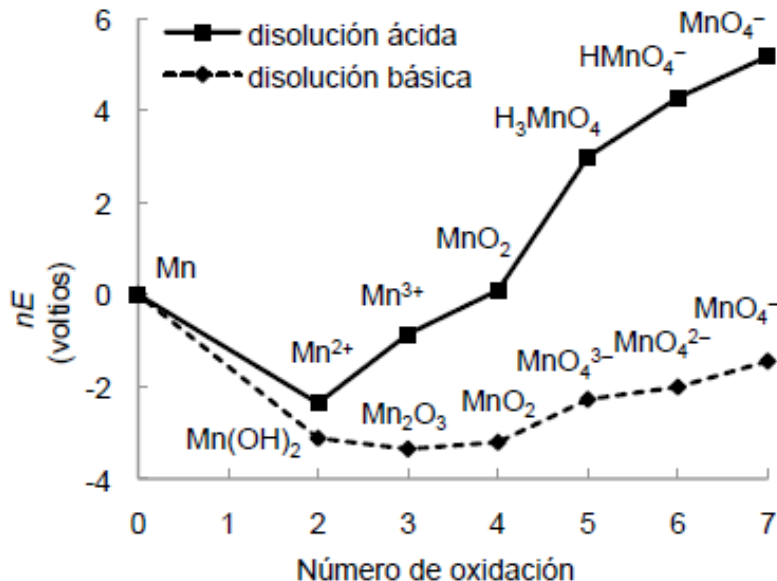


Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Els diagrames de Frost d'un element consisteixen en la representació de nE^0 en funció de N on E^0 és el potencial de reducció de la parella X^N/X^0 i N és l'estat d'oxidació de l'element.

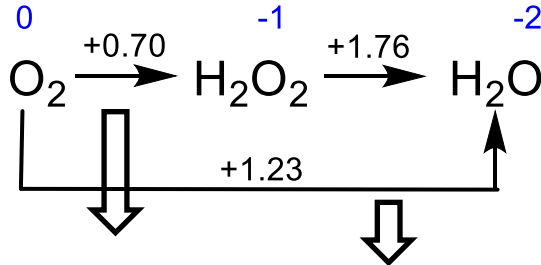


- L'espècie més reduïda apareix a l'esquerre i la més oxidada a la dreta (contrari que Latimer)
- Donat que $\Delta G^0 = -nFE^0$, nE^0 és proporcional a $\Delta G^0/F$ es poden extreure dades d'estabilitat termodinàmica.
- Per definició, $\Delta G^0 = 0$ per l'element en estat pur (estat d'oxidació zero), per tant l'estat d'oxidació zero estarà sempre a la coordenada (0,0).
- La resta de valors es construeixen amb valors de nE^0 referits a l'element en l'estat d'oxidació zero, per tant $n = N$.

Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

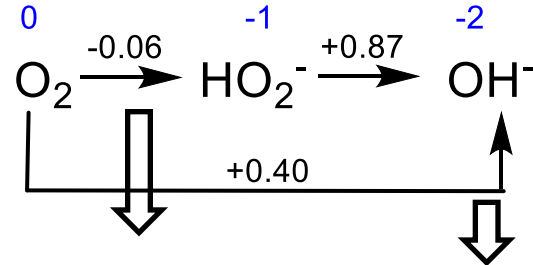
Representació de $n \cdot E^\circ$ del parell redox $X(N)/X(0)$ front al número d'oxidació, N , de l'element X



$E^\circ = +0,70 \text{ V i } N = -1$ $E^\circ = +1,23 \text{ V i } N = -2$

$n \cdot E^\circ = -0,70 \text{ V}$

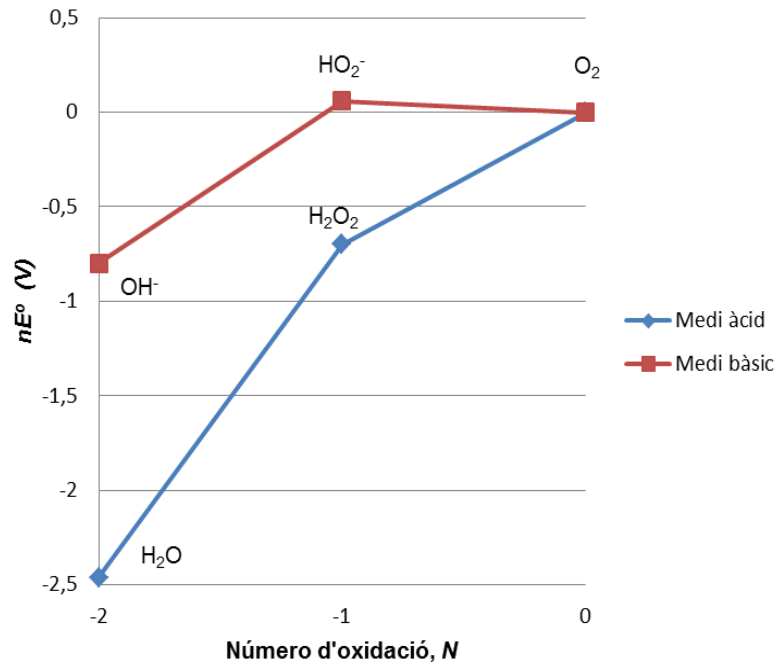
$n \cdot E^\circ = -2,46 \text{ V}$



$E^\circ = -0,06 \text{ V i } N = -1$ $E^\circ = +0,40 \text{ V i } N = -2$

$n \cdot E^\circ = +0,06 \text{ V}$

$n \cdot E^\circ = -0,80 \text{ V}$

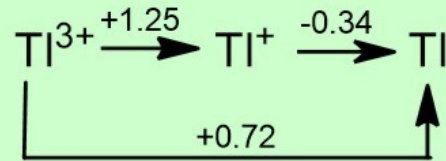


L'estat d'oxidació zero és per l' O_2 , per tant les coordenades de l' O_2 són (0,0).

Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

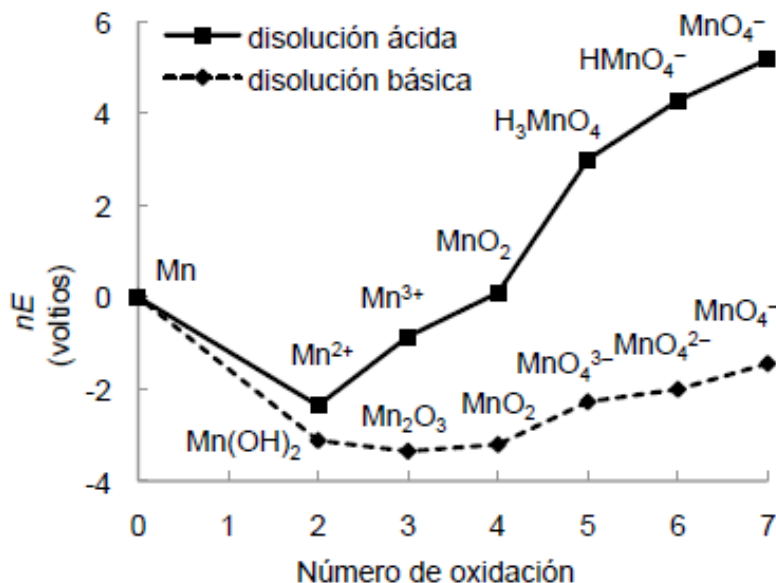
Exercici 5.4. Construir el *diagrama de Frost* pel tal·li utilitzant les següents dades:



Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Donat que $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ (i per tant nE° és proporcional a $\Delta G^\circ/F$) es poden extreure dades d'estabilitat termodinàmica a partir del diagrama de Frost:



Informació que se'n pot extreure:

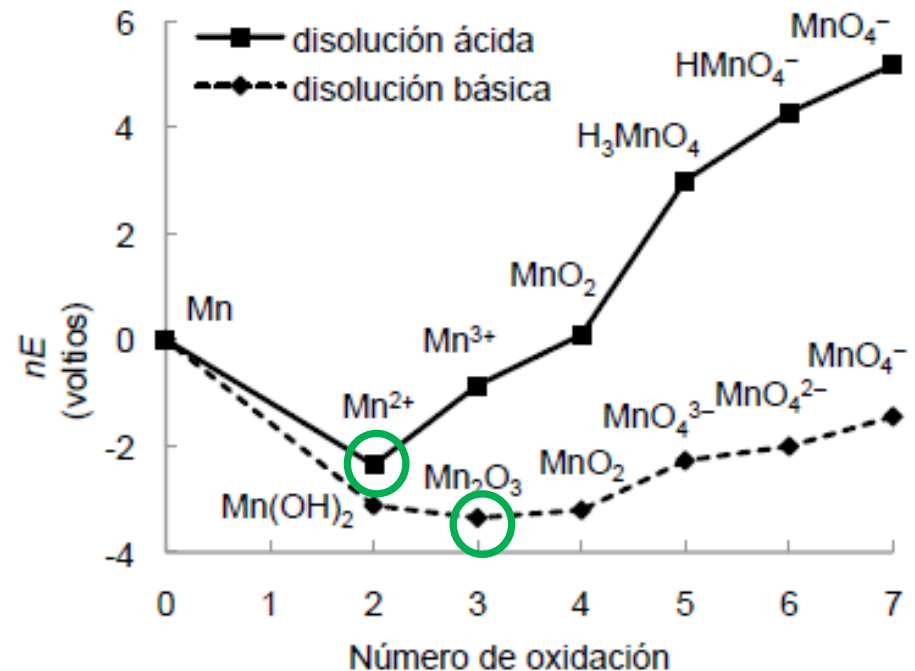
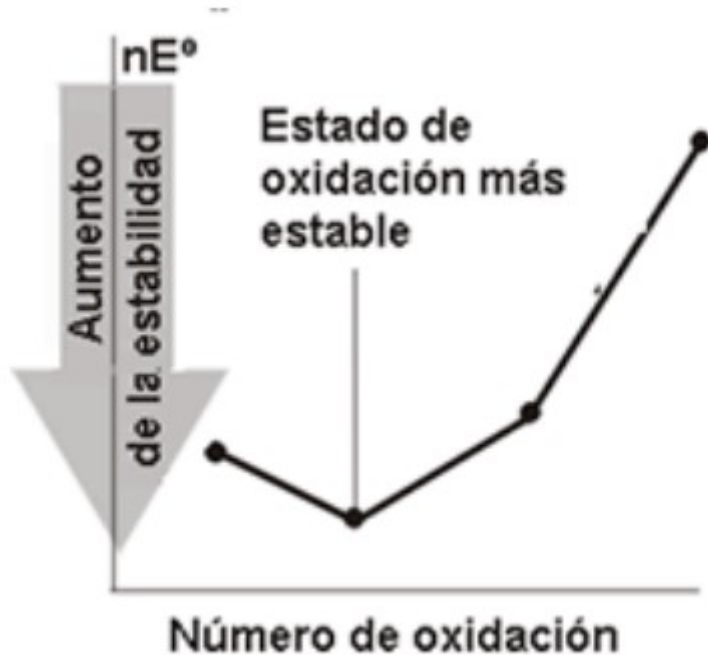
- **Determinar quins estats d'oxidació són els més estables per un element**
- **Determinar l'espontaneïtat termodinàmica dels processos**
- **Determinar quines espècies tenen majors potencials de reducció**
- **Determinar quines espècies poden desproporcionar i comproporcionar**

Diagrames de potenciales

Diagrames de Frost

L'estat d'oxidació més estable de l'element correspon a l'espècie situada més a baix en el diagrama de Frost (representa l'energia lliure estàndard de formació front al número d'oxidació).

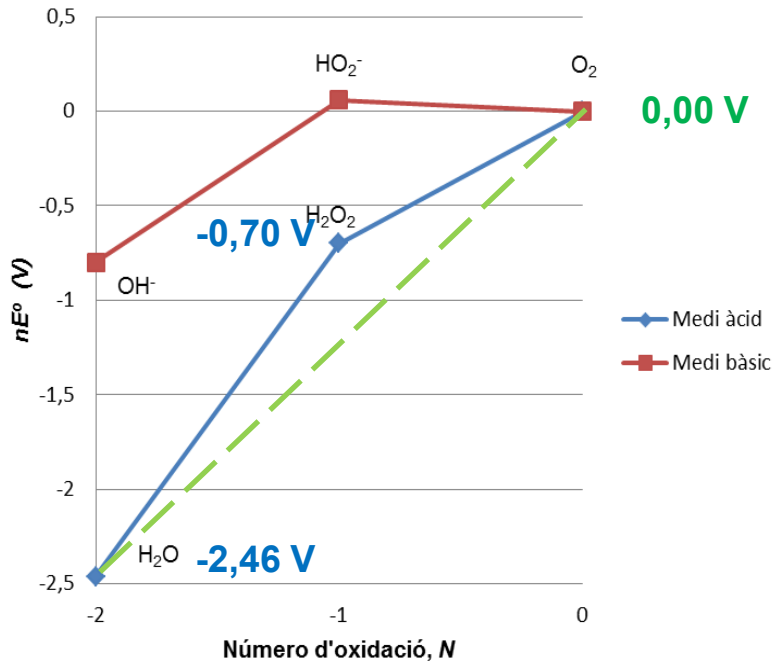
$$n \cdot E^{\circ} \propto \Delta G^{\circ}$$



Diagrames de potencials

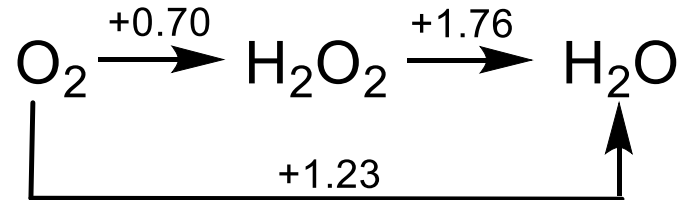
Diagrames de Frost

El pendent de la línia que uneix dos punts és igual al potencial estàndard del parell format per les dues espècies.

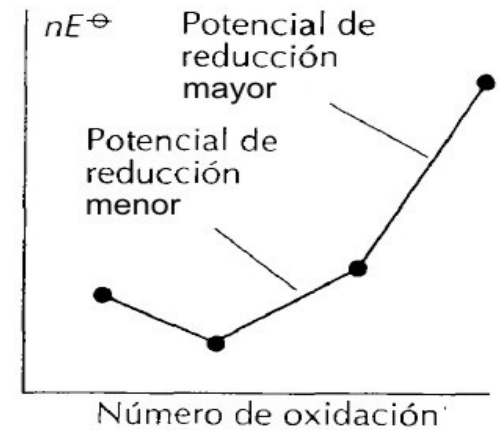


$$\text{Pendent: } -0,70 - (-2,46) / -1 - (-2) = +1,76 \text{ V}$$

$$\text{Pendent: } 0,00 - (-2,46) / 0 - (-2) = +1,23 \text{ V}$$



El potencial d'un parell redox serà major quan major sigui el pendent de la línia que uneix les dues espècies en el diagrama de Frost

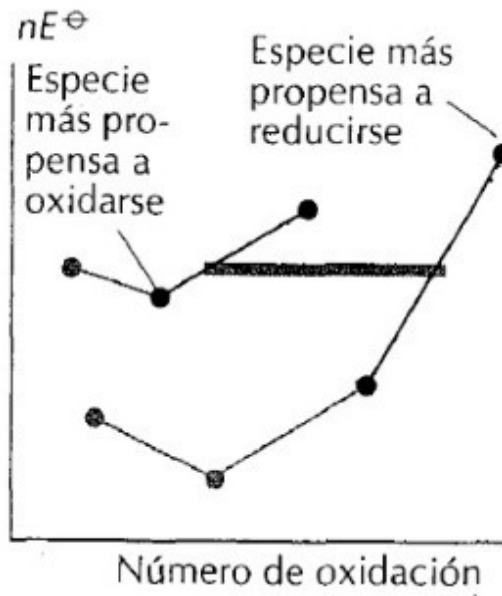


Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

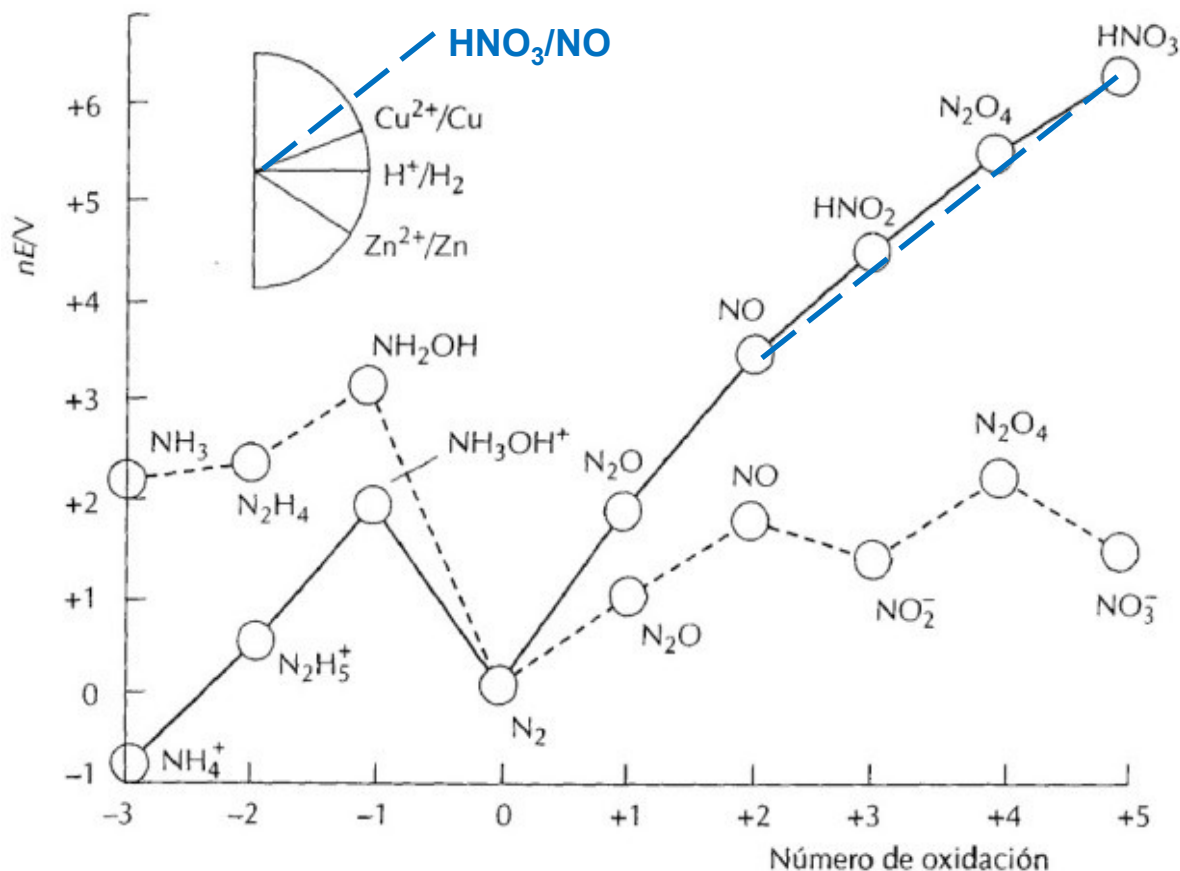
Predicció de l'espontaneïtat de la reacció entre dos parells redox (**poden ser espècies d'elements diferents!!**) comparant els pendents de les línies corresponents:

- L'agent oxidant del parell amb el pendent més positiu (valor d' E^0 més positiu) serà el que tindrà major tendència a reduir-se.
- L'agent reductor del parell amb el pendent menys positiu (valor d' E^0 menys positiu) serà el més propens a oxidar-se.

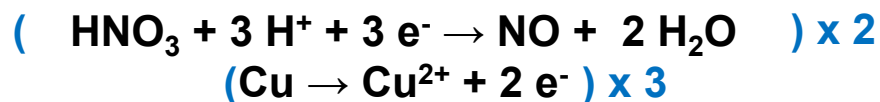


Diagrames de potencials

Diagrames de Frost



El pendent del parell HNO_3/NO és més positiu que el del Cu^{2+}/Cu indicant que l'àcid nítric pot oxidar el coure a Cu^{2+} .

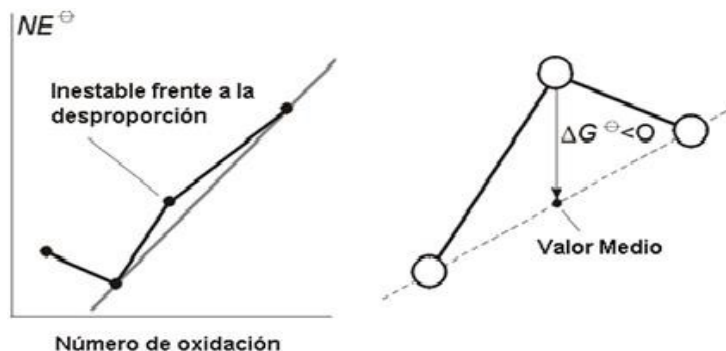


$$E^\circ > 0 \leftrightarrow \Delta G^\circ < 0$$

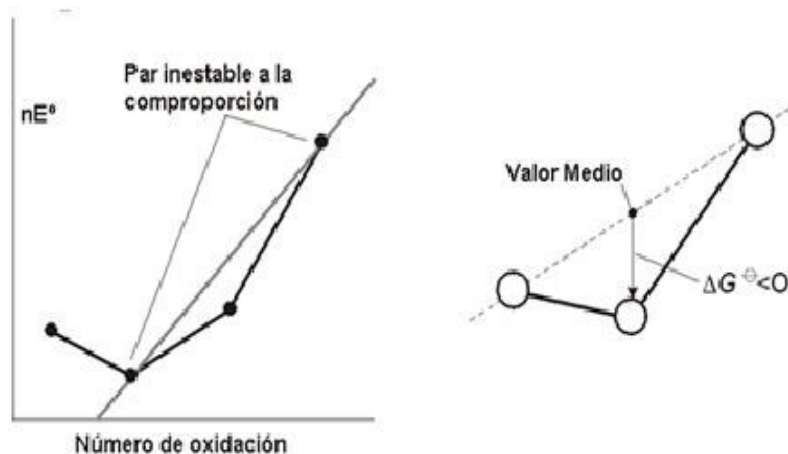
Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Un ió o molècula és inestable respecte a la desproporció si es troba per damunt de la línia que uneix dues espècies contigües

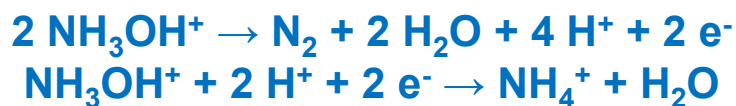
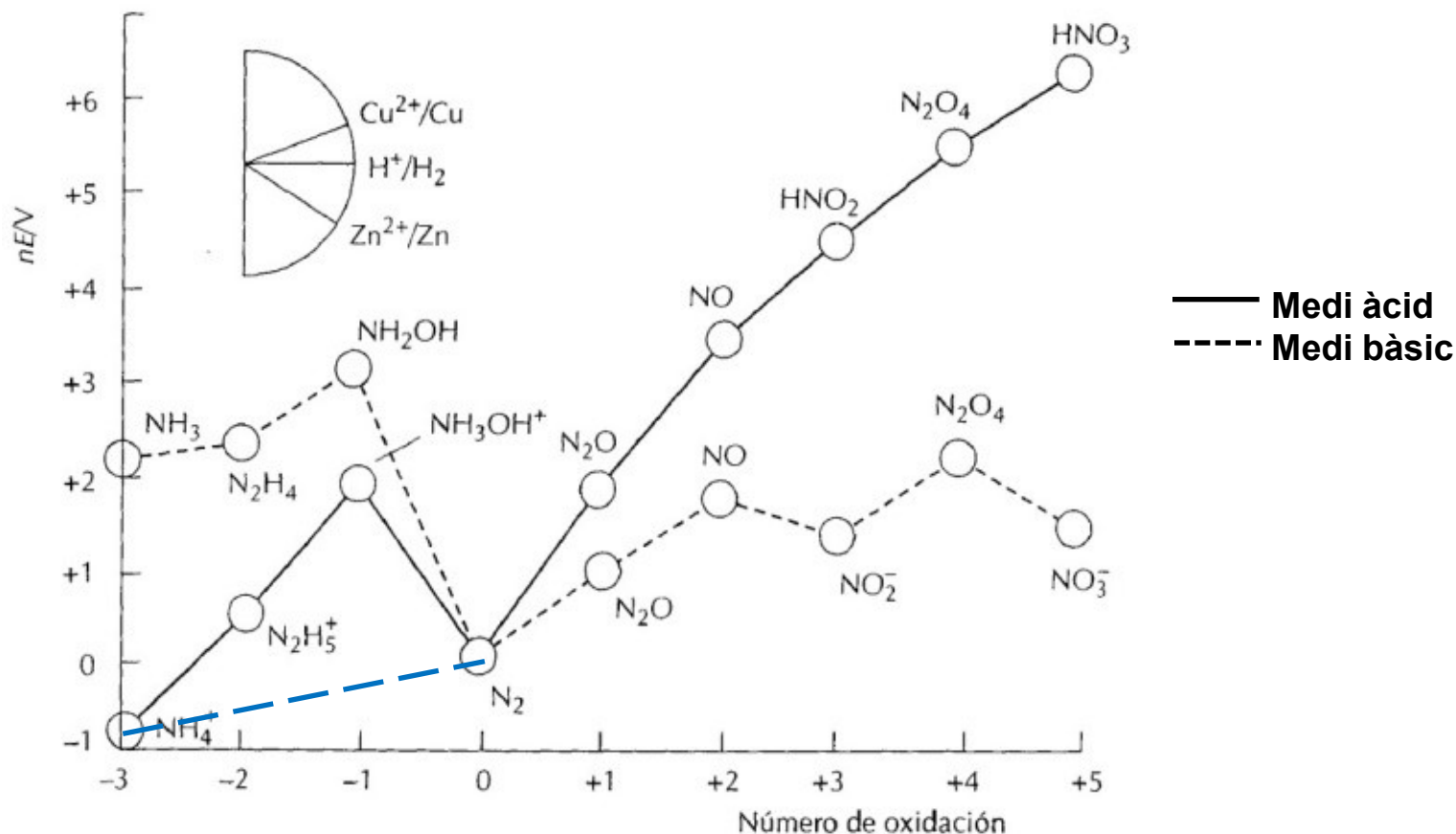


Dues espècies tendeixen a comproportonar en una espècie intermèdia si aquesta es troba per sota de la línia d'unió entre elles



Diagrames de potencials

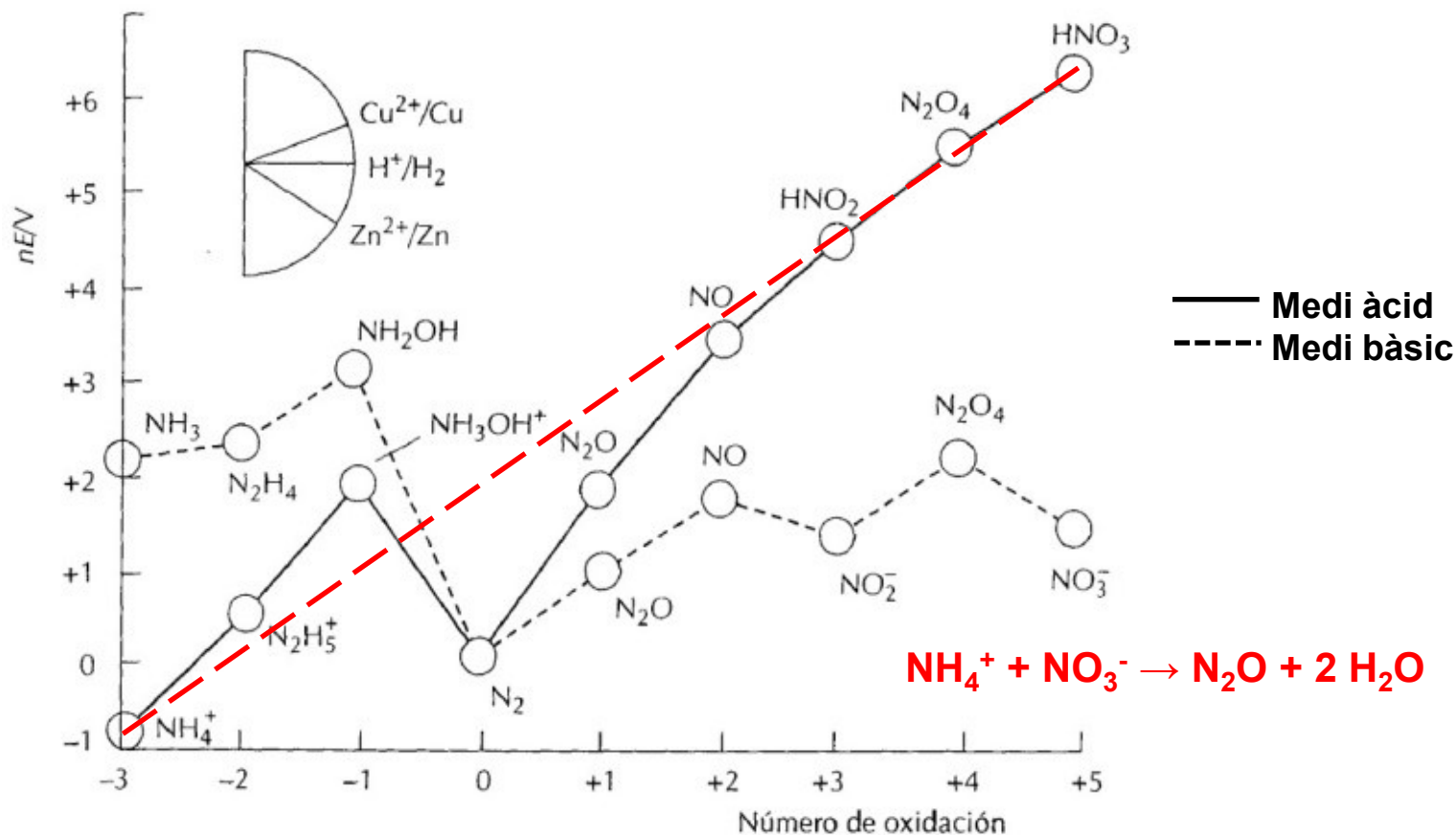
Diagrames de Frost



En medi àcid la hidroxilamina és termodinàmicament inestable respecte a la desproporció en amoníac i nitrogen elemental.

Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

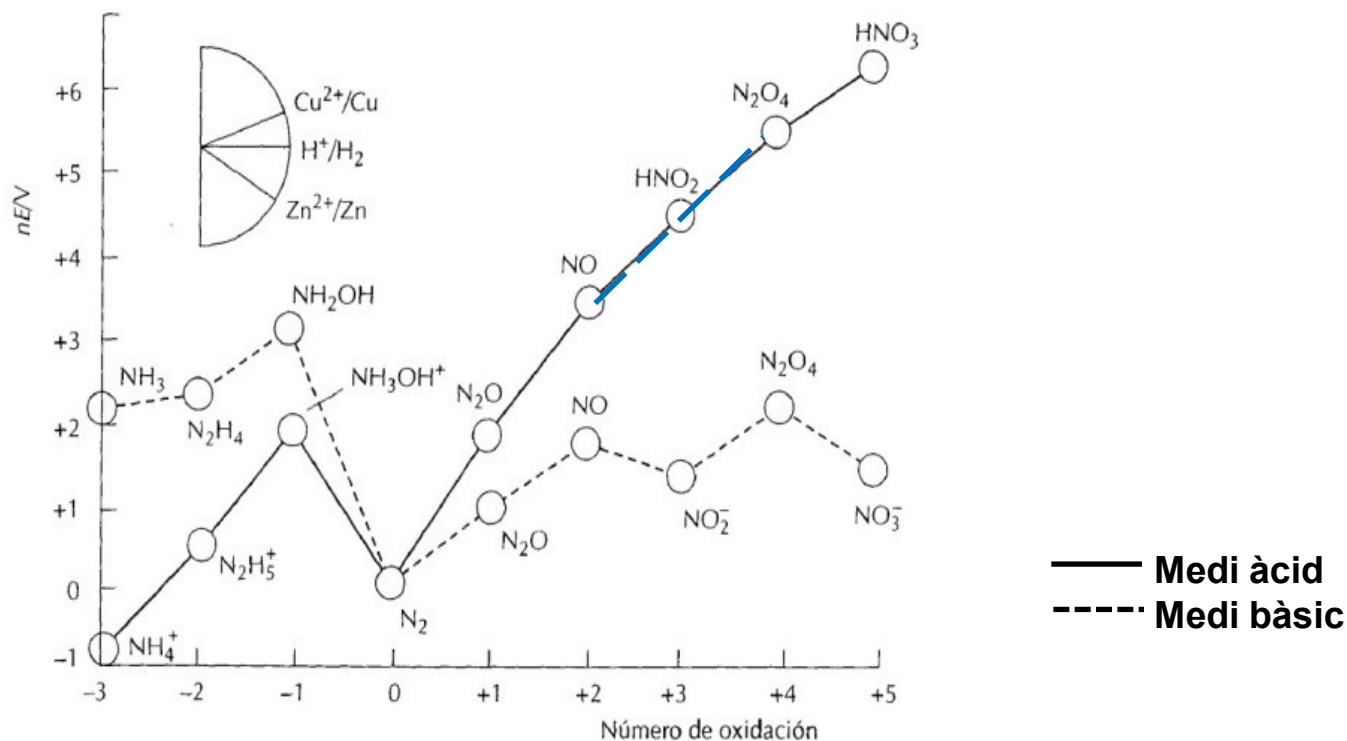


En el nitrat amònic (NH_4NO_3) el nitrogen apareix amb dos nombres d'oxidació diferents (+5/-3). L' N_2O (amb nombre d'oxidació +1) està situat per sota de la línia que uneix l' NH_4^+ i l' HNO_3 i per tant la comproportació d'aquestes espècies és espontània (**en estat sòlid és un explosiu!!**)

Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Quan tres espècies es situen aproximadament sobre la mateixa línia, es troben en equilibri entre elles i cap acabarà essent el producte exclusiu



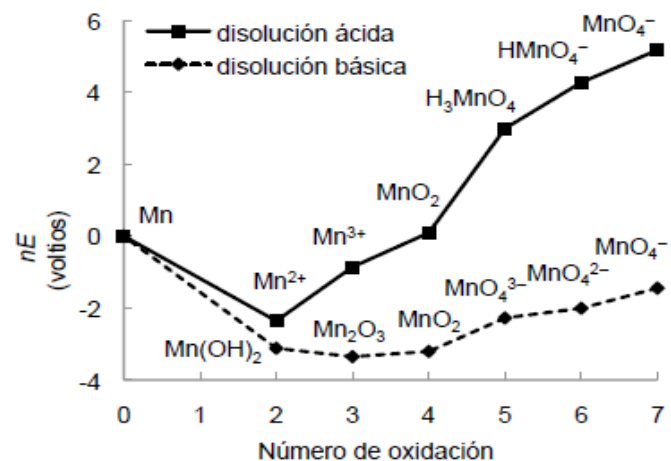
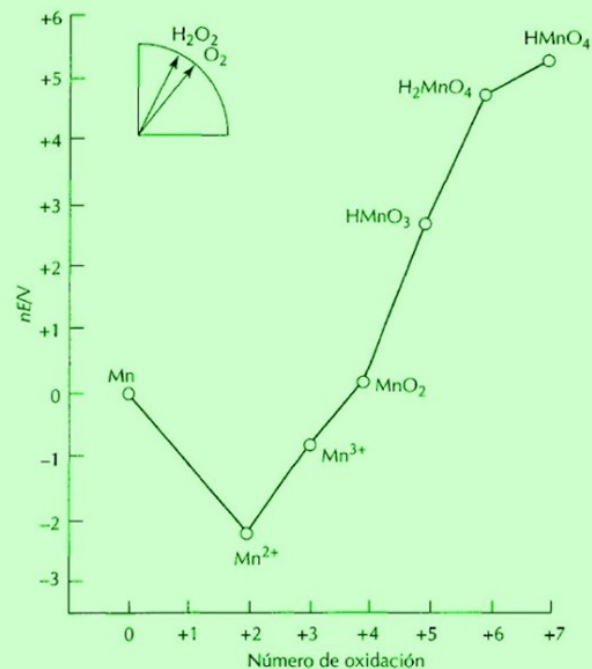
$$E^0 \approx 0 \quad \Delta G^0 \approx 0$$

Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Exercici 5.5. A la dreta es presenta el *diagrama de Frost* del manganès en medi àcid aquós.

- Comenta l'estabilitat del Mn^{3+} en dissolució aquosa.
- Quin és el nombre d'oxidació del manganès en el producte que resulta de la utilització del MnO_4^- com a oxidant en dissolució àcida?



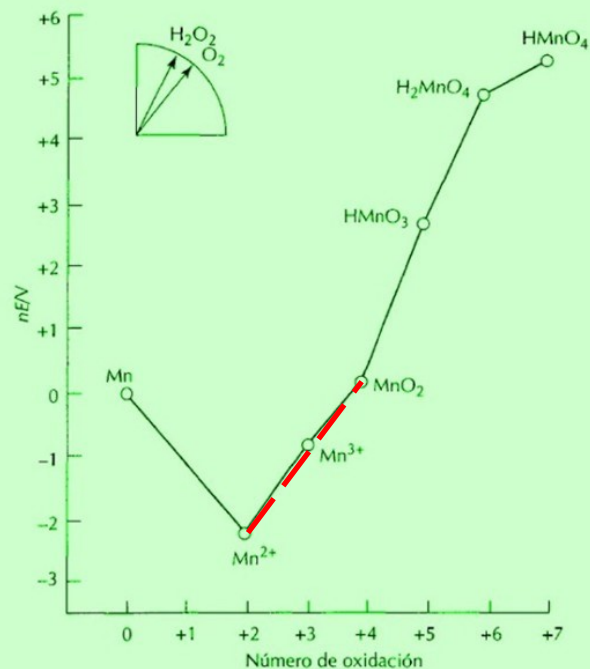
Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

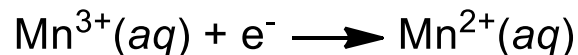
Exercici 5.5. A la dreta es presenta el *diagrama de Frost* del manganès en medi àcid aquós.

- Comenta l'estabilitat del Mn^{3+} en dissolució aquosa.
- Quin és el nombre d'oxidació del manganès en el producte que resulta de la utilització del MnO_4^- com a oxidant en dissolució àcida?

Resposta: a) inestable; b) Mn^{2+}



a)



$$E^{\circ} = +1.50 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = -0.95 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = +0.55 \text{ V}$$

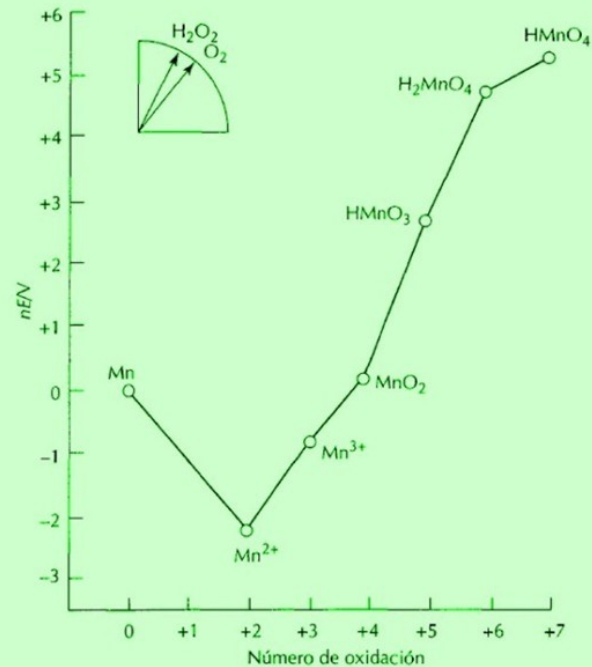
Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Exercici 5.5. A la dreta es presenta el *diagrama de Frost* del manganès en medi àcid aquós.

- a) Comenta l'estabilitat del Mn^{3+} en dissolució aquosa.
- b) Quin és el nombre d'oxidació del manganès en el producte que resulta de la utilització del MnO_4^- com a oxidant en dissolució àcida?

Resposta: a) inestable; b) Mn^{2+}



- b) Totes les espècies de Mn amb estats d'oxidació entre +7 i +3 són potencials agents oxidants (totes tenen pendents positius). Les espècies situades més a baix en el diagrama de Frost són el producte termodinàmic final de les reaccions redox que involucren aquest element. Per tant en medi àcid el MnO_4^- es reduirà fins a Mn^{2+} .

Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

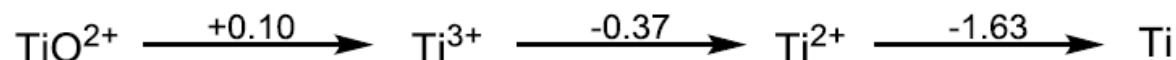
Prova de Fonaments de Química. Grau de Química

20/12/2016

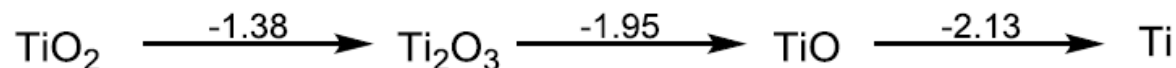
COGNOMS NOM DNI

R3) (10 punts) Considerant el diagrama de Latimer pel titani en solucions àcida i bàsica que es mostra a continuació, responeu a les següents qüestions:

Solució àcida:



Solució bàsica:

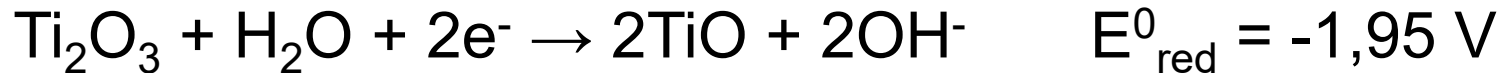


- Construïu el diagrama de Frost per aquest element en solució bàsica sobre el diagrama que es mostra a continuació que ja conté les dades en solució àcida.
- Indiqueu si alguna de les espècies de titani és un agent oxidant. Justifiqueu la vostra resposta.
- El titani metàl·lic (estat d'oxidació zero) és un agent reductor més fort en condicions àcides o bàsiques? Justifiqueu la vostra resposta.
- Quina reacció esperaríeu que tingués lloc si es barregen solucions de Ti^{+2} i TiO^{2+} en medi àcid? Escriviu les semireaccions igualades i la reacció global igualada del procés i determineu el potencial estàndard de la reacció global.

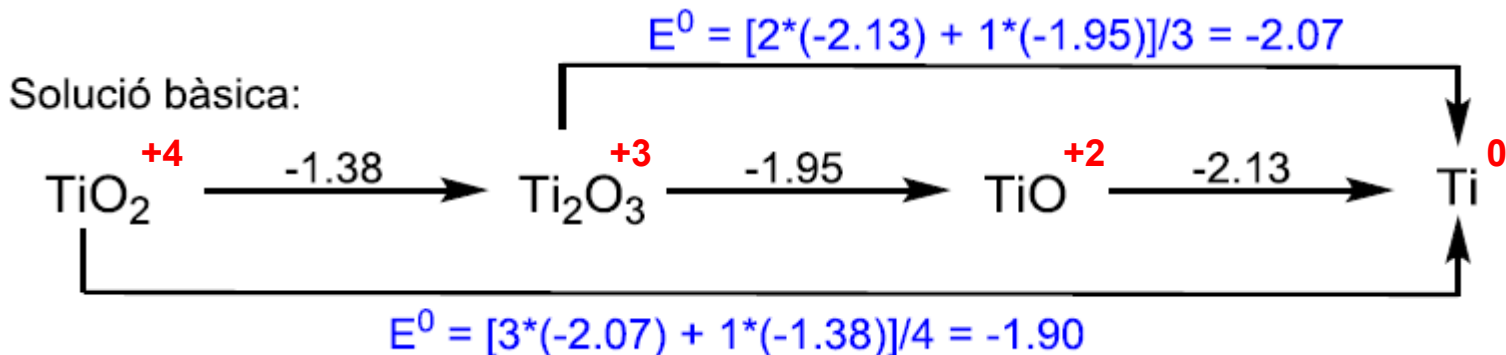
Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Càlcul de potencials no adjacents (necessitem els potencials de reducció de cada una de les espècies fins al Ti metàl·lic)



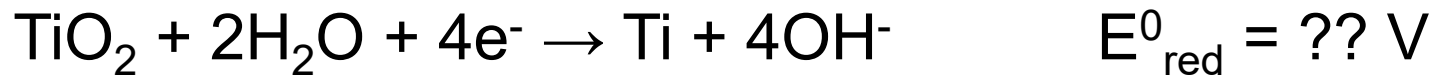
$$E_{\text{red}}^0 = [2 \times (-1.95) + 4 \times (-2.13)]/6 = -2,07 \text{ V}$$



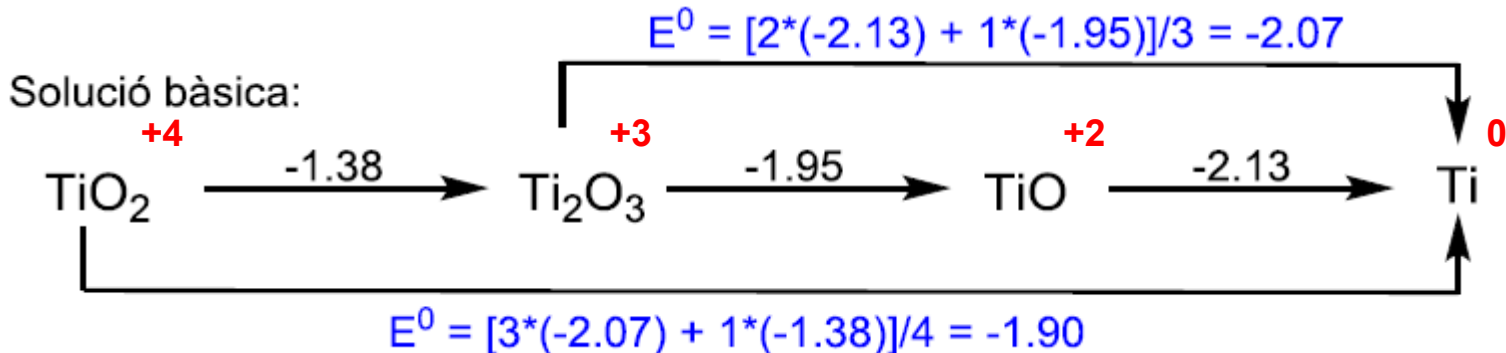
Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

Càlcul de potencials no adjacents (necessitem els potencials de reducció de cada una de les espècies fins al Ti metàl·lic)



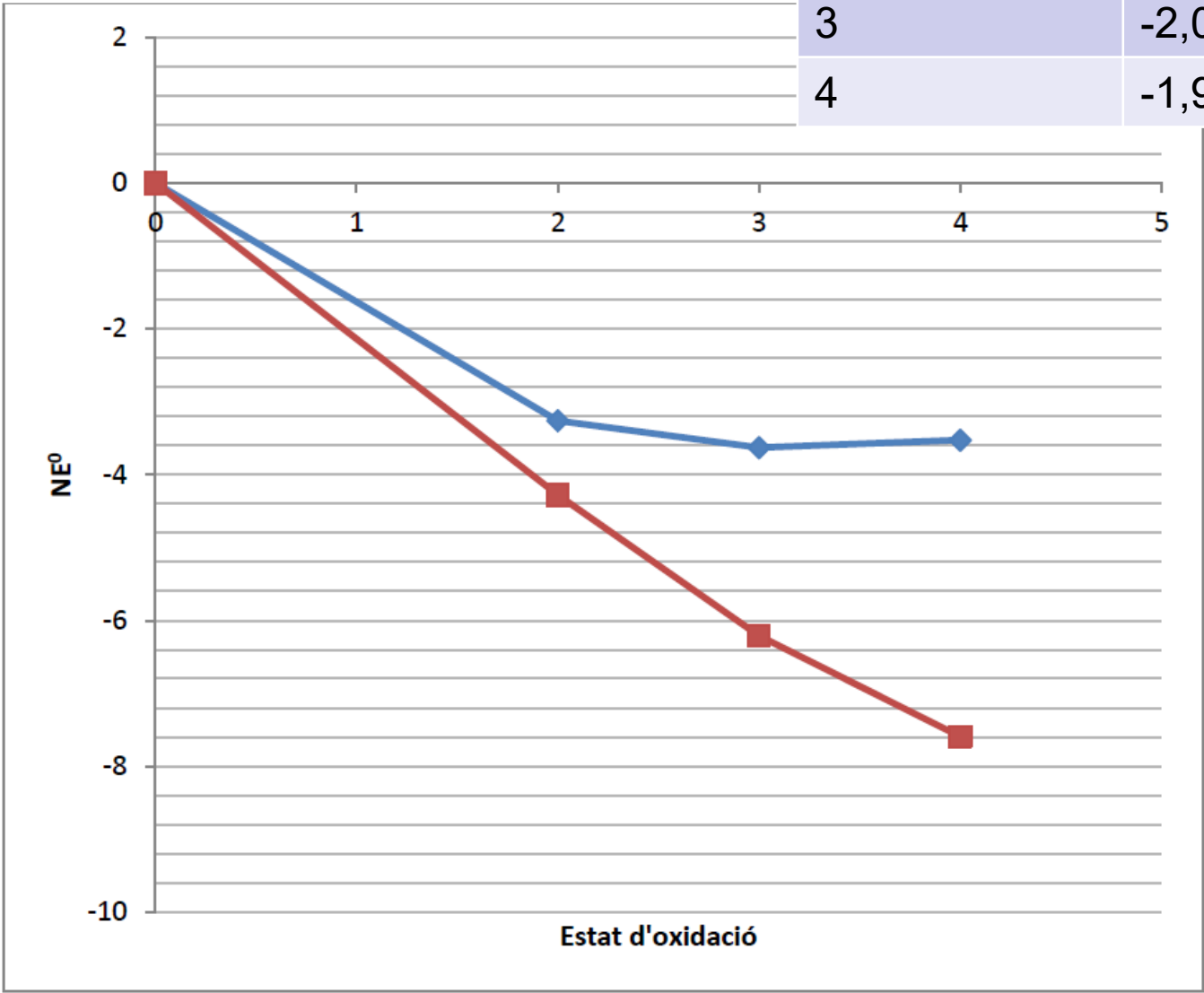
$$E_{\text{red}}^0 = [1 \times (-1.38) + 1 \times (-1.95) + 2 \times (-2.13)]/4 = -1,90 \text{ V}$$



Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

N (estat d'ox.)	E^0_{red} (Ti ^N / Ti ⁰)	N E ⁰
0	0	0
2	-2,13	-4,28
3	-2,07	-6,21
4	-1,90	-7,59

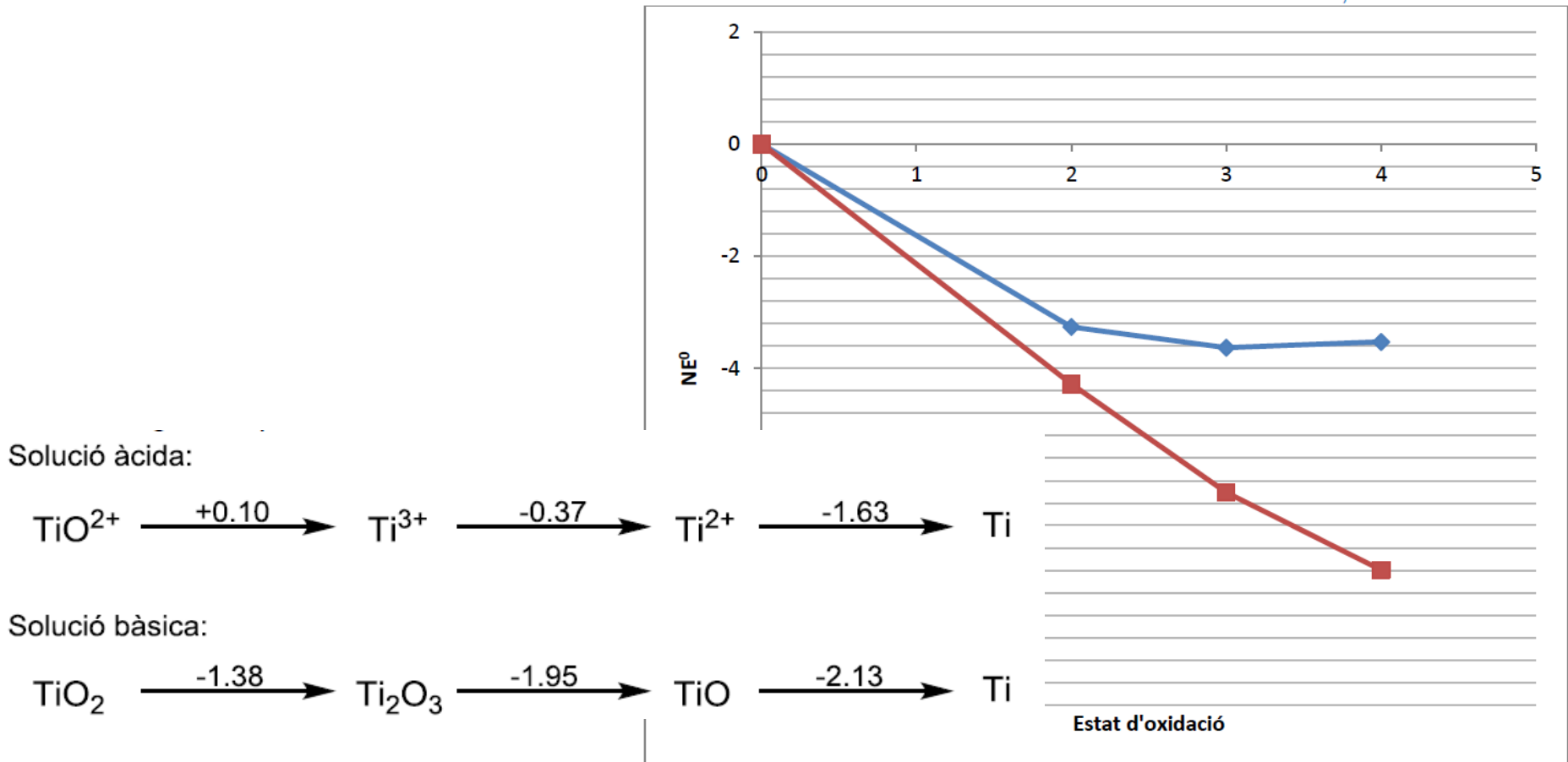


Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

b) Indiqueu si alguna de les espècies de titani és un agent oxidant. Justifiqueu la vostra resposta.

Un **agent oxidant** és aquell que té tendència a reduir-se (acceptar electrons) i per tant té un potencial de reducció positiu

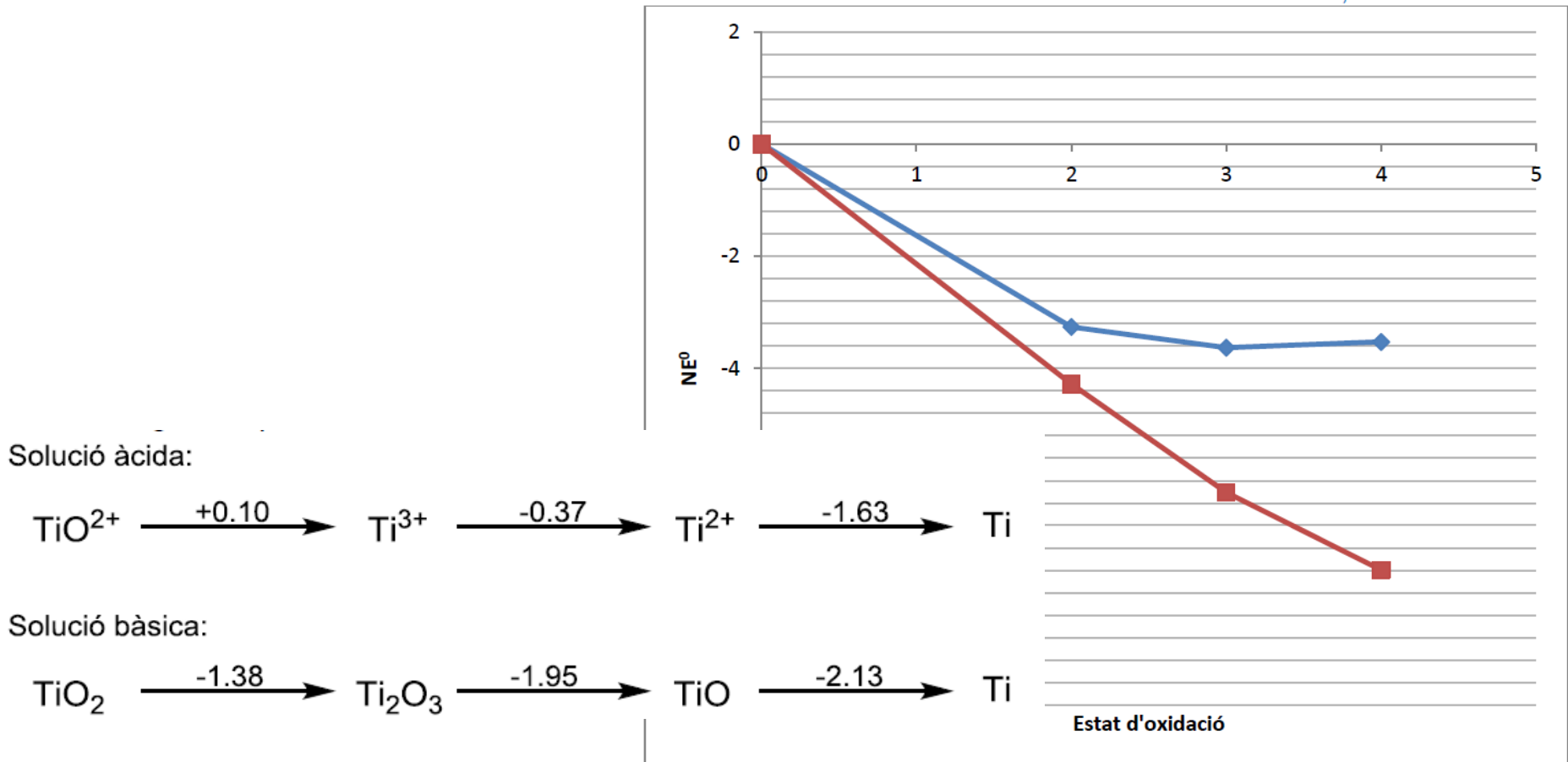


Diagrames de potencials

Diagrames de Frost

- c) El titani metàl·lic (estat d'oxidació zero) és un agent reductor més fort en condicions àcides o bàsiques?
Justifiqueu la vostra resposta.

Un **agent reductor** és aquell que té tendència a oxidar-se (donar electrons) i serà més fort com més negatiu sigui el seu potencial de reducció negatiu

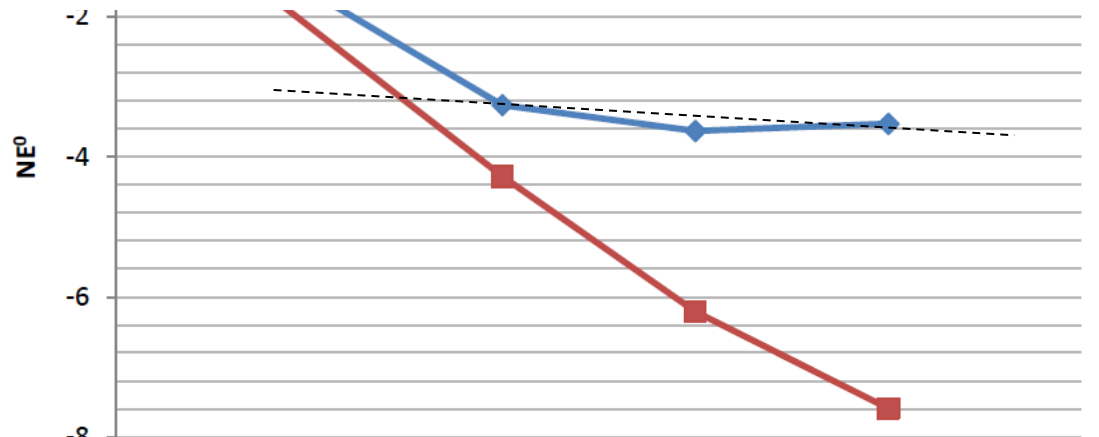
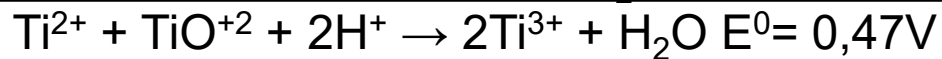
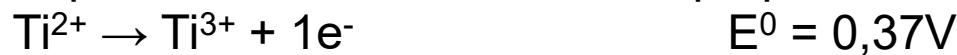


Diagrames de potencials

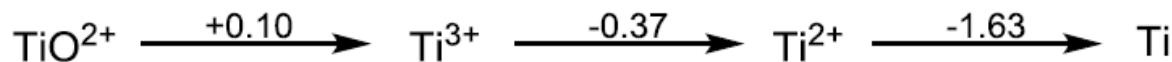
Diagrames de Frost

- d) Quina reacció esperaríeu que tingués lloc si es barregen solucions de Ti^{+2} i TiO^{2+} en medi àcid? Escriviu les semireaccions igualades i la reacció global igualada del procés i determineu el potencial estàndard de la reacció global.

Esperaríem una reacció de comproporció:



Solució àcida:

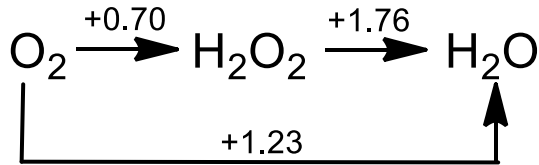


Estat d'oxidació

Diagrames de potencials

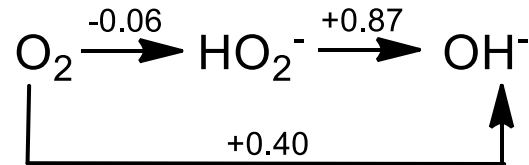
Dependència del pH

Diagrames de Latimer condicionats



Medi àcid: pH = 0

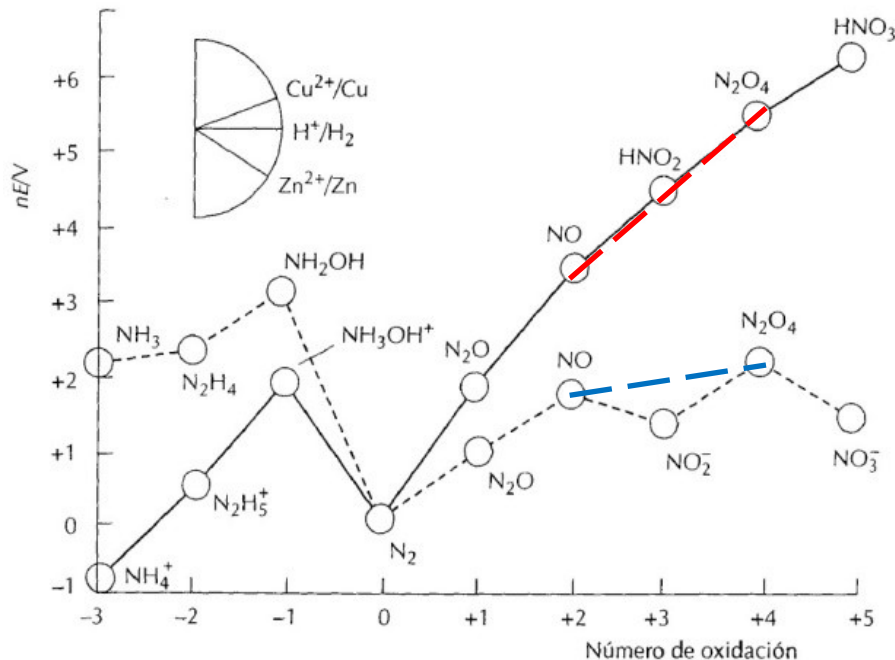
E°_a



Medi bàsic: pH = 14 (pOH = 0)

E°_b

Poden existir diferències importants



— Medi àcid
- - - Medi bàsic

L'estat d'oxidació +3 del nitrogen és inestable es troba en equilibri amb les espècies adjacents (N^{+2} i N^{+4}) en medi àcid.

En medi bàsic, l' NO i l' N_2O_4 tenen tendència a comproportcionar.

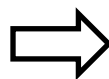
Diagrames de potencials

Dependència del pH

Diagrames de Latimer condicionats

Medi neutre: pH = 7

E°_w



Bioquímica

Com més positiu
el potencial de
reducció, major
força oxidant

Exercici 5.6. Utilitzant el *diagrama de Frost* del nitrogen (figura 5.3), compara la força oxidant del NO_3^- en medi àcid i bàsic.

HNO_3
Poderós oxidant

NO_3^-
Poc oxidant

