

QUÍMICA ANALÍTICA I Equilibrios Redox



*Serie de problemas
Integrales*

$$\log[Sn^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd}{[e]^2} \right]$$

$$\log[Sn^{4+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[e]^2}{Kd} \right]$$

$$\log[Mn^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd}{[e]^5} \right]$$

$$\log[MnO_4^-] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[e]^5}{Kd} \right]$$

*Dr. Alejandro Baeza
2004-*

<http://mx.geocities.com/electroquimika>

Problema 1

Ejercicio de clase: Estudio de los polisistemas redox: Fe, Cu, etanol y anilina. Estabilidad de los anfólitos redox.

Planteamiento del sistema en estudio:

Se conoce la siguiente información para los polisistemas del Fe, Cu, etanol y anilina

Par redox	pK_a	
Fe^{2+}/Fe^{3+}	12.9	($[H^+]=1M$)
Fe^0/Fe^{3+}	-1.8	($[H^+]=1M$)
Cu^0/Cu^+	8.7	($[H^+]=1M$)
Cu^0/Cu^{2+}	11.3	($[H^+]=1M$)
CH_3CH_2OH/CH_3CHO	6.3	($[H^+]=1M$)
CH_3CHO/CH_3COOH	-4.0	($[H^+]=1M$)
$\phi-NH_2/\phi-NHOH$	-20.0	($[OH^-]=1M$)
$\phi-NHOH/\phi-NO_2$	-33.3	($[OH^-]=1M$)



El propósito de este ejercicio es estudiar a las especies químicas bifuncionales redox, *los anfólitos*, que se presentan cuando una entidad química intercambia electrones en más de una etapa. Para ello se estudia su *estabilidad*, la cual determina su reactividad en operaciones químicas sintéticas o analíticas, así como su comportamiento en el metabolismo celular y en la naturaleza.

Se dice que un anfólitico es inestable cuando la reacción estequiométrica entre ellos es cuantitativa ($K_{dis} \gg 1$), por el contrario es estable cuando ésta no lo es ($K_{dis} \ll 1$). Ello depende de los valores de pK_d de los pares redox en los que el anfólitico interviene. Un anfólitico inestable genera al par global correspondiente.

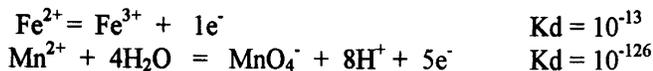
Preguntas:

- 1.0 Calcular los valores de pK_d de los pares intermedios del Fe^0/Fe^{2+} y Cu^+/Cu^{2+} . Para ello escribir las semireacciones correspondientes y aplicar la *Ley de Hess*.
- 2.0 Demostrar mediante una escala de pe si los anfóliticos de los polisistemas del Fe, Cu, etanol y anilina son estables. Para ello colocar los pares en sendas escalas de pe de acuerdo al valor de pK_d/n de cada par. Predecir cualitativamente la estabilidad de los anfóliticos.
- 3.0 Calcular la K_{dis} de sendos anfóliticos. Para ello escribir las semireacciones correspondientes y aplicar la *Ley de Hess*. Corroborar que el valor de K_{dis} sea congruente con la predicción cualitativa ya hecha. Considerar el balanceo redox en medio alcalino para el caso de la anilina.
- 4.0 Trazar los *DUZP* de cada polisistema. En el caso de los polisistemas con anfóliticos estables, dicho diagrama unidimensional presentará tres zonas de predominio, de lo contrario sólo presentará dos de ellas (*del par global*). Indicar el valor de pe que delimita los predominios.
- 5.0 Para complementar el estudio, trazar las gráficas de distribución relativa de especies, $\Phi_i=f(pe)$, donde: $\Phi_i=(n_i/n_0)$. Para ello auxiliarse de algoritmo: $\Phi_i = \Phi_0 K_i [e^-]^i$, donde K_i , son las constantes i -ésimas de *formación global* del reductor y Φ_0 es la fracción relativa del polioxidante. Comentar sobre el *porcentaje* máximo que puede alcanzar un anfólitico.

Problema 2

Planteamiento del sistema en estudio.

El Fe(II) es un reductor que reacciona con oxidantes fuertes como el ión permanganato, MnO_4^- , en medio ácido 1 M. Se conocen las siguientes reacciones al equilibrio:



Se mezclan 1 mmol de sulfato ferroso con 5 mmol de permanganato de potasio en 25 mL de un ácido nivelado conveniente para imponer el pH=0.

Preguntas

- 1.0 Colocar en una escala de reactividad de pares redox Fe(II)/Fe(III) y Mn(II)/Mn(VII) en el valor de pKd/n correspondiente y predecir la reacción que ocurre entre el Fe(II) y Mn(VII).
- 2.0 Encontrar la reacción por balanceo de las dos semireacciones por el método de "ión electrón" y haciendo uso de la Ley de Hess calcular la K_{reacc} de la reacción anterior.
- 3.0 Elaborar una tabla de variación de especies en función de Co y ϵ para la reacción estudiada.
- 4.0 Elaborar sendos diagramas logarítmicos de concentración en función de pe para cada sistema sobre la misma hoja de papel milimetrado.
- 5.0 Con el diagrama anterior calcular el pe de equilibrio de la mezcla así como la concentración de todas la especies en solución.
- 6.0 Efectuar el cálculo de K_{reacc} con la información electroquímica asociada a los pares redox estudiados. Para ello comparar las expresiones termodinámica y electroquímica para un mismo par redox en forma adimensional:

Para el par: $aOx + ne = bRed$

$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$ $\frac{nE}{0.06} = \frac{nE^0}{0.06} + \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$	(información electroquímica)
--	------------------------------

y

$K_d = \frac{[Ox]^a [e]^n}{[Red]^b}$ $npe = pK_d + \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$	(información termodinámica)
---	-----------------------------

Comentar la diferencia con el cálculo del inciso 2.0.

- 6.0 Repetir los cálculos del inciso 4.0 algebraicamente con la información termodinámica de los pares redox estudiados.

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

Problema 3

Planteamiento del sistema en estudio

El Sn(II) puede cuantificarse en medio ácido 1M oxidándolo con permanganato de potasio. Se sabe que $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15\text{V}$ y $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$ ambos con respecto al ENH.

Es necesario estudiar teóricamente la valoración por titulometría con auto indicación. Para ello se considera una disolución de $(\text{Sn(II)})_T = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.

Preguntas

- 1.0 Calcular los valores de pKd de ambos pares conjugados.
- 2.0 Colocarlos en una escala de reactividad de pe.
- 3.0 Elaborar sendos DUZP para cada par conjugado redox.
- 4.0 Con la escala de reactividad predecir la reacción que ocurre entre el Sn(II) y el Mn(VII).
- 5.0 Escribir la reacción redox balanceada y calcular con la Ley de Hess el valor de Keq.
- 6.0 Escribir la tabla de variación de especies durante la titulación en función de Co y $f = (n_{agr}/n_0)$.
- 7.0 Demostrar con los balances de masa del Sn y del Mn y de sendas Kd que:

$$\log[\text{Sn}^{2+}] = \log C_0 - \log \left[1 + \frac{Kd}{[e]^2} \right]$$

$$\log[\text{Sn}^{4+}] = \log C_0 - \log \left[1 + \frac{[e]^2}{Kd} \right]$$

$$\log[\text{Mn}^{2+}] = \log C_0 - \log \left[1 + \frac{Kd}{[e]^5} \right]$$

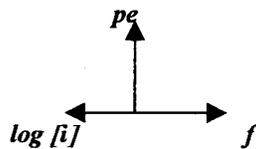
$$\log[\text{MnO}_4^-] = \log C_0 - \log \left[1 + \frac{[e]^5}{Kd} \right]$$

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 17 NOV 2003 3F

ALEJANDRO BAEZA

- 8.0 Trazar la curva de titulación teórica con un diagrama acoplado del tipo:



- 9.0 Calcular también algebraicamente el pe para el 0, 50, 100, y 200% de avance de la titulación.
- 10.0 Si el color del permanganato en exceso detectado visualmente es aproximadamente 10^{-4}M , calcular gráfica y algebraicamente el error de punto final.
- 11.0 Encontrar a qué corresponden la ordenada al origen y la pendiente de la Función de Gran siguiente correspondiente a los valores experimentales para antes del punto de equivalencia:

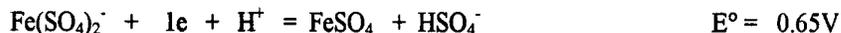
$$v10^{-2pe} = f(v)$$

Problema 4

Planteamiento del sistema en estudio

El Fe(II) es un reactivo muy usado en Análisis Químico Clásico desde que Karl Friedrich Mohr introdujo su uso junto con otros reactivos en volumetría redox en 1830⁽¹⁾. Desde entonces las valoraciones de Fe(II) en estándares y muestras muy variadas se aplican en control analítico farmacéutico, análisis de alimentos, análisis de aguas, análisis metalúrgico, análisis de suelos, etc.

La reacción de valoración es muy cuantitativa si se efectúa en medio ácido sulfúrico. Se conoce la siguiente información termodinámica en medio sulfúrico a pH= 0⁽²⁾:



Se estudia teóricamente la valoración titulométrica de Fe(II) 0.1 N por adiciones de dicromato de potasio 0.1N. El volumen de punto final se monitorea químicamente con difenilamina ($E^\circ = 0.76\text{V}$)⁽³⁾ por el vire de incoloro (forma reducida) a azul intenso, y también potenciométricamente con un alambre de C^o y un electrodo de referencia conveniente.

Preguntas

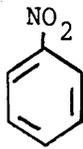
- 1.0 A partir de los valores de E° calcular el pK_d de desociación de los reductores involucrados.
- 2.0 Predecir la reacción química de valoración titulométrica mediante una escala de pe a pH=0.
- 3.0 Escribir la ecuación de la reacción química de la reacción de valoración.
- 4.0 Calcular la Keq de la reacción anterior.
- 5.0 Elaborar la tabla de variación de especies en función de Co (concentración molar analítica de Fe(II)) y del parámetro adimensional de operación analítica $f = (n_{\text{agr}}/n_0)$.
- 6.0 Calcular el pe = f(f) en el intervalo correspondiente al 0% - 200% de avance de la operación de valoración.
- 7.0 Elaborar la gráfica pe = f(f) e indicar las especies químicas responsables de cada zona de la curva.
- 8.0 Calcular el "error químico de la valoración": $(\epsilon/\text{Co})\%$.
- 9.0 Calcular el error por exceso o por defecto de punto final si se usa difenilamina ($\phi\text{NH}\phi$) (1% en solución sulfúrica).
- 10.0 Para determinar el contenido de Fe₂O₃ en una muestra de piedra caliza⁽⁴⁾ se ha tomado una muestra pesada de 1.2290 g. El Fe de la muestra se disuelve, se reduce hasta Fe(II) y se enrasa en un matraz aforado de 250 mL. Para titular 25.00 mL de esta disolución se gastan 5.26 mL de disolución de dicromato de potasio, que tiene el título con respecto al Fe igual a 0.0003025. Calcular el tanto por ciento de Fe₂O₃ en la muestra.

Referencias

- (1) "El análisis químico clásico" Charles M. Beck, *Contactos* 3(1994)14
- (2) "Equilibrios químicos simultáneos en medio homogéneo" Manual de Prácticas. Alejandro Baeza Facultad de Química. UNAM. 1988.
- (3) "Handbook of Analytical Chemistry" Ju. Lurie. MIR Pub. Moscow. (1975)316
- (4) "Colección de problemas y ejercicios de Química Analítica" A.A. Yaroslvtsev. MIR. Pub. (1981)71

Problema 5

Se conocen las propiedades redox del polisistema nitrobeneno-anilina:



A

$$E^\circ = 0.1V$$



B

$$E^\circ = -0.1V$$



C

- Balancear las semireacciones en medio ácido y en medio alcalino.
- Escribir la reacción que ocurre entre (C) y (A) calcular su K_{Eq}
- Calcular el potencial de equilibrio de una mezcla constituida por:
 - (A) = 0.05 M
 - (B) = 0.01 M
 - (C) = 0.03 M
- Calcular el grado de dismutación de una disolución 0.01M de (B).
- Escribir la tabla de variación de especies en función de "x" y de Co si se valora la solución (C) con la disolución (A).

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO DE REALIZACION 2.5 h.

"Para vivir es demasiado el tiempo;
para saber no es nada.

¿A qué vinimos, noche, corazón de la noche?

No es posible sino soñar, morir,
soñar que no morimos

y, a veces, un instante, despertar"

alex

Problema 6

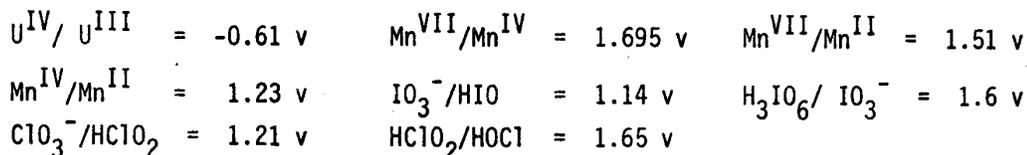
1. Se pesan 150 mg de cloruro de uranio (III) y se disuelven en ácido clorhídrico 1 M hasta obtener 500 ml de disolución.
 - a) ¿Cuál es el potencial de la disolución?
 - b) ¿Cuál es la concentración de todas las especies al equilibrio?

2. Una forma de cuantificar el manganeso en un análisis volumétrico es mediante la reacción que se lleva a cabo al agregar una disolución de permanganato de concentración conocida.
 - a) Con base en los datos que se proporcionan al final, realiza un estudio cualitativo acerca de lo que ocurrirá cuando se agrega la disolución de permanganato a una disolución que contiene cloruro de manganeso (II).
 - b) Calcula la constante de equilibrio de la reacción.
 - c) Si se agregan 25 ml de disolución de permanganato de potasio 0.3 M a 15 ml de disolución de cloruro de manganeso (II), ¿cuál es la concentración de todas las especies al equilibrio?
 - d) Calcula el potencial de la disolución.

3. Se disuelven 0.3543 g de KIO_3 en ácido clorhídrico 1 M hasta obtener 500 ml de disolución.
 - a) Realiza un estudio cualitativo del fenómeno que ocurre.
 - b) Calcula la constante de anfolización.
 - c) Calcula la concentración de todas las especies presentes al equilibrio.
 - d) Calcula el potencial de la disolución.

4. Se prepara una disolución 0.523 mF de ácido cloroso en medio ácido ($\text{pH} = 0$).
 - a) Realiza un estudio cualitativo de lo que esperas que ocurra.
 - b) Calcula la constante de dismutación.
 - c) Calcula la concentración de todas las especies al equilibrio.
 - d) Calcula el potencial de la disolución.

DATOS: POTENCIALES NORMALES A $\text{pH} = 0$ DE LOS PARES:



PROFESORES: A. BAEZA, A. CASTILLEJOS, G. FERNANDEZ.

Problema 7

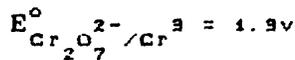
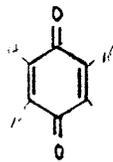
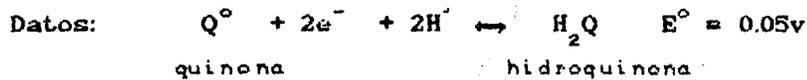
- 1.0 El I_2 puede cuantificarse por reacción con el tiosulfato de sodio de concentración conocida. Esta reacción es muy empleada para cuantificar un gran número de sustancias en análisis volumétrico.
- 1.1 Se conocen los valores de los potenciales normales de los pares redox involucrados: $E^{\circ}_{I_2/I^-} = 621 \text{ mv/ENH}$; $E^{\circ}_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 90 \text{ mv/ENH}$.
- 1.2 Coloca en una escala de potenciales los valores de potenciales normales indicando el lugar de los oxidantes y reductores así como la fuerza relativa de éstos.
- 1.3 Identifica las especies involucradas en la reacción redox mencionada en el inciso 1.0 .
- 1.4 Justifica por la posición del I_2 y del $S_2O_3^{2-}$ la reacción redox y las especies que se producen.
- 1.5 Escribe las semireacciones de cada par conjugado balanceadas.
- 1.6 Expresa la ley de Nernst completa para cada par.
- 1.7 Con cada semireacción balanceada deduce la reacción redox estequiométricamente correcta.
- 1.8 Expresa la constante de equilibrio completa de la reacción.
- 1.9 Con base a las observaciones hechas en el inciso 1.4 indicar hacia donde está desplazado el equilibrio.
- 2.0 Considerando que la reacción es muy cuantitativa (más del 99.9% del yodo reacciona) calcula cuánto yodo tenía una disolución si se tuvieron que agregar 10 ml de una disolución 0.2F de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ para que todo el yodo reaccionara. La reacción se efectuó en presencia de H^+ 1 M.
- 3.0 Efectúa el estudio cualitativo pero ahora para la reacción del $KMnO_4$ con el agua oxigenada. Considera que:

$$E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.5 \text{ v/ENH} \quad \text{y} \quad E^{\circ}_{O_2/H_2O_2} = 0.63 \text{ v/ENH}$$

- 4.0 Demuestra que no es posible cuantificar Pb(II) pero sí Fe(II) en una disolución si se agregara dicromato de potasio en medio ácido molar. Justifica tu respuesta efectuando el estudio cualitativo con las dos especies.

Problema 8

- 1.0 Calcular el potencial de las siguientes disoluciones:
- a) 1 mmol de quinona + 3 mmol de hidroquinona en 100 ml de medio reaccional.
 - b) 1 mmol de dicromato de potasio + 1 mmol de nitrato de cromo (III) en 100 ml de medio de reacción.
- 2.0 Se toman 10 ml de la disolución (a) y 5 ml de la disolución (b) se agrega medio de reacción hasta un volumen final de 100 ml.
- a) calcular la concentración inicial de todas las especies en disolución.
 - b) predecir la reacción que ocurre al efectuar la mezcla.
 - c) calcular la K_{eq} de la reacción anterior.
 - d) elaborar una tabla de variación de especies.
 - e) calcular el potencial de equilibrio de la disolución.
 - f) calcular la concentración de todas las especies en solución una vez efectuada la reacción.
- 3.0 Efectuar el estudio de la valoración de la disolución (a) por adiciones xCo de la disolución (b). Para ello:
- a) elaborar una tabla en función de Co y de x.
 - b) calcular el potencial de la disolución $E_{eq} = f(x)$.
 - c) elaborar la gráfica $E = f(eq)$.
 - d) calcular la cuantitatividad al punto de equivalencia.
 - e) calcular el E de vire de un indicador que permita detectar el punto final con un error del 0.1% por defecto.



medio de reacción : $[H^{+}] = 1 M.$

Problema 9***Planteamiento del sistema en estudio***

Se disuelve una cantidad suficiente de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ en agua cbp 50 de una disolución amortiguadora conveniente para alcanzar una formalidad de 0.01 mol/L. La disolución formada al equilibrio se valora con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ por adiciones xCo de este.

PREGUNTAS

- 1.0 Escribir los procesos de reacción que se verifican al formar la disolución.
- 2.0 Calcular la K_{eq} de los procesos reversibles (reacciones al equilibrio)
- 3.0 Calcular la concentración de TODAS las especies al equilibrio
- 4.0 Predecir y calcular la K_{eq} de valoración y calcular su cuantitatividad (en condiciones de equivalencia).
- 5.0 Escribir la tabla de variación de especies en función de x y Co.
- 6.0 Calcular el pe y el potencial de equilibrio de un alambre de Pt con respecto al ENH de la disolución durante la valoración.
- 7.0 Presentar la gráfica $pe = f(x)$ e indicar sobre ella los pares redox responsables de las zonas amortiguadas.

DATOS:

$$E^0 \text{ Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = 0.950 \text{ v(ENH)}$$

$$E^0 \text{ Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0 = 0.792 \text{ v(ENH)}$$

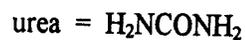
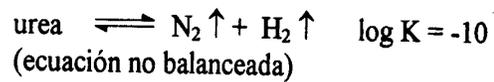
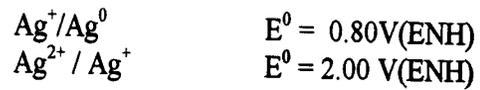
$$E^0 \text{ S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0.090 \text{ v(ENH)}$$

NOTAS:

TIEMPO DE REALIZACION 2.5 H

Problema 10*Planteamiento del sistema en estudio*

La urea se descompone en CO_2 y N_2 por oxidación con Ag^{2+} ya que éste es un oxidante muy energético en agua. En efecto se sabe que:

*Preguntas:*

- 1.0 Escribir las semireacciones redox bien balanceadas
- 2.0 Calcular el pKd de los dos pares redox de la plata
- 3.0 Colocar los tres pares redox en su lugar correcto en una escala de pe.
- 4.0 Predecir y explicar las dos reacciones que ocurren al mezclar urea con Ag^{2+}
- 5.0 Escribir la reacción global de oxidación de la urea y calcular su Keq.

*“Para vivir es demasiado el tiempo,
para saber no es nada.
¿A qué vinimos, noche, corazón de la noche?”*

*No es posible sino soñar, morir,
soñar que no morimos,
y, a veces, un instante, despertar”*

RCQ

Problema 11**Planteamiento del sistema en estudio.**

El Fe^{2+} presente en muestras farmacéuticas puede cuantificarse usando Ce^{4+} en medio ácido 1M como titulante (patrón primario) directamente. El punto final se determina por medición del potencial de equilibrio de un electrodo inerte.

Se sabe que:

$$pK_{1e}^{\text{Fe}^{2+}} = 13$$
$$pK_{1e}^{\text{Ce}^{3+}} = 22$$
Preguntas:

- 1.0 En una escala de pe predecir la reacción de valoración
- 2.0 Calcular la Keq de la reacción de valoración
- 3.0 Escribir la tabla de variación de especies
- 4.0 Calcular el pe de la disolución para 0, 10, 25, 50, 75 y 90% de iniciada la valoración
- 5.0 Calcular el pe al punto de equivalencia.

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
ENTREGAR LA RESOLUCIÓN A TINTA Y REDACTADA**

*“Cut not the wings of your dreams
for they are
the heartbeat
and
the freedom
of your soul”*

a.b.

Problema 12*Planteamiento del sistema en estudio**Estudio de la disolubilidad del Au⁰.*

Una pieza de 20 mg de Au puro se coloca en un vaso de precipitados. Se vierten 250 ml de una disolución de KBr 0.1F. Se agita hasta alcanzar el equilibrio. Se conoce la siguiente información a fuerza iónica I=0.1 en una disolución de pBr = 1:

$$\log K_{Au^0}^{AuBr_2^-, 1e} = 16$$

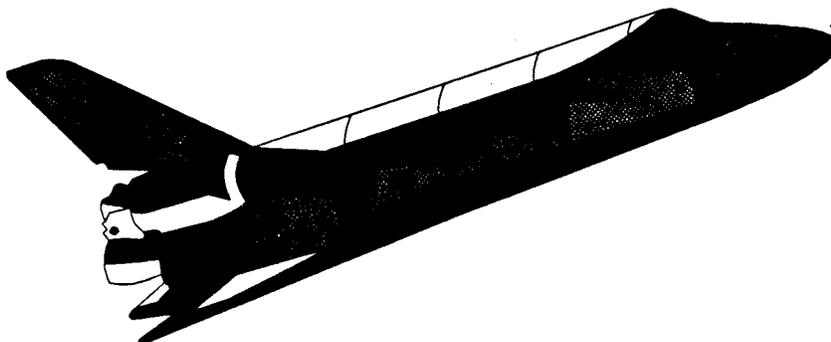
$$\log K_{AuBr_2^-}^{AuBr_4^{2-}, 2e} = 27$$

$$MA_{Au} = 79$$

Preguntas

- 1.0 Demostrar que: $n_{Au} \ll n_{Br}$.. Donde n_i es la cantidad de mol total de la i -ésima componente químico en el vaso de precipitados.
- 2.0 Escribir las ecuaciones redox debidamente balanceadas del polisistema Au(III)/Au(I)/Au(0).
- 3.0 Calcular la Keq de autorreacción del anfolito.
- 4.0 Expresar el balance de masa del n_{Au} . (la suma de la cantidad de mol de Au⁰, Au^I, Au^{III}).
- 5.0 Calcular la cantidad de Au⁰ disuelto en forma de anfolito y de polioxidante.

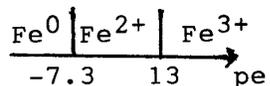
**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
SOLO SE ACEPTARAN EXAMENES REDACTADOS Y A TINTA**



DATOS:



El Fe(II) es un anfólito estable.

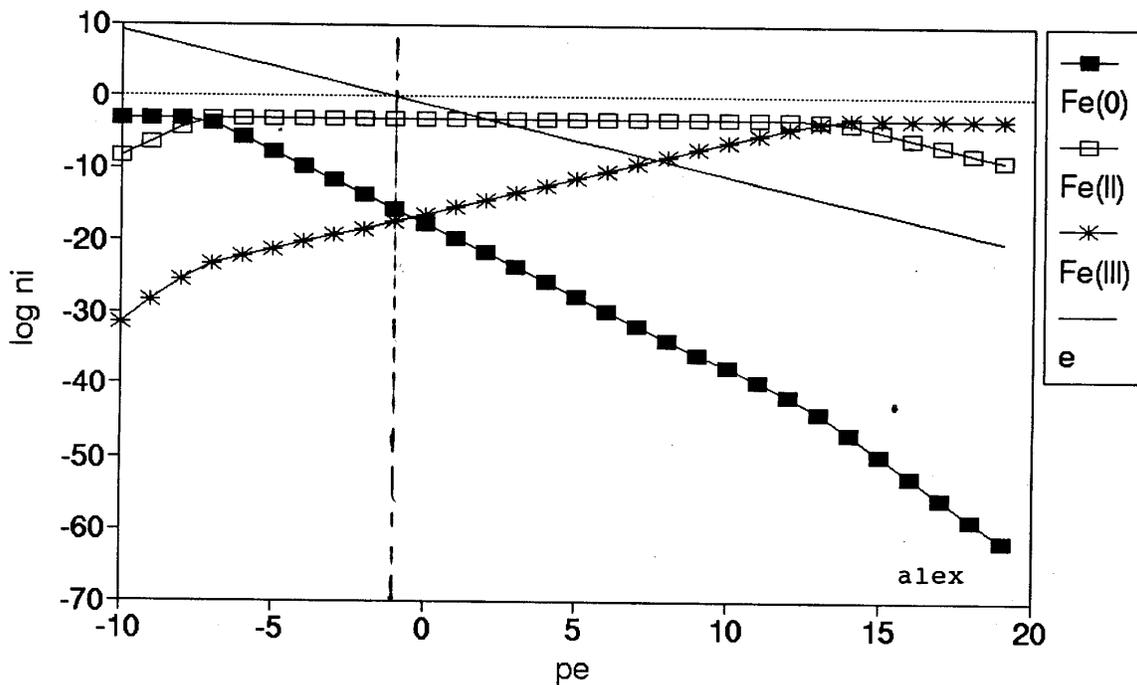


Las ecuaciones del diagrama para $n_0 = 1 \text{ mmol}$ y $V_0 = 100 \text{ ml}$, son::

$$\begin{aligned} \log n_{\text{Fe}^0} &= -3 - \log (1 + 10^{14.66+2pe} + 10^{1.66+3pe}) \\ \log n_{\text{Fe(II)}} &= -3 - \log (10^{-14.66-2pe} + 1 + 10^{-13.3+pe}) \\ \log n_{\text{Fe(III)}} &= -3 - \log (10^{-1.66-3pe} + 10^{13.3-pe} + 1) \\ \log n_e &= -pe-1 \end{aligned}$$

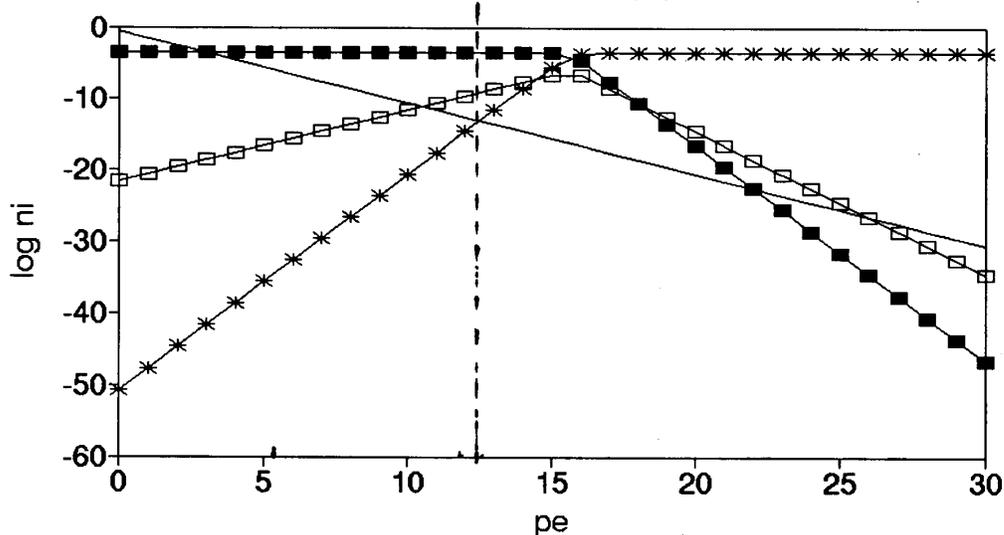
QUIMICA ANALITICA I

Fe(0)/Fe(II)/Fe(III)

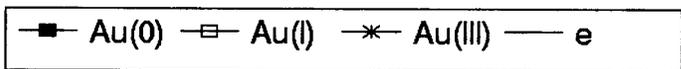


QUIMICA ANALITICA I

Au(0)/Au(I)/Au(III)

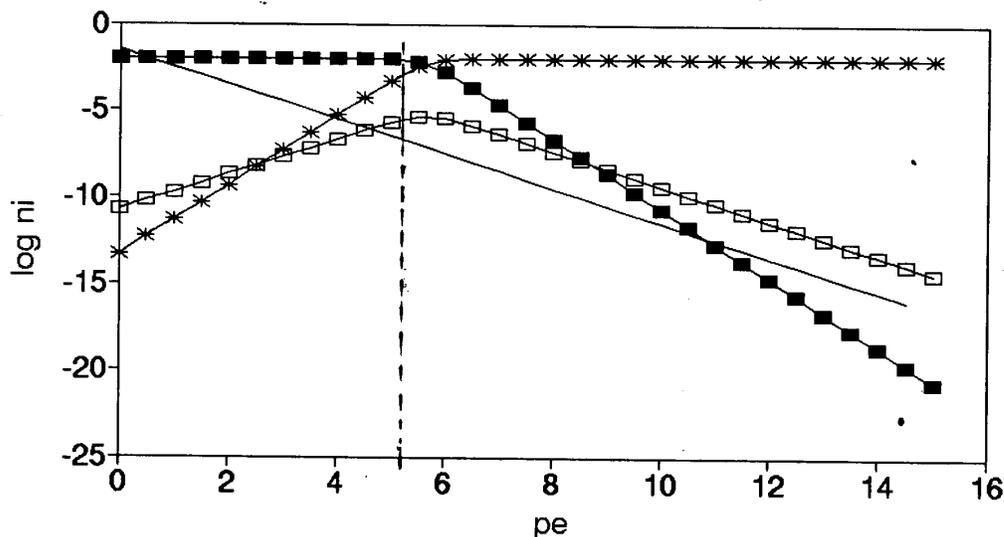


sistemas en solución: $\text{AuBr}_4^- / \text{AuBr}_2^- / \text{Au}^0$ $\text{pBr}=1.0$

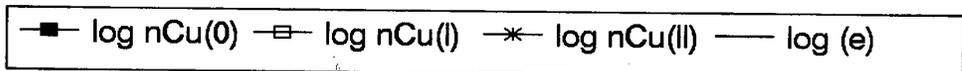


QUIMICA ANALITICA I

SISTEMA Cu(0)/Cu(I)/Cu(II)



sistemas en solución: $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+ / \text{Cu}^0$



AGRAMAS DE LOG DE MASA = f(pe) PARA POLISISTEMAS REDOX

Problema 13**Planteamiento del sistema en estudio:**

Se conocen los sistemas oxido reductores del uranio:

$\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+$	$E^0 = 0.06$	V/ENH
$\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}$	$E^0 = 0.55$	V/ENH
$\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+}$	$E^0 = -0.64$	V/ENH
$\text{U}^{3+} / \text{U}^0$	$E^0 = -1.80$	V/ENH

En este ejercicio se estudian las propiedades redox en disolución de estos polisistemas.

Preguntas:

- 1.0 Calcular los valores de pK_d de los pares redox a partir de E^0 , ne y 0.06 de cada par redox.
- 2.0 Mediante una escala de pe mostrar que el uranio IV es inestable y calcular la constante de dismutación del uranio V.
- 3.0 Calcular el pe del sistema global U (VI) / U (IV) producto de la dismutación de U (V).
- 4.0 Demostrar que el uranio (VI) puede oxidar al uranio 0 hasta el uranio (III) mediante la reacción:



- 5.0 Calcular la constante de equilibrio de la reacción global anterior.
- 6.0 Si se mezclan 238.03 mg de U^0 y 366.09 mg de UO_2SO_4 en 100 ml de agua hasta disolución completa del uranio metálico, calcular el potencial de equilibrio de la disolución.

Nota: No emplear formulas para los cálculos. En todos los casos usar las reacciones iónicas y balancear en medio ácido 1M. Justificar los cálculos indicando las especies redox responsables de éstos.

Datos:

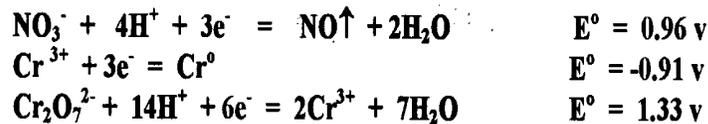
$$MA_{\text{U}^0} = 238.03$$

$$MM_{\text{UO}_2\text{SO}_4} = 366.09$$

Problema 14*Planteamiento del sistema en estudio.*

Se sabe que una disolución constituida por un oxidante y un reductor se comporta como una disolución amortiguadora del *pe*. Se desea preparar 25 mL de una disolución amortiguadora del *pe* igual a *pe*=23.8 y de concentración analítica $C_0=0.2$ mol/L. Para ello se cuenta con cromo metálico que se disuelve por oxidación con ácido nítrico y posteriormente se mezcla con dicromato de potasio ya que el par redox que se necesita tener es $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ para fijar el *pe* en el valor indicado.

Se conoce la siguiente información



Nota: los potenciales reportados lo están con respecto al ENH.

Preguntas:

- 1.0 Sobre una escala de *pe* colocar los pares redox $\text{NO}\uparrow/\text{NO}_3^-$ y $\text{Cr}^0/\text{Cr}^{3+}$, predecir y escribir la reacción balanceada de disolución de Cr metálico a Cr^{3+} .
- 2.0 Calcular la K_{eq} de la reacción de disolución.
- 3.0 Calcular la cantidad de gramos de cromo metálico y el volumen de ácido nítrico 8 M necesarios para preparar la disolución amortiguadora final de concentración analítica de cromo 0.2 mol/L y $[\text{H}^+] = 1$ mol/L en exceso.
- 4.0 Con la ecuación de *Hendersson-Hasselbach* del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ y del balance de masa del cromo total proveniente del cromo metálico, calcular la cantidad de dicromato y nitrato de cromo III necesarios para fijar el *pe* en 23.8. Considerar que $[\text{H}^+] = 1$ mol/L.
- 5.0 Escribir el balance de electroneutralidad de la disolución amortiguadora resultante.-

Problema 15

1.0 INFORMACION;

- 1.1 El compuesto $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ es inestable en agua ya que es un anfolito que bismuta en medio ácido. Lo anterior se corrobora por la siguiente información en medio ácido molar:

$$E^{\circ}_{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2/\text{N}_2} = 2.65 \text{ v/ENH}; \quad E^{\circ}_{\text{HNO}_2/\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2} = 0.83 \text{ v/ENH}$$

2.0 PREGUNTAS;

- 2.1 En una escala de potenciales muestra la reacción de dismutación.
- 2.2 Escribe la reacción de dismutación y expresa su constante de equilibrio.
- 2.3 Expresa las ecuaciones de Nernst para los sistemas involucrados y calcula la K_{eq} involucrada ($K_{\text{dis.}}$).
- 2.4 Calcula el E° del nuevo par.
- 2.5 Si partes de una concentración $C_0 = 1 \text{ mM}$ de $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ elabora una tabla de variación de concentraciones en función de C_0 y epsilon.
- 2.6 Calcula epsilon y con él, calcula el porcentaje de dismutación.
- 2.7 Calcula el E_{eq} de la disolución anterior y expresalo hasta la segunda cifra significativa.

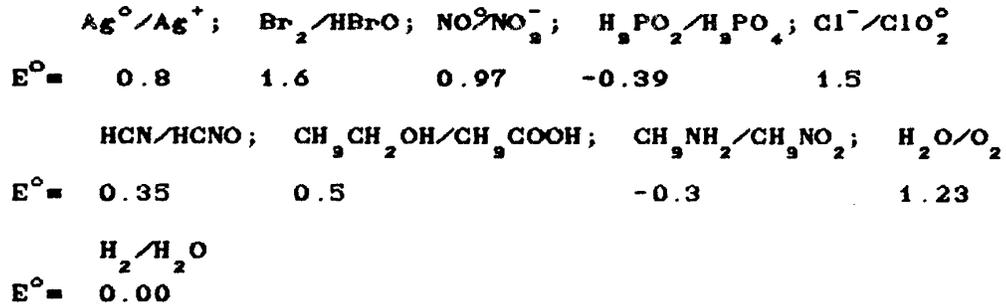
NOTA: Todo documento autorizado.

Tiempo de realización 1.5 horas.

No se revisará ningún examen no redactado.

Problema 16

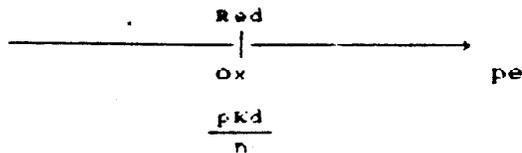
1.0 Para los siguientes pares redox balancear en medio ácido sendas semireacciones de disociación del reductor:



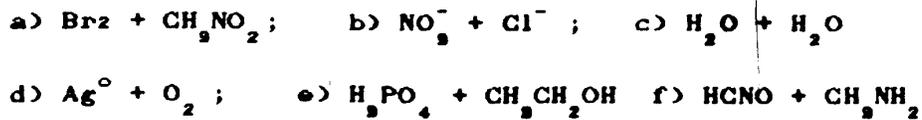
Los valores de E° están expresados en voltios con respecto al ENH.

- 2.0 Para los pares redox proporcionados escribir las expresiones de constante de disociación respectivas.
- 3.0 Calcular los valores de pK_d (constante de disociación redox) de los pares redox proporcionados.
- 4.0 En una escala de pe colocar los pares redox en orden de fuerza relativa en condiciones de comparación estandar. Recordar que:

$$\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne^- \quad K_d = \frac{[\text{Ox}][e^-]^n}{[\text{Red}]} ;$$



5.0 Con la escala generada arriba predecir la reacción redox balanceada y el sentido del desplazamiento si se mezclan los siguientes reactivos.



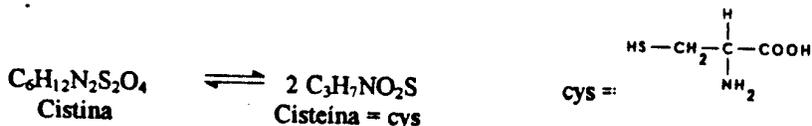
6.0 Con los datos de K_d calcular el valor de la K_{eq} de las reacciones del inciso anterior y justificar el sentido del desplazamiento predicho cualitativamente por la escala.

Problema 17

Ejercicio RDX5. Equilibrios Redox. Determinación del pK del par redox cistina/cisteína.

Planteamiento del sistema en estudio:

La cisteína es un reductor de gran importancia en química analítica, sintética y biológica. Se ha determinado que el par redox asociado a dicho aminoácido es:



Para determinar la estequiometría del par redox así como su pK_{ne}^{cys} se efectúan los siguientes experimentos:

- A) Se prepara una disolución mezclando $n_T = 1$ mmol de cistina y un medio de reacción a $\text{pH} = 0$ c.b.p. 100 ml.
- B) Se transforma parte de la cistina a cisteína (cys) contenida en $V_0 = 25$ ml de solución por reducción electroquímica. (no se altera el volumen durante el proceso).
- C) Se mide el pe de la disolución durante la electroreducción. Se obtienen los siguientes valores de pe para diferentes cantidades de cys producidas:

pe	cys (mg)
-4.73	6.06
-5.05	12.12
-5.25	18.20
-5.41	24.24
-5.68	36.40
-5.95	48.48
-6.33	57.60

D) Se repite el experimento de la electroreducción con otra alícuota de 25 ml de la disolución de cistina del inciso A. Cuando el pe es igual a -5.5 se le burbujea aire durante un cierto tiempo. Al final del burbujeo el pe es -5.32. Nota: $E^0 \text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ 1.3 V vs ENH. La concentración de O_2 a saturación es de 1 mM.

Preguntas:

- 1.0 Determinar el número de electrones del par cistina/cys.
- 2.0 Determinar el pK_{ne}^{cys} .
- 3.0 Determinar el valor del E^0 del par cistina/cys. Considerar que las mediciones de pe se efectuaron midiendo el potencial de un electrodo inerte con respecto al electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Nota: $E^0 \text{ECS vs ENH} = 0.24$ v.
- 4.0 Determinar el valor del E^0 del par cistina/cys con respecto al ENH.
- 5.0 Determinar el valor del E^0 del par cistina/cys con respecto al sistema absoluto de referencia (potencial del electrón en reposo en el vacío).
- 6.0 Colocar en sendas escalas de potencial los valores de E^0 para comparar las escalas.
- 7.0 Escribir la reacción entre la cys y el oxígeno del aire en saturación.
- 8.0 Calcular la K_{eq} de la reacción anterior por medio de los valores de K_{ne}^{cys} y $K_{H_2O}^{4e^-}$.
- 9.0 Escribir la tabla de variación de especies de la reacción en función de C_0 y x (x = fracción de cys)
- 10.0 Calcular la cantidad de cys oxidada por el oxígeno del aire.

EJERCICIO RDX DETERMINACION DEL pKd
DEL PAR REDOX CSH/CSSC

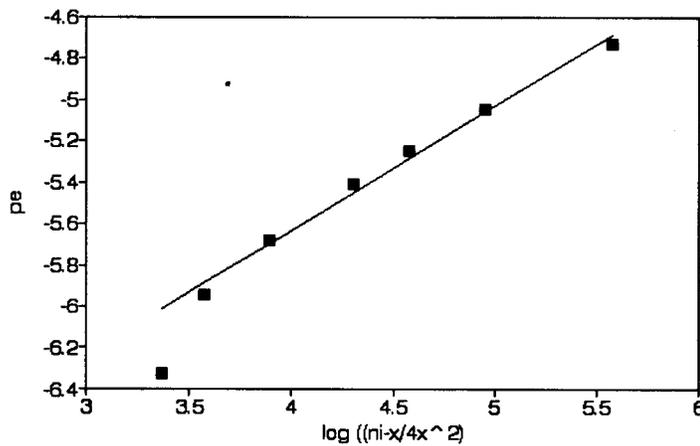
pe	m	x	$\log((n_0-x)/(4x^2))$	CORREGIDOS
-4.73	3.03	1.25E-05	5.579489	-4.68633
-5.05	6.06	2.5E-05	4.95394	-5.06068
-5.25	9.1	3.76E-05	4.575885	-5.28692
-5.41	12.12	5E-05	4.300707	-5.4516
-5.68	18.2	7.51E-05	3.889347	-5.69777
-5.95	24.24	0.0001	3.573649	-5.8867
-6.33	28.8	0.000119	3.365698	-6.01114

Regression Output:

Constant	-8.02531
Std Err of Y Est	0.048575
R Squared	0.990135
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	0.598439
Std Err of Coef.	0.029866

QUIMICA ANALITICA I
pKd CSH/CSSC



Problema 18

EQUILIBRIOS QUÍMICOS I/QUÍMICA ANALÍTICA I
Exámen: Equilibrios redox.

MG ALEX BAEZA

Planteamiento del problema.

El ácido ascórbico puede cuantificarse por una reacción de valoración con bromatos en medio ácido fuerte 1M.

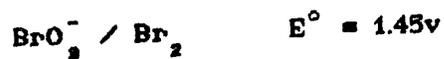
Preguntas:

- 1.0 Escribir la reacción entre el bromato y el ácido ascórbico en presencia de $[H^+] = 1M$.
- 2.0 Calcular la constante de reacción de la reacción anterior.
- 3.0 Escribir la tabla de variación de especies si se mezclan las cantidades iniciales siguientes:

$$[BrO_3^-]_T = 0.01M; \quad [H_2Red]_T = 0.01M$$
- 4.0 Calcular el p_e de equilibrio.

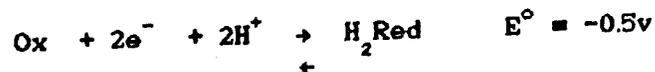
Datos:

par bromato/bromo/bromuro:



par dehidroascórbico/ascórbico:

$H_2Red = \text{ascórbico}$



TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
 TIEMPO DE EJECUCION 2 h.
 no se permiten consultas

Problema 19

QUIMICA ANALITICA I / Equilibrios químicos simples

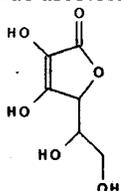
Experiencia de cátedra: Volumetría redox.

Alejandro Baeza

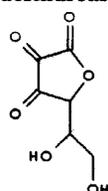
Planteamiento del sistema en estudio.

El ácido ascórbico se valora con una disolución patrón secundario de yodo-yodurado en una tableta efervescente comercial. El punto final de la valoración se determina por autoindicación por el exceso de titulante y por potenciométrica a corriente nula. Los pares redox involucrados son:

Acido ascórbico:



Acido deshidroascórbico:

*Operaciones químicas a realizar:*

- Normalización del titulante con un patrón primario:** Colocar 50 mg de As_2O_3 y disolverlo con algunas gotas de NaOH concentrado. Diluir con amortiguador de pH= 9.0. Adicionar la disolución de yodo-yodurado aprox. 50 mM hasta la autoindicación del punto final.
- Preparación de la muestra:** En un vaso de precipitados disolver una tableta de medicamento. Pasar a un matraz de 100 ml y llevar al aforo.
- Valoración de la muestra:** Tomar una alícuota volumétrica de 10 ml de muestra y valorarla con el patrón secundario de yodo-yodurado. Adicionar un volumen conocido de amortiguador. Seguir el curso de la valoración por la medición del potencial de un electrodo de platino con respecto a un electrodo de referencia. Indicar el volumen de autoindicación del punto final.

Procesamiento de datos:

- Calcular la concentración exacta del titulante de yodo-yodurado así como el título con respecto al patrón primario.
- Trazar la gráfica $pe = f(v)$ de la valoración de la muestra.
- Trazar la gráfica $(\Delta pe / \Delta v) = f(v \text{ prom.})$
- Trazar la gráfica $(\Delta(\Delta pe) / \Delta v) = f(v \text{ prom.})$
- Mostrar que la función de Gran que relaciona linealmente los datos de la valoración antes del punto de equivalencia es igual a:

$$v(10^{-2pe}) = \frac{K_d C_0 V_0}{C_t} - K_d(v)$$

- Mostrar que: $\left[v(10^{-2pe}) \right]_{v=v_{eq}} = 0$
- Calcular los valores de $F(v) = v(10^{-2pe})$ y graficarlos contra sendos valores de v agregado para valores de volumen comprendidos entre $0 \ll v \ll v_{eq}$. Extrapolar linealmente a $F(v)=0$.
- Determinar la concentración de ácido ascórbico en el vaso de valoración con los volúmenes encontrados por: a) autoindicación; b) $(\Delta pe / \Delta v) = f(v \text{ prom.})$; c) $(\Delta(\Delta pe) / \Delta v) = f(v \text{ prom.})$; d) $F(v)=0$. Comparar.
- Con la concentración calculada en los incisos 8.a y 8.b calcular la cantidad de gramos de ácido ascórbico en la tableta analizada. Comparar con las especificaciones del fabricante.
- De la pendiente de la recta de la gráfica del inciso 7.0 determinar el valor del pKd del ácido ascórbico y el valor del E° de este par al pH de trabajo.

Problema 20

Planteamiento del sistema en estudio

Se ha aislado un catión metálico, M^{n+} , que tiene propiedades redox. Por otro lado es necesario cuantificarlo en muestras para control analítico. El comportamiento en estudio de este catión puede expresarse: $nM^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M_n^{n+}$. Se desconoce el número de electrones, ne^- , que intercambia y el valor de pK_d de M_n^{n+} . Para investigarlos se hace reaccionar una muestra hidratada de nitrato del reductor conjugado con Ce^{4+} . Una vez determinados los parámetros redox de M se propone valorarlos con $NaBrO_3$ en medio ácido.

Operaciones químicas a realizar:

En 10 ml de medio de reacción que contiene $[Ce^{4+}]_T = 60$ mM, se adiciona 56.122 mg $M_n(NO_3)_n \cdot yH_2O$ (no se conoce el número de moléculas de solvatación). Se sabe por mediciones de presión de vapor que tal masa corresponde a aproximadamente 100 μ mol de compuesto. La reacción entre el $Ce(IV)$ y M_n^{n+} es cuantitativa ($\log K=53.83$), y al equilibrio el potencial de un electrodo de platino es de $E=0.5550$ V medido contra un electrodo de calomel saturado (ECS). Colateralmente se determina por un método instrumental (polarografía inversa) que el contenido de metal en forma M^0 es 4.0118 mg/mL de mezcla inicial. El Ce^{4+} queda en exceso el cual se valora con una disolución de tiosulfato de sodio (patrón secundario) cuyo título es 1mL=3.4274 mg de $K_2Cr_2O_7$ (patrón primario). El volumen de tiosulfato al punto final es de 8.0 ml.

Otra muestra de 56.122 mg de $M_n(NO_3)_n \cdot yH_2O$ se calienta a $160^\circ C$ para eliminar las moléculas de agua de cristalización. Al enfriarse en desecador, se mezcla de inmediato con 10 ml de la misma disolución de Ce^{4+} 60 mM. Al valorar el exceso de cerio (IV) se encuentra que gasta el mismo volumen del experimento anterior.

Preguntas:

- 1.0 Determinar el número de electrones del par M_n^{n+}/M^{n+} .
- 2.0 Determinar el valor del $\log K_{M_n^{n+}}^{ne^-}$.
- 3.0 Determinar la fórmula correcta del compuesto $M_n(NO_3)_n \cdot yH_2O$.
- 4.0 Proponer una función de Gran que permita detectar el punto de equivalencia de la valoración de una alícuota V_0 de M_n^{n+} de concentración C_0 , por adiciones de $NaBrO_3$ de concentración C_1 por adiciones de volúmenes v , en presencia de H^+ 1M, si se determina el pE de la disolución potenciométricamente. Demostrar que $[F(v)]_{v=veq} = 0$.
- 5.0 Calcular el pE_{vire} que deberá presentar un indicador redox que permita detectar el volumen de punto final con un error por defecto del 0.2%.

Datos:

par redox	E^0 (ENH)
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	0.09
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1.30
Ce^{4+}/Ce^{3+}	1.44
BrO_3^-/Br_2	1.50
Br_2/Br^-	1.10
ECS	0.24

TODOS DOCUMENTOS DE CONSULTA AUTORIZADOS

John Lennon

 "Life is what happens to you,
 when you had another plans"
 Lennon

