

# 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

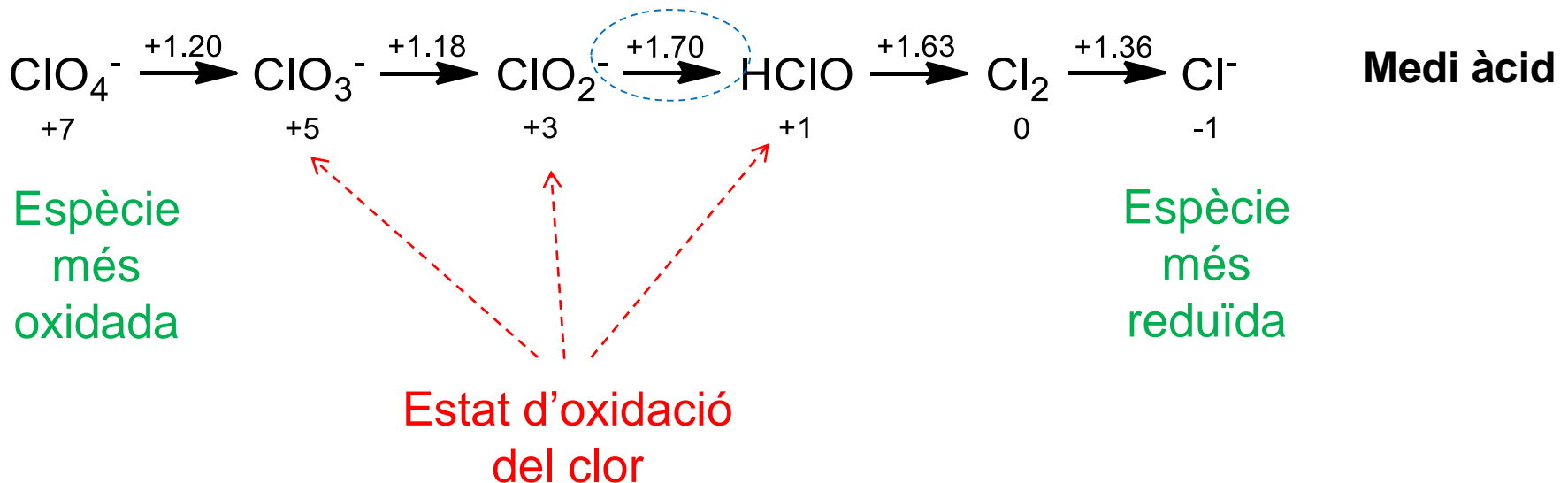
*“Formes esquemàtiques de representar les estabilitats termodinàmiques relatives de les distintes espècies que pot presentar un element en diferents estats d'oxidació”*

# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

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

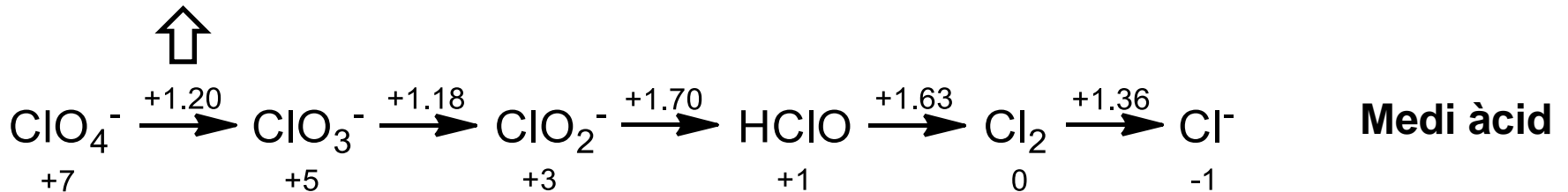
Potencial estàndard  
de reducció del parell  
 $\text{ClO}_2^-/\text{HClO}$



# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

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



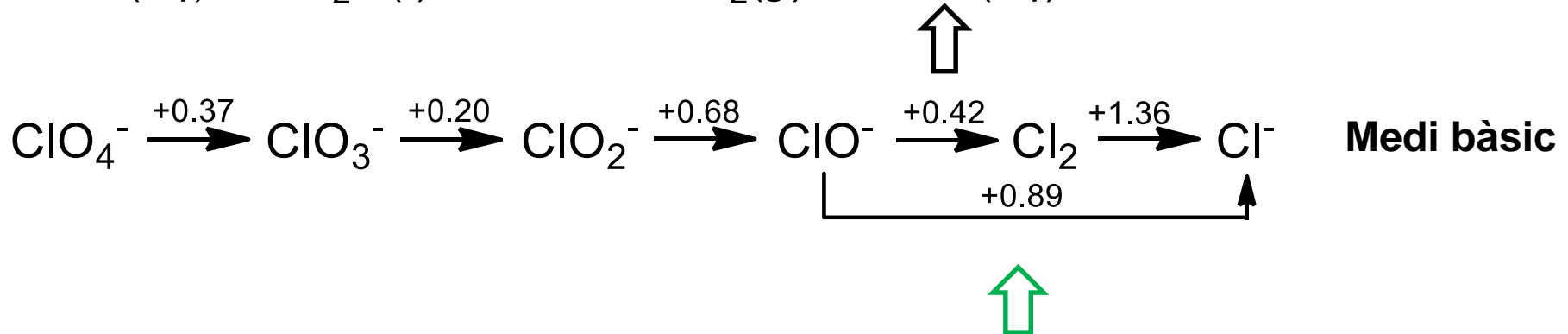
Espècie  
més  
oxidada

Espècie  
més  
reduïda



# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer



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.

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

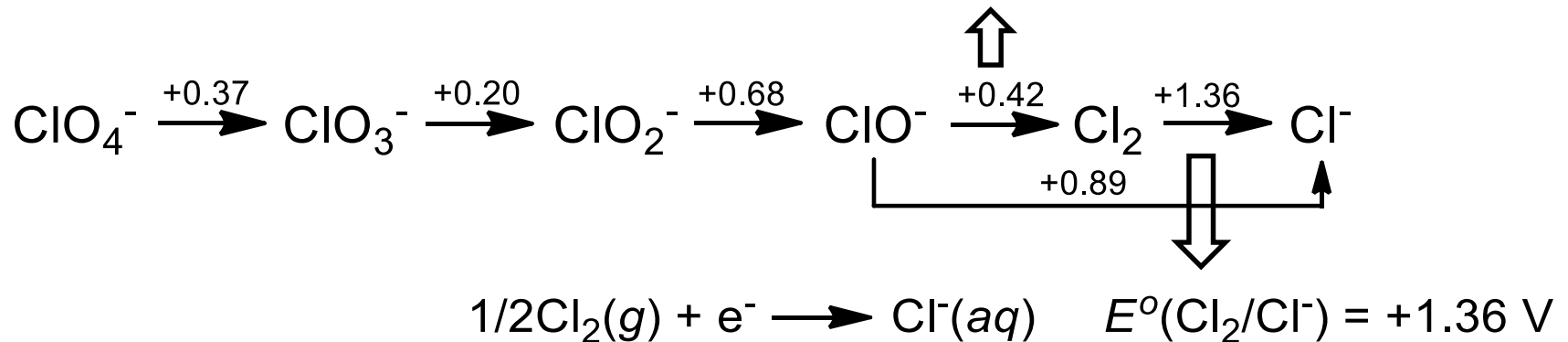
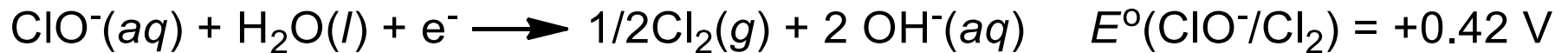
$$-n_{1 \rightarrow 3} F E^\circ_{1 \rightarrow 3} = -n_{1 \rightarrow 2} F E^\circ_{1 \rightarrow 2} + -n_{2 \rightarrow 3} F E^\circ_{2 \rightarrow 3}$$

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

# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

Medi bàsic

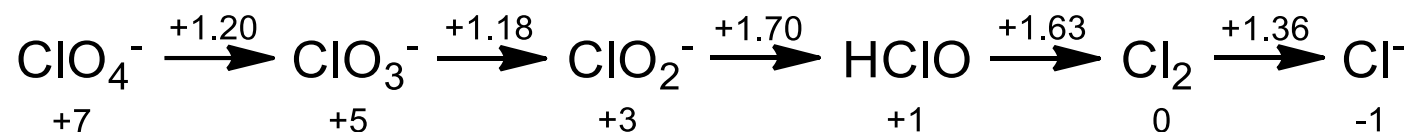


$$E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = \frac{1 \cdot E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}_2) + 1 \cdot E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-)}{1+1} = \frac{0.42 \text{ V} + 1.36 \text{ V}}{2} = 0.89 \text{ V}$$

# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

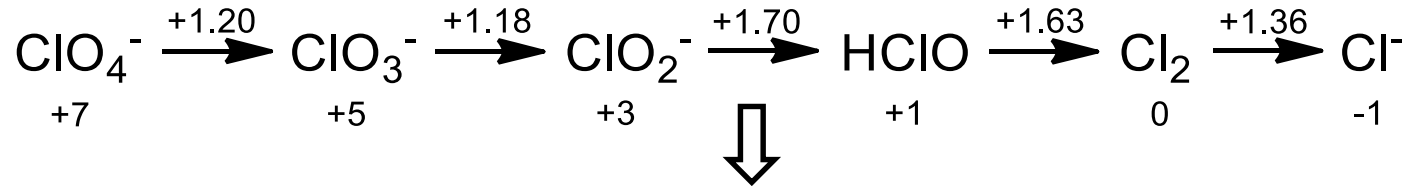
**Exercici 5.1.** Calcula el potencial redox estàndard pel parell  $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}$  en solució àcida.



# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

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



$$\Delta G^\circ_{\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{HClO}} = \Delta G^\circ_{\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^-} + \Delta G^\circ_{\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{HClO}}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E^\circ_{\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{HClO}} = \frac{n_{\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^-} E^\circ_{\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^-} + n_{\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{HClO}} E^\circ_{\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{HClO}}}{n_{\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^-} + n_{\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{HClO}}}$$

$$E^\circ_{\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{HClO}} = \frac{2 \cdot (+1.18 \text{ V}) + 2 \cdot (+1.70 \text{ V})}{2 + 2} = 1.44 \text{ V}$$

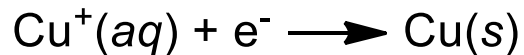


# Diagrames de potencials

## 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



$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.52 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}) = -0.16 \text{ V}$$

$$E^\circ = +0.36 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}$$

$$E^\circ_{\text{ox}} = - E^\circ_{\text{red}}$$

$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$$

$$\Delta G^\circ < 0$$

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

$$K = 1,26 \cdot 10^6$$



# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

### Desproporció i comproporció

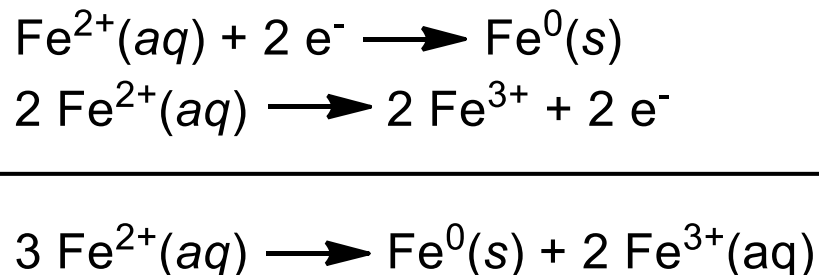
**Exercici 5.2.** Els potencials de reducció estàndard per les espècies de ferro en dissolució aquosa són:  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.41 \text{ V}$  i  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ . Pot el  $\text{Fe}^{2+}$  desproporcionar en condicions estàndard?

# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

### Desproporció i comproporció

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



$$E^\circ = -0.41 \text{ V} + (-0.77 \text{ V}) = -1.18 \text{ V}$$

$$E^\circ < 0 \rightarrow \Delta G^\circ > 0$$

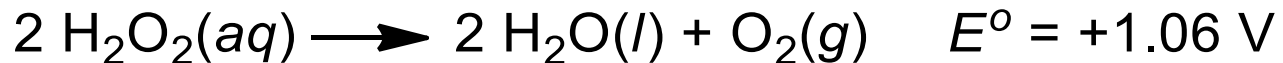
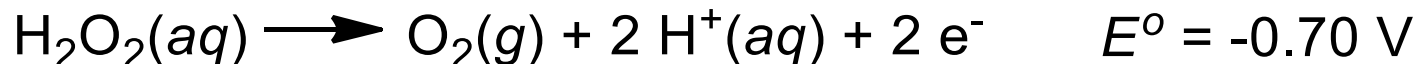
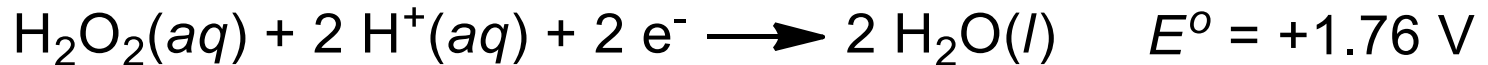
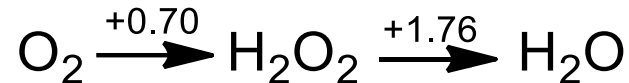
**El  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  és estable front a la desproporció**

# Diagrames de potencials

## 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'esquerra.

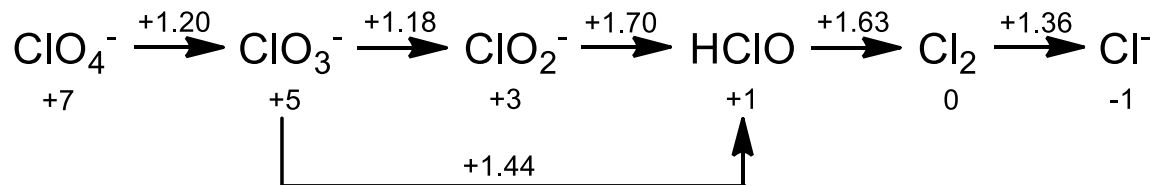


# Diagrames de potencials

## 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.

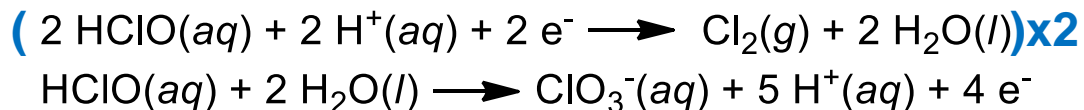
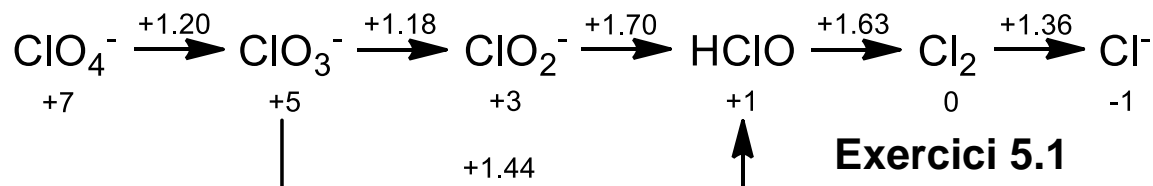


# Diagrames de potencials

## 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.



$$E^\circ = +1.63 \text{ V}$$

$$E^\circ = -1.44 \text{ V}$$



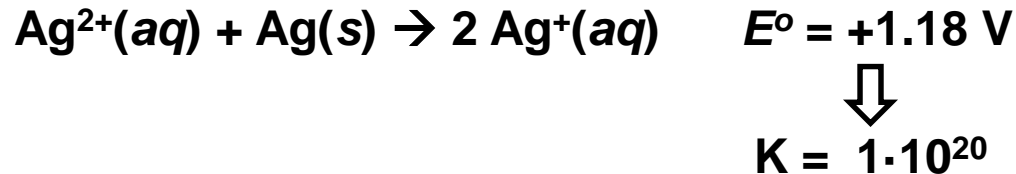
$$E^\circ = +0.19 \text{ V}$$

# Diagrames de potencials

## Diagrames de Latimer

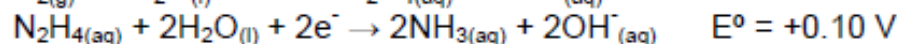
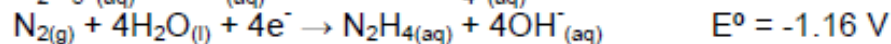
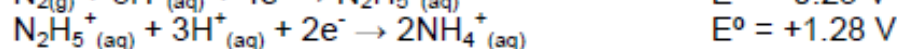
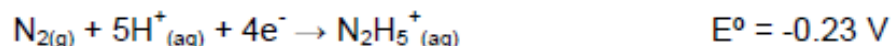
### Desproporció i comproporció

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



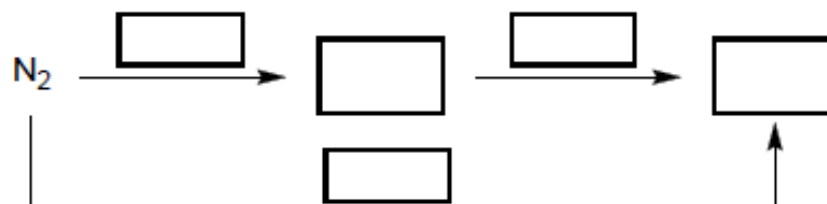
COGNOMS ..... NOM ..... DNI .....

**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:

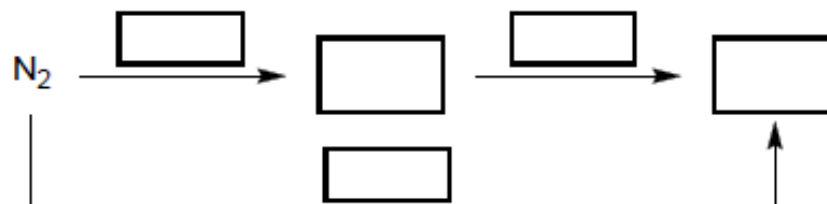


a) Completeu els següents diagrames de Latimer en medi àcid i bàsic amb les formes d'hidrazina i amoníac que prevalen en cada un dels medis, els potencials estàndard corresponents i els potencials dels parells no adjacents. Mostreu els càlculs realitzats.

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.