

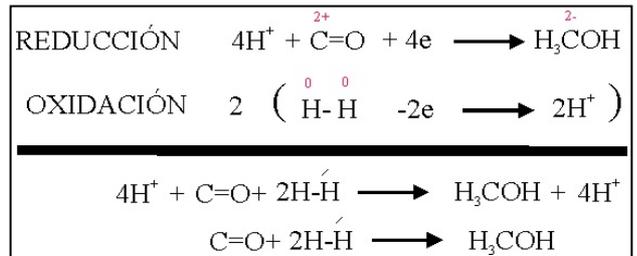
Redox 6.

101\*. Mucha gente ha sido envenenada a lo largo de los siglos, al tomar bebidas alcohólicas adulteradas, al sustituir el etanol o alcohol vínico por el metílico o alcohol de madera, que ataca el nervio óptico pero es mucho mas barato. El precio del metílico es tan barato porque se puede conseguir industrialmente por síntesis directa entre el monóxido de carbono y el hidrógeno. Esta reacción es un proceso redox del cual, si lo ajustas dirás que:

- a) El número de oxidación del carbono en el metanol es 2-
- b) El monóxido de carbono actuó como reductor
- c) El oxidante gana 4 mol de electrones por mol
- d) El proceso necesita de presión externa para producirse

SOLUCIÓN

Una vez ajustado el proceso, por el método ion-electrón, se observa que el C, del CO, que actúa como oxidante, cambia de 2+ a 2-, en el metano, para lo cual gana 4 electrones, a costa de dos moles de hidrógeno gas. Es evidente que cuando 3 moles de gas deben producir un mol de líquido (metanol), la reacción necesita de mucha presión para que se desplace hacia la izquierda. Son correctas las propuestas c y d.



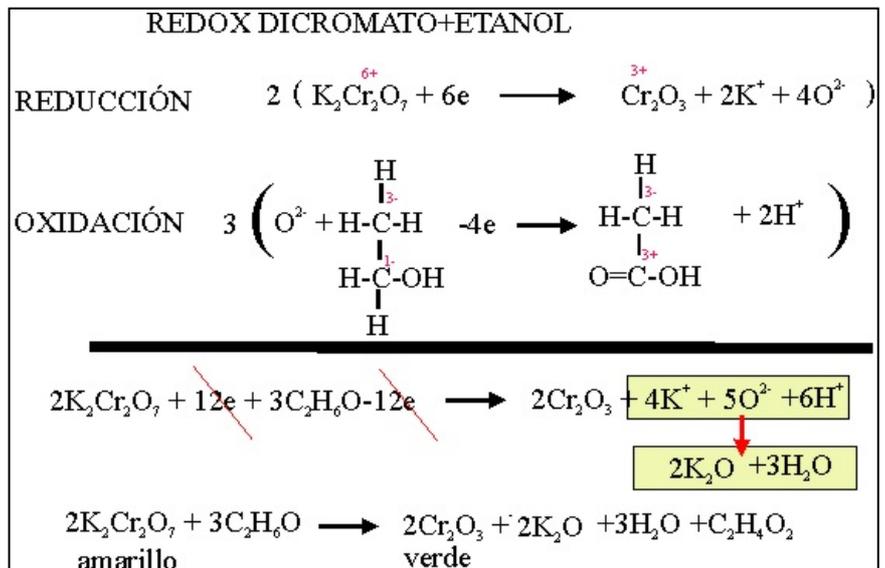
102\*. Cuando tomas alguna bebida alcohólica deberás tener mucho cuidado si conduces después, pues te pueden hacer la prueba del aliento, que no es mas que un redox en la que el dicromato potásico de color amarillo, oxida al etanol, hasta etanoico, pasando a cromo(III) de color verdoso. La intensidad del cambio de color indicará tu porcentaje de alcohol. Si ajustas la reacción dirás que:

- a) El metanol pierde 4 moles de electrones por mol
- b) El dicromato potásico actúa en la reacción de oxidación
- c) 1g de etanol necesita como mínimo para su reacción, 3 de dicromato potásico
- d) En la reacción se transfieren 6 electrones por mol de dicromato

MASAS MOLARES: dicromato potásico= 294g.mol<sup>-1</sup> etanol=46 g.mol<sup>-1</sup>

SOLUCIÓN

Hecho el ajuste redox correspondiente (se adjunta), se observa que el oxidante es el dicromato potásico que actúa en la semi-reacción de reducción, que gana 6 electrones por mol, a expensas de 3 moles de etanol, que pierde 4 por mol. Como la relación molar de ajuste entre reductor y oxidante es 3 a 2, la relación en masa será  $\frac{3.46}{2.294} = 0,23 \frac{\text{g. etanol}}{\text{g. de dicromato}}$ . Son correctas las propuestas a y d.

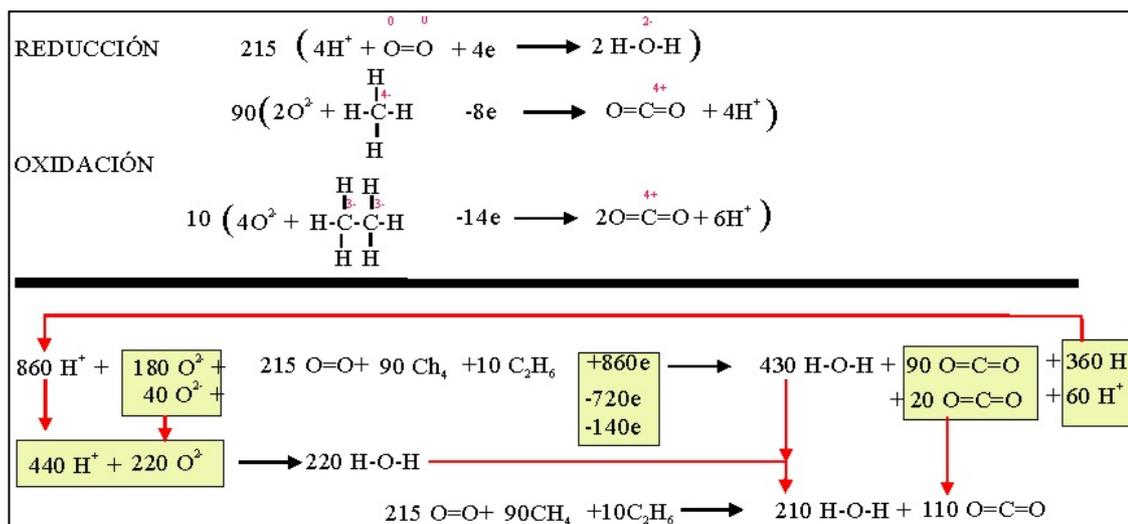


103\*. En nuestras casas, de forma cotidiana, estamos reproduciendo una reacción redox característica: la combustión del gas natural (fundamentalmente, 9 moles de metano, por cada uno de etano), con oxígeno, para producir dióxido de carbono y agua. Si ajustas esta reacción redox, manteniendo el porcentaje de la mezcla en la combustión, dirás que:

- Por cada 10 moles de mezcla gaseosa, harían falta 21,5 moles de oxígeno
- El número de moles de electrones perdidos por los diez moles será de 86
- 9 moles de metano deberán ganar 72 moles de electrones
- El etano pierde 14 moles de electrones por mol que reaccione

**SOLUCIÓN**

Esta reacción es muy compleja porque tiene que mantenerse la proporción de la mezcla que es la que tiene que oxidar el oxígeno, en la reacción de reducción (ver ajuste). Por lo tanto el C del metano debe perder 8 electrones al pasar de 4- a 4+ del CO<sub>2</sub>, y en el etano, cada mol, 14 moles de electrones pues pasan de 3- a 4+. Por lo tanto en la proporción 9 a 1, el metano debe perder 72e, y el etano 14, que debe ganar el oxígeno y para ello se debe multiplicar este por 215, y los otros por 10, tal como muestra el ajuste. Son correctas las propuestas a, b y d.



104. La gasolina es una mezcla de isoctano y heptano, según el porcentaje que se indica en cada surtidor. Si la consideramos como octano, su combustión es un proceso redox violento, en el cual:

- El octano actúa como reductor en el proceso
- El carbono en el octano actúa con números de oxidación 1- y 3-
- Un mol de octano pierde 25 moles de electrones
- Un litro de octano de densidad 0,9kg/L, necesita de 1500litros de oxígeno en condiciones normales para su combustión.

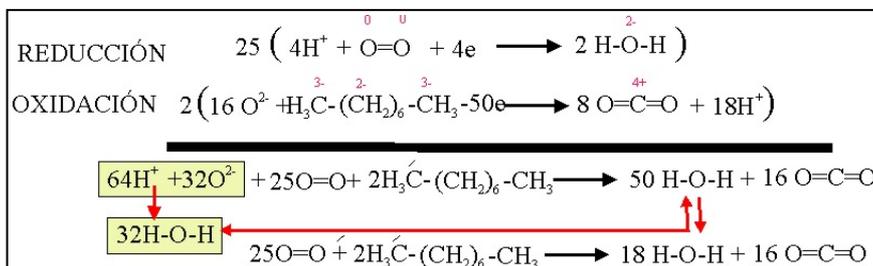
MASA MOLAR DEL OCTANO=114g.mol<sup>-1</sup>

**SOLUCIÓN**

Hecho el ajuste, se observa que los carbonos del octano pasan de 3- y 2-, hasta 4+ en el CO<sub>2</sub>, para lo cual tienen que perder 50 electrones, por eso actúa como reductor, que gana el oxígeno (4e por mol). En un litro de octano hay:

$$1\text{L} \cdot 0,9 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot \frac{1\text{mol}}{114\text{g}} = 7,9\text{mol} \text{ que necesitan: } 7,9\text{mol}(\text{oc tan o}) \cdot \frac{25\text{mol}(\text{oxígeno})}{1\text{mol}(\text{oc tan o})} \cdot 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}(\text{oxígeno})} = 2211\text{L}$$

Sólo es correcta la propuesta a.





107\*. La fotosíntesis es el proceso fundamental para la vida, y es una reacción redox que sólo se produce si se aporta mucha energía al sistema, en este caso energía solar, de origen nuclear. Como sistema redox, se puede considerar una simple reacción entre el dióxido de carbono y el agua, para producir oxígeno molecular, y el monómero de los hidratos de carbono  $\text{H}_2\text{CO}$ . De este proceso podrías decir que:

a) El máximo cambio del número de oxidación es de  $4+$  a  $0$

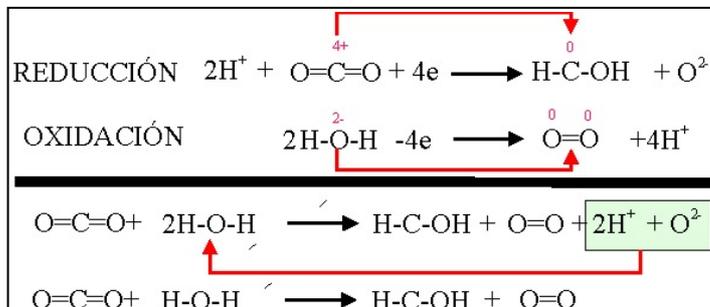
b) El oxígeno del agua actúa como reductor

c) El carbono actúa como oxidante

d) Para formar una molécula de monómero sólo se requiere una de dióxido de carbono y otra de agua

**SOLUCIÓN**

Hecho el ajuste, se puede asegurar que las cuatro propuestas son correctas.



108. Cuando fríes, muchas veces notas un desagradable olor picante, que incluso te hace llorar. Esto es debido a la producción de acroleína. La acroleína (aceite que pica, origen de su nombre), no es más que el propenal, producido por la oxidación de la glicerina (propanotriol) de las grasas, catalizada por el hierro de la sartén. Esta reacción redox es peculiar ya que:

a) Los carbonos de la glicerina se comportan de diferente manera

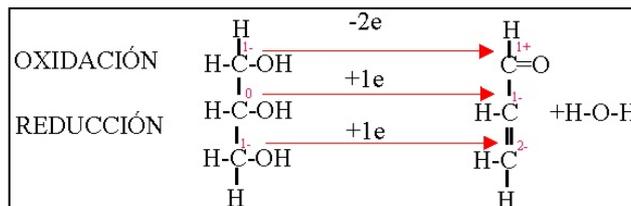
b) Se trata de un proceso redox interno

c) El oxígeno es el agente oxidante

d) El hidrógeno es el reductor

**SOLUCIÓN**

Hecho el ajuste se observa que son los propios carbonos los que actúan como oxidantes el  $\text{C}_2(0)$ , y el  $\text{C}_3(1-)$ , frente al  $\text{C}_1$ , que actúa como reductor. Son correctas las propuestas a y b.



109. El enranciamiento de las mantequillas con su olor característico, se produce fundamentalmente en las grasas con insaturaciones (dobles enlaces), ya que se oxidan con el oxígeno del aire, rompiéndose el doble enlace y produciéndose aldehídos volátiles, responsables de dicho olor. Si por cada doble enlace se producen 2 moléculas de aldehído, el número de electrones transferido por mol de eteno será:

a) 2

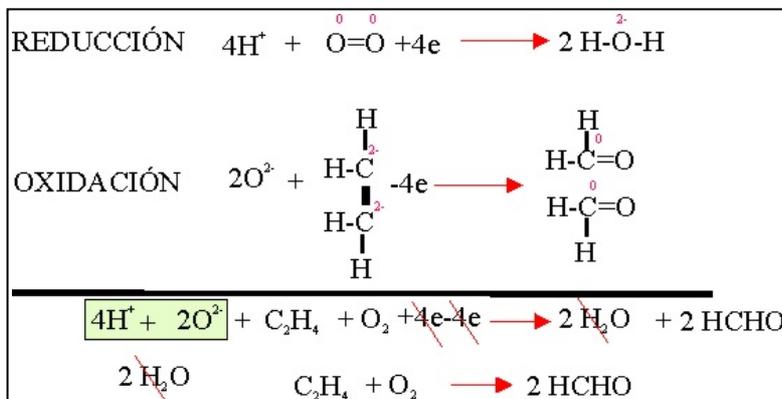
b) 4

c) 6

d) 8

**SOLUCIÓN**

Es una reacción redox característica en la que el oxígeno se reduce hasta agua, ganando 4 electrones, a expensas de los 4 que pierden los carbonos del eteno para formar dos moles de metanal. El número de electrones transferidos por lo tanto es, según el ajuste redox dado, 4 como se propone en b.

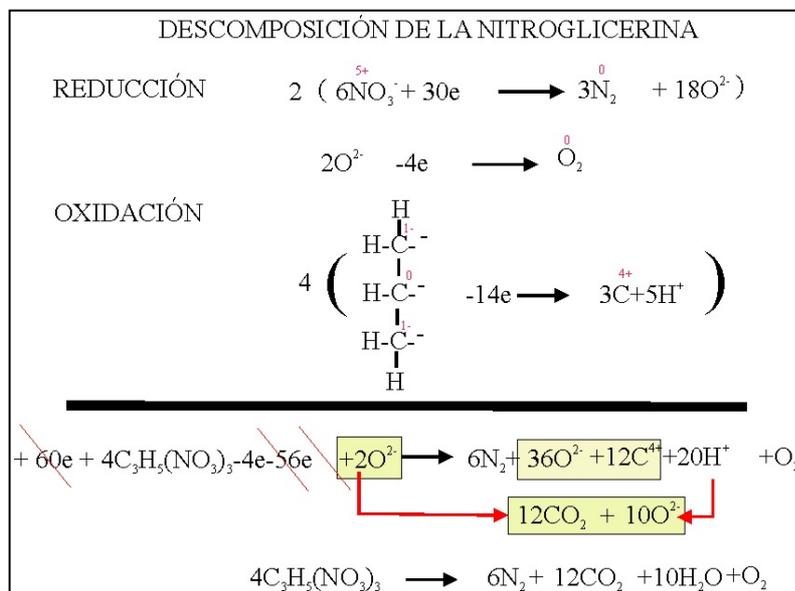


110\*. La nitroglicerina, sintetizada en 1846, por el químico italiano Ascanio Sobrero. Su primer uso, fue como vasodilatador sublingual, ya en 1847, remedio para la angina de pecho. Diecisiete años mas tarde Alfred Nobel, estabilizándolo con tierra de diatomeas, creó la dinamita, gracias a la cual se pudieron hacer las grandes obras de finales del XIX y principios del XX; los canales de Suez y de Panamá. En esta reacción la nitroglicerina  $C_3H_5(NO_3)_3$ , va a descomponerse en una serie de moléculas en estado gaseoso (de ahí la violencia de la explosión) como nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y oxígeno. De esta reacción explosiva simplemente por choque podrías decir, si la ajustas correctamente que

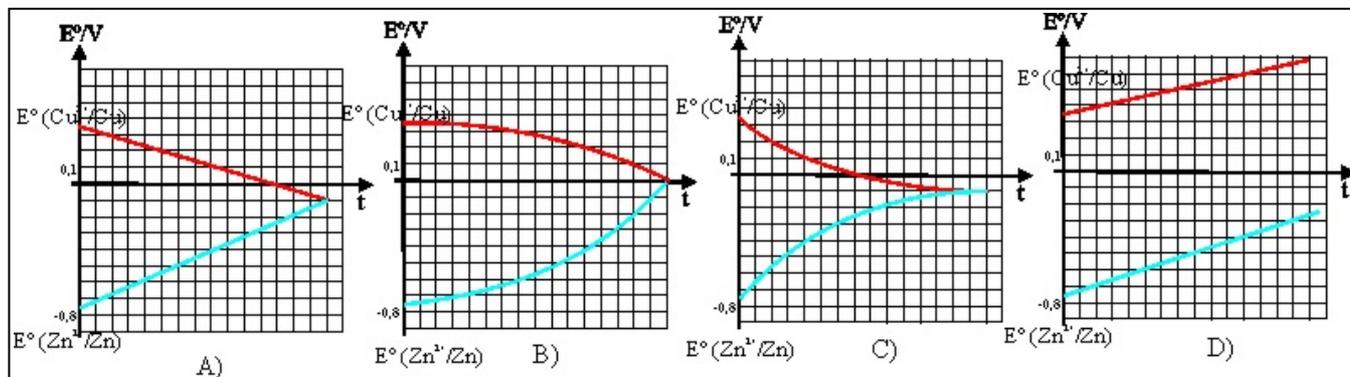
- a) El agente oxidante es el oxígeno
- b) Se trata de un redox interno
- c) Los carbonos siempre se reducen
- d) Se producen cerca de 100L de gas por mol de nitroglicerina

**SOLUCIÓN**

Hecho el ajuste, vemos que la descomposición es un redox interno en el que cada N de la nitroglicerina gana 5 electrones, a expensas de los carbonos que pierden 14, al formar  $CO_2$ . Por cada 4 moles de nitroglicerina líquida descompuesta se forman 29 de gas, de ahí el carácter explosivo y expansivo. Por lo tanto el volumen de gas producido en condiciones normales sería  $(29/4)22,4L=162,4L$ . Sólo son correctas las propuestas b y c.



111. En 1898, el alemán Walter Nernst, en su libro “Theoretische Chemie”, introduce una ecuación que será fundamental para estudiar la variación de los potenciales de oxidación con circunstancias como la concentración, la presión y la temperatura. La llamada ecuación de Nernst, medía la diferencia de potencial entre el metal y el electrolito y venía dada por  $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$ , siendo P y p, las presiones de disolución y osmótica y n la valencia metálica de los iones en disolución. Esta ecuación será modificada hasta la actual  $E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log Q$ , siendo Q el cociente de la reacción que produce dicha diferencia de potencial. Ello hace que si se parte de condiciones normales o estándar a lo largo del desarrollo de la reacción redox, vayan variando. En el caso de la pila Daniell, esta variación vendría dada por la gráfica:

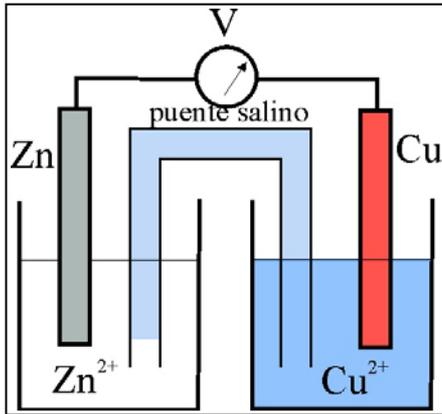


Siendo de todas las gráficas dadas la única correcta la :

- a) A
- b) B
- c) C
- d) D

**SOLUCIÓN**

Como las gráficas corresponden a funciones que dependen de la ecuación de Nernst, y dado que las concentraciones varían con el tiempo, la del  $Cu^{2+}$  decrece, y la de  $Zn^{2+}$ , aumenta, la única propuesta correcta es la c.



112. Si en esquema de la pila Daniell, dado las concentraciones molares de los iones fueran  $[Zn^{2+}] = 0,001M$  y  $[Cu^{2+}] = 0,001M$ , el voltímetro en vez de marcar 1,1V, indicaría:

- a) Más      b) Menos      c) Igual      d) No marcaría

SOLUCIÓN

La reacción de reducción sería  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ . Al aplicar la ecuación

de Nernst,  $E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log Q$ , tendríamos

$$E = 1,1 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,1 - 0,0295 \log \frac{0,001}{0,001} = 1,1V, \text{ o sea que}$$

marcaría lo mismo que se indica en c.

113. Si en la pila anterior echamos unos cristallitos de sulfato de cobre pentahidratado, el voltímetro marcaría ahora:

- a) Más      b) Menos      c) Igual      d) No marcaría

SOLUCIÓN.

Aplicando lo anterior, aumentaríamos  $[Cu^{2+}]$ , y por lo que el denominador aumentará y la diferencia de potencial sería

mayor, como se propone en a.  $E = 1,1 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,1 - 0,0295 \log \frac{0,001}{0,1} = 1,16V$

	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

114. Si en la pila Daniell, las concentraciones molares de los iones fueran  $[Zn^{2+}] = 0,01M$  y  $[Cu^{2+}] = 2M$ , el voltímetro indicaría:

- a) 1,20V      b) 1,15V      c) 1,10V      d) 1,17V

SOLUCIÓN

La reacción de reducción sería  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ . Al aplicar la ecuación de

Nernst,  $E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log Q$ , tendríamos  $E = 1,1 - 0,0295 \log \frac{0,01}{2} = 1,17V$

115. También varía el potencial normal de reducción con el pH, lo cual deriva de la propia ecuación de Nernst. Así, si tuviéramos el electrodo de hidrógeno a una presión de 1 atmósfera, pero a un pH=3, y dada la tabla de potenciales normales, diremos que el del hidrógeno será en voltios:

- a) 0      b) -0,18      c) 0,18      d) -0,41

SOLUCIÓN

La ecuación de definición del potencial estándar del electrodo de hidrógeno es sería

$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e^-$ . Al aplicar la ecuación de Nernst, al proceso será y teniendo en cuenta

la definición de  $pH = -\log[H^+]$

$$E = E_0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[H^+]}{pH_2^{\frac{1}{2}}} = 0 + 0,059 pH - 0,0295 \log 1 = 0,059 pH = +0,18V$$

116. El potencial del electrodo de hidrógeno en agua pura y a una presión de 0,9 atmósferas será en voltios:

- a) 0,53      b) -0,53      c) 0,42      d) -0,42

SOLUCIÓN

Al aplicar a la reacción  $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e^-$  la ecuación de Nernst, y teniendo en cuenta la definición de  $pH = -\log[H^+] = 7$  en

el agua pura;  $E = E_0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[H^+]}{pH_2^{\frac{1}{2}}} = 0 + 0,059 pH - 0,0295 \log 0,9 = 0,53V$ . Es correcta la a.

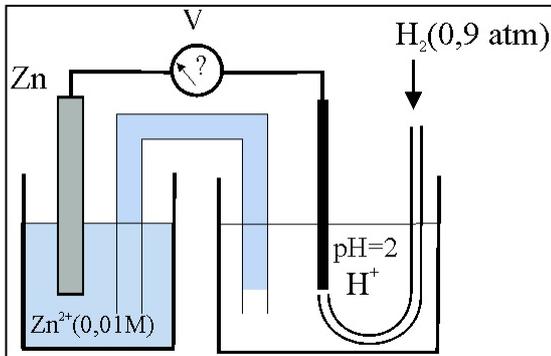
117. Como puedes ver en la tabla anterior el permanganato potásico puede oxidar al cloruro sódico para obtener cloro en condiciones normales, pero si la concentración del mismo fuera similar a la de la sal manganosa y el  $pH=4$ , veríamos que :

- a) Lo oxidaría más rápidamente      b) Lo reduciría  
c) El potencial de reducción sería de 1V      d) Lo oxidaría de igual forma

SOLUCIÓN

La reacción de reducción sería  $MnO_4^- + 5e^- + 10H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5H_2O$ . Al aplicar la ecuación de Nernst, al proceso

será  $E = 1,52 - \frac{0,059}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^{10}} = 1,52 - 0,011 \cdot 10 pH = 1,08V$ . Es correcta la c.



118. En condiciones estándar el voltímetro de este montaje marcaría -0,74V. En las condiciones que se dan, tendría que marcar, en voltios:

- a) -0,74      b) -0,72      c) -0,78      d) -0,80

SOLUCIÓN

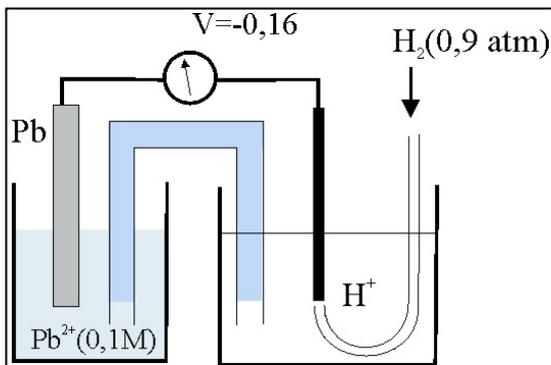
La reacción de reducción sería:  $2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

Al aplicar la ecuación de Nernst,

$E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log Q$  al proceso será:

$$E = -0,74 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}] pH_2}{[H^+]^2} = -0,74 - \frac{0,059}{2} \log (0,01 \cdot 0,9) - 0,059 pH = -0,68 - 0,059 pH$$

$E = -0,68 - 0,059 pH = -0,68 - 0,118 = -0,80V$  Es correcta la propuesta d.



119. En condiciones estándar el voltímetro de este montaje marcaría -0,13V. Para que marque lo indicado, el pH de la disolución ácida deberá ser aproximadamente:

- a) 1      b) 2      c) 3      d) 4

SOLUCIÓN

La reacción de reducción sería:  $2H^+ + Pb \rightarrow Pb^{2+} + H_2$ . Al

aplicar la ecuación de Nernst, al proceso será

$$-0,16 = -0,13 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Pb^{2+}] pH_2}{[H^+]^2}$$

$$-0,03 = -\frac{0,059}{2} \log ([Pb^{2+}] pH_2) - 0,059 pH$$

$$-0,03 = -\frac{0,059}{2} \log (0,1 \cdot 0,9) - 0,059 pH$$

$$-0,03 = -\frac{0,059}{2} \log (0,1 \cdot 0,9) - 0,059 pH$$

$pH = 1,03$ . Es correcta la propuesta a

120. Dada la pila  $H_2(0,5atm)/2H^{1+}(0,01M) || Cl_2(0,9atm)/2Cl^{-}(0,1)$ , sabiendo que la diferencia de potencial estándar es de 1,36V, un voltímetro situado entre hemiceldas en estas condiciones, marcaría:

- a) 1,4V      b) 1,19V      c) 1,31V      d) 1,51V

SOLUCIÓN

La reacción de reducción sería :  $Cl_2 + H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2Cl^{-}$ . Al aplicar la ecuación de Nernst, al proceso será

$$E = 1,36 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cl^{-}]^2 [H^{+}]^2}{pCl_2 \cdot pH_2} = 1,36 - 0,0295 \log \frac{0,1^2 \cdot 0,01^2}{0,9 \cdot 0,5} = 1,19V, \text{ como se propone en b.}$$

