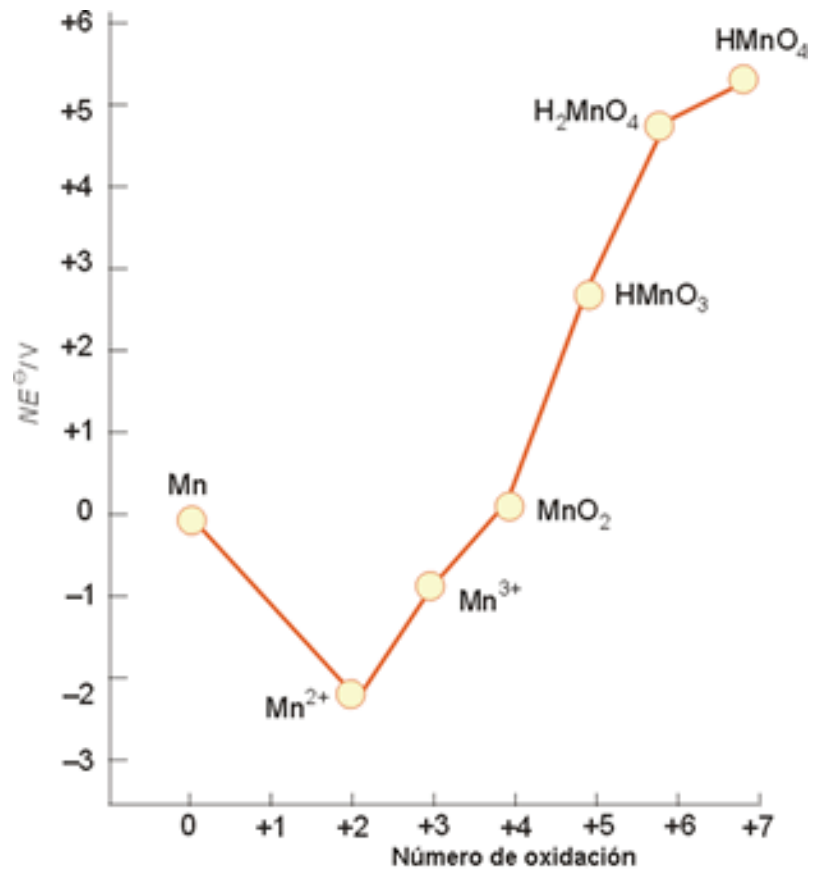


## Diagramas de Frost-Ebsworth – Diagramas de potencial

- ✓ Interpretación gráfica que resume las relaciones redox para especies que contienen un elemento determinado en diferentes estados de oxidación.
- ✓ Representa valores de  $-\Delta G^{\circ}/F$  para la formación de **M(N)** a partir de **M(0)**

$$\Delta G^{\circ} = nFE^{\circ}$$

- ✓ Gráficamente se representan valores de  $nE^{\circ}$  (*equivalente voltio; V*) para un par M(N)/M(0) frente al número de oxidación, N, del elemento
- ✓ Al ser una representación de la energía libre estándar de formación frente al número de oxidación, el estado de oxidación más estable corresponde a la especie situada más abajo en el diagrama de Frost.



**Medio ácido (pH = 0)**

## Construcción de un diagrama de Frost

✓ Mn  $\Rightarrow \Delta G^{\circ} = 0$

✓ Mn (II)

$$E^{\circ} (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = - 1.19 \text{ V}$$

$$\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ} = -2 \times F \times (-1.19) = + 2.38 F$$

$$- \Delta G^{\circ} / F = - \mathbf{2.38 \text{ V}}$$

✓ Mn (III)

$$E^{\circ} (\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = + 1.54 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ} = -1 \times F \times 1.54 = - 1.54 F$$

En relación a Mn(0):

$$- \Delta G^{\circ} / F = (1.54 - 2.38) = - \mathbf{0.84 \text{ V}}$$

✓ Mn (IV)

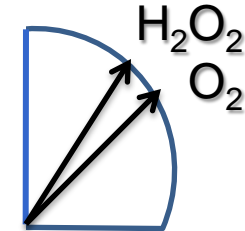
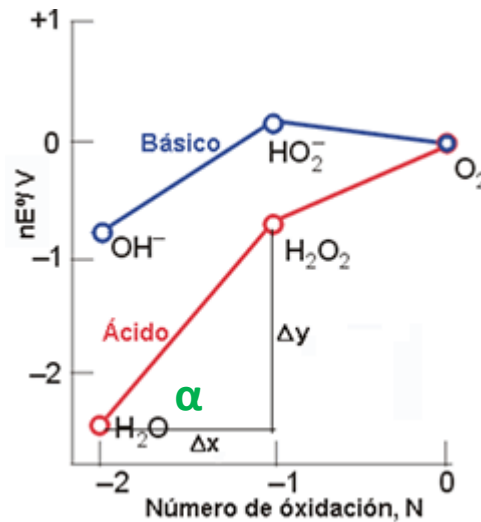
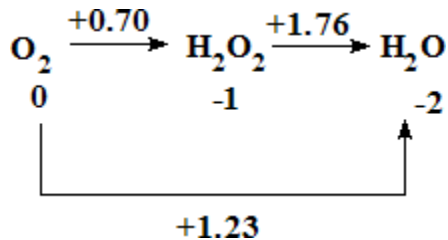
$$E^{\circ} (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}) = + 0.95 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ} = -1 \times F \times 0.95 = - 0.95 F$$

En relación a Mn(0):

$$- \Delta G^{\circ} / F = (0.95 + 1.54 - 2.38) = + \mathbf{0.11 \text{ V}}$$

✓ Mn (VI);  $(\text{HMnO}_4)^{\cdot -}$   $\Rightarrow - \Delta G^{\circ} / F = + \mathbf{4.31 \text{ V}}$

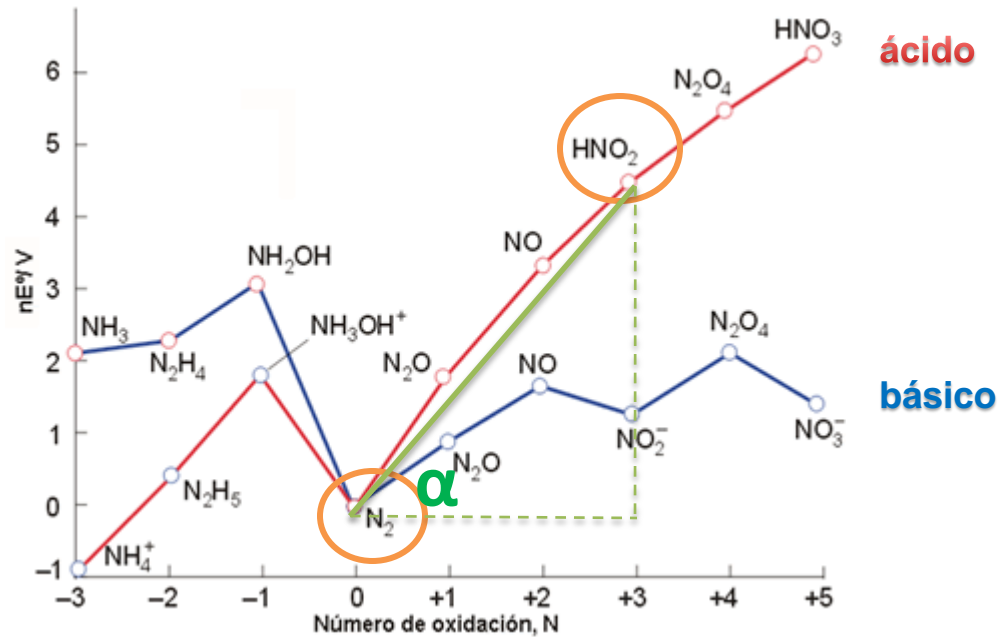
✓ Mn (VII);  $(\text{MnO}_4)^{\cdot -}$   $\Rightarrow - \Delta G^{\circ} / F = + \mathbf{5.21 \text{ V}}$



- ✓ Para el cambio de  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , del número de oxidación de 0 a  $-1$ ,  $n = -1$   
 $-\Delta G^\circ / F = nE^\circ = (-1) \times 0.7 = -0.7 \text{ V}$
- ✓ Para el cambio de  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = -2$   
 $-\Delta G^\circ / F = nE^\circ = (-2) \times 1.23 = -2.46 \text{ V}$
- ✓ La pendiente ( $m$ ) de la línea que une dos puntos es igual al **potencial normal del par formado por las dos especies que representan los dos puntos**.

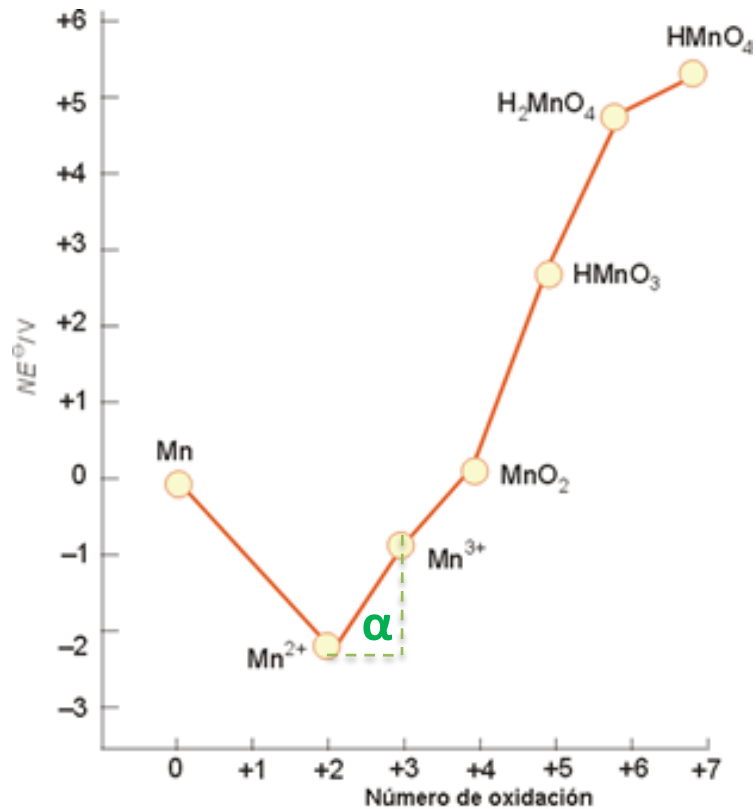
$$m = \text{tg } \alpha = nE^\circ / N = [-1 \times E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2)] / -1 = 1.76 \Rightarrow E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2)$$





$$m = \text{tg } \alpha = nE^{\circ} / N = 4.35 / 3 = 1.45 \Rightarrow E^{\circ}(\text{HNO}_2/\text{N}_2)$$





$$m = \text{tg } \alpha = [nE^{\circ}(\text{Mn}^{3+}) - nE^{\circ}(\text{Mn}^{2+})] / 1$$

$$m = 3 \times E^{\circ}(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}) - 2 \times E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})$$

$$E^{\circ}(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}) = [1 \times E^{\circ}(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) + 2 \times E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})] / 3$$

$$m = 3 \times [1 \times E^{\circ}(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) + 2 \times E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})] / 3 - 2 \times E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})$$

$$m = E^{\circ}(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})$$

## Utilidad de los diagramas

✓ Impresión rápida cualitativa que permite predecir las tendencias de las propiedades químicas de las distintas especies.

✓ Consideraciones:

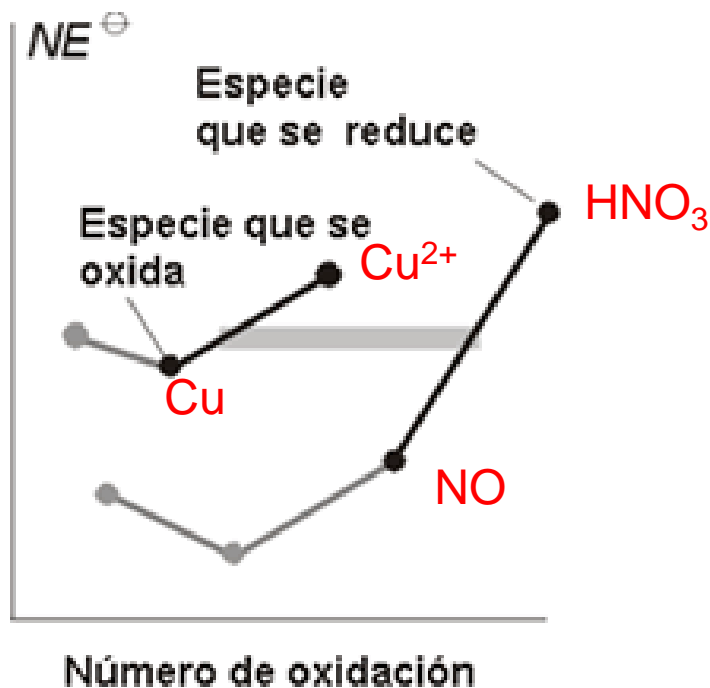
1. La especie más estable es la que se encuentra más abajo en el diagrama de Frost.



2. Cuanto más inclinada sea la línea que une a dos puntos del diagrama mayor será el potencial del par.



Se puede deducir la espontaneidad de la reacción entre dos pares cualesquiera comparando las líneas correspondientes

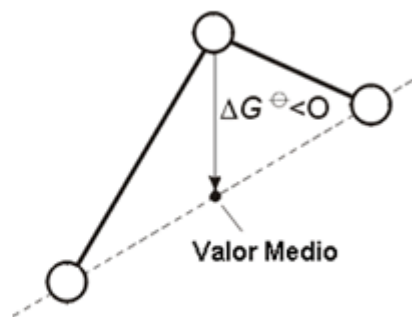
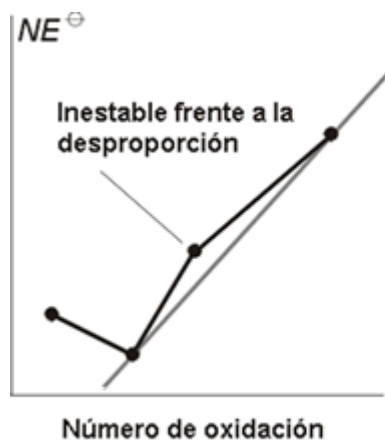


$$m(\text{HNO}_3/\text{NO}) > m(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

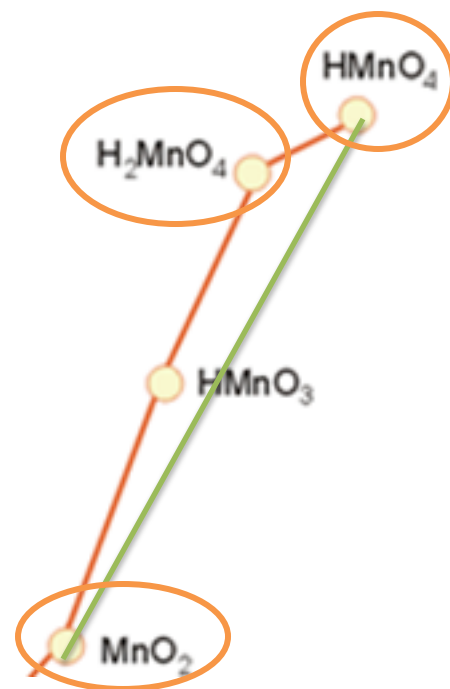




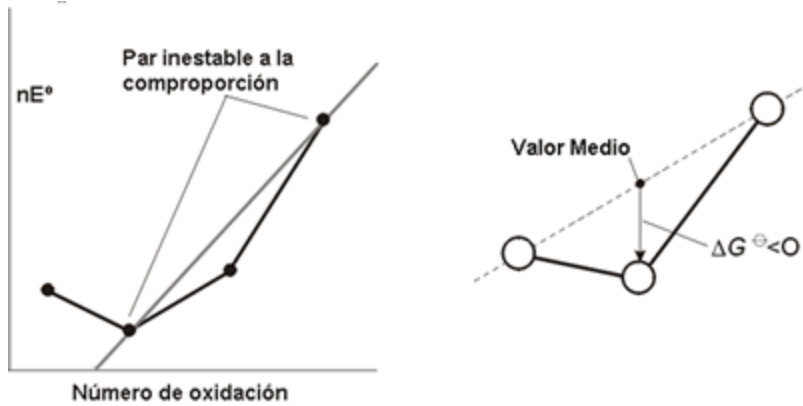
3. En un diagrama de Frost, se puede deducir que un ion o molécula es inestable con respecto a su desproporción si se encuentra por encima de la línea que une dos especies contiguas.



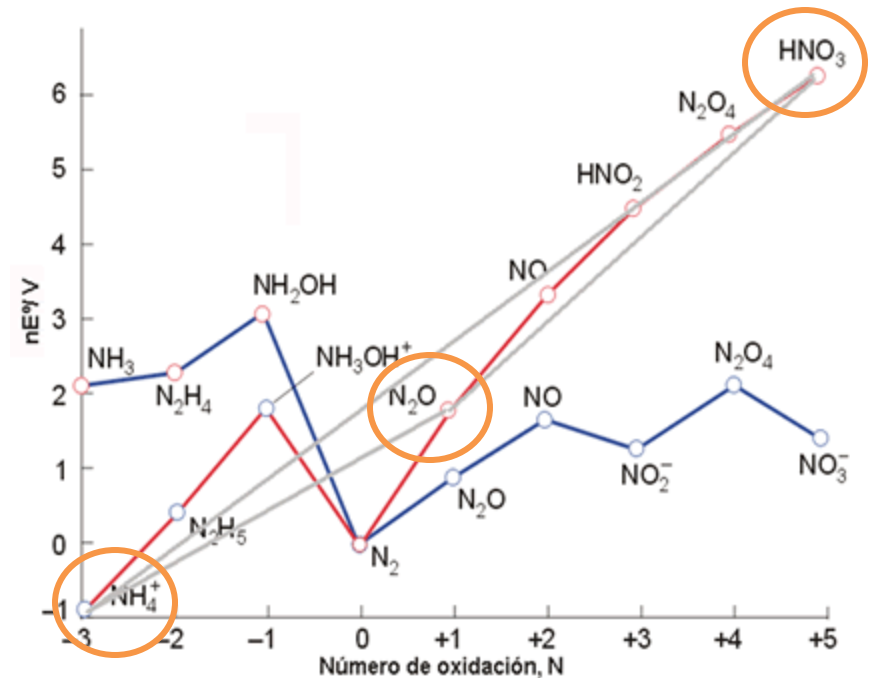
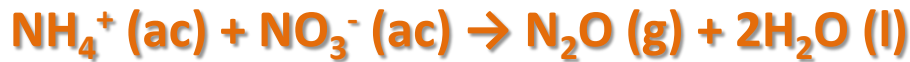
$$E^\circ (\text{H}_2\text{MO}_4/\text{MO}_2) > E^\circ (\text{HMO}_4/\text{H}_2\text{MO}_4)$$



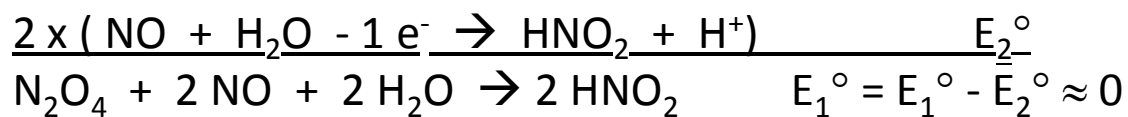
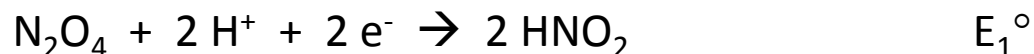
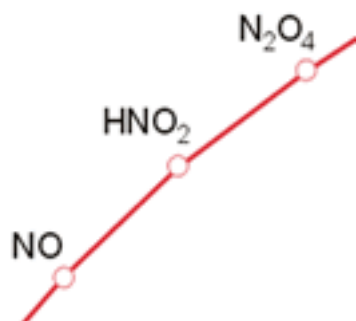
4. Dos especies tienden a comproporcionarse/combinarse en una especie intermedia si se encuentra por debajo de la línea de unión que las une.



El  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se descompone en  $\text{N}_2\text{O}$

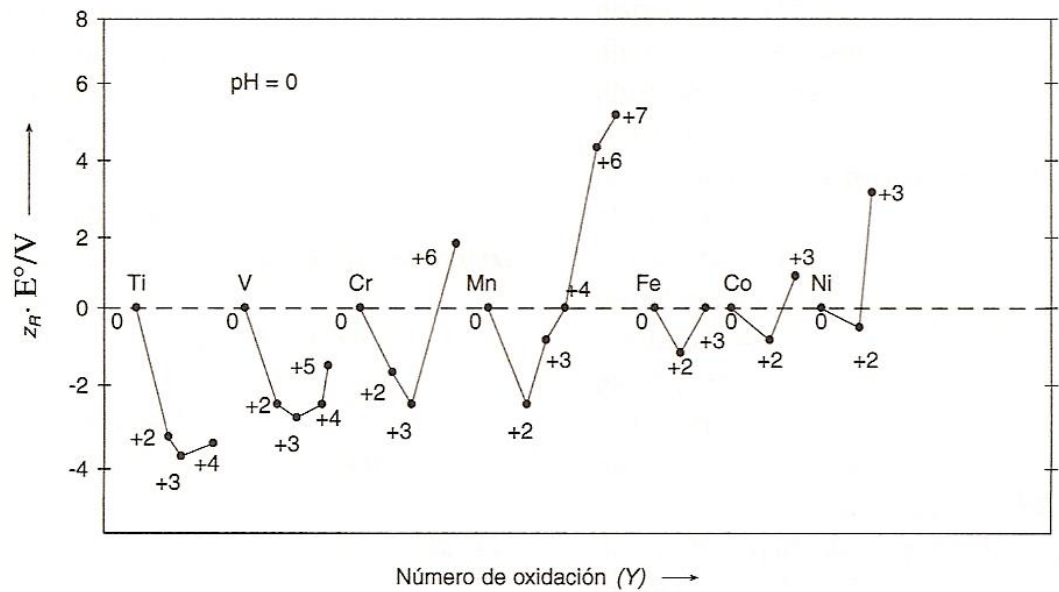
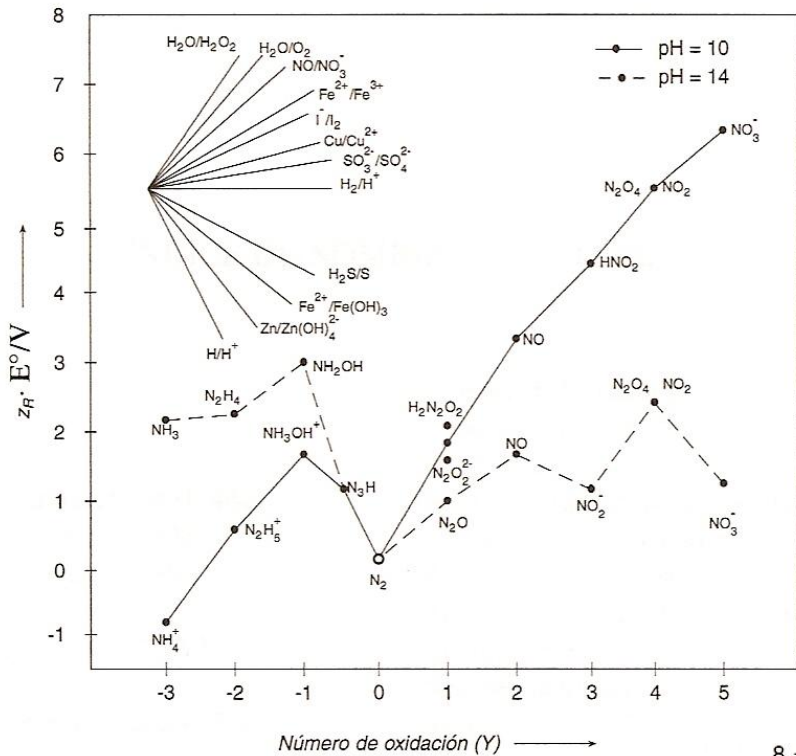


5. Si hay varias especies en una recta, existe un estado de equilibrio entre las mismas

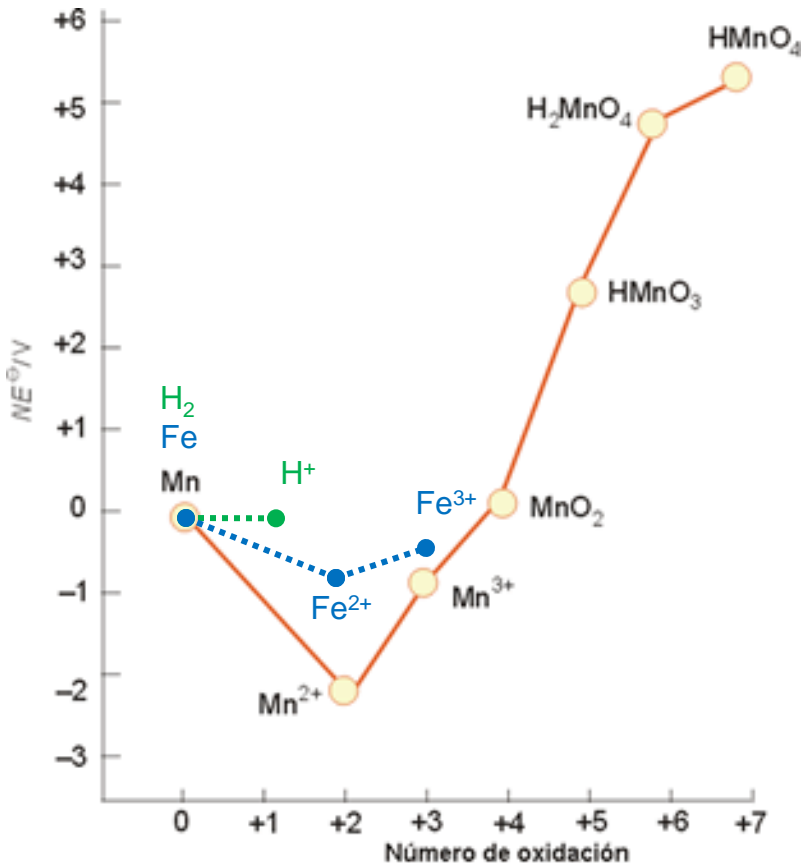


$$\Delta G^\circ \approx 0$$

6. Una pendiente negativa es una indicación de que la especie se comporta como reductora



## Reacciones redox entre distintos sistemas



Medio ácido (pH = 0)



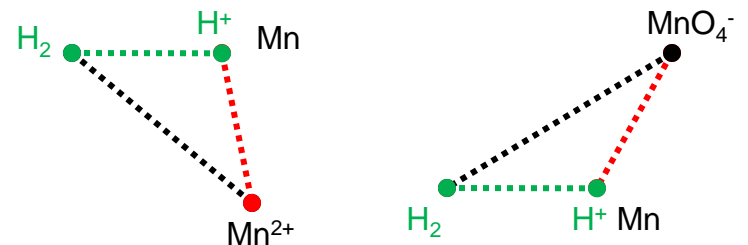
✓ Consideraciones sistema Mn:

1. Especies inestables:  $\text{MnO}_4^{2-}$  y  $\text{Mn}^{3+}$



2. Reacción con el medio:

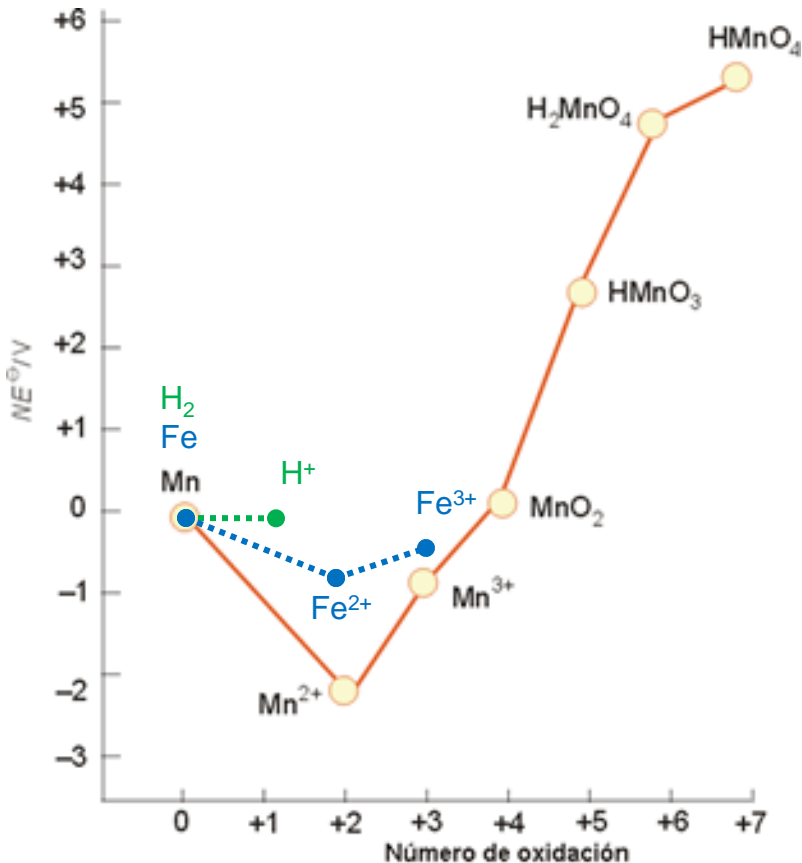
$\text{H}^+$  oxida el Mn a  $\text{Mn}^{2+}$ , pero no a  $\text{MnO}_4^-$



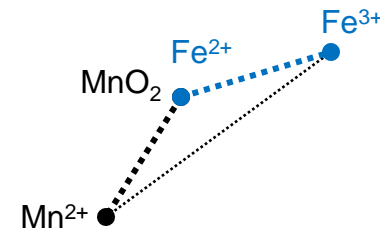


✓ Reacciones entre especies químicas:

1. Añadir, *lentamente*  $\text{MnO}_4^-$  a una disolución de  $\text{Fe}^{2+}$
2.  $\text{MnO}_4^-$  se reduce a  $\text{MnO}_2$  ó  $\text{Mn}^{2+}$
3.  $\text{MnO}_2$  no es estable frente a  $\text{Fe}^{2+}$



Medio ácido (pH = 0)



4. Reacción final:

