

EQUILIBRIO de OXIDACION-REDUCCION

1. Cuando se introduce Cu(s) en HNO₃ se produce una reacción violenta con desprendimiento de un gas de color pardo. El Cu desaparece y la disolución cambia de incolora a azul verdosa. El gas desprendido es NO₂ y el color es debido al Cu²⁺: a) ¿Es una reacción redox? ¿Por qué? ¿Cuál es la especie oxidante y cuál la reductora? Ajustar la reacción correspondiente e indicar los estados de oxidación de todos los elementos que intervienen.
2. Ajustar las siguientes reacciones redox:
Reacciones en forma iónica
 - a) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{I}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac})$ (medio neutro)
 - b) $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{Mn}^{2+}(\text{ac})$ (medio ácido)
 - c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (medio ácido)
 - d) $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{ClO}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$ (medio básico)
 - e) $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{NO}_2^-(\text{ac}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{ac})$ (medio básico)
 - f) $\text{CN}^-(\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) \rightarrow \text{CNO}^-(\text{ac}) + \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{ac})$ (medio básico)Reacciones globales
 - a) $\text{CdS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - b) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - c) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - e) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 - f) $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. En el laboratorio un alumno intenta montar, sin grandes aparatos, una experiencia para analizar glucosa en la orina. El alumno conoce que el cobre(II) es capaz de oxidar la glucosa a ácido glucónico [COOH-(CHOH)₄-CH₂OH], reduciéndose el a óxido de cobre(I). Toma 20 mL de orina y los valora, en medio básico, con una disolución 0.45M de sulfato de cobre(II) gastando 9.87mL de esta disolución. Determinar los gramos de glucosa que existen en los 20 mL de orina.
Sol: 0.396 g de glucosa/20 mL de orina
4. Se puede determinar el calcio de la sangre o de la orina precipitándolo como oxalato cálcico. El precipitado se disuelve en ácido fuerte y se valora con permanganato potásico. Se recoge una muestra de orina de 24 horas de un paciente adulto, se reduce a un pequeño volumen y se valora con 27.2 mL de permanganato potásico 0.0946 M.
 - a) ¿Cuántos gramos de oxalato cálcico hay en la muestra?
 - b) La cantidad normal de Ca²⁺ en un adulto oscila entre 100 y 300 mg par cada 24 horas. ¿Está la muestra dentro del intervalo normal?Sol: 0.8173 g de oxalato; Si, 255.4 mg de Ca²⁺.
5. El contenido en calcio de un agua de pozo se quiere calcular mediante el siguiente procedimiento: se toman 50 mL de agua y se tratan con oxalato sódico lavado, se disuelve en ácido sulfúrico y la disolución resultante se valora con permanganato potásico 0.1 M gastándose 3.5 mL. Interpretar las reacciones que tienen lugar y calcular los gramos de calcio por litro de agua en el pozo.
6. El dióxido de azufre en el aire proviene fundamentalmente de: el 70% de combustión del carbón; 20% de la combustión del petróleo y el 10% de la fusión de minerales.

Lógicamente, debido a las combustiones, la polución aumenta en invierno y especialmente en áreas industrializadas.

La cantidad de SO_2 en el aire oscila entre 0.26 y 0.78 g/m^3 . Si por la polución se llega a sobrepasar las 0.75 p.p.m., en las personas pueden aparecer pequeños trastornos respiratorios.

Según lo anterior supongamos que se hacen burbujear 10 L de aire en 1L de agua con lo cual todo el SO_2 se disuelve. Posteriormente en condiciones adecuadas de acidez, 100mL de esta disolución, con SO_2 , se valoran con permanganato potásico 0.001 M gastándose 1.12 mL.

Según estos resultados, como se clasificaría el aire de dicha área: ¿apto para la respiración, peligroso (excesiva contaminación) o intermedio?

7. ¿Cuáles de las siguientes especies químicas pueden ser reducidas por Pb(s): Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , I_2 , Cu^{2+} , Ag^+ .

Potenciales normales de reducción: $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28\text{V}$

$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.71\text{V}$ $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.64\text{V}$ $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V}$

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.35\text{V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79\text{V}$ $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13\text{V}$

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

8. A partir de los siguientes valores de potenciales normales de reducción

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.35\text{V}$ $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35\text{V}$ $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.85\text{V}$

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.04\text{V}$

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79\text{V}$ $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.64\text{V}$

Indicar cuales de los siguientes sistemas pueden reaccionar, escribiendo los segundos miembros:

a) $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ c) $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$ e) $\text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2 \rightarrow$

b) $\text{AgNO}_3 + \text{Al} \rightarrow$ d) $\text{Cl}_2 + \text{Zn} \rightarrow$ f) $\text{Cl}_2 + \text{Fe} \rightarrow$

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

9. Calcular E° para la reacción: $\text{Zn(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$ sabiendo que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$ y $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35\text{V}$. ¿Se puede producir la reacción en este sentido?

Sol: 2.12 V; si.

10. Calcular el potencial de un electrodo de cadmio introducido en una disolución de sulfato de cadmio $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Dato: $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4\text{V}$

Sol: -0.453V

11. El semisistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ tiene un potencial estandar de reducción de 1.33 V. Si tenemos una disolución 1.0 M en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y 1.0 M en Cr^{3+} . ¿Podrá oxidarse el Br^- a Br_2 y el I^- a I_2 cuando el pH de medio es cero y cuando es cuatro?

Sol: Si pH=0, ambos. Si pH=4, sólo al I^- .

12. Se hace pasar una corriente de H_2 a $P = 1\text{ atm}$ a través de disoluciones acuosas de diferente pH: Indicar en qué casos habrá reacción y escribir la ecuación correspondiente.

a) Solución de CuCl_2 1M a pH = 3.

b) Solución de FeCl_2 0.1M a pH = 2.

c) Solución 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) Si. b) No. c) Si.

13. Calcular el potencial del par $\text{AgI} + 1e^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{I(ac)}$, teniendo en cuenta 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. Calcular la constante de equilibrio para la reacción: $2 \text{Ag}^+ + \text{Cd(s)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{Cd}^{2+}$
 $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$
 Sol: $4.056 \cdot 10^{40}$.
15. El agua oxigenada es un buen oxidante y un buen reductor. Cuando actúa como reductor su potencial vale 0.68 V y cuando lo hace como oxidante vale 1.77 V .
 a) Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción del H_2O_2 .
 b) ¿Se dismutará el H_2O_2 ?
 c) Si el agua oxigenada se mezcla con Fe^{2+} , ¿cuál es la reacción más probable, la oxidación a Fe^{3+} o la reducción a Fe^{2+} ?
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$.
 Sol: b) Si c) Oxidación.
16. Un trozo de Cr metálico se introduce en una disolución que contiene $\text{Fe}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$ y un exceso de iones $\text{Cr}^{3+} 0.2 \text{ M}$. Calcular la concentración de Fe^{2+} en el equilibrio.
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74 \text{ V}$
 Sol: $[\text{Fe}^{2+}] = 2.51 \cdot 10^{-11} \text{ M}$;
17. Una de las etapas del ciclo de Krebs o ciclo del ácido cítrico, es el paso de ácido succínico a ácido fumárico (ambos de cuatro átomos de carbono). El paso es realmente una deshidrogenación, y por ello actúa una enzima deshidrogenasa cuyo coenzima flavin-adenin-dinucleótido, FAD, (transportador de hidrógenos) se transforma en FADH_2 .
 A partir de los datos, $E^\circ(\text{FAD}/\text{FADH}_2) = -0.06 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{fumarato}/\text{succinato}) = 0.03 \text{ V}$
 Calcular cuál debe ser la relación entre las concentraciones de FAD/FADH_2 para que el FADH_2 comience a reducir el fumarato a ion succinato. Suponer que en el interior de la célula las concentraciones de fumarato y succinato son iguales.
 Sol: $[\text{FAD}]/[\text{FADH}_2] = 1097.84$
18. El citocromo, una molécula complicada que representaremos como CyFe^{2+} , reacciona con el aire que respiramos para suministrar la energía que se requiere para sintetizar trifosfato de adenosina, ATP. El cuerpo utiliza el ATP como fuente de energía para impulsar otras reacciones. A un pH de 7.0, los potenciales de reducción siguientes atañen a esta oxidación del CyFe^{2+} :
 $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $E = 0.82$
 $\text{CyFe}^{3+}(\text{ac}) + e^- \rightarrow \text{CyFe}^{2+}(\text{ac})$ $E = 0.22 \text{ V}$
 a) ¿Cuál es ΔG° de la oxidación del CyFe^{2+} por el aire?
 b) Si la síntesis de 1.0 mol de ATP a partir de difosfato de adenosina, ADP, requiere un ΔG° de 37.7 kJ , ¿cuántos moles de ATP se sintetizan por mol de O_2 ?
19. Un tipo de alcoholímetro, para medir el grado de alcoholemia, se relaciona con la cantidad de etanol en una muestra con la cantidad de corriente eléctrica producida por la célula de combustible etanol-oxígeno, en la que tiene lugar la siguiente reacción
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 Determinar : a) E° de la celda
 b) E° para la reducción de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$
 Datos: $\Delta G^\circ_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})) = -168.5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -394.4 \text{ kJ/mol}$

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

20. Calcular a 25 °C los potenciales de electrodo de los sistemas siguientes:
- Una lámina de Cu(s) en contacto con una disolución de CuSO_4 0.1 M.
 - Una lámina de Fe(s) en contacto con una disolución de FeSO_4 0.1 M.
 - ¿Cuál es el sentido de circulación de los electrones en el circuito exterior y cuál es la f.e.m. de la pila de la asociación de los electrodos a y b.
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$
Sol: a) 0.31 V, b) -0.47 V, c) 0.78 V, $\text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$.
21. Dados los semielementos Ag metálica en una disolución de nitrato de plata 1M y Zn metálico en una disolución de nitrato de cinc 1M
- Dibujar un esquema de la pila e indicar la dirección de los electrones.
 - Escribir la reacción global de la pila.
 - Calcular la f.e.m. de esta pila si la concentración de las dos disoluciones es 0.1 M.
 - Calcular la constante de equilibrio de la reacción que tiene lugar en 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 1052.
22. Un primer electrodo está constituido por una disolución 0.85 M de FeSO_4 y 0.1 M de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, en el cual sumergimos una lámina de Pt. Un segundo electrodo está formado por una disolución de I_2 y KI conteniendo 1.27 g/l y 16.6 g/l, respectivamente, en el cual se sumerge otra lámina de Pt. Entre ambas disoluciones se coloca un puente salino.
- Escribir el esquema de la pila indicando el sentido de circulación de los electrones.
 - Calcular a 25 °C la f.e.m. de la pila.
 - Calcular la constante de equilibrio de la reacción: $2 \text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$
Pesos atómicos: I = 126.9, K = 39.1
Sol: b) 0.208 V, c) 9.40 107.