

REDOX I ELECTROQUÍMICA

- Quan s'introdueix Cu(s) en HNO₃ es produeix una reacció violenta amb desprendiment d'un gas de color terrós. El Cu desapareix i la dissolució canvia d'incolora a blau verdosa. El gas després és NO₂ i el color verd és degut al Cu²⁺.
 - Es una reacció redox? Per què?
 - Quina és l'espècie oxidant i quina la reductora?
 - Ajusteu la reacció corresponent i assenyaieu els estats d'oxidació de tots els elements que hi intervenen.
- Ajusteu les següents reaccions redox:
 - Reaccions en forma iònica (dissolució aquosa)
 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{I}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac})$ (medi neutre)
 - $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{Mn}^{2+}(\text{ac})$ (medi àcid)
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (medi àcid)
 - $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{ClO}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$ (medi bàsic)
 - $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{NO}_2^-(\text{ac}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{ac})$ (medi bàsic)
 - $\text{CN}^-(\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) \rightarrow \text{CNO}^-(\text{ac}) + \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{ac})$ (medi bàsic)
 - Reaccions globals
 - $\text{CdS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Al laboratori, un alumne intenta muntar, sense grans aparells, una experiència per analitzar glucosa en l'orina. L'alumne sap que el coure(II) és capaç d'oxidar la glucosa a àcid glucònic [COOH-(CHOH)₄-CH₂OH], i que el coure(II) es redueix a coure(I). Pren 20 mL d'orina i els valora, en medi bàsic, amb una dissolució 0.45M de sulfat de coure(II); en l'operació fa servir 9.87mL d'aquesta dissolució. Determineu els grams de glucosa que hi ha en els 20 mL d'orina.
Sol: 0.396 g de glucosa/20 mL d'orina.
- Es pot determinar el calci de la sang o de l'orina precipitant-lo com a oxalat càlcic. El precipitat es dissol en àcid fort i es valora amb permanganat potàssic. Es recull una mostra d'orina de 24 hores d'un pacient adult, es redueix a un volum petit i es valora amb 27.2 mL de permanganat potàssic 0.0946 M.
 - Quants grams d'oxalat càlcic hi ha en la mostra?
 - La quantitat normal de Ca²⁺ en un adult oscil·la entre 100 i 300 mg per cada 24 hores. Està la mostra dins de l'interval normal?
Sol: 0.82 g d'oxalat; Sí, 258 mg de Ca²⁺.
- Es vol calcular el contingut en calci d'un aigua de pou mitjançant el procediment següent: es pren 50 mL d'aigua i es tracta amb oxalat sòdic per a precipitar el calci com oxalat de calci. El precipitat obtingut es renta i es dissol en àcid sulfúric; la dissolució que en resulta es valora amb permanganat potàssic 0.09987 M, gastant-ne 3.5 mL. Interpreteu les reaccions que hi tenen lloc i calculeu els grams de calci per litre d'aigua al pou.
Sol: 0.7 g.

6. El diòxid de sofre a l'aire prové fonamentalment de: el 70% de combustió del carbó; 20% de la combustió del petroli i el 10% de la fusió de minerals. Lògicament, a causa de les combustions, la pol·lució augmenta a l'hivern i especialment a àrees industrialitzades. La quantitat de SO_2 a l'aire oscil·la entre 0.26 i 0.78 g/m^3 . Si per la pol·lució s'arriba a sobrepassar les 0.75 p.p.m., en les persones poden aparèixer petits trastorns respiratoris. Segons el que s'acaba d'exposar, suposem que es fa bombollear 10 L d'aire en 1L d'aigua, amb la qual cosa tot el SO_2 es dissol. Posteriorment, en condicions adients d'acidesa, 100mL d'aquesta dissolució, amb SO_2 , es valora amb permanganat potàssic 0.001 M, gastant-ne 1.12 mL.

Segons aquests resultats, com classificaríem l'aire de l'esmentada àrea: apte per a la respiració, perillós (excessiva contaminació) o intermedi?

Sol: 0.166 ppm; apte.

7. Quines de les següents espècies químiques poden ser reduïdes pel Pb(s) : Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , I_2 , Cu^{2+} , Ag^+ ?

Potencials normals de reducció:

$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.71 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.64 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.35 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$$

Sol.: Ag^+ , Cu^{2+} , I_2 .

8. A partir dels següents valors de potencials normals de reducció

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.35 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.85 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

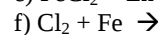
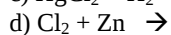
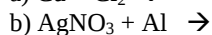
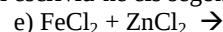
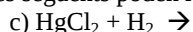
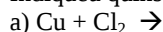
$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.04 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.64 \text{ V}$$

Indiqueu quins dels sistemes següents poden reaccionar i escriviu-ne els segons membres:



Sol: a) Sí, b) Sí, c) Sí, d) Sí, e) No, f) Sí.

9. Calculeu E° per a la reacció: $\text{Zn(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$ sabent que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35 \text{ V}$. Es pot produir la reacció en aquest sentit?

Sol: 2.12 V; sí.

10. Calculeu el potencial de reducció d'un electrode de Cd introduït en una dissolució de sulfat de cadmi $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4 \text{ V}$

Sol: -0.453V

11. El semisistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ té un potencial estàndard de reducció d'1.33 V. Donada una dissolució que és 1.0 M en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i 1.0 M en Cr^{3+} . Indiqueu si es pot oxidar als ions Br^- a Br_2 y el I^- a I_2 quan: a) el pH del medi és zero. b) el pH del medi és quatre.

Sol: Si pH=0, tots dos. Si pH=4, només al I^- .

12. Es fa passar un corrent de H_2 a $P = 1 \text{ atm}$ a través de dissolucions aquoses de diferent pH: Assenyaleu en quins casos hi haurà reacció i escriviu l'equació corresponent.

a) Solució de CuCl_2 1M a pH = 3.

b) Solució de FeCl_2 0.1M a pH = 2.

c) Solució de AgNO_3 10^{-3} M a pH = 1.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$

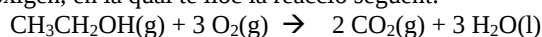
$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$$

Sol: a) Sí. b) No. c) Sí.

13. Calculeu el potencial del parell $\text{AgI} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{I(ac)}$, tenint present que $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$.
 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$. $K_{\text{ps}}(\text{AgI}) = 10^{-16}$.
 Sol: -0.144 V .
14. Calculeu la constant d'equilibri per a la reacció: $2 \text{Ag}^+ + \text{Cd(s)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{Cd}^{2+}$
 $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$
 Sol: $4.056 \cdot 10^{40}$.
15. L'aigua oxigenada és un bon oxidant i un bon reductor. Quan actua com a reductor, el seu potencial val 0.68 V i, quan ho fa com a oxidant, val 1.77 V .
 a) Escriviu les semireaccions d'oxidació i de reducció del H_2O_2 .
 b) Es dismutarà el H_2O_2 ?
 c) Si es mescla amb Fe^{2+} , quina és la reacció més probable, l'oxidació a Fe^{3+} o la reducció a Fe ?
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$.
 Sol: b) Sí c) Oxidació.
16. Un tros de Cr metàl·lic s'introdueix en una dissolució que conté $\text{Fe}^{2+} \cdot 10^{-3} \text{ M}$ i un excés de ions $\text{Cr}^{3+} \cdot 0.2 \text{ M}$. Calculeu la concentració de Fe^{2+} en l'equilibri.
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74 \text{ V}$
 Sol: $[\text{Fe}^{2+}] = 2.51 \cdot 10^{-11} \text{ M}$;
17. Una de les etapes del cicle de Krebs, o cicle de l'àcid cítric, és el pas d'àcid succínic a àcid fumàric (tots dos de quatre àtoms de carboni). El pas és realment una deshidrogenació, i per això hi actua un enzim deshidrogenasa, el coenzim flavin-adenin-dinucleòtid, FAD , (transportador de hidrògens), del qual es transforma en FADH_2 .
 A partir de les dades, $E^\circ(\text{FAD}/\text{FADH}_2) = -0.06 \text{ V}$ i $E^\circ(\text{fumarat/succinat}) = 0.03 \text{ V}$, calculeu quina ha de ser la relació entre les concentracions de FAD/FADH_2 perquè el FADH_2 comence a reduir el fumarat a ió succinat. Suposeu que a l'interior de la cèl·lula les concentracions de fumarat i succinat són iguals.
 Sol: $[\text{FAD}]/[\text{FADH}_2] = 1124$
18. El citocrom, una molècula complicada que representarem com a CyFe^{2+} , reacciona amb l'aire que respirem per subministrar l'energia que es requereix per sintetitzar trifosfat d'adenosina, ATP . El cos utilitza l' ATP com a font d'energia per impulsar altres reaccions. A un pH de 7.0, els potencials de reducció següents incumbeixen a aquesta oxidació del CyFe^{2+} :
- $$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad E^\circ = 0.82$$
- $$\text{CyFe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{CyFe}^{2+}(\text{ac}) \quad E^\circ = 0.22 \text{ V}$$
- a) Quin és ΔG° de l'oxidació del CyFe^{2+} per l'aire?
 b) Si la síntesi d' 1.0 mol d' ATP a partir de difosfat d'adenosina, ADP , requereix un ΔG° de 37.7 kJ , quants mols d' ATP se sintetitzen per mol de O_2 ?
 Sol: $\Delta G^\circ = 231.6 \text{ kJ}$; 6 moles de ATP .

19. Un tipus d'alcoholímetre, per mesurar el grau d'alcoholèmia, relaciona la quantitat d'etanol en una mostra amb la quantitat de corrent elèctric produït per la cèl·lula de combustible etanol-oxigen, en la qual té lloc la reacció següent:



Determineu: a) E° de la cel·la

b) E° per a la reducció de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$

Dades: $\Delta G^\circ_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})) = -168.5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -394.4 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -237.13 \text{ kJ/mol}$

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$

Sol: 1.15 V; b) 0.08 V

20. Calculeu a 25°C els potencials d'elèctrode dels sistemes següents:

a) Una làmina de $\text{Cu}(\text{s})$ en contacte amb una dissolució de CuSO_4 0.1 M.

b) Una làmina de $\text{Fe}(\text{s})$ en contacte amb una dissolució de FeSO_4 0.1 M.

c) Quin és el sentit de circulació dels electrons en el circuit exterior i quina és la f.e.m. de la pila de l'associació dels elèctrodes a i b.

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ i $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$

Sol: a) 0.31 V, b) -0.47 V, c) , Fe $\rightarrow$ Cu; 0.78 V.

21. Donats els semielements Ag metàl·lica en una dissolució de Ag^+ 1 M i Zn metàl·lic en una dissolució de Zn^{2+} 1 M:

a) Dibuixeu un esquema de la pila i assenyaieu la direcció dels electrons.

b) Escriviu la reacció global de la pila.

c) Calculeu la f.e.m. d'aquesta pila, si la concentració de les dues dissolucions és 0.1 M.

d) Calculeu la constant d'equilibri de la reacció que té lloc a la pila.

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$.

Sol: c) 1.532 V. d) $5.892 \cdot 10^{52}$.

22. Un primer elèctrode està constituït per una dissolució 0.85 M de FeSO_4 i 0.1 M de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, en el qual submergim una làmina de Pt. Un segon elèctrode està format per una dissolució de I_2 i KI, que contenen 1.27 g/l i 16.6 g/l, respectivament, en el qual se submergeix una altra làmina de Pt. Entre totes dues solucions es col·loca un pont salí.

a) Escriviu un esquema de la pila i indiqueu-hi el sentit de circulació dels electrons.

b) Calculeu a 25°C la f.e.m. de la pila.

c) Calculeu la constant d'equilibri de la reacció: $2 \text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Dades: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$

Pesos atòmics: I = 126.9, K = 39.1

Sol: b) 0.208 V, c) $9.40 \cdot 10^7$.