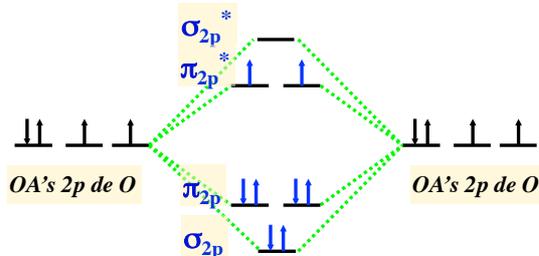
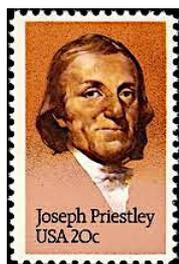




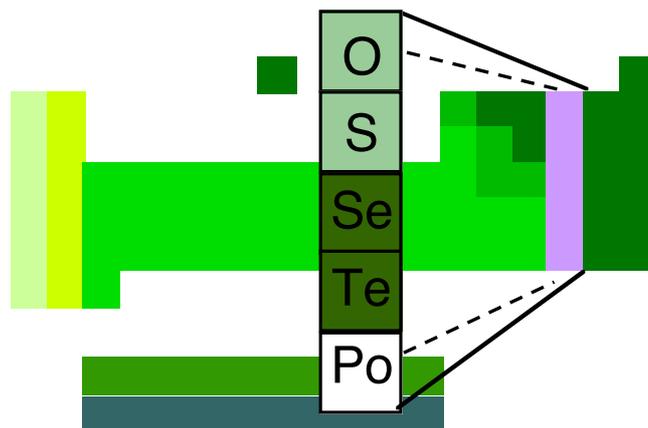
Facultat
de Química



Tema 9. Grupo 16. Oxígeno y sus Compuestos



J. Priestley
(1733-1804)



C. Scheele
(1742-1786)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 9. Oxígeno y sus compuestos

Química del Oxígeno

- 1.- Descubrimiento del oxígeno
- 2.- Tendencias grupales
- 3.- Singularidad del oxígeno
- 4.- Oxígeno elemental
- 5.- Dioxígeno
- 6.- Reactividad del dioxígeno
- 7.- Compuestos del oxígeno con enlace *covalente*
- 8.- Ozono
- 9.- Oxidos: propiedades ácido-base
- 10.- Peróxido de hidrógeno
- 11.- Comentarios/aclaraciones adicionales

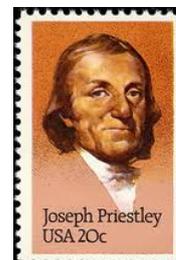
- ❑ *Incorrectamente se suele vincular cada descubrimiento a una persona. Sin embargo, los descubrimientos suelen implicar el trabajo de varias personas.*

Descubrimiento del Oxígeno

- se asocia a Joseph Priestley (1773–74)
 - 150 años antes → Cornelius Drebbel (inventor holandés),
 - describió la preparación de este gas
 - Priestley realizó estudios extensos del O₂(g)



- respiró “con valentía” este aire deflogisticado
- 1771–73, C. Wilhelm Scheele (químico sueco) preparó O₂(g)
 - por descomposición térmica de sales
 - le llamó “aire de vitriolo”
 - sus resultados se publicaron en 1777 → *demasiado tarde*



J. Priestley
(1733-1804)



C. Scheele
(1742-1786)

Descubrimiento del Oxígeno

- 1775–77, A. L. Lavoisier → identificó el oxígeno como elemento *nuevo*
 - desarrolló la moderna teoría de la combustión
 - derribó la “teoría del flogisto”
 - 1777, lo denominó oxígeno → del griego “formador de ácido”
 - creía que era *constituyente esencial de todos los ácidos*

ERROR

1. Configuración electrónica, tamaño atómico, χ

2. Tendencias Grupales

- grupo 16 (calcógenos)
- ¿Z par/impar? par ¿pocos/varios isótopos estables? varios
- ¿configuración electrónica capa de valencia?
 - $ns^2 np^4$ {Se \rightarrow [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$ // Te \rightarrow [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$ }
- tendencia en radio covalente y χ al descender en el grupo
 - radio covalente aumenta
 - cambio abrupto en el tamaño O \rightarrow S
 - ¿cómo varía la electronegatividad, χ ?
 - disminuye con irregularidades, $\chi(\text{Se}) > \chi(\text{S})$ ¿por qué? (*)
 - (disminución abrupta χ , O \rightarrow S)

	Oxígeno	Azufre	Selenio	Teluro
nº isótopos naturales	$^{16}\text{O}, ^{17}\text{O}, ^{18}\text{O}$,	4 isótopos	6 isótopos	8 isótopos
radio covalente (Å)	0,66	1,03	1,17	1,37
χ (Allred-R)	3,5	2,4	2,5	2,0

(*) menor efecto pantalla electrones 3d

5

2. Carácter no metálico/metálico

2. Tendencias Grupales

- a) ¿cómo varía el carácter metálico al descender en el grupo?
 - oxígeno, azufre, “selenio” \rightarrow no metales
 - teluro \rightarrow *semimetal*
 - Po (baja resistividad eléctrica) \rightarrow metal
 - conductividad disminuye al aumentar temperatura (*)
 - » típico de metales
- b) ¿efectos del aumento del carácter metálico?
 - ¿estabilidad aniones X^{2-} ? \rightarrow disminuye
 - ¿tendencia a formar X^{2+} ? \rightarrow aumenta
 - cierta química catiónica
 - S, Se, Te \rightarrow no atacados por ácidos minerales
 - Po atacado por ácido mineral \rightarrow Po^{II} rosa (**)
 - » Po metal reductor

resistividad eléctrica ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)

Se (común)	10^{16}	no metal
Teluro	10^6	semimetal
Polonio	43	metal (*)

(**) oxidado rápidamente a $\text{Po}(\text{IV})$ (amarillo) por productos radiolíticos del disolvente

6

3. Puntos de fusión y de ebullición

- aumentan al descender O → Te
 - característico de → no metales moleculares
- disminuyen Te → Po
 - característico de → metales (*)

2. Tendencias Grupales

	p.f.(°C)	p.e.(°C)
O ₂	-219	-183
S ₈	119	445
Se ₈	221	685
Te	452	987
Po	254	962

4. Estados de oxidación

- ¿oxígeno? → -2, -1, 0 (positivos sólo con Flúor: F₂O)
- ¿S, Se, Te? → presentan todos los E.O.'s pares
 - -2, +2, +4, +6
- ¿tendencias al descender en el grupo?
 - ¿estabilidad E.O.'s -2 y +6? → disminuye
 - ¿estabilidad E.O. +4 vs. +6? → aumenta (efecto *par inerte*)
 - compuestos de Se^{IV} o Te^{IV} termoquímicamente más estables que sus análogos con EO = +6 (generalmente oxidantes fuertes)
 - en S ocurre lo contrario

(*) el enlace metálico se debilita al aumentar el n° cuántico principal

7

5. Tendencia a la formación de enlaces múltiples y cadenas

Energía de enlace (kJ·mol ⁻¹)	O–O	S–S	Se–Se	Te–Te
enlace σ	142	270	210	140
enlace π	350	155	125	---
enlace doble ($\sigma+\pi$)	492	423	---	---

- energía de enlace σ → O < S > Se > Te
 - ¿por qué no es máxima en O?
 - molécula O₂ pequeña → fuerte repulsión PS–PS
- energía de enlace π → O > S > Se > Te
- Oxígeno → mayor tendencia a formar enlace múltiple (O₂, O₃)
 - ¿tendencia a formar cadenas? → poca (enlace π más fuerte que σ)
- S, Se, Te → enlace σ más fuerte que π
- todos los calcógenos no metálicos → forman cadenas homonucleares
 - todos forman anillos → excepto oxígeno

8

5. Tendencia a la formación de enlaces múltiples y cadenas

2. Tendencias Grupales

- **azufre**

- gran tendencia a formar cadenas y anillos
- sólo superado por el carbono

	estado natural	enlace
O ₂	gas, diatómico	múltiple
S ₈	sólido, anillos 8 átomos	σ
Se ₈	sólido, anillos 8 átomos	σ
Te	sólido, cadenas	σ

- **tendencia a la formación de enlaces múltiples con otros elementos**

- disminuye al descender en el grupo: O > S > Se > Te
- prácticamente se limita a O y S con elementos ligeros 2º período y P



gas incoloro



líquido



líquido amarillo
(inestable, polimeriza fácilmente)



no conocido



gas incoloro



polímero



red iónica polarizada

9

3. Singularidad del oxígeno

- **Gran diferencia propiedades químicas del Oxígeno con resto grupo**

- variación propiedades más gradual S → Po

- **¿CAUSAS? → parecidas a las del N**

- 1) el oxígeno no puede formar más de 4 enlaces covalentes ¿por qué?
 - no puede expandir octeto → sólo tiene 4 OA's capa valencia
 - » O con Flúor → un único óxido OF₂
 - » S con F → varios compuestos SF₆, SF₄...
 - » compuestos formalmente análogos de S, Se, Te no existirán para O
- 2) mayor χ del Oxígeno
 - compuestos formalmente análogos de S, Se, Te ¿enlace?
 - » menos iónico

- **formación enlaces–H**

- » sólo en compuestos de oxígeno con enlace O–H

Energía de enlace (kJ·mol ⁻¹)			
O=C	799	O=N	607
O–C	358	O–N	201

- 3) mayor tendencia oxígeno a formar enlaces múltiples

10

1. Abundancia

- elemento más abundante de la Tierra → ~ 50% (peso)

2. Propiedades atómicas

- a) *energía de ionización*
 - elevada → no existe química catiónica
 - excepto cationes poliatómicos: O_2^+ PtF_6^-
- b) *2ª afinidad electrónica desfavorable ¿por qué?*
 - O^- pequeño tamaño
 - fuerte repulsión interelectrónica
 - “existe” el anión O^{2-} → en óxidos iónicos
 - formación desfavorable O^{2-} → compensada por elevada U_0

1ª E. I. (kJ·mol ⁻¹)		1313,5
A. E. (kJ·mol ⁻¹)		
(O + e ⁻ → O ⁻)	AE ₁	-141
(O ⁻ + e ⁻ → O ²⁻)	AE ₂	+744
(O + 2 e ⁻ → O ²⁻)	AE _T	+603
radio covalente (Å)		0,66
Electronegatividad χ		3,5

3. Formas alotrópicas (diferentes unidades moleculares)

- $O_2(g)$ → dioxígeno, forma alotrópica estable
- $O_3(g)$ → trioxígeno (ozono), inestable $\Delta G_f^\circ = + 163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(*) se conocen especies con O^- pero son inestables

11

4. Oxígeno elemental

4. Isótopos del Oxígeno

- Isótopos y Geología: ^{18}O
 - de cada 500 átomos de Oxígeno
 - 1 átomo (^{18}O) con mayor masa que los otros 499
 - átomo ^{18}O → pds físicas ligeramente distintas
 - presión vapor ($H_2^{18}O$) < presión vapor ($H_2^{16}O$)
 - » en el equilibrio: $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$
 - » menor cantidad $H_2^{18}O$ en fase gaseosa (menor volatilidad)
 - *Aplicación:* determinación temperatura mares antiguos
 - aguas tropicales → mayor evaporación
 - mayor concentración relativa $H_2^{18}O(l)$ en el mar
 - afecta a todos los equilibrios marinos donde intervenga oxígeno
 - hace millones de años → formación de conchas marinas
 - » determinar relación isotópica del oxígeno en $CaCO_3$ de la concha
 - » mayor % de ^{18}O → mayor tª del antiguo mar

4. Oxígeno elemental

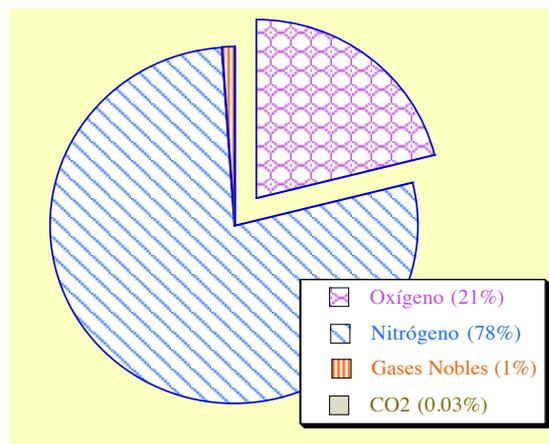
isótopo	abundancia (%)
^{16}O	99,763
^{17}O	0,037
^{18}O	0,200

12

1. Estado natural ¿cómo se presenta el O₂?

- gas incoloro e inodoro
- atmósfera → 21% (v/v)
 - difícil de licuar → líquido azul pálido
 - p.e. = -183 °C ; p.f. = -219 °C
- bajos p.f. y p.e. ¿por qué?
 - fuerzas intermoleculares débiles
 - molécula apolar con baja M_r

5. Dioxígeno (O₂)



2. ¿cómo se formó el O₂?

- gas oxidante
 - no se presenta normalmente en atmósferas planetarias
- atmósfera planetaria normal → reductora
 - H₂, CH₄, NH₃, CO₂
- hace ~ 2,5·10⁹ años → se inició proceso fotosintético (CO₂ → O₂)
 - atmósfera actual terminó su formación → ~ 50·10⁶ años

3. Solubilidad en H₂O

5. Dioxígeno (O₂)

- poco soluble en agua
 - suficiente para mantener la vida acuática
- ¿por qué es menos soluble que CO₂?
 - fuerzas intermoleculares O₂-H₂O más débiles
 - mayor solubilidad del CO₂ se debe a que las interacciones tipo London son más intensas y determinantes (es más polarizable que O₂)

°C	0°	25°
mg/L	14	8,8

	i = O ₂	i = CO ₂
mol/L	1,3·10 ⁻³	2,3·10 ⁻²

- ¿como varía la solubilidad de los gases con t^a?
 - disminuye al aumentar temperatura
 - aguas frías corrientes de Labrador y Humbolt *mayor abundancia de peces*

NOTA

- para poder comparar la intensidad de las interacciones intermoleculares entre gases disueltos en H₂O(l)
 - la presión parcial de los gases ha de ser la misma

3. Solubilidad en H₂O

5. Dioxígeno (O₂)

- **Demanda biológica de Oxígeno (DBO) de un río o lago**
 - **DBO elevada → bajos niveles de O₂**
 - indica posible problema vida acuática
 - **¿origen DBO elevada?**
 - **eutroficación**
 - » crecimiento excesivo de algas o plantas acuáticas
 - **contaminación térmica**
 - » aporte de agua caliente resultante de refrigeración industrial
 - » p. ej. centrales nucleares

15

4. Obtención y aplicaciones del O₂

5. Dioxígeno (O₂)

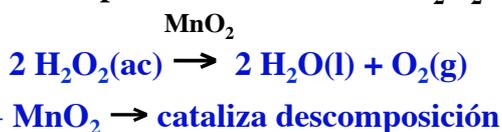
• 1.- Obtención industrial

▪ destilación fraccionada aire líquido

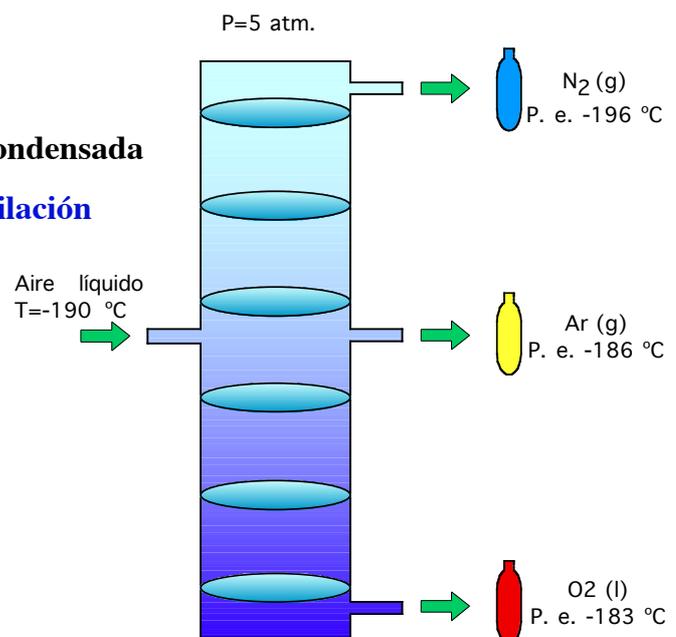
- se licúa el aire
 - » un aumento de P favorece fase condensada
- se introduce en una columna de destilación
- se evapora 1º el más volátil (N₂)
- controlando condiciones P y T
 - » se separan N₂, Ar, O₂

• 2.- Obtención en laboratorio

▪ a) descomposición catalítica de H₂O₂



▪ b) descomposición térmica de clorato potásico (t^a > 370 °C)



16

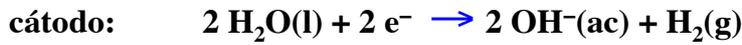
4. Obtención y aplicaciones del O₂

5. Dioxígeno (O₂)

• 2.- Obtención en laboratorio

▪ c) electrolisis del agua(l)

- electrolisis disolución acuosa de NaOH(25%) o de KOH(34%)
- inconveniente → coste electricidad



• 3.- Aplicaciones

- reactivo industrial importante → se utilizan ~ 10⁹ T/año
- industria del acero; síntesis de HNO₃ a partir de NH₃; TiO₂ a partir de TiCl₄
- combustible (oxidante) cohetes espaciales
- usos médicos hospitales
 - respiración asistida pacientes con problemas respiratorios
 - mayor presión parcial O₂ facilita su absorción en pulmones
 - » a mayor P se favorece la fase disuelta vs. la fase gas

17

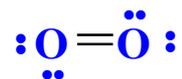
5. Enlace en el O₂

5. Dioxígeno (O₂)

• 1.- O₂ en estado fundamental

▪ estructura de Lewis no satisfactoria ¿por qué?

- no permite explicar magnetismo O₂
- es paramagnético (atraído hacia el campo magnético)
- momento magnético consistente con 2 electrones desapareados

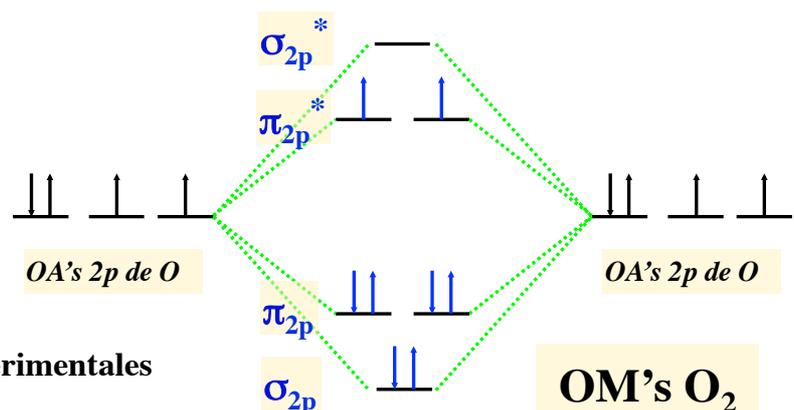


▪ justificación mediante TOM

- solapamiento OA's 2p
- ¿e⁻ desapareados?
- ¿OE?

» OE = 2

» consistente con datos experimentales



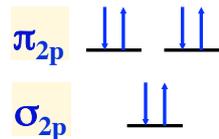
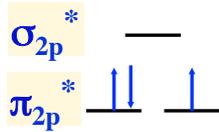
18

5. Enlace en el O₂

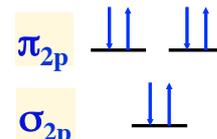
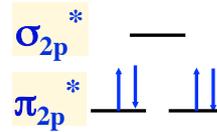
Aniones Superóxido y Peróxido

• 2.- Especies reducidas del O₂

OM's superóxido O₂⁻



OM's peróxido O₂²⁻



especie	distancia (Å)	nº e ⁻ π*	O.E.	pds magnéticas
O ₂	1,21	2	2	paramagnético
O ₂ ⁻	1,33	3	1,5	paramagnético
O ₂ ²⁻	1,48	4	1	diamagnético

19

6. Estados excitados singlete del O₂

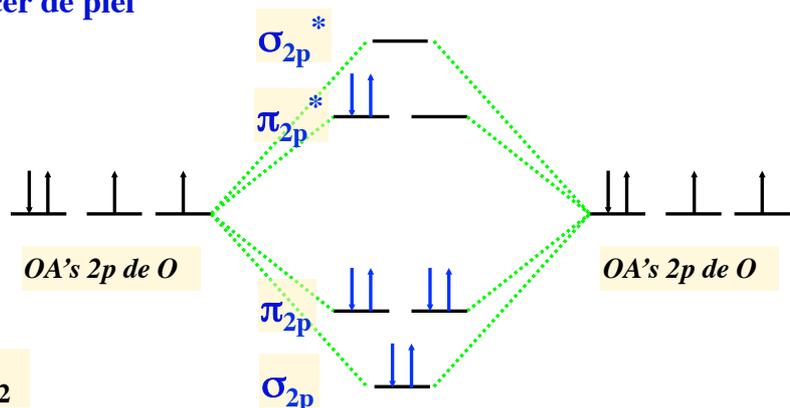
5. Dioxígeno (O₂)

• 1.- 1er estado excitado

- se requiere un aporte de 95 kJ/mol

1er estado excitado singlete (¹Δ_g) O₂

- electrones antienlazantes apareados en orbital π* → diamagnética
- no es estable → revierte en segundos o minutos
- vida media → suficiente para participar en reacciones químicas
 - probable inductor del cáncer de piel



1er estado excitado (¹Δ_g) O₂

20

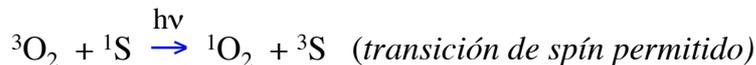
• 1.- 1er estado excitado ¿cómo se puede preparar?

- i) tratando agua oxigenada con NaClO

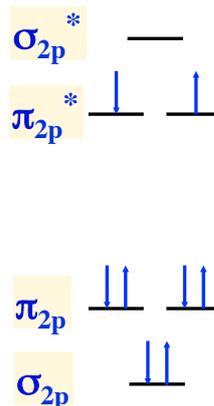


- ii) irradiando O₂ con UV en presencia de sensibilizadores

– *colorante sensibilizador tipo fluoresceína o hidrocarburo policíclico*

• 2.- 2º estado singlete (¹Σ_g) O₂

- se requiere un aporte de 158 kJ/mol
- inversión spín 1 electrón antienlazante
 - sorprende mayor aporte energético
- forma singlete, diamagnética
 - de menor importancia
 - vida media muy corta



2º estado excitado
(¹Σ_g) O₂

- forma compuestos con casi todos los elementos del sistema periódico
 - excepto → gases nobles más ligeros
- con mayoría de los elementos → compuestos termoquímicamente estables
- debería ser muy reactivo
- a) ¿con qué elementos *reacciona directamente*?
 - con casi todos los elementos del SP
 - a tª ambiente o elevada
 - excepción → gases nobles, halógenos, metales nobles (Pt, Au) (*)
- b) a tª ambiente → baja reactividad del O₂ ¿por qué?
 - muchas de las posibles reacciones → elevada E_a
 - impedimento cinético (termoquímica favorable)
 - en contacto indefinido con C, S o H₂ → reacción inapreciable
 - » si se inicia → puede ser violenta



explosiva

(*) W y Mo son muy estables al aire (se pasivan); pero calentados al rojo con O₂ → MO₃

• ¿a qué se debe esta inercia?

- enlace O=O fuerte → ΔH_p = 496 kJ·mol⁻¹
 - iniciar la reacción → requiere temperatura elevada

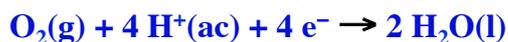
• ¿combustiones espontáneas?



- importante estado de división del reactivo
 - metales activos finamente pulverizados (Fe, Zn, Pb)
 - » pueden arder en aire → a t^a ambiente
 - » sustancias *pirofóricas*
 - calor de reacción se acumula en alguna zona del reactivo
 - » calentamiento local (sólidos malos conductores calor)
 - » se alcanza E_a → reacción transcurre/se propaga con rapidez
- $$2 Zn(polvo) + O_2(g) \rightarrow 2 ZnO(s)$$
- » si el cinc es granular → necesario calentar

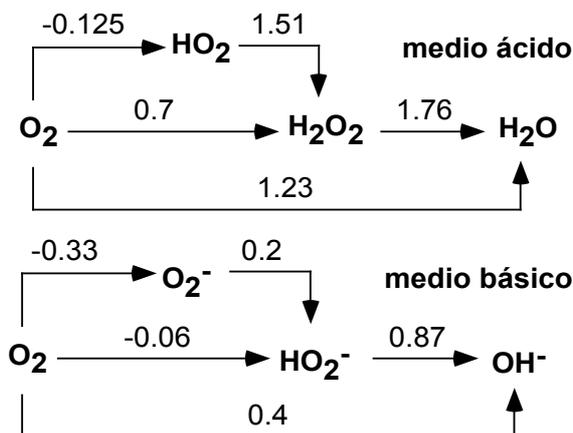
• c) Reacciones del O₂ en medio acuoso

- buen oxidante en medio ácido [E°(O₂/H₂O) = 1,229 V]

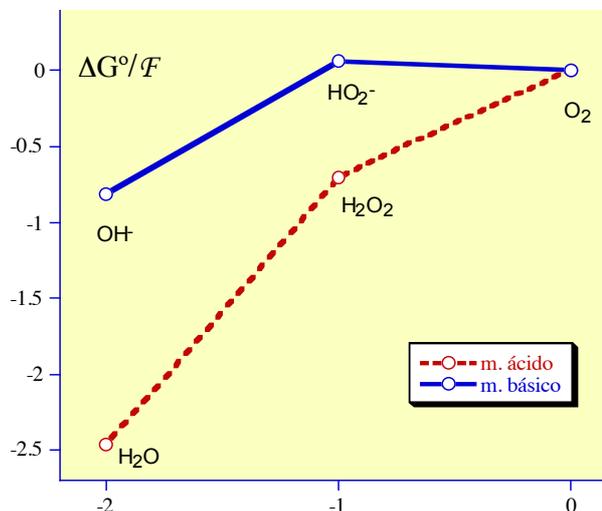


- capacidad oxidante → depende del pH

$$E'' = E^\circ + (0,0592/4) \log [H^+]^4$$



[H ⁺ (ac)]	E°° (V)
10 ⁻⁷	0,816
10 ⁻¹⁴	0,403



(*) O₂⁻ + H⁺ → HO₂ (pK_a ≈ 2)

pK_a(H₂O₂) ≈ 11,6

- c) Reacciones del O₂ en medio acuoso
 - reacciones termoquímicamente viables → pueden ser lentas
 - elevada E_a
 - ¿por qué son lentas?
 - reducción directa a H₂O → poco probable ¿por qué? (*)
 - » requiere choque simultáneo de 1 molécula O₂ con 4 H⁺ y transferencia de 4 e⁻
 - mayoría reacciones del O₂(g) ocurren a través del intermedio H₂O₂
 - O₂ debería oxidar a cualquier reductor con E° < 1,23 V
 - suele ser lenta cuando al reductor le corresponde un potencial E°
 - » 1,23 > E° > 0,69 (lenta reducción del H₂O₂)
 - ¿cómo podemos aumentar velocidad de reacción?
 - ¿catalizador descomposición redox del H₂O₂?
 - » añadir pequeña cantidad ión metálico transición: p. ej. Cu²⁺



7. Compuestos del oxígeno con enlace esencialmente covalente

¿Cómo se une el oxígeno en estos compuestos?

- “generalmente” el oxígeno forma
 - 2 enlaces covalentes (a veces 3, H₃O⁺)
 - 1 enlace múltiple → suele ser doble
- a) 2 enlaces covalentes → muchos compuestos X–O–X (base de Lewis)
 - ¿geometría molecular? ¿ángulo predicho?
 - 1ª regla modelo RPECV → molécula angular
 - ¿por qué el ángulo < 109,5°? (2ª regla modelo)
 - ¿por qué el ángulo FOF < HOH?
 - » 3ª regla modelo RPECV
 - ¿por qué el ángulo en OCl₂ y O(CH₃)₂ es mayor de lo predicho?
 - repulsión estérica entre 2 átomos de cloro grandes
 - (o 2 grupos metilo)

molécula	ángulo
OF ₂	103°
OH ₂	104,5°

molécula	ángulo
OCl ₂	111°
O(CH ₃) ₂	111°

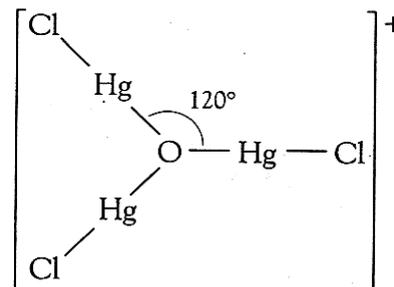
7. Compuestos del oxígeno con enlace esencialmente covalente

- **b) 1 enlace múltiple → muchos compuestos**

- $C \equiv O$, $O=C=O$, $R_2C=O$, $O=CCl_2$ $O=SCl_2$ (cloruro de tionilo)
- $O=PF_3$ $O=P(OH)_3$ enlace π OP

- **c) 3 enlaces covalentes**

- H_3O^+ → piramidal
- ROH_2^+ , R_2OH^+ , R_3O^+ → piramidales
- **irregularidad:** $[O(HgCl)_3]^+$ → ión-molécula plana



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

- todos los átomos coplanares (plano xy)
- O utiliza hibridación sp_xp_y para la red σ (y $3e^-$ para estos enlaces)
- orbital p_z (con $2e^-$) del átomo O solapa con orbitales vacíos p_z de Hg (*)
 - » enlace π deslocalizado

- **d) formación de cadenas → poca tendencia**

- especies con 3 o 4 átomos de oxígeno en cadena → muy inestables

(*) $[Hg] \rightarrow [Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^0$ [usa hibridación sp_x (y $2e^-$) para formar 2 enlaces σ lineales]

27

1. Ozono, O_3 : Estado físico, toxicidad

8. Trioxígeno (ozono O_3)

- alótropo de oxígeno → cadena de 3 átomos de oxígeno $:\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}: \leftrightarrow :\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}:$

- termoquímicamente inestable y extremadamente **tóxico**

- $3/2 O_2(g) \rightarrow O_3(g)$ $\Delta G_f^\circ = +163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¿ ΔS_f° ? ¿ $\Delta H_f^\circ > 0 < \Delta G_f^\circ$?

- gas diamagnético (poco soluble en agua), olor penetrante **metálico**

- olor metálico se puede detectar → $[O_3] \sim 0,01 \text{ ppm}$

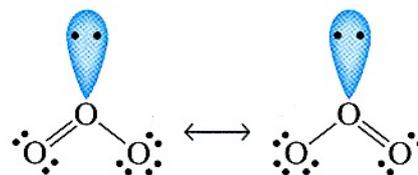
- ¿por qué O_3 tiene mayor p.f. (-193°C) y p.e. (-112°C) que O_2 ? ¿ O_3 polar/apolar?

- mayor M_r , sustancia polar ($\mu = 0,58 \text{ D}$)

- gas: **azulado**
- líquido: **azul oscuro**
- sólido: **violeta-negro**

» colores debido a intensa absorción región visible

» absorbe radiación: $\lambda = 500\text{--}700 \text{ nm}$ (verde+amarillo+rojo) (*)



(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

(*) no absorbe radiación de $370\text{--}500 \text{ nm}$ (azul+violeta)

28

1. Estado físico, toxicidad

- se descompone generando O₂
 - descomposición fases condensadas → explosiva
 - manipulación O₃(l) → peligrosa ¿cómo se generará? *in situ*
- extremadamente tóxico
 - nivel máximo permitido exposición prolongada → 0,1 ppm
- ¿dónde está presente?
 - en zonas de alto voltaje
 - después de una descarga eléctrica (ver obtención)
 - fotocopiadoras e impresoras láser → nivel alto O₃ en oficinas
 - » causa probable de fatiga y dolores de cabeza
 - » irritación membrana de la mucosa
 - copadoras actuales → bajos niveles ozono



**mantener salas
bien ventiladas**

1. Estado físico, toxicidad

- tóxico para las personas
 - problemas respiratorios (asmáticos)
 - envejecimiento tejido pulmonar

<u>Niveles de ozono (ppm)</u>	<u>Efectos en los seres humanos</u>
0,020–0,050	Concentración mínima para detectar su olor
0,300	Irritación de nariz y garganta
1–3	Fatiga, dolor de cabeza y pérdida de la coordinación
9	Congestión / enfermedades pulmonares
15	Posibles efectos mortales incluso tras breve exposición

mayor incidencia de **leucemia** en trabajadores centrales eléctricas
agente probable → **OZONO**

1. Estado físico, toxicidad

- fitotóxico para las plantas
 - reduce la fotosíntesis
 - reducción drástica de la producción vegetal
- ataca fibras textiles naturales y sintéticas
 - deterioro polímeros orgánicos
 - afecta seriamente al caucho
 - formación de grietas en neumáticos de los coches

8. Trioxígeno (ozono O₃)

Niveles de ozono (ppm)	Planta	Tiempo de exposición	Efectos observados
0,050	Rábano	20 días (8h/día)	50% reducción rendimiento
0,070	Clavel	70 días	50% reducción desarrollo floral
0,100	Tabaco	5,5 horas	50% reducción germinación del polen y en el crecimiento del tubo polínico

31

2. Estructura y Enlace

- a) geometría y enlace O₃
 - ¿geometría molecular?
 - angular
 - sustancia polar → $\mu = 0,58$ D
 - ambos enlaces idénticos → OE = 1,5
 - datos exptales

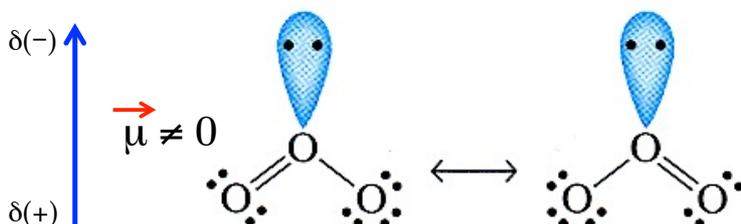
8. Trioxígeno (ozono O₃)

	ángulo	distancia (Å)
O ₃	117°	1,28
O ₂	---	1,21
O-O	---	1,48



- se pueden justificar a nivel simple → Lewis + RPECV
- 2 formas resonantes

» equivale a deslocalización enlace π



- sustancia polar → $\mu = 0,58$ D
 - no hay polaridad de enlace
 - pero ... hay distribución asimétrica de carga

(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

32

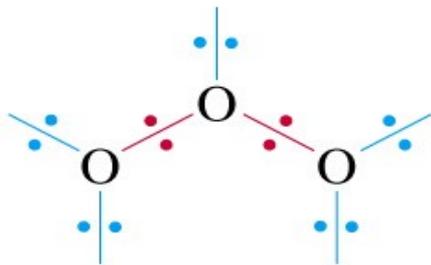
2. Estructura y Enlace

8. Trióxígeno (ozono O_3)

• b) Justificación con TOM (racionalización del enlace conocida la geometría molecular)

▪ i) red de enlaces σ (plano xy)

- cada átomo de Oxígeno
 - » usa híbridos “ sp^2 ” (sp_xp_y) para enlace O–O
- O terminales hibridación sp^2
 - » no es necesaria pero simplifica
- cada oxígeno le queda un OA p_z disponible



❖ red de enlaces σ del O_3

- De los 18 electrones de valencia se asignan:
 - 4 e^- para enlaces σ
 - 10 e^- para los pares solitarios
 - quedan 4 electrones para los OM's π

(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

33

2. Estructura y Enlace

8. Trióxígeno (ozono O_3)

• b) Justificación con TOM (racionalización del enlace conocida la geometría molecular)

▪ ii) formación enlace π en O_3

- cada átomo de Oxígeno
 - » dispone de un orbital atómico p_z para enlace π
- solapamiento de 3 OA's generan 3 OM's

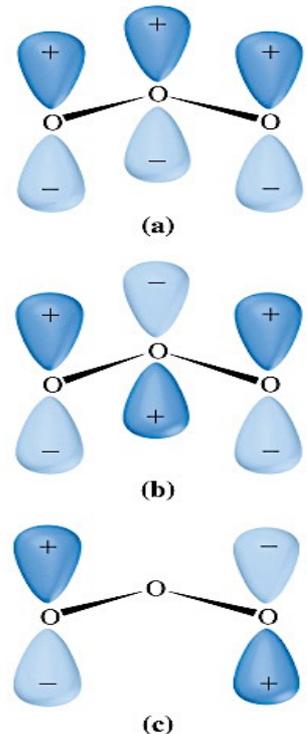
$$\gg \pi^b = \Psi p_{zA} + \Psi p_{zB} + \Psi p_{zC}$$

$$\gg \pi^* = \Psi p_{zA} - \Psi p_{zB} + \Psi p_{zC}$$

$$\gg \pi^{\text{no enlazante}} = \Psi p_{zA} - \Psi p_{zC}$$

» 2 electrones en el enlazante π^b

» 2 electrones en el no-enlazante π^{nb}



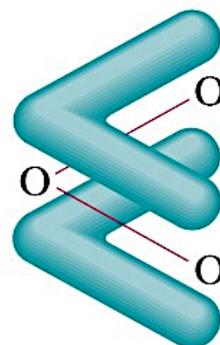
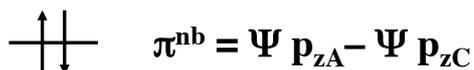
(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

34

2. Estructura y Enlace

8. Trioxígeno (ozono O₃)

• b) Justificación con TOM



(b) Delocalized π molecular orbital

(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

¿orden de enlace?

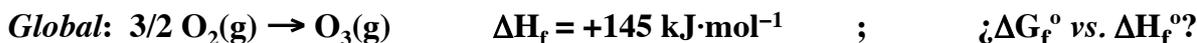
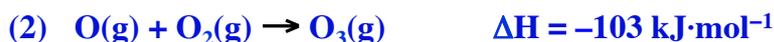
$$\text{O.E.} = 1 + (1/2) = 1,5$$

35

3. Síntesis de O₃

8. Trioxígeno (ozono O₃)

• formación de O₃ a partir de O₂ → endotérmica



• síntesis: pasar corriente O₂(g) sobre arco eléctrico de 10–20 kV (descargas eléctricas)

- provoca disociación en átomos (poco eficiente)



- átomos de O se pueden recombinar por 2 vías



- reacción (2) más rápida → baja E_a ~ 17 kJ·mol⁻¹

– se forma en mayor proporción O₃

– no se suele superar más del 10% de O₃

» limitación: baja eficiencia de la formación de O atómico (*)

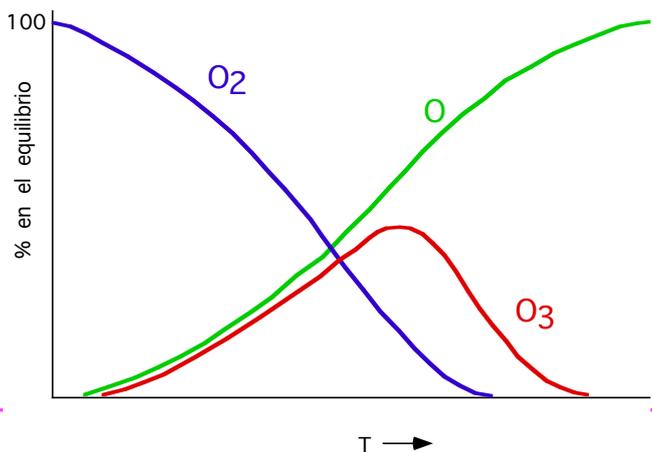
(*) como la disociación del O₂ es poco eficiente habrá más O₂ que O atómico

36

4. Equilibrio termoquímico O_3/O_2

8. Trioxígeno (ozono O_3)

- O_3 se descompone lentamente $\rightarrow O_2$
 - metaestable \rightarrow descomposición lenta incluso a 250 °C
 - en ausencia de catalizadores o radiación UV
 - equilibrio entre especies determinado por 3 reacciones



- a baja $t^a \rightarrow O_2$ estable y dominante
- a alta $t^a \rightarrow O$ predominante
- a t^a 's intermedias
 - máxima formación de O_3
 - enfriamiento brusco
 - persiste la $[O_3]$ (por ser metaestable)

37

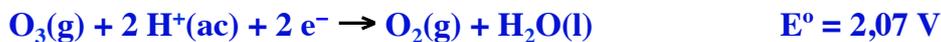
5. Reactividad del O_3 y aplicaciones

8. Trioxígeno (ozono O_3)

- O_3 de los oxidantes más energéticos $\rightarrow E^o(\text{"O}_3/\text{H}_2\text{O"})) = 2,07 \text{ V}$
 - mejor oxidante que $O_2 \rightarrow E^o(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$
 - pocos mejores oxidantes: p. ej. F_2, F_2O y XeO_6^{4-} (perxenato); $E^o(H_4XeO_6/XeO_3) = 2,42 \text{ V}$

1.- disolución acuosa

- a) medio ácido: ¿n° átomos O que se reducen?



- b) ¿cómo varía el poder oxidante con el pH?

$$E^{o'} = E^o + (0,05916 / 2) \log [H^+]^2$$

- c) estabilidad en medio acuoso

- O_3 descomposición rápida en medio ácido $\rightarrow O_2$
- más estable en medio alcalino

- » NaOH 1M (25°C) \rightarrow vida media ~ 2 minutos
- » NaOH 5M (25°C) \rightarrow vida media ~ 40 minutos
- » NaOH 20M (25°C) \rightarrow vida media ~ 83 minutos

$[H^+(ac)]$	$E^{o'} \text{ (V)}$
1 M	2,07
10^{-7}	1,65
10^{-14}	1,24

38

• 2.- reacción con yoduro

- oxida cuantitativamente I⁻ a I₂
- *aplicación* → determinación de O₃



- I₂ formado se valora con S₂O₃²⁻

• 3.- reacción con olefinas

▪ *aplicación*

- determinar “*posición*” dobles enlaces en moléculas orgánicas
 - » obtención de otros grupos funcionales

- forma compuestos de adición → *ozónidos*

- por hidrólisis → derivados carbonílicos



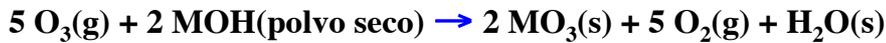
• 4.- aplicación como bactericida

- por su capacidad oxidante
- eliminación de bacterias en aguas embotelladas
- *principal aplicación* → potabilización de agua para consumo humano
 - oxidante limpio e inocuo
 - *pero no es duradero se descompone* → generarlo *in situ*
 - agua potabilizada adicionar algo de Cl₂ para su distribución
 - » no es peligroso ¿por qué?
 - » la posible generación de halometano cancerígeno será muy baja
 - » ya que habrá poca materia orgánica en la red de distribución

• 5.- Ozónidos (O₃⁻)

▪ a) Formación y estabilidad

– con hidróxidos alcalinos anhidros a baja temperatura ($t^a < -10^{\circ}\text{C}$)



– MO₃ → compuesto marrón-rojizo, paramagnético

▪ estabilidad compuestos M^IO₃

– Cs > Rb > K > Na

▪ estabilidad compuestos M^{II}(O₃)₂

– Ba > Sr > Ca

– catión voluminoso estabiliza más la red cristalina

▪ se descomponen a $t^a > \text{ambiente}$ → superóxido (O₂⁻)• 5.- Ozónidos (O₃⁻)

▪ b) Estructura del anión ozónido

– forma angular → “similar” a ozono

– paramagnético

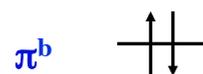
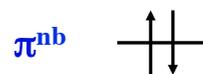
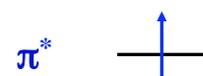
– longitud de enlace 135 pm

» mayor que en ozono (128 pm)

» O₃⁻ enlace más débil

– diagrama OM's “semejante” al del O₃

– electrón adicional desapareado en OM π*



$$\text{O.E.} (\text{O}_3^-) = 1,25 < \text{OE O}_3$$

– consistente con datos experimentales

1. Comportamiento ácido-base de los óxidos



- **óxidos ácidos:** *mayoría de los óxidos de no metales*
 - N_2O_5 , SO_2 , CO_2 , ... (algunos metales en EO↑: p.ej. Mn_2O_7 , CrO_3)
- **óxidos básicos:** *mayoría de los óxidos metálicos*
 - Na_2O , CaO , CuO , Y_2O_3 , ...
- **óxidos anfóteros:** BeO , Al_2O_3 , ZnO , ...
 - con iones metálicos polarizantes y generalmente óxidos de semimetales
- **óxidos neutros:** *escasos, insolubles en agua*
 - N_2O , CO , ...

1. Comportamiento ácido-base de los óxidos

	1	2	13	14	15	16	17	18
1	Li	Be	B	C	N	O	F	He
2	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ne
3	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5	Cs	Ba	Tl	PbO	Bi		At	Rn
7	Fr	Ra						

Óxidos básicos (pointing to groups 1 and 2)

Óxidos ácidos (pointing to groups 13-17)

Óxidos anfóteros (pointing to PbO and Bi)

PbO₂ es ácido
Bi₂O₃ básico

1. Comportamiento ácido-base de los óxidos

- 1.- Características de los óxidos ácidos
 - compuestos típicamente moleculares
 - gases, líquidos, sólidos volátiles
 - acidez aumenta con el estado de oxidación del no metal
 - si son solubles en agua → se forman oxoácidos
 - $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$
 - $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$
 - reaccionan con las bases → sales
 - óxido no metal + base → sal + agua
 - » $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (*)
 - » SiO_2 se disuelve con bases fuertes
 - » (disoluciones fuertemente alcalinas atacan al vidrio)

(*) las disoluciones básicas se carbonatan

45

1. Comportamiento ácido-base de los óxidos

- 2.- Características de los óxidos básicos
 - compuestos iónicos
 - sólidos
 - los solubles en agua → hidróxidos metálicos
 - $\text{O}^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$
 - $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$
 - » $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Li}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$
 - » $\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$
 - reaccionan con los ácidos → sales y agua
 - $\text{CaO}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



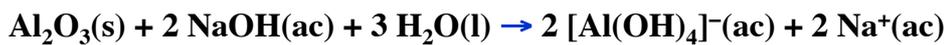
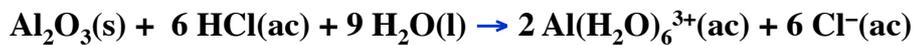
un agricultor utilizando CaO para disminuir la acidez del suelo

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

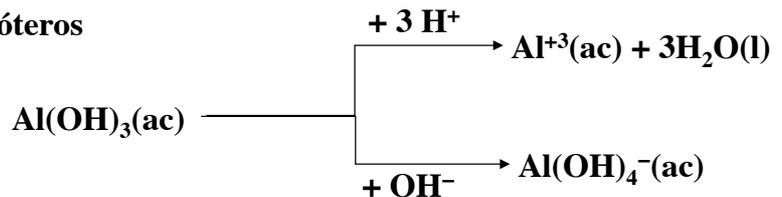
46

• 3.- óxidos anfóteros

- compuestos de red covalente polarizada, o de naturaleza polímera
 - sólidos
- se comportan como ácido y como base
- poco solubles en agua
 - se pueden disolver en disoluciones muy ácidas o muy básicas



- sus hidróxidos suelen ser anfóteros



• 4.- Reacciones ácido-base de los Oxidos

- reacción más común de los óxidos

– óxido ácido + óxido básico \rightarrow sal



2. Definición ácido-base de Lux-Flood

- definición útil para interpretar reacciones **entre óxidos en medio anhidro**
 - como las que ocurren en mezclas fundidas de óxidos

– Metalurgia y Cerámica

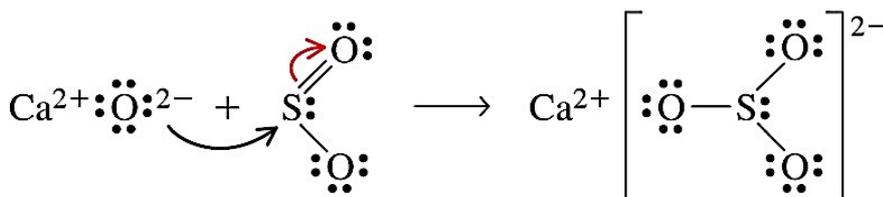
- **ácido:** aceptor de iones óxido, O^{2-} ,



- **base:** dador de iones óxido, O^{2-} ,



ácido base



Reaccion ácido-base de Lewis

	ácido/base Lewis
Ca^{2+}	ácido
O^{2-}	base
CaO	complejo ácido-base
SO_2	ácido

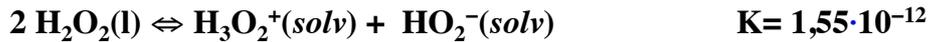
- ¿cómo se genera el SO_2 ?
 - en la combustión de combustibles fósiles
 - en fundiciones metálicas y otros procesos industriales
- SO_2 se emitía al ambiente → contaminante generador de lluvia ácida
- ¿cómo puede la industria evitar su emisión?
 - reacción con un óxido básico: $\text{CaO(s)} + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_3(\text{s})$
- ¿qué podemos hacer con el CaSO_3 ?
 - CaSO_3 se oxida en presencia de aire: $2 \text{CaSO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CaSO}_4(\text{s})$
 - ¿y qué hacemos con el CaSO_4 ?
 - 1) conversión a SO_2 y CaO : $2 \text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CaO} + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2$
 - » CaO se puede reciclar ; el SO_2 varias opciones
 - 2) obtención de fertilizante: $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - » CaCO_3 se puede reciclar ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fertilizante

- a) líquido viscoso, casi incoloro, p.f. = $-0,9^\circ\text{C}$, p.e. = 152°C ,
 - viscosidad → elevada asociación por enlace-H (baja movilidad)
 - fuerte asociación molecular
 - consistente con elevada entropía de vaporización → $\Delta S_v^\circ = 145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 - » considerable destrucción orden local al vaporizar el líquido
 - » Regla de Trouton:
 - » sustancias con débil asociación molecular → $\Delta S_v^\circ \approx 90 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 - enlace-H en fase condensada (l, s)
- b) ¿por qué es buen disolvente de compuestos iónicos?
 - molécula polar
 - momento dipolar elevado → $\mu = 2,13 \text{ D}$
 - mayor que el del agua
 - constante dieléctrica $D = 93 (25^\circ\text{C}) > D(\text{H}_2\text{O}) = 81,5$ (*)

1. Propiedades del H_2O_2

10. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

c) autoionización



- $K_{H_2O_2} > K_w$ del agua

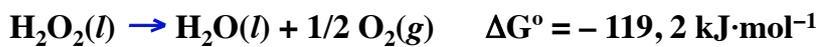
d) toxicidad

- sustancia extremadamente corrosiva
- manipular con EPI adecuado (*equipo de protección individual*)



2. Estabilidad térmica

a) termoquímicamente inestable vs. descomposición (dismutación)



- en estado puro a t^a ambiente \rightarrow descomposición lenta
 - elevada energía de activación
- si se calienta \rightarrow se descompone antes de hervir
 - descomposición puede ser *explosiva*

51

2. Estabilidad térmica

10. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

b) multitud de sustancias catalizan su descomposición

- iones metálicos de transición,
- metales finamente divididos,
- sangre, polvo
- rugosidad pared del contenedor,
- los pocos iones que libera pared recipiente vidrio pueden iniciar descomposición
- *se guarda en botella de plástico (*)*

c) suele contener estabilizantes (antioxidantes/complejantes)

- p. ej. agentes quelantes (como EDTA)
- urea, pirofosfato, estannato de sodio, ...

(*) pero aunque el H_2O_2 se obtenga muy pura, el problema de su descomposición persiste debido a las trazas de contaminantes del propio contenedor

52

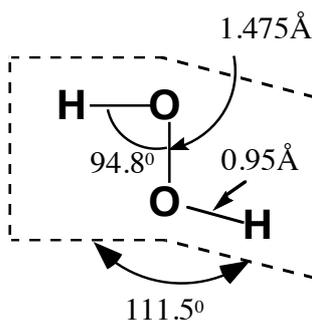
3. Estructura y Enlace H_2O_2

10. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

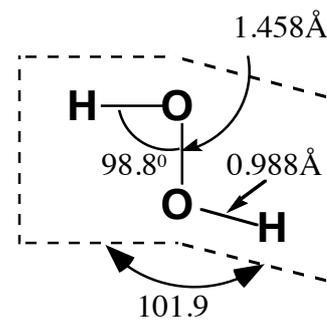
- a) estructura (fase gas)

- 2 átomos de H en planos distintos

- ángulo diedro = $111,5^\circ$
- $d(O-O) = 1,475 \text{ \AA}$
- $d(H-O) = 0,95 \text{ \AA}$
- ángulo HOO = $94,8^\circ < H_2O$



Estado gas



Estado sólido

- b) interpretación del enlace

- ¿hibridación átomos de O? → híbridos sp^3 no equivalentes (*)

- c) molécula más simple que presenta restricción a la rotación según O–O

- barrera de potencial → baja (ángulo diedro muy sensible a interacciones externas)
- desde posición equilibrio (fase gas) a
 - la forma trans → $3,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ángulo diedro = 180°)
 - la forma cis → $16,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ángulo diedro = 0°)

(*) orbital (ángulo): p (90°), sp^3 ($109,5^\circ$), sp^2 (120°), sp (180°)

3. Estructura y Enlace en H_2O_2

10. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

- c) ángulo diédrico muy sensible a interacciones externas

- ya que barrera de potencial → baja

- en estado sólido → ángulo diedro = $101,9^\circ$
- estado sólido → asociación por enlace-H entre moléculas de H_2O_2
- $M_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ [M = Na o Li; H_2O_2 de cristalización (solvatos)]
 - » ángulo diedro $H_2O_2 = 180^\circ$ (trans)

4. Reactividad en medio acuoso

- 1.- solubilidad en agua

- miscible en todas las proporciones

- H_2O_2 (conc)

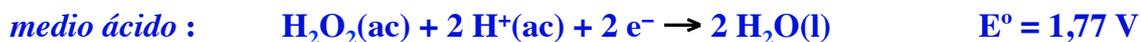
- riqueza 33% p/v
- o 110 volúmenes ¿qué significa?

» 1 L disolución → 110 L de O_2 (c. n. ; 273 K, 1 atm)

• 2.- propiedades redox de las disoluciones $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$

- puede actuar como oxidante y como reductor
 - tanto en medio ácido como básico

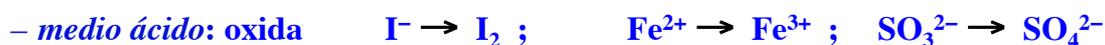
▪ a) buen agente oxidante



- mejor oxidante en medio ácido

» pero reacciones más lentas

- en medio básico las oxidaciones con H_2O_2 suelen ser rápidas



(*) $pK_a(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 11,6$

• 2.- propiedades redox de las disoluciones $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$

- b) agente reductor vs. oxidantes fuertes



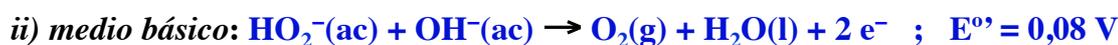
i) medio ácido:



- O_2 desprendido \rightarrow procede del H_2O_2

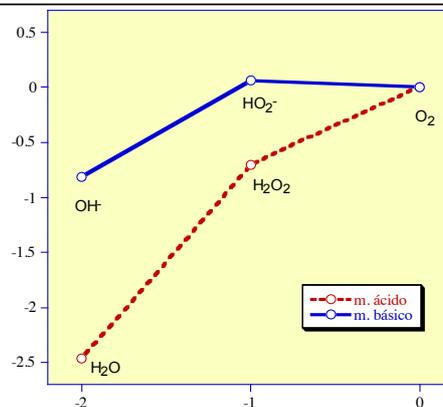
» estudios de marcaje isotópico

- se conserva la unión O–O que pierde $2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$



4. Reactividad en disolución acuosa

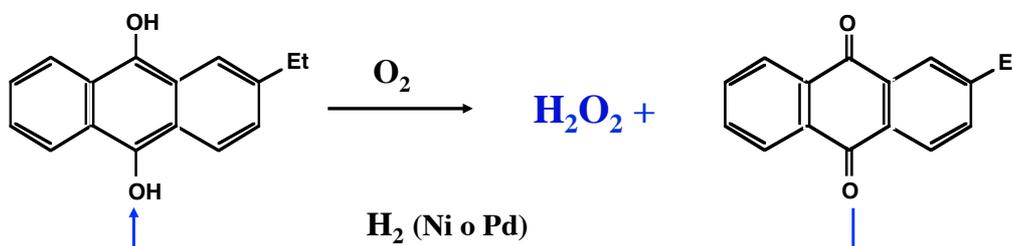
- 3.- estabilidad $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$
 - inestable en medio ácido y básico
 - a t° ambiente \rightarrow descomposición lenta
 - » salvo con catalizadores



5. Síntesis del H_2O_2

- 1.- síntesis industrial (BASF “proceso antraquinona”, disolvente orgánico)
 - producción anual $\sim 10^6$ T
 - a) oxidación con aire de 2-tilantraquinol \rightarrow 2-tilantraquinona

» se genera H_2O_2 (diluída $\sim 1\%$) por hidrogenación del O_2



57

5. Síntesis del H_2O_2

10. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

- 1.- síntesis industrial (BASF “proceso antraquinona”)
 - b) extracción de H_2O_2 con agua
 - » H_2O_2 es inmisible en el disolvente orgánico
 - c) disolución diluída $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ se concentra por destilación a vacío
 - » p. e. $\text{H}_2\text{O} < \text{p. e. H}_2\text{O}_2$
 - d) regeneración quinona a difenol inicial
 - » hidrogenación catalítica (Ni o Pd finamente dividido) de la quinona



– la hidrogenación directa del $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ y pequeña cantidad de H_2O_2

– la fuente de átomos de hidrógeno es un producto orgánico que se oxida a quinona



58

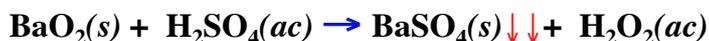
5. Síntesis del H_2O_2

10. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

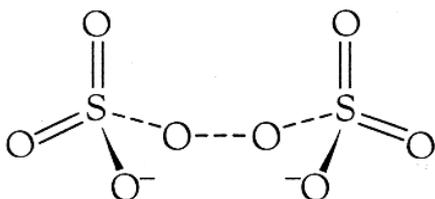
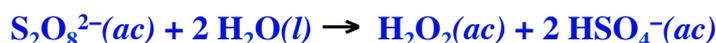
• 2.- síntesis en laboratorio



b) $H_2O_2(ac)$ (exenta de sales)



c) hidrólisis de peroxodisulfatos, $S_2O_8^{2-}$, ¿E.O. del S? (*)



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

el H_2O_2 no proviene de la oxidación del H_2O sino de la hidrólisis del grupo peroxo del $S_2O_8^{2-}$



$$E^\circ(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = 2,01 V$$

(*) aparentemente VII ; pero realmente es S^{VI} ya que hay un puente peroxo O_2^{2-} ($-O-O-$)

59

6. Aplicaciones del H_2O_2

10. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

• aplicaciones amplias y versátiles

- reactivo industrial, blanqueado pasta papel y textiles,
- desinfectante, clarificado del cabello,...
- 30% se utiliza → síntesis productos químicos
- 20% se utiliza → productos de limpieza
- a) principal uso → como oxidante
 - blanqueante de papel y textiles (30%)
 - agentes blanqueantes como ClO^-
 - » deterioran sustancias de origen animal (lana, pieles, pelos)
- b) utilización en laboratorio → oxidaciones diversas
 - p. ej. destrucción de la materia orgánica
- c) como germicida (disolución 3%)

60

- c) como germicida (disolución 3%)
 - destruye gérmenes patógenos
 - inhibe crecimiento de gérmenes anaerobios
 - antiséptico bucal y desodorante

- d) restauración de pinturas antiguas/obras de arte
 - carbonato básico $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ ¿E.O. del Pb?
 - » fue favorito como pigmento blanco
 - se deteriora por la contaminación
 - » trazas de H_2S originan su conversión a PbS (negro)
 - » PbS mancha la pintura
 - se aplica H_2O_2 que oxida PbS a $PbSO_4$ (blanco)
 - » restaura el color correcto de la pintura



Facultat
de Química



11. Comentarios adicionales

1. Formas alotrópicas

- Alótropos
 - formas del mismo elemento
 - contienen diferentes unidades moleculares
- Formas polimórficas
 - tienen diferentes estructuras cristalinas
 - pero las mismas unidades moleculares
 - difieren en la forma de empaquetarse las unidades moleculares

2. Reactividad del O_2

- ¿por qué son lentas las reacciones del O_2 en medio acuoso?
 - reducción directa a H_2O → poco probable ¿por qué?
 - » choque simultáneo de 1 molécula O_2 con 4 H^+ y transferencia de 4 e^-
 - » imaginemos un reductor monoelectrónico como Br^- , la reducción directa supondría que tendrían que chocar 4 Br^- con una molécula de O_2 para cederle los 4 e^- y reducirlo a H_2O
 - mayoría reacciones del $O_2(g)$ ocurren a través del intermedio H_2O_2
 - » la reducción de O_2 a H_2O debe ocurrir en varias etapas, y la 1ª debe ser la reducción monoelectrónica a O_2^-

$$O_2 + H^+ + e^- \rightarrow HO_2 ; HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2 ; 2 \text{ etapas rápidas, pero}$$

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O ;$$

pero la reducción a agua será lenta (romper enlace peroxo)
 - la pista sobre el uso del catalizador nos lo proporciona el estudio de la dismutación del H_2O_2 , que es catalizada por iones de transición
 - » en esta dismutación el H_2O_2 actúa como oxidante y como reductor, y la reacción es lenta pero se acelera en presencia de iones metálicos de transición.

3. Catalizadores descomposición H_2O_2

- suelen ser pares redox donde,

$$- E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 1,77 > E^\circ(\text{par}) > E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,68 \text{ V}$$

» forma oxidada del par puede oxidar al H_2O_2

» forma reducida \rightarrow puede reducir al H_2O_2 [$E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 1,77 \text{ V}$]

– *Ejemplo de catálisis:* $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

