



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Diagramas de Latimer

Apellidos, nombre	Blasco Tamarit, Encarna (meblasco@iqn.upv.)
Departamento	Ingeniería Química y Nuclear
Centro	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a aprender qué es un Diagrama de Latimer, qué representa, cuál es su utilidad y cuáles son sus principales características. Todo ello lo veremos a través de ejemplos para facilitar el aprendizaje de los conceptos básicos de este documento.

2 Introducción

¿Cómo puedo expresar de forma resumida los potenciales de reducción correspondientes a las diferentes especies de un elemento en sus diferentes estados de oxidación?. Hay diversos esquemas que son útiles para representar las estabildades termodinámicas relativas de un conjunto de especies en las que un elemento está presente en estados de oxidación diferentes.

En este documento se describe uno de estos esquemas: los diagramas de Latimer, útiles para resumir los datos cuantitativos de la termodinámica de oxidación-reducción de un elemento y llevar a cabo cálculos sobre el sistema en cuestión.

3 Objetivos

A partir de la lectura de este documento los alumnos serán capaces de:

- Interpretar los datos representados en un diagrama de Latimer.
- Realizar cálculos sencillos a partir de un diagrama de Latimer.
- Identificar especies que dismutan a partir de un diagrama de Latimer.

4 Diagramas de Latimer

4.1 Definición

Los diagramas de Latimer resumen los datos cuantitativos de los potenciales normales (en voltios) redox para un elemento químico en cualquiera de los compuestos que pueda formar, y por tanto en cualquiera de sus posibles estados de oxidación.

En el diagrama de Latimer de un elemento el valor del potencial normal se escribe sobre una línea horizontal que conecta especies del elemento en sus diferentes estados de oxidación. La forma más oxidada del elemento se escribe en la parte izquierda, y hacia la derecha aparecen, sucesivamente, los estados de oxidación inferiores.



Ejemplo. A continuación, y para aclarar qué representan este tipo de diagramas, se presenta el diagrama de Latimer del bromo en medio básico (pH=14).

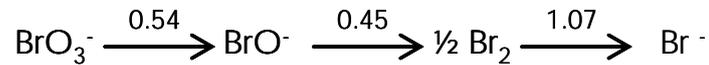


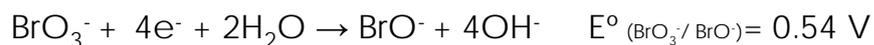
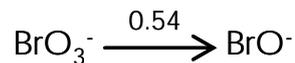
Gráfico 1. Diagrama de Latimer del bromo en medio básico

4.2 Características

Estos diagramas presentan una serie de características que se enumeran a continuación:

- Los diagramas incluyen los datos de potencial de reducción de cada semicelda a 25°C y [especies]=1M. Los diagramas corresponden a medios ácidos ([H⁺]= 1M, pH=0) o a medios básicos ([OH⁻]= 1M, pH=14).
- Los diagramas abrevian semirecciones redox, de modo que la conversión de un diagrama de Latimer en una semireacción implica el ajuste de la misma incluyendo las especies presentes en disolución acuosa.

Ejemplo. A continuación, se muestra la semireacción redox correspondiente a una de las líneas del diagrama:



- A partir de los valores de potenciales normales de reducción entre especies adyacentes en el diagrama, pueden calcularse los valores de potenciales normales de reducción entre especies no adyacentes. Para llegar a la ecuación que permite realizar este cálculo, hay que partir de dos consideraciones:
 - Los valores de variación de Energía Libre de Gibbs (ΔG°) se pueden relacionar con el potencial normal de reducción (E°) a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F$$

Ecuación 1. Variación de la energía libre normal de Gibbs en función del potencial normal de reducción



donde,

ΔG° : variación de energía libre de Gibbs de una semireacción

n: número de electrones intercambiados en la semireacción

E° : Potencial normal de reducción de la semireacción

F: Constante de Faraday (96500 C/mol)

- La variación de energía libre de Gibbs global para varias semireacciones sucesivas (ΔG°) es la suma de los valores correspondientes a cada semireacción individual (ΔG°_i), es decir los valores de energía libre de Gibbs son aditivos:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_i = -(\sum n_i)E^\circ F = -(\sum n_i E^\circ_i)F$$

Ecuación 2. Variación de la energía libre de Gibbs global como suma de la variación de la energía libre de Gibbs individual de semireacciones individuales

Por tanto, despejando de la *Ecuación 2* se obtiene que el potencial normal de reducción de una semireacción global que incluye varias semireacciones sucesivas y adyacentes entre sí (E°) se puede calcular a partir del número de electrones intercambiados en cada semireacción individual (n_i) y del potencial normal de reducción de cada una de ellas (E°_i):

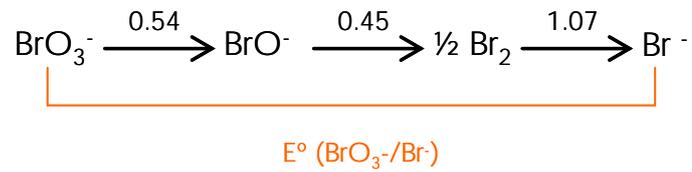
$$E^\circ = \frac{\sum (n_i E^\circ_i)}{\sum n_i}$$

Ecuación 3. Cálculo del potencial normal de reducción entre especies no adyacentes a partir de potenciales normales de reducción entre especies adyacentes en el diagrama.

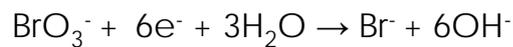
Vamos a ver diferentes ejemplos de cómo realizar este tipo de cálculos, con lo que el concepto quedará mucho más claro:

Ejemplo 1. Cálculo de E° ($\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$)

En el diagrama de Latimer corresponde a la línea:



Que se refiere a la semireacción:

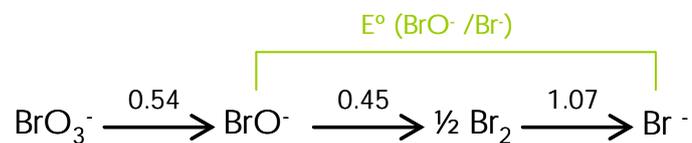


Aplicando la Ecuación 3:

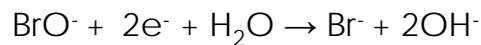
$$E^\circ (\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = \frac{4 \cdot (0.54) + 1 \cdot (0.45) + 1 \cdot (1.07)}{6} = 0.61\text{V}$$

Ejemplo 2. Cálculo de $E^\circ (\text{BrO}^-/\text{Br}^-)$

En el diagrama de Latimer corresponde a la línea:



Que se refiere a la semireacción:

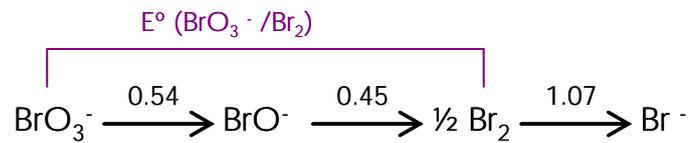


Aplicando la Ecuación 3:

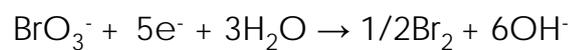
$$E^\circ (\text{BrO}^-/\text{Br}^-) = \frac{1 \cdot (0.45) + 1 \cdot (1.07)}{2} = 0.76\text{V}$$

Ejemplo 3. Cálculo de $E^\circ (\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2)$

En el diagrama de Latimer corresponde a la línea:



Que se refiere a la semireacción:



Aplicando la Ecuación 3:

$$\text{E}^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = \frac{4 \cdot (0.54) + 1 \cdot (0.45)}{5} = 0.52\text{V}$$

Estos valores de potencial se colocan en el diagrama de Latimer del siguiente modo:

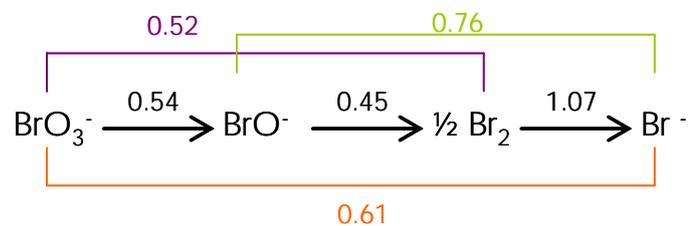


Gráfico 2. Diagrama de Latimer del bromo en medio básico incluyendo datos de potenciales de reducción entre especies no adyacentes.

- Estos diagramas permiten identificar especies para las que es espontánea la **DISMUTACIÓN**. Una especie dismuta cuando de forma espontánea se oxida y se reduce simultáneamente.

A través del diagrama se identifica que una especie tiene tendencia termodinámica a dismutar en las especies adyacentes si el potencial de la especie de la derecha en el diagrama es mayor que el potencial de la especie de la izquierda. Es decir, una especie (forma intermedia) dismutará si:

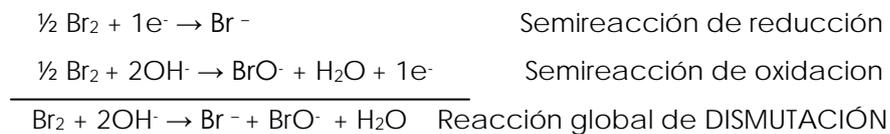
$$\text{E}^\circ (\text{forma intermedia}/\text{forma reducida}) > \text{E}^\circ (\text{forma oxidada}/\text{forma intermedia})$$



Ejemplo. A la vista del diagrama de Latimer del bromo en medio básico se puede establecer que la especie Br_2 dismutará, oxidándose a BrO^- y reduciéndose a Br^- porque:

$$E^\circ (\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.07\text{V} > E^\circ (\text{BrO}^- / \text{Br}_2) = 0.45\text{V}$$

Teniendo en cuenta que la semireacción de reducción siempre es la de mayor E° y la de oxidación la de menor E° , las reacciones que tendrán lugar serán las siguientes:



4.2.1 Influencia del pH en la dismutación de una especie

Podemos plantearnos una cuestión, ¿afectaría una variación en el pH de la disolución a la dismutación de una especie?. Vamos a responder a esta pregunta a través de un ejemplo.

Ejemplo. En este caso, vamos a utilizar como ejemplo el diagrama de Latimer del manganeso en medio ácido ($\text{pH}=0$).

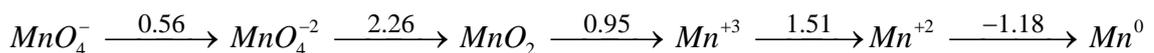
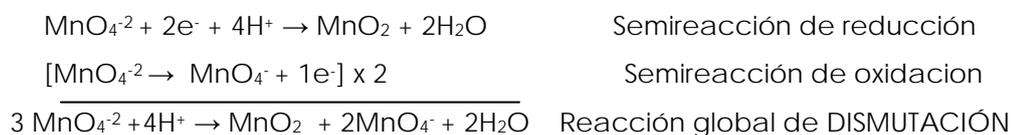


Gráfico 1. Diagrama de Latimer del manganeso en medio ácido ($\text{pH}=0$)

Tal y como se ha explicado anteriormente, a partir del diagrama podemos establecer que dismutan dos especies:

- MnO_4^{2-} porque $E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)=2.26\text{V} > E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})=0.56\text{V}$
- Mn^{+3} porque $E^\circ(\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+2})=1.51\text{V} > E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{+3})=0.95\text{V}$

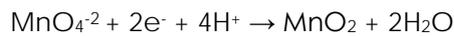
Vamos a ver cómo afectaría una variación en el pH a la dismutación del MnO_4^{2-} . Para ello vamos a escribir las semireacciones de oxidación-reducción así como la reacción global correspondiente a la dismutación:





A partir de las reacciones anteriores se observa que la única semireacción que puede verse influenciada por el cambio de pH es la reducción del MnO_4^{2-} a MnO_2 , ya que en ella intervienen H^+ , mientras que en la oxidación del MnO_4^{2-} a MnO_4^- no intervienen H^+ .

Por tanto, vamos a expresar el potencial de reducción de MnO_4^{2-} a MnO_2 en función del pH a través de la ecuación de Nerst:



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{MnO}_2]}$$

Ecuación 4. Ecuación de Nerst aplicada a la reducción de MnO_4^{2-} a MnO_2

donde,

$E^\circ = 2.26 \text{ V}$ (para $\text{pH}=0$)

$n = 2$ electrones intercambiados

$[\text{MnO}_4^{2-}] = 1\text{M}$ porque [especies]=1M en los diagramas de Latimer

$[\text{MnO}_2] = 1$ porque es un producto sólido

Luego, sustituyendo en la *Ecuación 4* y considerando que $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$:

$$E = 2.26 - 0.118 \cdot \text{pH}$$

Si sustituimos el valor de pH por la situación extrema a la que éste podría variar, es decir, $\text{pH}=14$, obtenemos un valor de potencial de reducción de 0.61 V , con lo que:

$E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2.26\text{V}$ a $\text{pH}=0 > E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0.56\text{V}$ a cualquier pH

$E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 0.61\text{V}$ a $\text{pH}=14 > E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0.56\text{V}$ a cualquier pH

Por tanto se observa que una variación del pH sí afectará a la dismutación. Ésta seguirá ocurriendo porque el potencial correspondiente a la reducción seguirá siendo superior al correspondiente a la oxidación, pero la diferencia entre ambos valores será mucho menor a $\text{pH}=14$ que a $\text{pH}=0$, por lo que la tendencia a la dismutación será menor al aumentar el pH.

5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido qué son y para qué sirven los diagramas de estados de oxidación de Latimer, así como cuáles son sus principales características.

6 Bibliografía

[1] Atkins, P.; Shriver, D.F.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.: "Química inorgánica", Ed. McGraw-Hill, 2008, pág. 153-158

[2] Bernard, M.: "Ejercicios y problemas resueltos de química inorgánica", Ed. Compañía Editorial Continental, 1995, pág. 124-126.

[3] Housecroft, C.E.; Sharpe, A.G.: "Química inorgánica", Ed. Pearson Educación, D.L., 2006, pág. 203-208.

[4] Rayner-Canham, G.: "Química inorgánica descriptiva", Ed. Pearson Educación, 2000, pág. 164-168.

[5] Shriver, D.F.; Atkins, P.; Langford, C.H.: "Química inorgánica - Vol. 1", Ed. Reverté, 1998, pág. 304-310.