

## SEMINARIO 2

### PROCESOS REDOX. DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA, LATIMER, FROST Y POURBAIX

#### *Reacciones de oxidación-reducción*

Se denominan así a todas las reacciones químicas en las que existen cambios en los estados de oxidación de algunos de los elementos químicos participantes en la misma. Por definición, son reacciones donde existe una transferencia de electrones y, por tanto, una especie (la reductora, que se oxida) da electrones a otra (la oxidante, que se reduce). Dicha reacción de transferencia de electrones se completa, por tanto, a través de dos semirreacciones donde se indica tanto el proceso de oxidación, como el de reducción, procediendo a su suma algebraica para proceder a su ajuste completo. Son procesos que están muy bien estudiados para multitud de sistemas y vienen definidos por la capacidad de captar electrones de las diferentes especies químicas a través de un potencial eléctrico, que es medido usando como referencia el electrodo estándar de hidrógeno, donde tiene lugar el proceso  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , proceso al que se le ha asignado de forma arbitraria un valor de potencial estándar ( $E^0$ ) de 0,00 V cuando  $[\text{H}^+] = 1\text{ M}$ . De esta forma, se dispone de una serie de valores tabulados (denominada *serie electroquímica*) para multitud de procesos químicos, tanto en medio ácido como en medio básico, pudiendo compararse entre ellos su capacidad oxidante y/o reductora. **Es importante señalar que el uso de los potenciales de reducción estándar solo tiene sentido en disolución acuosa y no son aplicables ni a reacciones en fase sólida, ni gaseosa, ni en otros disolventes diferentes a agua.**

Habíamos mencionado en el SEMINARIO 1 que el oxígeno era el más importante agente oxidante de un agua natural, en ausencia de otros procesos naturales locales (como afloramientos minerales) o agentes contaminantes. En efecto, cuando actúa químicamente, cada uno de sus átomos constituyentes se reducen desde un estado de oxidación 0 hasta el -2 del  $\text{H}_2\text{O}$  o del  $\text{OH}^-$ , dependiendo de si la reacción tiene lugar en agua ácida o básica, respectivamente. En aguas naturales, cuyos valores de pH varían entre 7 y 8, lo más indicado quizá es suponer que la reacción tiene lugar en medio básico.



Para que un proceso químico tenga lugar de forma espontánea (termodinámicamente posible) el valor de  $\Delta G$  debe de ser  $< 0$ , teniendo en cuenta que  $\Delta G$  es igual a  $-nFE$ , siendo  $n$  el número de electrones transferidos, y  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol). Por tanto, una reacción será espontánea siempre y cuando el valor del potencial de electrodo de la reacción global ( $E_{\text{oxidación}} + E_{\text{reducción}}$ ) sea  $> 0$ . Si el proceso se desarrolla en condiciones estándar, entonces  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ , donde  $E^\circ$  corresponde a los valores dados en las tablas de potenciales. Esto es lo que se suele hacer, aun no trabajando en condiciones estándar, de forma cualitativa. Condiciones

estándar significa que las concentraciones de las especies en solución son 1 M, o 100 kPa (1 bar) de presión si se trata de un gas, comúnmente a 25°C. Esto implica que los valores de  $E^\circ$  para soluciones ácidas son dados a  $\text{pH} = 0$ , y los dados para soluciones básicas a 14.

Aunque las reacciones de óxido-reducción puedan considerarse teóricamente como dos procesos separados, una semirreacción de oxidación y otra de reducción, son, sin embargo, un solo proceso. Además, si no se conoce el valor del potencial de una de las semirreacciones involucradas, este puede determinarse a partir de la combinación adecuada de potenciales de semirreacciones conocidas. Sin embargo, este último tratamiento para especies en un estado de oxidación no sucesivo no se satisface con la simple suma de los potenciales de media celda, sino más bien un promedio de los mismos en función del número de electrones transferidos en cada caso. Por tanto, se requiere en estos casos la determinación de los valores de  $\Delta G^\circ$  para cada semirreacción, relacionados con  $\Delta G^\circ$  del proceso desconocido, pudiendo así calcular el valor de  $E^\circ$  de la semirreacción desconocida (como se verá más adelante).

Dado que los potenciales estándar tabulados se recogen para las reacciones de reducción, y están ordenados, en función de su potencial, desde los más negativos a los más positivos, si necesitamos la reacción inversa a la tabulada (oxidación) basta con cambiarle el signo al valor del potencial correspondiente. Así pues, considerando las reacciones anteriores en las que participa el oxígeno, ¿será más fácil oxidar al agua en medio ácido o básico? Claramente en medio básico porque solo tendríamos que superar un potencial desfavorable de  $-0.40\text{ V}$  (el  $\text{OH}^-$  se puede considerar como agua en medio básico). De esta forma, podemos comprobar que el elemento más reductor es el litio metálico ( $\text{Li}^0$ ) y el más oxidante es el flúor molecular ( $\text{F}_2$ ), en perfecto acuerdo, también, con la escala de electronegatividades.

### *Diagramas de predominancia*

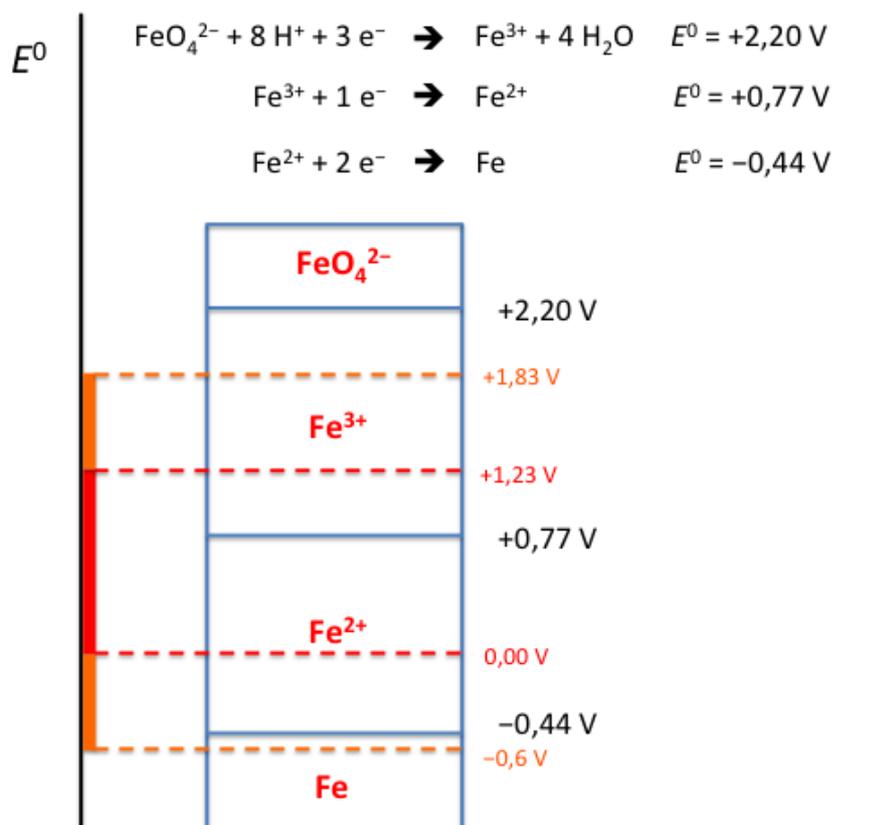
Este tipo de diagramas muestra las especies y estados de oxidación predominantes de un elemento a determinados valores de potencial redox. Normalmente este tipo de diagrama se construye a condiciones estándar y, por tanto, correspondiente a un  $\text{pH} = 0$  para sistemas acuosos en medio ácido.

En estos diagramas, la especie de la casilla superior será el reactivo y la especie de la casilla inmediatamente inferior será el producto, siguiendo el sentido de las semirreacciones de reducción tal y como están tabuladas. Como consecuencia, arriba se coloca siempre la especie más oxidante (potencial de reducción más positivo) y abajo la más reductora (potencial de reducción más negativo).

La siguiente figura muestra el DPR (diagrama de predominancia) para el Fe, acompañado de las semirreacciones de reducción correspondientes (solo por razones didácticas). De este diagrama podemos extraer que la especie más oxidante es el ión ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) y la especie reductora más fuerte es el Fe metálico. Las líneas horizontales separan las parejas de especies químicas en equilibrio, y el valor numérico de dichas líneas corresponde al valor del potencial redox por encima o por debajo del cual predominantemente existe la especie encerrada en la correspondiente casilla. Así, a valores de potencial por encima de  $+2,20\text{ V}$  la especie predominante existente es el ión ferrato, mientras que a valores por debajo de  $+2,20\text{ V}$  y por encima de  $+0,77\text{ V}$  predomina el ión  $\text{Fe}^{3+}$ .

Entre dos casillas contiguas, por tanto (por ejemplo  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ), existe un equilibrio químico de transformación que dependerá del valor de potencial en cada

momento, pero entre dos especies no contiguas debe de darse una reacción química para producir otras especies capaces de coexistir entre sí, generando un potencial de celda (también llamado *fem*, como fuerza electromotriz) con un valor igual a la separación entre los valores de potencial de dichas especies. Así, el ión ferrato (que es capaz de oxidar al  $\text{Fe}^{2+}$  o al  $\text{Fe}$ ), si está en exceso, producirá siempre,  $\text{Fe}^{3+}$ , ya que es la especie que está contigua a él, generando una *fem* cuando oxida al  $\text{Fe}^{2+}$  de  $2,20 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = +1,43 \text{ V}$ .



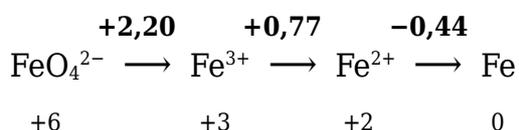
Fijémonos en la franja roja marcada en la figura entre  $0$  y  $+1,23 \text{ V}$ . Marca los límites de estabilidad termodinámica del agua ya que los equilibrios redox tienen lugar en agua. Efectivamente, cuando exista una *fem* superior a  $+1,23 \text{ V}$ , la especie correspondiente podrá oxidar al agua liberando  $\text{O}_2$ , y lo hará predominantemente ya que el agua es el disolvente y siempre habrá un enorme exceso de ella en comparación con otras especies susceptibles de ser oxidadas. Lo mismo sucede para potenciales por debajo de  $0,00 \text{ V}$ , ya que la especie reductora correspondiente podrá reducir los protones del agua liberando  $\text{H}_2$ . Esta es la razón por la que un metal muy reductor, como el sodio, reacciona violentamente en agua, ya que reduce los protones a hidrógeno, un gas muy inflamable que, de hecho, se inflama al ser además una reacción muy exotérmica. Como contrapartida, el sodio metálico se oxida ( $E^\circ = +2,71$ ) dando finalmente  $\text{NaOH}$ . En la práctica, esos límites son algo más amplios ( $0,6 \text{ V}$  por encima y por debajo) principalmente porque la generación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua está obstaculizada por la generación de valores de sobrepotencial al ser procesos cinéticamente lentos. Eso implica una ventana de actuación ampliada de entre  $-0,6$  y  $1,83 \text{ V}$ , aproximadamente (franjas naranjas). Es por ello que se pueden preparar disoluciones de permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) que tienen un potencial de  $+1,70 \text{ V}$  cuando se transforma, en medio ácido, en  $\text{MnO}_2$ . Con todo y con ello, las disoluciones de permanganato en agua terminan estropeándose con el tiempo.

De lo anteriormente expuesto se deduce que la especie ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) no es estable en disolución acuosa y, por tanto, no puede existir como tal, sino que oxidará al agua para dar  $\text{Fe}^{3+}$ , especie que sí es estable en agua a  $\text{pH} = 0$ .

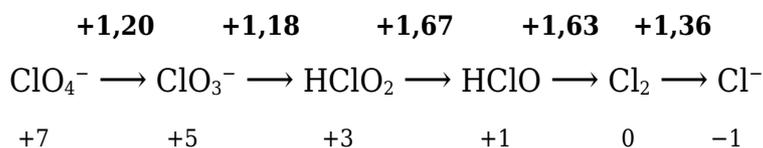
Es importante mencionar que existen especies que pueden estabilizarse en disolución acuosa a través de diferentes formas. Por ejemplo, manteniendo un  $\text{pH}$  adecuado, o creando ambientes oxidantes o reductores apropiados (aumentar la cantidad de oxígeno disuelta en agua favorece un ambiente oxidante mientras que generar hidrógeno favorece una atmósfera reductora). Pero también a través de la formación de otras formas químicas que protegen el estado de oxidación de una especie en particular. Una de estas vías es la formación de compuestos insolubles: así, el catión  $\text{Ag}^+$  se reduce fácilmente a  $\text{Ag}^0$  con un valor de  $E^\circ$  de  $+0,80$  V para el proceso  $\text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Ag}^0(\text{s})$ . Sin embargo, si se añaden cloruros al medio, la formación de  $\text{AgCl}$  insoluble hace que este valor descienda hasta  $+0,22$  V para el proceso  $\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^0(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ , lo que significa que se hace menos favorable. Otra vía, muy interesante y útil en síntesis, es la formación de complejos solubles, ya que nos permiten mantener al metal en disolución y proteger su estado de oxidación al mismo tiempo. El caso más impactante es el del  $\text{Co}^{2+}$ , que en disolución acuosa es difícilmente oxidable a  $\text{Co}^{3+}$  ya que el valor de  $E^\circ$  para dicha transformación es  $-1,92$  V. Así, necesitamos oxidantes muy potentes que oxidarían también al agua. Sin embargo, la adición de amoníaco al medio hace que el acuo-complejo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  se transforme en  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  para el que la oxidación a su correspondiente forma  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  presenta un valor de  $E^\circ$  de tan solo  $-0,11$  V, lo que supone un cambio drástico y hace que sea muy fácilmente oxidable en agua (de hecho, basta con burbujear oxígeno en la disolución).

### Diagramas de Latimer

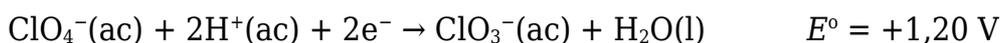
Este tipo de diagrama es muy simple y consiste en una línea conectando las especies de un elemento en distintos estados de oxidación, desde la más oxidada (izquierda) hasta la más reducida (derecha), pasando por todos los posibles estados de oxidación e indicando en cada transformación el valor del potencial normal (en voltios). Este diagrama también se construye a partir de los valores de potenciales normales en condiciones estándar y, por tanto, se suponen unas condiciones de  $\text{pH} = 0$ . Así pues, se puede conseguir fácilmente a partir del diagrama de predominancia simplemente tomando la columna de arriba a abajo que, para el caso del hierro anteriormente mostrado, quedaría como



Por ejemplo, considérese el arquetípico ejemplo del diagrama de Latimer para el cloro en solución ácida:

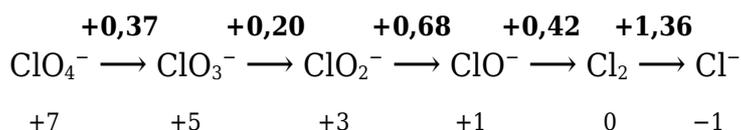


En este diagrama, la notación  $\text{ClO}_4^- \longrightarrow \text{ClO}_3^-$ , por ejemplo, ha de interpretarse como la semirreacción ajustada correspondiente al proceso de reducción siguiente:

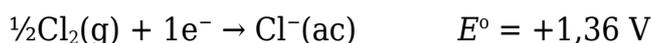


donde el valor de potencial correspondiente puede simplificarse como  $E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +1,20 \text{ V}$ , indicando así que este valor se refiere al cambio de la especie de la izquierda ( $\text{ClO}_4^-$ ) en el de la derecha ( $\text{ClO}_3^-$ ).

El diagrama de Latimer también existe, y es diferente, en medio básico, ya que los valores de los potenciales son distintos. Para el caso del cloro sería



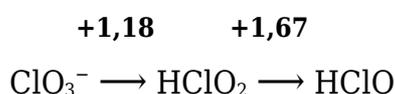
Como puede observarse, el valor del potencial para la transformación de cloro (gas) en cloruro ( $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ) es el mismo tanto en medio ácido como en medio básico, dado que en esta semirreacción no participa el agua ni ninguno de sus iones componentes ( $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$ ) y, por tanto, es independiente del medio. Es lo que se denomina una transformación redox pura (no depende del pH):



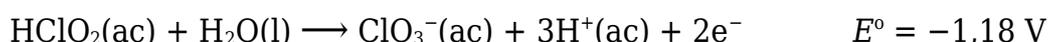
Los diagramas de Latimer son bastante útiles ya que la información así dispuesta nos facilita la resolución de dos tipos de cuestiones, principalmente: 1) la visualización de especies que pueden *dismutar* (especies que no son estables *per se* y reaccionan consigo mismas para dar una especie más oxidada y otra más reducida); y 2) el cálculo del valor de  $E^\circ$  entre especies no contiguas (que no es la suma, ni la diferencia, de los potenciales de los cambios intermedios).

En cuanto a la primera cuestión, es fácil entender que una especie química dismutará (o desproporcionará) de forma espontánea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) si el potencial a la derecha de la especie es mayor que el que se encuentra a su izquierda. Esto es así porque en la dismutación hay que darle la vuelta a la reacción de la izquierda, y si su potencial fuera mayor, saldría un valor de  $E^\circ$  negativo.

Así pues, si se observa el diagrama de Latimer para el cloro en medio ácido, se tiene que:



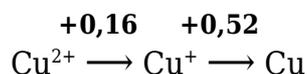
Dado que +1,67 (derecha) es mayor que +1,18 (izquierda), la especie  $\text{HClO}_2$  podrá dismutar a través de las siguientes semirreacciones:



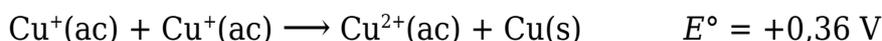
Por su parte, la especie  $\text{ClO}_2^-$ , que no es sino la contrapartida en medio básico

del  $\text{HClO}_2$  (asimismo, por tanto, con un estado de oxidación +3), también es inestable y desproporcionará por los mismos motivos antes expuestos. Por tanto, esta oxidación del Cl no es estable en agua. Pero hay una diferencia adicional, en este caso, entre la estabilidad presentada en medio ácido y básico. El  $\text{Cl}_2$ , que es perfectamente estable en medio ácido, se vuelve inestable en medio básico y dismuta en  $\text{ClO}^-$  y  $\text{Cl}^-$ .

Otro ejemplo lo tenemos en el cobre. Así,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,16 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) = +0,52 \text{ V}$ . Que, en forma de diagrama de Latimer quedaría como sigue:



Para empezar, ambos valores caen en la zona de estabilidad del agua y, por tanto, las tres especies relacionadas serían estables en agua (ni la reducirían ni la oxidarían). Sin embargo, el  $\text{Cu}^+$  no es estable en solución acuosa ya que se puede dismutar, independientemente del pH del medio, ya que estas transformaciones son redox puras:



Podríamos también calcular la constante de equilibrio a  $20^\circ \text{C}$  para este proceso a partir de las igualdades termodinámicas conocidas para  $\Delta G^\circ$ :

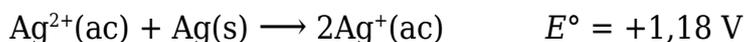
$$-nFE^\circ = -RT \ln K$$

donde  $n = 1$ ,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $E^\circ = +0,36 \text{ V}$ ,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y  $T = 293,15 \text{ K}$ . Por tanto,  $\ln K = 14,25$ , y  $K = 1,54 \times 10^6$ . Este valor de constante de equilibrio es lo suficientemente grande como para considerar que es una reacción prácticamente completa.

Precisamente, el  $\text{Cu}^+$  puede estabilizarse en el agua por formación de  $\text{CuCl}$  insoluble o por formación de un complejo muy estable con tiourea,  $[\text{Cu}(\text{tiourea})_3]^+$ .

De igual forma, puede comprobarse que el agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), tanto en medio ácido como en medio básico, no es estable y desproporciona dando  $\text{O}_2$  (forma más oxidada), y  $\text{H}_2\text{O}$  (forma reducida en medio ácido) u  $\text{OH}^-$  (forma reducida en medio básico). Y todo ello, generando una *fem* de alrededor de +1 V en ambos casos.

El proceso inverso a la dismutación es la *coproporción*. En este proceso, dos sustancias que contienen el mismo elemento en distinto estado de oxidación forman un producto en el que el elemento tiene un estado de oxidación intermedio. Por ejemplo:

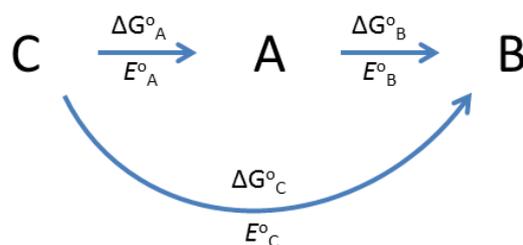


Este valor de potencial, grande y positivo, indica que una mezcla equimolecular (en este caso, 'equiatómica') de  $\text{Ag}(\text{II})$  y  $\text{Ag}(\text{0})$  son completamente transformados en  $\text{Ag}(\text{I})$  en solución acuosa, independientemente del pH del medio. Lo mismo sucedería si hiciésemos reaccionar al ión ferrato con  $\text{Fe}^{2+}$ : ambos darían lugar a la formación de  $\text{Fe}^{3+}$ .

En cuanto al cálculo del valor de potencial entre especies no contiguas del diagrama de Latimer, no hay que caer en el error de sumar (o restar) los potenciales correspondientes a los pasos intermedios. Lo que sí es cierto es que eso se cumple para las energías libres y, por tanto,  $\Delta G^\circ_{\text{C}} = \Delta G^\circ_{\text{A}} + \Delta G^\circ_{\text{B}}$  (ver siguiente figura), de donde  $-n_{\text{A}}FE^\circ_{\text{A}} - n_{\text{B}}FE^\circ_{\text{B}} = -(n_{\text{A}} + n_{\text{B}})FE^\circ_{\text{C}}$ .

$$E^{\circ}_C \neq E^{\circ}_A + E^{\circ}_B \quad \times$$

$$\Delta G^{\circ}_C = \Delta G^{\circ}_A + \Delta G^{\circ}_B \quad \checkmark$$



Reordenando, se tiene que:  $E^{\circ}_C = (n_A E^{\circ}_A + n_B E^{\circ}_B) / (n_A + n_B)$ . Si  $n_A = n_B$ , entonces  $E^{\circ}_C$  se calcula como el valor medio entre  $E^{\circ}_A$  y  $E^{\circ}_B$ . Por ejemplo, en el caso de la transformación entre  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{ClO}^-$ , en medio básico, el valor del potencial puede fácilmente calcularse como  $E^{\circ}(\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-) = (2 \times 0,20 \text{ V} + 2 \times 0,68 \text{ V}) / 4 = (0,20 \text{ V} + 0,68 \text{ V}) / 2 = +0,44 \text{ V}$ . De igual forma, el valor del potencial para la transformación entre el ión ferrato y el  $\text{Fe}^{2+}$  será  $(3 \times 2,20 + 1 \times 0,77) / 4 = +1,84 \text{ V}$ .

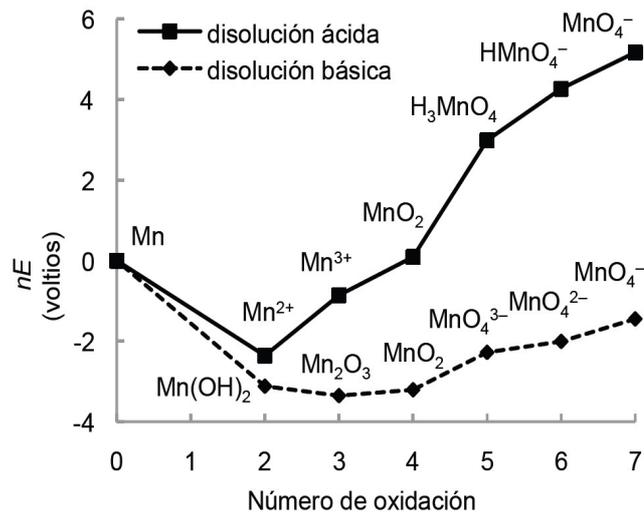
### Diagramas de Frost

Otra forma sencilla de disponer las relaciones de potencial entre las especies de un mismo elemento lo constituyen los diagramas de Frost. En estos se representa  $nE^{\circ}$  (o, lo que es lo mismo,  $\Delta G^{\circ}/F$ , dado que  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ ) frente al número de oxidación,  $N$ , también en condiciones estándar ( $p\text{H} = 0$ ). En este caso, la especie más reducida aparece a la izquierda y la más oxidada a la derecha. La ventaja de esta representación es que podemos saber de un simple vistazo: a) qué estados de oxidación son los más estables, b) la espontaneidad de los procesos, c) qué potenciales son mayores, y d) qué especies pueden dismutar.

Como estamos representando una cantidad directamente proporcional a  $\Delta G^{\circ}$ , el estado de oxidación más estable será el que se encuentre más abajo en el diagrama, ya que eso implica un valor más negativo de  $\Delta G^{\circ}$ . Por otro lado, para cada elemento en su estado natural (estado de oxidación 0),  $\Delta G^{\circ}$  es igual a cero por definición, por lo que el diagrama de Frost siempre presentará un punto de coordenadas (0,0). El resto de puntos se construye siempre con valores  $nE^{\circ}$  referidos al elemento en su estado de oxidación cero, es decir, cada punto tiene de coordenadas  $nE^{\circ}/N$  donde  $E^{\circ}$  se calcula siempre para el par  $M(N)/M(0)$ , siendo  $M$  un elemento cualquiera. No obstante, también se puede realizar de forma sucesiva, a partir del estado de oxidación anterior, de tal forma que en cada punto se tienen valores de  $E^{\circ}$  para pares  $M(N+1)/M(N)$ , midiendo el  $nE^{\circ}$  resultante a partir del último valor, es decir, serían valores relativos.

La ventaja de esta construcción es que  $n = N$  en cualquier caso, ya que al referirlo siempre a  $M(0)$ , el número de electrones transferidos coincide con el estado de oxidación del elemento (si se hace de forma sucesiva por valores relativos no es tan evidente, pero coincide también debido a que los valores de  $E^{\circ}$  cambian), por lo que el valor de la pendiente de cada línea uniendo dos especies cualesquiera es igual al valor de  $E^{\circ}$  para el equilibrio entre esas dos especies.

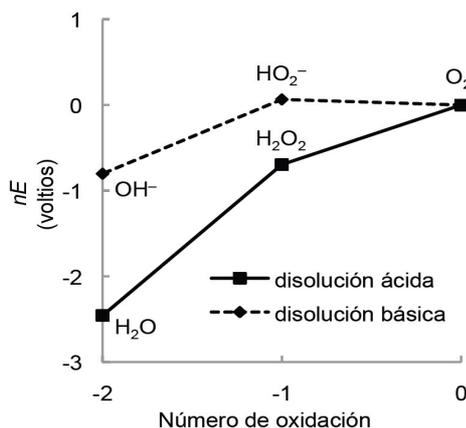
En la siguiente figura puede verse el diagrama de Frost para el Mn en medio ácido y básico.



Yendo, en este caso, **desde la forma más reducida (izquierda) hasta la más oxidada (derecha)**, podemos extraer las siguientes informaciones.

- El estado de oxidación +2 es el más estable en medio ácido, pero en medio básico es el +3.
- Una pendiente negativa (como la que va de  $Mn^0$  a  $Mn^{2+}$  en ambos medios, y de  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  en medio básico) indica que dicho proceso es espontáneo ( $\Delta G^\circ < 0$ ), mientras que una pendiente positiva (el resto de transformaciones) implican un coste energético.
- La mayor pendiente de una transformación implica un mayor valor de potencial. Así, por ejemplo, en medio ácido cuesta más trabajo pasar  $Mn^{4+}$  a cualquiera de los estados de oxidación superiores (+5, +6 o +7) que transformar  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{4+}$ . También puede decirse que los estados de oxidación +5, +6 y +7 se reducen a  $Mn^{4+}$  mucho más fácilmente de lo que lo hace el  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{2+}$ .
- Del hecho de que una mayor pendiente signifique un mayor valor de potencial puede también deducirse que si una especie queda por encima de la línea que une las dos especies situadas a ambos lados de ella, entonces dismutará. Eso es precisamente lo que le sucede al  $Mn^{3+}$  en medio ácido, por lo que no es una especie intrínsecamente estable en estas condiciones (sí lo es medio básico). El  $Mn^{5+}$ , por otro lado, es inestable en ambos medios, y dismuta siempre. El  $Mn^{6+}$  dismuta en medio ácido, pero en medio básico tiene una leve región de metaestabilidad (siempre que estemos a un pH > 10, como podremos comprobar con los siguientes tipos de diagramas).

¿Qué tipo de información podría extraerse del siguiente diagrama de Frost para el agua oxigenada?



## Diagramas de Pourbaix

Hasta ahora, todos los diagramas muestran valores de potencial estándar, esto es, medidos a  $pH = 0$ . Sin embargo, lo habitual es no estar en condiciones estándar. Cuando esto sucede, ¿cuánto vale el valor del potencial? Cuando no estamos en condiciones estándar, se habla de  $E$  y, por supuesto, está relacionado con  $E^\circ$ , a través de una sencilla relación matemática conocida como *ecuación de Nernst*. En ella se establece que el valor de potencial estándar se ve modificado en función de las concentraciones reales de las especies químicas implicadas a través del *cociente de reacción*,  $Q$ , de tal forma que se puede escribir que

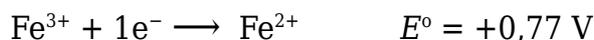
$$E \approx E^\circ - RT/nF \ln Q$$

Indicamos aproximadamente igual ( $\approx$ ) porque en  $Q$  deberían aparecer actividades y no concentraciones, pero la aproximación no es excesivamente mala. Por otro lado, si suponemos que la determinación del potencial se realiza a  $25^\circ\text{C}$  y pasamos el  $\ln$  a  $\log$  podríamos escribir

$$E \approx E^\circ - 0.0592/n \log Q$$

Y es que, de esta forma, podemos tener una representación bidimensional de la estabilidad de las diferentes especies con la variación del valor de potencial redox, lo que resulta mucho más útil. Una de las representaciones de este tipo más importantes lo constituyen los *diagramas de Pourbaix*, que representan la variación del potencial de electrodo en función del  $pH$  del medio. Al variar solo el  $pH$ , el resto de concentraciones han de ser 1 M para poder establecer una correcta y única correlación con el valor del potencial. Estos diagramas, muy similares a los diagramas de fase, resultan especialmente útiles para el estudio de la corrosión metálica al poder visualizar las zonas de estabilidad de las diferentes especies para determinados valores de potencial a un  $pH$  dado. Así, en un diagrama de Pourbaix podemos apreciar regiones de *inmunidad* (donde el metal es estable), de *corrosión* (donde el metal se disuelve), y de *pasivación* (donde el metal puede verse protegido por la formación de compuestos insolubles).

En un diagrama de Pourbaix existen determinadas líneas singulares que determinan los equilibrios establecidos entre dos especies. Así, una línea horizontal implica una transformación entre dos especies que es independiente del  $pH$  y, por tanto, se trataría de una transformación redox pura como la del siguiente ejemplo:



Al contrario, una línea vertical supone una transformación independiente del potencial por lo que se trataría de una reacción ácido-base pura. Por ejemplo, los siguientes procesos son solo  $pH$ -dependientes, por lo que no hay cambio en el estado de oxidación del metal:

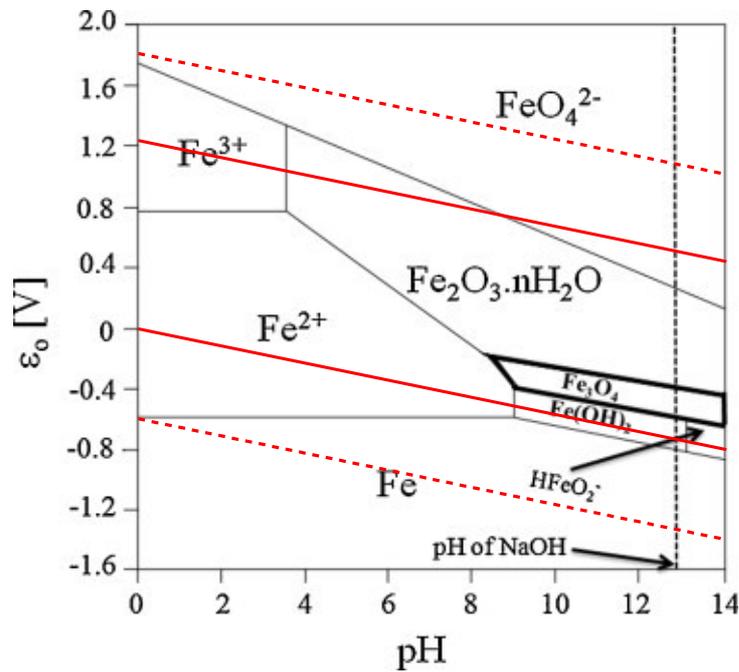


Líneas oblicuas implican una dependencia conjunta con el potencial y con el  $pH$ , por lo que la transformación que separan supondrá un cambio en el estado de oxidación y en la forma química relacionada con el agua o sus iones constituyentes. Por ejemplo, la siguiente transformación cumpliría con esos requisitos:

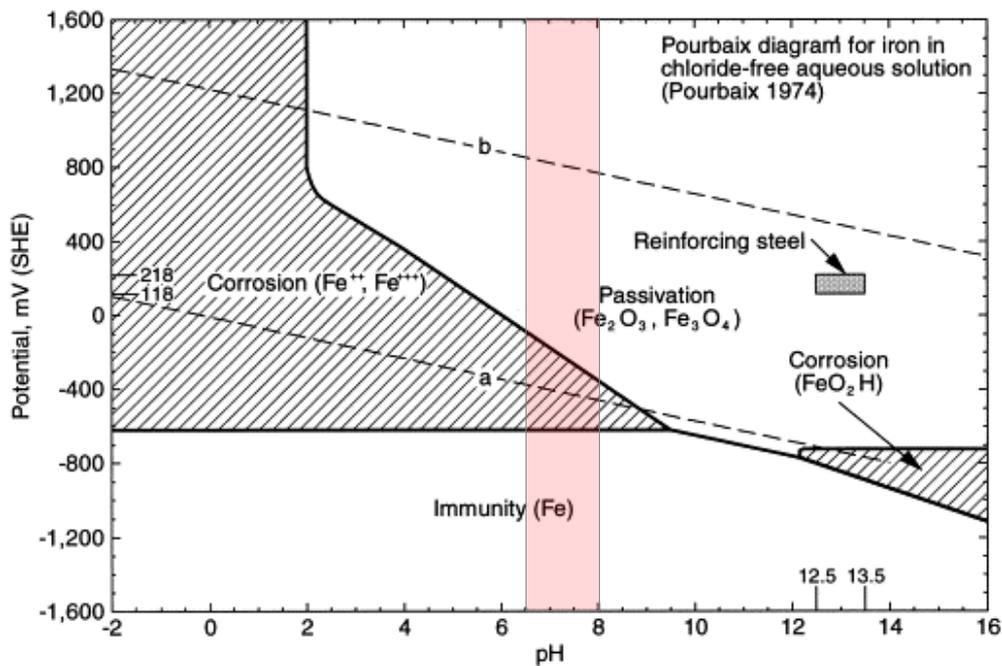


Esto puede verse con mayor claridad en el paradigmático ejemplo del diagrama

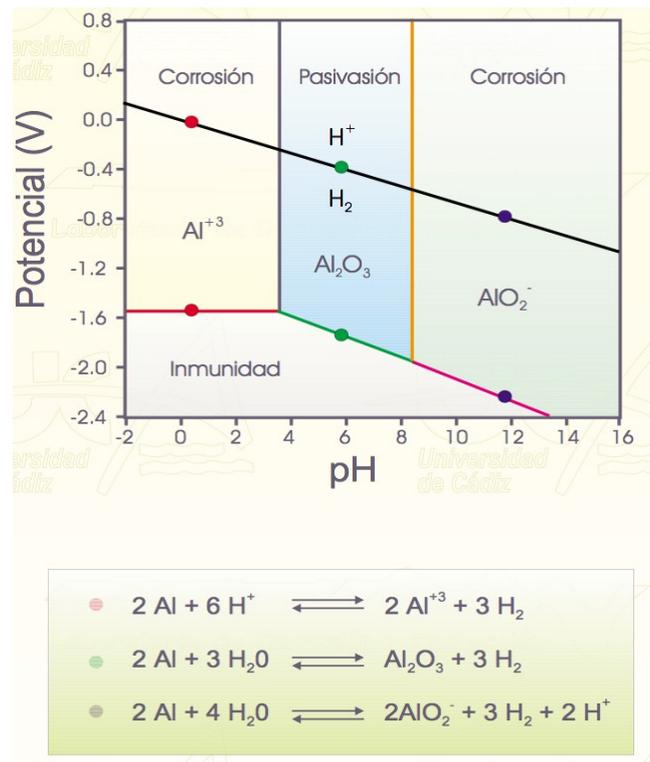
de Pourbaix del hierro, uno de los más conocidos al ser la corrosión del hierro uno de los fenómenos a estudiar más importantes para la siderurgia y transformación de este metal. A analizar.



En los diagramas de Pourbaix técnicos, generalmente se prescinde de las especies y se ponen únicamente las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación que puedan existir, tal y como puede verse a continuación (la franja roja representa el rango de pH habitual de las aguas naturales).



Para el caso del aluminio, tenemos:



Por supuesto, estos diagramas nos indican también cómo podemos proteger un metal frente a la corrosión. Estos tipos de protección suponen una protección anódica, una protección catódica o una protección por *pH* desplazándonos hacia *pH* más elevados para conseguir una pasivación del metal.

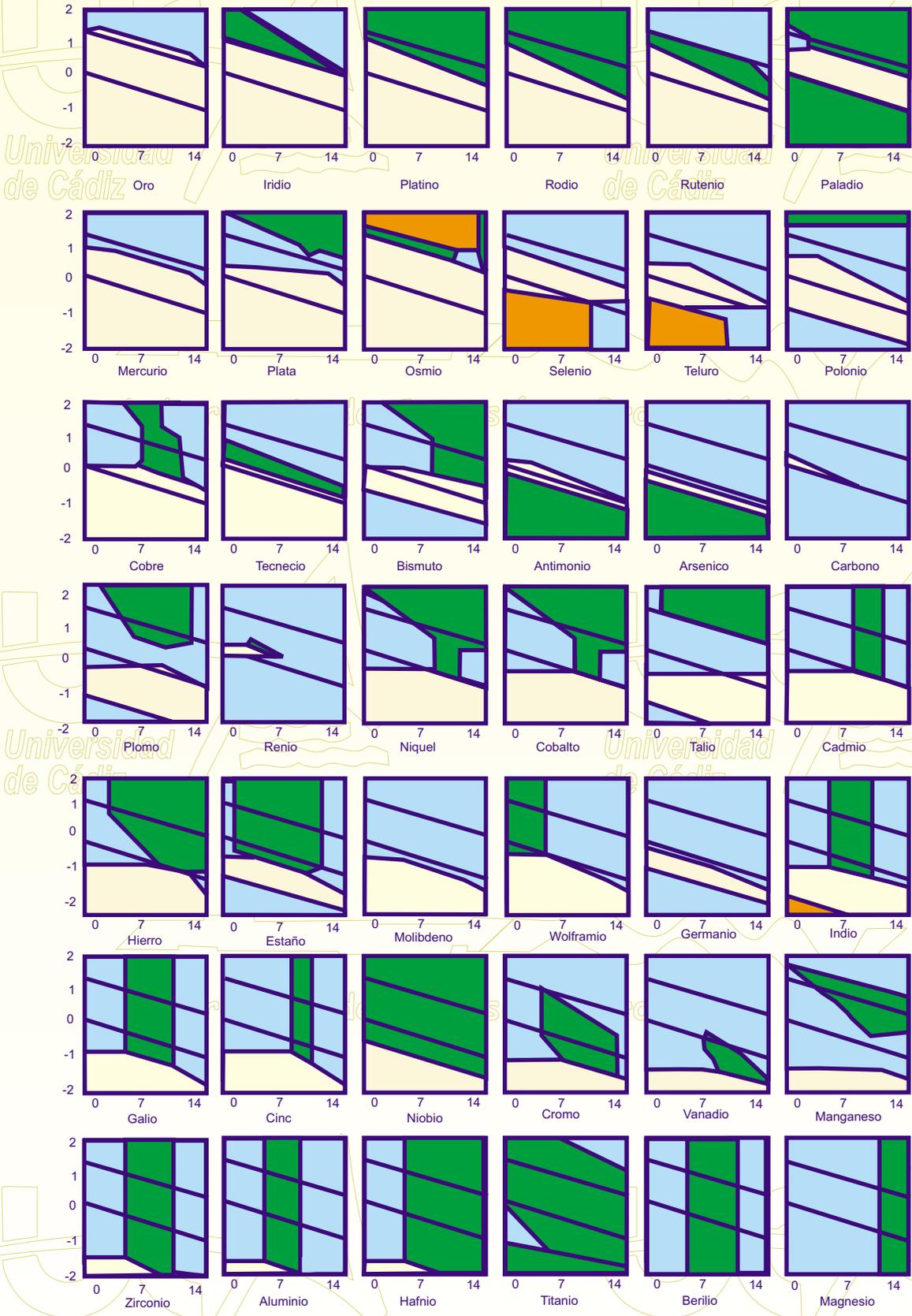
### Protección anódica

En el ánodo, tiene lugar la oxidación y es el electrodo que tiene el potencial más alto. El hierro, por ejemplo, se oxida a  $\text{Fe}^{2+}$  a un potencial de +0,44 V, por lo que se trata de un proceso intrínsecamente favorable con respecto a  $\text{H}^+$ . Pero puede evitarse dependiendo de con quién se enfrente el Fe en la pila. La protección anódica evita que el hierro sea el ánodo protegiéndolo del exterior mediante una capa de óxido que impida la oxidación (pasivación). En el aluminio este proceso es natural y crea un óxido estable y compacto. Sin embargo, en el caso del hierro, el óxido formado no es compacto, por lo que no evita que el hierro sea atacado posteriormente. Es por ello que son necesarios otros tratamientos, como la adición de Cr.

### Protección catódica

La otra forma de proteger al hierro es evitando que el hierro sea el ánodo y, por tanto, que se oxide, simplemente conectándolo a un metal que se oxide más fácilmente que él, por ejemplo, el Zn, que se oxida con un potencial de +0,76 V. Así, el Zn actuaría ahora como ánodo de sacrificio, protegiendo al Fe de la oxidación ya que, además, es donde tendría lugar la reducción creando una atmósfera mucho más conveniente para evitar su oxidación. Por eso es por lo que con el Fe se llevan a cabo procesos de galvanizado o se usa mucho el latón, una aleación de Cu y Zn muy resistente a la corrosión.

# Diagramas de Pourbaix



Pasividad
  Corrosión
  Inmunidad