

ENUNCIADOS. Tema 9: OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.

9.1. Ajustar las siguientes reacciones:

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HNO}_3 + \text{ZnS} \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ¿Cuántos gramos de Br_2 se obtendrán al reducir 150 ml de una disolución de dicromato 0,50 M?
- Dióxido de azufre + permanganato potásico + agua \rightarrow sulfato de manganeso (II) + ácido sulfúrico + sulfato de potasio.
- Etanol + Permanganato de potasio + ácido clorhídrico \rightarrow ácido acético + cloruro de manganeso (II) + agua + cloruro potásico.
- El zinc reacciona con ácido nítrico, originando nitrato de zinc (II) y nitrato amónico.

9.2. ¿Cuáles de las siguientes reacciones se darán espontáneamente en medio ácido cuando reactivos y productos estén en condiciones estándar a 298K? Completa y ajusta las ecuaciones.

- $\text{I}^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO}$
- $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$

Datos adicionales: $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}^+/\text{S}) = 0,45 \text{ V}$

9.3. ¿Cuál será la reacción espontánea que tendrá lugar entre los siguientes pares de especies en condiciones estándar a 298 K?:

- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y I_2/I^-
- Ag^+/Ag y Br_2/Br^-
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ y NO_3^-/NO .

9.4. En condiciones estándar a 298 K:

- ¿Podría oxidar el ión férrico, pasando a ión ferroso, al ión estaño(II) a ión estaño(IV)?
- ¿Podría oxidar el dicromato, en medio ácido, al ión fluoruro a flúor, pasando él a ión cromo (III)?

9.5. Calcula el potencial de la siguiente celda a 298,15 K: un electrodo está formado por el par ión férrico/ión ferroso, en concentraciones 1,00 y 0,10 M, respectivamente. El otro electrodo está formado por el par ión permanganato/ión manganeso(II) en concentraciones 0,010 y 0,00010 M, respectivamente, y $\text{pH} = 3$.

9.6. El agua puede actuar como agente reductor del hierro(III) a hierro(II), oxidándose a oxígeno molecular.

- Ajusta la reacción iónica correspondiente, en medio ácido.
- ¿Será espontánea la reacción anterior a 298 K, a $\text{pH} = 6$ y a una presión parcial de oxígeno de 0,20 atm, estando el resto de las especies en condiciones estándar?
- Razona si el poder reductor del agua será mayor o menor en medios aerobios o anaerobios.

9.7. Razona qué formas de manganeso pueden, en condiciones estándar a 298 K,

- ser oxidadas por el agua y
- oxidar al agua.

Datos de potenciales estándar de reducción a 298 K:

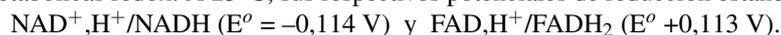
$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) &= -1,18 \text{ V}; & E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) &= +1,51 \text{ V}; \\ E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) &= +1,51 \text{ V}; & E^\circ(\text{MnO}_2(\text{s}), \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) &= +1,23 \text{ V}; \\ E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{OH}^-/\text{MnO}_2) &= +0,59 \text{ V}; & E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) &= +1,23 \text{ V}; \\ E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) &= -0,83 \text{ V}. \end{aligned}$$

9.8. Escribe la reacción que se producirá espontáneamente entre las dos semipilas siguientes:

- nitrato, H^+ / dióxido de nitrógeno, a 298 K: $E^0 = +0,80 \text{ V}$,
- yodo / ión yoduro, a 298 K: $E^0 = +0,54 \text{ V}$

- a) en condiciones estándar a 298 K,
- b) en condiciones bioquímicas estándar a 298 K ($\text{pH} = 7$).

9.9. El NAD^+ y NADH (formas oxidada y reducida del dinucleótido de nicotinamida-adenina) y el FAD y FADH_2 (formas oxidada y reducida del dinucleótido de flavina-adenina), son coenzimas que intervienen en reacciones metabólicas redox. A 25°C , sus respectivos potenciales de reducción estándar son:



- a) Calcula los valores de los potenciales de reducción en condiciones fisiológicas ($\text{pH} = 7$).
- b) ¿Qué compuesto de los anteriores cede los electrones y cuál los acepta durante la respiración?

9.10. En una pila formada por las semicélulas ($\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}$) y (F_2 / F^-) en condiciones estándar a 298 K ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?:

- a) El MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}
- b) El F_2 se oxida a F^-
- c) El F^- cede los electrones al Mn^{2+}
- d) Mn^{2+} es oxidado por F_2
- e) MnO_4^- es reducido por F^-

9.11. Calcula la fuerza electromotriz de las siguientes células voltaicas a 298 K:

- (a) $\text{Pt(s)} | \text{Fe}^{2+}(1\text{M}), \text{Fe}^{3+}(1\text{M}) || \text{Ag}^+(1\text{M}) | \text{Ag(s)}$,
- (b) $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(0,015\text{M}) || \text{Fe}^{3+}(0,045\text{M}), \text{Fe}^{2+}(0,055\text{M}) | \text{Pt(s)}$

9.12. Para la célula voltaica $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(0,015\text{M}) || \text{Fe}^{3+}(0,045\text{M}), \text{Fe}^{2+}(0,055\text{M}) | \text{Pt(s)}$:

- (a) ¿Cuál será el valor de E_{cel} inicialmente?
- (b) A medida que funcione la célula, ¿ E_{cel} aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo?
- (c) ¿Cuál será el valor de E_{cel} cuando $[\text{Ag}^+]$ haya aumentado hasta $0,020\text{M}$?
- (d) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{\text{cel}} = 0$?

9.13. Para la célula voltaica: $\text{Sn(s)} / \text{Sn}^{2+}_{(\text{ac})}(0,075\text{M}) // \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})}(0,600\text{M}) / \text{Pb}_{(\text{s})}$,

- a) ¿cuál será el valor inicial de E_{cel} ?
- b) Si se permite que la célula opere espontáneamente, ¿cómo variará E_{cel} ?
- c) ¿cuál será el valor de E_{cel} cuando $[\text{Pb}^{2+}]$ haya disminuido hasta $0,500\text{M}$?
- d) ¿cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{\text{cel}} = 0$?

$$E^\circ (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14\text{V}; E^\circ (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,14\text{V}.$$

9.14. Considerando la pila formada por una semicelda H^+ / H_2 (g) y otra $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$:

- a) Ajuste la reacción que tiene lugar en condiciones estándar.
- b) Indique cuál de las semiceldas es el ánodo y cuál el cátodo.
- c) Calcule el pH en la semicelda de hidrógeno (1 atm), sabiendo que el potencial de la pila a 298 K es $0,723 \text{ V}$ cuando la concentración de Cu^{2+} en su semicelda es 1 M .

$$E^\circ \text{ Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,340\text{V}$$

SOLUCIONES. Tema 9: OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.

- 9.1.** a) $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 b) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
 c) $8\text{HNO}_3 + 3\text{ZnS} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{NO} + 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KBr} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Br}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$; 36 g de Br_2
 e) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
 f) $4\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{HCl} \rightarrow 4\text{MnCl}_2 + 5\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + 4\text{KCl}$
 g) $4\text{Zn}(\text{s}) + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 9.2.** a) $2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\text{I}^- \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$ Es espontánea ($E_{\text{cel}}^{\circ} = +0,42 \text{ V} > 0$).
 b) $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ Es espontánea ($E_{\text{cel}}^{\circ} = +0,21 \text{ V} > 0$).
- 9.3.** a) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
 b) $2\text{Ag} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$
 c) $10\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O} + 6\text{MnO}_4^- \rightarrow 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 22\text{H}^+ + 6\text{Mn}^{2+}$
 d) $3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$
- 9.4.** a) Sí ($E_{\text{cel}}^{\circ} = +0,62 \text{ V} > 0$).
 b) No ($E_{\text{cel}}^{\circ} = -1,54 \text{ V} < 0$).
- 9.5.** 0,42 V.
- 9.6.** a) $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{2+}$
 b) No ($E_{\text{cel}} = -0,093 \text{ V} < 0$).
 c) El poder reductor del agua es mayor en medios anaerobios.
- 9.7.** a) Mn
 b) MnO_4^- y Mn^{3+}
- 9.8.** a) ($E_{\text{cel}}^{\circ} = +0,26 \text{ V} > 0$): $2\text{NO}_3^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 b) ($E_{\text{cel}} = -0,57 \text{ V} < 0$): $2\text{NO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_3^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$
- 9.9.** a) $E(\text{NAD}^+, \text{H}^+/\text{NADH}) = -0,321 \text{ V}$; $E(\text{FAD}, \text{H}^+/\text{FADH}_2) = -0,300 \text{ V}$.
 b) NADH cede e^- (se oxida a NAD^+) y FAD los acepta (se reduce a FADH_2).
- 9.10.** Es cierto d).
- 9.11.** a) 0,029 V
 b) 0,074 V
- 9.12.** a) 0,074 V
 b) Disminuirá hasta alcanzar 0 V
 c) 0,061 V
 d) $[\text{Ag}^+] = 0,047 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,087 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,013 \text{ M}$
- 9.13.** a) $E_{\text{cel}} = 0,027 \text{ V}$
 b) Aumentará $[\text{Sn}^{2+}]$ y disminuirá $[\text{Pb}^{2+}]$, E disminuirá.
 c) $E = 0,014 \text{ V}$
 d) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,34 \text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,34 \text{ M}$.
- 9.14.** a) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+$,
 b) ánodo: oxidación, H_2/H^+ ; cátodo: reducción Cu^{2+}/Cu ,
 c) pH = 6.5