# Tema C5. Diagrames de potencials

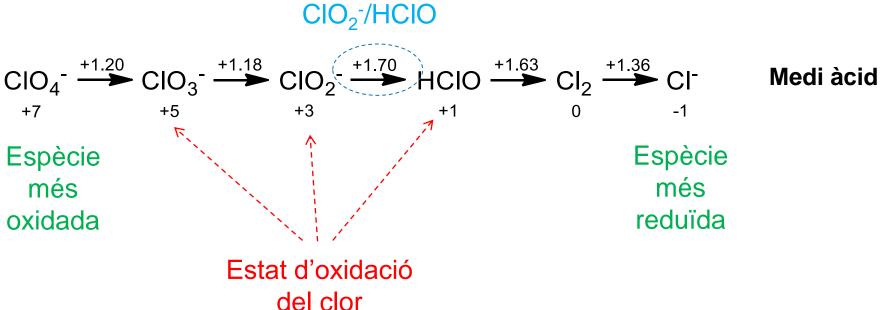
- 5.1. Diagrames de Latimer
- 5.2. Diagrames de Frost
- 5.3. Dependència del pH
  - 5.3.1 Diagrames de Latimer condicionats
  - 5.3.2 Camp d'estabilitat de l'aigua
  - **5.3.3 Diagrames de Pourbaix**
  - 5.3.4 Aigües naturals

"Formes esquemàtiques de representar les estabilitats termodinàmiques relatives de les distintes espècies que pot presentar un element en diferents estats d'oxidació"

### Diagrames de Latimer

Representació dels potencials estàndard de reducció d'un conjunt d'espècies d'un element, ordenades pel seu estat d'oxidació.

Potencial estàndard de reducció del parell CIO<sub>2</sub>-/HCIO



### **Diagrames de Latimer**

La transformació del diagrama de Latimer en la corresponent semireacció implica la igualació de la reacció.

CIO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq) + 2 H<sup>+</sup>(aq) + 2 e<sup>-</sup> 
$$\longrightarrow$$
 CIO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) + H<sub>2</sub>O(I)  $E^{\circ}$  = +1.20 V

CIO<sub>4</sub><sup>-</sup>  $\xrightarrow{+1.20}$  CIO<sub>3</sub><sup>-</sup>  $\xrightarrow{+1.18}$  CIO<sub>2</sub><sup>-</sup>  $\xrightarrow{+1.70}$  HCIO  $\xrightarrow{+1.63}$  CI<sub>2</sub>  $\xrightarrow{+1.36}$  CI-
HCIO  $\xrightarrow{+1.63}$  CI<sub>2</sub>  $\xrightarrow{+1.36}$  CI-
Espècie
més
oxidada

Espècie
més
reduïda

2 HCIO(aq) + 2 H<sup>+</sup>(aq) + 2 e<sup>-</sup>  $\longrightarrow$  CI<sub>2</sub>(q) + 2 H<sub>2</sub>O(I)  $E^{\circ}$  = +1.63 V

### Diagrames de Latimer

$$2 \text{ CIO}^{-}(aq) + 2 \text{ H}_{2}\text{O}(I) + 2 \text{ e}^{-} \longrightarrow \text{CI}_{2}(g) + 4 \text{ OH}^{-}(aq) \qquad E^{\circ} = +0.42 \text{ V}$$

$$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad$$

En alguns casos s'inclou el potencial de reducció d'espècies no adjacents. S'inclou per comoditat però és informació redundant perquè es pot extreure fàcilment.

$$\Delta G^{o}_{1\to3} = \Delta G^{o}_{1\to2} + \Delta G^{o}_{2\to3}$$

$$-n_{1\to3}FE^{o}_{1\to3} = -n_{1\to2}FE^{o}_{1\to2} + -n_{2\to3}FE^{o}_{2\to3}$$

$$E^{o}_{1\to3} = \frac{n_{1\to2}E^{o}_{1\to2} + n_{2\to3}E^{o}_{2\to3}}{n_{1\to2} + n_{2\to3}}$$

### Diagrames de Latimer

#### Medi bàsic

$$CIO^{-}(aq) + H_{2}O(I) + e^{-} \longrightarrow 1/2CI_{2}(g) + 2 OH^{-}(aq) \qquad E^{0}(CIO^{-}/CI_{2}) = +0.42 \text{ V}$$

$$CIO_{4}^{-} \xrightarrow{+0.37} CIO_{3}^{-} \xrightarrow{+0.20} CIO_{2}^{-} \xrightarrow{+0.68} CIO^{-} \xrightarrow{+0.42} CI_{2} \xrightarrow{+1.36} CI^{-}$$

$$1/2CI_{2}(g) + e^{-} \longrightarrow CI^{-}(aq) \qquad E^{0}(CI_{2}/CI^{-}) = +1.36 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(CIO^{-}/CI^{-}) = \frac{1 \cdot E^{\circ}(CIO^{-}/CI_{2}) + 1 \cdot E^{\circ}(CI_{2}/CI^{-})}{1 + 1} = \frac{0.42V + 1.36V}{2} = 0.89V$$

### Diagrames de Latimer

Exercici 5.1. Calcula el potencial redox estàndard pel parell ClO<sub>3</sub> /HClO en solució àcida.

$$CIO_4^{-} \xrightarrow{+1.20} CIO_3^{-} \xrightarrow{+1.18} CIO_2^{-} \xrightarrow{+1.70} HCIO \xrightarrow{+1.63} CI_2 \xrightarrow{+1.36} CI_{-1}$$

### Diagrames de Latimer

Exercici 5.1. Calcula el potencial redox estàndard pel parell ClO<sub>3</sub> /HClO en solució àcida.

$$CIO_{3}^{-}(aq) + 2 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow CIO_{2}^{-}(aq) + H_{2}O(I) \qquad E^{\circ} = +1.18 \text{ V}$$

$$CIO_{4}^{-} \xrightarrow{+1.20} CIO_{3}^{-} \xrightarrow{+1.18} CIO_{2}^{-} \xrightarrow{+1.70} HCIO \xrightarrow{+1.63} CI_{2} \xrightarrow{+1.36} CI_{-1}^{-1}$$

$$CIO_{2}^{-}(aq) + 3 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow HCIO(aq) + H_{2}O(I) \qquad E^{\circ} = +1.70 \text{ V}$$

$$\Delta G^{\circ}_{CIO_{3} \rightarrow HCIO} = \Delta G^{\circ}_{CIO_{3} \rightarrow CIO_{2}} + \Delta G^{\circ}_{CIO_{2} \rightarrow HCIO} \qquad \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$E^{\circ}_{CIO_{3} \rightarrow HCIO} = \frac{n_{CIO_{3} \rightarrow CIO_{2}}}{n_{CIO_{3} \rightarrow CIO_{2}}} + n_{CIO_{2} \rightarrow HCIO}}{n_{CIO_{3} \rightarrow CIO_{2}}} + n_{CIO_{2} \rightarrow HCIO}$$

$$E^{\circ}_{CIO_{3} \rightarrow HCIO} = \frac{2 \cdot (+1.18 V) + 2 \cdot (+1.70 V)}{2 + 2} = 1.44 V$$

$$CIO_{3}^{-}(aq) + 5 H^{+}(aq) + 4 e^{-} \longrightarrow HCIO(aq) + 2 H_{2}O(I) \qquad E^{\circ} = +1.44 \text{ V}$$

### Diagrames de Latimer

#### Desproporció i comproporció

Una reacció de desproporció és la reacció en la que un element amb un estat d'oxidació determinat dóna lloc a l'element amb un estat d'oxidació més gran i un de més petit al que tenia inicialment

$$Cu^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Cu(s)$$
  $E^{0}(Cu^{+}/Cu) = +0.52 \text{ V}$   $E^{0}_{red}$   $E^{0}(Cu^{+}/Cu^{2+}) = -0.16 \text{ V}$   $E^{0}_{ox} = -E^{0}_{red}$   $E^{0}(Cu^{+}/Cu^{2+}) = -0.16 \text{ V}$   $E^{0} = E^{0}_{red} + E^{0}_{ox}$ 

 $\Delta G^{o} < 0$ 

$$E^0 = \frac{0.059}{n} \log K$$
  $K = 1,26 \cdot 10^6$ 

### Diagrames de Latimer

#### Desproporció i comproporció

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

### Diagrames de Latimer

#### Desproporció i comproporció

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

Fe<sup>2+</sup>(aq) + 2 e<sup>-</sup> 
$$\longrightarrow$$
 Fe<sup>0</sup>(s)  
2 Fe<sup>2+</sup>(aq)  $\longrightarrow$  2 Fe<sup>3+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  
3 Fe<sup>2+</sup>(aq)  $\longrightarrow$  Fe<sup>0</sup>(s) + 2 Fe<sup>3+</sup>(aq)  
 $E^{\circ} = -0.41 \text{ V} + (-0.77 \text{ V}) = -1.18 \text{ V}$   
 $E^{\circ} < 0 \rightarrow \Delta G^{\circ} > 0$ 

El Fe<sup>2+</sup>(aq) és estable front a la desproporció

### Diagrames de Latimer

#### Desproporció i comproporció

Una espècie té tendència termodinàmica a la desproporció en les espècies veïnes quan en el diagrama de Latimer el potencial de la dreta és major que el potencial de l'esquerre.

$$O_2 \xrightarrow{+0.70} H_2O_2 \xrightarrow{+1.76} H_2O$$

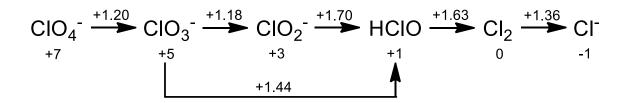
$$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(I)$$
  $E^o = +1.76 V$   
 $H_2O_2(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^ E^o = -0.70 V$ 

$$2 H_2 O_2(aq) \longrightarrow 2 H_2 O(I) + O_2(g)$$
  $E^0 = +1.06 V$ 

### Diagrames de Latimer

#### Desproporció i comproporció

**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.



### Diagrames de Latimer

#### Desproporció i comproporció

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.

$$CIO_4^- \xrightarrow{+1.20} CIO_3^- \xrightarrow{+1.18} CIO_2^- \xrightarrow{+1.70} HCIO \xrightarrow{+1.63} CI_2 \xrightarrow{+1.36} CI_{+7}^- CI_{+1.44}$$

Exercici 5.1

(2 HCIO(aq) + 2 H<sup>+</sup>(aq) + 2 e<sup>-</sup> 
$$\longrightarrow$$
 Cl<sub>2</sub>(g) + 2 H<sub>2</sub>O(I))x2  $E^{\circ}$  = +1.63 V  
HCIO(aq) + 2 H<sub>2</sub>O(I)  $\longrightarrow$  CIO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) + 5 H<sup>+</sup>(aq) + 4 e<sup>-</sup>  $E^{\circ}$  = -1.44 V  
5 HCIO(aq)  $\longrightarrow$  2 Cl<sub>2</sub>(g) + CIO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) + 2 H<sub>2</sub>O(I) + H<sup>+</sup>(aq)  $E^{\circ}$  = +0.19 V

### Diagrames de Latimer

#### Desproporció i comproporció

Una reacció de comproporció és aquella en la que 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

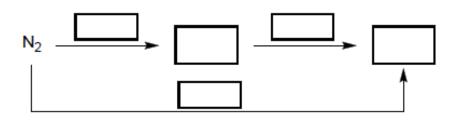
Ag<sup>2+</sup>(aq) + Ag(s) → 2 Ag<sup>+</sup>(aq) 
$$E^{\circ}$$
 = +1.18 V  
↓ ↓ K = 1.10<sup>20</sup>

R1) (10 punts) A continuació es mostren els potencials de reducció estàndard de les reaccions de reducció i oxidació de la hidrazina en medi aquós:

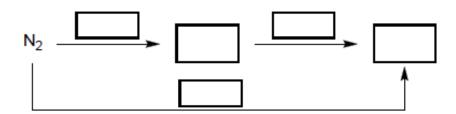
$$\begin{array}{lll} N_{2(g)} + 5H^{^+}_{\;\;(aq)} + 4e^- \rightarrow N_2H_5^{^+}_{\;\;(aq)} & E^0 = -0.23 \; V \\ N_2H_5^{^+}_{\;\;(aq)} + 3H^{^+}_{\;\;(aq)} + 2e^- \rightarrow 2NH_4^{^+}_{\;\;(aq)} & E^0 = +1.28 \; V \\ N_{2(g)} + 4H_2O_{(I)} + 4e^- \rightarrow N_2H_{4(aq)} + 4OH^-_{(aq)} & E^0 = -1.16 \; V \\ N_2H_{4(aq)} + 2H_2O_{(I)} + 2e^- \rightarrow 2NH_{3(aq)} + 2OH^-_{(aq)} & E^0 = +0.10 \; V \end{array}$$

a) Completeu els següents diagrames de Latimer en medi àcid i bàsic amb les formes d'hidrazina i amoníac que prevalen en cada un dels medis, els potencials estàndard corresponents i els potencials dels parells no adjacents. Mostreu els càlculs realitzats.

Medi àcid (pH = 0):



Medi bàsic (pH = 14):



b) Escriviu l'equació igualada de la desproporció de la hidrazina en medi bàsic, calculeu la corresponent constant d'equilibri a 298K i indiqueu si la hidrazina pot desproporcionar en medi bàsic en condicions estàndard.