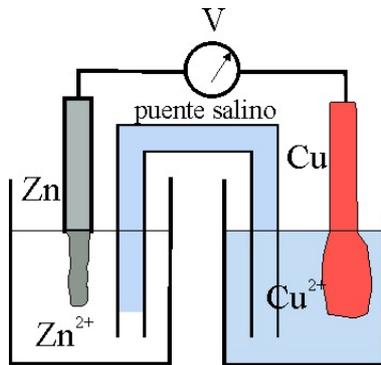


Redox 2



21*. El número de oxidación, índice de oxidación o estado de oxidación fue definido por primera vez en 1880, por el inglés Otis Coe Johnson, como el número de cargas que un elemento aporta a la formación eléctrica de un compuesto, por eso podrás comprender fácilmente que el oxidante disminuirá su número de oxidación y el reductor lo aumentará. Así, dado el esquema de la pila Daniell, podrás asegurar que:

- El Cu^{2+} actúa como oxidante
- El cinc al disolverse reduce al cobre
- En la hemicelda del Zn ocurre una oxidación
- En la hemicelda del Cu ocurre una reducción

SOLUCIÓN

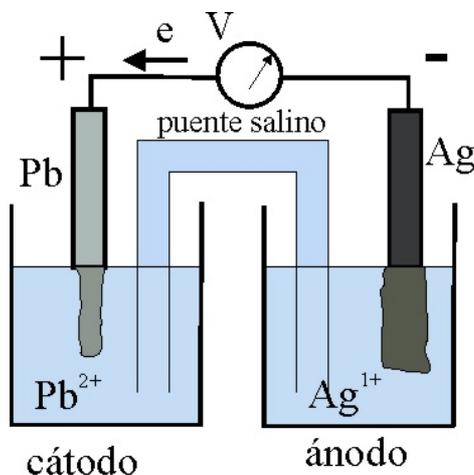
Si el Cu^{2+} , se deposita como Cu, su número de oxidación disminuye, y por lo tanto será el oxidante, que se reduce, en su hemicelda ocurre una reducción o sea ganancia de electrones, y por lo tanto será el cátodo, mientras que en la hemicelda del Zn^{2+}/Zn , tiene lugar la oxidación del Zn, por lo que será el ánodo. Son correctas las propuestas a, c y d.

22*. Faraday, descubridor del butileno (después buteno), y del benzol (posteriormente benceno), fue inicialmente y debido a sus medios económicos un autodidacta, aunque después fuera discípulo de Davy, por eso tuvo que recurrir a la ayuda de un amigo filósofo e historiador, William Whewell, para crear los nombres, tan usados en electroquímica, derivados del griego, como ión (caminante), ánodo (camino hacia arriba), cátodo (camino hacia abajo), basándose en la migración de las cargas, electrodo (camino de la electricidad), electrolito y electrolisis (disolución por la electricidad). Sin embargo el sentido real del ánodo y del cátodo implica que:

- El ánodo es la hemicelda donde se produce la oxidación
- El cátodo es la hemicelda donde se produce la reducción
- El ánodo es el electrodo negativo
- El cátodo es el electrodo positivo
- El ánodo es el electrodo que toma electrones

SOLUCIÓN

Por lo ya dicho, en el ánodo se produce la oxidación mientras que en el cátodo una reducción (regla nemotécnica vocal-vocal, consonante-consonante). El ánodo es el electrodo positivo, mientras que el cátodo, el negativo. Son correctas las propuestas a y b.



23*. Basándose en lo dicho anteriormente, y sabiendo que una lámina de plomo se disuelve en nitrato de plata, en el esquema de la pila dada, los errores que en él se aprecian serán:

- La denominación de ánodo
- La caracterización del cátodo
- El sentido del movimiento electrónico
- Los polos de la pila

SOLUCIÓN

Por lo dicho anteriormente, el ánodo es el electrodo en el que el Pb pasa a Pb^{2+} , por lo tanto las denominaciones de ánodo y cátodo son al revés, lo mismo que el sentido del movimiento de electrones. Son correctos los polos de la pila.

24. La IUPAC, distingue entre el número de carga de un elemento químico y el estado de oxidación, aunque conceptualmente sean similares, el primero lleva el signo de la carga, positiva o negativa, delante, mientras que el segundo lo lleva detrás, así el nitrógeno en el amoníaco tiene un estado de oxidación de:

- a) 3 b) -3 c) 3- d) 3+

mientras que el número de carga del nitrógeno en el compuesto será:

- a) 3 b) -3 c) 3- d) 3+

SOLUCIÓN

En el H_3N , dado que la carga del H es +1, y la molécula es neutra, quiere decir que la carga del N deberá ser -3, mientras que su estado de oxidación será 3-. Por lo tanto en la primera pregunta es correcta la propuesta b, mientras que en la segunda lo es la c.

25. El mejor diagnóstico para identificar si una reacción es redox, es apreciar si existe variación en los números de oxidación de los protagonistas de dicha reacción, concepto que ya parece surgir a partir del trabajo de Abegg, en 1904, sobre valencias positivas y negativas, complementándose con los de Kossel en 1916, y culminando con los de Latimer en el 38. Actualmente se entiende como el número de cargas positivas o negativas que un elemento aporta a la formación de la especie química neutra o con carga en la que está integrado. Por eso, teniendo en cuenta que el O combinado, salvo en los peróxidos actúa dando dos cargas negativas y que el H combinado actúa con una positiva, podrás decir que los números de oxidación de los elementos X, Y y Z, integrados en las sustancias: HXO_4 , $H_2Y_2O_7^{2-}$, y $NaHZO_4^-$, son respectivamente :

- a) 4+, +5, +5 b) 7+, 6+, 5+ c) +7, +5, +5 d) 8+, 5+, 6+

SOLUCIÓN

Se resolverán las siguientes ecuaciones: HXO_4 $+1+X+4(-2)=0$; $X=+7$, luego su estado de oxidación es 7+
 $2Y+7(-2)=-2$; $Y=+6$; estado de oxidación Y^{6+} $+1+1+Z+4(-2)=-1$; $Z=+5$, por lo tanto Z^{5+} . Es correcta la b.

26. Por lo general suele adscribirse al H el número de carga de 1+ y el oxígeno de 2-, no siempre ocurre así ya que depende de la electronegatividad de los otros elementos con los que se encuentra combinado así el primero cuando se combina con elementos del grupo 1, actúa siempre como:

- a) -1 b) 1+ c) +1 d) 1-

mientras que el oxígeno cuando se junta al hidrógeno en el peróxido de hidrógeno, actúa como:

- a) 2- b) 1+ c) +1 d) -1

SOLUCIÓN

Como los elementos X del grupo 1 son mucho mas positivos que el H, éste en la combinación HX, actuará como -1, , mientras que en el H_2O_2 , como 2 O tienen que neutralizar la carga de 2H, también actuarán como -1. Son correctas por este orden la a y la d.

27. En un mismo compuesto un elemento puede existir en diferentes estados de oxidación, así el N, en el nitrito amónico $(NH_4)NO_2$ los dos N, por el orden escrito tienen números de oxidación o estados de oxidación:

- a) -3 y +3 b) +3 y -3 c) 3+ y 3- d) 3+ y 5-

SOLUCIÓN

El nitrito amónico es la sal formada por el ion nitrito NO_2^- y el ion amonio NH_4^+ . Teniendo en cuenta la carga de los respectivos iones, el número de carga del N en el nitrito será +3, mientras que en el amonio será -3, por lo que los números de oxidación respectivamente serán 3+ y 3-, como se propone en c.

28. En los compuestos orgánicos el C puede presentar múltiples estados de oxidación, así en la serie: metano, metanol, metanal y metanoico, el número de carga del carbono será sucesivamente:

- a) -4, -2, 0, +2 b) 4+, 2+, 0, 2- c) 3-, 0, 2+, 2- d) 3+, 2+, 0, 2-

SOLUCIÓN

Teniendo en cuenta las formulas moleculares metano CH_4 ; $X+4(+1)=0$; $X=-4$
 metanol H_4CO ; $4(+1)+X-2=0$; $X=-2$; metanal H_2CO $2(+1)+X-2=0$, $X=0$,
 metanoico H_2CO_2 ; $2(+1)+X+2(-2)=0$; $X=+2$. Es correcta la propuesta a.

	V
$F_2+2e \rightarrow 2F^-$	2,87
$PbO_2+2e \rightarrow Pb^{2+}$	1,68
$MnO_4^-+5e \rightarrow Mn^{2+}$	1,52
$Cl_2+2e \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-}+6e \rightarrow 2Cr^{3+}$	1,33
$O_2+4e \rightarrow 2H_2O$	1,23
$Br_2+2e \rightarrow 2Br^-$	1,06
$NO_3^-+3e \rightarrow NO$	0,96
$Ag^++e \rightarrow Ag$	0,80
$I_2+2e \rightarrow 2I^-$	0,53
$Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu$	0,34
$2H^++2e \rightarrow H_2$	0,00
$Pb^{2+}+2e \rightarrow Pb$	-0,13
$Sn^{2+}+2e \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+}+2e \rightarrow Ni$	-0,24
$PbSO_4+2e \rightarrow Pb$	-0,36
$Fe^{2+}+2e \rightarrow Fe$	-0,44
$Zn^{2+}+2e \rightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{2+}+2e \rightarrow Mn$	-1,19
$Al^{3+}+3e \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{2+}+2e \rightarrow Mg$	-2,37
$Na^++e \rightarrow Na$	-2,71
$K^++e \rightarrow K$	-2,92
$Li^++e \rightarrow Li$	-3,05

29*. Las medidas de los potenciales normales de reducción, permiten determinar la capacidad oxidante o reductora de las diferentes especies químicas, tomando al electrodo de hidrógeno como patrón, en condiciones estándar, tal como se ha realizado anteriormente. Por eso, si tenemos en cuenta que los potenciales normales más positivos representan a las especies más oxidantes mientras que los más negativos son los más reductores, y refiriéndonos a la tabla adjunta, podremos decir que :

- a) El flúor es la especie más oxidante, mientras que el litio será la más reductora
 b) Los elementos situados a la derecha del sistema periódico (excluidos los gases nobles), son mas oxidantes, pues son mas electronegativos
 c) Los metales más reductores son los alcalinotérreos
 d) La mayor diferencia de potencial generada por una pila electroquímica, en condiciones normales, sería de 6V

SOLUCIÓN

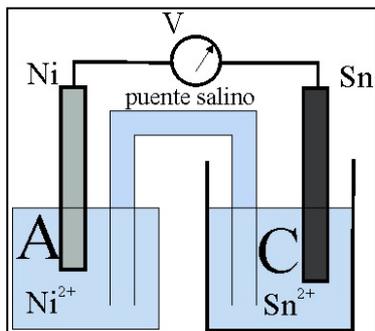
Son correctas las propuestas a y b. Los elementos más electropositivos serán los más reductores, y estarán situados a la izquierda del sistema periódico (grupo 1), que son los alcalinos. La mayor diferencia de potencial teórica sería de 5,92V.

30*. Una de las reacciones químicas de desplazamiento más estudiada en química elemental es aquella en la que un ácido fuerte con un metal producía una sal y desprendía hidrógeno, por ejemplo ácido sulfúrico y cinc. Sin embargo realmente esta reacción es redox, y teniendo en cuenta la tabla anterior, podremos decir de ella que:

- a) El H^+ del ácido sulfúrico debería ganar electrones, y eso solo puede ocurrir si el metal es más reductor que él
 b) No debería producirse hidrógeno si empleamos limaduras de cobre en la reacción
 c) El hidrogeno no se liberaría si el sulfúrico actúa como reductor, en lugar del H^+
 d) Si el sulfúrico actuara como oxidante lo que se desprendería sería ácido sulfuroso o mejor dióxido de azufre

SOLUCIÓN

Según la tabla anterior, el potencial normal de reducción del H^+ , está por encima del Zn^{2+} , y por debajo del Cu^{2+} , eso quiere decir que mientras que el ácido sulfúrico con Zn desprende $H_2(g)$, porque el H^+ es capaz de oxidarlo, es incapaz de hacerlo con el cobre, por eso en este caso se desprendería $SO_2(g)$. Son correctas las propuestas a.b y d.

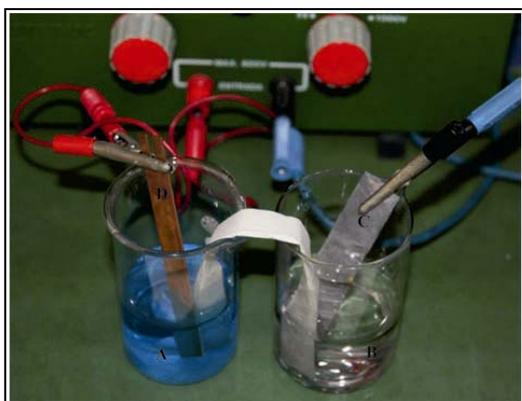


31. En el esquema de la pila de la figura y sabiendo que las disoluciones tienen igual concentración, y teniendo en cuenta la tabla de potenciales normales:

- La reacción química $\text{Sn} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Ni}$ transcurrirá espontáneamente en el sentido indicado
- Los electrones circularán del Sn al Ni
- A será el ánodo
- En C se produce una reducción

SOLUCIÓN

Según la tabla el Sn^{2+} , es capaz de robar electrones al Ni, oxidándolo y formando Ni^{2+} , mientras él se reduce hasta Sn. Por lo cual se depositará Sn sobre su electrodo en C, mientras se disolverá el Ni en A, transcurriendo espontáneamente el proceso $\text{Sn}^{2+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Sn} + \text{Ni}^{2+}$. Por lo tanto sólo son correctas c y d.



32. En la foto de la pila, disponemos de las hemiceldas Cu^{2+}/Cu (obsérvese la disolución de color azul del sulfato de cobre II) y Pb^{2+}/Pb , unidas por un puente salino, y conectadas a un voltímetro, teniendo en cuenta los potenciales normales podrás asegurar que:

- La reacción química $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$ transcurrirá espontáneamente en el sentido indicado
- A, será el ánodo de la pila
- D, será el polo positivo de la pila
- Los electrones irán de C a D

SOLUCIÓN

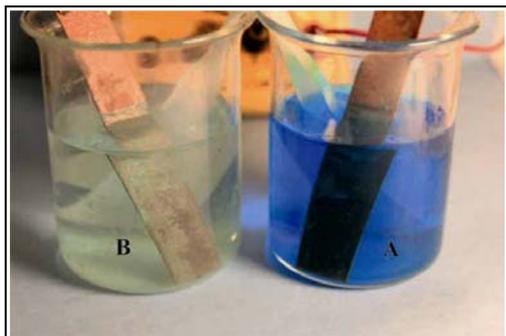
E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34\text{V}$ > $E^0 \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,13\text{V}$, por lo tanto el proceso espontáneo será $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$, esto quiere decir que en B se produce la oxidación del Pb hasta Pb^{2+} , aumentando la concentración de la disolución, y será el ánodo mientras que en A se producirá la reducción del Cu^{2+} a Cu, disminuyendo la concentración de aquél, y por lo tanto haciéndose el azul menos intenso. Por lo dicho, serán correctas las propuestas a, c y d.

33*. Realmente aunque se le atribuye a Volta el invento de la pila, los documentos históricos y arqueológicos no están de acuerdo con ello, pues en 1936, König, arqueólogo alemán, encontró en las excavaciones de Khujut Rabuat, cerca de Bagdad, una especie de pila datada sobre el 300aC formada por elementos de hierro y cobre. Este hecho explicaría algunos procesos químicos, conocidos desde el año 2500 AC, como el dorado de los metales, sólo posible por métodos electroquímicos. Conociendo la escala de potenciales, podrías decir de esta primera pila que:

- Posiblemente empleará el hierro como reductor
- El oxidante sería un compuesto de cobre(II)
- La diferencia de potencial conseguida, sería superior a la de la pila Daniell, en condiciones normales
- Los electrones circularían del hierro al cobre
- El hierro podría dorarse con el cobre, que lo llegaría a recubrir al depositarse sobre él

SOLUCIÓN

E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34\text{V}$ > $E^0 \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44\text{V}$, por lo tanto el proceso espontáneo será $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$. Por lo tanto todas las propuestas son correctas menor la c, dado que la pila Daniell genera como se ha visto 1,1V, mientras que ésta produciría en las mismas condiciones $0,34\text{V} - (-0,44\text{V}) = 0,78\text{V}$.



34*. En esta fotografía de la pila Daniell se ha sustituido la hemicelda que contenía cinc, en una disolución de nitrato de cinc, por cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre 0,01M. Al ser el mismo metal podrás asegurar que:

- a) No se producirá corriente
- b) A, será el ánodo
- c) Se generará una diferencia de potencial pequeña
- d) Se formará una pila de concentración

SOLUCIÓN

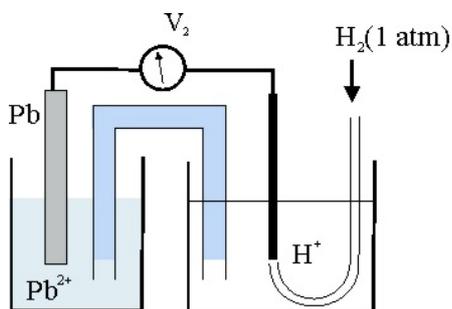
Realmente se produce una pequeña corriente, por el factor de la concentración (se debe fijar en el color de las disoluciones de sulfato de cobre(II)) que aumenta o disminuye el potencial normal de reducción de los elementos. El menor potencial de reducción lo tendrá la hemicelda B, por eso será el ánodo. Este tipo de pilas en las que la diferencia de potencial se genera a partir de la diferencia de concentraciones, se denomina pilas de concentración. Son correctas las propuestas c y d.

35. El simbolismo de la pila anterior será:

- a) $Cu^{2+}(1M) / Cu || Cu^{2+}(0,01M) / Cu$
- b) $Cu^{2+}(0,01M) / Cu || Cu / Cu^{2+}(1M)$
- c) $Cu / Cu^{2+}(0,01M) || Cu^{2+}(1M) / Cu$
- d) $Cu^{2+}(1M) / Cu || Cu / Cu^{2+}(0,01M)$

SOLUCIÓN

La propuesta correcta es la b, puesto que se simboliza en el orden en que se produce primero el proceso del ánodo y después el del cátodo.

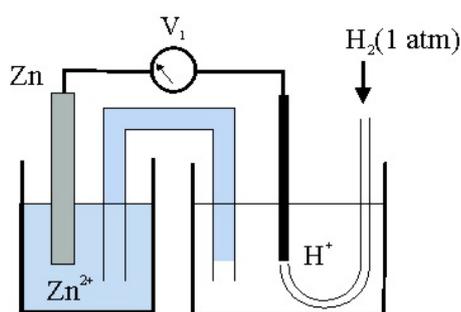


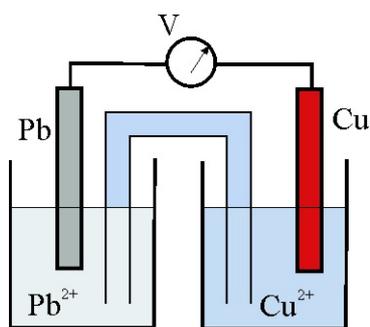
36*. En el esquema de la figura se muestran 2 pilas electroquímicas referidas al electrodo patrón conectadas a voltímetros con la aguja calibrada al medio de la escala en condiciones estándar. Si V_1 marca $-0,76V$ y V_2 $-0,13V$, podrás decir que la pila formada por las dos hemiceldas de la izquierda conectadas entre sí :

- a) El voltímetro marcaría $0,89v$
- b) El sentido de la corriente por el circuito externo iría del Pb al Zn
- c) La reacción redox transcurriría espontáneamente en el sentido $Zn^{2+} + Pb = Zn + Pb^{2+}$
- d) El electrodo del plomo sería el cátodo

SOLUCIÓN

E^0 del par $Pb^{2+}/Pb = -0,13V > E^0 Zn^{2+}/Zn = -0,76V$, por lo tanto el proceso espontáneo será $Pb^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Pb$, por lo tanto el Pb^{2+} oxida al Zn hasta Zn^{2+} , reduciéndose él a Pb. El flujo electrónico iría de Zn a Pb, y la corriente tendría sentido contrario. El voltímetro marcaría $-0,13V - (-0,76V) = 0,63V$. Por lo tanto sólo es incorrecta la propuesta a





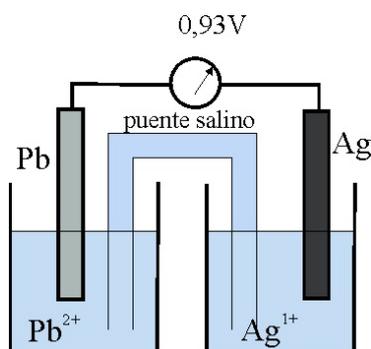
37*. Sabiendo que la pila Daniell genera 1,1V y considerando el test anterior, en la pila galvánica dada, podrás decir que:

- a) Se produciría una diferencia de potencial de 0,46V
- b) El Cu^{2+} actuaría como reductor
- c) Los electrones irían del Pb al Cu por el circuito exterior
- d) El cátodo sería la hemicelda del plomo

SOLUCIÓN

Se sabe que E^0 del par $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,13\text{V} > E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76\text{V}$, mientras que la diferencia de potencial en la pila Daniell (E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - (E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76\text{V}) = 1,1\text{V}$, de lo que E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 1,1\text{V} - 0,76\text{V} = 0,34\text{V}$.

Con estos datos en la pila dada (E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - (E^0 \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0,34\text{V} - (-0,13\text{V}) = 0,46\text{V}$. por lo tanto el proceso espontáneo será $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$, por lo tanto el Cu^{2+} oxida al Pb hasta Pb^{2+} , reduciéndose él a Cu. El flujo electrónico iría de Pb al Cu. Son correctas las propuestas a y d.

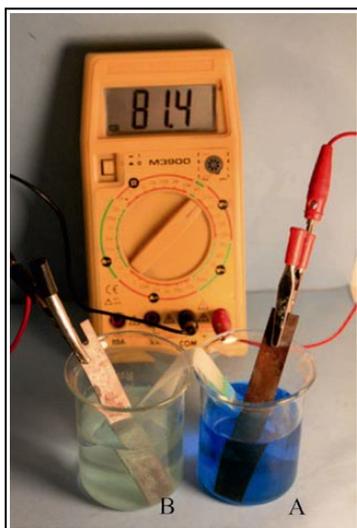


38. Con el esquema de la pila Ag/Pb que te dan, cuyo voltímetro indica 0,93V.y aplicando tus conocimientos anteriores, podrás asegurar que :

- a) Los electrones irían del plomo a la plata
- b) El Ag^+ sería capaz de oxidar al hidrógeno
- c) La lámina de plata tendería a disolverse
- d) El potencial normal de reducción o potencial normal redox de la plata para la reacción $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$, sería de 0,80V

SOLUCIÓN

Se sabe que E^0 del par $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,13\text{V}$, como la pila marca 0,93V, el E^0 del par Ag^+/Ag , será $0,93\text{V} - 0,13\text{V} = 0,80\text{V}$, por lo que sería capaz de oxidar al H_2 , hasta 2H^+ , y disolver la lámina de plomo. Son correctas a, b y d.



39. En la pila de concentración de la figura, basada en los electrodos de cobre, el voltímetro marca 81,4mV, y la disolución A de sulfato de cobre(II), es 1M, por lo tanto dirás que la concentración de la disolución B, será aproximadamente en mol.L^{-1} :

- a) 0,001
- b) 0,002
- c) 0,0001
- d) 0,00001

SOLUCIÓN

Se sabe que E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,44\text{V}$. Al aplicar la fórmula de Nernst, que modifica los potenciales en función de la concentración de los reaccionantes

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q, \text{ siendo } n \text{ los electrones transferidos y } Q \text{ el cociente}$$

$$\text{de la reacción. En este caso } 0,0814 = -\frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

$$\text{Despejando } [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-0,0295} = 0,0017 \text{ mol.L}^{-1}$$

La propuesta correcta es la b.



40*. Si en la pila Daniell, sustituyéramos el electrodo de cinc, por una moneda de plata, en una disolución de nitrato de plata, tal como muestra la figura, dirás que:

- a) *Están mal conectados los bornes al voltímetro, por lo que marcará una diferencia de potencial negativa*
- b) *Los electrones pasan por el circuito externo de la lámina de cobre a la moneda de plata*
- c) *La hemicelda donde está la lámina de cobre es el cátodo*
- d) *La moneda de plata es el polo positivo de la pila*

SOLUCIÓN

Se sabe que E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,44\text{V}$, mientras que E^0 del par $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{V}$, lo cual quiere decir que el proceso espontáneo será $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$. Los electrones pasarán del Cu al Ag, siendo esta hemicelda, donde se produce la reducción de la Ag^+ , el cátodo, y polo positivo de la pila. Por lo tanto son correctas las propuestas b y d. El polo positivo de la pila está conectado al borne positivo(rojo) del voltímetro.

