

Diagrames de potencials

Dependència del pH

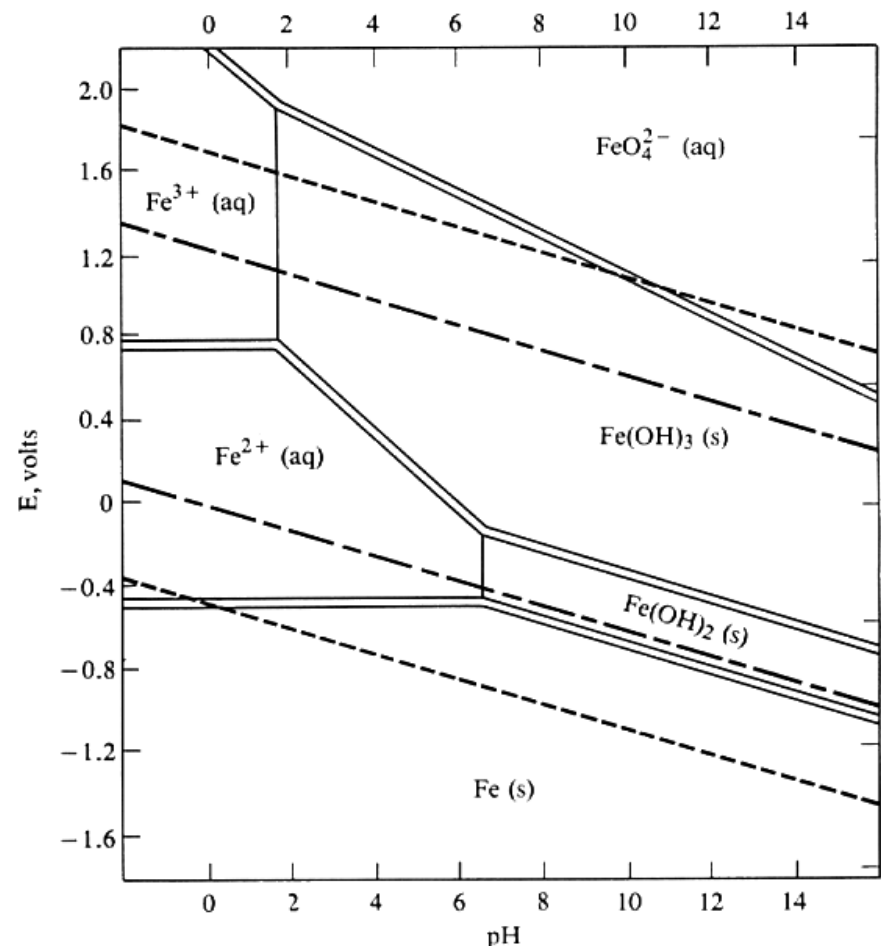
Diagrames de potencial / pH o diagrames de Pourbaix

Diagrama de Latimer / Frost expressen potencials estàndard (E^0) (pH = 0)
En condicions no estàndard es compleix l'equació de Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Quan una reacció redox involucra H^+ (o OH^-), una variació del pH variarà el valor del potencial. La variació es pot determinar amb l'equació de Nernst i representar gràficament en un diagrama de potencial/pH o diagrama de Pourbaix.

La concentració de la resta d'espècies és constant



Diagrames de potencials

Dependència del pH

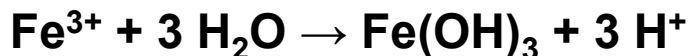
Diagrames de potencial / pH o diagrames de Pourbaix

Les línies singulars indiquen equilibris entre dues espècies:

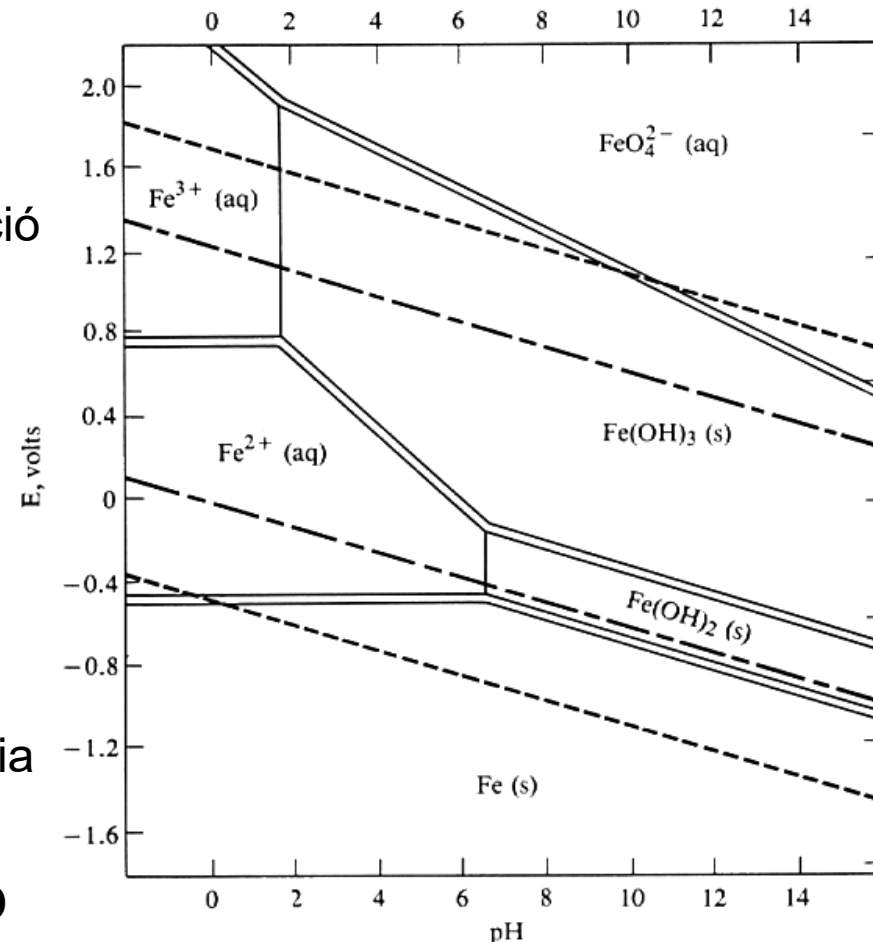
- **Línia horitzontal** implica una transformació entre dues espècies independent del pH



- **Línia vertical** implica una transformació independent del potencial, és a dir una reacció àcid-base pura



- **Línies obliqües** indiquen una dependència conjunta del pH i del potencial



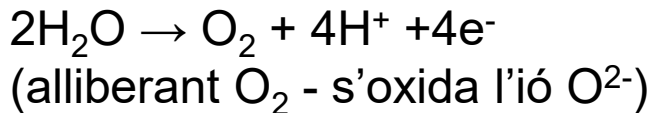
Diagrames de potencials

Dependència del pH

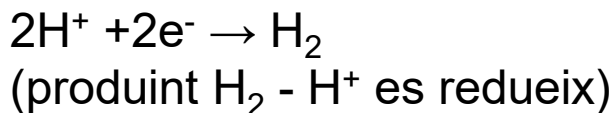
Diagrames de potencial / pH o diagrama de Pourbaix

Un ió o molècula en dissolució pot ser inestable enfront de reaccions redox degut a la presència d'altres espècies en dissolució, o degut al mateix dissolvent.

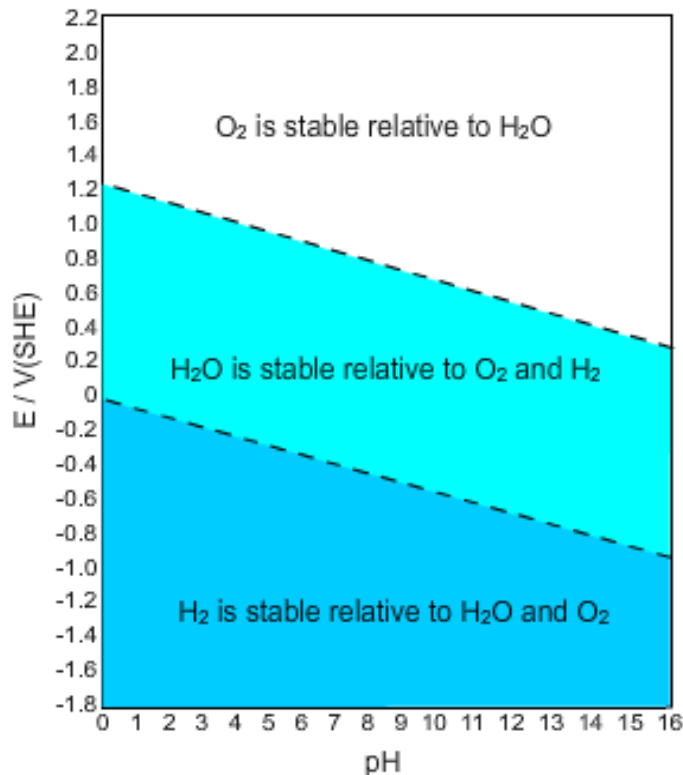
Quan el dissolvent utilitzat és l'aigua, aquesta pot actuar com a agent reductor:



o com a oxidant



Les espècies que poden existir en aigua tenen potencials de reducció que es troben entre els límits definits per aquests dos processos.



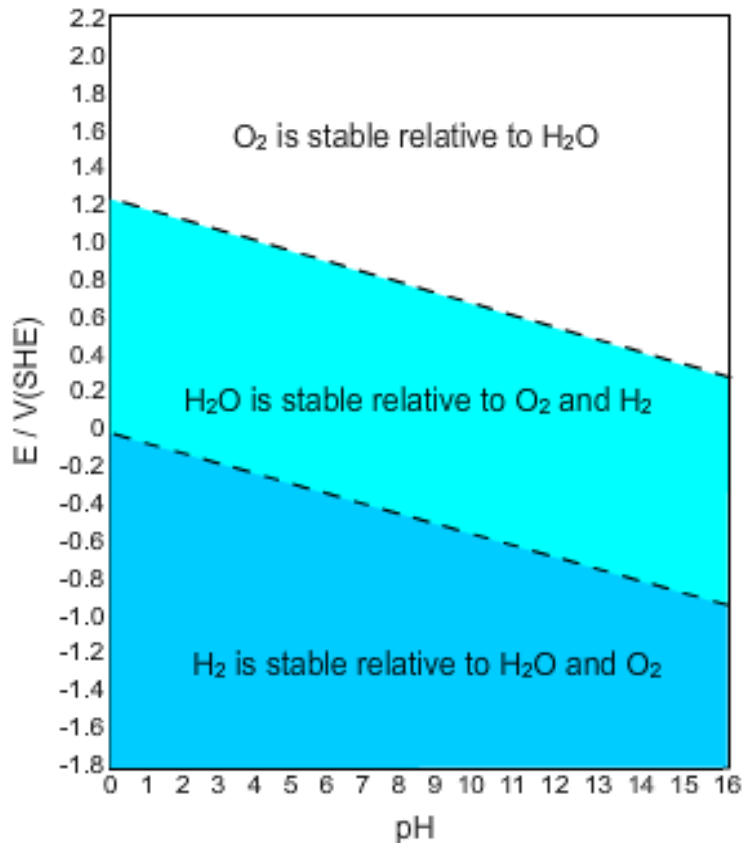
Camp d'estabilitat
de l'aigua

Diagrames de potencials

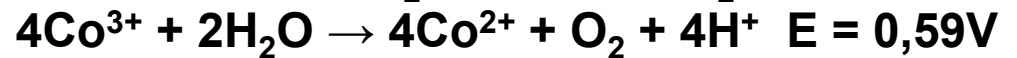
Dependència del pH

Diagrames de potencial / pH o diagrama de Pourbaix

Un ió o molècula en dissolució pot ser inestable enfront de reaccions redox degut a la presència d'altres espècies en dissolució, o degut al mateix dissolvent.



Les espècies amb un potencial de reducció per sobre de la línia superior a poden ser reduïdes per l'H₂O alliberant O₂.



Camp d'estabilitat
de l'aigua

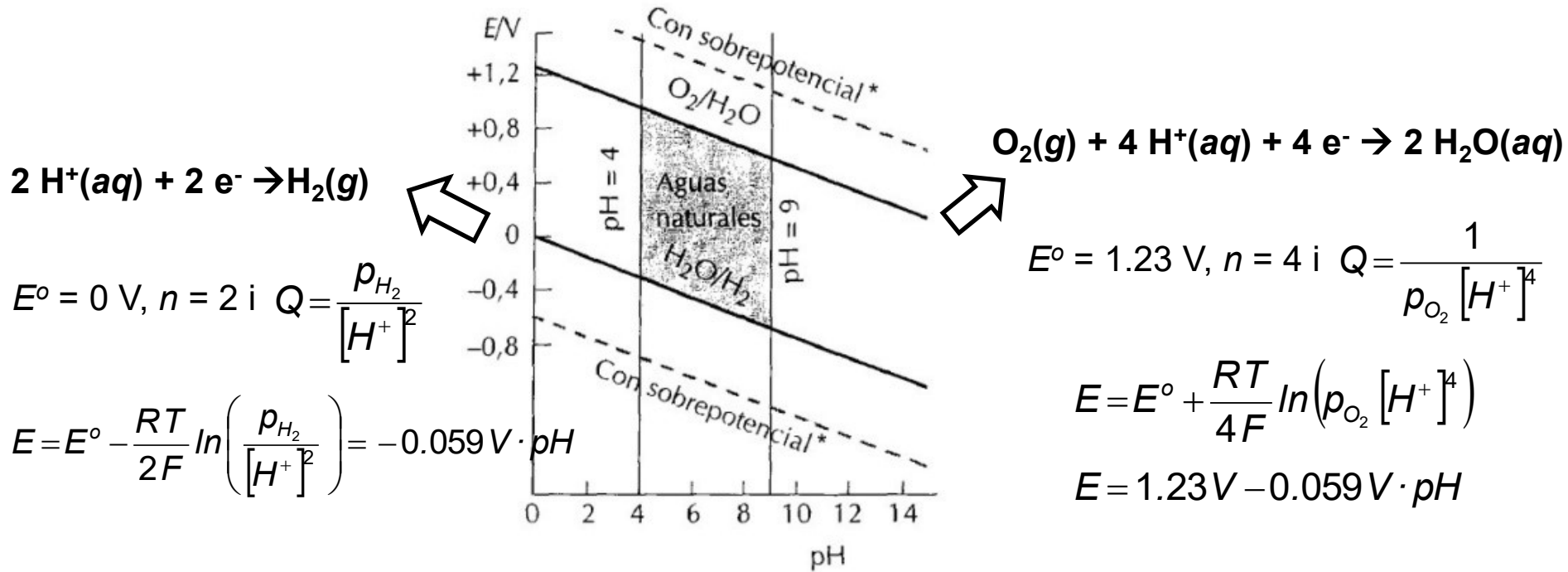
Les espècies amb un potencial de reducció per sota de la línia inferior poden reduir H⁺ a H₂.



Diagrames de potencials

Dependència del pH

Camp d'estabilitat de l'aigua



La Termodinàmica serveix per predir la espontaneïtat d'una reacció, però no pot predir si la reacció tindrà lloc a velocitat apreciable. Una regla empírica útil (tot i que amb nombroses excepcions) diu que les reaccions redox tenen lloc a una velocitat apreciable quan el potencial aplicat és 0,6V superior al calculat termodinàmicament.

És el que es coneix com a **sobrepotencial**: Diferència entre el potencial real necessari per iniciar una reacció d'oxidació o reducció i el potencial obtingut a partir de les dades tabulades o l'equació de Nernst

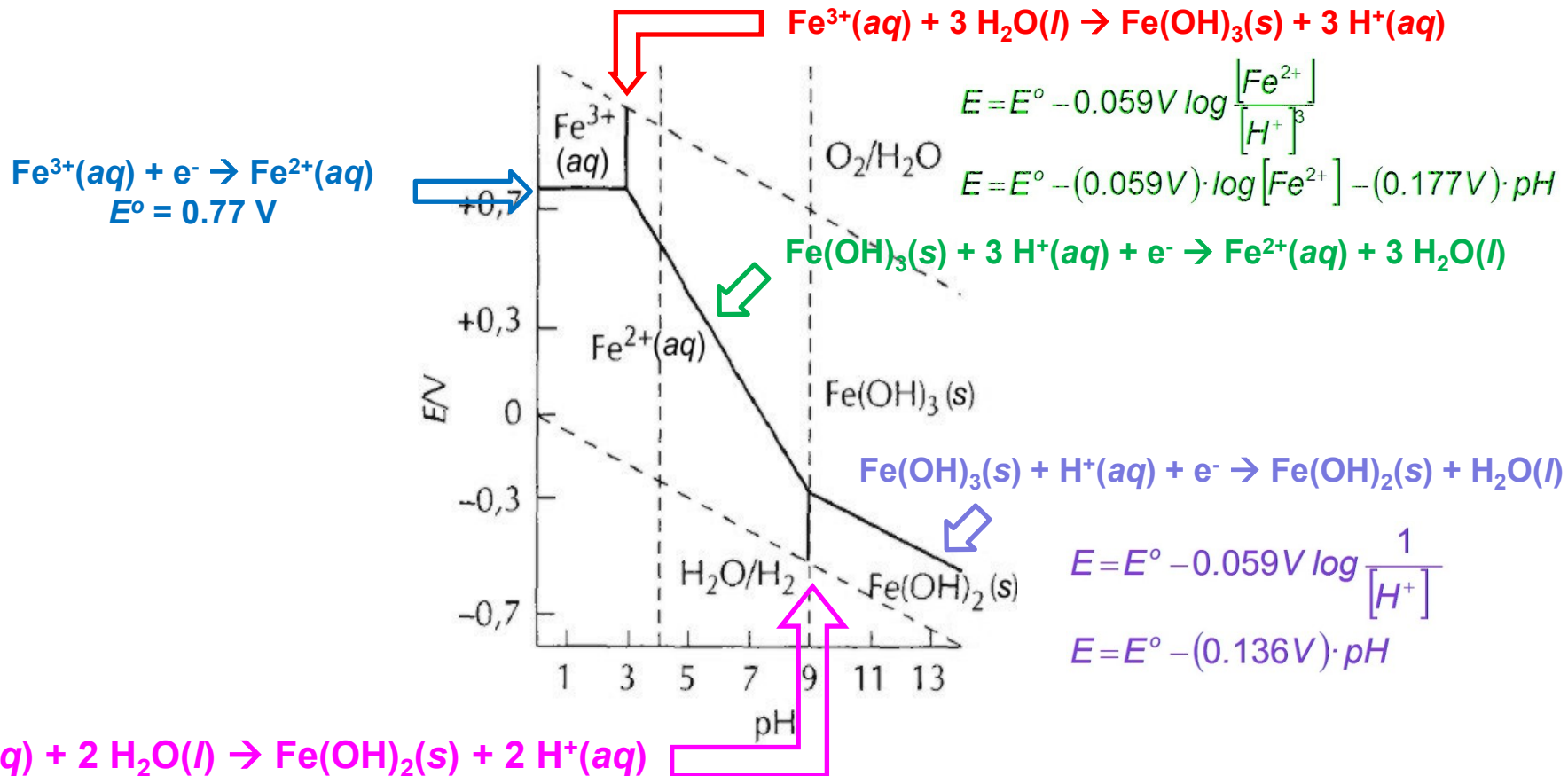
Diagrames de potencials

Dependència del pH

Diagrames de Pourbaix



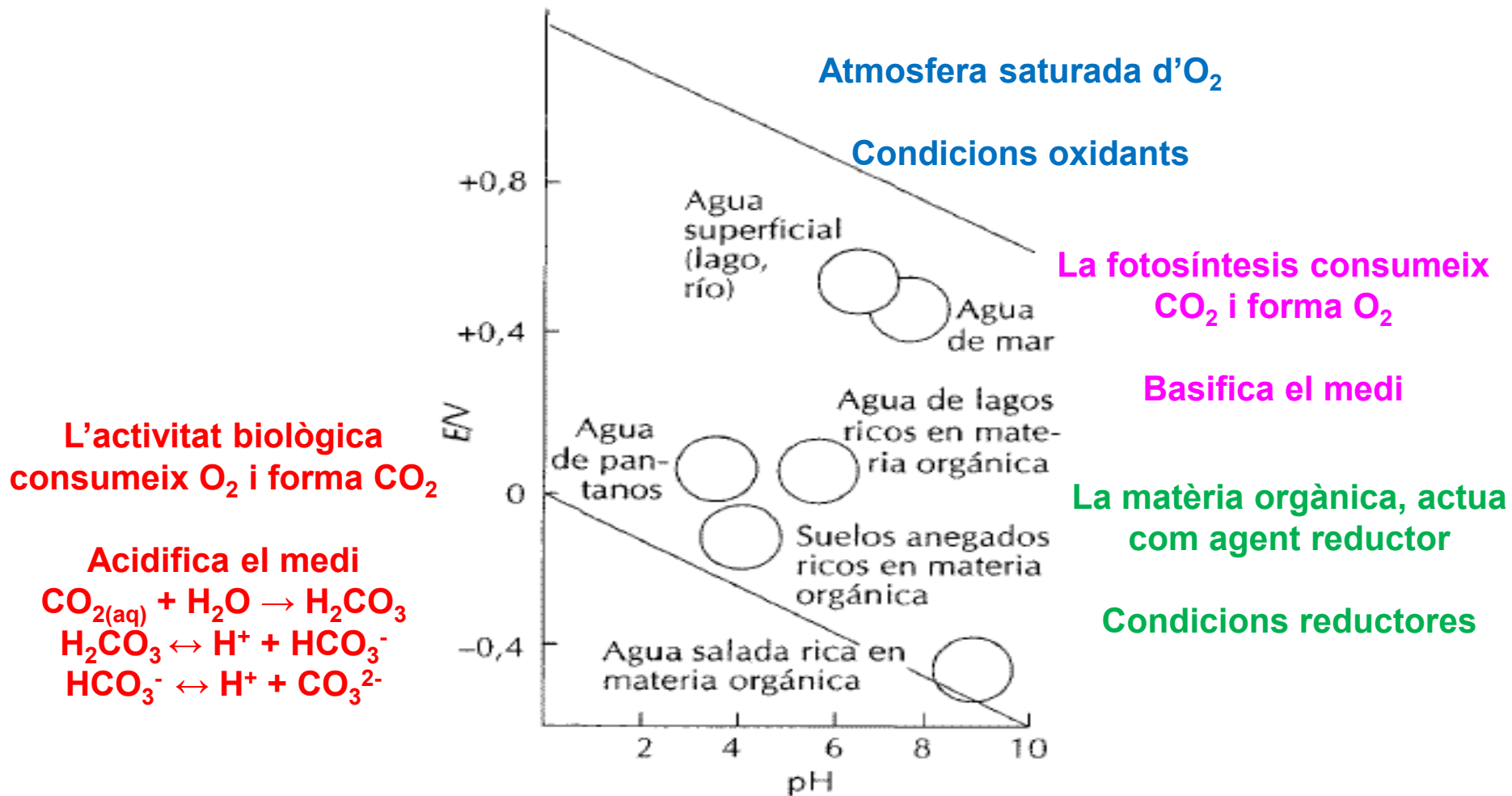
S'indiquen les regions o intervals de pH i potencial a les que cada espècie d'un element és termodinàmicament estable



Diagrames de potencials

Dependència del pH

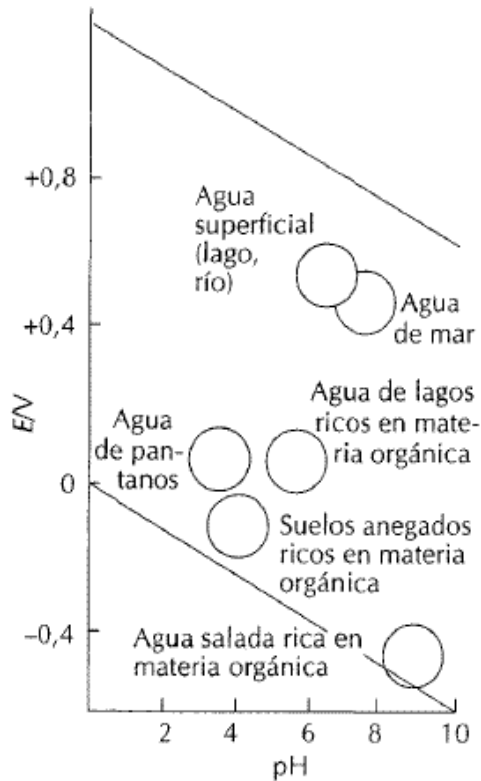
Aigües naturals



Diagrames de potencials

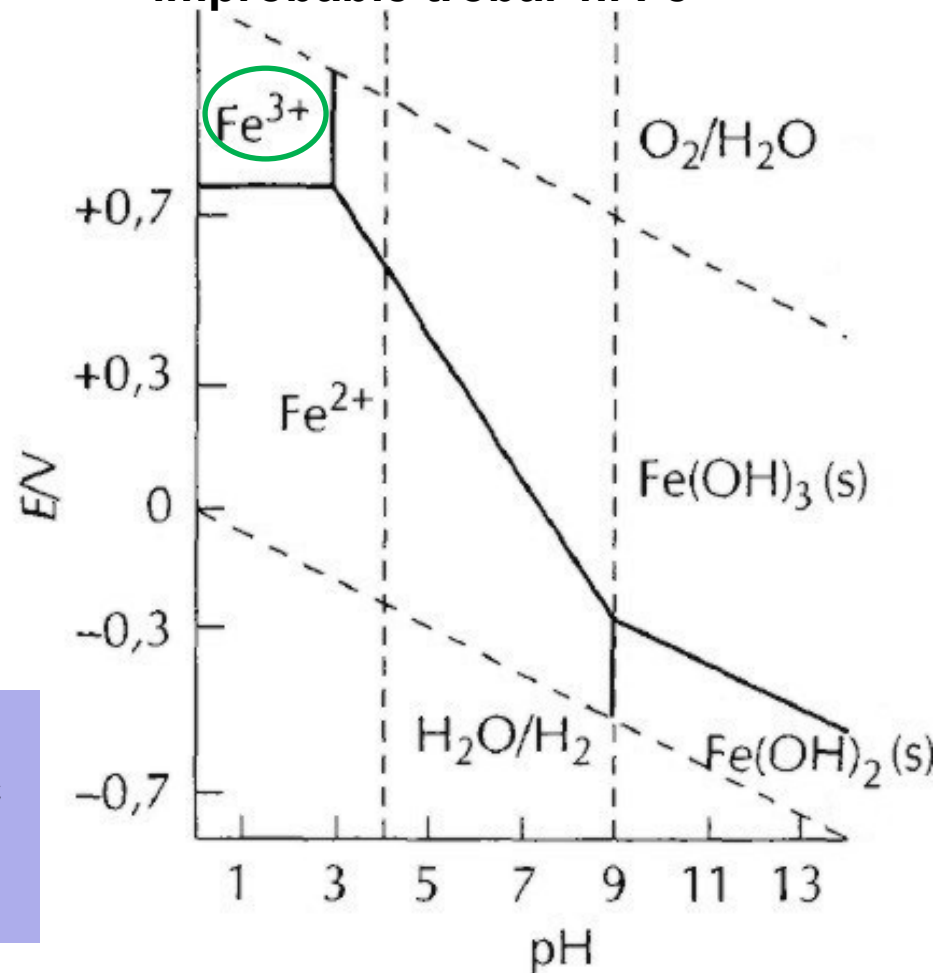
Dependència del pH

Aigües naturals



En augmentar el pH cal un reductor més enèrgic per passar el Fe(OH)_3 en dissolució com a Fe^{2+}

En aigües naturals és molt improbable trobar-hi Fe^{3+}

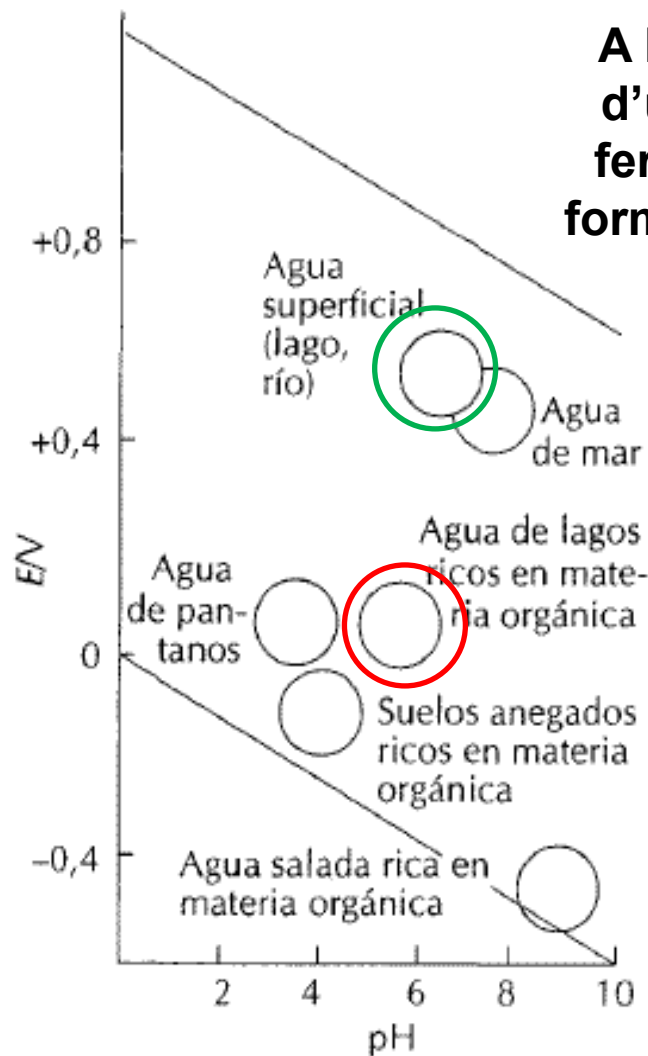


Diagrames de potencials

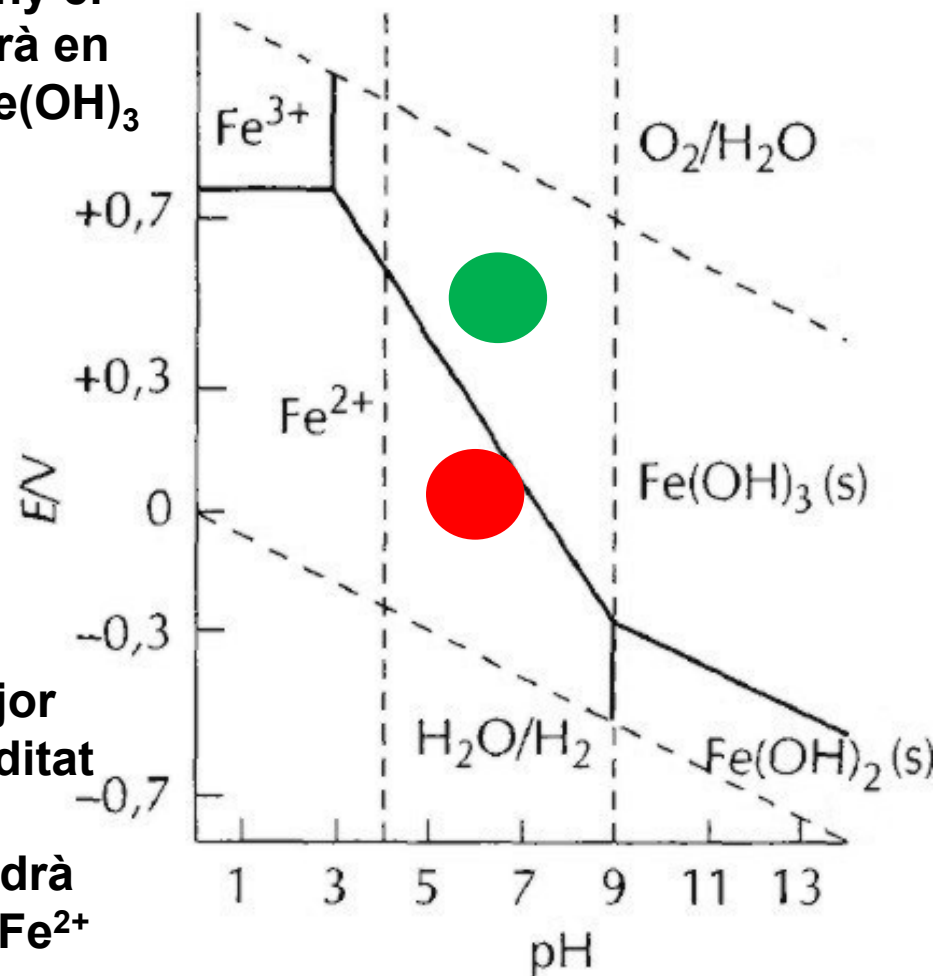
Dependència del pH

Aigües naturals

A la superfície
d'un estany el
ferro estarà en
forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$



A major
profunditat
es
dissoldrà
com a Fe^{2+}



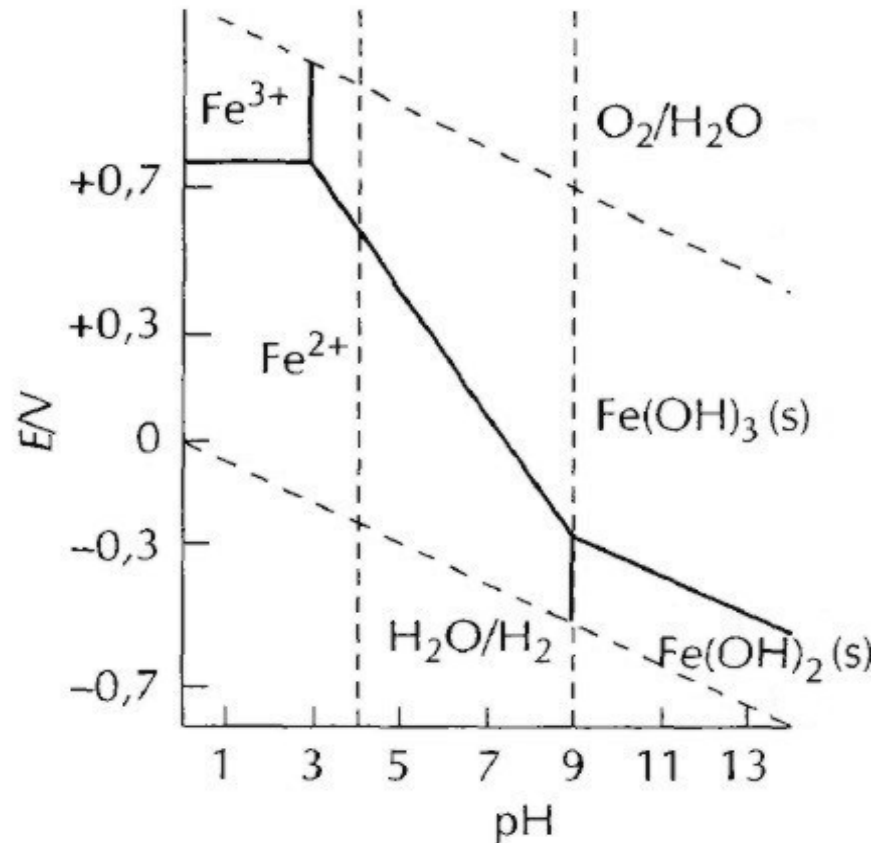
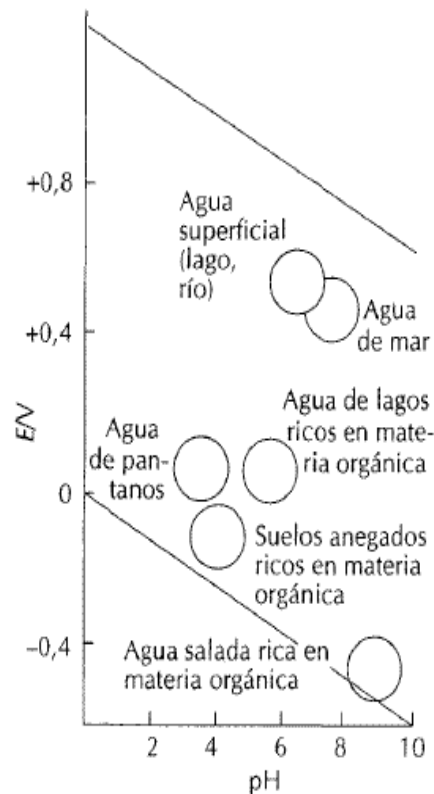
Diagrames de potencials

Dependència del pH

Aigües naturals

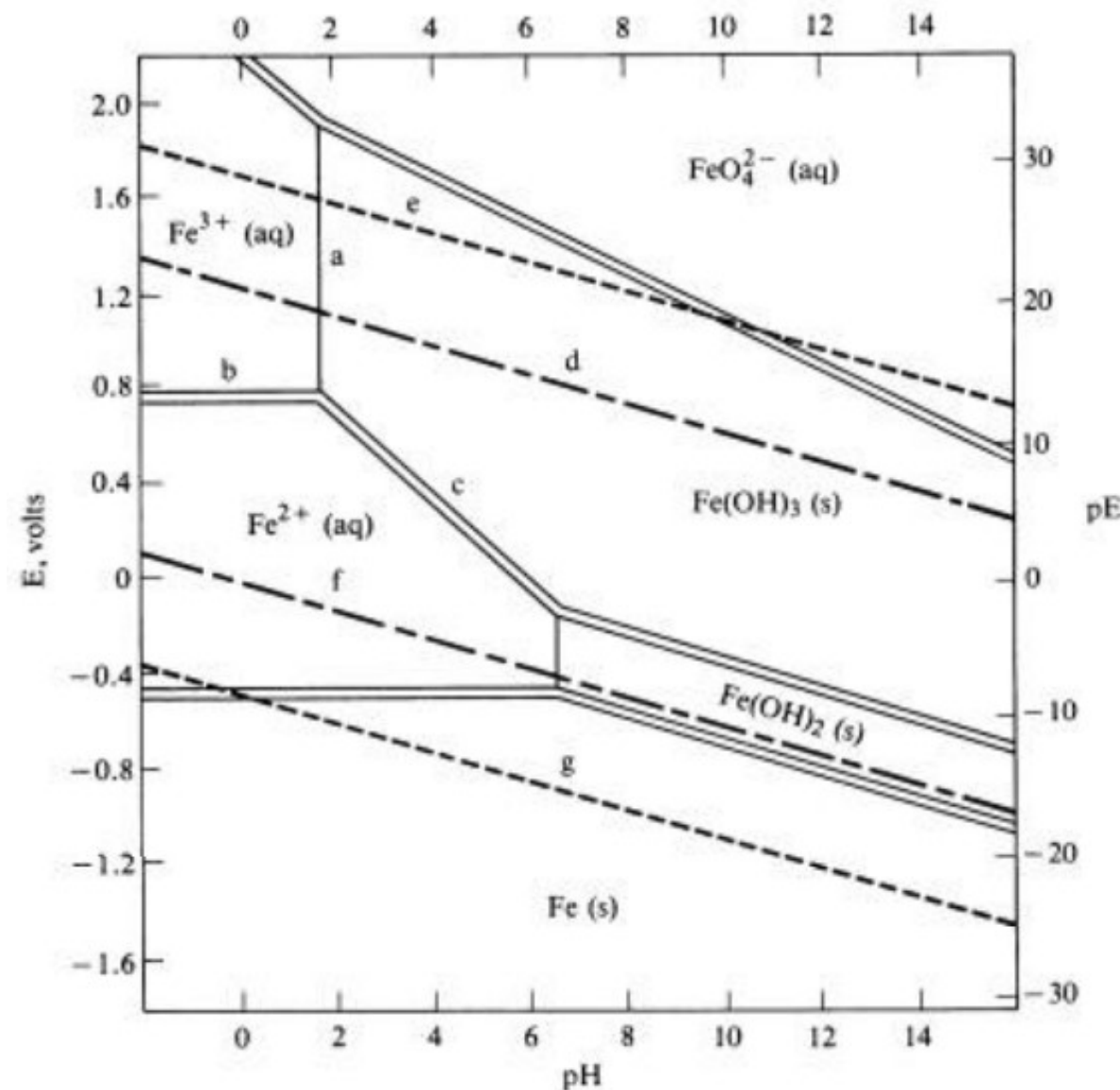
Exercici 5.8. Es pot trobar $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ en un sol inundat?.

Resposta: no



Diagrames de potencials

Exercicis extra – Diagrama Pourbaix



Quina forma del ferro és l'agent oxidant més fort?

Quina forma del ferro és l'agent reductor més fort?

Quina és la forma predominant del ferro a pH = 7 i E = 0 V?

Quin és el potencial estàndard de reducció del FeO₄²⁻ a Fe³⁺?

Quin és el potencial estàndard de reducció del Fe²⁺ a Fe(s)? Es pot produir aquesta reacció en medi bàsic?

(4) (10 punts) A continuació es presenta el diagrama de E vs pH pel ferro i el diagrama de Latimer a pH = 0 pel mateix element, a més d'altres dades d'interès d'espècies estables de ferro. En base a aquesta informació contesteu a les preguntes que us fem a continuació:

Diagrama E vs pH

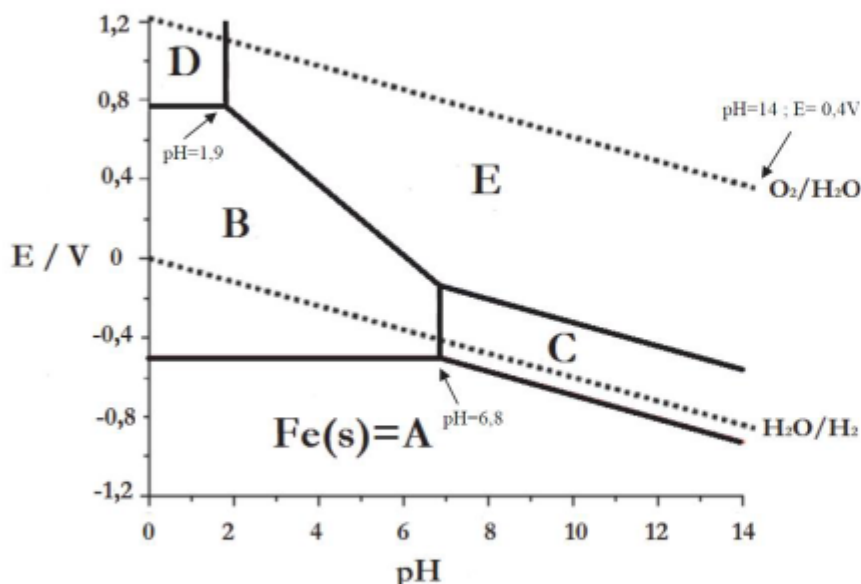
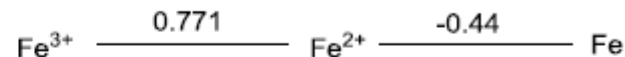


Diagrama de Latimer



Altres dades:

$$K_{ps}(Fe(OH)_3) = 2,79 \times 10^{-39}$$

$$E^0(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) = -0,86V$$

Nota: El diagrama de E vs pH pel ferro ha estat calculat utilitzant una concentració $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ per totes les espècies solubles en el cas del ferro i suposant $p(H_2) = p(O_2) = 1 \text{ atm}$ en el cas de l'aigua.

- Perquè la recta que separa les espècies B i C en el diagrama de E vs pH pel ferro és vertical?
- Les espècies representades al diagrama de E vs pH del ferro són $Fe(s)$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$ i $Fe(OH)_3$. Determineu la identitat de les espècies B – E en el diagrama de E vs pH pel ferro. Raoneu la teva resposta.
- Calculeu el potencial de reducció en condicions estàndard del ferro(III) a ferro(0).
- Determineu el $K_{ps}(Fe(OH)_2)$ utilitzant les dades proporcionades en el diagrama de E vs pH.

(4) (10 punts) A continuació es presenta el diagrama de E vs pH pel ferro i el diagrama de Latimer a pH = 0 pel mateix element, a més d'altres dades d'interès d'espècies estables de ferro. En base a aquesta informació contesteu a les preguntes que us fem a continuació:

Diagrama E vs pH

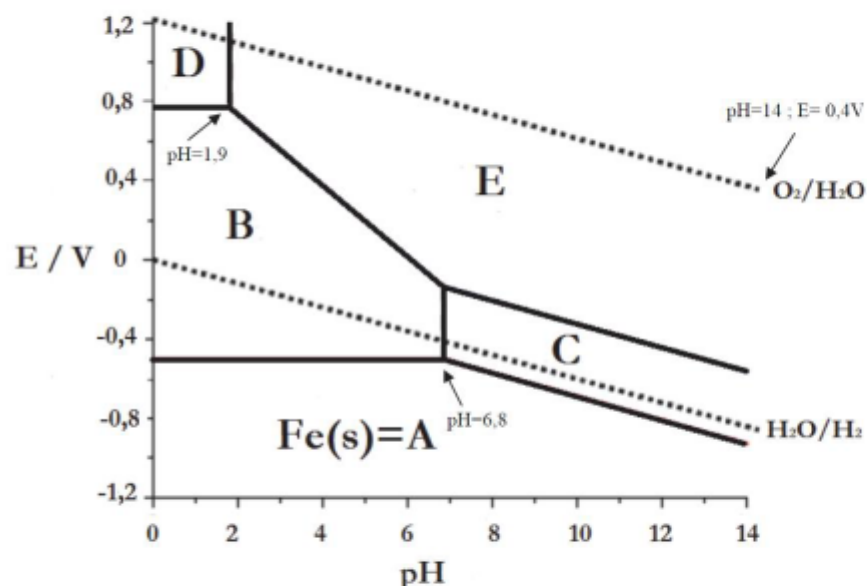
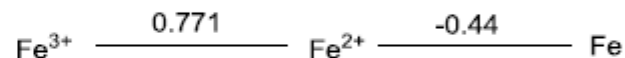


Diagrama de Latimer



Altres dades:

$$K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.79 \times 10^{-39}$$

$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = -0,86\text{V}$$

Nota: El diagrama de E vs pH pel ferro ha estat calculat utilitzant una concentració $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ per totes les espècies solubles en el cas del ferro i suposant $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ en el cas de l'aigua.

a) Perquè la recta que separa les espècies B i C en el diagrama de E vs pH pel ferro és vertical?

Perquè en el procés de conversió de B a C no s'intercanvien electrons.

(4) (10 punts) A continuació es presenta el diagrama de E vs pH pel ferro i el diagrama de Latimer a pH = 0 pel mateix element, a més d'altres dades d'interès d'espècies estables de ferro. En base a aquesta informació contesteu a les preguntes que us fem a continuació:

Diagrama E vs pH

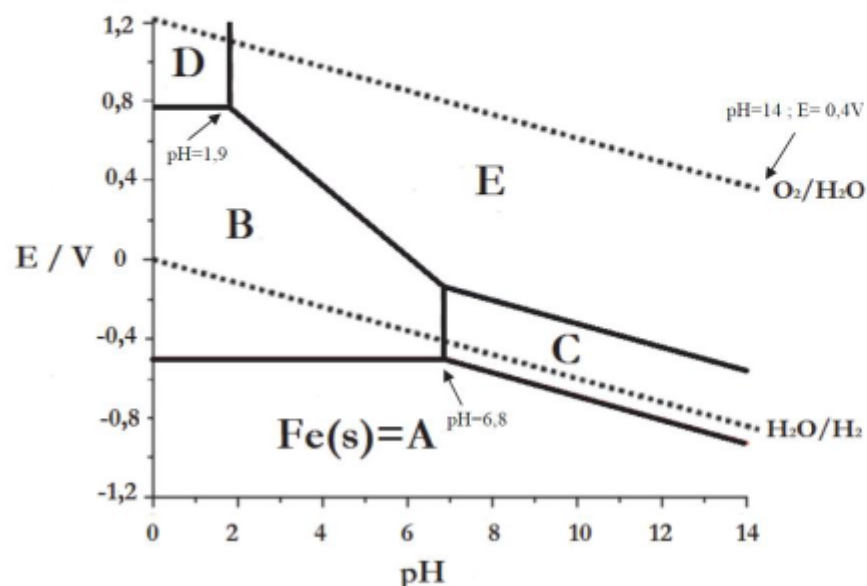
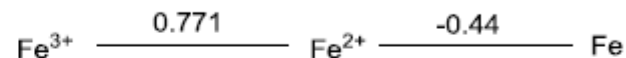


Diagrama de Latimer



Altres dades:

$$K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.79 \times 10^{-39}$$

$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = -0,86\text{V}$$

b) Les espècies representades al diagrama de E vs pH del ferro són Fe(s), Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₂ i Fe(OH)₃. Determineu la identitat de les espècies B – E en el diagrama de E vs pH pel ferro. Raoneu la teua resposta.

$$B = \text{Fe}^{+2} / C = \text{Fe}(\text{OH})_2 / D = \text{Fe}^{3+} / E = \text{Fe}(\text{OH})_3$$

Pel diagrama de Latimer sabem que el potencial de reducció en condicions normals del Fe(0) a Fe(+2) és -0.44 V i per tant concorda amb la línia horitzontal entre A i B, indicant que B correspon a Fe(+2). Anàlogament, observem que el potencial estàndard de reducció en condicions normals del Fe(+3) a Fe(+2) és 0.771 V, que ens permet assignar D com l'espècie Fe(+3). Al augmentar el pH a partir de l'espècie B es forma una espècie C que limita amb una línia vertical, per tant indica que és d'un procés en el que no canvia l'estat d'oxidació del metall, per això C s'assigna a Fe(OH)₂. Anàlogament E, que connecta amb una línia vertical amb D s'assigna a l'espècie Fe(OH)₃.

(4) (10 punts) A continuació es presenta el diagrama de E vs pH pel ferro i el diagrama de Latimer a pH = 0 pel mateix element, a més d'altres dades d'interès d'espècies estables de ferro. En base a aquesta informació contesteu a les preguntes que us fem a continuació:

Diagrama E vs pH

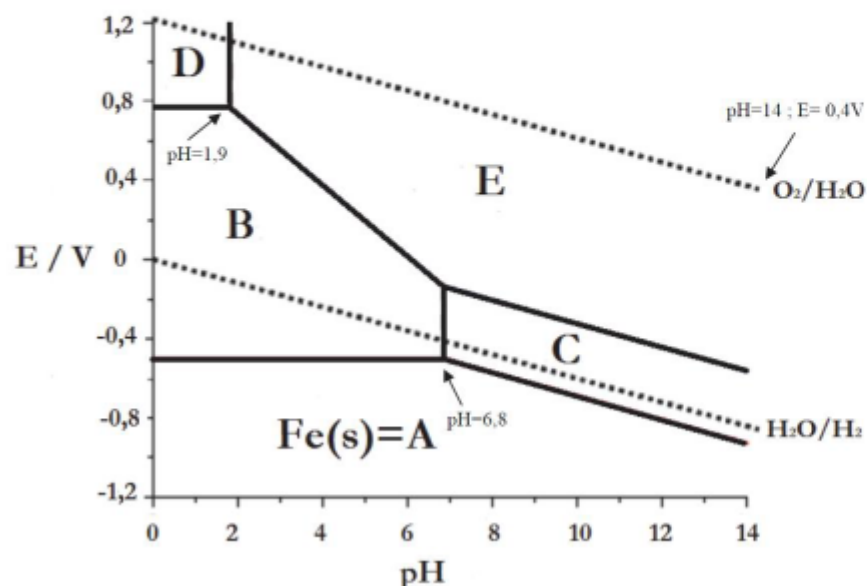
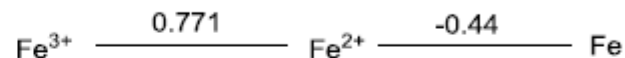


Diagrama de Latimer



Altres dades:

$$K_{ps}(Fe(OH)_3) = 2.79 \times 10^{-39}$$

$$E^0(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) = -0,86V$$

c) Calculeu el potencial de reducció en condicions estàndard del ferro(III) a ferro(0).

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^0) = [1 \times (0.771) + 2 \times (-0.44)] / 3 = -0.036 V$$

(4) (10 punts) A continuació es presenta el diagrama de E vs pH pel ferro i el diagrama de Latimer a pH = 0 pel mateix element, a més d'altres dades d'interès d'espècies estables de ferro. En base a aquesta informació contesteu a les preguntes que us fem a continuació:

Diagrama E vs pH

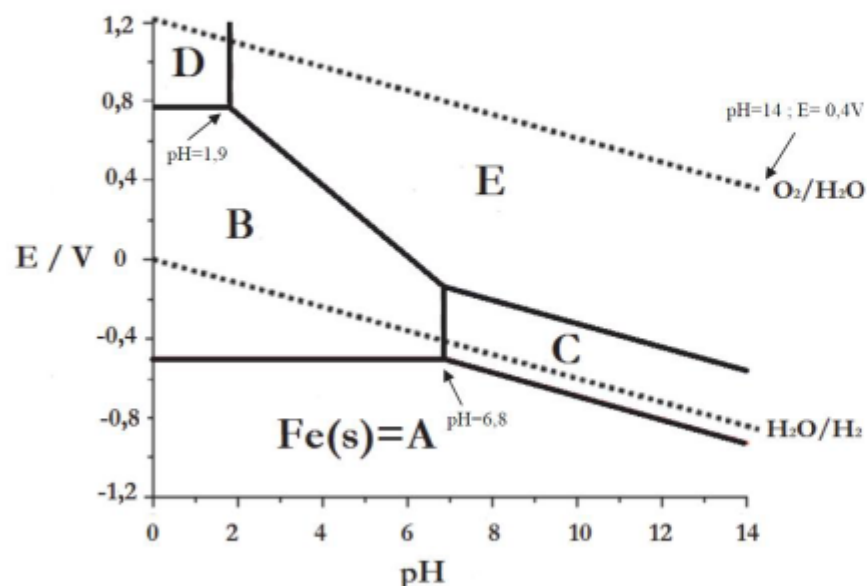
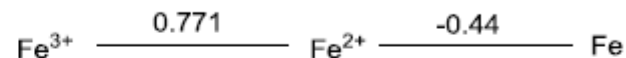


Diagrama de Latimer



Altres dades:

$$K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.79 \times 10^{-39}$$

$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = -0.86\text{V}$$

Nota: El diagrama de E vs pH pel ferro ha estat calculat utilitzant una concentració $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ per totes les espècies solubles en el cas del ferro i suposant $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ en el cas de l'aigua.

d) Determineu el $K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ utilitzant les dades proporcionades en el diagrama de E vs pH.

En el diagrama de E vs pH podem veure que el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ comença a precipitar a $\text{pH} = 6.8$. Donat que el diagrama està construït a una concentració $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ per totes les espècies solubles de ferro tenim totes les dades per calcular el K_{ps} :

$$\text{pH} = 6.8 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.585 \times 10^{-7} \quad [\text{OH}^-] = 6.310 \times 10^{-8}$$

$$K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{+2}] \times ([\text{OH}^-])^2 = 1 \times 10^{-2} \times (6.310 \times 10^{-8})^2 = 3.981 \times 10^{-17}$$