

PROBLEMAS REDOX

1. Redox de oxidación de hierro.

- Determinar la reacción balanceada y la correspondiente al E° para la oxidación de Fe(II) con oxígeno disuelto.
- Si el agua está abierta a la atmósfera con $P_{O_2} = 0.21$ atm, $pH = 7$, $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}] = 10^{-7}$ M. ¿está el agua en equilibrio?
Dato: $pE^\circ (v) : Fe^{3+}/Fe^{2+} = 13$ v; $O_2/H_2O = 20.8$ v

2. En la prueba de la DQO, el $Cr_2O_7^{2-}$ que permanece después de la oxidación de la materia orgánica se determina por titulación con Fe^{2+} . Cuando la $C_{T,Cr_2O_7^{2-}} = 10^{-4}$ M, $C_{T,Cr(III)} = 10^{-4}$ M, $C_{T,Fe(II)} = 10^{-8}$ M y $C_{T,Fe(III)} = 10^{-5}$ M y $[H^+]$ es 1M ¿está la reacción de reducción del dicromato en el equilibrio?

Datos: $E^\circ Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} = 1.33$ v. $E^\circ Fe^{3+}/Fe^{2+}$ (1M de ácido) = 0.68 v

3. El ozono y el dióxido de cloro son agentes oxidantes fuertes.

- Escribir las reacciones que se producen al mezclar ambos en solución acuosa
- Calcular la constante de equilibrio de la reacción
- Calcular el cambio de la energía estándar para la reacción
- ¿Que compuesto es más oxidante?

Datos: $E^\circ O_3/O_2 = 2.07$ v; $E^\circ ClO_2/ClO_2^- = 1.15$ v

4. El Fe (II) y Fe (III) forman complejos con el cianuro (CN^-) formando complejos de $Fe(CN)_6^{4-}$ y $Fe(CN)_6^{3-}$. Sabiendo que la estabilidad de ambos complejos (β) son $4.07 \cdot 10^{45}$ y $4.26 \cdot 10^{52}$ respectivamente. Escribir las reacciones redox correspondientes y calcular el valor del potencial para que las especies $Fe(III)/Fe(II)$ en el equilibrio.

Dato $pE^\circ Fe^{+3}/Fe^{2+} = 13.05$ v

5. La eliminación de cianuros en efluentes industriales se realiza mediante el empleo de agentes oxidantes. En un proceso se utilizan como agentes oxidantes hipoclorito sódico y cloro gas a un pH de 12. Escribir las reacciones y justificar si la reacción esta favorecida desde el punto de vista termodinámico. Calcular numéricamente y justificar gráficamente.

Datos: ΔG° (kcal/mol) $CNO^- = -23.6$; $HCN = 26.8$; $CN^-(ac) = 39.6$; $OCl^-(ac) = -8.9$; $Cl^-(ac) = -31.4$; $HOCl(ac) = -19.1$; $pK_a HOCl = 7.5$; $pK_a HCN = 9.3$

6. La cantidad de Fe (II) y Fe (III) en aguas naturales depende, entre otros, del pH y de la cantidad de oxígeno disuelto.

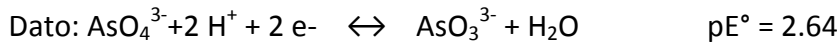
- a) Considerando que la concentración total de hierro en el agua es de 10^{-4} M y que la $PO_2 = 0.21$ atm. Calcular el valor de las concentraciones de Fe (II) y de Fe (III) en equilibrio para valores de pH de 2 y de 6.
- b) Sabiendo que la cinética de oxidación del hierro es de primer orden respecto a la PO_2 y de segundo orden respecto a la concentración de OH^- , podrías analizar los datos obtenidos en el apartado a)
- c) Muchas aguas profundas son carentes de oxígeno pero contienen concentraciones significativas de nitratos. Podrías decir cuál es la forma predominante del hierro en esta agua a pH neutro.
7. Para el sistema redox del azufre
- a) Trazar de diagrama pC-pE para el sistema del azufre a pH=10, $C_{T,S} = 10^{-4}$ M y 25°C.
- b) Suponga que el oxígeno está en equilibrio con un sistema acuoso en donde $[HS^-] + [SO_4^{2-}] = 10^{-4}$ M pH =10, $[HS^-] = [SO_4^{2-}]$ y HS^- y SO_4^{2-} están en equilibrio uno con otro. ¿Cuál es la presión parcial de oxígeno en estas condiciones?
- c) ¿Puede haber concentraciones importantes de HS^- en la solución, en equilibrio, si se encuentran presentes concentraciones de oxígeno disuelto (> 0.05 mg/L)?
- Datos: pE° (v): $O_2/H_2O = 20.75$; $SO_4^{2-}/HS^- = 4.25$; $K_{H,O_2} = 43.8$ mg/L atm (20°C)
8. Trazar el diagrama pE/pH, para el sistema del cloro para una concentración total de 10^{-4} M, una PO_2 de 0,21 atm y una $PH_2 = 1$ atm. Considerar las especies de cloro: Cl_2 , HOCl, OCI^- , Cl^-
- Datos: pE° (V): $O_2/H_2O = 20.75$; $HOCl/Cl_2 = 27$; $Cl_2/Cl^- = 23.5$; $pK HOCl/OCI^- = 7.5$
9. Los efectos mortales derivados de la ingestión de arsénico son bien conocidos, pero reciente-mente se está debatiendo sobre los efectos debidos a la exposición durante largo tiempo a bajas concentraciones de arsénico. El arsénico puede estar en el agua en dos estados de oxidación, As(III) y As (V). Los valores de las pKa de los ácidos son:

	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
H ₃ AsO ₃	9.23	12.1	13.41
H ₃ AsO ₄	2.24	6.76	11.6

El valor de las constantes denota las diferencias en la carga iónica en las especies predominantes, esto hace que sea mucho más fácil eliminar el As(V) que el As(III) del agua mediante procesos de adsorción o de intercambio iónico que pueden emplearse en las plantas de tratamiento.

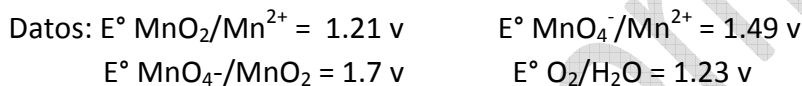
Los trabajadores de una planta de tratamiento de aguas residuales quieren asegurarse de que $>99\%$ del As total en el agua este en forma oxidada para adecuarse al proceso de intercambio iónico. El pH del agua es 6.7. Asumiendo que los

equilibrios del arsénico se establecen rápidamente en respuesta al valor del potencial, ¿cuál es el mínimo valor del potencial (pE) que debería establecerse?



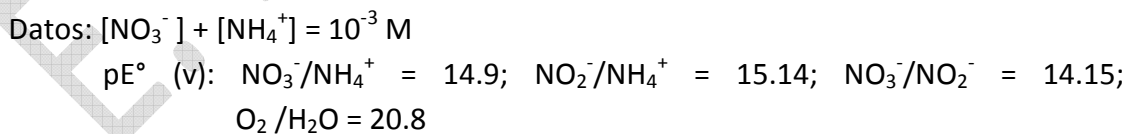
10. Considerando la oxidación de Mn^{2+} a MnO_2 con oxígeno molecular (O_2).

- Escribir las ecuaciones pE - pH para la oxidación de Mn^{2+} a MnO_2 y la reducción de $\text{O}_2(\text{g})$ a H_2O .
- Para un pH de 7 y una concentración de Mn soluble de 10^{-2} M. Calcular la presión parcial de oxígeno para que la especie de manganeso predominante en disolución sea Mn^{2+} .
- Para un pH de 7 ¿qué forma de Mn (Mn^{2+} o MnO_2) está favorecida termodinámicamente bajo condiciones atmosféricas normales ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$)?



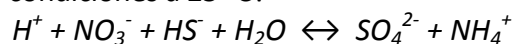
11. La nitrificación biológica es un proceso donde el amonio (NH_4^+) se convierte a NO_3^- mediante la acción de bacterias aerobias.

- Escribir la reacción general ajustada y justificar la espontaneidad de la reacción bajo condiciones estándares de operación.
- Supuesto que el valor de potencial durante el proceso aerobio con aporte de aire sea de $pE = 9\text{v}$ y que el agua tiene un $\text{pH} = 7.5$. Determinar la relación que existe entre las dos especies nitrogenadas. Discutir mediante el gráfico pC- pE si es posible la nitrificación.
- Calcular el oxígeno que se consume para eliminar 25 mg/L de N- NH_4^+ .
- Calcular la cantidad de alcalinidad que se consume.



12. Contestar razonando a las siguientes cuestiones

- En los ambientes donde la concentración de oxígeno disuelto es baja, el nitrato algunas veces funciona como aceptor alternativo de electrones para la oxidación de especies reducidas. ¿Es posible oxidar el sulfuro con nitrato en aguas naturales en las siguientes condiciones a 25 °C?



* concentraciones molares son: $[\text{H}^+] = 10^{-8}; [\text{NO}_3^-] = [\text{HS}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{NH}_4^+] = 10^{-4}$

* ΔG° para la reacción precedente es: -2031.19 kJ/mol .

- Al estudiar la calidad del agua en una balsa de oxidación se encuentra que el potencial redox en el fondo de la balsa es de -0.3 v . Describa las condiciones que

esperaría encontrar en dicho cuerpo de agua y las concentraciones esperadas (altas ó bajas) con relación a los siguientes parámetros: a) oxígeno disuelto; b) Fe^{3+} ; c) H_2S ; d) NO_3^-

Datos: pE° (V): $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 20.75$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 13$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = 5.23$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^- = 4.25$,
 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+ = 14.9$

13. ¿Es posible la oxidación de materia orgánica mediante sulfatos bajo las siguientes condiciones: $\text{PCO}_2 = 10^{-3.5}$ atm, $[\text{CH}_2\text{O}] = 10^{-6}$ M, $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ M, y $\text{PH}_2\text{S} = 10^{-2}$ atm?

Datos: Usar los datos de potenciales de la Tabla 3 (apuntes redox)

14. Un efluente secundario contiene 15 mg/L de $\text{NH}_3\text{-N}$. Suponga que la oxidación de NH_3 a N_2 , es la única reacción que se lleva a cabo en el efluente

- ¿Qué dosis de cloro (en mg/L como Cl_2) se requiere para asegurar que el cloro residual libre sea de 1 mg/L como Cl_2 ?
- ¿Cuánto ión cloruro (en mg/L) debe agregarse al efluente considerando la dosis indicada en el apartado a) y suponiendo que la reacción con NH_3 es completa?
- Suponiendo que inicialmente el amoníaco este presente como NH_4^+ y teniendo en cuenta que el ion hidrógeno se produce por adición de Cl_2 (g). Calcular que cantidad de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en mol/L debe agregarse para que no se produzca ningún cambio en pH a causa de la cloración de acuerdo a la dosis indicada en el apartado a)