

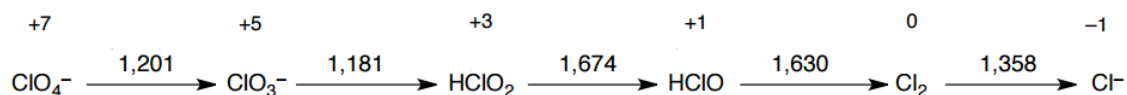
C5. Diagrames de potencials

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 HClO/Cl^- en medi àcid.

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

El diagrama de Latimer del clor en medi àcid és:



Per determinar el potencial de qualsevol parell, s'ha de calcular la mitjana ponderada dels potencials de les parelles que hi intervenen, que en general és:

$$(n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ + \dots + n_n E_n^\circ) / (n_1 + n_2 + \dots + n_n)$$

En aquest cas concret:

$$(1 \times 1.630 \text{ V} + 1 \times 1.358) / (1 + 1) = 1.495 \text{ V}$$

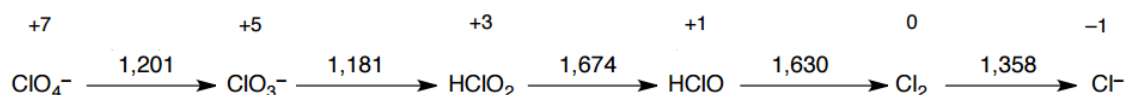
La semireacció balancejada és:



C5.1.2. Utilitza el *diagrama de Latimer* adient per calcular el potencial de reducció estàndard del parell $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2$ en medi àcid. Escriu la semireacció igualada.

Resposta: $E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2) = 1.40 \text{ V}$

El diagrama de Latimer del clor en medi àcid és:



Per determinar el potencial de qualsevol parell, s'ha de calcular la mitjana ponderada dels potencials de les parelles que hi intervenen, que en general és:

$$(n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ + \dots + n_n E_n^\circ) / (n_1 + n_2 + \dots + n_n)$$

En el nostre cas concret:

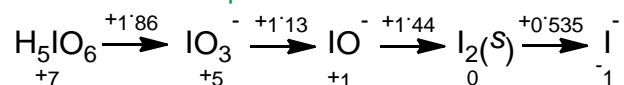
$$[(2 \times 1.201 \text{ V}) + (2 \times 1.181 \text{ V}) + (2 \times 1.674 \text{ V}) + (1 \times 1.630 \text{ V})] / (2 + 2 + 2 + 1) = 1.392 \text{ V}$$

Experimentalment, el potencial Standard de la reducció $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2$ és 1.399. La semireacció balancejada és:



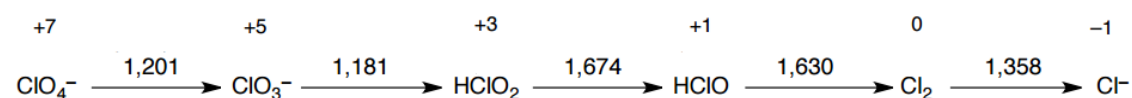
C5.1.3. Utilitzant el *diagrama de Latimer adient* pel clor i el que es proporciona pel iode, demostra que l'addició de I_2 a una solució de $HClO_3$ proporciona àcid clorhídric.

Dades en V i a pH 0:



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

A partir del diagrama de Latimer del clor en medi àcid que hi ha als apunts s'ha de calcular $E^\circ(ClO_3^-/Cl^-)$.



Per determinar el potencial de qualsevol parell, s'ha de calcular la mitjana ponderada dels potencials de les parelles que hi intervenen, que en general és:

$$E^\circ = (n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2 + \dots + n_n E^\circ_n) / (n_1 + n_2 + \dots + n_n)$$

on n_i és el número d'electrons intercanviat en cada etapa de la reducció i E°_i és el potencial de reducció de cada etapa.

En el nostre cas concret:

$$E^\circ(ClO_3^-/Cl^-) = [(2 \times 1.181 \text{ V}) + (2 \times 1.674 \text{ V}) + (1 \times 1.630 \text{ V}) + (1 \times 1.358 \text{ V})] / (2 + 2 + 1 + 1) = 1.450 \text{ V}$$

Per veure en que es convertirà el iode s'ha de calcular diferents potencials de reducció, a partir dels quals sabrem els potencials d'oxidació.

$$E^\circ(IO^-/I_2) = 1.44 \text{ V}$$

$$E^\circ(IO_3^-/I_2) = [(4 \times 1.13 \text{ V}) + (1 \times 1.44 \text{ V})] / (4 + 1) = 1.19 \text{ V}$$

$$E^\circ(H_5IO_6/I_2) = [(2 \times 1.86 \text{ V}) + (4 \times 1.13 \text{ V}) + (1 \times 1.44 \text{ V})] / (2 + 4 + 1) = 1.38 \text{ V} \text{ (àcid ortoperiòdic)}$$

Segons això, i que $E^\circ(ClO_3^-/Cl^-) = 1.45 \text{ V}$, es podria formar IO^- , IO_3^- i H_5IO_6 , però en principi el que sembla més probable és que es formi IO_3^- , ja que és el cas que dona un potencial de la reacció global redox més gran, $E^\circ = 0.26 \text{ V}$. En canvi potencial de la reacció global redox és 0.01 V per la formació de IO^- i 0.07 V per la formació de H_5IO_6 .

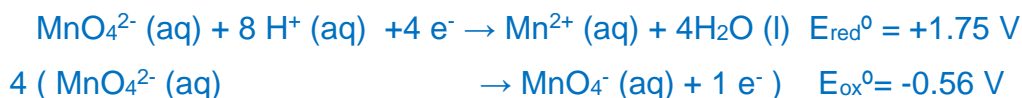
Però calcular de manera rigorosa quin és la redox més afavorida termodinàmicament hauríem de treballar amb el diagrama de Frost o bé calcular les diferències de energia lliure corresponents.

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: $E^{\circ}(\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}) = +1.75 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = +0.56 \text{ V}$.

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

Les dues semireaccions igualades són:



Per tant la reacció global que ens demanen és:



$$E^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} + E_{\text{ox}}^{\circ} = 1.75 \text{ V} - 0.56 \text{ V} = 1.19 \text{ V}.$$

La diferència entre els dos potencials Standard és de + 1.19V, pel que la desproporció està afavorida termodinàmicament. La conseqüència pràctica d'aquesta reacció és que no es poden obtenir ions manganat en solucions àcides, només en bàsiques.

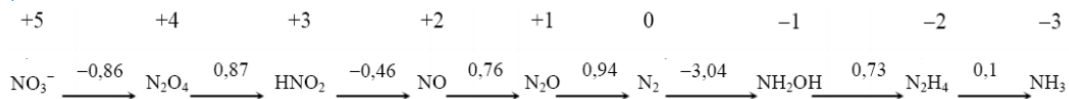
C5.1.5. a) Amb les dades que es proporcionen construeix el *diagrama de Latimer* del nitrogen en medi bàsic.

b) Amb el *diagrama de Latimer* construït a l'apartat anterior, prediu que succeirà en bombollear N_2O en una solució aquosa de NaOH .

Dades: Potencials a pH 14: $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4) = -0.86 \text{ V}$; $E^\circ(\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2^-) = +0.87 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}/\text{NO}_2^-) = +0.46 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}/\text{N}_2\text{O}) = +0.76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}) = -0.94 \text{ V}$; $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH}) = -3.04 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4) = +0.73 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NH}_3/\text{N}_2\text{H}_4) = -0.1 \text{ V}$.

Resposta: N_2O s'hauria de descompondre.

a)

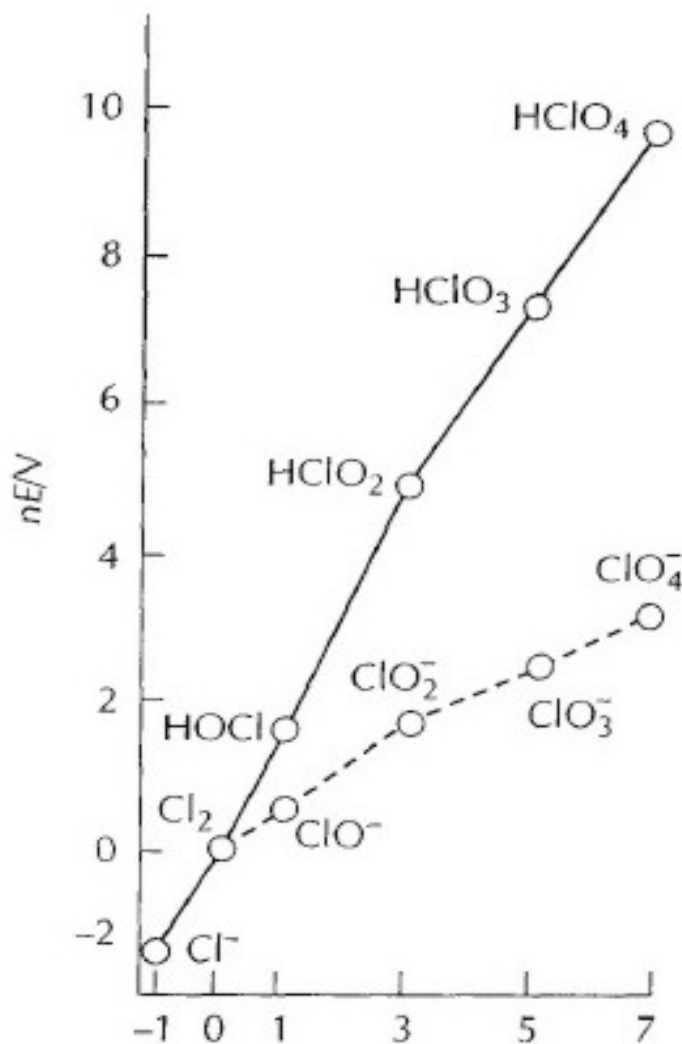


NH_2OH : Hidroxiamina, N_2H_4 : Hidrazina

b) De tots els casos possibles, el potencial de reducció més gran del N_2O és 0.94V per la seva reducció a N_2 . El potencial de reducció del N_2O en les altres espècies més reduïdes és negatiu, i per tant no afavorit termodinàmicament (-1.05V , -0.46V i -0.32V per la seva reducció a NH_2OH , N_2H_4 i NH_3 , respectivament). El potencial de l'oxidació de N_2O a NO , HNO_2 , N_2O_4 i NO_3^- és -0.76V , -0.15V , -0.39V , -0.08V . Per tant la dismutació del N_2O tindrà tendència termodinàmica a dismutar en N_2 i NO , HNO_2 , N_2O_4 o NO_3^- . A la pràctica, les reaccions dels òxids i dels oxoanions de nitrogen són, en general, lentes. Per això el N_2O és cinèticament estable en medi bàsic.

C5.2. Diagrames de Frost.

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



La línia contínua se refereix a les condicions normals ($pH = 0$) i la línia de treços a $pH = 14$.

Figura extreta de *Shriver & Atkins Química Inorgànica*, 4ª edició, McGraw Hill Education, 2014.

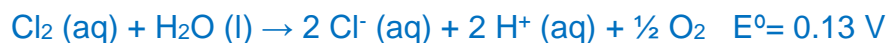
Resposta: a) es forma una solució de Cl^- i ClO^- . b) Apreciablement cap. c) cinètic.

a) Si dibuixéssim una línia recta entre els punts corresponents a Cl^- i ClO^- veuríem que el punt corresponent a Cl_2 està lleugerament per sobre. Això significa que des del punt de vista termodinàmic el Cl_2 pot desproporcionar a Cl^- i ClO^- en medi bàsic. Pel mateix motiu també podria desproporcionar a Cl^- i ClO_2^- , Cl^- i ClO_3^- i Cl^- i ClO_4^- .

b) Mirant el diagrama de Frost en solució àcida, s'observa que el Cl^- està connectat amb els estats d'oxidació posteriors del clor amb una línia recta, i que el Cl_2 no està visiblement per sobre o per sota d'aquesta línia hipotètica. Per aquest motiu el Cl_2 no hauria de desproporcionar.

- Quines són les conseqüències de dissoldre $Cl_2(g)$ en una dissolució aquosa bàsica?
- Quines són les conseqüències de dissoldre $Cl_2(g)$ en una dissolució aquosa àcida?
- El fet que l'àcid clòric no desproporioni en dissolució aquosa, és degut a un efecte termodinàmic o cinètic?

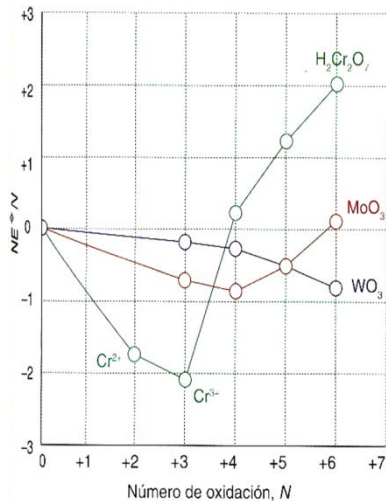
Malgrat això, el potencial de reducció del parell Cl_2/Cl^- (1.36V) és superior al potencial $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23V), pel que el Cl_2 hauria de ser capaç d'oxidar l'aigua a O_2 , per la reacció següent:



A la pràctica, però, la reacció és molt lenta

c) Si mirem el punt corresponent al ClO_3^- en medi àcid, aquest es troba lleugerament per sobre de la línia recta que uneix Cl_2 i ClO_4^- . Per aquest motiu, la desproporció del ClO_3^- en Cl_2 i ClO_4^- està termodinàmicament afavorida. Si això no passa és perquè cinèticament no està afavorida.

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



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

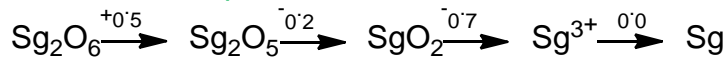
- Cr^{4+} i Cr^{5+} . Els seus punts es troben per damunt de la línia que uneix Cr^{3+} i Cr^{6+} , per tant, tenen tendència termodinàmica a la dismutació en ells.
- El Cr^{3+} . És el que surt a menor $n \cdot E^\circ$, i per tant és el més estable.
- L'estabilitat de l'estat d'oxidació +3 disminueix en baixar a la taula periòdica, augmentant l'estabilitat dels estats d'oxidació superiors. El Mo i W no presenten la pronunciadíssima estabilitat del crom en l'estat d'oxidació +3. El més estable pel Mo és el +4 i pel W el +6. Es pot observar, que la química dels elements de la segona i tercera sèrie de transició s'assembla i es diferencia de la de l'element de la primera sèrie de transició.
- L'estabilitat de l'estat d'oxidació +6 (el més alt d'aquest grup) augmenta amb el pes de l'element. Això és una observació comú pels elements *d* (grups 4-10). El Cr^{6+} és un oxidant molt fort mentre que el Mo^{6+} i W^{6+} no, especialment aquest últim.

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) construiu 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:



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

a) Els nombres d'oxidació del Sg són 0, +3, +4, +5 i +6. Primer de tot hem de calcular els potencials de reducció $E^\circ(\text{Sg}^{n+}/\text{Sg}^0)$ per $n > 3$:

$$E^\circ(\text{Sg}^{3+}/\text{Sg}^0) = 0.0 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Sg}^{4+}/\text{Sg}^0) = -0.175 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Sg}^{5+}/\text{Sg}^0) = -0.18 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Sg}^{6+}/\text{Sg}^0) = -0.07 \text{ V}$$

El canvi de número d'oxidació de 0 a +3 comporta $E^\circ = +0.0 \text{ V}$ i $n = -3$, per ho que $n \cdot E_{\text{ox}}^\circ = 0.0 \text{ V}$.

Pel Sg^{4+} n valdrà -4 per la seva formació a partir de Sg^0 i E° , segons els càlculs anteriors, és 0.175 V ; per tant $n \cdot E_{\text{ox}}^\circ = -0.7 \text{ V}$.

Pel Sg^{5+} n valdrà -5 per la seva formació a partir de Sg^0 i E° , segons els càlculs anteriors, serà 0.18 V ; per tant $n \cdot E_{\text{ox}}^\circ = -0.9 \text{ V}$.

Utilitzant el mateix raonament, pel Sg^{6+} , $n = -6$ i $E_{\text{ox}}^\circ = 0.07$, i per tant $n \cdot E_{\text{ox}}^\circ = -0.42 \text{ V}$.

Es poden obtenir els mateixos resultats multiplicant el estat d'oxidació N per el potencial de reducció:

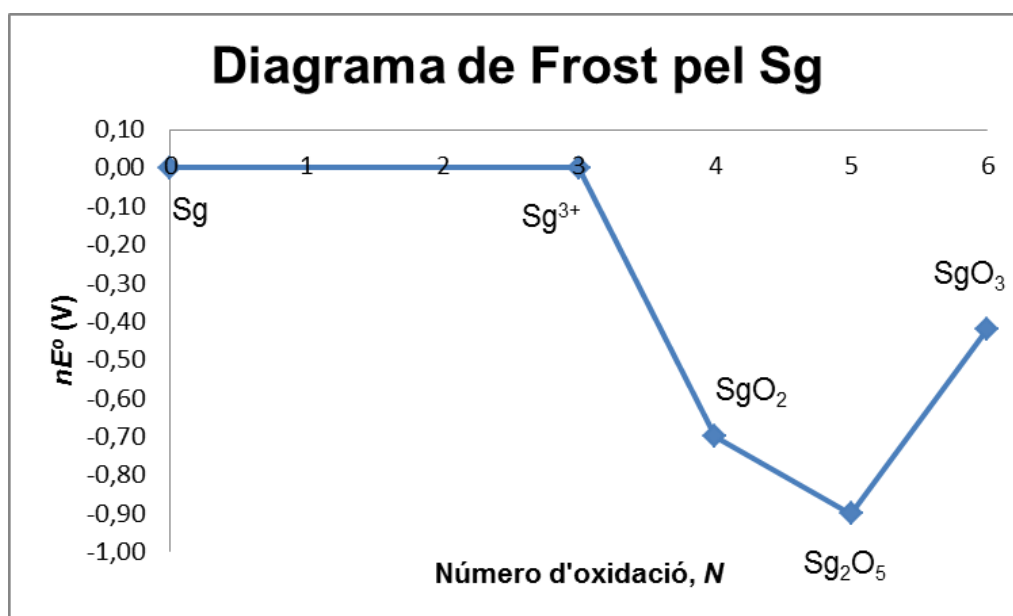
$$N \times E_{\text{red}}^\circ$$

O be multiplicant el numero d'electrons intercanviats pel potencial de reducció canviat de signe.

$$n \times E_{\text{red}}^\circ$$

Els resultats es representen en les següents taula i figura:

| N | nE° (V) |
|-----|----------------------|
| 0 | 0.0 |
| 3 | $=0*(-3)=-0.0$ |
| 4 | $=0.175*(-4) = -0.7$ |
| 5 | $=0.18*(-5)=-0.9$ |
| 6 | $=0.07*(-6)=-0.42$ |



- b) Com hem vist al problema anterior, en el grup 6, en baixar a la taula periòdica, l'estat d'oxidació +3 cada cop és menys estable (cada cop està en $n \cdot E^{\circ}$ menys negatiu). Això es pot extrapol·lar al Sg pel qual $n \cdot E^{\circ}$ no és ja negatiu. Per l'estat d'oxidació +6, que és el més alt del grup, al problema anterior hem vist que pel grup 6 la seva estabilitat augmenta en baixar a la taula periòdica. Pel Sg, però, deixa de ser tant estable i el més estable és el +4 (parell inert). Aquest efecte tant pronunciat del parell inert, ha de ser degut a l'augment a qualsevol de les explicacions que s'han fet a teoria del capítol 4 pels elements del període 6, però en aquest cas parlant de l'augment de la càrrega nuclear efectiva sobre els orbitals 7s per la presència dels actínids davant el Sg, o de l'augment de la penetrabilitat dels orbitals 7s. Les raons relativistes també tindran el seu pes.

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.

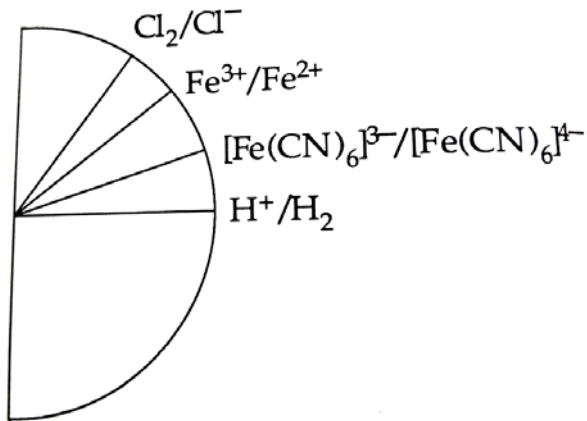
Dades: $E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = +0.36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36 \text{ V}$.

El potencial ens dona directament la pendent de la recta. Per calcular l'angle del pendent a partir la pendent es pot fer a partir del arctangent.

$$E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = +0.36 \text{ V} \rightarrow 0.346 = \arctan(0.36) \rightarrow 19.80^\circ$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V} \rightarrow 0.656 = \arctan(0.77) \rightarrow 37.60^\circ$$

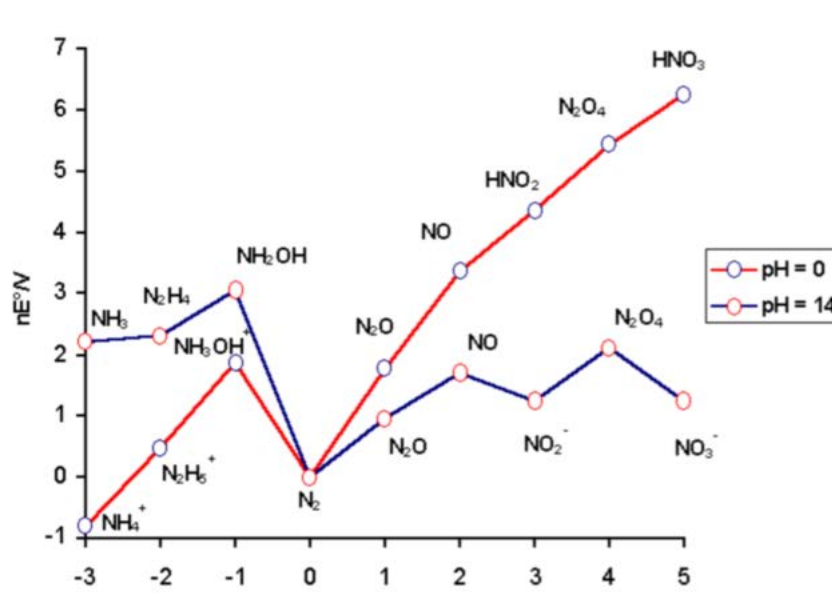
$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36 \text{ V} \rightarrow 0.937 = \arctan(1.36) \rightarrow 53.67^\circ$$



C5.3. Dependència del pH. Diagrames de Pourbaix

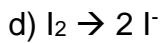
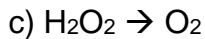
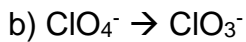
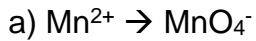
C5.3.1. El nitrit potàssic és estable en solucions bàsiques, però quan s'acidifiquen aquestes solucions, es desprèn un gas que a l'exposar-se a l'aire es torna de color marró. Proposa la reacció que es produeix.

Resposta: es forma NO_2



El diagrama de Frost pel Nitrogen mostra que l'ió nitrit en solució bàsica es troba una mica per sota de la línia recta que uneix NO i NO_3^- . Això significa que és resistent a la desproporció. En acidificar-se, el punt corresponent al HNO_2 puja i la línia entre NO , HNO_2 i N_2O_4 és recta, el que significa que les tres espècies estan en equilibri. El gas marró és NO_2 que es forma de la reacció entre NO i aire. En dissolució, les espècies amb estat d'oxidació +4 poden desproporcionar.

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



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

a) Per aquesta reacció es pot aplicar el principi de Le Châtelier:



Com que en aquesta semireacció es produeixen protons, un increment de pH afavorirà la reacció. Per aquest motiu, la reacció es veurà afavorida en medi bàsic. Si el pH és prou gran, es produirà la precipitació de $\text{Mn}(\text{OH})_2$

b) La semireacció és:



Com que en la reacció es consumeixen protons, una disminució del pH afavorirà la reacció. Per aquesta raó, la reacció es veurà afavorida en medi àcid. Aquest és el motiu pel que l'àcid perclòric és un perillós oxidant, malgrat que els perclorats són estables en solucions neutres o bàsiques.

c) La semireacció és:



Com en el primer cas, en la semireacció es produeixen protons. Per aquest motiu un increment del pH afavorirà la reacció i, per tant, la reacció es veurà afavorida en medi bàsic. Això significa que el peròxid d'hidrogen serà més reductor en medi bàsic.

d) La semireacció és:



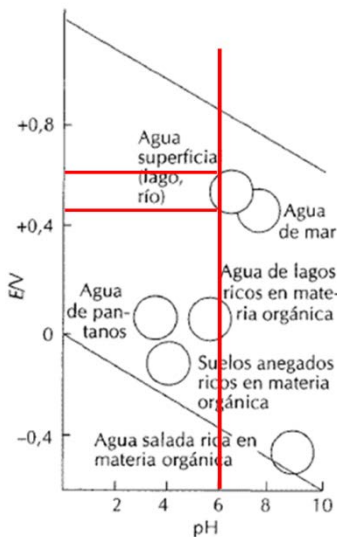
En aquesta semireacció no hi intervenen protons, pel que la reacció té el mateix potencial en medi àcid que en medi bàsic, és a dir, 0.53 V.

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

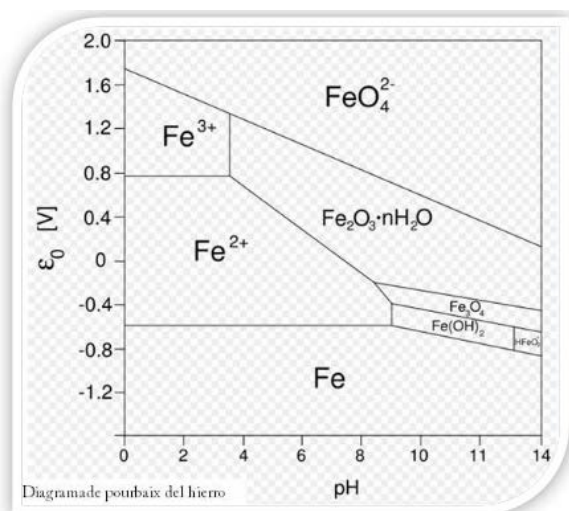
Dades: Figura 5.9 i 5.10 del llibret de teoria; figura de l'exercici 5.7 del llibret de teoria; $E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{S}) = +0.39 \text{ V}$ (pH = 0); $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) = -0.75 \text{ V}$ (pH = 14).

Resposta: $\approx 0.55 \text{ V}$; a) Fe_2O_3 ; b) Mn_2O_3 ; c) SO_4^{2-} .



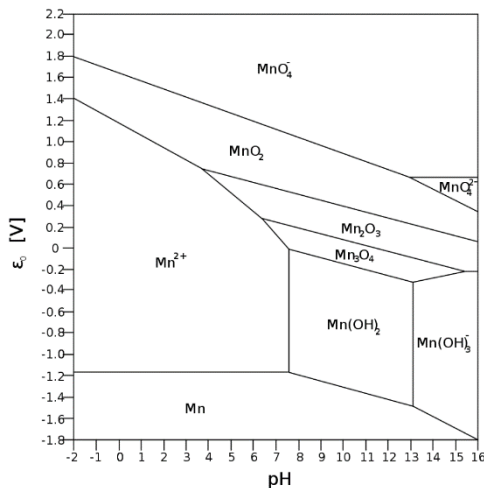
D'acord amb la figura següent el rang de potencial per l'aigua de la superfície a un pH de 6 és de 0.5 – 0.6 V. Per tant, farem servir el valor intermedi de 0.55 V per aproximar el valor del potencial a aquest pH.

a) pH = 6 i E = 0.55 V



El diagrama de Pourbaix del Fe indica que a pH = 6 i E = 0.55 V l'espècie més estable és el Fe_2O_3 .

b) pH = 6 i E = 0.55 V



El diagrama de Pourbaix pel Mn mostra que a pH = 6 i E = 0.55 V l'espècie més estable és el Mn_2O_3 .

c) $E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{S}) = +0.39 \text{ V}$ (pH = 0); $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) = -0.75 \text{ V}$ (pH = 14), pH = 6 i E = 0.55 V

Un potencial de reducció positiu ($E_{\text{red}}^\circ = +0.55 \text{ V}$) implica que l'aigua conté una espècie que té un potencial de reducció positiu, es a dir que la seva reducció és molt favorable i per tant actua com a oxidant.

A pH = 0 el potencial del parell $E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{S}) = +0.39 \text{ V}$, pel que en aquestes condicions el sofre s'oxidarà a SO_4^{2-} .

$$E^\circ = E_{\text{red}}^\circ + E_{\text{ox}}^\circ = 0.55 \text{ V} - 0.39 \text{ V} = 0.16 \text{ V}$$

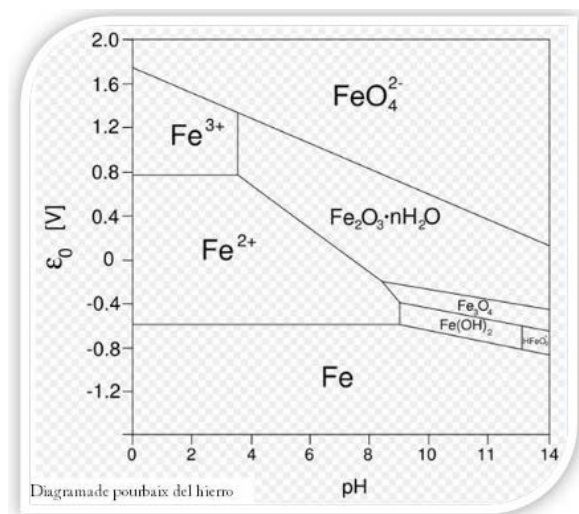
I a pH = 14, el potencial $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) = -0.75 \text{ V}$, el que significa un cop més que l'anió SO_4^{2-} serà predominant en aquestes condicions.

$$E^\circ = E_{\text{red}}^\circ + E_{\text{ox}}^\circ = 0.55 \text{ V} + 0.75 \text{ V} = 1.30 \text{ V}$$

Així, a pH = 6, l'espècie de sofre predominant serà el sulfat.

C5.3.4 El Fe^{2+} i el H_2S són espècies abundants en el fons dels llacs on l'oxigen és escàs. Si el pH és de 6, quin és el valor màxim d' E^0 que caracteritza el medi?

Dades: Figura 5.9 del llibret de teoria; $E^0(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = +0.11 \text{ V}$ (pH = 6).



Cap espècie capaç d'oxidar Fe^{2+} o H_2S a pH=6 podria existir en aquest ambient. D'acord amb el diagrama de Pourbaix pel ferro, el potencial de la parella $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ a pH=6 és aproximadament $E^0(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}) = 0.4 \text{ V}$. Per tant, amb aquesta dada sabem que el potencial màxim possible del medi és 0.4 V.

$$E^0 = E_{\text{red}}^0 + E_{\text{ox}}^0 = 0.4 \text{ V} - 0.4 \text{ V} = 0.0 \text{ V}$$

Però tenint en compte que el potencial del parell $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ a pH=6 és - 0.11V, qualsevol potencial superior a aquest valor podria oxidar el H_2S a sofre elemental. Així, mentre hi hagi H_2S el potencial màxim possible és aproximadament 0.11V

$$E^0 = E_{\text{red}}^0 + E_{\text{ox}}^0 = 0.11 \text{ V} - 0.11 \text{ V} = 0.0 \text{ V}$$

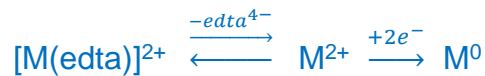
C5.4. Efecte de la formació de complexos sobre el potencial

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 M^{2+} a metall elemental dels elements de la primera sèrie de transició?

Resposta: la dificulta

Si tenim en compte que l'EDTA⁴⁻ forma complexos molt estables amb ions M^{2+} del bloc *d* i del quart període, però no amb els metalls amb estat d'oxidació zero, la reducció del complex $[M(\text{edta})]^{2+}$ serà més difícil que la reducció del corresponent ió M^{2+} (aq).

Si la reducció serà més difícil, els potencials de reducció es tornen menys positius, o fins i tot més negatius. Així es veu a la següent equació:



La reducció del complex $[M(\text{edta})]^{2+}$ inclou un pas de descomplexació, amb un canvi positiu d'energia lliure. En canvi, la reducció del catió M^{2+} (aq) no requereix aquesta despesa addicional d'energia.