



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

## Diagramas de Frost

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



## 1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a aprender qué es un Diagrama de Frost, qué representa, para qué sirve y cuáles son sus principales características. También se explicará cómo construir un diagrama de Frost a partir de los datos contenidos en un diagrama de Latimer.

## 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 estabilidades 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 Frost, útiles para dar una visión cualitativa de las estabilidades relativas de los estados de oxidación así como proporcionar información sobre la termodinámica de una oxidación-reducción de un elemento.

## 3 Objetivos

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

- Interpretar los datos representados en un diagrama de Frost.
- Construir un diagrama de Frost a partir de un diagrama de Latimer.
- Realizar cálculos sencillos a partir de un diagrama de Frost.

## 4 Diagramas de Frost

### 4.1 Definición

Un diagrama de Frost de un elemento X consiste en la representación de  $nE^\circ = f(n)$ , donde  $E^\circ$  es el potencial de reducción del par  $X^n/X^0$  y n es el estado de oxidación del elemento.

También se definen como representaciones de equivalente-voltio ( $nE^\circ$ ) vs estado de oxidación (n), siendo el equivalente-voltio de un elemento X en un estado de oxidación n, el producto del estado de oxidación del mismo (n) y el potencial de reducción del elemento en el estado de oxidación n respecto al elemento en estado de oxidación 0 ( $E^\circ (X^n/X^0)$ ).

Como  $nE^\circ$  es proporcional a la variación de la energía libre normal de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) a través 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 ( $F=96500 \text{ C/mol}$ )*

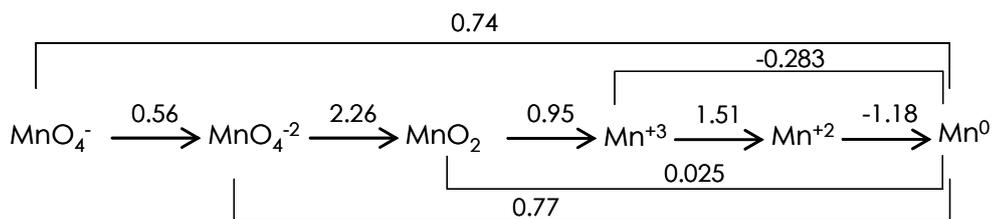
se puede considerar también que el diagrama de Frost es una representación de la energía libre normal de Gibbs involucrada en la reducción  $X^n/X^0$ , frente al estado de oxidación del elemento.

## 4.2 Construcción de un diagrama de Frost

Los diagramas de Frost se construyen a partir de los datos de potenciales normales de reducción recogidos en los diagramas de Latimer, otro tipo de diagramas de estados de oxidación. Estos datos corresponden a  $25^\circ\text{C}$  y  $[\text{especies}]=1\text{M}$ . Los diagramas pueden ser para medios ácidos,  $[\text{H}^+]=1 \text{ M}$  y  $\text{pH}=0$ , ó para medios básicos  $[\text{OH}^-]=1\text{M}$  y  $\text{pH}=14$ .

En este apartado vamos a construir paso a paso un diagrama de Frost, a partir del diagrama de Latimer del manganeso en medio ácido. Este diagrama puede ser proporcionado de dos formas:

**Ejemplo 1.** En este caso partiremos del diagrama de Latimer completo en el que aparecen los potenciales de reducción de cada especie respecto al  $\text{Mn}^0$ .



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

En este diagrama los valores situados sobre las líneas indican el potencial normal de reducción (en voltios) de la especie oxidada (a la izquierda del valor) respecto a la especie reducida (a la derecha del valor), así:

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})=0.56\text{V}, E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)=2.26\text{V}, E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^0)=0.74\text{V} \text{ etc.}$$



Para construir el diagrama de Frost, realizaremos el cálculo de  $nE^\circ$  a partir de los datos de Latimer, tal como muestra la siguiente tabla:

n	Especie	$nE^\circ$ (eV)
0	$Mn^0$	0
2	$Mn^{+2}$	$2 \cdot (-1.18) = -2.36$
3	$Mn^{+3}$	$3 \cdot (-0.283) = -0.85$
4	$MnO_2$	$4 \cdot (0.025) = 0.1$
6	$MnO_4^{2-}$	$6 \cdot (0.77) = 4.62$
7	$MnO_4^-$	$7 \cdot (0.74) = 5.18$

Tabla 1. Datos necesarios para la construcción del diagrama de Frost

En este caso, se ha podido realizar el cálculo  $nE^\circ$  de forma directa porque en el diagrama disponemos de la información de todos los  $E^\circ$  de cada especie en estado de oxidación n respecto al elemento con estado de oxidación 0, es decir,  $E^\circ (Mn^n/Mn^0)$ .

**Ejemplo 2.** ¿Qué sucede si sólo se nos proporcionan los datos correspondientes a la rama principal del diagrama de Latimer?

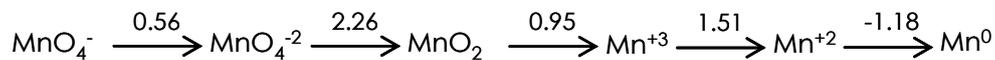


Gráfico 2. Rama principal del diagrama de Latimer del manganeso en medio ácido ( $pH=0$ )

En este caso los cálculos a realizar se muestran en la Tabla 2:

n	Especie	$nE^\circ$ (eV)
0	$Mn^0$	0
2	$Mn^{+2}$	$2 \cdot (-1.18) = -2.36$
3	$Mn^{+3}$	$-2.36 + 1 \cdot (1.51) = -0.85$
4	$MnO_2$	$-0.85 + 1 \cdot (0.95) = 0.1$
6	$MnO_4^{2-}$	$0.1 + 2 \cdot (2.26) = 4.62$
7	$MnO_4^-$	$4.62 + 1 \cdot (0.56) = 5.18$

Tabla 2. Datos necesarios para la construcción del diagrama de Frost si conocemos únicamente datos de la rama principal de Latimer

Como puede observarse, el resultado de  $nE^\circ$  es el mismo, pero el cálculo se realiza de forma diferente a partir de  $n=3$  puesto que no disponemos de los valores de  $E^\circ$  de cada estado de oxidación n respecto a  $n=0$ , es decir, no disponemos de  $E^\circ (Mn^n/Mn^0)$ .



Lo que debe hacerse en estos casos es considerar el valor de  $nE^\circ$  anterior y a este valor sumarle el producto del número de electrones intercambiados entre el estado de oxidación anterior y el considerado, por potencial de reducción entre ambos estados de oxidación. Esta explicación se entiende mucho más claramente si realizamos los cálculos:

- **Mn<sup>+3</sup> (n=3)**: No disponemos del valor de  $E^\circ(\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^0)$ , por lo que tomamos el valor de  $nE^\circ$  anterior (correspondiente al  $\text{Mn}^{+2}$ ), -2.36 y le sumamos el producto del número de electrones intercambiados entre  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $1e^-$ , por el  $E^\circ(\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+2})$ , 1.51, luego:

$$n=3 \quad \text{Mn}^{+3} \quad nE^\circ = -2.36 + 1 \cdot (1.51) = -0.85 \text{ eV}$$

- **MnO<sub>2</sub> (n=4)**: No disponemos del valor de  $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^0)$ , por lo que tomamos el valor de  $nE^\circ$  anterior (correspondiente al  $\text{Mn}^{+3}$ ), -0.85 y le sumamos el producto del número de electrones intercambiados entre  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $1e^-$ , por el  $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{+3})$ , 0.95, luego:

$$n=4 \quad \text{MnO}_2 \quad nE^\circ = -0.85 + 1 \cdot (0.95) = 0.1 \text{ eV}$$

- **MnO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (n=6)**: No disponemos del valor de  $E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^0)$ , por lo que tomamos el valor de  $nE^\circ$  anterior (correspondiente al  $\text{MnO}_2$ ), 0.1 y le sumamos el producto del número de electrones intercambiados entre  $\text{MnO}_4^{2-}$  y  $\text{MnO}_2$ ,  $2e^-$ , por el  $E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$ , 2.26, luego:

$$n=6 \quad \text{MnO}_4^{2-} \quad nE^\circ = 0.1 + 2 \cdot (2.26) = 4.62 \text{ eV}$$

- **MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (n=7)**: No disponemos del valor de  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^0)$ , por lo que tomamos el valor de  $nE^\circ$  anterior (correspondiente al  $\text{MnO}_4^{2-}$ ), 4.62 y le sumamos el producto del número de electrones intercambiados entre  $\text{MnO}_4^-$  y  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $1e^-$ , por el  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})$ , 0.56, luego:

$$n=7 \quad \text{MnO}_4^- \quad nE^\circ = 4.62 + 1 \cdot (0.56) = 5.18 \text{ eV}$$

En definitiva, sea cual sea el diagrama de Latimer del que partamos obtendremos unos valores de  $nE^\circ=f(n)$  que podremos representar para construir el diagrama de Frost del Manganeso en medio ácido (Gráfico 3).

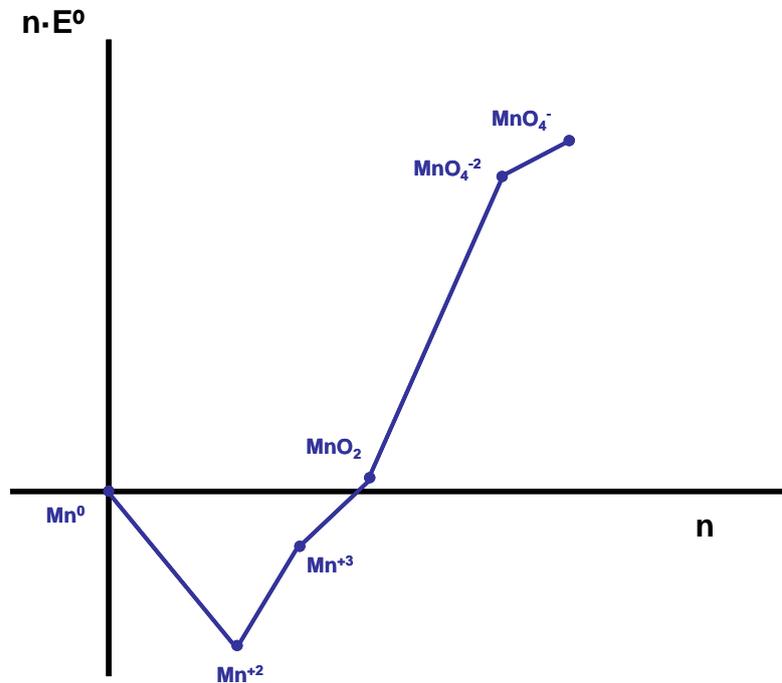
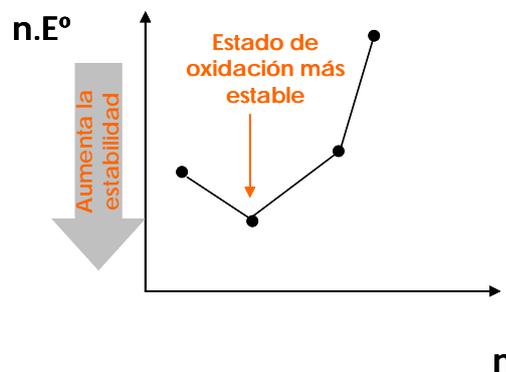


Gráfico 3. Diagrama de Frost del manganeso en medio ácido (pH=0)

### 4.3 Características de los diagramas de Frost

Las principales características de los diagramas de Frost son las siguientes:

- La estabilidad de las especies aumenta a medida que el equivalente voltio se hace más negativo.



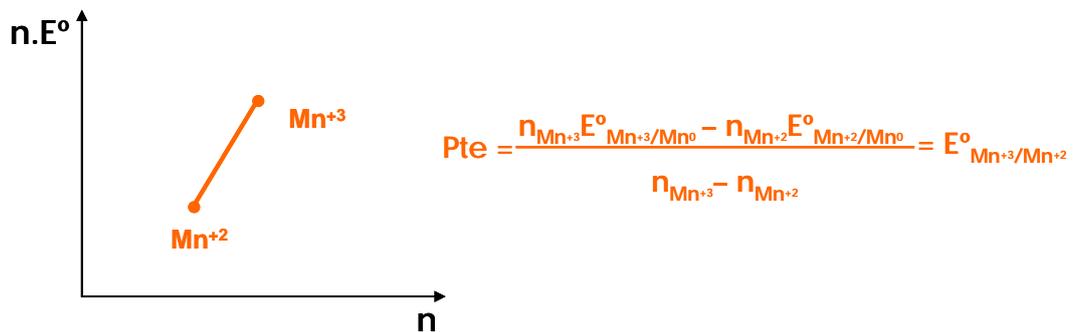
Tal y como hemos visto al definir los diagramas de Frost,  $nE^\circ$  es proporcional a la variación de la energía libre normal de Gibbs de la reacción de reducción del elemento en estado de oxidación  $n$  a estado de oxidación 0 a través de la Ecuación 1, lo que implica que cuanto más negativo sea  $nE^\circ$  mayor será la tendencia de esa especie a estar en la forma oxidada (el



estado de oxidación  $n$ ), por lo tanto mayor será la estabilidad del estado de oxidación  $n$ .

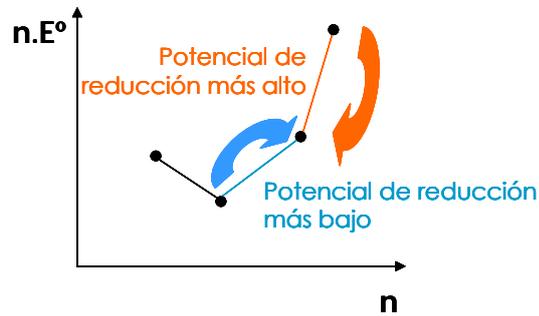
- La pendiente de la recta que une dos puntos del diagrama corresponde al potencial normal de reducción del par formado por esas dos especies.

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo del  $E^\circ(\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+2})$  a partir de la pendiente de recta que une las especies  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  en el diagrama:

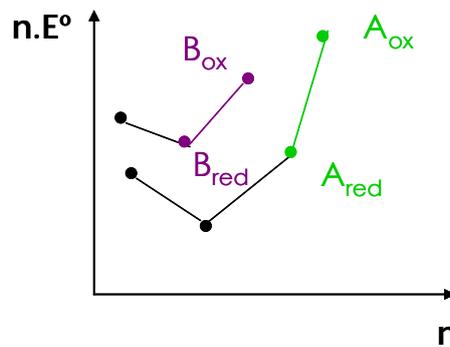


- Los diagramas proporcionan una rápida impresión cualitativa de las propiedades redox de las especies, ya que:
  - *Cuanto más positiva sea la pendiente, mayor es el poder oxidante de la forma oxidada de la pareja, la cual tenderá a reducirse.*
  - *Cuanto más negativa sea la pendiente, mayor es el poder reductor de la forma reducida de la pareja, la cual tenderá a oxidarse.*

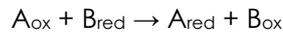
Por lo tanto, es posible extraer conclusiones acerca de la espontaneidad de la reacción entre dos pares cualquiera comparando las pendientes de las rectas correspondientes. Por ejemplo, a partir del siguiente diagrama se observa que al ser mayor la pendiente de la recta naranja que la de la azul, el potencial de reducción del par representado por la recta naranja será mayor que el potencial de reducción del par representado por la recta azul. Esto implica que la recta naranja representará la semireacción de reducción y la azul la semireacción de oxidación, siendo por tanto el sentido de ambas el indicado por las flechas, lo que supone que se formará la especie intermedia.



También es posible realizar predicciones termodinámicas acerca de la espontaneidad de la reacción redox que se producirá entre diferentes especies de dos elementos distintos. Como ejemplo se muestra el siguiente diagrama, en el que aparecen rectas correspondientes a los diagramas de Frost de dos elementos, A y B, en diferentes estados de oxidación.



Vamos a considerar las especies  $A_{ox}$  (forma oxidada) y  $A_{red}$  (forma reducida) del elemento A y  $B_{ox}$  y  $B_{red}$  del elemento B. La pendiente de la recta verde es mayor que la de la recta morada, por lo tanto  $E^\circ(A_{ox}/A_{red})$  es mayor que  $E^\circ(B_{ox}/B_{red})$ , lo que implica que la semirección de reducción corresponderá a la reducción de  $A_{ox}$  a  $A_{red}$  y la de oxidación corresponderá a la oxidación de  $B_{red}$  a  $B_{ox}$ , es decir:



- Las diagramas se representan de forma que los pares  $H^+/H_2$  u  $OH^-/H_2$ , tengan pendiente 0.

Para el par  $H^+/H_2$  (medio ácido), los puntos correspondientes a cada especie en el diagrama de Frost son:

n	Especie	$nE^\circ$ (eV)
0	$H_2$	0
1	$H^+$	$0 \cdot E^\circ(H^+/H_2) = 0$



La recta que une ambos puntos tendrá pendiente 0, luego en medio ácido se cumple esta condición de los diagramas de Frost.

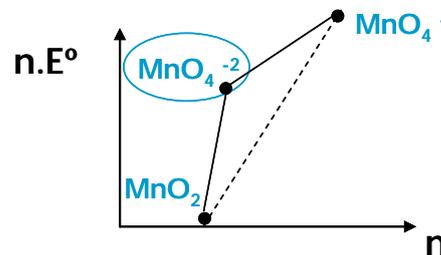
Para el par OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>(medio básico), los puntos correspondientes a cada especie en el diagrama de Frost son:

n	Especie	nE° (eV)
0	H <sub>2</sub>	0
1	OH <sup>-</sup>	1 · E° (OH <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> ) = 1 · (-0.83) = - 0.83

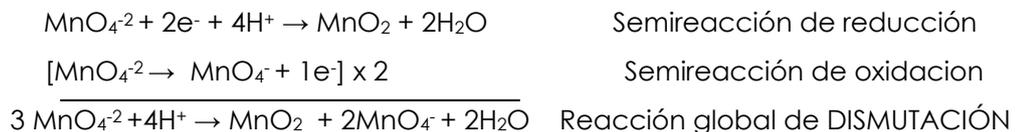
La recta que une ambos puntos tendrá pendiente -0.83, luego en medio básico para que se cumpla esta condición de los diagramas de Frost (pendiente 0) hay que sumar 0.83 V a los valores de potencial de reducción de las especies.

- *Cualquier especie situada por encima de la línea que une dos especies contiguas DISMUTA.*

Una especie dismuta cuando de forma espontánea se oxida y se reduce simultáneamente. Vamos a ilustrar esta característica con un ejemplo en medio ácido:



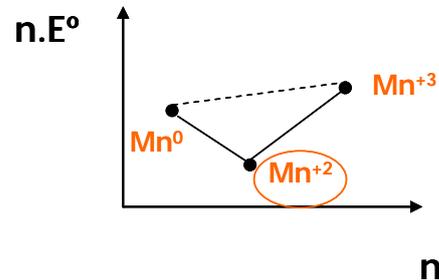
A partir de las pendientes de las rectas del diagrama del manganeso se observa que E°(MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MnO<sub>2</sub>) es mayor que E° (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), por lo tanto las reacciones que tendrán lugar serán:



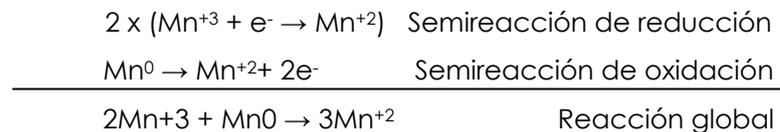
Lo que implica que la especie MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> DISMUTA.

- *Cualquier especie situada por debajo de la línea que une dos especies contiguas es ESTABLE.*

Vamos a ilustrar esta característica con un ejemplo en medio ácido:



A partir de las pendientes de las rectas del diagrama se observa que  $E^\circ(Mn^{+3}/Mn^{+2})$  es mayor que  $E^\circ(Mn^{+2}/Mn^0)$ , por lo tanto las reacciones que tendrán lugar serán:



Lo que implica que la especie  $Mn^{+2}$  es estable.

## 5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido qué son, para qué sirven y cuáles son las principales características de los diagramas de estados de oxidación de Frost. También se ha aprendido a construir un diagrama de Frost a partir de los datos recogidos en uno de Latimer.

## 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.