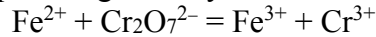


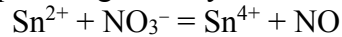
Ejercicios redox

I. Para las siguientes valoraciones redox:

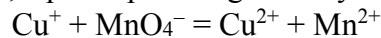
1). 50 ml de solución acuosa de sulfato ferroso 0.01 M con dicromato de potasio 0.02 M, a pH impuesto igual a 1 y reacción de valoración representativa



2). 20 ml de solución acuosa de cloruro de Sn(II) 0.003 M con nitrato de sodio 0.01 M, a pH impuesto igual a 2 y reacción de valoración representativa

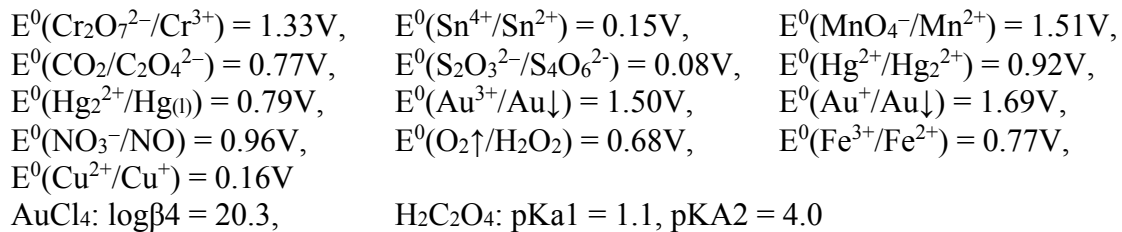


2). 40 ml de solución acuosa de cloruro de Cu(I) 0.008 M con permanganato de potasio 0.02 M, a pH impuesto igual a 3 y reacción de valoración representativa



- Balancear la ecuación de valoración.
- Obtener la constante de equilibrio al pH de valoración.
- Obtener las expresiones de ϵ^0 , $\epsilon^{0'}$ y ϵ' .
- Escriba la EPR al pH amortiguado.
- Calcule el volumen de punto de equivalencia.

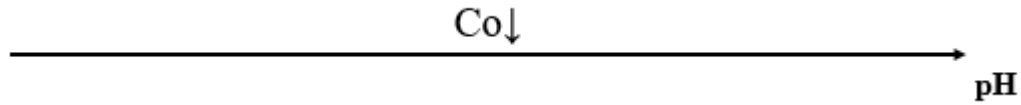
Datos:



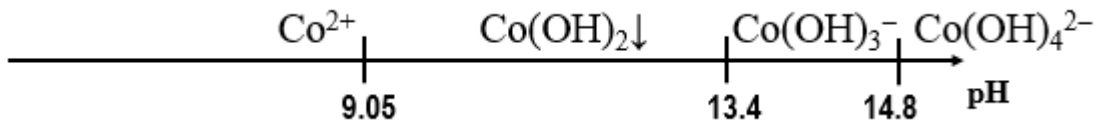
Tarea:

Sabiendo que a $C_{\text{trabajo}} = 10^{-5} \text{ M}$:

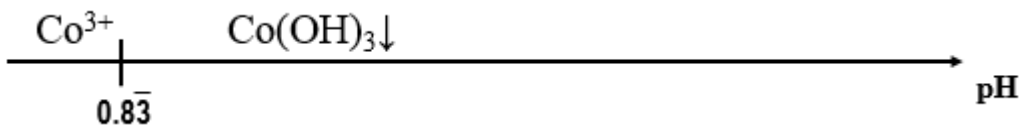
DZP Co(0):



DZP Co(II):



DZP Co(III):



- Escriba los equilibrios generalizados.
- Obtenga las expresiones de ϵ^0 , $\epsilon^{0'}$ y ϵ' para cada uno de ellos en los intervalos relevantes de pH que correspondan.
- Construya el DTP, incluyendo el cuadro del solvente.
- Calcule la constante del equilibrio de dismutación del Co a pH=10.

Datos:

Co(II)/OH^- : $\log\beta_1=4.3$, $\log\beta_2=9.2$, $\log\beta_3=10.5$, $\log\beta_4=13.52$,

Co(III)/OH^- : $\log\beta_3=13.52$,

$\text{Co(OH)}_2\downarrow$: $K_s=14.9$,

$\text{Co(OH)}_3\downarrow$: $K_s=44.5$,

$E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}\downarrow) = -0.282 \text{ V}$, $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.850 \text{ V}$

$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2\uparrow) = 0.00 \text{ V}$, $E^0(\text{O}_2\uparrow/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$

1. Balancear las siguientes reacciones químicas redox y obtener el valor de su constante de equilibrio por medio de la ley de Hess.

- $\text{Sn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + \text{Cr}^{3+}$
- $\text{CO}_2\uparrow + \text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_4^-$
- $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}_{(l)}$
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- $\text{Au}\downarrow + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + \text{NO}$
- $\text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + \text{Au}\downarrow$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow + \text{Mn}^{2+}$
- $\text{Au}\downarrow + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + \text{NO}$
- $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Ofen})_3^{3+} + \text{Cr}^{3+}$

Datos:

$$\begin{aligned}
 E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= 1.33\text{V}, E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.15\text{V}, E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51\text{V}, E^\circ_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0.77\text{V}, \\
 E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} &= 0.08\text{V}, E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0.92\text{V}, E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}} = 0.79\text{V}, E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}\downarrow} = 1.50\text{V}, \\
 E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}\downarrow} &= 1.69\text{V}, E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0.96\text{V}, E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0.68\text{V}, E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V}, \text{AuCl}_4^- : \log\beta_4 = 20.3, \\
 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{pK}_{\text{A1}} &= 1.1, \text{pK}_{\text{A2}} = 4.0, \text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+} : \log\beta_{3\text{Red}} = 21.3, \text{Fe}(\text{Ofen})_3^{3+} : \log\beta_{3\text{Ox}} = 14.1
 \end{aligned}$$

1. Determinar los estados de oxidación de todos los átomos en las especies, justificando sus respuestas:

MnO_4^- , ClO_4^- , $\text{S}\downarrow$, $\text{F}_2\uparrow$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$, I_3^- , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HSO_4^- , H_2S , NO_3^- , AuCl_4^- , $\text{CuI}\downarrow$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

2. Se valoran 50.0 mL de solución acuosa de sulfato ferroso heptahidratado 0.0100 M con dicromato de potasio 0.0020 M en donde el pH se ha impuesto a 1.0.

Si la reacción de valoración representativa es $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$

a) Balancear correctamente la reacción.

b) Determinar su constante de equilibrio condicional a $\text{pH} = 1.0$.

c) Construir la curva de valoración que se obtendría experimentalmente, determinando el potencial eléctrico de un electrodo de platino con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS), si el sistema alcanzara mediciones de equilibrio termodinámico.

Datos

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

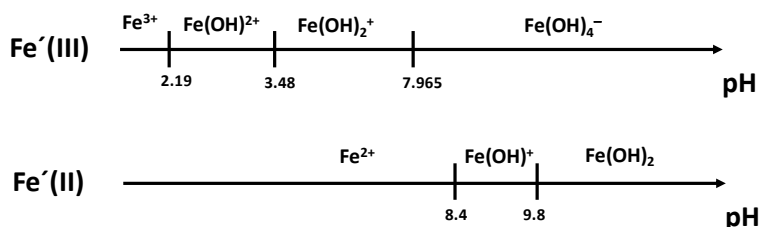
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$: $E^\circ = 1.33 \text{ V (EEH)}$

$E_{\text{ECS}} = 0.245 \text{ V (EEH)}$

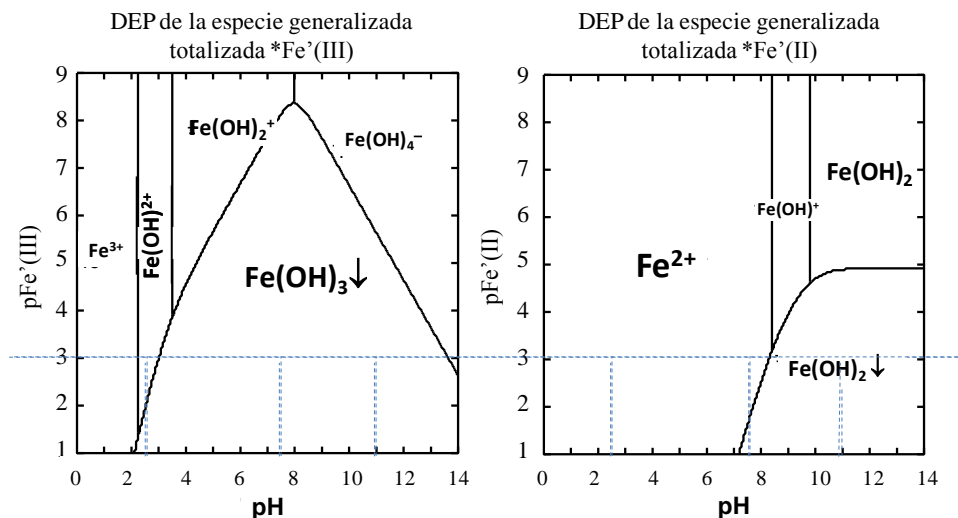
1. Balancear correctamente los pares redox representativos en solución acuosa a los valores de pH impuesto de a) 2.5, b) 7.5 y c) 11.0; determinar su potencial estándar en el convenio IUPAC de potenciales de electrodo (por medio de la ley de Hess generalizada) y escribir también su ley de Nernst a 298.15 K.

Datos: Considerar solamente especies solubles.

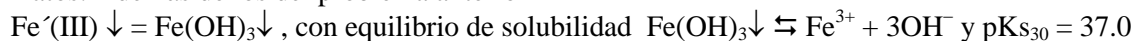
$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V} / \text{EEH.}$$



2. Balancear correctamente los pares redox representativos en el sistema si $[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = [\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 0.001\text{ M}$, a los valores de pH impuesto de a) 2.5, b) 7.5 y c) 11.0; determinar su potencial estándar en el convenio IUPAC de potenciales de electrodo (por medio de la ley de Hess generalizada) y escribir también su ley de Nernst a 298.15 K. Comparar críticamente esta respuesta con la del problema anterior. ¿Cuál establece un mejor modelo y por qué?



Datos: Además de los del problema anterior



3. a) Establecer justificadamente los valores de los estados de oxidación para las especies IO_3^- , I_3^- e I^- . (1 punto.)
- b) Balancear correctamente la reacción de anfolización: $\text{IO}_3^- + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ en solución acuosa ácida, por el método del ion-electrón y calcular el valor de su constante de equilibrio condicional a $\text{pH} = 5.0$. (2 puntos.)

Datos: $E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = 1.27\text{V}$; $E^\circ_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0.54\text{V}$. (Ambos valores están referidos al EEH, en medio ácido y en el Convenio IUPAC.)

Nota: Para el inciso (b) obtener primero el valor del $E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-}$ utilizando la ley de Hess en forma conveniente con los pares IO_3^-/I^- y I^-/I_3^- ; y luego usar nuevamente la ley de Hess (utilizando adecuadamente –por ejemplo– los pares de $\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-$ y I^-/I_3^-).