

CLASE 11. DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA SISTEMAS CON PRESENCIA DE ANFOLITOS REDOX

1

DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O

Para empezar la construcción del DTP se deben identificar las especies involucradas, para el caso del elemento hierro (Fe), se tienen tres estados de oxidación: Fe(III), Fe(II) y Fe(0). Se buscan sus potenciales estándar de reducción y se colocan en una escala de predicción de reacción.

$$E^0 \text{ Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ V}$$

$$E^0 \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe}^0 = - 0.44 \text{ V}$$

_____ → E⁰

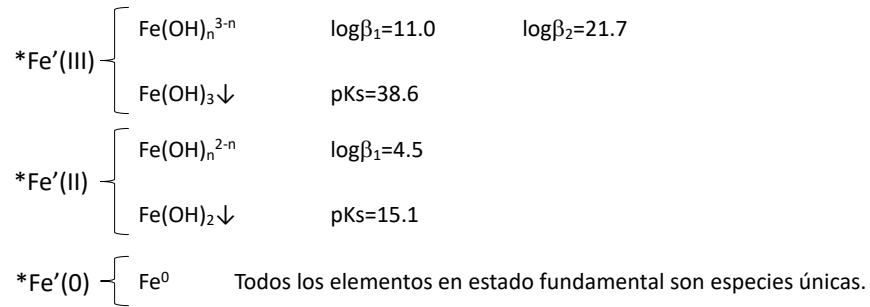
Se puede observar que el anfolito () es estable por lo que no ocurre una reacción de dismutación espontánea.

2

DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O

El siguiente paso es encontrar la dependencia de cada una de las especies con el pH. Para eso se busca la formación de complejos y de sólidos, es decir, los datos para construir los diagramas DZP y DEP.

Datos:



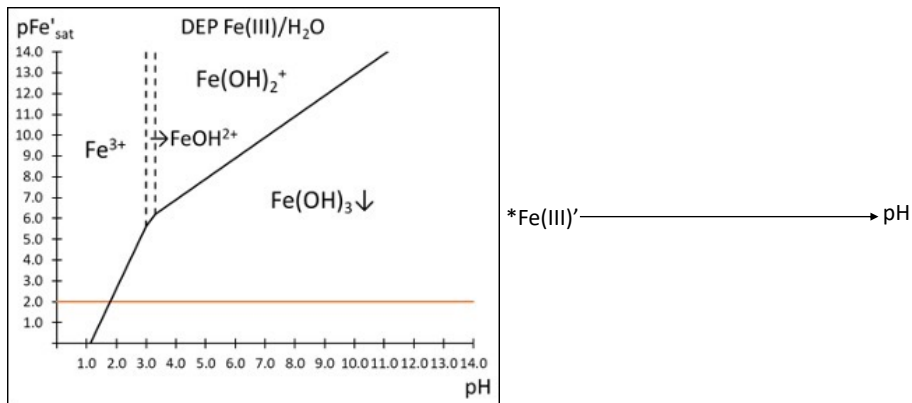
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0.44 \text{ V}$$

3

DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O

Con los datos anteriores se construyen los DEP para cada especie y se realiza un corte a una concentración de hierro igual a 0.01 M.

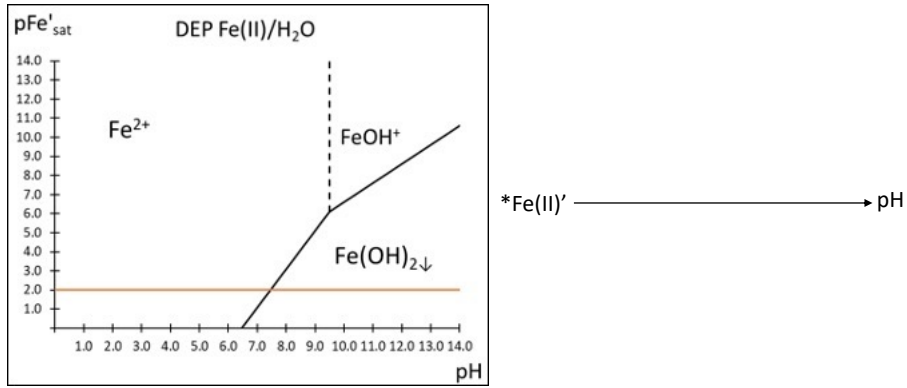


DEP para las especies de Fe(III), $\text{pFe}'_{\text{sat}} = f(\text{pH})$.

4

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O**

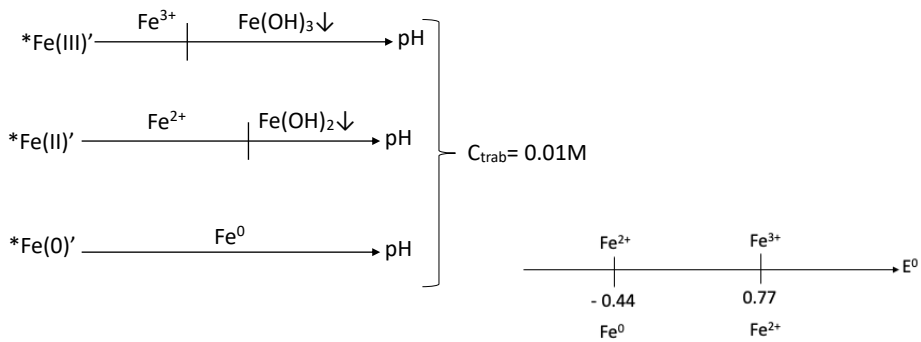
Con los datos anteriores se construyen los DEP para cada especie y se realiza un corte a una concentración de hierro igual a 0.01 M.



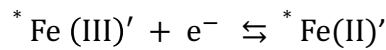
DEP para las especies de Fe(II), $pFe'_{sat} = f(pH)$.

5

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O**

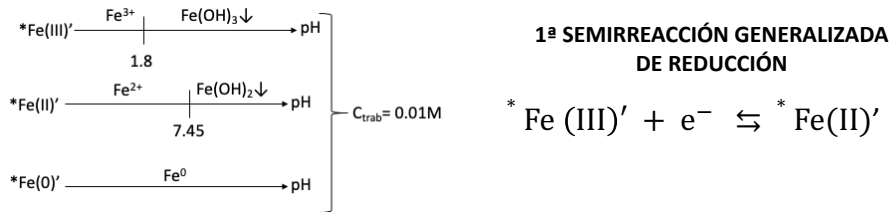


1ª SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA DE REDUCCIÓN



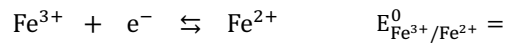
6

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si pH ≤

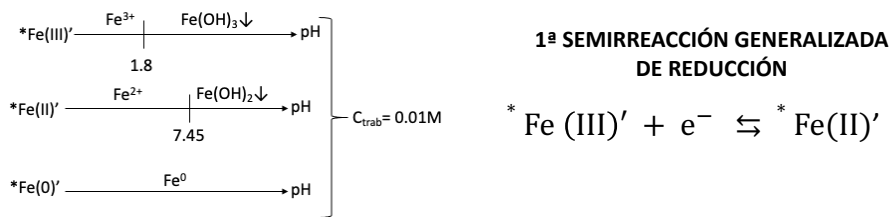


E =

$$E = \quad E' = \begin{cases} 0.0, \\ 1.8, \end{cases}$$

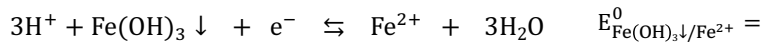
7

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

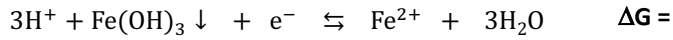
Si 1.8 ≤ pH ≤ 7.45



8

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O**

Si $1.8 \leq \text{pH} \leq 7.45$



$$\Delta G_{\text{red}}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = - \frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n} \quad E^0 =$$

Planteando la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

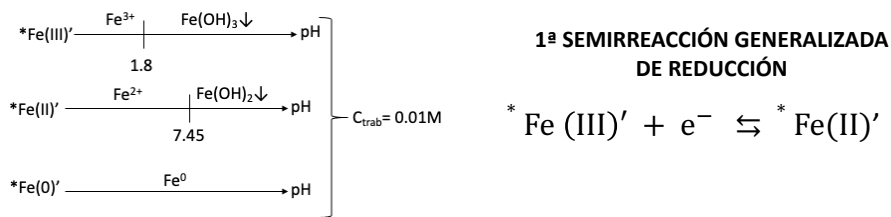
E

E =

$$E' = \begin{cases} 1.8, \\ 7.45, \end{cases}$$

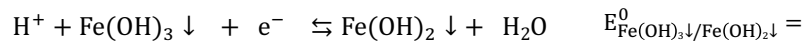
9

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe (0)'/H₂O**



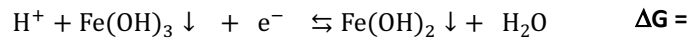
Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si $\text{pH} \geq 7.45$



**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe(0)'/H₂O**

Si pH ≥ 7.45



$$\Delta G_{\text{red}}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n} \quad E^0 =$$

Planteando la ecuación de Nernst:

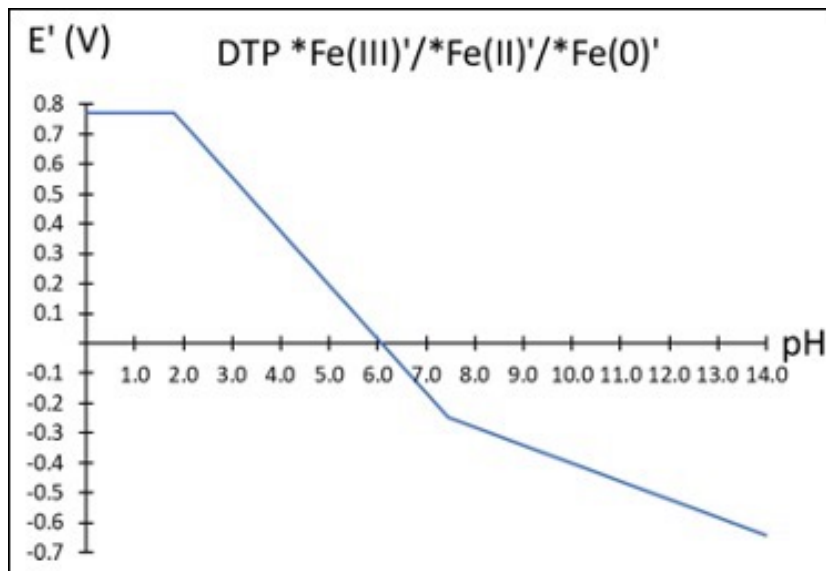
$$E = E_{\text{Fe(OH)}_3 \downarrow / \text{Fe(OH)}_2 \downarrow}^0 + 0.06 \log [\text{H}^+]$$

$$E =$$

$$E' = \begin{cases} 7.45, \\ 14.0, \end{cases}$$

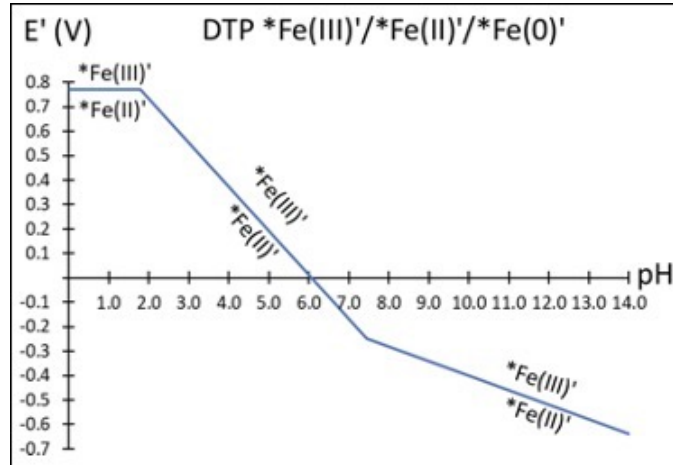
11

Se procede a graficar la trayectoria obtenida.



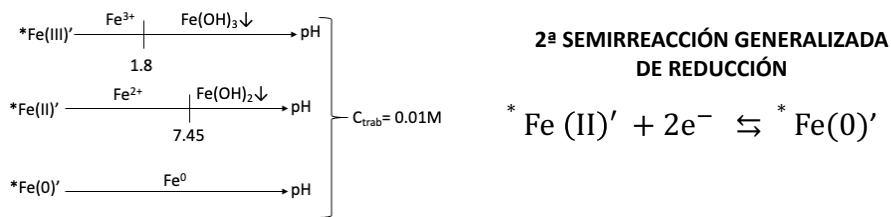
12

El siguiente paso es distribuir las especies generalizadas en la trayectoria trazada, para eso hay que recordar que por encima van las especies oxidantes y por debajo las especies reductoras, como en la escala de predicción de reacción.



13

DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe(0)'/H₂O



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si $\text{pH} \leq 7.45$

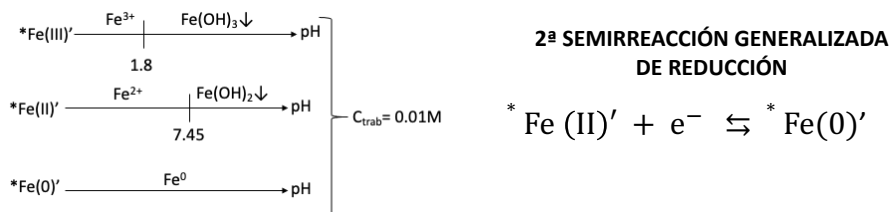


$E =$

$$E = \begin{cases} 0.0, \\ 7.45, \end{cases} \quad E' =$$

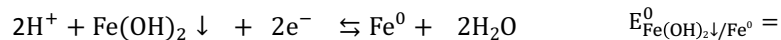
14

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe(0)'/H₂O**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

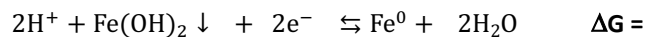
Si $pH \geq 7.45$



15

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe(0)'/H₂O**

Si $pH \geq 7.45$



$$\Delta G_{red}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = - \frac{\Delta G_{red}^0}{n} \quad E^0 =$$

Planteando la ecuación de Nernst:

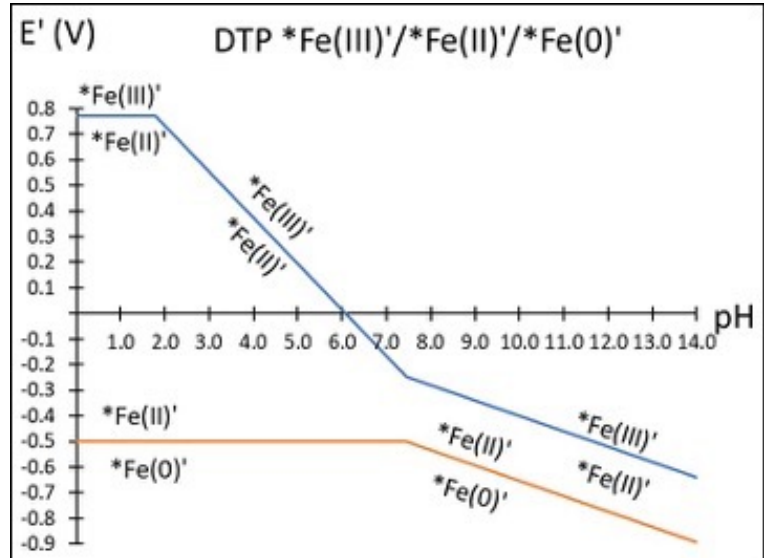
$$E = E_{Fe(OH)_2 \downarrow / Fe^0}^0 + \frac{0.06}{2} \log [H^+]^2$$

$$E =$$

$$E' = \left. \begin{array}{l} 7.45, \\ 14.0, \end{array} \right\}$$

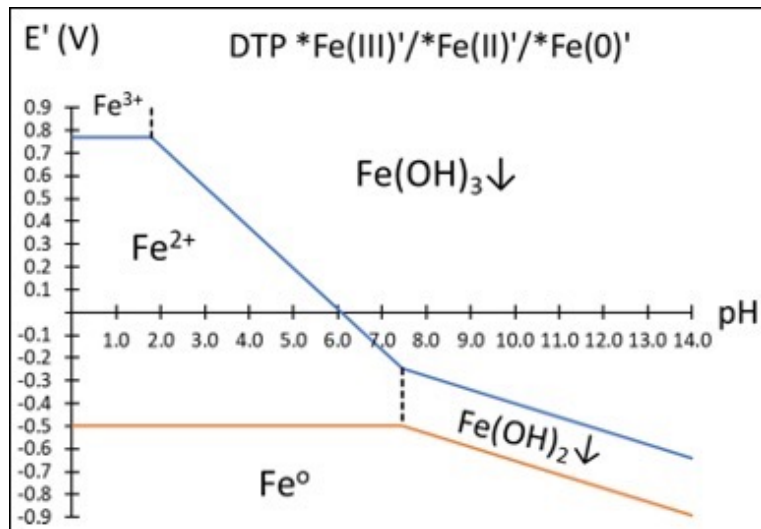
16

Se procede a graficar la trayectoria obtenida, sobre el mismo diagrama que ya se tiene.



17

No existe alguna zona donde se presente el predominio simultáneo de dos estados de oxidación diferentes, por lo tanto, se realiza la distribución de especies representativas

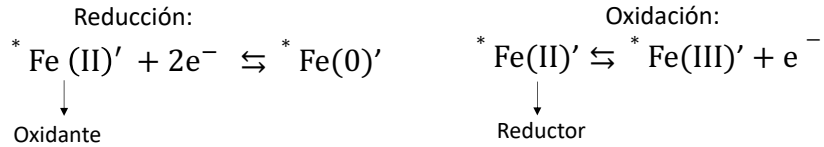


DTP para el sistema $*Fe(III)'/*Fe(II)'/*Fe(0)'/H_2O$, a una $C_{trab}=0.01M$

18

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Fe(II)' EN FUNCIÓN DEL pH

Plantear las dos semirreacciones donde interviene *Fe(II)', una en sentido de la oxidación y otra en sentido de la reducción, de tal forma que el *Fe(II)' quede en ambos casos como reactivo:



Igualar número de electrones intercambiados:

Reducción:

Oxidación:

19

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Fe(II)' EN FUNCIÓN DEL pH

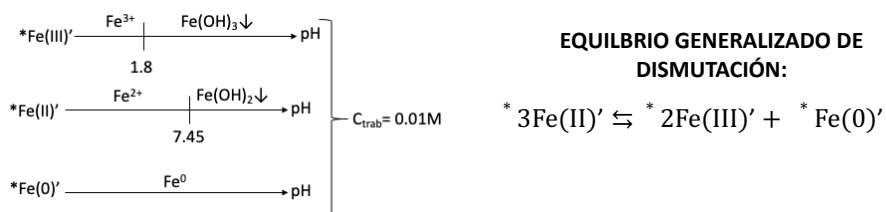
Sumar las dos semirreacciones:



EQUILIBRIO GENERALIZADO DE DISMUTACIÓN DEL ANFOLITO *Fe(II)'

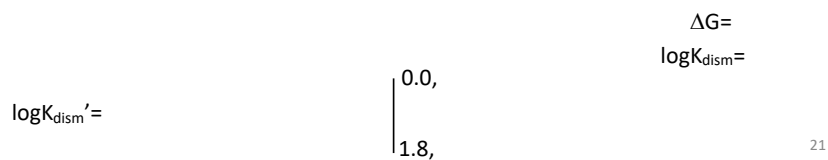
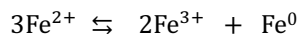
20

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Fe(II)' EN FUNCIÓN DEL pH



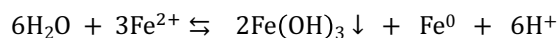
Los equilibrios de dismutación representativos son:

Si $\text{pH} \geq 1.8$

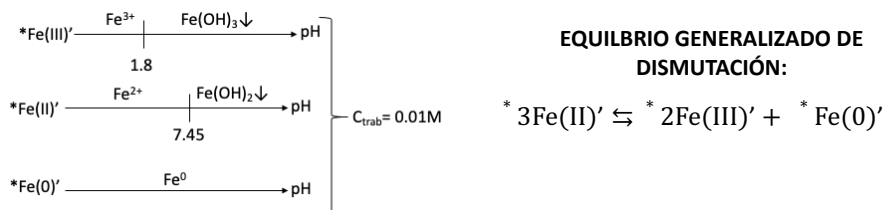


Los equilibrios de dismutación representativos son:

Si $1.8 \leq \text{pH} \leq 7.45$

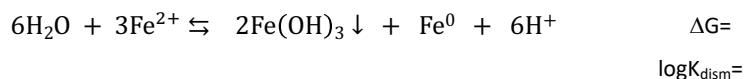


ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Fe(II)' EN FUNCIÓN DEL pH



Los equilibrios de dismutación representativos son:

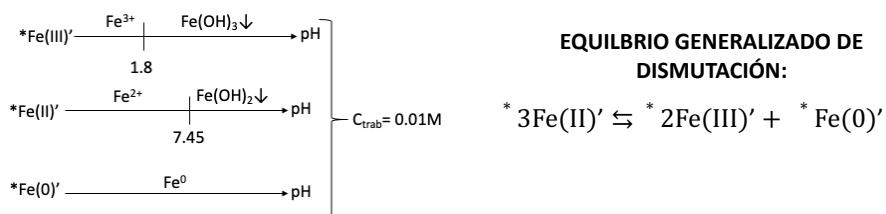
Si $1.8 \leq \text{pH} \leq 7.45$



$$\log K_{\text{dism}}' = \begin{cases} 1.8, \\ 7.45, \end{cases}$$

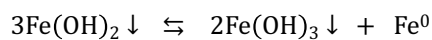
23

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Fe(II)' EN FUNCIÓN DEL pH



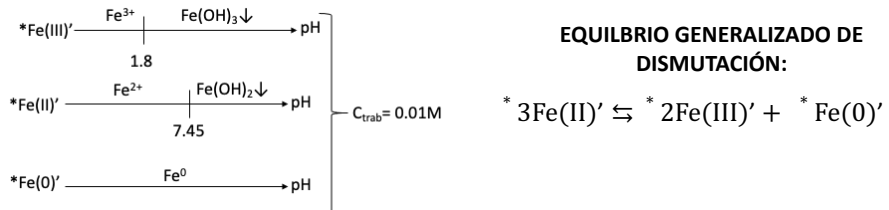
Los equilibrios de dismutación representativos son:

Si $\text{pH} \geq 7.45$

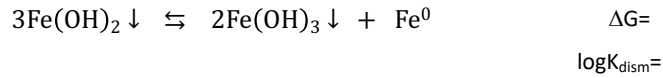


24

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Fe(II)' EN FUNCIÓN DEL pH

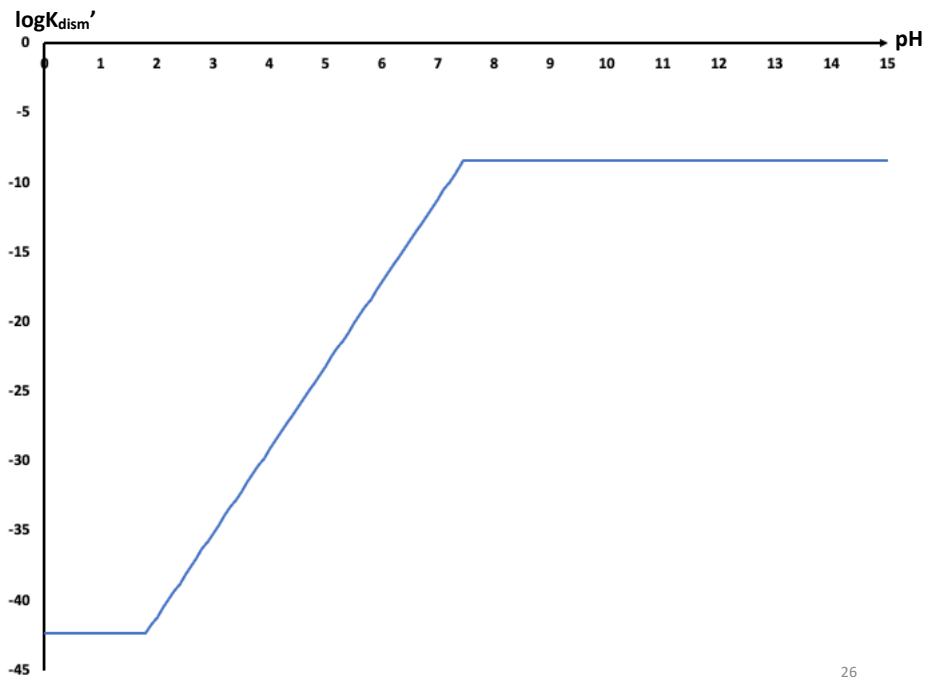


Los equilibrios de dismutación representativos son:
Si $\text{pH} \geq 7.45$



$$\log K_{\text{dism}}' = \begin{cases} 1.8, \\ 7.45, \end{cases}$$

25



26

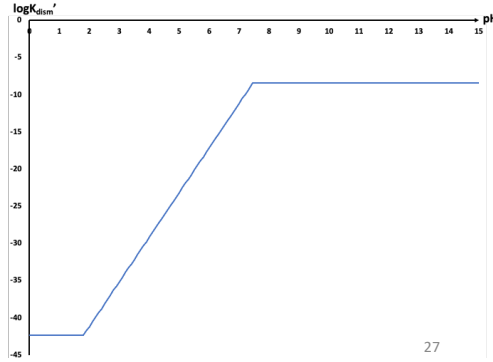
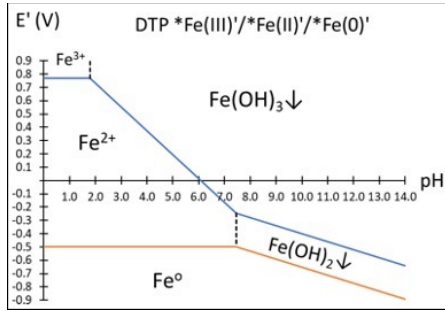


DIAGRAMA TIPO POURBAIX PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O

Para empezar la construcción del DTP se deben identificar las especies involucradas, para el caso del elemento hierro (Cu), se tienen tres estados de oxidación: Cu(II), Cu(I) y Cu(0). Se buscan sus potenciales estándar de reducción y se colocan en una escala de predicción de reacción.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.153 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 = 0.521 \text{ V}$$

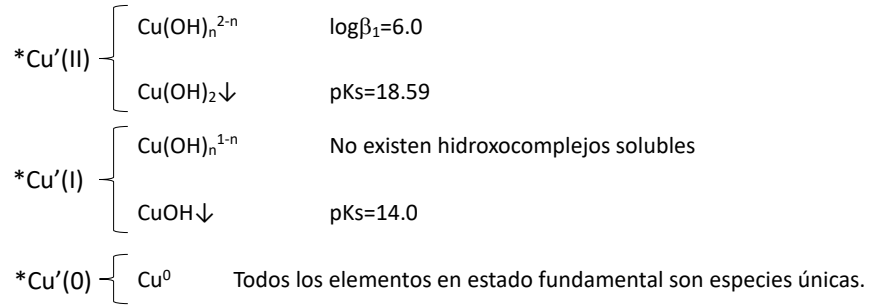
—————→ E⁰

Se puede observar que el anfolito () es inestable y dismuta, sin embargo, esta dismutación es válida a pH=0 y el diagrama mostrará si es posible que el anfolito predomine a un valor de pH mayor.

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

Encontrar la dependencia de cada una de las especies con el pH. Para eso se busca la formación de complejos y de sólidos, es decir, los datos para construir los diagramas DZP y DEP.

Datos:



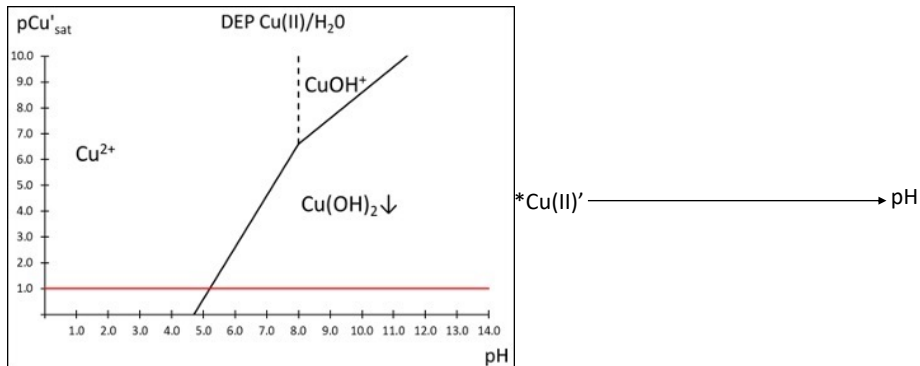
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.153 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 = 0.521 \text{ V}$$

29

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

Con los datos anteriores se construyen los DEP para cada especie y se realiza un corte a una concentración de trabajo igual a 0.1 M.

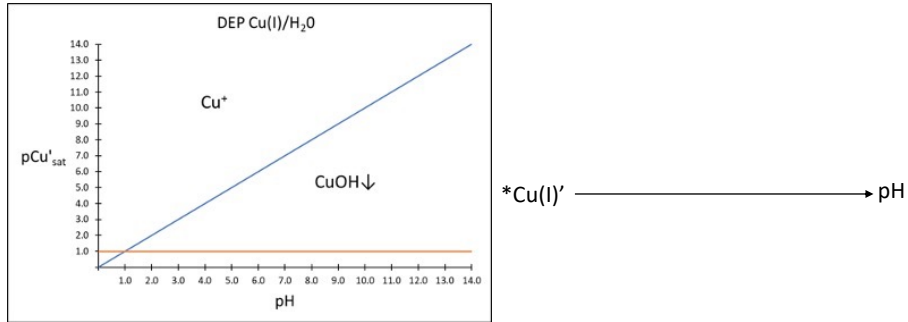


DEP para las especies de Cu(II), $p\text{Cu}'_{\text{sat}} = f(\text{pH})$.

30

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

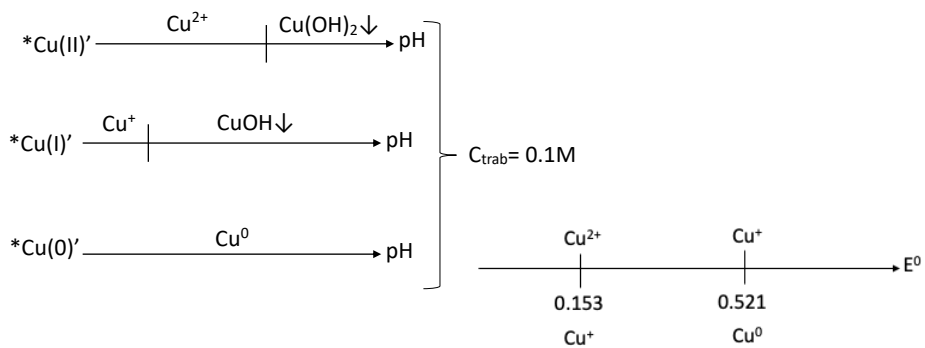
Con los datos anteriores se construyen los DEP para cada especie y se realiza un corte a una concentración de trabajo igual a 0.1 M.



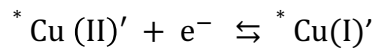
DEP para las especies de Cu(I), $pCu'_{sat} = f(pH)$.

31

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

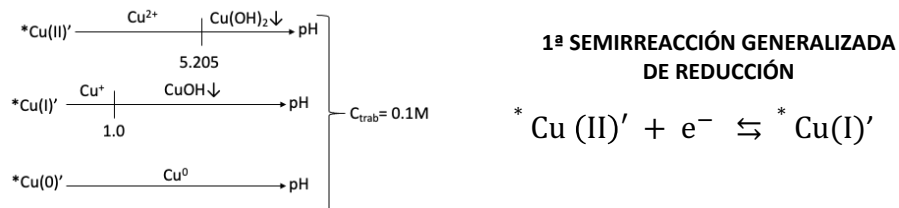


1ª SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA DE REDUCCIÓN



32

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si $\text{pH} \leq 1.0$

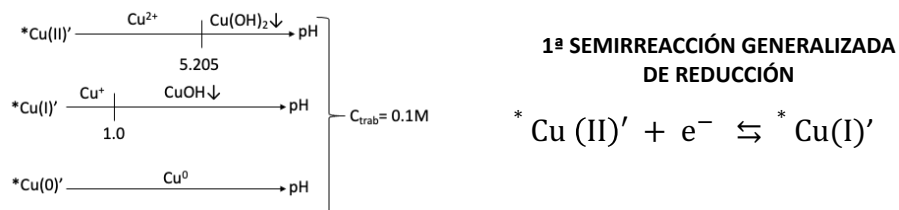


$E =$

$$E = \begin{cases} 0.0, \\ 1.0, \end{cases} \quad E' = \begin{cases} 0.0, \\ 1.0, \end{cases}$$

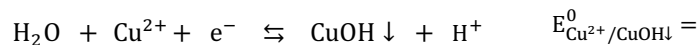
33

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si $1.0 \leq \text{pH} \leq 5.205$



34

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

Si $1.0 \leq \text{pH} \leq 5.205$



$$\Delta G_{\text{red}}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n} \quad E^0 =$$

Planteando la ecuación de Nernst:

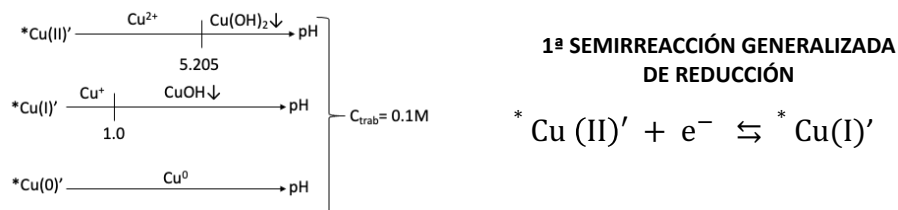
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuOH}\downarrow}^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

$$E =$$

$$E' = \begin{cases} 1.0, \\ 5.205, \end{cases}$$

35

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

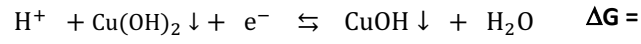
Si $\text{pH} \geq 5.205$



36

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

Si pH ≥ 5.205



$$\Delta G_{red}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{red}^0}{n} \quad E^0 =$$

Planteando la ecuación de Nernst:

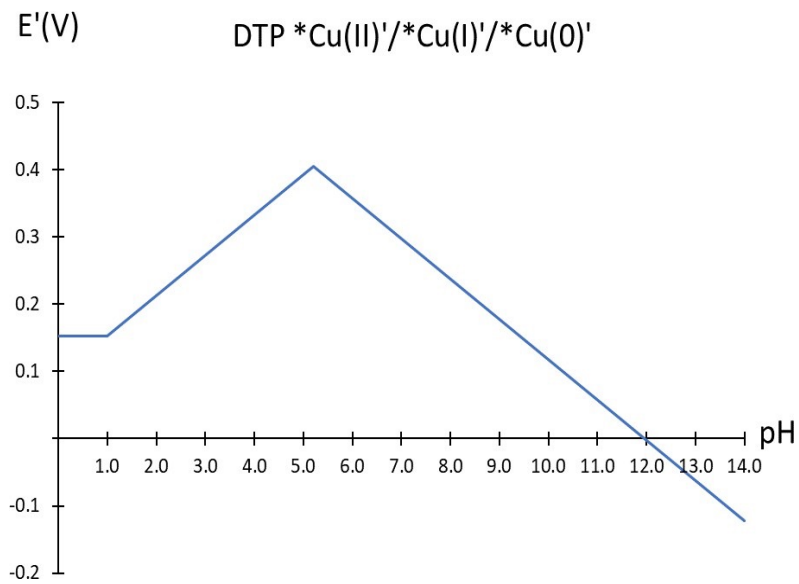
$$E = E_{Cu(OH)_2 \downarrow / CuOH \downarrow}^0 + 0.06 \log [H^+]$$

$$E =$$

$$E' = \begin{cases} 5.205, \\ 14.0, \end{cases}$$

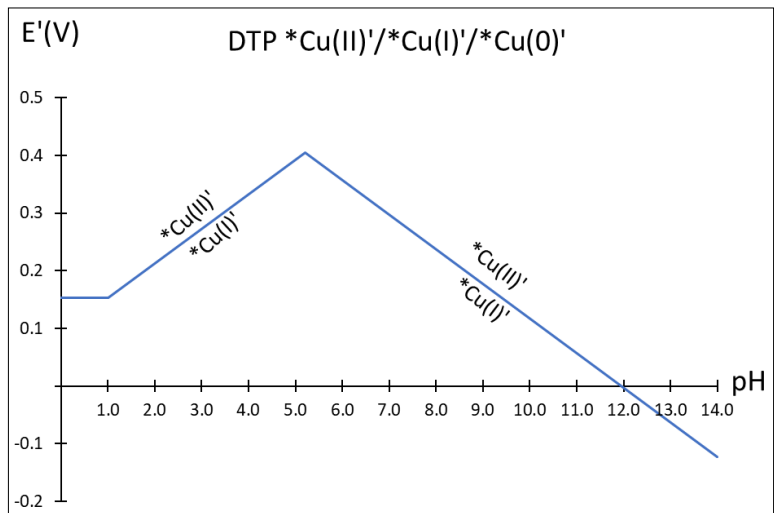
37

Se procede a graficar la trayectoria obtenida.



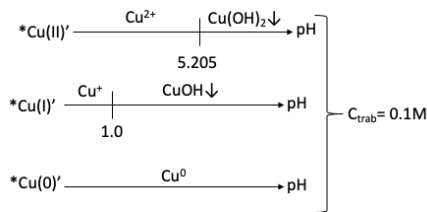
38

Distribuir las especies generalizadas en la trayectoria trazada, para eso hay que recordar que por encima van las especies oxidantes y por debajo las especies reductoras, como en la escala de predicción de reacción.

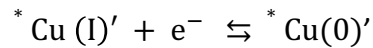


39

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**



**2ª SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA
DE REDUCCIÓN**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si $pH \leq 1.0$



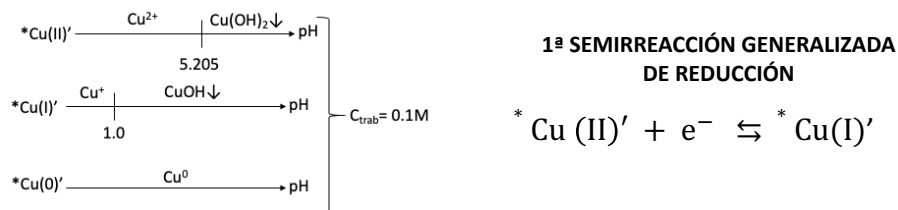
E =

E =

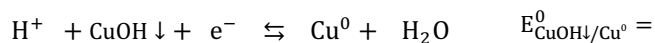
$$E' = \begin{cases} 0.0, \\ 1.0, \end{cases}$$

40

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**



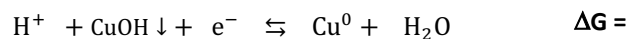
Las semirreacciones de reducción representativas son:
 Si $\text{pH} \geq 1.0$



41

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

Si $\text{pH} \geq 1.0$



$$\Delta G_{\text{red}}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = - \frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n} \quad E^0 =$$

Planteando la ecuación de Nernst:

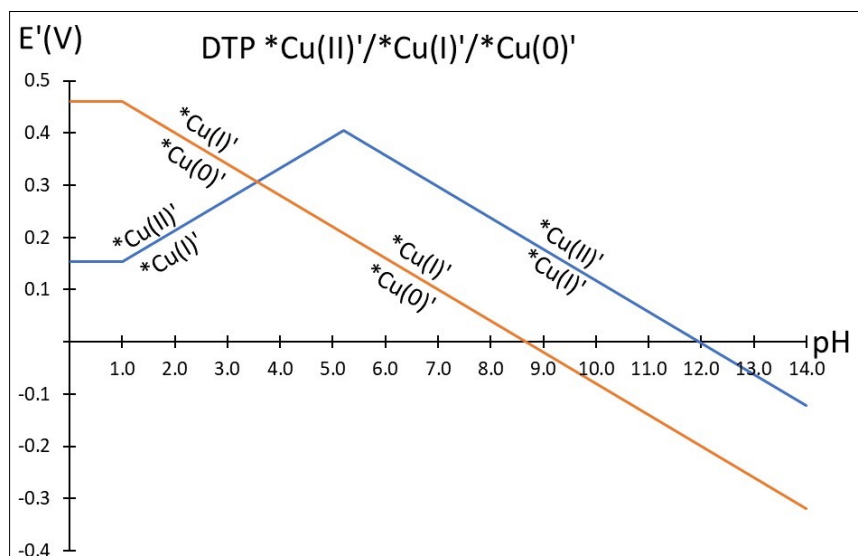
$$E = E_{\text{CuOH}\downarrow/\text{Cu}^0}^0 + 0.06 \log [\text{H}^+]$$

$$E =$$

$$E' = \left. \begin{array}{l} 1.0, \\ 14.0, \end{array} \right\}$$

42

Se procede a graficar los puntos obtenidos sobre el mismo diagrama que ya se tiene y se realiza la distribución de especies generalizadas.



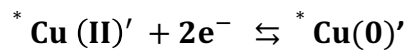
43

Para encontrar el pH de dismutación, se igualan las funciones que se cruzan.

$$0.093 + 0.06 \text{ pH} = 0.521 - 0.06 \text{ pH}$$

$$\text{pH} =$$

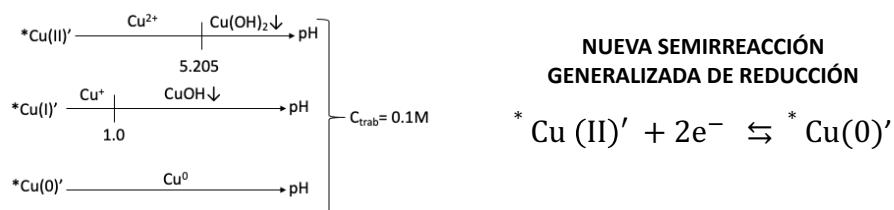
NUEVA SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA DE REDUCCIÓN:



Nota: No olvidar que esta nueva semirreacción generalizada de reducción solo es válida a $\text{pH} \leq 9$

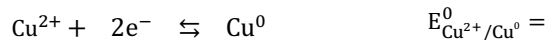
44

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**



Las semirreacciones de reducción representativas son:

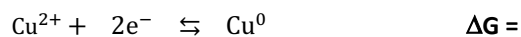
Si $\text{pH} \leq$



45

**DIAGRAMA TIPO POURBAIX
PARA EL SISTEMA *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O**

Si $\text{pH} \leq 3.5666$



$$\Delta G_{\text{red}}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n} \quad E^0 =$$

Planteando la ecuación de Nernst:

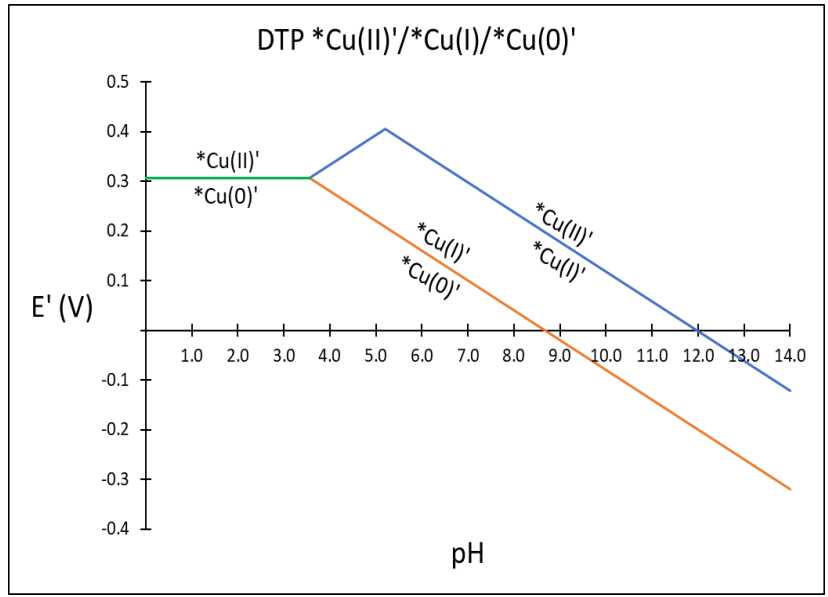
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E =$$

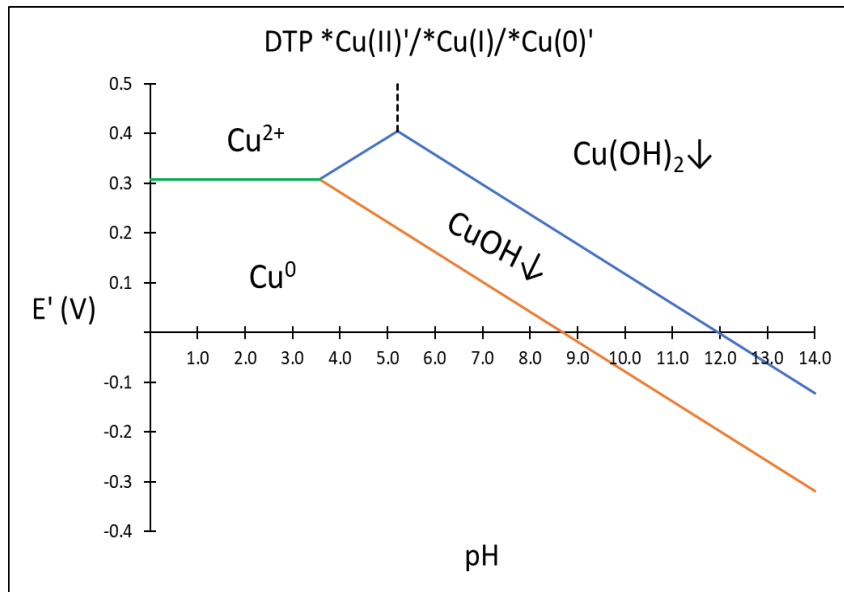
$$E' = \begin{cases} 0.0, \\ 3.5666 \sim, \end{cases}$$

46

Se grafica la nueva trayectoria y se verifica la continuidad de la función.



47

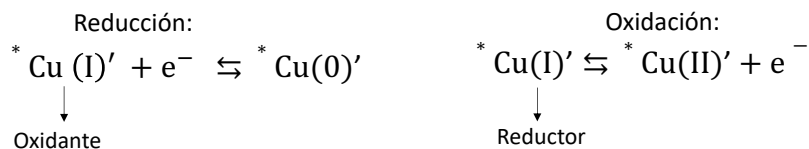


DTP para el sistema *Cu(II)'/*Cu(I)'/*Cu(0)'/H₂O, a una $C_{\text{trab}} = 0.1\text{M}$

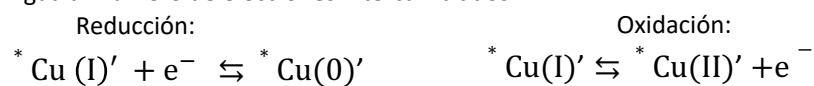
48

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Cu(I)' EN FUNCIÓN DEL pH

Plantear las dos semirreacciones donde interviene *Cu(I)', una en sentido de la oxidación y otra en sentido de la reducción, de tal forma que el *Fe(II)' quede en ambos casos como reactivo:



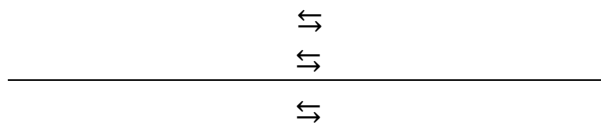
Igualar número de electrones intercambiados:



49

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Cu(I)' EN FUNCIÓN DEL pH

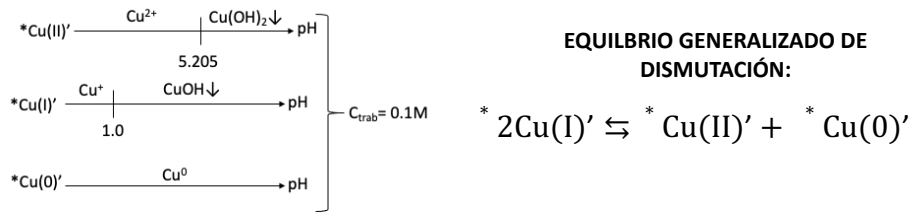
Sumar las dos semirreacciones:



EQUILIBRIO GENERALIZADO DE DISMUTACIÓN DEL ANFOLITO *Cu(I)'

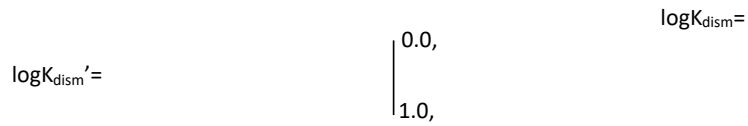
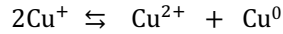
50

**ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Cu(I)'
EN FUNCIÓN DEL pH**



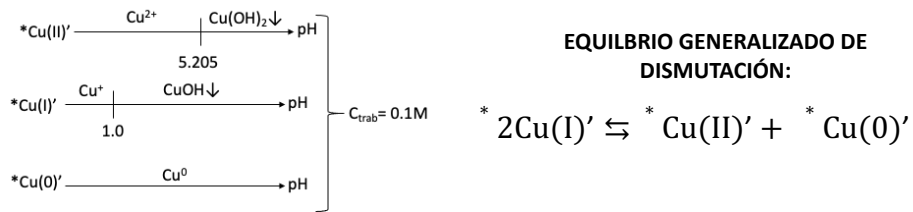
Los equilibrios de dismutación representativos son:

Si $\text{pH} \geq 1.0$



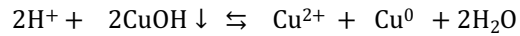
51

**ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Cu(I)'
EN FUNCIÓN DEL pH**



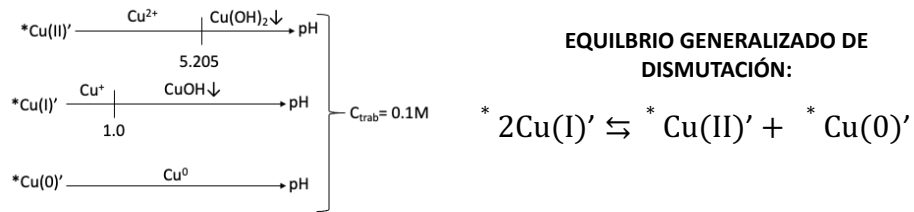
Los equilibrios de dismutación representativos son:

Si $1.0 \leq \text{pH} \leq 5.205$



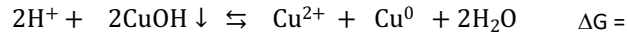
52

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Cu(I)' EN FUNCIÓN DEL pH



Los equilibrios de dismutación representativos son:

Si $1.0 \leq \text{pH} \leq 5.205$

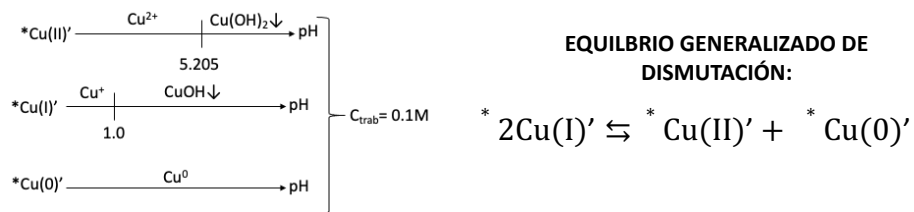


$$\log K_{\text{dism}} =$$

$$\log K_{\text{dism}}' = \begin{cases} 1.0, \\ 5.205, \end{cases}$$

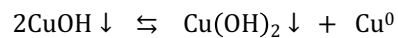
53

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Cu(I)' EN FUNCIÓN DEL pH



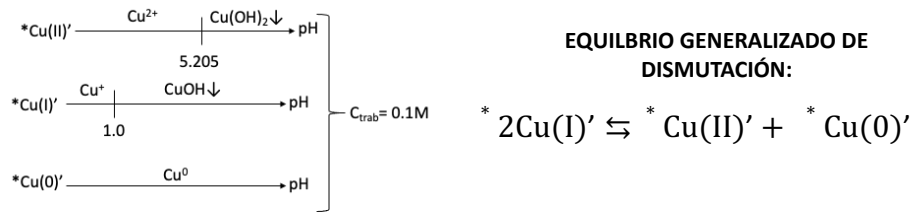
Los equilibrios de dismutación representativos son:

Si $\text{pH} \geq 5.205$

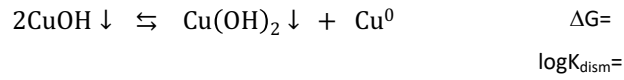


54

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DEL ANFOLITO *Cu(I)' EN FUNCIÓN DEL pH

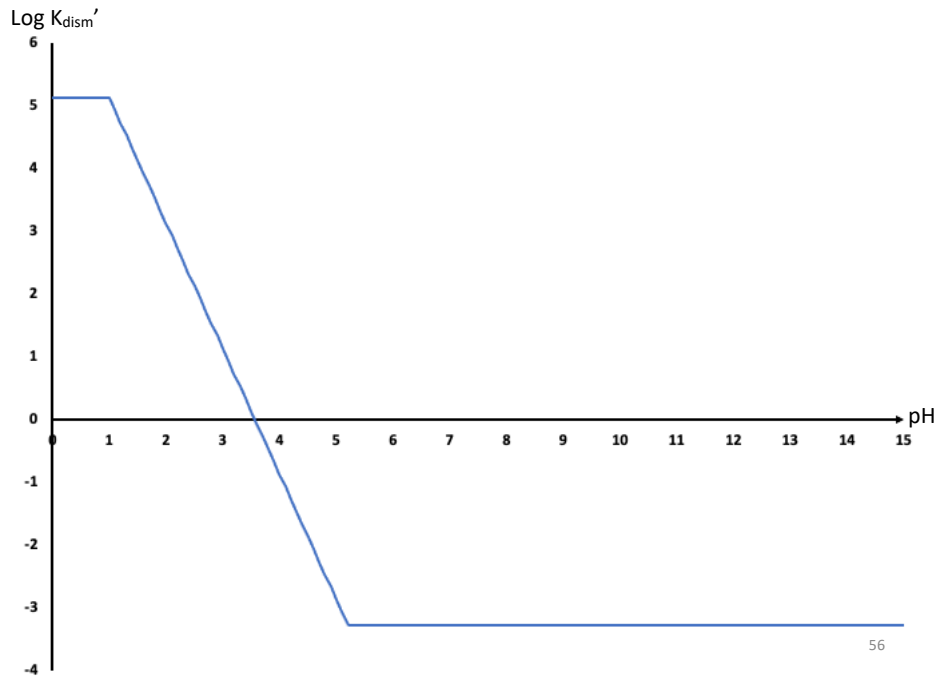


Los equilibrios de dismutación representativos son:
Si $\text{pH} \geq 5.205$

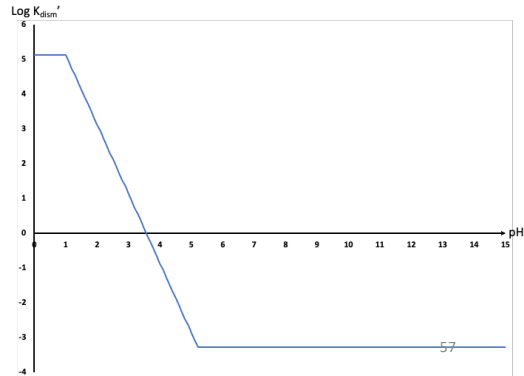
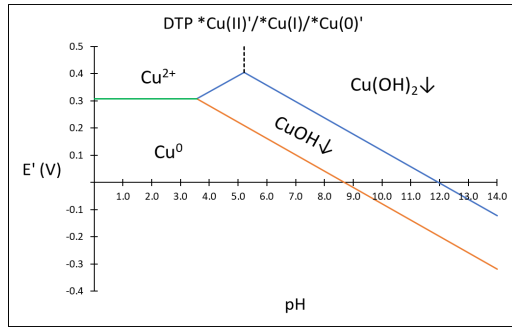


$$\log K_{\text{dism}}' = \begin{cases} 5.205, \\ 14.0, \end{cases}$$

55

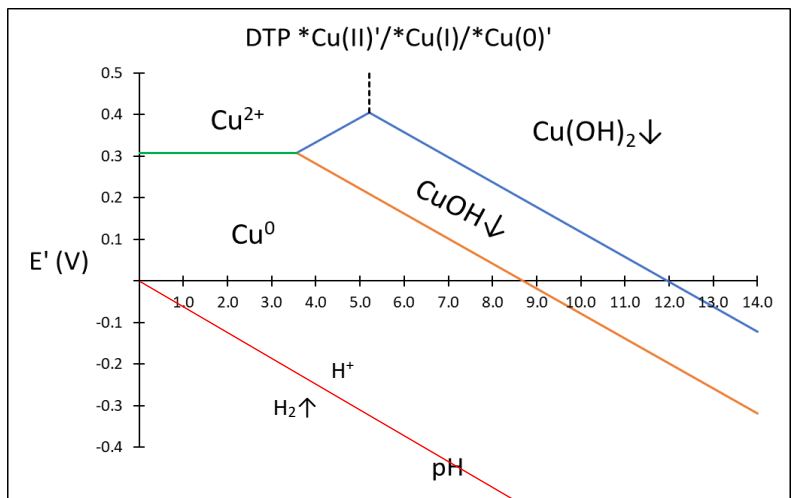


56



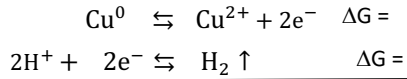
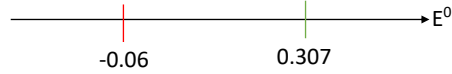
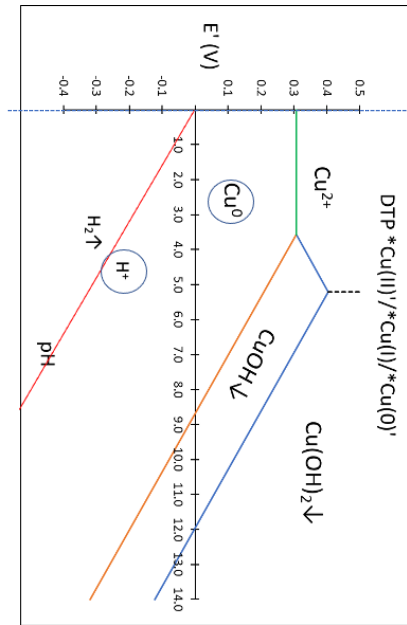
ATAQUE DE MUESTRAS EN MEDIOS OXIDANTES

Se pone en contacto Cu^0 , en una solución de HCl 0.1M. Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la K_{eq}' , concluyendo si el ataque al Cu^0 por el medio ácido será espontáneo.



ATAQUE DE MUESTRAS EN MEDIOS OXIDANTES

Se pone en contacto Cu^0 , en una solución de HCl 1.0M. Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la K_{eq}' , concluyendo si el ataque al Cu^0 por el medio ácido será espontáneo.



$$\text{Log } K_{eq} =$$

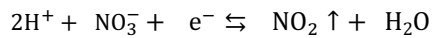
$$\text{Log } K_{eq}' = \begin{matrix} 0, \\ 14.0, \end{matrix}$$

59

ATAQUE DE MUESTRAS EN MEDIOS OXIDANTES

Se pone en contacto Cu^0 , en una solución de HNO_3 1.0M. Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la K_{eq}' , concluyendo si el ataque al Cu^0 por el medio ácido será espontáneo.

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^0 = 0.94 \text{ V}$$



$$E = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^0 + 0.06 \log [\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

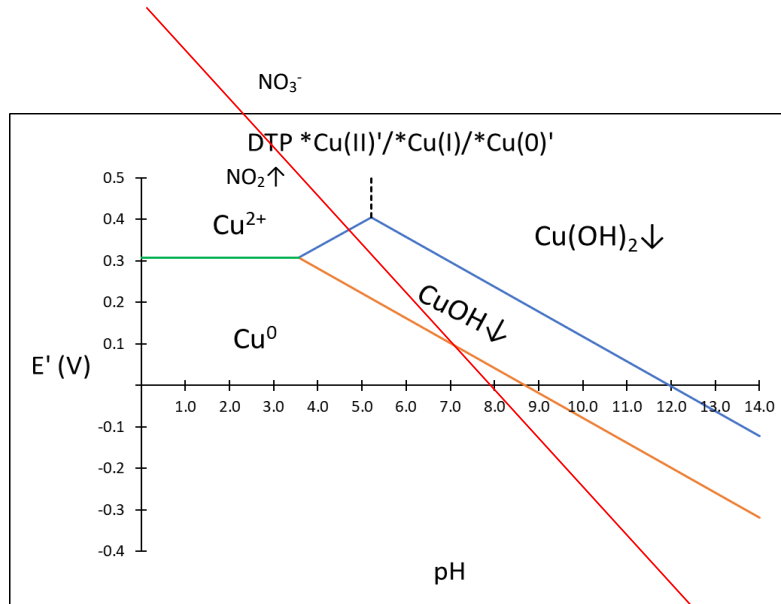
$$E =$$

$$E =$$

$$E =$$

$$\begin{matrix} 0, \\ 14.0, \end{matrix}$$

60



61

ATAQUE DE MUESTRAS EN MEDIOS OXIDANTES

Se pone en contacto Cu^0 , en una solución de HNO_3 1.0M. Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la K_{eq} , concluyendo si el ataque al Cu^0 por el medio ácido será espontáneo.



$\Delta G =$

$\text{Log } K_{eq} =$
 $\text{Log } K_{eq}' =$

0,
14.0,

62