

## **TEMA C5**

### **Diagrames de potencials**



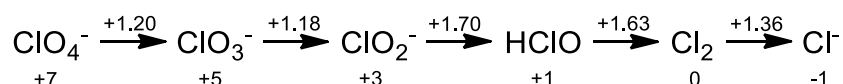
## Organització del TEMA C5

<b>5.1 Diagrames de Latimer</b>	<b>4</b>
5.1.1. Desproporció i comproporció	6
<b>5.2. Diagrames de Frost</b>	<b>7</b>
<b>5.3. Dependència del pH</b>	<b>12</b>
5.3.1 Diagrames de Latimer condicionats	12
5.3.2 Camp d'estabilitat de l'aigua	12
5.3.3 Diagrames de Pourbaix	14
5.3.4 Aigües naturals	16

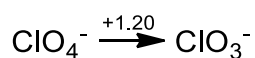
Existeixen diverses formes esquemàtiques de representar les estabilitats termodinàmiques relatives de les distintes espècies que pot presentar un element en diferents estats d'oxidació. A continuació es tractaran els *diagrames de Latimer* que permeten esquematitzar les dades quantitatives sobre cada element i els *diagrames de Frost* que permeten visualitzar qualitativament l'estabilitat relativa dels estats d'oxidació.

## 5.1. Diagrames de Latimer

El diagrama de potencials més simple va ser introduït per *Wendell Latimer*, un dels pioners en l'aplicació de la termodinàmica a la Química Inorgànica. Al *diagrama de Latimer* d'un element, el valor del potencial estàndard de reducció (en V) s'escriu sobre una línia horitzontal que connecta espècies de l'element en diferents estats d'oxidació. L'espècie més oxidada de l'element s'escriu a l'esquerra i, en anar cap a la dreta apareixen, successivament, els estats d'oxidació inferiors; per exemple, el *diagrama de Latimer* pel clor en solució aquosa àcida és:



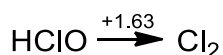
Com s'ha fet en aquest exemple, els números d'oxidació es poden escriure sota (o damunt) de cadascuna de les espècies. La notació



es refereix a la semireacció



De la mateixa forma

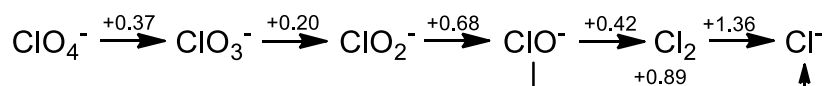


concerneix a la semireacció



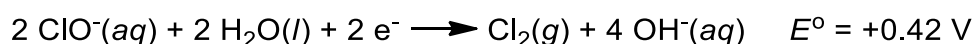
Com es pot observar en aquests exemples, la transformació *del diagrama de Latimer* en la corresponent semireacció implica la igualació de la reacció, ajustant primer el nombre d'àtoms que es redueixen, seguit de l'anivellació del nombre d'àtoms d'oxigen i hidrogen afegint on sigui necessari les espècies presents en les solucions aquoses àcides ( $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}^+$ ), i finalment es contraresta la càrrega elèctrica afegint el nombre necessari d'electrons (aplicant el mètode de l'ió-electró d'igualació de reaccions redox).

En solució aquosa bàsica, el *diagrama de Latimer* pel clor queda com:



Fixeu-vos que el valor de potencial pel parell  $\text{Cl}_2/\text{Cl}$  és el mateix que en solució àcida, a causa que en aquesta semireacció no es produeix transferència de protons.

En condicions bàsiques, les espècies predominants en les solucions aquoses són  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , per tant seran aquestes les utilitzades per igualar les semireaccions. Per exemple, la semireacció pel parell  $\text{ClO}^-/\text{Cl}_2$  és:



L'últim *diagrama de Latimer* presentat inclou el potencial de reducció d'espècies no adjacents (el parell  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ). Com veurem just a continuació aquesta informació és redundant, però per comoditat, es sol incloure pels parells redox més utilitzats.

Del que acabem de dir, es pot intuir que els *diagrames de Latimer* contenen suficient informació per poder deduir els potencials estàndard de parells redox no contigus. La connexió s'obté de la relació  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  i del fet que l' $\Delta G^\circ$  global per dues etapes successives ( $1 \rightarrow 2$  i  $2 \rightarrow 3$ ) sigui la suma dels dos valors individuals:

$$\Delta G^\circ_{1 \rightarrow 3} = \Delta G^\circ_{1 \rightarrow 2} + \Delta G^\circ_{2 \rightarrow 3}$$

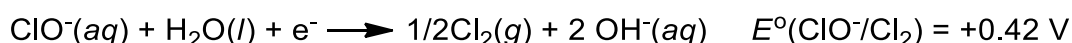
Per obtenir el potencial estàndard del procés compost, s'han de convertir els valors particulars de  $E^\circ$  pels dos processos individuals consecutius en els corresponents valors d' $\Delta G^\circ$  multiplicant-los pel factor  $-nF$ . A continuació es sumen aquests valors particulars i el resultat és convertit de nou en el  $E^\circ$  pel parell d'espècies no contigües, dividint per  $-nF$  (on  $n$  es refereix a la transferència global d'electrons):

$$-n_{1 \rightarrow 3}FE^\circ_{1 \rightarrow 3} = -n_{1 \rightarrow 2}FE^\circ_{1 \rightarrow 2} + -n_{2 \rightarrow 3}FE^\circ_{2 \rightarrow 3}$$

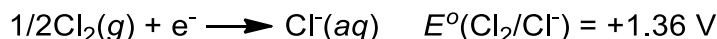
Donat que els factors  $-F$  es simplifiquen i  $n_{1 \rightarrow 3} = n_{1 \rightarrow 2} + n_{2 \rightarrow 3}$ , el resultat final és:

$$E^\circ_{1 \rightarrow 3} = \frac{n_{1 \rightarrow 2}E^\circ_{1 \rightarrow 2} + n_{2 \rightarrow 3}E^\circ_{2 \rightarrow 3}}{n_{1 \rightarrow 2} + n_{2 \rightarrow 3}}$$

Com a exemple, calculem el potencial del parell redox format per les dues espècies no contigües representat en l'anterior *diagrama de Latimer* ( $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ). En aquest cas, la semireacció corresponent al primer pas individual és l'última que hem vist:



La semireacció pel segon pas individual serà:



Lavors:

$$E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = \frac{1 \cdot E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}_2) + 1 \cdot E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-)}{1+1} = \frac{0.42 \text{ V} + 1.36 \text{ V}}{2} = 0.89 \text{ V}$$

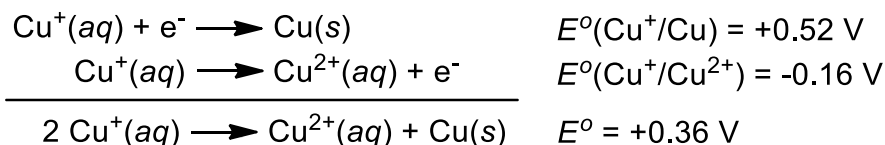
**Exercici 5.1.** Calcula el potencial redox estàndard pel parell  $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}$  en solució àcida.

Resposta:  $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}) = +1.44 \text{ V}$

### 5.1.1. Desproporció i comproporció

La **desproporció** és una reacció en la que un element amb un estat d'oxidació determinat dona lloc a l'element amb un estat d'oxidació més gran i un de més petit al que tenia inicialment. Dit d'una altra forma, l'element que pateix desproporció s'oxida i es redueix a sí mateix.

Per exemple, els potencials de reducció de les espècies de coure en dissolució aquosa són  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0.16 \text{ V}$  i  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.52 \text{ V}$ . Lavors la següent reacció redox:



és espontània ja que, com sabeu, en ser el potencial de la reacció positiu, l'energia lliure,  $\Delta G^\circ$ , serà negativa. Addicionalment es pot obtenir una idea quantitativa sobre la posició de l'equilibri d'aquesta reacció, utilitzant la relació entre la constant d'equilibri i el potencial de la reacció:

$$E^\circ = \frac{0.059}{n} \log K$$

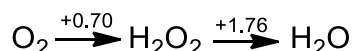
Donat que el potencial és  $+0.36 \text{ V}$  i el bescanvi electrònic és d'un electró, la constant d'equilibri té un valor de :  $1.26 \cdot 10^6$ .

**Exercici 5.2.** Els potencials de reducció estàndard per les espècies de ferro en dissolució aquosa són:  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.41 \text{ V}$  i  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ . Pot el  $\text{Fe}^{2+}$  desproporcionar en condicions estàndard?

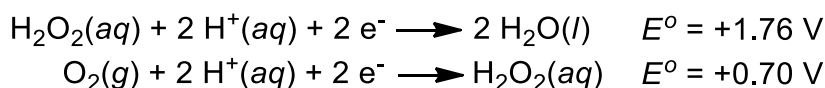
Resposta:  $E^\circ = -1.18 \text{ V}$

Amb els *diagrames de Latimer* es fàcil predir per quines espècies la desproporció és espontània. Així, una espècie té tendència termodinàmica a

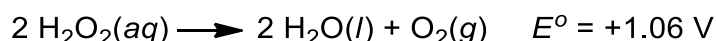
desproporcionar en les espècies veïnes quan en el *diagrama de Latimer* el potencial de la dreta és major que el potencial de l'esquerra. Per exemple, segons el següent *diagrama de Latimer*, el peròxid d'hidrogen té tendència a desproporcionar en medi àcid en aigua i oxigen.



Això es pot demostrar tenint en compte les següents semireaccions:



que restant-les permet veure perquè la desproporció del peròxid d'hidrogen és espontània:



**Exercici 5.3.** Tenint en compte el corresponent *diagrama de Latimer* pel clor i el resultat de l'exercici 5.1, demostra que l'hipoclorit desproporciona espontàniament a clor i clorat en medi àcid.

Resposta:  $E^\circ = +0.19 \text{ V}$

La reacció inversa a la desproporció és la **comproporció**. En aquesta reacció, dues espècies del mateix element en diferents estats d'oxidació reaccionen entre si per formar un producte en el que l'element es troba en un estat d'oxidació intermedi. Per exemple:

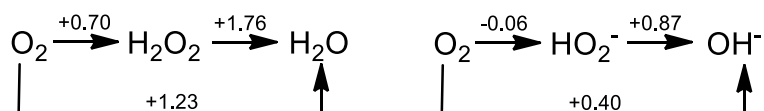


L'alt potencial positiu de la reacció indica que en dissolució aquosa l' $\text{Ag}^{2+}$  i l' $\text{Ag}^0$  són completament transformades ( $K = 1 \cdot 10^{20}$ ) en  $\text{Ag}^+$ .

## 5.2. Diagrames de Frost

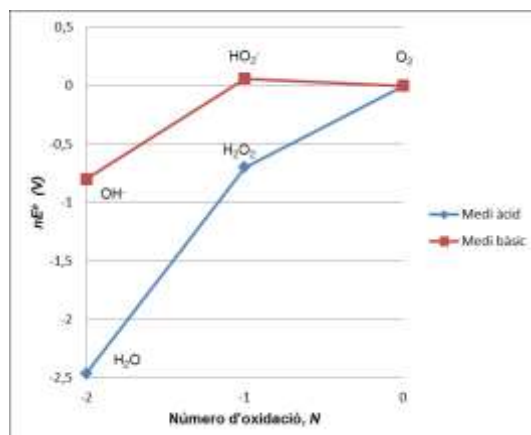
Un *diagrama de Frost* per a un element  $X$  és la representació de  $n \cdot E^\circ$  del parell redox  $X(N)/X(0)$  front al número d'oxidació,  $N$ , de l'element.

Com a exemple de construcció d'un *diagrama de Frost*, construirem el corresponent a l'oxigen tenint en compte els següents *diagrames de Latimer*:



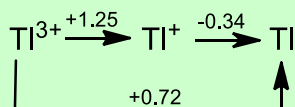
Els nombres d'oxidació de l'oxigen són 0, -1 i -2 en les tres espècies. En medi àcid (*diagrama de Latimer* de l'esquerra), el canvi de número d'oxidació de 0 a -1 (d' $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), comporta  $E^\circ = +0,70 \text{ V}$  i  $n = -1$ , per tant  $n \cdot E^\circ = -0,70 \text{ V}$ . A l' $\text{H}_2\text{O}$ , el número d'oxidació de l'oxigen és -2, per tant  $n$  valdrà -2 per la seva formació

a partir de  $O_2$ , i  $E^\circ$ , segons el diagrama de Latimer, serà +1,23 V; per tant  $n \cdot E^\circ = -2,46$  V. En medi bàsic (*diagrama de Latimer* de la dreta), varien els  $E^\circ$ , però no els  $n$ . Així els valors de  $n \cdot E^\circ$  seran +0.06 V i -0.80 V per a les espècies amb  $N = -1$  i -2 respectivament. Aquests resultats es representen en la següent figura.



**Figura 5.1.** Diagrama de Frost de l'oxigen. La línia blava correspon a  $\text{pH} = 0$  i la vermella a  $\text{pH} = 14$ .

**Exercici 5.4.** Construir el *diagrama de Frost* pel tal·li utilitzant les seqüents dades:



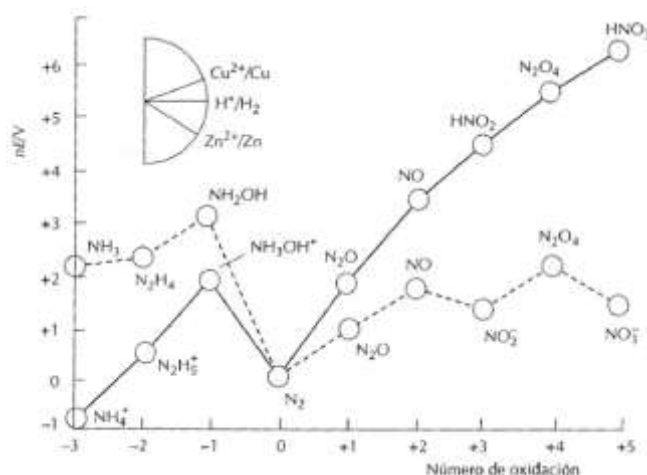
Com que  $n \cdot E^\circ$  és proporcional a l'energia lliure estàndard de la reacció de conversió de l'espècie  $X(N)$  en l'element, es pot considerar que el *diagrama de Frost* és, també, una representació de l'energia lliure estàndard de formació front al nombre d'oxidació. Com a conseqüència, l'estat d'oxidació més estable de l'element correspon a l'espècie situada més a baix en el *diagrama de Frost* (figura 5.2).



**Figura 5.2.** Estabilitat termodinàmica a partir del *diagrama de Frost* de l'oxigen.  
Figura extreta de: [http://www.ecured.cu/index.php/Diagrama\\_de\\_Frost](http://www.ecured.cu/index.php/Diagrama_de_Frost)

El pendent de la línia que uneix dos punts en un diagrama de Frost és igual al potencial estàndard del parell format per les dues espècies que representen els punts. En la figura 5.3, que mostra el *diagrama de Frost* pel nitrogen tant en medi àcid ( $\text{pH} = 0$ ) com bàsic ( $\text{pH} = 14$ ), l'esquema que apareix a la part superior esquerra evidencia el pendent zero (pendent de referència) pel parell  $\text{H}^+/\text{H}_2$  i el compara amb el de dos parells metàl·lics comuns.





**Figura 5.3.** Diagrama de Frost del nitrogen. La línia contínua correspon a condicions estàndard àcides ( $\text{pH} = 0$ ) i la discontinua a condicions estàndard bàsiques ( $\text{pH} = 14$ ).

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

Per comprovar aquesta descripció dels pendents en els diagrames de Frost, mirem-nos de nou el diagrama de l'oxigen en medi àcid (figura 5.1). En el punt corresponent al nombre d'oxidació -1 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $n \cdot E^\circ$  val -0,70 V, i en el corresponent al nombre d'oxidació -2 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), -2,46 V. La diferència d'aquests dos valors és -1,76 V. Per la seva part, la variació del nombre d'oxidació de l'oxigen en passar d'un punt a l'altre (de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  al  $\text{H}_2\text{O}$ ) és -1. Per tant, la pendent de la línia serà  $(-1,76 \text{ V})/(-1) = +1,76 \text{ V}$ , valor que concorda amb el corresponent al parell  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en el corresponent *diagrama de Latimer*.

Tot i que, com acabem de veure, és possible extreure dades numèriques dels *diagrames de Frost*, l'aspecte de major utilitat d'aquests diagrames és la ràpida impressió qualitativa que donen de les tendències de les propietats químiques dels elements. Per això s'utilitzen freqüentment en la comparació qualitativa de les propietats redox dels elements. Per als càlculs quantitius, són més apropiats els *diagrames de Latimer*, que porten la tabulació explícita dels potencials estàndard. Per interpretar la informació qualitativa continguda en els *diagrames de Frost* s'han de tenir en compte els aspectes que es comenten a continuació:

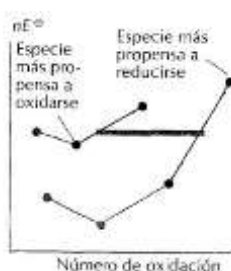
En primer lloc, el potencial d'un parell redox serà major quan major sigui el pendent de la línia que uneix les dues espècies en el diagrama de Frost.



**Figura 5.4.** Relació entre el potencial d'un parell redox i la pendent de la línia que uneix les espècies. Figura modificada de: Shriver & Atkins Química Inorgànica. 4ª edició, McGraw Hill Education, 2014.

També es poden treure conclusions sobre l'espontaneïtat de la reacció entre dos parells redox d'espècies diferents comparant els pendents de les línies corresponents:

- L'agent oxidant del parell amb el pendent més positiu (valor d' $E^{\circ}$  més positiu) serà el que tindrà major tendència a reduir-se.
- L'agent reductor del parell amb el pendent menys positiu (valor d' $E^{\circ}$  menys positiu) serà el més propens a oxidar-se.



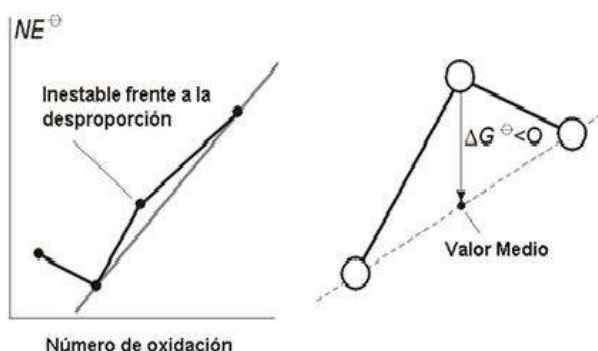
**Figura 5.5.** Comparació de potencials entre dos parells redox.

Figura modificada de: Shriver & Atkins Química Inorgànica. 4<sup>a</sup> edició, McGraw Hill Education, 2014.

Per veure un exemple, tornem al *diagrama de Frost* del nitrogen en medi àcid (figura 5.3). L'elevat pendent de les línies que connecten el  $\text{HNO}_3$  amb les espècies amb nombres d'oxidació inferiors, indica que l'àcid nítric és un bon oxidant en condicions estàndard. Si comparem el pendent del parell  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , que apareix a l'esquema situat a l'angle superior esquerra de la figura, amb els dels diferents parells del nitrogen, es pot veure que el parell  $\text{HNO}_3/\text{NO}$  té un pendent més positiu que el del  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  indicant que l'àcid nítric pot oxidar el coure a  $\text{Cu}^{2+}$ .

També es pot treure informació sobre la tendència a la desproporció i comproporció de les espècies:

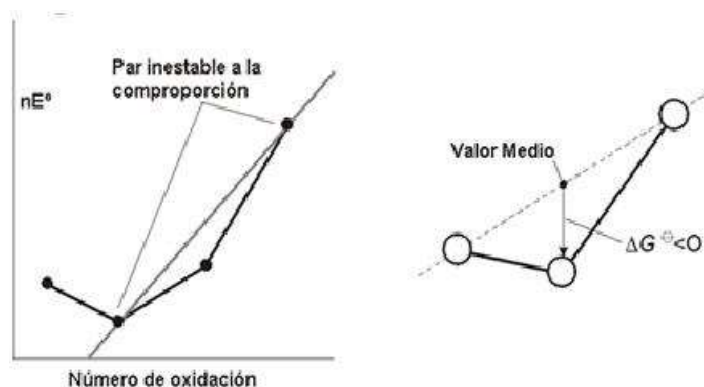
- En un *diagrama de Frost*, un ió o molècula és inestable respecte a la desproporció si es troba per sobre de la línia que uneix dues espècies contigües.



**Figura 5.6.** Tendència a la desproporció d'una espècie a partir del *diagrama de Frost* de l'element.

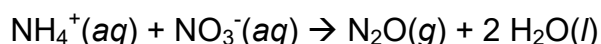
Figura extreta de: [http://www.ecured.cu/index.php/Diagrama\\_de\\_Frost](http://www.ecured.cu/index.php/Diagrama_de_Frost)

- En un *diagrama de Frost*, dues espècies tendeixen a comproporcionar en una espècie intermèdia si aquesta es troba per sota de la línia d'unió entre elles.



**Figura 5.7.** Tendència a la comproporció de dues espècies a partir del *diagrama de Frost* de l'element.  
Figura extreta de: [http://www.ecured.cu/index.php/Diagrama\\_de\\_Frost](http://www.ecured.cu/index.php/Diagrama_de_Frost)

Podem veure exemples tant de desproporció com de comproporció en el *diagrama de Frost* del nitrogen en medi àcid (figura 5.3). Així, es pot observar que la hidroxilamina,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , és inestable respecte a la desproporció en amoníac i nitrogen elemental. Tot i aquesta tendència termodinàmica, certs impediments cinètics en el procés de formació del  $\text{N}_2$  fan que la desproporció no s'arribi a observar. Pel que fa a la comproporció, en el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  el nitrogen apareix amb dos nombres d'oxidació diferents, el -3 ( $\text{NH}_4^+$ ) i el +5 ( $\text{NO}_3^-$ ). Al *diagrama de Frost* es pot observar que el  $\text{N}_2\text{O}$ , amb un número d'oxidació +1 pel nitrogen (la mitjana entre +5 i -3), està situat per sota de la línia d'unió entre el  $\text{NH}_4^+$  i el  $\text{NO}_3^-$ . Conseqüentment, la comproporció d'aquestes dues espècies és espontània.

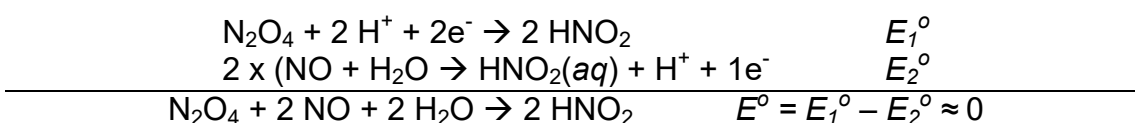


En dissolució, aquesta reacció també està impedita per raons cinètiques. Sí que té lloc en estat sòlid, i és tan ràpida que pot provocar una explosió. De fet, el nitrat amònic s'acostuma a utilitzar freqüentment en substitució de la dinamita en explotacions mineres.

Queda per saber el que succeeix quan una espècie es situa, en el *diagrama de Frost*, sobre la línia d'unió entre les espècies contigües:

- En un *diagrama de Frost*, quan tres espècies es situen aproximadament sobre la mateixa línia, es troben en equilibri entre elles i cap acabarà essent el producte exclusiu.

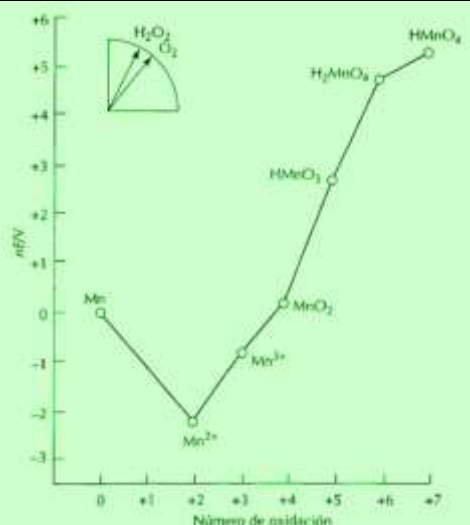
Com a exemples podem considerar la formació d'àcid nítrós ( $\text{HNO}_2$ ) a partir de monòxid de nitrogen ( $\text{NO}$ ) i el tetraòxid de dinitrògen ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Fixeu-vos que aquestes espècies es troben pràcticament sobre la mateixa línia en el *diagrama de Frost* del nitrogen en medi àcid (figura 5.3) i per això es troben en equilibri.



**Exercici 5.5.** A la dreta es presenta el *diagrama de Frost* del manganès en medi àcid aquós.

- Comenta l'estabilitat del  $\text{Mn}^{3+}$  en dissolució aquosa.
- Quin és el nombre d'oxidació del manganès en el producte que resulta de la utilització del  $\text{HMnO}_4$  com a oxidant en dissolució àcida?

Resposta: a) inestable; b)  $\text{Mn}^{2+}$



## 5.3. Dependència del pH

Fins ara, pràcticament només hem treballat amb els *diagrames de Latimer i Frost* per dissolucions aquoses àcides ( $\text{pH} = 0$ ), però, com hem vist en fer la figura 5.1, es poden construir igualment per a condicions bàsiques ( $\text{pH} = 14$ ). Un altre exemple es troba a la figura 5.3.

### 5.3.1. Diagrames de Latimer condicionats

Els "*diagrames de Latimer bàsics*" mostren els potencials de reducció a  $\text{pH} = 14$  ( $\text{pOH} = 0$ ). Aquests potencials es designen  $E_b^\circ$  i són els que s'utilitzen per construir els *diagrames de Frost* dels elements en medi bàsic (figures 5.1 i 5.3).

En molts casos, les diferències són importants entre els potencials en condicions àcides i bàsiques. Així per exemple, a la figura 5.3 es pot observar que el nombre d'oxidació +3 del nitrogen es troba en equilibri amb les espècies adjacents en medi àcid, però en medi bàsic aquestes espècies adjacents tendeixen a comproporcionar a nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ).

Finalment, es poden reportar també els potencials de reducció en dissolució neutra ( $\text{pH} = 7$ ) es designen  $E_w^\circ$ , i són particularment útils en temes bioquímics, ja que els fluids cel·lulars es troben regulats a un  $\text{pH}$  d'aproximadament 7.

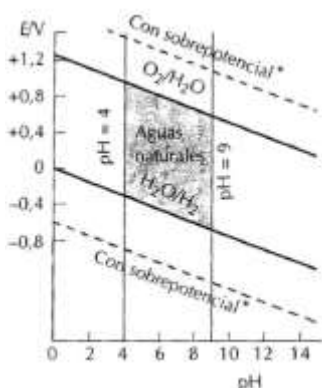
**Exercici 5.6.** Utilitzant el *diagrama de Frost* del nitrogen (figura 5.3), compara la força oxidant del  $\text{NO}_3^-$  en medi àcid i bàsic.

Resposta: més oxidant en medi àcid

### 5.3.2. Camp d'estabilitat de l'aigua

Un agent reductor que pot reduir l'aigua a hidrogen ràpidament, o un agent oxidant que la pugui oxidar a oxigen ràpidament, no poden sobreviure en dissolució aquosa. El *camp d'estabilitat de l'aigua* és l'interval de valors del

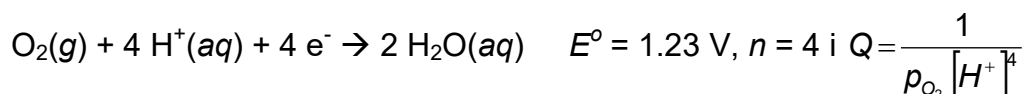
potencial de reducció i del pH per als que l'aigua és termodinàmicament estable a l'oxidació i a la reducció, i es mostra a la figura 5.8.



**Figura 5.8.** Camp d'estabilitat de l'aigua on les línies verticals representen l'interval de pH habitual per les aigües naturals. \*Sobrepotencial: excés de potencial necessari per que les reaccions dels parells  $H^+/H_2$  i  $O_2, H^+/H_2O$  tinguin lloc a una velocitat apreciable.

Figura modificada de: Shriver & Atkins Química Inorgànica. 4<sup>a</sup> edició, McGraw Hill Education, 2014.

Els límits superior i inferior del camp d'estabilitat de l'aigua (línies obliques contínues a la figura anterior) s'identifiquen calculant la dependència del potencial amb el pH per a cadascuna de les semireaccions de l'aigua. Així, la semireacció pel parell  $O_2, H^+/H_2O$  és:

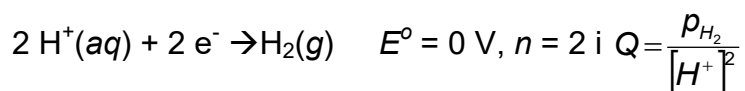


on  $p_{O_2}$  és la pressió parcial d'oxigen. Aplicant l'equació de Nernst, per una pressió parcial d' $O_2$  de 1 bar i 25 °C:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln(p_{O_2} [H^+]^4) = 1.23 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \cdot pH$$

Qualsevol espècie amb un potencial de reducció superior a aquest valor pot ser reduïda per l'aigua, alliberant  $O_2$ . Per això, aquesta expressió defineix el límit superior del camp d'estabilitat de l'aigua.

La reducció de  $H^+(aq)$  a  $H_2$  es produeix mitjançant la semireacció:



Aleshores considerant una pressió parcial d' $H_2$  d'aproximadament 1 bar i 25 °C:

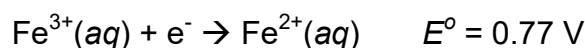
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}\right) = -0.059 \text{ V} \cdot pH$$

Qualsevol espècie amb un potencial de reducció inferior a aquest valor pot reduir el  $H^+$  a  $H_2$ . Per això, aquesta expressió defineix el límit inferior del camp d'estabilitat de l'aigua.

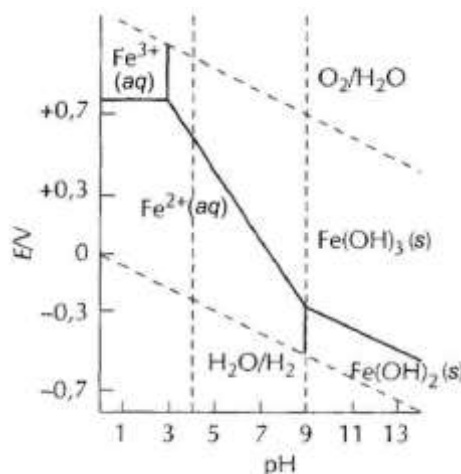
### 5.3.3. Diagrames de Pourbaix

També es poden utilitzar diagrames, com el que hem vist per definir el camp d'estabilitat de l'aigua, en l'estudi de les relacions generals entre l'activitat redox i l'acidesa de Brönsted per als diferents elements. Així, en un *diagrama de Pourbaix* s'indiquen les regions o intervals de pH i potencial a les que cada espècie d'un element és termodinàmicament estable. En la següent figura es mostra el *diagrama de Pourbaix* simplificat del ferro, on s'han omès les espècies de menor importància, com els dímers amb ponts oxigen que apareixen a altes concentracions. Aquest diagrama també conté els límits superior i inferior del camp d'estabilitat de l'aigua (línies discontinues obliqües) i l'interval de pH habitual per les aigües naturals (línies discontinues verticals).

Per veure com es construeixen aquests diagrames, s'han de considerar diverses semireaccions redox. Així, en la següent semireacció de reducció:



no intervenen els ions  $\text{H}^{+}$ , per tant el seu potencial és independent del pH (si es menysprea l'efecte del pH sobre l'activitat dels ions del ferro). És per això, que apareix com una línia horitzontal en el *diagrama de Pourbaix* (següent figura).

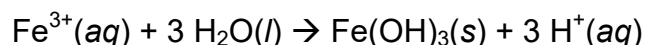


**Figura 5.9.** Diagrama de Pourbaix simplificat del ferro.

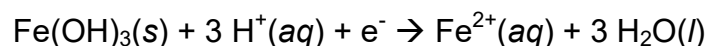
Figura modificada de: Shriver & Atkins Química Inorgànica. 4ª edició, McGraw Hill Education, 2014.

Si al medi hi ha present un altre parell redox amb un potencial de reducció superior a aquesta línia (més positiu, es a dir, un major potencial oxidant), llavors l'espècie oxidada, el  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ , serà l'espècie predominant. És per això, que la línia horitzontal de la part superior esquerra del diagrama anterior separa les regions en les que son dominants el  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  i el  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

Una segona reacció a tenir present és la següent:



Aquesta reacció determina que la concentració de  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  sigui molt baixa i no és una reacció redox (no varia el número d'oxidació de cap element). La línia de separació entre la regió on el  $\text{Fe}^{3+}$  és soluble i aquella on precipita el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  és independent de qualsevol parell redox i com a conseqüència és vertical en el *diagrama de Pourbaix*. No obstant això, la posició d'aquesta línia sí que depèn del pH, trobant-se afavorit el  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  a pH baix i el  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  a pH alt. Una tercera reacció que s'ha de considerar és:



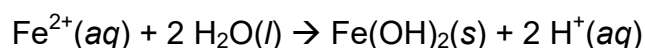
Aquesta reacció redox depèn del pH, com acredita la presència dels ions  $\text{H}^+(\text{aq})$  a la semireacció. Això també es pot veure a la corresponent *equació Nernst*:

$$E = E^\circ - 0.059 \text{ V} \log \left[ \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3} \right] = E^\circ - (0.059 \text{ V}) \cdot \log [\text{Fe}^{2+}] - (0.177 \text{ V}) \cdot \text{pH}$$

Aquesta expressió indica que el potencial disminueix linealment en augmentar el pH, produint una línia obliqua al *diagrama de Pourbaix* com es pot observar a la figura 5.9. (Aquesta línia s'ha representat per una concentració de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  de  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). La regió de potencial i pH que queda per damunt d'aquesta línia correspon a les condicions en les que és estable l'espècie  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Les condicions corresponents a la regió que queda per sota de la mateixa línia fan que l'espècie estable sigui l'espècie reduïda, el  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ . Es pot observar que és necessari un agent oxidant més enèrgic per oxidar i precipitar els ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ , com a  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ , en medis àcids que no pas en medis bàsics.

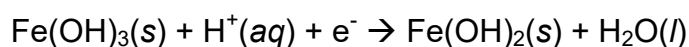
En general, per les reaccions redox acoblades, es compleix que la presència de  $\text{H}^+(\text{aq})$  a l'esquerra del parell de reducció implica que el pendent de la corresponent línia frontera al *diagrama de Pourbaix* disminueix d'esquerra a dreta. Recíprocament, si els  $\text{H}^+(\text{aq})$  apareixen a la dreta del parell de reducció, la pendent de la corresponent línia divisòria és ascendent.

La línia vertical a  $\text{pH} = 9$ , que es pot observar al diagrama de la figura 5.9, divideix les regions en les que són estables les espècies relacionades en la següent reacció:



Aquesta no és una reacció redox i la corresponent línia vertical es situa al pH que correspon a una concentració d'equilibri de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  de  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Finalment hi ha una segona línia obliqua al *diagrama de Pourbaix* del ferro, i és la que separa les regions on predominen el  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  i el  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ :



El potencial d'aquesta reducció depèn del pH, com en el cas del parell redox  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  vist amb anterioritat. En aquest cas, però, quan s'escriu

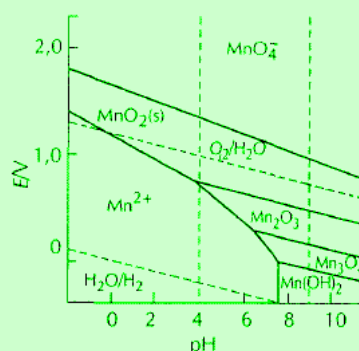
l'equació de Nernst es pot apreciar que el pendent de la corresponent línia és menys pronunciada, ja que el número de  $H^+(aq)$  que intervenen és menor.

$$E = E^{\circ} - 0.059 V \log \frac{1}{[H^+]} = E^{\circ} - (0.136 V) \cdot pH$$

Com s'ha comentat anteriorment, al *diagrama de Pourbaix* del ferro s'han addicionat les dues línies discontinues inclinades que actuen de fronteres entre els camps d'estabilitat de l'aigua. Recordem que qualsevol parell amb potencial més positiu que la línia superior oxidarà l'aigua a  $O_2$ , i qualsevol que el tingui més negatiu que la línia inferior la reduirà a  $H_2$ . Tots els potencials dels parells necessaris per abordar les reaccions redox del ferro en aigua s'han de trobar, conseqüentment, dins d'aquest camp d'estabilitat.

**Exercici 5.7.** A la dreta es presenta part d'un *diagrama de Pourbaix* del manganès. Identifiqueu les condicions del medi en el que el  $MnO_2$  sòlid o els seus corresponents òxids hidratats són importants.

Resposta:  $E > 0.40$



### 5.3.4. Aigües naturals

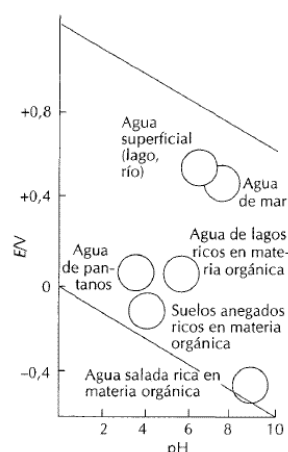
Es pot entendre fàcilment la química de les aigües naturals mitjançant *diagrames de Pourbaix* similars als que acabem de veure. Així, quan l'aigua es troba en contacte amb l'atmosfera, està saturada d' $O_2$  i moltes espècies poden ser oxidades per aquest agent tan oxidant ( $E^{\circ} = +1,23 V$ ). En absència d'oxigen es poden trobar espècies completament reduïdes, especialment si hi ha matèria orgànica, ja que aquesta acostuma a actuar com agent reductor.

El principal sistema àcid que controla el pH del medi és el sistema dipròtic  $CO_2/H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ , essent el  $CO_2$  atmosfèric el que aporta l'àcid, mentre que els carbonats minerals dissolts aporten la base.

En aquest context, és important l'activitat biològica que es produeixi a l'aigua. En el procés de respiració es consumeix oxigen i s'allibera  $CO_2$ . Aquest òxid àcid redueix el pH i fa que el potencial de reducció al que és sotmesa l'aigua es faci més negatiu. En el procés contrari, la fotosíntesi, es consumeix  $CO_2$  i s'allibera  $O_2$ . Aquest consum d'àcid determina l'increment del pH, provocant que el potencial de reducció al que és sotmesa l'aigua es faci menys negatiu.

En la següent figura s'han resumit les condicions habituals a les que estan sotmeses les aigües naturals (pH i potencials dels parells redox que contenen).





**Figura 5.10.** Camp d'estabilitat de l'aigua amb la indicació de regions típiques de diverses aigües naturals. Figura extreta de: Shriver & Atkins Química Inorgánica. 4ª edicion, McGraw Hill Education, 2014.

Si retornem momentàniament al *diagrama de Pourbaix* del ferro (figura 5.9), es pot observar que el  $\text{Fe}^{3+}$  pot existir en dissolució si el medi és oxidant. Per aquesta raó, en els casos en que hi ha abundància d' $\text{O}_2$  i el pH és baix (inferior a 4), el ferro estarà present com a  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ . Com que poques aigües naturals són tan àcides, és molt improbable trobar-hi  $\text{Fe}^{3+}$  dissolt. El ferro del  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ , o  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ , pot passar a la dissolució en forma de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  si es redueix. Això succeeix quan les condicions en les que es troba l'aigua són les corresponents a la regió del diagrama que està per sota de la línia divisòria  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ . Es pot observar que, en augmentar el pH, només es podrà formar  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  si hi han parells reductors suficientment enèrgics. És per això, que la formació de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  és molt improbable en aigües riques en oxigen. Si comparem les figures. 5.9 i 5.3, podrem veure que el ferro serà reduït i es dissoldrà en forma de  $\text{Fe}^{2+}$  en aigües pantanoses i sòls inundats rics en matèria orgànica (pH pròxim a 4,5 i  $E$  proper a +0,03 V i -0,1 V, respectivament).

Pot resultar especialment instructiu analitzar els *diagrames de Pourbaix* en conjunció amb els processos físics que es produeixen en l'aigua. Per exemple: considerem un llac en què el gradient de temperatura impedeix que es produeixi la mescla vertical de l'aigua. A la superfície, l'aigua estarà completament oxigenada i el ferro haurà de trobar-se com a partícules insolubles de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Aquestes partícules aniran sedimentant, i a major profunditat, el contingut d' $\text{O}_2$  disminuirà. Si la quantitat de matèria orgànica, o d'altra font d'agent reductor, és suficient, l'òxid serà reduït i el ferro es dissoldrà com a  $\text{Fe}^{2+}$ . La difusió dels ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  els portarà cap a la superfície, on trobaran  $\text{O}_2$  oxidant-se de nou a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  insoluble.

**Exercici 5.8.** Es pot trobar  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  en un sol inundat?

Resposta: no