

Serie 2. Equilibrios redox

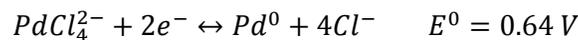
Serie: Equilibrios de óxido-reducción.

1. Kenston (JACS, 57, 1671, 1935) encontró que para la celda: $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HBr} (x \text{ F}), \text{AgBr}_{(s)}|\text{Ag}$, la diferencia de potencial de la celda era dependiente de la concentración formal de HBr como se muestra en la siguiente tabla:

F (HBr) $\times 10^{-4}$	3.198	4.042	8.444	13.55	18.50	23.96	37.19
ΔE celda (V)	0.48469	0.47381	0.43636	0.41243	0.39667	0.38383	0.36173

- Obtenga una expresión que relacione el ΔE de la celda con las especies químicas contenidas en la disolución H^+ , Br^- y H_2 .
- A partir de los datos experimentales y la expresión encontrada calcular el valor del potencial estándar para el par AgBr/Ag .

2. Los potenciales estándar a 25 °C para las siguientes reacciones son:



- Calcule la constante de equilibrio para la reacción: $\text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{PdCl}_4^{2-}$
- Calcule el ΔG^0 para la reacción.

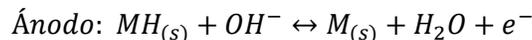
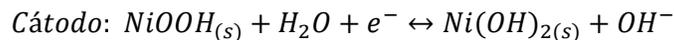
3. Dada la semirreacción: $\text{As}_{(s)} + 3\text{H}^+ + 3e^- \leftrightarrow \text{AsH}_{3(g)} \quad E^0 = -0.238 \text{ V}$

- Expresar la ecuación de Nernst para la semirreacción.
- Hallar el potencial de electrodo cuando el $\text{pH} = 3.0$ y la presión del hidruro de arsénico (III) es de 1.0 atm.

4. Calcule el potencial de un electrodo de platino referenciado al ESH sumergido en las siguientes disoluciones:

- 0.0263 F de K_2PtCl_4 y 0.1492 F de KCl .
- Sulfato de estaño (II) en concentración 0.0025 F y sulfato de estaño (IV) 0.0750 F.
- Una disolución amortiguada a $\text{pH} = 6$ y saturada con $\text{H}_2(g)$ a 1 atm.

5. En dispositivos portátiles, se utilizan baterías recargables de níquel-hidruro metálico, basada en las siguientes semirreacciones, escritas en el sentido de descarga de la celda:



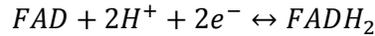
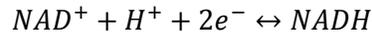
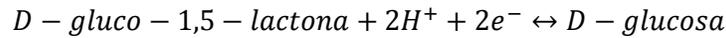
El material anódico (MH) es un hidruro de un metal de transición o aleación de tierras raras. Explicar por qué la diferencia de potencial de celda permanece prácticamente constante durante todo su ciclo de descarga.

6. Calcular el potencial de equilibrio de una disolución que contiene: D-glucono-1,5-lactona en concentración 0.25 M, dinucleótido de nicotinamida y adenina en su forma reducida (NADH) en concentración 0.5 M, dinucleótido de flavina y adenina en su forma oxidada (FAD) en concentración 0.25 M y HCl 1 F.

Serie 2. Equilibrios redox

$$E^0(NAD^+/NADH) = -0.32 V \quad E^0(FAD/FADH_2) = -0.18 V \quad E^0(DGL/glucosa) = 0.24 V$$

Reacciones involucradas:



7. Para el sistema: yodato/hipotodito/yodo/yoduro en disolución acuosa se han determinado los siguientes potenciales estándar:

$$E^0(IO_3^-/HIO) = 1.15 V \quad E^0(HIO/I_2) = 1.43 V \quad E^0(I_2/I^-) = 0.535 V$$

- Ordena los pares en una escala de potencial y traza el DUZP indicando las zonas de predominio para cada especie química. Identifica anfolitos estables e inestables.
- Calcula el valor de la constante de dismutación del anfolito inestable.
- Corrige el DUZP calculando el valor del potencial estándar para el nuevo par redox.

8. Se desea determinar la concentración en mg/100 mL de ácido ascórbico en un jugo de naranja comercial. Para la determinación se utiliza un método de volumetría redox por retroceso, el procedimiento de describirá a continuación: Una muestra de 5.0 mL de jugo de naranja filtrado se trata con 50.0 mL de una disolución de triyoduro I_3^- en concentración 0.01023 M, después de que el ác. ascórbico ($C_6H_8O_6$) se oxida a ác. deshidroascórbico ($C_6H_6O_6$), el exceso de triyoduro (que no reaccionó con el analito) se titula con una disolución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) en concentración 0.07203 M y se gastaron 13.82 mL de dicha disolución para llegar al punto final de la titulación utilizando almidón como indicador visual.

- Conociendo los valores de potenciales estándar para los pares involucrados en la metodología:

$$E^0(I_3^-/I^-) = 0.54 V \quad E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0.10 V \quad E^0(C_6H_6O_6/C_6H_8O_6) = 0.39 V$$

Escribir las reacciones redox balanceadas necesarias para la determinación del ácido ascórbico en el jugo de naranja.

- Calcule los moles iniciales (totales) de triyoduro.
- Calcule los moles de exceso (que no reaccionaron con el ác. ascórbico).
- Calcule los moles que reaccionaron con el ác. ascórbico.
- Expresar la concentración de ác. ascórbico como mg/100 mL de jugo de naranja.
- Calcula el %q de las reacciones involucradas.

9. Se desea determinar el contenido de hierro en un mineral extraído de una mina, para ello se tomó una muestra de 0.4891 g del mineral y se disolvió utilizando HCl en disolución acuosa. Posteriormente todo el hierro presente en disolución se reduce a Fe(II) utilizando el reductor de Jones (amalgama de Zn(Hg)). El Fe(II) se tituló con una disolución de $K_2Cr_2O_7$ en concentración 0.02153 F, utilizando ácido difenilaminosulfónico como indicador visual, se necesitaron 36.92 mL de la disolución de dicromato para alcanzar el punto final.

- Conociendo los valores de potenciales estándar para los pares involucrados en la metodología:

$$E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.36 V \quad E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$$

Serie 2. Equilibrios redox

Escribir la reacción redox balanceada necesaria para la determinación del contenido de hierro en el mineral.

- b) Calcular el no. de moles de Fe(II) contenidos en la muestra.
- c) Expresar el contenido de hierro en el mineral como %m/m de Fe_2O_3 .
- d) Calcular el %q de las reacciones involucradas.