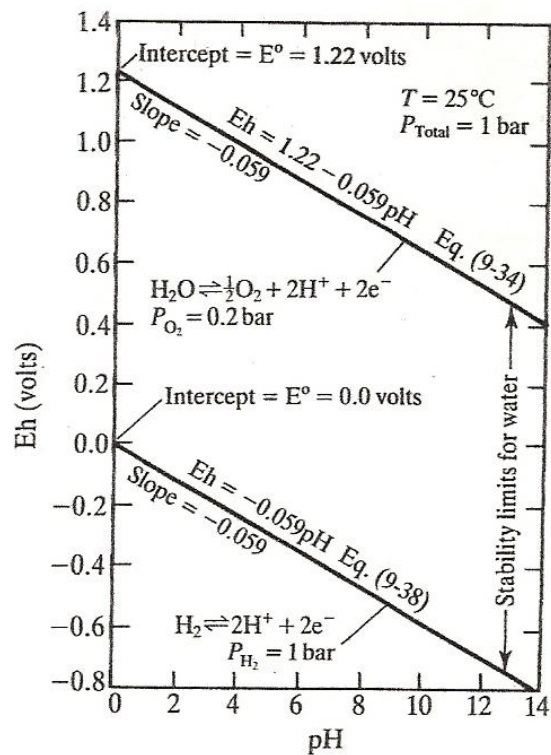
Por encima de la recta: Límite superior dado por la estabilidad entre el agua y el O_2 atmosférico.

Por debajo de la recta: Límite inferior dado por el medio en contacto con la atmósfera.

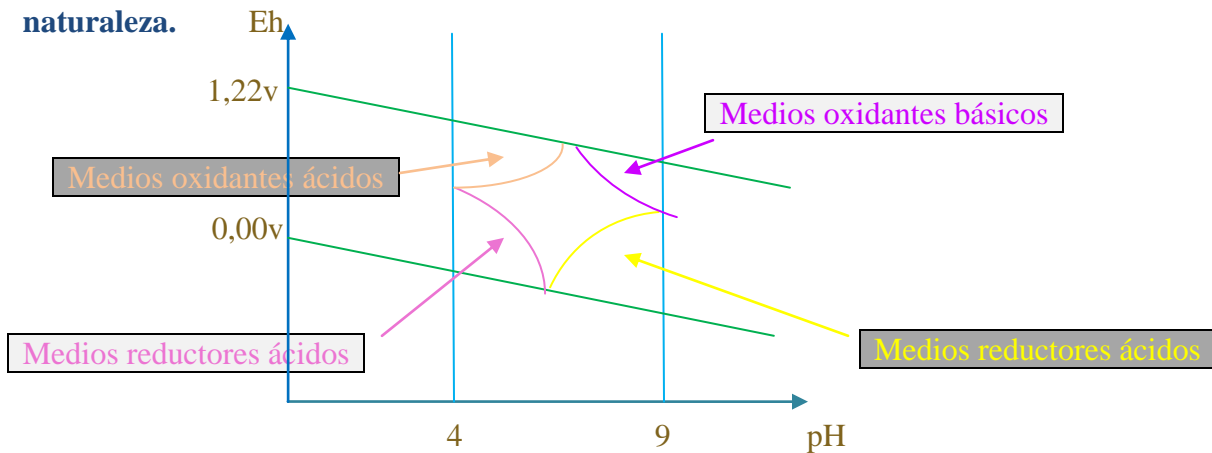
Medio reductor: recta que controla el equilibrio: $Eh = (-) 0,060 \text{ pH}$

Por encima de la recta: Límite superior dado por el medio separado de la atmósfera.

Por debajo de la recta: Límite inferior dado por la estabilidad entre el agua y el H_2 .



El gráfico puede ser usado para **graficar los potenciales redox de otros procesos a fin de mostrar las condiciones bajo las cuales estos procesos pueden ocurrir en la naturaleza.**



Equilibrios entre iones y minerales de Fe



Considerando $[\text{Fe}^{+2}] = [\text{Fe}^{+3}] = 1\text{M}$

$$\text{Eh} = 0,77\text{v}$$

Esta reacción es *independiente del pH* ya que *en la reacción no aparecen ni H^+ ni OH^-* , de tal manera que ese *potencial* puede ser graficado como una *línea horizontal (línea A)*. Para cualquier par de valores de Eh – pH *por encima de (A)* la relación $[\text{Fe}^{+3}] / [\text{Fe}^{+2}] > 1$ (si el Eh del medio es mayor a 0,77 v y el pH es menor a 3, el hierro se encuentra preferentemente oxidado).



La línea no puede continuar dentro del diagrama pues *a pH aproximadamente 3 precipita el $\text{Fe}(\text{OH})_3$* . Entonces la ecuación anterior de la reacción de electrodo debe ser reemplazada por:



(esta reacción se produce a pH fundamentalmente ácido, por ese motivo tiene H^+ como reactivo y no OH^-)

Aquí la relación de Eh-pH está dada por:

$$\text{Eh} = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{+2}} + 0,060 \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3] [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

Considerando $[\text{Fe}^{+2}] = 1\text{M}$

$$\text{Eh} = 1,06\text{v} - 0,180\text{pH}$$



Finalmente en **medios básicos** la principal hemirreacción que ocurre es:



El *signo negativo del potencial estándar* indica que *la reacción no es espontánea en este sentido* .

$$Eh = -0,56v + 0,060 \log \frac{1}{[OH^-]} = -0,56v + 0,060 \log \frac{[H^+]}{10^{-14}}$$

$$Eh = 0,27v - 0,06pH$$

✚ No es posible encontrar Fe^0 en medios sedimentarios debido a que:



$$Eh = -0,44v + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{+2}] \quad \text{y si } [Fe^{+2}] = 1M \Rightarrow Eh = -0,44v$$

y

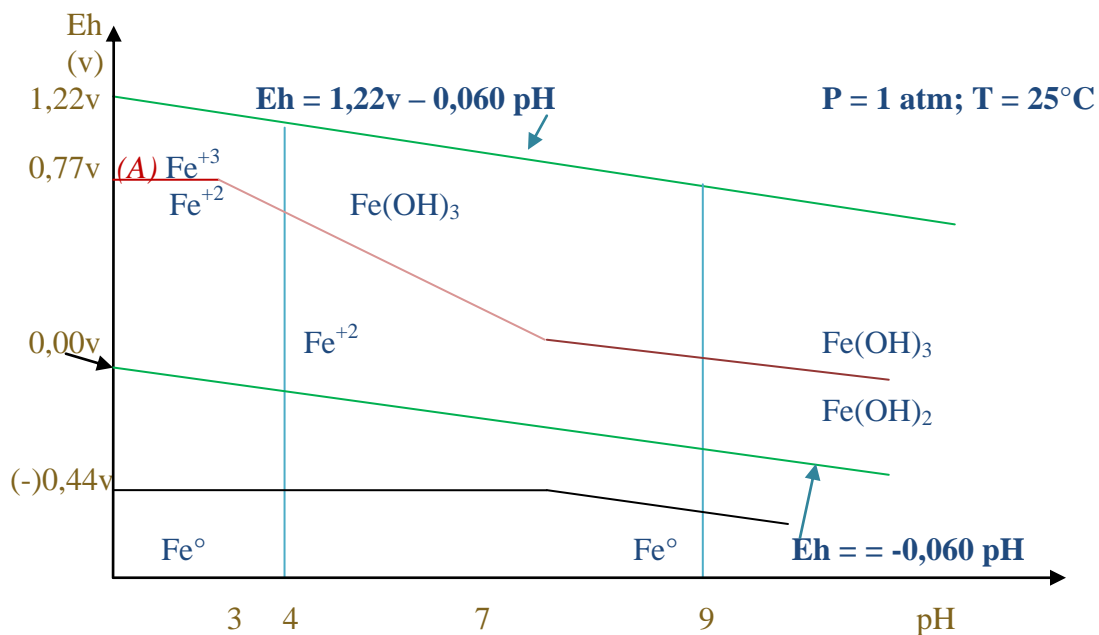


$$Eh = -0,88v - 0,060 \log [OH^-]^2 = -0,88v - 0,060 \log 10^{-14} + 0,060 \log [H^+]$$

$$Eh = -0,04 - 0,060 pH$$

Ambas son condiciones inexistentes en los medios supergénicos.

Son valores de Eh que quedan por debajo del paralelogramo de los medios naturales



El diagrama muestra que los *cambios de Fe^{+2} a Fe^{+3}* caen **dentro del medio del campo que representa las condiciones que se dan en la naturaleza**, de tal manera que es de esperar encontrar cambios frecuentes de un estado de oxidación a otro, dependiendo de los valores de Eh y pH del medio.

Encontraremos *compuestos de Fe reducido* en los *sedimentos orgánicos del fondo del mar* y *compuestos de Fe oxidado* en el *agua de mar*, por ejemplo. El diagrama también muestra que **la oxidación es más completa en medios alcalinos que en ácidos**, lo cual está de acuerdo con el hecho de **encontrar mayor cantidad de Fe disuelto en corrientes de agua ligeramente ácidas que en las aguas alcalinas de los mares**.

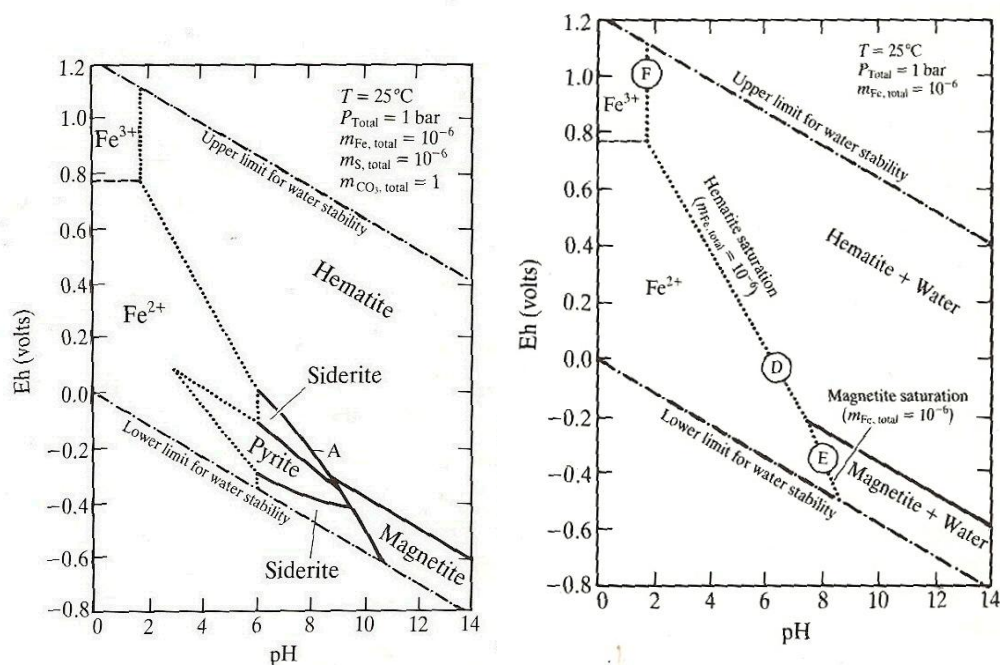
Los *minerales autigénicos de Hierro* que se pueden encontrar dependiendo de las condiciones del medio son:

Minerales de Fe^{+2}	{	Siderita ($FeCO_3$)	Minerales de Fe^{+3}	{	Hematita (Fe_2O_3)
		Pirrotina (FeS)			Lepidocrosita [$FeO(OH)$]
		Pirita (FeS_2)			Goëtita ($HFeO_2$)

Mineral de $Fe^{+2} - Fe^{+3}$: Magnetita (Fe_3O_4) = $Fe_2O_3 \cdot FeO$

Equilibrios entre minerales de Fe

Pueden representarse en diagramas como los dados a continuación



✚ *Equilibrio siderita – hematita:*

Supongamos que queremos determinar las **condiciones de Eh y de pH en que la siderita se deposita con preferencia a la hematita:**



$$Eh = E^\circ + \frac{0,060}{2} \log \{ [\text{H}_2\text{CO}_3]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 \} = E^\circ + 0,060 \log[\text{H}_2\text{CO}_3] + 0,060 \log[\text{H}^+]$$

$$\boxed{Eh = 0,37\text{v} + 0,060 \log[\text{H}_2\text{CO}_3] - 0,060 \text{pH}}$$

Como $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ es función del pH se puede dibujar un diagrama de Eh vs. pH, a **P = 1 atm;**
T = 25°C, como se puede ver más arriba:

$$[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-6} \text{ para equilibrio}$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = [\text{FeCO}_3] \text{ a pH} = 6$$

Para conocer la $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ en el equilibrio hay que resolver lo siguiente:

1) Ecuación química de reducción de Fe_2O_3 a FeCO_3

2) E° de la reacción: $-\Delta G^\circ = n\mathcal{F}E^\circ$,

Siendo $\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reactivos}}$

$$\text{y } Eh = \Delta G / -n\mathcal{F}$$

3) Ecuación de Nerst

$$\boxed{\log[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{Eh - 0,37\text{v} + 0,060 \text{pH}}{0,060}}$$

Concentración de equilibrio

La Siderita no podrá precipitar a menos que $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ sea mayor a la dada por la reacción (por Le Chateliere).

✚ *Equilibrio Hematita – Fe^{+2}*

Queremos conocer la $[\text{Fe}^{+2}]$ en equilibrio con la Hematita (Fe_2O_3):



$$2) \text{ cálculo de } E^\circ: \Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$\text{y } E^\circ = \Delta G / -nF$$

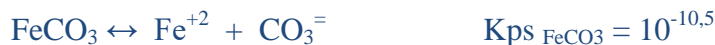
$$3) \text{Eh} = 0,73\text{v} - \frac{0,060}{2} \log[\text{Fe}^{+2}]^2 + \frac{0,060}{2} \log[\text{H}^+]^6$$

$$\text{Eh} = 0,73\text{v} - 0,060 \log[\text{Fe}^{+2}] - 0,180 \text{pH}$$

$\log[\text{Fe}^{+2}] = \frac{0,73\text{v} - 0,180 \text{pH} - \text{Eh}}{0,060}$

En el área donde hematita es el mineral de hierro estable, no puede precipitar a menos que la $[\text{Fe}^{+2}]$ exceda los valores dados por esta ecuación.

🚩 Equilibrio Fe^{+2} – siderita



$$K_{\text{ps}} \text{FeCO}_3 = 10^{-10,5}$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{10^{-10,5}}{[\text{CO}_3^{=}]}$$

La representación de esta ecuación en el diagrama Eh vs. pH será **una línea recta vertical, pues no hay reacciones redox.**

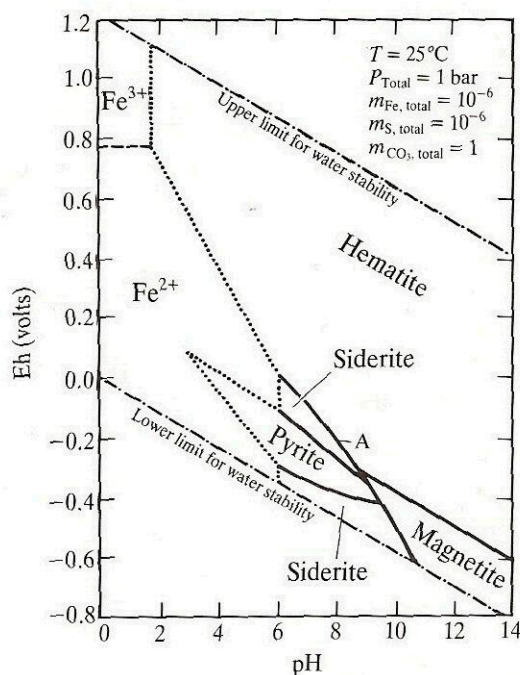
La $[\text{CO}_3^{=}]$ deberá estar expresada en función de la concentración total de anión $\text{CO}_3^{=}$ y del pH.

A pH > 7,8 comienza la precipitación de siderita. Pasa algo similar con la pirita $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{S}^{=}$.

Equilibrio hematita - magnetita

Cuando Fe_2O_3 (hematita) y Fe_3O_4 (magnetita) están expuestos a *ambientes ácidos* con *bajos valores de Eh*, equivalentes a baja fugacidad de O_2 , se tornan *inestables* y entran en solución.

Diagrama general Eh vs. pH para las distintas especies minerales e iónicas del hierro



Este diagrama, que hemos utilizado para visualizar los diferentes equilibrios entre minerales de Hierro, puede ser interpretado así:

Fe^{+3} : Fe_2O_3 es el mineral estable del hierro en los *medios oxidantes moderados y fuertes*.

Fe^{+2} : En *medios reductores* el mineral estable puede ser $FeCO_3$, FeS_2 o Fe_3O_4 dependiendo de la $[CO_3^{2-}]$ y $[S^{2-}]$ en la solución. Para $[CO_3^{2-}] = 1M$ y $[S^{2-}] = 10^{-6}M$, como en este diagrama, la siderita tiene 2 campos de estabilidad separados por el campo de la piritita (FeS_2) y la magnetita es estable solamente en contacto con soluciones fuertemente básicas. Si las $[CO_3^{2-}]$ y $[S^{2-}]$ son bajas el campo de la magnetita se extiende hasta cerca de los medios neutros.

Todos los procesos de oxidación se facilitan con un aumento de Eh o de pH.

Así $FeCO_3$ puede oxidarse a Fe_2O_3 por aumento de Eh o de pH.

La *presencia de $FeCO_3$* está prácticamente restringida a *soluciones neutras o básicas*. Solamente puede precipitar en soluciones ligeramente ácidas con valores anormalmente altos de $[Fe^{+2}]$.

En medios de *alta $[S^-]$* la *FeS_2 puede estar en equilibrio con la hematita* (lo que no muestra el diagrama).

Observaciones

- ✚ Todos *estos equilibrios: Fe_3O_4 - Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 - $FeCO_3$ y $FeCO_3$ - Fe_2O_3 están comprobados* para las asociaciones comunes observadas en la naturaleza. El diagrama sirve para dar una fundamentación química y hacerlas más cuantitativas.
- ✚ FeS (pirrotina) aparece como *fase estable en el ángulo inferior del diagrama, en equilibrio con Fe_3O_4* (comprobado naturalmente).
- ✚ Este diagrama puede ser construido en tridimensión incorporando la $[CO_3^{=}]$ o la $[S^-]$, pero es complicado. Más útil es usar una *bidimensionalidad con $[CO_3^{=}]$ o $[S^-]$ fijas*. También puede usarse la $[PO_4^{-3}]$ y $[SiO_3^{=}]$.
- ✚ Una importante *omisión es la de $FeO.OH$* (goëthita) pero como la reacción



es *lenta* se supone que *el campo de estabilidad de la goëthita coincide con el de la hematita*. Si no habría que hacer un diagrama con p_{H_2O} como variable independiente.

- ✚ Todos estos diagramas estarán contruidos suponiendo una presión atmosférica de *1atm* y una temperatura de *25°C*.
- ✚ *Como los cambios de un mineral a otro son lentos se pueden encontrar 2 especies en medios donde según el diagrama sólo debiera existir una sola especie.*

-----*