#### C5. Diagrames de potencials

### C5.1. Diagrames de Latimer. Desproporció i comproporció

C5.1.1. Utilitza el diagrama de Latimer adient per calcular el potencial de reducció estàndard del parell HCIO/CI<sup>-</sup> en medi àcid.

Resposta:  $E^{\circ}(HCIO/CI^{-}) = 1.50 \text{ V}$ 

C5.1.2. Utilitza el *diagrama de Latimer* adient per calcular el potencial de reducció estàndard del parell ClO<sub>4</sub>-/Cl<sub>2</sub> en medi àcid. Escriu la semireacció igualada.

Resposta:  $E^{\circ}(ClO_4^{-}/Cl_2) = 1.40 \text{ V}$ 

C5.1.3. Utilitzant el *diagrama de Latimer adient* pel clor i el que es proporciona pel iode, demostra que l'addició de l<sub>2</sub> a una solució de HClO<sub>3</sub> proporciona àcid clorhídric.

Dades en V i a pH 0:

$$H_{5}IO_{6} \xrightarrow{+1.86} IO_{3} \xrightarrow{+1.13} IO^{-1.44} I_{2}(S) \xrightarrow{+0.535} I_{1}$$

Resposta:  $E^o = 0.26 \text{ V}$ 

C5.1.4. Amb les dades que es proporcionen demostra que els ions Mn(VI) són inestables front a la desproporció en Mn(VII) i Mn(II) en solució àcida. Iguala la reacció.

Dades: Potencials a pH 0:  $E^{0}(MnO_{4}^{2-}/Mn^{2+}) = +1.75 \text{ V}$ ;  $E^{0}(MnO_{4}^{-}/MnO_{4}^{2-}) = +0.56 \text{ V}$ 

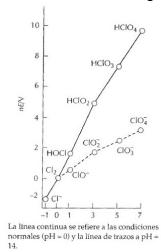
Resposta:  $E^o = 1.19 \text{ V}$ 

- C5.1.5. a) Amb les dades que es proporcionen construeix el *diagrama de Latimer* del nitrogen en medi bàsic.
- b) Amb el *diagrama de Latimer* construït a l'apartat anterior, prediu que succeirà en bombollejar N<sub>2</sub>O en una solució aquosa de NaOH.

Dades: Potencials a pH 14:  $E^{\circ}(NO_3^{-}/N_2O_4) = -0.86 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(N_2O_4/NO_2^{-}) = +0.87 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(NO/NO_2^{-}) = +0.46 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(NO/N_2O) = +0.76 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(N_2/N_2O) = -0.94 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(N_2/N_2OH) = -3.04 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(N_2/N_2OH) = +0.73 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(N_3/N_2OH) = -0.1 \text{ V}$ . Resposta:  $N_2O$  s'hauria de descompondre.

### C5.2. Diagrames de Frost.

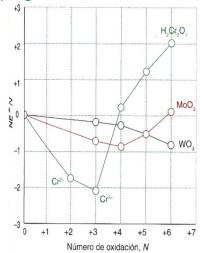
C5.2.1. Utilitzant el següent diagrama de Frost, respon a les següents preguntes:



- a) Quines són les conseqüències de dissoldre Cl<sub>2</sub>(g) en una dissolució aquosa bàsica?
- b) Quines són les conseqüències de dissoldre Cl<sub>2</sub>(g) en una dissolució aquosa àcida?
- c) El fet que l'àcid clòric no desproporcioni en dissolució aquosa, és degut a un efecte termodinàmic o cinètic?

Figura extreta de *Shriver & Atkins Química Inorgànica*. 4ª edicion, McGraw Hill Education, 2014. Resposta: a) es forma una solució de Cl<sup>-</sup> i ClO<sup>-</sup>. b) Apreciablement cap. c) cinètic.

C5.2.2. Utilitzant el següent *diagrama de Frost* a pH 0, respon a les següents preguntes:



- a) Quins estats d'oxidació del crom no esperaries trobar en dissolució aquosa àcida?
- b) Quin és l'estat d'oxidació més estable pel crom?
- c) Com evoluciona l'estabilitat d'aquest estat d'oxidació en baixar a la taula periòdica?
- d) Com evoluciona l'estabilitat de l'estat d'oxidació més alt d'aquest grup en augmentar el nombre atòmic en el grup?

C5.2.3. Amb el *diagrama de Latimer* proposat per W. G. W Seaborg pel Seaborgium (element amb Z = 106) que teniu com a dada:

- a) construïu el seu diagrama de Frost en medi àcid.
- b) Compara l'estabilitat dels estats d'oxidació +3 i +6 amb la dels elements més lleugers del seu grup.

Dades en V i a pH 0:

$$Sg_2O_6 \xrightarrow{+0.5} Sg_2O_5 \xrightarrow{0.2} SgO_2 \xrightarrow{0.7} Sg^{3+} \xrightarrow{0.0} Sg$$

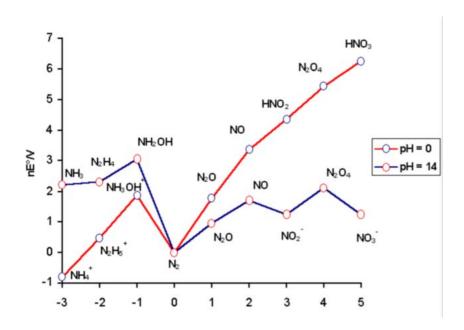
Resposta: el + 3 és més inestable, el +6 també.

C5.2.4. Converteix els potencials de reducció que teniu com a dades en una sèrie de vectors similars als que apareixen a la part alta-esquerra dels diagrames de Frost

Dades:  $E^{\circ}([Fe(CN)_{6}]^{3-}/[Fe(CN)_{6}]^{4-}) = +0.36 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Cl_{2}/Cl^{-}) = +1.36 \text{ V}$ .

## C5.3. Dependència del pH. Diagrames de Pourbaix

C5.3.1. El nitrit potàssic és estable en solucions bàsiques, però quan s'acidifiquen aquestes solucions, es desprèn un gas que a l'exposar-se a l'aire es torna de color marró. Proposa la reacció que es produeix. Resposta: es forma NO<sub>2</sub>



C5.3.2. Determina les condicions de pH que més afavoreixen les següents transformacions:

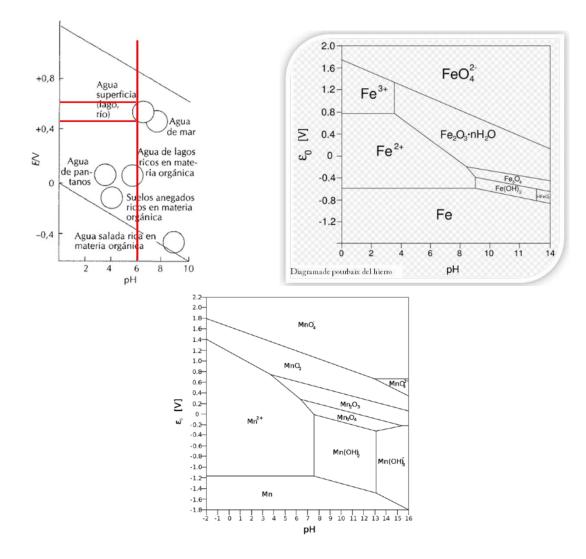
- a)  $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$
- b)  $CIO_4^- \rightarrow CIO_3^-$
- c)  $H_2O_2 \rightarrow O_2$
- d)  $I_2 \rightarrow 2 I^-$

Resposta: a) bàsiques; b) àcides; c) bàsiques; d) independent.

C5.3.3. Determina el potencial aproximat de l'aigua d'un llac airejat a pH = 6 i prediu les espècies predominants per:

- a) Ferro
- b) Manganés
- c) Sofre

Dades: Figura 5.9 i 5.10 del llibret de teoria; figura de l'exercici 5.7 del llibret de teoria;  $E^{0}(HSO_{4}^{-}/S) = +0.39 \text{ V } (pH = 0); E^{0}(SO_{4}^{2-}/S) = -0.75 \text{ V } (pH = 14).$  Resposta:  $\approx 0.55 \text{ V}$ ; a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.



C5.3.4 El Fe<sup>2+</sup> i el H<sub>2</sub>S són especies abundants en el fons dels llacs on l'oxigen és escàs. Si el pH és de 6, quin és el valor màxim d' $E^{\circ}$  que caracteritza el medi? Dades: Figura 5.9 del llibret de teoria;  $E^{\circ}(S/H_2S) = +0.11 \text{ V (pH} = 6)$ .

# C5.4. Efecte de la formació de complexos sobre el potencial

C5.4.1 El lligand EDTA forma complexos estables amb àcids de Lewis durs. Com afectarà la complexació amb EDTA a la reducció dels ions M²+ a metall elemental dels elements de la primera sèrie de transició?

Resposta: la dificulta