



CUESTIONES Y PROBLEMAS DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

V. ELECTROQUÍMICA

SERGIO MENARGUES
FERNANDO LATRE
AMPARO GÓMEZ
OCTUBRE 2017

“La química, lengua común de todos los pueblos”.

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los estudiantes de 2º de bachillerato que eligen esta asignatura dentro de la opción de “Ciencias”. Esto también constituye un reto para los profesores que, no solo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.

En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.

Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de las pruebas propuestas en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de grados del área de Ciencia e Ingeniería. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.

En el material original se presentan las pruebas correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2017) así como otras pruebas correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido solo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.

Las cuestiones, que son de respuestas múltiples, y los problemas, se han clasificado por materias, se presentan completamente resueltos y en todos ellos se ha indicado la procedencia y el año. Los problemas, en la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que en el caso de las Olimpiadas Nacionales se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema.

Los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:

Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez y Cristina Pastoriza (Galicia), José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel y Ana Bayón (Castilla y León), Ana Tejero y José A. Díaz-Hellín (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez y Octavio Sánchez (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández y Agustí Vergés (Baleares), Fernando Nogales (Málaga), Joaquín Salgado (Cantabria), Pascual Román (País Vasco), Mercedes Bombín y Bernardo Herradón (Madrid).

Los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.

Finalmente, también agradecen a Ximena Martínez (<https://www.behance.net/ximeniux>) que les haya permitido utilizar de forma desinteresada la sugestiva imagen, de la que es autora, que aparece en la portada de todos estos libros.

Los autores

ÍNDICE

- | | | |
|----|----------------------------------------------|-----|
| 1. | Cuestiones de electroquímica | 1 |
| 2. | Problemas de electroquímica | 145 |

1. CUESTIONES de ELECTROQUÍMICA

1.1. En la siguiente reacción:

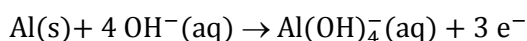


¿Cuál es el agente reductor?

- a) H_2O
- b) OH^{-}
- c) H_2
- d) Al
- e) Al(OH)_4^{-}

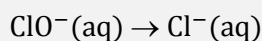
(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Asturias 2007)

El agente reductor es la especie que se oxida, es decir, que cede electrones. En esta reacción es el **aluminio**:



La respuesta correcta es la **d**.

1.2. Para la siguiente semirreacción redox en medio básico:

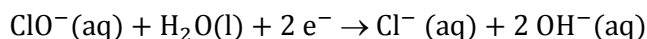


¿Cuántos electrones aparecen en la reacción ajustada?

- a) 1
- b) 2
- c) 6
- d) 3
- e) 8

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

La semirreacción ajustada es:



Se trata de la semirreacción de reducción del ClO^{-} que se comporta como oxidante y gana **2 electrones**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.3. ¿Cuál de las siguientes especies químicas actúa solamente como agente reductor?

- a) H_2
- b) S
- c) Na^{+}
- d) Na
- e) F_2

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2011)

a) Falso. H_2 puede oxidarse a H^{+} , o bien reducirse a H^{-} .

b) Falso. S puede oxidarse a S^{4+} o S^{6+} , o bien reducirse a S^{2-} .

c) Falso. Na^{+} solo puede reducirse a Na , por lo tanto, es una especie oxidante.

d) **Verdadero**. De todas las especies propuestas la única que puede actuar **solo** como **agente reductor** es el **Na** ya que solo puede oxidarse a Na^{+} .

e) Falso. F_2 es el agente oxidante más fuerte que existe y solo puede reducirse a F^{-} .

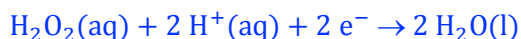
La respuesta correcta es la **d**.

1.4. La semirreacción ajustada que representa $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ actuando como un agente oxidante en disolución ácida es:

- a) $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
- b) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- c) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
- d) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$
- e) $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

Si el $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ actúa como agente oxidante, en medio ácido, gana electrones y se reduce a $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La semirreacción ajustada correspondiente es:



La respuesta correcta es la **b**.

1.5. ¿Cuál es el estado de oxidación del manganeso en el permanganato de potasio, KMnO_4 ?

- a) -8
- b) +7
- c) -7
- d) +16
- e) +8

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Castilla y León 2007)

Sabiendo que los números de oxidación del K y O son, respectivamente, +1 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$(+1) + x + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +7$$

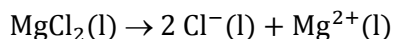
La respuesta correcta es la **b**.

1.6. Los productos de la electrólisis de MgCl_2 fundido son:

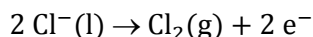
- a) $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$
- b) $\text{Mg}(\text{l})$ y $\text{OH}^-(\text{aq})$
- c) $\text{Mg}(\text{l})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$
- d) $\text{Mg}(\text{l})$ y $\text{O}_2(\text{g})$
- e) $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2009)

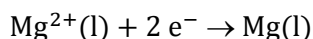
El cloruro de magnesio fundido se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



▪ El **ánodo** es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de oxidación y teniendo en cuenta que la única especie que puede oxidarse es el $\text{Cl}^-(\text{l})$ que se oxida a $\text{Cl}_2(\text{g})$, la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:

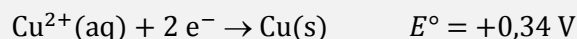
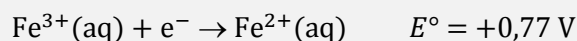
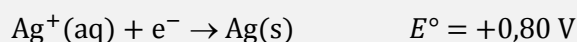


▪ El **cátodo** es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de reducción y teniendo en cuenta que la única especie que puede reducirse es el $\text{Mg}^{2+}(\text{l})$ que se reduce a $\text{Mg}(\text{l})$, la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:



La respuesta correcta es la **c**.

1.7. Los potenciales estándar de electrodo para las siguientes reacciones son:



El agente reductor más fuerte es:

- a) $\text{Ag}^+(\text{aq})$
- b) $\text{Ag}(\text{s})$
- c) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- d) $\text{Cu}(\text{s})$
- e) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Castilla y León 2002) (O.Q.L. Asturias 2007)

El **agente reductor más fuerte** es aquél que tiene el **menor potencial estándar de electrodo o de reducción**. De las especies propuestas se trata del **Cu(s)**.

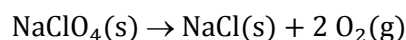
La respuesta correcta es la **d**.

1.8. Para convertir ClO_4^- en Cl^- se necesita:

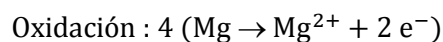
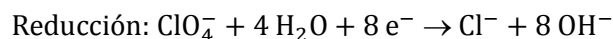
- a) Temperatura alta.
- b) Una base fuerte.
- c) Un ácido fuerte.
- d) Un agente reductor.
- e) Un agente oxidante.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Galicia 2016)

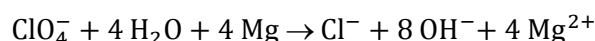
a) **Verdadero**. Si el perclorato de sodio **se calienta fuertemente** se reduce a cloruro de sodio con desprendimiento de oxígeno:



d) **Verdadero**. Otra posibilidad es **hacerlo reaccionar frente a un agente reductor** como podría ser el Mg:



La ecuación global es:



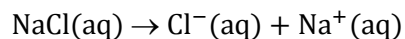
Las respuestas correctas son **a y d**.

1.9. ¿Cuántos moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$ se producen por electrólisis de una disolución acuosa concentrada de NaCl, si se utiliza una corriente de 2,00 A de intensidad durante 8,00 horas?

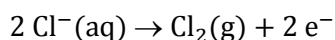
- a) 0,298
- b) 0,149
- c) 0,894
- d) 0,596
- e) 0,00496

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Castilla y León 2002) (O.Q.L. Asturias 2009)

El cloruro de sodio en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



En el ánodo tiene lugar la oxidación del Cl^- a Cl_2 de acuerdo con la siguiente ecuación química:



La cantidad de corriente que pasa por la celda electrolítica es:

$$(2,00 \text{ A}) \cdot (8,00 \text{ h}) \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} = 0,597 \text{ mol e}^{-}$$

Relacionando electrones con Cl_2 :

$$0,597 \text{ mol e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^{-}} = 0,298 \text{ mol Cl}_2$$

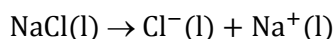
La respuesta correcta es la **a**.

1.10. La semirreacción que ocurre en el ánodo durante la electrólisis de cloruro de sodio fundido es:

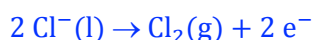
- a) $\text{Na}^{+}(\text{l}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}(\text{l})$
- b) $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}(\text{l})$
- c) $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 4 \text{e}^{-}$
- d) $2 \text{Cl}^{-}(\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-}$
- e) $\text{Na}(\text{l}) \rightarrow \text{Na}^{+}(\text{l}) + \text{e}^{-}$

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L Asturias 2007)

El cloruro de sodio fundido se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de oxidación y teniendo en cuenta que la única especie que puede oxidarse es el $\text{Cl}^{-}(\text{l})$, la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:



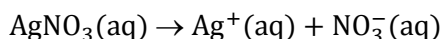
La respuesta correcta es la **d**.

1.11. Si se hace pasar una carga eléctrica de 1.020 C a través de una disolución de AgNO_3 , calcule el número de moles de plata depositados.

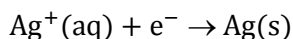
- a) 0,0212
- b) 2,00
- c) 0,0106
- d) 1,00
- e) 0,0424

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

El nitrato de plata en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



La ecuación química correspondiente a la reducción del Ag^{+} en el cátodo es:



Relacionando la cantidad de corriente que pasa por la cuba con Ag depositada:

$$1.020 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 0,01057 \text{ mol Ag}$$

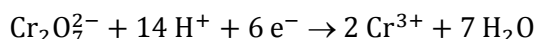
La respuesta correcta es la **c**.

1.12. Cuando el anión dicromato actúa como oxidante en medio ácido, el cromo(VI) se reduce a cromo(III). La masa equivalente del dicromato de potasio en este tipo de reacciones es:

- a) La mitad de la masa molecular.
- b) La tercera parte de la masa molecular.
- c) La quinta parte de la masa molecular.
- d) La sexta parte de la masa molecular.

(O.Q.L. Murcia 1996)

La semirreacción correspondiente a la reducción del dicromato es:

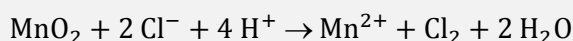


Relacionando moles de dicromato con moles de electrones (faradays) se obtiene la masa equivalente del dicromato como oxidante:

$$\frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{M \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{M}{6} \text{ g}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.13. Para la siguiente reacción:

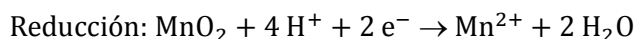


Los agentes oxidante y reductor son, respectivamente:

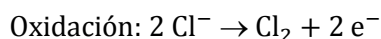
- a) Cl^- y Cl_2
- b) MnO_2 y Mn^{2+}
- c) Cl^- y MnO_2
- d) MnO_2 y Cl^-
- e) Cl^- y H^+

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Madrid 2013)

Las semirreacciones son:



MnO_2 es el **oxidante** la especie que gana electrones y se reduce.



Cl^- es el **reductor** la especie que cede electrones y se oxida.

La respuesta correcta es la **d**.

1.14. ¿Cuál es el estado de oxidación del azufre en el ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)?

- a) +8
- b) -6
- c) +6
- d) +3
- e) -3

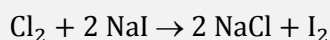
(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Asturias 2008)

Considerando que ambos átomos de azufre tengan el mismo número de oxidación, y sabiendo que los números de oxidación del Na y O son, respectivamente, +1 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$2(+1) + 2(x) + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +3$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.15. Dada la reacción:

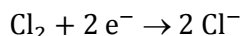


De los siguientes enunciados, señale el que considere correcto:

- La molécula de Cl_2 actúa como reductor.
- Los iones Na^+ actúan como oxidantes.
- El I_2 es el oxidante conjugado de los iones I^- .
- Los iones Cl^- son los oxidantes conjugados del Cl_2 .
- El número de oxidación del cloro aumenta en esta reacción.

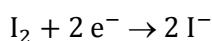
(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2002)

a) Falso. El Cl_2 actúa como oxidante ya que gana electrones y se reduce a Cl^- :



b) Falso. El Na^+ no cambia de número de oxidación. Se comporta como un ion espectador que solo aporta carga.

c) **Verdadero.** El I_2 actúa como oxidante ya que gana electrones y se reduce a I^- :



d) Falso. El ion Cl^- solo puede actuar como reductor ya que tiene su número de oxidación más bajo y únicamente puede ceder electrones y oxidarse.

e) Falso. El número de oxidación del cloro en esta reacción disminuye ya que pasa de 0 (Cl_2) a -1 (Cl^-).

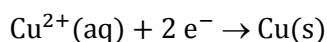
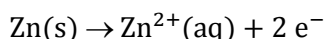
La respuesta correcta es la c.

1.16. Si el número de moles de electrones, así como el de todas las especies químicas que intervienen en la reacción de una pila se multiplica por dos:

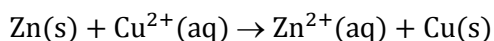
- El potencial de la pila se duplica.
- El potencial se reduce a la mitad.
- El potencial no varía.
- El potencial se eleva al cuadrado.
- La intensidad de la corriente eléctrica permanece constante.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Asturias 2009)

Por ejemplo, dadas las semirreacciones:



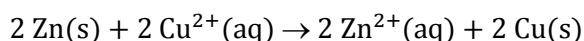
La reacción global es:



Aplicando la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Multiplicando la reacción por 2:



Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{4} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^2} = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot 2 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Como se observa, el potencial de la pila permanece constante.

La respuesta correcta es la **c**.

(En la cuestión propuesta en Castilla y León 2001 una de las opciones es: "El potencial de la pila no varía, lo que varía es la fuerza electromotriz").

1.17. ¿Cuál de los siguientes iones será reducido por el ion $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ en condiciones estándar?

Potenciales normales de electrodo:

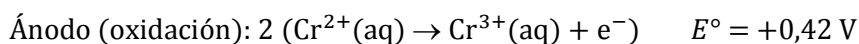
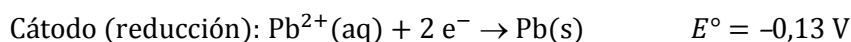
E°	$(\text{Pb}^{2+} \text{Pb})$	$(\text{Ca}^{2+} \text{Ca})$	$(\text{Al}^{3+} \text{Al})$	$(\text{Fe}^{2+} \text{Fe})$	$(\text{Zn}^{2+} \text{Zn})$	$(\text{Cr}^{3+} \text{Cr}^{2+})$
V	-0,13	-2,87	-1,67	-0,44	-0,76	-0,42

- a) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$
- b) $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$
- c) $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$
- d) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- e) $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

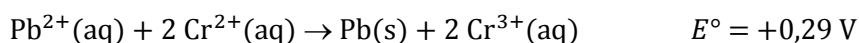
(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

Como el potencial normal de electrodo del par $\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}^{2+}$ es $E^\circ = -0,42 \text{ V}$, el único ion que puede ser reducido por el Cr^{2+} es aquel que tenga un potencial de electrodo mayor. De los iones dados, Pb^{2+} es el que cumple dicha condición, $E^\circ = -0,13 \text{ V}$.

Las semirreacciones correspondientes son:



La reacción global es:



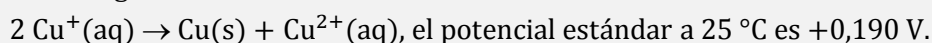
Como se observa, $E^\circ > 0$, y sabiendo que la expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, se trata de un **proceso espontáneo**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.18. Para la siguiente reacción:



Sabiendo que $F = 96.485 \text{ C}$, el valor de ΔG° es:

- a) -18,33 kJ
- b) -95,00 kJ
- c) +37,23 kJ
- d) +18,33 kJ
- e) -37,23 kJ

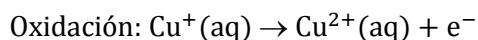
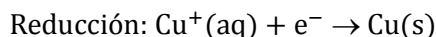
(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Galicia 2013)

La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

siendo n el número de electrones intercambiados en la reacción.

Las semirreacciones que tienen lugar son:



El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -(1) \cdot (96.485 \text{ C}) \cdot (0,190 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -18,3 \text{ kJ}$$

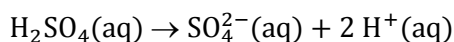
La respuesta correcta es la **a**.

1.19. Los productos de la electrólisis de una disolución acuosa de H_2SO_4 son:

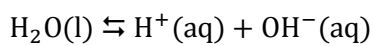
- a) $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{OH}^-(\text{aq})$
- b) $\text{Na}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$
- c) $\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{H}^+(\text{aq})$
- d) $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$
- e) $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$

(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

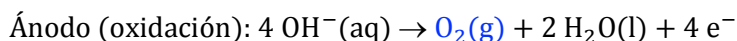
El ácido sulfúrico en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



además, la presencia del ácido sulfúrico favorece la ionización del agua presente en la disolución:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



El ion H^+ se reduce más fácilmente que el ion sulfato ya que tiene un potencial normal de electrodo menor.

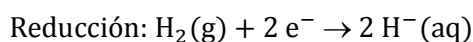
La respuesta correcta es la **d**.

1.20. El hidrógeno se comporta como un agente oxidante cuando reacciona con:

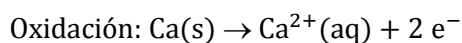
- a) Calcio para dar hidruro de calcio.
- b) Bromo para dar bromuro de hidrógeno.
- c) Nitrógeno para dar amoníaco.
- d) Azufre para dar sulfuro de hidrógeno.

(O.Q.L. Murcia 1997)

La semirreacción en la que el hidrógeno se comporta como oxidante es:



Para ello es necesario que el $\text{H}_2(\text{g})$ reaccione frente a un reductor muy enérgico como puede ser el Ca, metal alcalinotérreo:



En los compuestos formados en HBr, NH₃ y H₂S, el hidrógeno tiene número de oxidación +1. En los tres casos el hidrógeno ha aumentado su número de oxidación, es decir se ha oxidado, por tanto, actúa como reductor.

La respuesta correcta es la **a**.

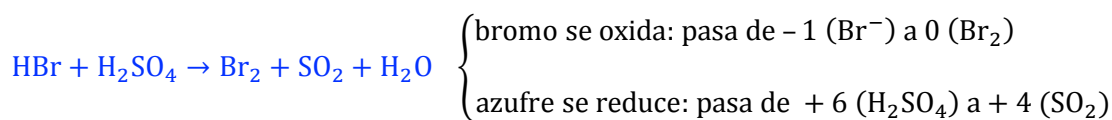
1.21. Puede clasificarse como reacción redox:

- a) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
- c) $\text{CaO (exceso)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$
- d) $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
- e) $\text{H}_2\text{S} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuS} + 2 \text{HCl}$

(O.Q.N. Burgos 1998)

Una reacción puede clasificarse como redox si las especies que intervienen en ella varían su número de oxidación y, por tanto, intercambian electrones.

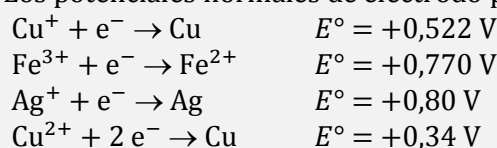
En la reacción:



En el resto de las reacciones, ninguna de las especies cambia de número de oxidación.

La respuesta correcta es la **a**.

1.22. Los potenciales normales de electrodo para los siguientes pares redox son:



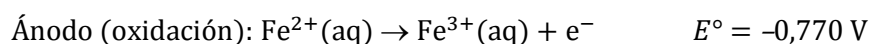
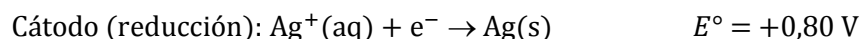
¿Cuál de las siguientes especies será reducida por Fe²⁺(aq) en condiciones estándar?

- a) H⁺(aq)
- b) Cu⁺(aq)
- c) Ag⁺(aq)
- d) Cu²⁺(aq)
- e) AgCl(s)

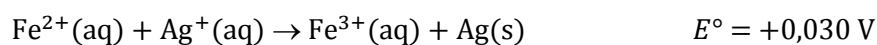
(O.Q.N. Burgos 1998)

Como el potencial normal de electrodo del par Fe³⁺ | Fe²⁺ es E° = +0,770 V, el único ion que puede ser reducido por el Fe²⁺ es aquel que tenga un potencial de electrodo mayor, de los iones dados, Ag⁺ es el que cumple dicha condición, E° = +0,80 V.

Las semirreacciones correspondientes son:



La reacción global es:



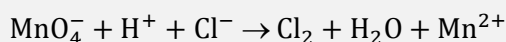
Como se observa, E° > 0, y sabiendo que la expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG°, con el potencial de la celda, E°, es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$\Delta G^\circ < 0$, se trata de un **proceso espontáneo**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.23. Para la reacción:

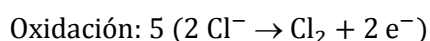
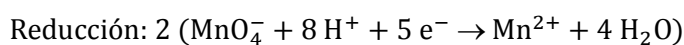


Si en la reacción ajustada, el coeficiente estequiométrico del ion MnO_4^- es 2, los coeficientes de H^+ , Cl^- y Cl_2 , respectivamente son:

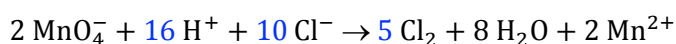
- a) 8, 10, 5
- b) 16, 10, 5
- c) 10, 10, 5
- d) 4, 8, 4
- e) 8, 5, 5

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Asturias 2009)

Las semirreacciones ajustadas son:



La ecuación global es:



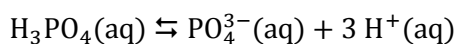
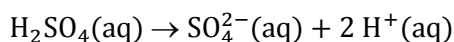
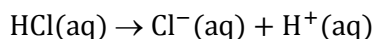
La respuesta correcta es la **b**.

1.24. Se hace pasar durante 20 minutos una corriente continua de 15 A de intensidad por tres celdas de electrólisis que contienen cada una, una disolución acuosa de HCl, H_2SO_4 y H_3PO_4 , respectivamente.

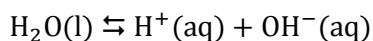
- a) Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la celda que contiene H_3PO_4 .
- b) Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la celda que contiene HCl.
- c) Se obtendrá el mismo volumen de hidrógeno en las tres celdas.
- d) En una de las celdas se desprenderá cloro en el cátodo.
- e) En una de las celdas se obtiene SO_2 en el cátodo.

(O.Q.N. Burgos 1998)

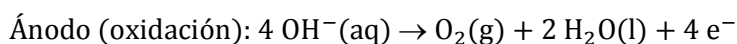
Los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico en disolución acuosa se encuentran ionizados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



además, la presencia de ácido favorece la ionización del agua:



En las tres celdas se produce las mismas semirreacciones independientemente de la cantidad de hidrógeno que lleva cada ácido:



El ion H^+ se reduce más fácilmente que el resto de los iones ya que tiene un potencial normal de electrodo menor.

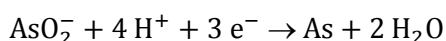
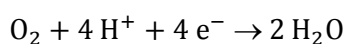
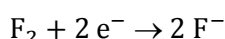
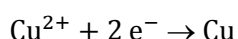
La respuesta correcta es la **c**.

1.25. ¿Cuál de las siguientes semirreacciones puede tener lugar en el ánodo de una célula electroquímica?

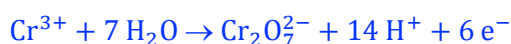
- a) $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$
- b) $\text{F}_2 \rightarrow \text{F}^-$
- c) $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{HAsO}_2 \rightarrow \text{As}$
- e) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

(O.Q.N. Burgos 1998)

En los casos a), b), c) y d) se trata de semirreacciones de reducción en las que las especies ganan electrones y que tienen lugar en el cátodo:



La única semirreacción de oxidación en la que la especie cede electrones y que se produce en el ánodo es:



La respuesta correcta es la **e**.

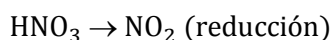
(Cuestión similar a la propuesta en Ciudad Real 1997).

1.26. De las siguientes reacciones químicas que se formulan a continuación, indique la correcta:

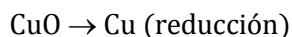
- a) $\text{CuO} + \text{HNO}_3(\text{dil}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- b) $\text{CuO} + 3 \text{HNO}_3(\text{dil}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$
- c) $\text{CuO} + 2 \text{HNO}_3(\text{dil}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{CuO} + \text{HNO}_3(\text{dil}) \rightarrow \text{CuNO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- e) $\text{CuO} + \text{HNO}_3(\text{dil}) \rightarrow \text{CuNO}_3 + \text{O}_2$

(O.Q.N. Burgos 1998)

a) No correcta. Solo hay una reducción y ninguna oxidación.



b) No correcta. Solo hay una reducción y ninguna oxidación.



c) **Correcta**. La ecuación está ajustada aunque no es un proceso de oxidación-reducción.

d) No correcta. Hay dos reducciones y ninguna oxidación.



e) No correcta. El HNO_3 no es capaz de producir O_2 , por tanto, la reacción propuesta no es espontánea.

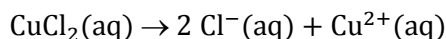
La respuesta correcta es la **c**.

1.27. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de CuCl_2 con electrodos de cobre:

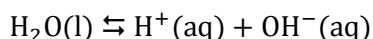
- a) Se obtiene cobre metálico en el ánodo.
- b) Al circular durante 96.489 s una corriente de un amperio, se deposita 1 mol de Cu.
- c) Se oxidan las impurezas de metales más nobles que el cobre que acompañan al ánodo.
- d) Se deposita cobre metálico en el cátodo.
- e) Los metales activos se depositan en el ánodo.

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Asturias 2009)

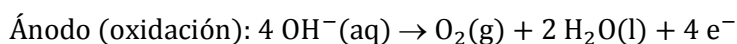
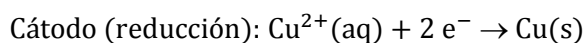
El cloruro de cobre(II), CuCl_2 , en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



También se tiene la ionización del agua:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



En el cátodo, el ion Cu^{2+} se reduce más fácilmente que el resto de los iones ya que tiene un potencial normal de electrodo mayor y se deposita como Cu metal.

La respuesta correcta es la **d**.

1.28. Señale la afirmación que sea correcta:

- a) Un reductor se reduce oxidando a un oxidante.
- b) Un oxidante se reduce oxidando a un reductor.
- c) Un oxidante reduce a un reductor y él se oxida.
- d) Un reductor se oxida oxidando a un oxidante.

(O.Q.L. Castilla y León 1998) (O.Q.L. Sevilla 2017)

- El **oxidante** es la especie química que gana electrones y **se reduce**, a la vez que **oxida al reductor**.
- El reductor es la especie química que cede electrones y se oxida, a la vez que reduce al oxidante.

La respuesta correcta es la **b**.

1.29. El número de oxidación del átomo de fósforo en el compuesto químico $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ es:

- a) +1
- b) +2
- c) +3
- d) +4

(O.Q.L. Castilla y León 1998)

Sabiendo que los números de oxidación del Ba, H y O son, respectivamente, +2, +1 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$(+2) + 4(+1) + 2(x) + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +1$$

La respuesta correcta es la **a**.

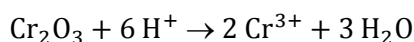
1.30. ¿Cuál de las siguientes transformaciones es una oxidación?

- a) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
- b) $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- c) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- d) $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$

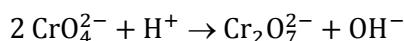
(O.Q.L. Murcia 1998)

Una oxidación es un proceso en el que una sustancia cede electrones.

a) Falso. La siguiente reacción no es de oxidación-reducción ya que no se intercambian electrones.



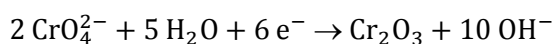
b) Falso. La siguiente reacción no es de oxidación-reducción ya que no se intercambian electrones.



c) **Verdadero**. La siguiente reacción es de **oxidación** ya que se ceden electrones.



d) Falso. La siguiente reacción es de reducción ya que se ganan electrones.



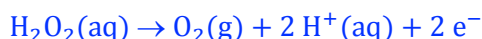
La respuesta correcta es la **c**.

1.31. La semirreacción ajustada que representa $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ actuando como un agente reductor en disolución ácida es:

- a) $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
- b) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$
- c) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- d) $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
- e) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Castilla y León 2001)

Si el $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ actúa como agente reductor, en medio ácido, cede electrones y se oxida a $\text{O}_2(\text{g})$. La semirreacción ajustada correspondiente es:



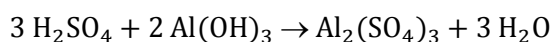
La respuesta correcta es la **e**.

1.32. Se produce una reacción redox entre los siguientes reactivos

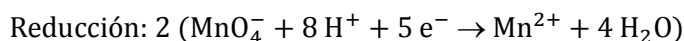
- a) H_2SO_4 con $\text{Al}(\text{OH})_3$
- b) HCl con KMnO_4
- c) H_3PO_4 con Na_2S
- d) HCl con ZnO
- e) H_2S con Cu^{2+}

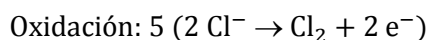
(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Madrid 2011)

a) Falso. Se trata de una reacción ácido-base:

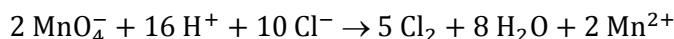


b) **Verdadero**. En la reacción redox entre HCl (agente reductor) frente a KMnO_4 (agente oxidante) las semirreacciones ajustadas son:

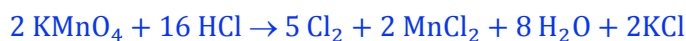




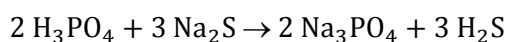
La ecuación global es:



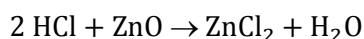
Añadiendo los iones que faltan (2K^+ y 6Cl^-) la ecuación molecular es:



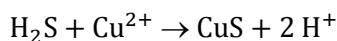
c) Falso. Se trata de una reacción ácido-base:



d) Falso. Se trata de una reacción ácido-base:



e) Falso. Se trata de una reacción de precipitación:



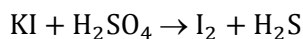
La respuesta correcta es la **b**.

1.33. Cuando se añade H_2SO_4 a una disolución de KI, se forma I_2 y se detecta olor a H_2S . Cuando se ajusta la ecuación para esta reacción, el número de electrones transferidos es:

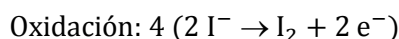
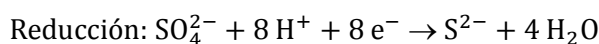
- a) 4
- b) 1
- c) 0
- d) 8
- e) 2

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2004)

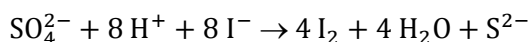
La ecuación química correspondiente a la reacción propuesta es:



Las semirreacciones ajustadas son:



La ecuación global en la que se han intercambiado **8 electrones** es:



La respuesta correcta es la **d**.

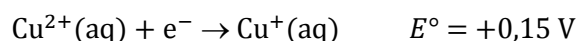
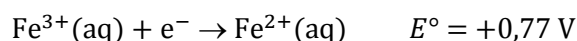
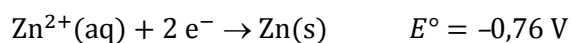
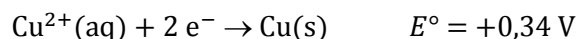
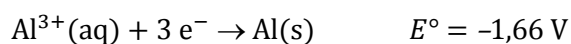
1.34. El agente reductor más fuerte es:

- a) Al(s)
- b) Cu(s)
- c) Zn(s)
- d) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- e) $\text{Cu}^+(\text{aq})$

(Datos. Potenciales normales de electrodo, E° : $(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}^+) = +0,15 \text{ V}$)

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2009)

Las semirreacciones de reducción son:



El agente **reductor más fuerte** es el **Al** ya que que tiene **el menor potencial de reducción** ($E^{\circ} = -1,66 \text{ V}$).

La respuesta correcta es la **a**.

1.35. En una célula electroquímica, el tipo de iones atraído hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente, y el signo del ánodo y el cátodo, respectivamente, son:

- Cationes, aniones; +, -
- Cationes, aniones; -, +
- Aniones, cationes; -, +
- Aniones, cationes; +, -
- Coinciden con los de una célula electrolítica.

(O.Q.N. Almería 1999)

En una célula electroquímica las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:

- **Ánodo (-)** se dirigen a él los **aniones** y sufren oxidación.
- **Cátodo (+)** se dirigen a él los **cationes** y sufren reducción.

La respuesta correcta es la **c**.

1.36. Para la siguiente célula electroquímica:

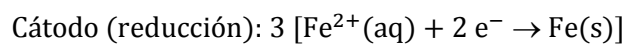


Si los potenciales normales de electrodo del Al^{3+} y del Fe^{2+} son respectivamente, $-1,676 \text{ V}$ y $-0,440 \text{ V}$, el potencial de la célula es:

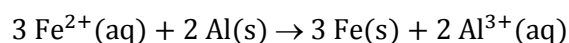
- $-1,25 \text{ V}$
- $+1,25 \text{ V}$
- $+2,12 \text{ V}$
- $-1,24$
- $+1,24 \text{ V}$

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Madrid 2011) (O.Q.N. El Escorial 2012) (O.Q.L. Galicia 2015)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La reacción global es:



El potencial normal de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

Para este caso:

$$E^{\circ} = E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^{\circ} = (-0,440 \text{ V}) - (-1,676 \text{ V}) = +1,24 \text{ V}$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Aplicada a esta reacción:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^3}$$

El valor del potencial de la célula es:

$$E = 1,24 - \frac{0,0592}{6} \cdot \log \frac{(0,18)^2}{(0,85)^3} = 1,25 \text{ V}$$

▪ Otra forma de calcularlo sería:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} - E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

El valor del potencial de cada electrodo es, respectivamente:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = (-0,440) - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \left(\frac{1}{0,85} \right) = -0,440 \text{ V}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^{\circ} - \frac{0,0592}{3} \cdot \log \frac{1}{[\text{Al}^{3+}]} = (-1,676) - \frac{0,0592}{3} \cdot \log \left(\frac{1}{0,15} \right) = -1,69 \text{ V}$$

El potencial de la célula es:

$$E_{\text{célula}} = (-0,440 \text{ V}) - (-1,69 \text{ V}) = +1,25 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **b**.

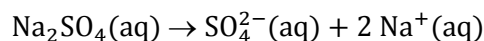
(Los resultados propuestos en El Escorial 2012 son más acordes al resultado obtenido).

1.37. ¿Cuántos moles de $\text{O}_2(\text{g})$ se producen en la electrólisis de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, si se hace pasar una corriente de 0,120 A a través de la disolución durante 65,0 min exactamente?

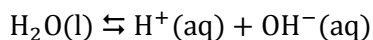
- a) 0,0000808
- b) 0,00485
- c) 0,00242
- d) 0,00121
- e) 0,0000202

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2004)

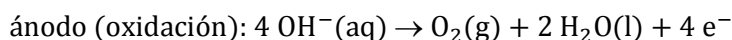
El sulfato de sodio en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



También se tiene la ionización del agua:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El ion OH^- se oxida a O_2 ya que, de todas las especies presentes, es la única que se puede oxidar.

Relacionando la cantidad de corriente que pasa por la cuba con moles de O_2 desprendido:

$$(0,120 \text{ A}) \cdot (65,0 \text{ min}) \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol e}^-} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.38. Se producirá mayor corrosión en el caso de:

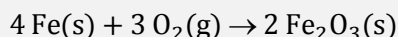
- Hierro en ambiente seco.
- Hierro revestido con zinc.
- Hierro revestido de níquel.
- Hierro sumergido en una disolución de NaCl.
- Hierro sumergido en agua.

(O.Q.N. Almería 1999)

La presencia de iones en el agua favorece la conducción de electrones y con ello la corrosión del hierro.

La respuesta correcta es la **d**.

1.39. La siguiente ecuación química describe un proceso de oxidación del hierro:

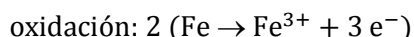
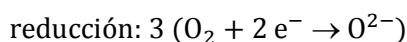


¿Cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta?

- El hierro metálico es un agente reductor.
- El Fe^{3+} es un agente oxidante.
- El hierro metálico se reduce a Fe^{3+} .
- El O^{2-} es un agente reductor.

(O.Q.L. Murcia 1999)

Las semirreacciones correspondientes al proceso de oxidación del hierro son:



- Verdadero. $\text{Fe}(\text{s})$ cede electrones y se oxida, es un agente reductor.
- Verdadero. Fe^{3+} capta electrones y se reduce, es un agente oxidante.
- Falso.** $\text{Fe}(\text{s})$ cede electrones y se oxida a Fe^{3+} .
- Verdadero. O^{2-} solo puede ceder electrones y oxidarse, es un agente reductor.

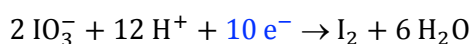
La respuesta incorrecta es la **c**.

1.40. Respecto a los procesos de oxidación-reducción, ¿qué afirmación es correcta?

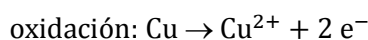
- La reducción del yodato a yodo molecular, en medio ácido, implica la transferencia de 10 electrones.
- En la reacción $2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CuO}(\text{s})$ el cobre se reduce.
- Un elemento se reduce cuando al cambiar su número de oxidación lo hace de menos a más positivo.
- Un elemento se oxida cuando al cambiar su número de oxidación lo hace de menos a más negativo.
- El ion dicromato se considera un agente reductor en medio ácido.

(O.Q.N. Murcia 2000)

a) **Verdadero.** La semirreacción de reducción es:



b) Falso. La semirreacción correspondiente al cobre es:

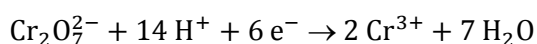


El cobre cede electrones por lo tanto se oxida.

c) Falso. La reducción es un proceso en el que una sustancia gana electrones por lo que su número de oxidación disminuye.

d) Falso. La oxidación es un proceso en el que una sustancia cede electrones por lo que su número de oxidación aumenta.

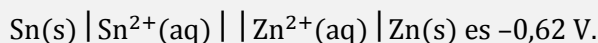
e) Falso. El dicromato en medio ácido se transforma en Cr^{3+} y la semirreacción correspondiente es:



El dicromato gana electrones por lo tanto es el agente oxidante, la especie que se reduce.

La respuesta correcta es la **a**.

1.41. La fem estándar de la célula:

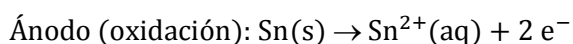
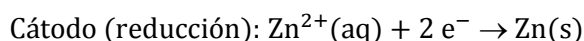


Si la concentración de ambos iones cambiara a 0,1 M, ¿qué valor tomaría la fem de la pila?

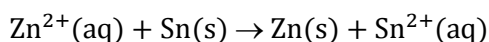
- a) Permanecería inalterado.
- b) Se haría mucho menor.
- c) Se haría un poco menor.
- d) Es imposible calcularlo con los datos que se tienen.
- e) Tomaría un valor positivo.

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Castilla y León 2002)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La reacción global es:



El potencial normal de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

Para este caso:

$$E^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{2+} \mid \text{Sn}}^{\circ} = -0,62 \text{ V}$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

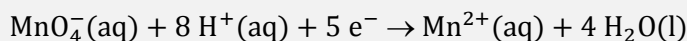
El valor de la fem de la célula es:

$$E = (-0,62) - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = (-0,62) - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \left(\frac{0,1}{0,1} \right) = -0,62 \text{ V}$$

Como se observa, cuando las concentraciones de las especies iónicas son iguales **el potencial de la célula permanece inalterado**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.42. Sabiendo que:

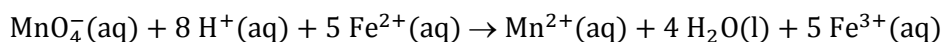


¿Cuál será el mínimo volumen, en cm^3 , que se necesitará, de una disolución acidificada de tetraoxidomanganato de potasio 0,0020 M, para oxidar completamente 0,139 g de un compuesto de hierro(II) cuya masa molecular relativa es 278?

- a) 5
- b) 25
- c) 50
- d) 100
- e) 500

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2009)

Igualando el número de electrones intercambiados se obtiene la ecuación química ajustada del proceso:



La cantidad de Fe^{2+} que reacciona es:

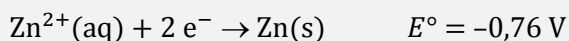
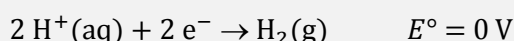
$$0,139 \text{ g compuesto} \cdot \frac{10^3 \text{ mg compuesto}}{1 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mmol compuesto}}{278 \text{ mg compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol compuesto}} = 0,500 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

Relacionando Fe^{2+} con disolución de MnO_4^- :

$$0,500 \text{ mmol Fe}^{2+} \cdot \frac{1 \text{ mmol MnO}_4^-}{5 \text{ mmol Fe}^{2+}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ MnO}_4^- \text{ 0,0020 M}}{0,0020 \text{ mmol MnO}_4^-} = 50 \text{ cm}^3 \text{ MnO}_4^- \text{ 0,002 M}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.43. Dados los semisistemas:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- a) $\text{H}^+ (\text{aq})$ [1 M] reduce al $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ [1 M].
- b) $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ [1 M] reduce al $\text{H}^+ (\text{aq})$ [1 M].
- c) $\text{H}^+ (\text{aq})$ [1 M] oxida al $\text{Zn} (\text{s})$.
- d) $\text{H}_2 (\text{g})$ oxida al $\text{Zn} (\text{s})$.
- e) No hay reacción entre $\text{H}^+ (\text{aq})$ y $\text{Zn} (\text{s})$.

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Asturias 2007) (O.Q.L. Asturias 2009)

La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Para que ambos semisistemas den una reacción espontánea, $\Delta G^\circ < 0$, es preciso que el potencial normal de la célula sea, $E^\circ > 0$.

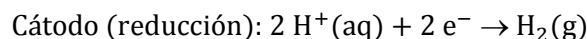
El potencial normal de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

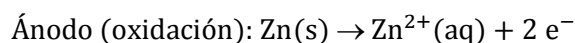
Para este caso:

$$E^{\circ} = E_{\text{H}^+ | \text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} = (0 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = +0,76 \text{ V}$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

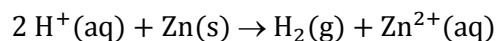


$\text{H}^+(\text{aq})$ es el oxidante (semisistema con mayor potencial), la especie que se reduce.



$\text{Zn}(\text{s})$ es el reductor (semisistema con menor potencial), la especie que se oxida.

La reacción global es:



La respuesta correcta es la **c**.

1.44. ¿En cuál de las siguientes especies químicas presenta el nitrógeno estado de oxidación +1?

- a) NO_3^-
- b) NO
- c) $\text{Ag}_2(\text{N}_2\text{O}_2)$
- d) NH_3

(O.Q.L. Murcia 2000)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2, del hidrógeno +1 y de la plata +1, el número de oxidación del nitrógeno en las mismas es:

- a) En el NO_3^- : $x + 3(-2) = -1 \quad \longrightarrow \quad x = +5$
- b) En el NO : $x + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +2$
- c) En el $\text{Ag}_2(\text{N}_2\text{O}_2)$: $2(+1) + 2(x) + 2(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +1$
- d) En el NH_3 : $x + 3(+1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -3$

La respuesta correcta es la **c**.

1.45. Para la siguiente célula galvánica:



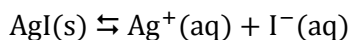
si la fuerza electromotriz, $E = +0,417 \text{ V}$, la constante del producto de solubilidad del AgI es:

- a) $K_s = 2 \cdot 10^{17}$
- b) $K_s = 8,3 \cdot 10^{-7}$
- c) $K_s = 8,3 \cdot 10^{-11}$
- d) $K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$
- e) $K_s = 8,3 \cdot 10^{-170}$

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.N.Q. Córdoba 2007)

Este tipo de células se llaman células de concentración y permiten calcular el producto de solubilidad de una sustancia, K_s .

El equilibrio de solubilidad de AgI es:



El producto de solubilidad, K_s , del AgI es:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

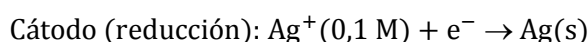
Los valores $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{I}^-]$ son los correspondientes a los de la disolución saturada de AgI (sat):

$$K_s = [\text{Ag}_{(\text{sat})}^+][\text{I}_{(\text{sat})}^-]$$

que pueden calcularse a partir de la fuerza electromotriz, E , de la célula propuesta. Esta se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Ag}^+(\text{sat})|\text{Ag}}$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

El potencial de cada electrodo es:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ag}^+(\text{sat})|\text{Ag}} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]}$$

El potencial de la célula es:

$$E = \left(E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right) - \left(E_{\text{Ag}^+(\text{sat})|\text{Ag}} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]} \right)$$

$$E = \left(E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Ag}^+(\text{sat})|\text{Ag}} \right) - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

Por tratarse de una célula que tiene los electrodos idénticos, $E_{\text{célula}}^0 = 0$, y la expresión se simplifica a:

$$E = -0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$0,417 = 0,0592 \cdot \log \frac{0,1}{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]} \quad \rightarrow \quad [\text{Ag}_{(\text{sat})}^+] = 9,04 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Como en el equilibrio se cumple que:

$$[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+] = [\text{I}_{(\text{sat})}^-]$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene:

$$K_s = (9,04 \cdot 10^{-9})^2 = 8,2 \cdot 10^{-17}$$

La respuesta correcta es la **d**.

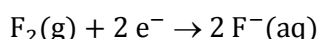
(La diferencia entre las soluciones propuestas en Barcelona 2001 y Córdoba 2007 está en que las de Córdoba 2007 son las que parecen más coherentes).

1.46. ¿Cuál de las siguientes especies reacciona únicamente como agente oxidante?

- a) F₂
- b) Na
- c) H₂
- d) F⁻
- e) Cl₂

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Madrid 2007)

F₂ es el agente oxidante más fuerte que existe que solo puede reducirse a F⁻:



La respuesta correcta es la **a**.

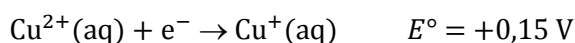
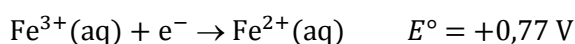
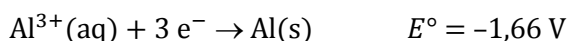
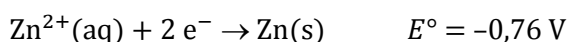
1.47. Dados los siguientes potenciales normales de electrodo, el agente reductor más fuerte es:

- a) Zn
- b) Al
- c) Al³⁺
- d) Fe²⁺
- e) Cu⁺

(Datos. Potenciales normales de electrodo, E° : (Al³⁺ | Al) = -1,66 V; (Cu²⁺ | Cu) = +0,34 V; (Zn²⁺ | Zn) = -0,76 V; (Fe³⁺ | Fe²⁺) = +0,77 V; (Cu²⁺ | Cu⁺) = +0,15 V)

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2004)

Las semirreacciones de reducción son:



De las especies propuestas, el agente reductor más fuerte es el **Al** ya que que tiene potencial de reducción más pequeño ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$).

La respuesta correcta es la **b**.

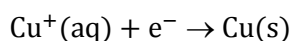
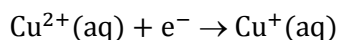
(Cuestión similar a la propuesta en Almería 1999).

1.48. En una tabla de potenciales normales de electrodo a 25 °C, se han encontrado los valores para los pares Cu²⁺ | Cu⁺ y Cu⁺ | Cu, que son +0,16 V y +0,52 V, respectivamente. El potencial correspondiente al par Cu²⁺ | Cu es:

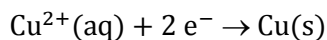
- a) +0,36 V
- b) -0,68 V
- c) +0,68 V
- d) +0,34 V
- e) -0,34 V

(O.Q.N. Barcelona 2001)

A partir de los datos propuestos se pueden escribir las siguientes semirreacciones:



La reacción global es:



La energía de Gibbs de la reacción global se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Cu}^{+}|\text{Cu}}^{\circ}$$

La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Sustituyendo:

$$(-2 F \cdot E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ}) = (-F \cdot E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}}^{\circ}) + (-F \cdot E_{\text{Cu}^{+}|\text{Cu}}^{\circ})$$

Simplificando y sustituyendo los valores de potenciales de reducción se obtiene:

$$3 E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = (-0,16 \text{ V}) + (-0,52 \text{ V}) \quad \rightarrow \quad E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ V}$$

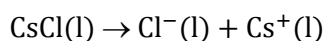
La respuesta correcta es la **d**.

1.49. El cesio metálico puede obtenerse:

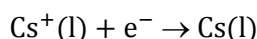
- Por electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de cesio.
- Por electrólisis de una disolución acuosa de hidróxido de cesio.
- Por electrólisis de cloruro de cesio fundido.
- Por reducción de carbonato de cesio con ácido sulfúrico.
- Por reducción de una disolución acuosa de cloruro de cesio mediante litio metálico.

(O.Q.N. Barcelona 2001)

El **cloruro de cesio fundido**, $\text{CsCl}(\text{l})$, se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



Si se realiza una **electrólisis**, en el cátodo tiene lugar la siguiente semirreacción de reducción:



La respuesta correcta es la **c**.

1.50. ¿Cuánto tiempo tardarán en depositarse 0,00470 moles de oro por electrólisis de una disolución acuosa de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ utilizando una corriente de 0,214 A?

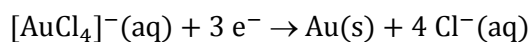
- 35,3 min
- 70,7 min
- 106 min
- 23,0 min
- 212 min

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2007)

El tetracloroaurato(III) de potasio en disolución acuosa se encuentra ionizado según la ecuación:



La semirreacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:



Relacionando moles de Au y de electrones:

$$0,00470 \text{ mol Au} \cdot \frac{3 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Au}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 1,36 \cdot 10^3 \text{ C}$$

El tiempo necesario para que pase esa cantidad de corriente por la celda electrolítica es:

$$t = \frac{1,36 \cdot 10^3 \text{ C}}{0,214 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 106 \text{ min}$$

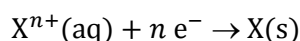
La respuesta correcta es la **c**.

1.51. En la obtención de metales mediante procesos electrolíticos, ¿cuál de los siguientes metales supone mayor consumo de electricidad por tonelada de metal a partir de sus sales?

- a) Na
- b) Mg
- c) Cu
- d) Ba
- e) Al

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.N. Ávila 2009)

La ecuación química correspondiente a la reducción del metal X en el cátodo es:



La ecuación general que permite calcular la cantidad de corriente necesaria para depositar 1 t de cualquier metal es:

$$1 \text{ t metal} \cdot \frac{10^6 \text{ g metal}}{1 \text{ t metal}} \cdot \frac{1 \text{ mol metal}}{M \text{ g metal}} \cdot \frac{n \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol metal}} \cdot \frac{1 F}{1 \text{ mol e}^{-}} = \frac{F \cdot n}{M} \text{ C}$$

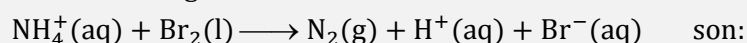
Se necesita mayor cantidad de electricidad para aquel metal que tenga menor masa molar, M , y mayor estado de oxidación, n .

De los elementos propuestos, el que mejor cumple esa condición es el **Al**, un metal con **pequeña masa molar** (tercer periodo) y **estado de oxidación elevado** (+3).

La respuesta correcta es la **e**.

(En Ávila 2009 se reemplazan Na y Ba por Cs y Ag, respectivamente).

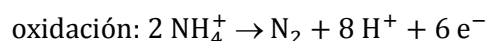
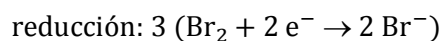
1.52. Los coeficientes estequiométricos correctos, indicados en el mismo orden, necesarios para ajustar la ecuación iónica siguiente:



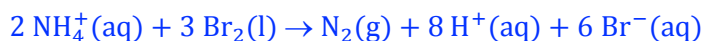
- a) 1, 1, ½, 4, 2
- b) 2, 3, 1, 8, 6
- c) 1, 2, ½, 4, 2
- d) 2, 1, 1, 8, 2
- e) 1, 2, 1, 4, 4

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

Las semirreacciones son:



La ecuación iónica final es:



La respuesta correcta es la **b**.

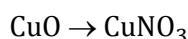
1.53. De las siguientes reacciones químicas que se formulan a continuación, indique la correcta:

- a) $\text{CuO} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{CuO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuNO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CuO} + 3 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- d) $\text{CuO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- e) $\text{CuO} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$

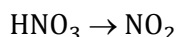
(O.Q.N. Oviedo 2002)

a) Es **correcta**. La ecuación está ajustada aunque no es un proceso de oxidación-reducción.

b) No correcta. Solo hay una reducción y ninguna oxidación



c-d) No correcta. Solo hay una reducción y ninguna oxidación



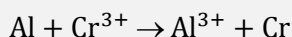
e) No correcta. Hay dos reducciones y ninguna oxidación.



La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Burgos 1998).

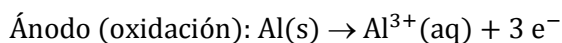
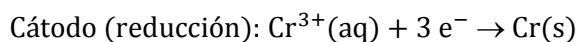
1.54. Los potenciales normales de electrodo para el $\text{Al}^{3+} | \text{Al}$ y $\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}$ son $-1,66 \text{ V}$ y $-0,74 \text{ V}$, respectivamente. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta para la siguiente reacción en condiciones estándar?



- a) $E^\circ = +2,40 \text{ V}$ y la reacción es espontánea.
- b) $E^\circ = +0,92 \text{ V}$ y la reacción es espontánea.
- c) $E^\circ = -0,92 \text{ V}$ y la reacción es no espontánea.
- d) $E^\circ = -0,92 \text{ V}$ y la reacción es espontánea.
- e) $E^\circ = -2,40 \text{ V}$ y la reacción es no espontánea.

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

Para este caso:

$$E^\circ = E_{\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}}^\circ - E_{\text{Al}^{3+} | \text{Al}}^\circ = (-0,74 \text{ V}) - (-1,66 \text{ V}) = +0,92 \text{ V}$$

La relación existente entre la energía de Gibbs y la fuerza electromotriz de la célula viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Si $E^\circ > 0$, entonces se tiene que, $\Delta G^\circ < 0$, y la reacción es **espontánea**.

La respuesta correcta es la **b**.

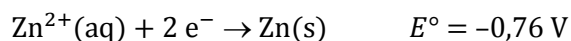
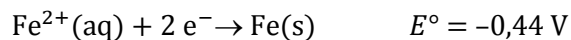
1.55. En el proceso de galvanizado, el hierro se recubre con zinc. Esta protección química es más semejante a la proporcionada por:

- Un objeto de hierro recubierto con plata.
- Un bote de hierro recubierto con estaño.
- Una tubería de cobre cubierta con pintura de tipo polimérico.
- Conexión de tuberías de cobre utilizando soldadura de plomo.
- Una barra de magnesio conectada a una tubería de hierro.

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Si se conecta la tubería de hierro a una barra de magnesio (ánodo de sacrificio) se protege al hierro de la corrosión ya que el **magnesio**, al igual que el zinc, es un **metal muy reductor** (tiene un **potencial normal de electrodo muy bajo**) que se oxida más fácilmente que el hierro.

Consultando la bibliografía, los potenciales de reducción correspondientes a los tres metales propuestos son:



La respuesta correcta es la **e**.

1.56. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en una célula galvánica en condiciones estándar, es cierta?

- ΔG° y E° son positivos y K_{eq} es mayor que 1.
- ΔG° es negativo, E° positivo y K_{eq} es mayor que 1.
- ΔG° es positivo, E° negativo y K_{eq} es menor que 1.
- ΔG° y E° son negativos y K_{eq} es mayor que 1.
- ΔG° y E° son negativos y K_{eq} es menor que 1.

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.L. Asturias 2004)

Una **célula galvánica o voltaica** es aquella en la que tiene lugar una **reacción de oxidación-reducción espontánea**. Si la reacción es espontánea se cumple la condición de la variación de energía de Gibbs es negativa, $\Delta G^\circ < 0$.

La relación existente entre la energía de Gibbs, la fuerza electromotriz de la célula y la constante de equilibrio del proceso viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Si $\Delta G^\circ < 0$, entonces se cumplen las siguientes condiciones:

$$E^\circ > 0 \quad K_{\text{eq}} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) > 1$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.57. ¿En cuál de las siguientes sustancias presenta el hidrógeno estado de oxidación -1 ?

- a) H_2O
- b) H_2
- c) NaH
- d) NaOH

(O.Q.L. Murcia 2002)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2 , y del sodio $+1$, el número de oxidación del hidrógeno en las mismas es:

- a) En el H_2O : $2(x) + (-2) = 0 \longrightarrow x = +1$
- b) En el H_2 : los elementos en forma molecular tienen número de oxidación 0
- c) En el NaH : $+1 + x = 0 \longrightarrow x = -1$
- d) En el NaOH : $+1 + (-2) + x = 0 \longrightarrow x = +1$

La respuesta correcta es la **c**.

1.58. Cierta reacción redox tiene una constante de equilibrio de $2 \cdot 10^{-18}$ a 25°C . De ello se deduce que:

- a) La variación de energía libre para la reacción es negativa.
- b) La reacción es espontánea en condiciones estándar.
- c) En condiciones estándar no se puede obtener trabajo útil de esta reacción.
- d) Cuando se alcanza el equilibrio la reacción está desplazada hacia la derecha.

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

a) Falso. La relación existente entre la energía de Gibbs y la constante de equilibrio de reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

El logaritmo neperiano de un número menor que la unidad es negativo, por lo tanto, $\Delta G^\circ > 0$.

b) Falso. Para que una reacción sea espontánea es preciso que se cumpla que $\Delta G^\circ < 0$, como en este caso, $\Delta G^\circ > 0$, la reacción es no espontánea.

c) **Verdadero**. Teniendo en cuenta que $\Delta G^\circ = W_{\text{útil}}$, como $\Delta G^\circ > 0$, entonces $W_{\text{útil}} < 0$, lo que indica que no se puede extraer trabajo del sistema.

d) Falso. Como la constante de equilibrio, $K = 2 \cdot 10^{-18} < 1$, quiere decir que en el equilibrio el sistema se encuentra desplazado hacia la izquierda.

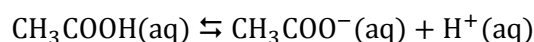
La respuesta correcta es la **c**.

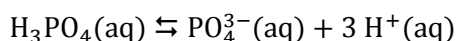
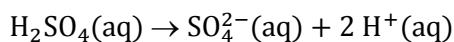
1.59. Se conectan en serie tres células electrolíticas con disoluciones acuosas de CH_3COOH , H_2SO_4 y H_3PO_4 , respectivamente.

- a) Se recogerá igual volumen de hidrógeno en las tres células.
- b) Se recogerá mayor volumen de hidrógeno en la célula de H_3PO_4 .
- c) Se recogerá mayor volumen de hidrógeno en la célula de H_2SO_4 .
- d) Se recogerá mayor volumen de hidrógeno en la célula de CH_3COOH .
- e) Se recogerá aproximadamente el mismo volumen de hidrógeno en las células de CH_3COOH y H_3PO_4 .

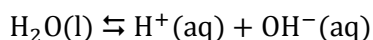
(O.Q.N. Tarazona 2003)

Los ácidos acético, sulfúrico y fosfórico en disolución acuosa se encuentran ionizados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

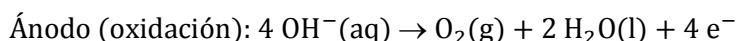
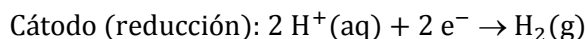




además, la presencia de ácido favorece la ionización del agua:



En las tres células tienen lugar las mismas semirreacciones independientemente de la cantidad de hidrógeno que lleve cada ácido:

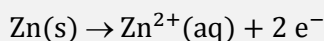


- El ion H^+ se reduce más fácilmente que el resto de los iones presentes ya que tiene un potencial de electrodo más pequeño.
- El ion OH^- es la única especie, de todas las presentes, que se puede oxidar.

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Burgos 1998).

1.60. La semirreacción en el ánodo de una célula galvánica es la siguiente:



¿Cuál es la carga máxima, en culombios, que puede producirse en una célula con un ánodo de 6,54 g de zinc?

- a) 4.820 C
- b) 9.650 C
- c) 19.306 C
- d) 38.600 C
- e) 48.200 C

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Asturias 2007)

Relacionando moles de Zn y de electrones:

$$6,54 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 1,93 \cdot 10^4 \text{ C}$$

La respuesta correcta es la **c**.

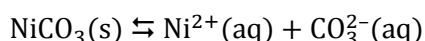
1.61. Teniendo en cuenta que $K_s(\text{NiCO}_3) = 1,42 \cdot 10^{-7}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}) = -0,257 \text{ V}$, el valor del potencial de la siguiente célula voltaica a 25 °C:



- a) +0,257 V
- b) -0,257 V
- c) 0,00 V
- d) +0,00844 V
- e) +0,0422 V

(O.Q.N. Tarazona 2003)

El equilibrio de solubilidad de NiCO_3 es:



El producto de solubilidad, K_s , del NiCO_3 es:

$$K_s = [\text{Ni}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Los valores $[\text{Ni}^{2+}]$ $[\text{CO}_3^{2-}]$ son los correspondientes a los de la disolución saturada de $\text{NiCO}_3(\text{sat})$:

$$K_s = [\text{Ni}_{(\text{sat})}^{2+}] [\text{CO}_{3(\text{sat})}^{2-}]$$

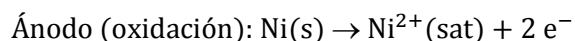
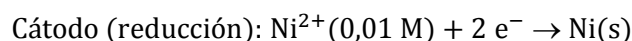
En el equilibrio se cumple que:

$$[\text{Ni}_{(\text{sat})}^{2+}] = [\text{CO}_{3(\text{sat})}^{2-}]$$

A partir de la expresión de la constante K_s se obtiene:

$$[\text{Ni}_{(\text{sat})}^{2+}] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,42 \cdot 10^{-7}} = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La fuerza electromotriz de la célula, E , se calcula mediante la expresión:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}} - E_{\text{Ni}^{2+}(\text{sat}) | \text{Ni}}$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

El potencial de cada electrodo es:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}}^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]} = (-0,257) - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \left(\frac{1}{10^{-2}} \right) = -0,316 \text{ V}$$

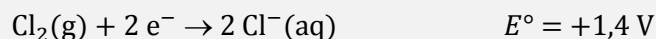
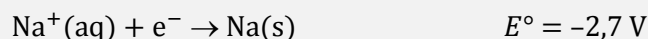
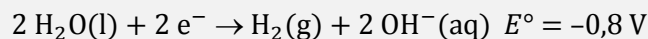
$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}}^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ni}_{(\text{sat})}^{2+}]} = (-0,257) - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \left(\frac{1}{3,77 \cdot 10^{-4}} \right) = -0,358 \text{ V}$$

El potencial de la célula es:

$$E = (-0,316 \text{ V}) - (-0,358 \text{ V}) = +0,0420 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **e**.

1.62. Conociendo los potenciales normales de electrodo de las siguientes reacciones:

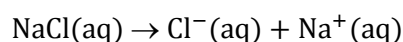


¿Qué puede observarse cuando se introducen dos electrodos inertes en una disolución de cloruro de sodio en agua y se conectan a los terminales de una batería de 2,0 V?

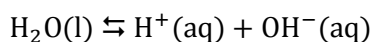
- Aparece sodio sólido en el ánodo y cloro gas en el cátodo.
- Aparece gas cloro en el ánodo y sodio sólido en el cátodo.
- Aparece hidrógeno gas en el cátodo y sodio sólido en el ánodo.
- Aparece hidrógeno gas en el ánodo y cloro gas en el cátodo.
- Aparece cloro gas en el ánodo e hidrógeno gas en el cátodo.

(O.Q.N. Tarazona 2003)

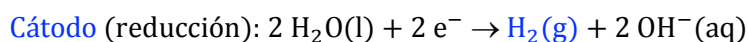
El NaCl en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



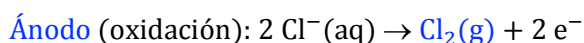
También se tiene la ionización del agua:



Conocidos los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

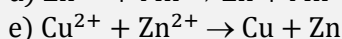
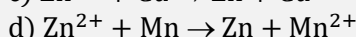
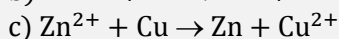
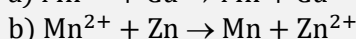
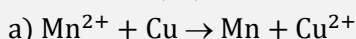
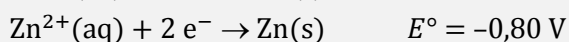
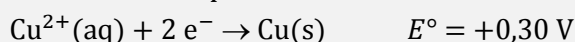


Ya que de los dos iones, H^+ y Na^+ , es el primero el que posee un potencial de reducción mayor y por ese motivo se reduce más fácilmente.



La respuesta correcta es la **e**.

1.63. Conociendo los siguientes potenciales normales de electrodo ¿cuál de las siguientes reacciones se producirá de forma espontánea?



(O.Q.N. Tarazona 2003)

La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

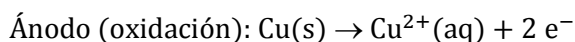
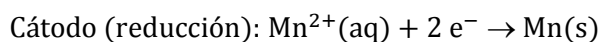
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Se producirá de forma espontánea aquella reacción en la que se cumpla que $\Delta G^\circ < 0$ y para ello es necesario que $E^\circ > 0$.

El potencial de la reacción se calcula mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

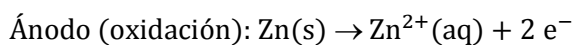
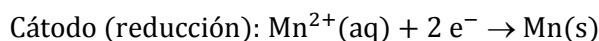
a) Falso. $\text{Mn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Mn} + \text{Cu}^{2+}$. Las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial de la reacción es:

$$E^\circ = E_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ = (-1,2 \text{ V}) - (0,30 \text{ V}) = -1,5 \text{ V (no espontánea)}$$

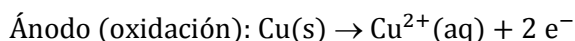
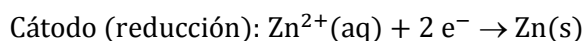
b) Falso. $\text{Mn}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Mn} + \text{Zn}^{2+}$. Las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial de la reacción es:

$$E^\circ = E_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ = (-1,2 \text{ V}) - (-0,80 \text{ V}) = -0,40 \text{ V (no espontánea)}$$

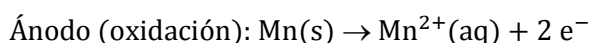
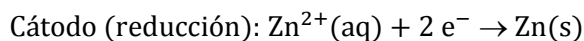
c) Falso. $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$. Las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial de la reacción es:

$$E^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = (-0,80 \text{ V}) - (0,30 \text{ V}) = -1,1 \text{ V (no espontánea)}$$

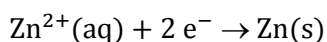
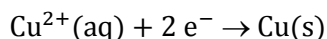
d) Verdadero. $\text{Zn}^{2+} + \text{Mn} \rightarrow \text{Zn} + \text{Mn}^{2+}$. Las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial de la reacción es:

$$E^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}^{\circ} = (-0,80 \text{ V}) - (-1,2 \text{ V}) = +0,40 \text{ V (espontánea)}$$

e) Falso. $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}$. No es posible la reacción ya que se producen dos oxidaciones y ninguna reducción:



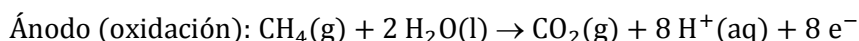
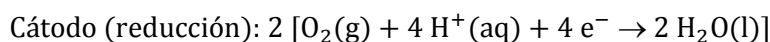
La respuesta correcta es la **d**.

1.64. Si el cambio de energía de Gibbs para la combustión en condiciones estándar de un mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ es $\Delta G^{\circ} = -818 \text{ kJ}$, el voltaje estándar que podría obtenerse de una pila de combustión utilizando esta reacción es:

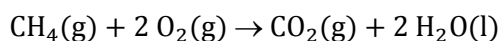
- a) +0,53 V
- b) -1,06 V
- c) +1,06 V
- d) +4,24 V
- e) +8,48 V

(O.Q.N. Tarazona 2003)

Las ecuaciones químicas correspondientes a una pila de combustible que funciona a base de CH_4 (gas natural) son:



La reacción global es:



La relación existente entre la energía de Gibbs y la fuerza electromotriz de la pila viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

El valor de la fuerza electromotriz de la pila es:

$$E^{\circ} = -\frac{-818 \text{ kJ}}{8 \cdot 96.485 \text{ C}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = +1,06 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.65. ¿Cuál es el estado de oxidación del vanadio en el compuesto NH_4VO_3 ?

- a) +1
- b) +3
- c) +5
- d) +7

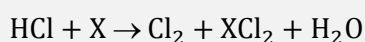
(O.Q.L. Murcia 2003)

Teniendo en cuenta que en la especie dada el número de oxidación del oxígeno es -2, del hidrógeno, +1 y del nitrógeno, -3, el número de oxidación del vanadio en la misma es:

$$(-3) + 4(+1) + x + 3(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +5$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.66. El cloro se obtiene en el laboratorio por oxidación del ácido clorhídrico según la siguiente reacción:

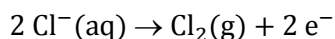


¿Cuál de las siguientes sustancias se utiliza como reactivo X para oxidar al ácido clorhídrico?

- a) Manganeseo metal
- b) Óxido de manganeseo
- c) Hidruro de manganeseo
- d) Dióxido de manganeseo

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

La semirreacción correspondiente a la oxidación del Cl^- es:



El elemento X debe actuar como oxidante por lo que debe reducirse, es decir, bajar su número de oxidación.

En el compuesto XCl_2 el elemento X tiene el número de oxidación:

$$2(-1) + x = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +2$$

por tanto, el número de oxidación del elemento X en la especie elegida deber ser mayor que 2.

La especie apropiada para la oxidación es el **dióxido de manganeseo, MnO_2** , en la que el número de oxidación del manganeseo es:

$$2(-2) + x = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +4$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.67. Sabiendo que los potenciales normales de electrodo de los sistemas $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ y $\text{I}_2 | \text{I}^-$ valen respectivamente +1,36 V y +0,54 V, se puede afirmar que:

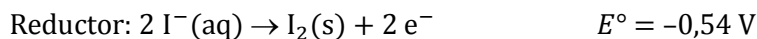
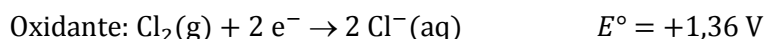
- a) El yodo oxida al ion cloruro.
- b) El cloro oxida al ion yoduro.
- c) El cloro es más básico que el yoduro.
- d) El cloro reduce al ion yoduro.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Se producirá de forma espontánea aquella reacción en la que se cumpla que $\Delta G^\circ < 0$, y para ello es necesario que $E^\circ > 0$. Por este motivo, el sistema que tiene mayor potencial se comporta como oxidante (se reduce) y el de menor como reductor (se oxida):



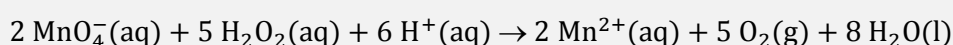
La reacción global es:



Como en la reacción estudiada, $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea, por lo tanto, el Cl_2 oxida al I^- .

La respuesta correcta es la **b**.

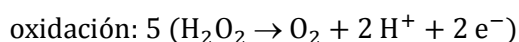
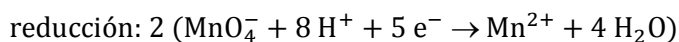
1.68. Dada la reacción de oxidación-reducción:



- a) El número de electrones puesto en juego en este proceso es de 2.
- b) La especie O_2 es la que resulta de la reducción de H_2O_2 debido al agente reductor MnO_4^- .
- c) La especie MnO_4^- es el agente reductor y se oxida a Mn^{2+} .
- d) El ion MnO_4^- es el agente oxidante que produce la oxidación del H_2O_2 a O_2 .

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

Las semirreacciones son:



- a) Falso. El número de electrones puesto en juego en el proceso es 10.
- b-c) Falso. El MnO_4^- se comporta como oxidante ya que gana electrones y se reduce a Mn^{2+} .
- d) **Verdadero**. El MnO_4^- se comporta como oxidante ya que gana electrones y oxida al H_2O_2 a O_2 .

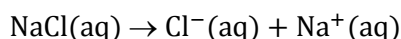
La respuesta correcta es la **d**.

1.69. Las especies formadas en la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio en un proceso industrial cloro-sosa, son:

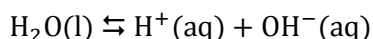
- a) $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$
- b) $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- c) $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$
- d) $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{NaOH}(\text{aq})$

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

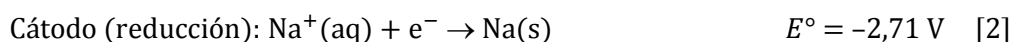
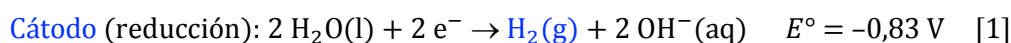
El NaCl en disolución acuosa se encuentra dissociado de acuerdo con la ecuación:



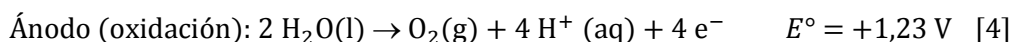
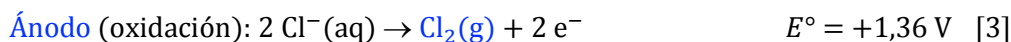
También se tiene la ionización del agua:



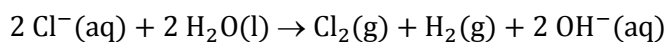
Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que el H^+ es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.

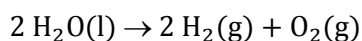


El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:



$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = (-0,83 \text{ V}) - (1,36 \text{ V}) = -2,19 \text{ V}$$

El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:



$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de Cl_2 y O_2 . En la práctica, predomina Cl_2 debido a la alta sobretensión del O_2 comparada con la del Cl_2 .

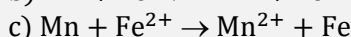
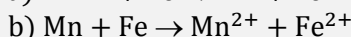
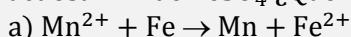
Por tanto, se puede considerar que la reacción global es:



El $\text{NaOH}(\text{aq})$ se forma con los iones $\text{Na}^+(\text{aq})$ y $\text{OH}^-(\text{aq})$ presentes en la disolución final y el $\text{pH} > 7$.

La respuesta correcta es la **d**.

1.70. Una muestra de $\text{Mn}(\text{s})$ se recubre de una capa de color pardo cuando se sumerge en una disolución acuosa 1 M de FeSO_4 ¿Qué reacción se produce espontáneamente?



d) Ninguna de las tres anteriores.

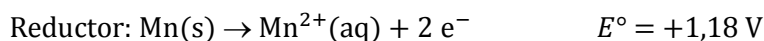
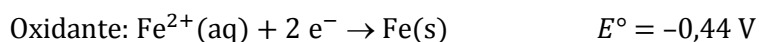
(Datos. E° : $\text{Mn}^{2+} | \text{Mn} = -1,18 \text{ V}$; $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe} = -0,44 \text{ V}$)

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Se producirá de forma espontánea aquella reacción en la que se cumpla que $\Delta G^\circ < 0$, y para ello es necesario que $E^\circ > 0$. Por este motivo, el electrodo que tiene mayor potencial se comporta como oxidante (se reduce) y el de menor como reductor (se oxida):



La reacción global es:



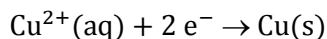
La respuesta correcta es la **c**.

1.71. ¿Qué masa de cobre se deposita en media hora con una corriente de 2,00 A que pasa por una disolución acuosa que contiene el ion Cu^{2+} ?

- a) 11,87 g
- b) 1,18 g
- c) 24,7 g
- d) 0,45 g

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

La semirreacción correspondiente a la reducción del ion Cu^{2+} en el cátodo es:



Relacionando la cantidad de corriente y de Cu:

$$(30,0 \text{ min}) \cdot (2,00 \text{ A}) \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1,18 \text{ g Cu}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.72. En una célula voltaica o galvánica (pila):

- a) Los electrones se desplazan a través del puente salino.
- b) La reducción tiene lugar en el cátodo o polo positivo.
- c) Los electrones se mueven desde el cátodo al ánodo.
- d) Los electrones salen de la célula por el ánodo o el cátodo, dependiendo de los electrodos utilizados.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

En las células voltaicas y en las electrolíticas:

- **Ánodo:** electrodo por el que los **electrones salen** de la célula y tiene lugar la **oxidación**.
- **Cátodo:** electrodo por el que los **electrones entran** en la célula y tiene lugar la **reducción**.

En una célula voltaica, los electrones se dirigen espontáneamente hacia el **cátodo** por lo que este tiene signo **positivo**.

En una célula **electrolítica**, los electrones son forzados a dirigirse hacia el **cátodo** por lo que este tiene signo **negativo**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.73. ¿Cuál es el elemento que se oxida en una reacción entre etileno y una disolución acuosa de permanganato de potasio?

- a) Carbono
- b) Hidrógeno
- c) Oxígeno
- d) Potasio
- e) Manganeso

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

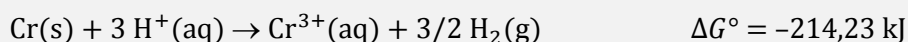
El permanganato de potasio es un oxidante y se reduce, siendo el manganeso el elemento que baja su número de oxidación.

El etileno se comporta como reductor y se oxida. El carbono aumenta su número de oxidación. El **carbono** es un elemento más electronegativo que el hidrógeno, por tanto, en el etileno, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, el número de oxidación del hidrógeno es +1 y el del carbono es:

$$2(x) + 4(+1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -2$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.74. Para la siguiente reacción:

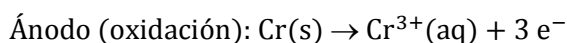
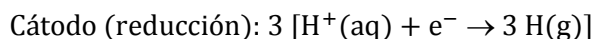


¿Cuál será el valor de E° ($\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}$)?

- a) -0,74 V
- b) -2,14 V
- c) +2,14 V
- d) -74 mV
- e) +0,74 V

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

El valor del potencial de la reacción es:

$$E^\circ = -\frac{-214,23 \text{ kJ}}{3 \cdot 96.485 \text{ C}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = +0,74012 \text{ V}$$

El potencial de la reacción propuesta se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

Para este caso:

$$E^\circ = E_{\text{H}^+ | \text{H}_2}^\circ - E_{\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}}^\circ$$

Sustituyendo los valores de los potenciales dados se obtiene que el valor de $E_{\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}}^\circ$ es:

$$0,74012 \text{ V} = 0 - E_{\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}}^\circ \quad \rightarrow \quad E_{\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}}^\circ = -0,74012 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.75. ¿Cuál sería el ΔG de la reacción siguiente a 25 °C?



- a) -4120 cal mol⁻¹
- b) +17,169 kJ mol⁻¹
- c) +41,2 kcal mol⁻¹
- d) -171694 J mol⁻¹
- e) -17,169 kJ mol⁻¹

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

Cátodo (reducción): $2 [\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})]$

Ánodo (oxidación): $\text{Sn}(\text{s}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Como el valor de $n = 2$, la expresión de Q es:

$$Q = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

El valor de E es:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,940 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \left(\frac{0,500}{0,100^2} \right) = 0,890 \text{ V}$$

La relación existente entre la energía de Gibbs y la fuerza electromotriz de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (0,890 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -171,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

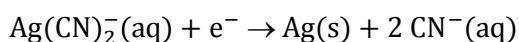
1.76. Se quiere platear una cuchara de 20 cm^2 de área, hasta un espesor de 10^{-4} m , con una disolución de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, pasando una corriente de $0,020 \text{ A}$. ¿Cuánto tiempo se tardaría?

- a) 1,232 min
- b) 2,5 días
- c) 26,1 h
- d) 9391,5 s
- e) 52,1 h

(Dato. Densidad (Ag) = $10,5 \text{ g cm}^{-3}$)

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

La semirreacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:



Los moles de plata necesarios para platear la cucharilla son:

$$(20 \text{ cm}^2) \cdot (10^{-4} \text{ m}) \cdot \frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \cdot \frac{10,5 \text{ g Ag}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} = 0,0195 \text{ mol Ag}$$

Relacionando moles de Ag y de electrones:

$$0,0195 \text{ mol Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 1,90 \cdot 10^3 \text{ C}$$

El tiempo necesario para que pase esa cantidad de corriente por la cuba electrolítica es:

$$t = \frac{1,90 \cdot 10^3 \text{ C}}{0,020 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3.600 \text{ s}} = 26,1 \text{ h}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.77. Indique cuál de los siguientes elementos químicos tiene mayor carácter reductor:

- a) Mg
- b) Ge
- c) Al
- d) K
- e) S

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004) (O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.N. Sevilla 2010)

Los metales alcalinos son especies que tienen mayor poder reductor. Por tanto, el mayor carácter reductor le corresponde al **K**.

La respuesta correcta es la **d**.

(En la cuestión propuesta en Sevilla 2010 se reemplazan Mg, Ge y S por Be, P y C).

1.78. Señale la proposición correcta:

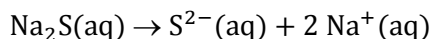
- a) El ácido nítrico tiene propiedades reductoras.
- b) Un método que evita la corrosión del hierro es mantenerlo unido a un metal menos activo que él.
- c) Una disolución acuosa de sulfuro sódico tiene carácter ácido.
- d) Los halógenos forman compuestos covalentes con hidrógeno y con carbono.

(O.Q.L. Madrid 2004)

a) Falso. El ácido nítrico, HNO_3 , es un oxidante que se puede reducir a NO_2 , NO , N_2 o NH_4^+ según la fuerza del reductor con el que se le haga reaccionar.

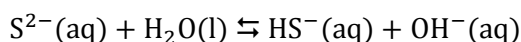
b) Falso. Un método para evitar la corrosión es mantenerlo unido a un metal que sea más activo que él como, por ejemplo, el magnesio.

c) Falso. El sulfuro de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



▪ El ion Na^+ , es el ácido conjugado débil de la base fuerte NaOH por lo que no se hidroliza.

▪ El ion S^{2-} es la base conjugada del ácido débil HS^- que se hidroliza según la ecuación:



Como se observa, se producen iones OH^- por lo que el $\text{pH} > 7$ y la disolución es básica.

d) **Verdadero**. Un halógeno, como el cloro, **forma compuestos** con el hidrógeno, HCl , y con el carbono, CCl_4 . Estos compuestos son **covalentes** debido a que la diferencia de electronegatividad entre estos elementos y el cloro es pequeña.

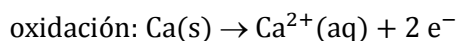
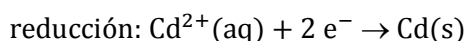
La respuesta correcta es la **d**.

1.79. Indique cuál de las siguientes reacciones se producirá espontáneamente en disolución acuosa a 25 °C. Suponga que las concentraciones iniciales de todas las especies disueltas son 1 M.

- a) $\text{Ca}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{s})$
- b) $2 \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Sn}(\text{s})$
- c) $2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$
- d) $\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq})$

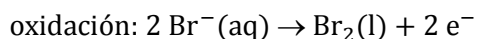
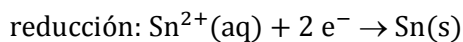
(O.Q.L. Madrid 2004)

a) **Verdadero**. Las semirreacciones que tienen lugar son:



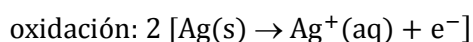
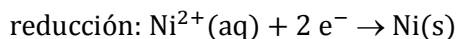
Es posible que se produzca la reacción de forma espontánea ya que un fuerte reductor, Ca, metal alcalinotérreo, reduce al Cd^{2+} .

b) Falso. Las semirreacciones que tienen lugar son:



No es posible que se produzca la reacción ya que el Br_2 , halógeno, es un oxidante más fuerte que el Sn^{2+} .

c) Falso. Las semirreacciones que tienen lugar son:



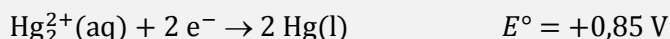
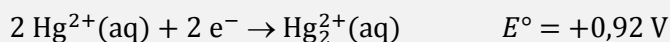
No es posible que se produzca la reacción ya que el Ni^{2+} es un oxidante más fuerte que el Ag^{+} .

d) Falso. La reacción propuesta no es de oxidación-reducción y se produce en sentido contrario.

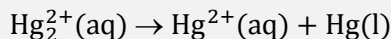
La respuesta correcta es la **a**.

(Para la correcta resolución de esta cuestión sería necesario que se proporcionaran los potenciales normales de electrodo).

1.80. Dadas las siguientes reacciones y sus correspondientes potenciales normales de electrodo:



Los valores de ΔG° y K para el siguiente proceso, a 25°C , son:



a) -14 kJ y $4 \cdot 10^{-3}$

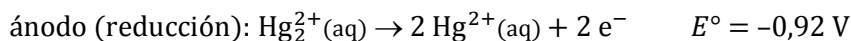
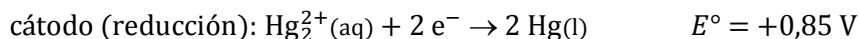
b) $+14 \text{ kJ}$ y 233

c) $+14 \text{ kJ}$ y $4 \cdot 10^{-3}$

d) $+6,8 \text{ kJ}$ y $0,065$

(O.Q.L. Madrid 2004)

Las semirreacciones correspondientes al proceso propuesto son:



El potencial de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

Para este caso:

$$E^{\circ} = E_{\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}}^{\circ} - E_{\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}_2^{2+}}^{\circ} = (0,85 \text{ V}) - (0,92 \text{ V}) = -0,070 \text{ V}$$

La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (-0,070 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = +6,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La relación existente entre la energía de Gibbs y la constante de equilibrio de reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

El valor de K que se obtiene es:

$$\ln K = -\frac{6,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = -2,7 \quad \rightarrow \quad K = 0,064$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.81. La carga eléctrica de un mol de electrones es, aproximadamente:

- a) $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- b) $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ C}$
- c) $9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$
- d) $6,022 \cdot 10^{-23} \text{ C}$

(Dato. $e = 1,6019 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

(O.Q.L. Madrid 2004)

La carga de un mol de electrones es:

$$1 \text{ mol e}^- \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ e}^-}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1,6019 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{1 \text{ e}^-} = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.82. El cloro presenta número de oxidación +1 en el compuesto:

- a) HCl
- b) NH_4Cl
- c) HClO
- d) ClO_3^-

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Asturias 2007) (O.Q.L. La Rioja 2009) (O.Q.L. La Rioja 2012)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2, del hidrógeno +1 y del nitrógeno -3, el número de oxidación del cloro en las mismas es:

- a) En el HCl: $+1 + x = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -1$
- b) En el NH_4Cl : $(-3) + 4(+1) + x = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -1$
- c) En el HClO: $(+1) + x + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +1$
- d) En el ClO_3^- : $x + 3(-2) = -1 \quad \longrightarrow \quad x = +5$

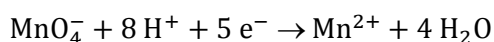
La respuesta correcta es la **c**.

1.83. ¿Cuántos faradays son necesarios para reducir 0,20 moles de MnO_4^- a Mn^{2+} ?

- a) 0,20
- b) 3,00
- c) 0,40
- d) 1,00

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Madrid 2007)

La semirreacción correspondiente a la reducción del permanganato es:



Relacionando moles de permanganato con faradays:

$$0,20 \text{ mol MnO}_4^- \cdot \frac{5 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol MnO}_4^-} \cdot \frac{1 F}{1 \text{ mol e}^-} = 1,0 F$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.84. ¿Cuál es el estado de oxidación del elemento escrito en negrita en cada uno de las siguientes especies químicas?

i) **P**₄ ii) **Al**₂O₃ iii) **Mn**O₄⁻ iv) **H**₂O₂

- a) 0, +3, +7, -1
 b) 0, +3, +6, -1
 c) 0, +3, +7, -2
 d) 0, +2, +7, -2

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004)

Teniendo en cuenta que en las especies propuestas el número de oxidación del oxígeno es -2, los números de oxidación de los elementos que presentes en ellas son:

- En el P₄: $x = 0$
- En el Al₂O₃: $2(x) + 3(-2) + x = 0 \longrightarrow x = +3$
- En el MnO₄⁻: $x + 4(-2) = -1 \longrightarrow x = +7$
- En el H₂O₂: $2(+1) + 2(x) = 0 \longrightarrow x = -1$

La respuesta correcta es la **a**.

1.85. Dados los potenciales normales de reducción, E°, de los siguientes pares:

Na⁺ | Na = -2,71 V; Cl₂ | Cl⁻ = +1,36 V; K⁺ | K = -2,92 V; Cu²⁺ | Cu = +0,34 V, indique

(i) El elemento químico más oxidante y el más reductor.

(ii) ¿Cuál es el mayor potencial normal que se puede formar con los distintos pares?

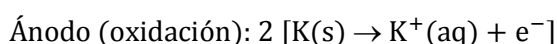
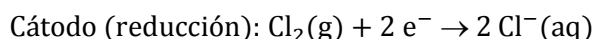
- a) i) Cloro y potasio, respectivamente ii) +4,28 V
 b) i) Cloro y sodio, respectivamente ii) +4,07 V
 c) i) Potasio y cloro, respectivamente ii) +4,07 V
 d) i) Cloro y cobre, respectivamente ii) +4,28 V

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2005) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

i) De los diferentes pares redox dados:

- Elemento **más oxidante**: el que tiene el **potencial de reducción mayor**, Cl₂ | Cl⁻ = +1,36 V.
- Elemento **más reductor**: el que tiene el **potencial de reducción menor**, K⁺ | K = -2,92 V.

ii) El mayor potencial normal se consigue con la reacción formada por los elementos más oxidante y reductor. Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El potencial de la reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

Para este caso:

$$E^{\circ} = E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{K}^+|\text{K}}^{\circ} = (1,36 \text{ V}) - (-2,92 \text{ V}) = +4,28 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.86. ¿Cuáles de los siguientes metales: Li, Cu, Ag y Mg, reaccionarán con HCl 1 M?

- a) Cu y Mg
- b) Cu y Ag
- c) Ag y Mg
- d) Li y Mg

(Datos. E° : $\text{Li}^+|\text{Li} = -3,05 \text{ V}$; $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu} = +0,34 \text{ V}$; $\text{Ag}^+|\text{Ag} = +0,80 \text{ V}$; $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg} = -2,37 \text{ V}$)

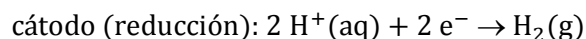
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004)

La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

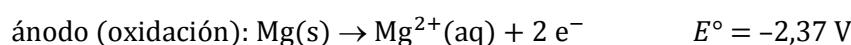
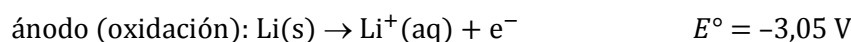
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Se producirá de forma espontánea aquella reacción en la que se cumpla que $\Delta G^{\circ} < 0$, y para ello es necesario que $E^{\circ} > 0$.

Como la semirreacción de reducción del H^+ es:



los únicos elementos que pueden conseguir que el potencial de la reacción, E° , sea positivo son aquellos que tienen potencial de reducción negativo como **Li** y **Mg**:



El potencial de la reacción se calcula mediante la expresión:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

Para las reacciones entre estos elementos y el hidrógeno son, respectivamente:

$$E^{\circ} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Li}^+|\text{Li}}^{\circ} = (0, \text{V}) - (-3,05 \text{ V}) = +3,05 \text{ V}$$

$$E^{\circ} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^{\circ} = (0 \text{ V}) - (-2,37 \text{ V}) = +2,37 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **d**.

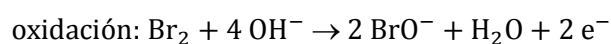
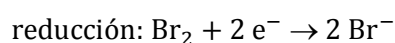
1.87. ¿Cuál de las siguientes reacciones es una reacción de desproporción?

- a) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$
- b) $\text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$
- c) $\text{HClO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OCl}^-$
- d) $2 \text{S}^{2-} + 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{S} + \text{Cr}(\text{OH})_3 + 10 \text{OH}^-$
- e) $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$

(O.Q.N. Lúcar 2005)

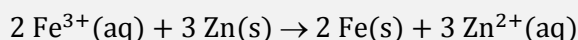
Una **reacción de desproporción** es aquella en la que una misma especie se oxida y se reduce simultáneamente.

En la reacción, $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$, el Br_2 sufre desproporción o dismutación:



La respuesta correcta es la **a**.

1.88. La reacción neta en una celda voltaica con $E^\circ = +0,726 \text{ V}$ es:

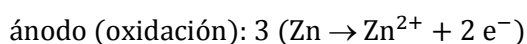
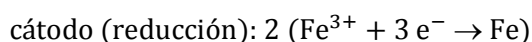


El valor de ΔG° para esta reacción es:

- a) -210 kJ
- b) -140 kJ
- c) -700 kJ
- d) -463 kJ
- e) -420 kJ

(O.Q.N. Luarca 2005)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la celda viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Como el número de electrones intercambiados es, $n = 6$, el valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -6 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (+0,726 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -420 \text{ kJ mol}^{-1}$$

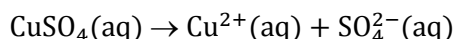
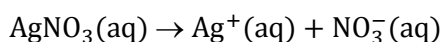
La respuesta correcta es la **e**.

1.89. Dos celdas que contienen disoluciones de AgNO_3 y CuSO_4 , respectivamente, se conectan en serie y se electrolizan. El cátodo de la celda de AgNO_3 aumentó su peso 1,078 g, ¿cuánto aumentó el cátodo de la otra celda?

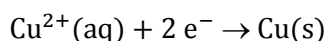
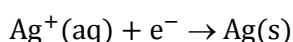
- a) 0,127 g
- b) 0,6354 g
- c) 3,177 g
- d) 0,318 g
- e) Ninguno de estos valores.

(O.Q.N. Luarca 2005)

El nitrato de plata y el sulfato de cobre(II) en disolución acuosa se encuentran disociados de acuerdo con las ecuaciones:



Las ecuaciones químicas correspondientes a las reducciones en los respectivos cátodos son:



Relacionando moles plata y de electrones:

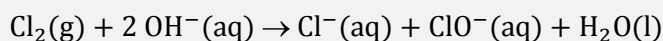
$$1,078 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,8 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} = 0,01000 \text{ mol e}^-$$

Como las cubas están conectadas en serie, el número de moles de electrones que atraviesa ambas es el mismo. Relacionando estos moles con los de Cu depositado:

$$0,01000 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0,318 \text{ g Cu}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.90. Una disolución blanqueadora puede prepararse haciendo burbujear cloro gas a través de una disolución de hidróxido de sodio:

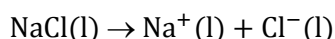


El cloro necesario puede obtenerse por electrólisis de cloruro sódico fundido. ¿Qué volumen de disolución de hipoclorito 0,30 M podría prepararse a partir del cloro obtenido por electrólisis si se utiliza una corriente de 3,0 A durante 25 minutos?

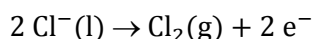
- a) 78 mL
- b) 63 mL
- c) 40 mL
- d) 31 mL
- e) 26 mL

(O.Q.N. Luarca 2005)

El cloruro de sodio fundido acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



La semirreacción de oxidación que tiene lugar en el ánodo es:



Relacionando moles de electrones y de Cl_2 :

$$(3,0 \text{ A}) \cdot (25 \text{ min}) \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,023 \text{ mol Cl}_2$$

Relacionando moles de Cl_2 y ClO^- :

$$0,023 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol ClO}^-}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0,023 \text{ mol ClO}^-$$

El volumen de disolución 0,30 M es:

$$0,023 \text{ mol ClO}^- \cdot \frac{1 \text{ L ClO}^- 0,30 \text{ M}}{0,30 \text{ mol ClO}^-} \cdot \frac{10^3 \text{ mL ClO}^- 0,30 \text{ M}}{1 \text{ L ClO}^- 0,30 \text{ M}} = 77 \text{ mL ClO}^- 0,30 \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.91. ¿Cuál es el valor del potencial, E , de la siguiente célula?



- a) 0,763 V
- b) 0,529 V
- c) 0,412 V
- d) 0,680 V
- e) 0,578 V

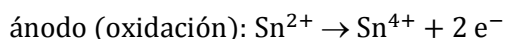
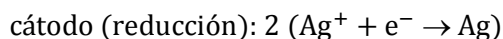
(Datos. $E^\circ(\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}) = +0,154 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$)

(O.Q.N. Luarca 2005)

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El potencial de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

El potencial de cada electrodo es:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0,799 - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \left(\frac{1}{2,22 \cdot 10^{-2}} \right) = +0,701 \text{ V}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = 0,154 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \left(\frac{0,233}{1,05} \right) = +0,173 \text{ V}$$

El potencial de la célula es:

$$E = (0,701 \text{ V}) - (0,173 \text{ V}) = +0,528 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.92. Una célula de concentración está formada por electrodos de plata sumergidos en disoluciones de AgNO_3 con concentraciones diferentes. ¿Cuál será el voltaje si los dos compartimentos tienen concentraciones de AgNO_3 1,0 M y 0,010 M?

- a) 0,03 V
- b) 0,06 V
- c) 0,12 V
- d) 0,24 V

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

La fuerza electromotriz, E , de la célula de concentración se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ag}^+(1 \text{ M}) | \text{Ag}} - E_{\text{Ag}^+(0,01 \text{ M}) | \text{Ag}}$$

El potencial de cada electrodo es:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Ag}^+(\text{cátodo}) | \text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+(\text{cátodo})]}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ag}^+(\text{ánodo}) | \text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+(\text{ánodo})]}$$

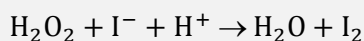
El potencial de la célula es:

$$E = \left(E_{\text{Ag}^+_{(\text{cátodo})} | \text{Ag}}^{\circ} - 0,0592 \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(\text{cátodo})}]} \right) - \left(E_{\text{Ag}^+_{(\text{ánodo})} | \text{Ag}}^{\circ} - 0,0592 \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(\text{ánodo})}]} \right) =$$

$$= 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+_{(\text{cátodo})}]}{[\text{Ag}^+_{(\text{ánodo})}]} = 0,0592 \cdot \log \left(\frac{1,0}{0,010} \right) = +0,12 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.93. Dada la reacción:



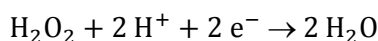
indique la respuesta correcta:

- a) El ion H^+ cede electrones.
- b) El agua oxigenada se oxida.
- c) El ion I^- se reduce a I_2 .
- d) El agua oxigenada actúa como oxidante.

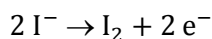
(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

a) Falso. El H^+ no cambia de número de oxidación. Se comporta como un ion espectador que solo aporta carga.

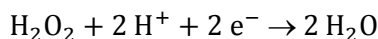
b) Falso. El H_2O_2 actúa como oxidante ya que gana electrones y se reduce a H_2O :



c) Falso. El I^- actúa como reductor ya que cede electrones y se oxida a I_2 :

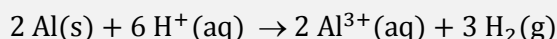


d) **Verdadero**. El H_2O_2 actúa como **oxidante** ya que gana electrones y se reduce a H_2O :



La respuesta correcta es la **d**.

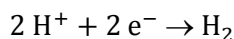
1.94. Identifique el agente oxidante en la siguiente reacción:



- a) Al
- b) H^+
- c) Al^{3+}
- d) H_2

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

El **agente oxidante** es la especie que se reduce, es decir que capta electrones. En esta reacción es el H^+ :



La respuesta correcta es la **b**.

1.95. El número de oxidación del cromo en el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es:

- a) -7
- b) +6
- c) -6
- d) +7
- e) +4
- f) +5
- g) +12
- h) +3

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.L. Murcia 2010) (O.Q.L. Murcia 2015)

Teniendo en cuenta que en la especie dada el número de oxidación del oxígeno es -2 y del potasio $+1$, el número de oxidación del cromo en la misma es:

$$2(+1) + 2(x) + 7(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +6$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.96. Indique cuál de las siguientes especies tiene mayor carácter oxidante:

- a) Cl^-
- b) Na
- c) Zn
- d) Ag^+

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

a) Falso. Cl^- es la forma reducida del Cl_2 , un potente oxidante.

b-c) Falso. Los dos metales propuestos, Na y Zn, tienden a oxidarse a sus correspondientes cationes, por tanto, se comportan como reductores.

d) **Verdadero.** Ag^+ es la forma oxidada del metal Ag, por lo que será, de las especies propuestas, la que tiene **mayor carácter oxidante**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.97. ¿Cuál es el número de oxidación del magnesio en el MgO ?

- a) -2
- b) -1
- c) 0
- d) +1
- e) +2

(O.Q.L. Extremadura 2005)

Teniendo en cuenta que en la especie dada el número de oxidación del oxígeno es -2, el número de oxidación del magnesio en la misma es:

$$x + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +2$$

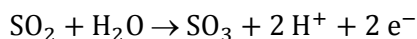
La respuesta correcta es la **e**.

1.98. Solo una de las afirmaciones siguientes es correcta:

- a) Cuando el SO_2 pasa a SO_3 se dice que se ha reducido.
- b) La combustión de las gasolinas es una reducción.
- c) La ganancia de electrones es una oxidación.
- d) La adición de hidrógeno a una sustancia es una reducción.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

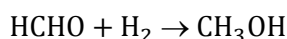
a) Falso. La transformación de SO_2 en SO_3 es una oxidación ya que en el proceso se ceden electrones:



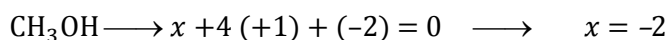
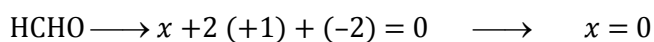
b) Falso. La combustión es una oxidación llevada hasta conseguir el máximo número de oxidación del elemento.

c) Falso. La ganancia de electrones es una reducción.

d) **Verdadero.** Si una sustancia adiciona hidrógeno sufre una reducción ya que el elemento disminuye su número de oxidación. Por ejemplo:



Teniendo en cuenta que en los compuestos dados el número de oxidación del oxígeno es -2 y del hidrógeno $+1$, el número de oxidación del carbono en ellos es:



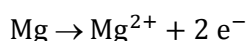
La respuesta correcta es la **d**.

1.99. Cuál de las afirmaciones siguientes es cierta:

- a) En la reacción $\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$ el magnesio ha ganado dos electrones.
- b) Cuando una sustancia pierde electrones ha de haber otra que los gane.
- c) Un elemento químico se reduce cuando su número de oxidación pasa a otro más positivo.
- d) Un elemento químico se oxida al pasar su número de oxidación de menos a más negativo.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

a) Falso. La transformación de Mg en MgO es una oxidación ya que en el proceso se ceden electrones:



b) **Verdadero**. El oxidante cede electrones y se reduce, y reacciona con el reductor que los gana y se oxida.

c-d) Falso. La oxidación es el proceso en el que un elemento aumenta su número de oxidación, mientras que, la reducción es el proceso en el que un elemento disminuye su número de oxidación.

La respuesta correcta es la **b**.

1.100. De los siguientes conceptos sobre cubas electrolíticas uno es falso:

- a) El cátodo es el lugar donde se produce la reducción.
- b) En el ánodo tiene lugar una oxidación.
- c) El polo negativo es el ánodo.
- d) Los electrones se desplazan del ánodo al cátodo.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

a) Verdadero. El cátodo es el lugar físico en el que las especies ganan electrones y se produce su reducción.

b) Verdadero. El ánodo es el lugar físico en el que las especies pierden electrones y se produce su oxidación.

c) **Falso**. En una cuba electrolítica el ánodo es el polo positivo.

d) Verdadero. En una cuba electrolítica los electrones se dirigen del ánodo (polo positivo) al cátodo (polo negativo) obligados por la batería ya que el potencial de la cuba es negativo y la reacción es no espontánea.

La respuesta correcta es la **c**.

1.101. Una de las siguientes afirmaciones es cierta:

- a) Si un elemento químico gana electrones se dice que se ha oxidado.
- b) Cuando un elemento químico gana electrones se dice que se ha reducido.
- c) Cuando un elemento químico aumenta su número de oxidación se dice que se ha reducido.
- d) Cuando un ión cede electrones es un oxidante.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

a-c) Falso. La oxidación es el proceso en el que un elemento cede electrones y aumenta su número de oxidación.

b) **Verdadero**. La **reducción** es el proceso en el que un **elemento gana electrones** y disminuye su número de oxidación.

d) Falso. Cualquier especie que cede electrones aumenta su número de oxidación, por tanto, es un reductor.

La respuesta correcta es la **b**.

1.102. De los compuestos químicos siguientes: CH₄; CH₃OH; CO₂; CO, la forma más oxidada es:

- a) CH₄
- b) CO
- c) CO₂
- d) CH₃OH

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

Teniendo en cuenta que en los compuestos dados el número de oxidación del oxígeno es -2 y del hidrógeno +1, el número de oxidación del carbono en ellos es:

$$\text{CH}_4 \longrightarrow x + 4(+1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -4$$

$$\text{CO} \longrightarrow x + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +2$$

$$\text{CO}_2 \longrightarrow x + 2(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +4$$

$$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow x + 4(+1) + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -2$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.103. El fósforo forma tres compuestos químicos bien conocidos con el cloro: PCl₃, PCl₅ y POCl₃. ¿Cuáles son los números de oxidación del fósforo en estos compuestos?:

	PCl ₃	PCl ₅	POCl ₃
a)	-3	-5	-1
b)	+3	+5	-3
c)	+3	+5	+3
d)	+3	+5	+5

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

Teniendo en cuenta que en los compuestos dados el número de oxidación del oxígeno es -2 y del cloro -1, el número de oxidación del fósforo en ellos es:

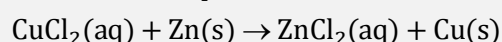
$$\text{PCl}_3 \longrightarrow x + 3(-1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +3$$

$$\text{PCl}_5 \longrightarrow x + 5(-1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +5$$

$$\text{POCl}_3 \longrightarrow x + 3(-1) + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +5$$

La respuesta correcta es la **d**.

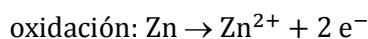
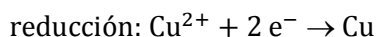
1.104. En la reacción química:



- a) Los iones Cu²⁺ actúan de reductores.
- b) Los iones cloruro actúan como oxidantes.
- c) El reductor es el Zn(s).
- d) El oxidante es el Zn(s).
- e) Los iones cloruro se reducen.

(O.Q.L. Castilla y León 2005) (O.Q.L. Galicia 2016)

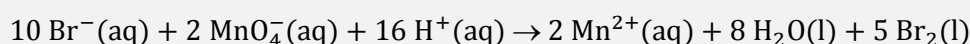
Las semirreacciones correspondientes al proceso son:



- a) Falso. Los iones Cu^{2+} ganan electrones y se reducen, son el agente oxidante.
 b-e) Falso. Los iones Cl^- ni ganan ni pierden electrones, son iones espectadores.
 c) **Verdadero**. El **Zn(s)** que cede electrones y se oxida a $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, es el agente **reductor**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.105. Calcule el potencial de electrodo estándar, es decir, E° para la célula en la que se produce la siguiente reacción:

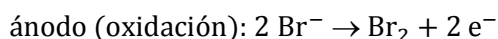
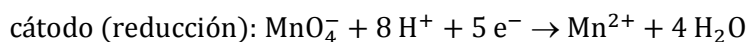


- a) -0,44 V
 b) +7,63 V
 c) -9,14 V
 d) +2,57 V
 e) +0,44 V

(Datos. $E^\circ(\text{Br}_2 | \text{Br}^-) = +1,065 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$)

(O.Q.N. Vigo 2006)

Las semirreacciones son:



El potencial de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

Para este caso:

$$E^\circ = E_{\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{Br}_2 | \text{Br}^-}^\circ = (1,51 \text{ V}) - (1,065 \text{ V}) = +0,445 \text{ V}$$

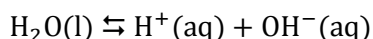
La respuesta correcta es la **e**.

1.106. Calcule la intensidad de corriente necesaria para producir 30,0 mL de gas oxígeno, medidos en condiciones normales, mediante electrólisis del agua en 10,0 minutos.

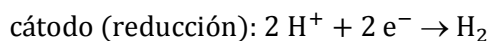
- a) 2,58 A
 b) 0,86 A
 c) 3,44 A
 d) 1,72 A
 e) 0,16 A

(O.Q.N. Vigo 2006)

El agua acidulada se encuentra ionizada como:



Las semirreacciones que se producen en los electrodos son:



Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O_2 desprendidos en el ánodo son

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 30,0 \text{ mL}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ L } O_2}{10^3 \text{ mL } O_2} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol } O_2$$

Relacionando moles de O_2 y de electrones:

$$1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol } O_2 \cdot \frac{4 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{96.485}{1 \text{ mol } e^-} = 517 \text{ C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con el tiempo:

$$I = \frac{517 \text{ C}}{10,0 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 0,862 \text{ A}$$

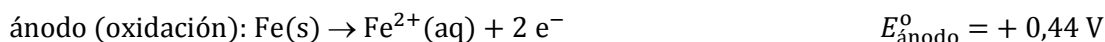
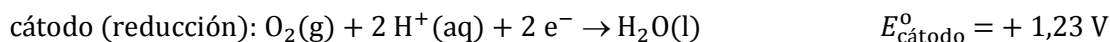
La respuesta correcta es la **b**.

1.107. La corrosión del hierro es un proceso electroquímico que, en medio ácido, implica los siguientes potenciales de reducción: $E^\circ(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$. El potencial de la célula estándar basada en la reacción de la corrosión si el pH = 5 y el resto de las especies implicadas se encuentran en condiciones estándar es:

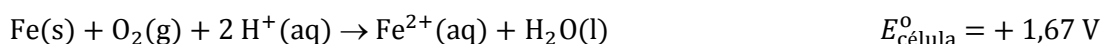
- a) +1,67 V
- b) -0,19 V
- c) -1,37 V
- d) +0,19 V
- e) +1,37 V

(O.Q.N. Vigo 2006)

Las semirreacciones correspondientes al proceso de corrosión del hierro son:



La reacción global es:



Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

La expresión de Q es:

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Si la disolución tiene pH = 5, de acuerdo con el concepto de pH:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ M.}$$

El valor del potencial de la célula es:

$$E = (1,67 \text{ V}) - \frac{(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1})} \cdot \ln \frac{1}{(10^{-5})^2} = +1,37 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **e**.

1.108. Complete y ajuste la siguiente reacción redox:

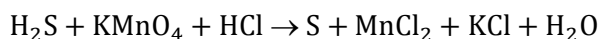


Los coeficientes del permanganato y del azufre son, respectivamente:

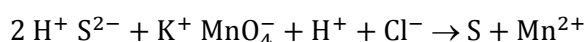
- a) 2 y 4
- b) 1 y 6
- c) 2 y 5
- d) 4 y 2
- e) 2 y 3

(O.Q.N. Vigo 2006)

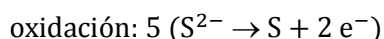
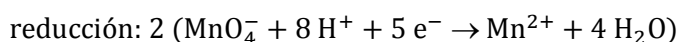
Teniendo en cuenta que KMnO_4 en medio ácido se reduce a Mn^{2+} , la reacción redox completa es:



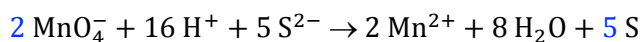
La ecuación iónica es:



Las semirreacciones son:

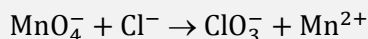


La ecuación iónica final es:



La respuesta correcta es la c.

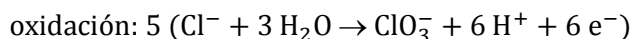
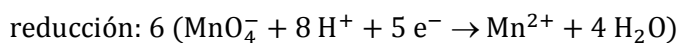
1.109. Ajuste la siguiente reacción redox en medio ácido e indique los coeficientes de MnO_4^- y ClO_3^- :



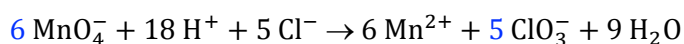
- a) 2 y 3
- b) 2 y 2
- c) 6 y 5
- d) 4 y 3
- e) 3 y 2

(O.Q.N. Vigo 2006)

Las semirreacciones son:



La ecuación iónica final es:



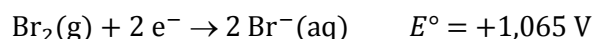
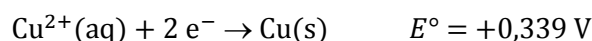
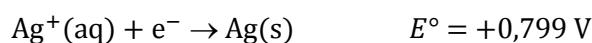
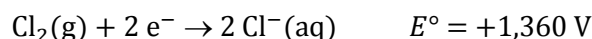
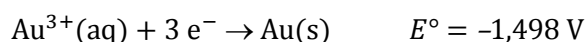
La respuesta correcta es la c.

1.110. Indique el agente oxidante más fuerte:

- a) Au^{3+} $E^\circ (\text{Au}^{3+} | \text{Au}) = -1,498 \text{ V}$
- b) Cl_2 $E^\circ (\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = +1,360 \text{ V}$
- c) Ag $E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$
- d) Cu^{2+} $E^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,339 \text{ V}$
- e) Br^- $E^\circ (\text{Br}_2 | \text{Br}^-) = +1,065 \text{ V}$

(O.Q.L. Madrid 2006) (O.Q.N. Sevilla 2010) (O.Q.L. Madrid 2011)

Las semirreacciones correspondientes a los potenciales de reducción dados son:



De las especies propuestas, el agente **oxidante más fuerte** es el Cl_2 ya que que tiene **mayor potencial de reducción** ($E^{\circ} = +1,360 \text{ V}$).

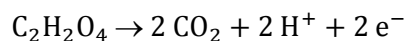
La respuesta correcta es la **b**.

1.111. ¿Cuántos moles de electrones debe perder cada mol de ácido oxálico, $\text{HCOO}-\text{COOH}$, cuando actúa como reductor en disolución acuosa?

- a) 2
- b) 4
- c) 6
- d) 8

(O.Q.L. Madrid 2006)

La semirreacción correspondiente a la oxidación del ácido oxálico a CO_2 es:



Como se observa, 1 mol de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ debe perder **2 moles de electrones**.

La respuesta correcta es la **a**.

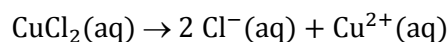
1.112. Los principales productos en la electrólisis de una disolución acuosa de CuCl_2 con electrodos de platino son:

- a) $\text{H}_2(\text{g})$ en el cátodo y $\text{O}_2(\text{g})$ en el ánodo.
- b) $\text{HCl}(\text{g})$ en el ánodo.
- c) $\text{Cu}(\text{s})$ en el cátodo y $\text{Cl}_2(\text{g})$ en el ánodo.
- d) $\text{Cu}(\text{s})$ en el cátodo y $\text{O}_2(\text{g})$ en el ánodo.

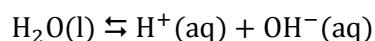
(Datos. $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,339 \text{ V}$; $(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^{-}) = +1,360 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}) = +1,230 \text{ V}$)

(O.Q.L. Madrid 2006) (O.Q.L. País Vasco 2010)

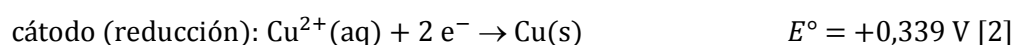
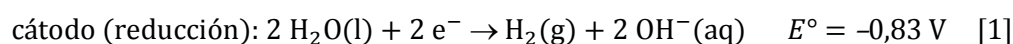
El cloruro de cobre(II) en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



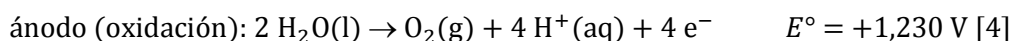
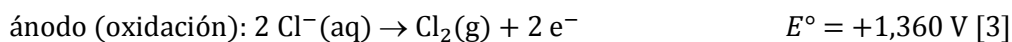
También se tiene la ionización del agua:



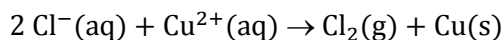
Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [1] ya que Cu^{2+} es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor, por tanto, **en el cátodo se deposita $\text{Cu}(\text{s})$** .

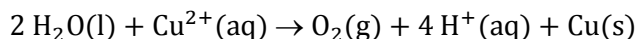


El potencial de la reacción entre [2] y [3] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = 0,339 \text{ V} - 1,360 \text{ V} = -1,021 \text{ V}$$

El potencial de la reacción entre [2] y [4] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (0,339 \text{ V}) - (1,230 \text{ V}) = -0,891 \text{ V}$$

Como el segundo potencial es menor, **en el cátodo se libera $\text{O}_2(\text{g})$.**

La respuesta correcta es la **d**.

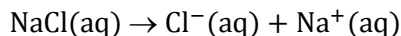
(Cuestión similar a la propuesta es Madrid 2003).

1.113. Se puede obtener NaOH por electrólisis de:

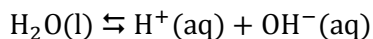
- a) NaCl sólido fundido.
- b) Na_2CO_3 sólido fundido.
- c) Una disolución acuosa de Na_2CO_3 .
- d) Una disolución acuosa de NaCl.

(O.Q.L. Madrid 2006)

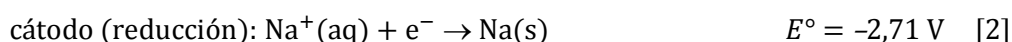
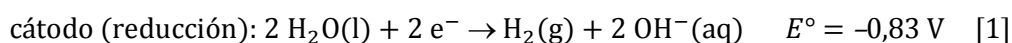
El NaCl en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



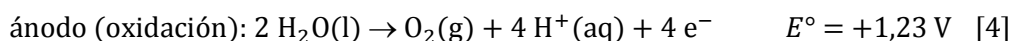
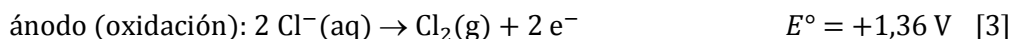
También se tiene la ionización del agua:



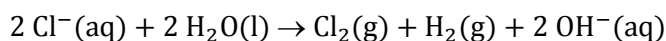
Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que H^{+} es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.

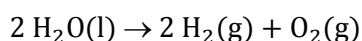


El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (-0,83 \text{ V}) - (1,36 \text{ V}) = -2,19 \text{ V}$$

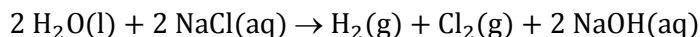
El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de Cl_2 y O_2 . En la práctica, predomina Cl_2 debido a la alta sobretensión del O_2 comparada con la del Cl_2 .

Por tanto, se puede considerar que la reacción global es:



El $\text{NaOH}(\text{aq})$ se forma con los iones $\text{Na}^+(\text{aq})$ y $\text{OH}^-(\text{aq})$ presentes en la disolución resultante.

La respuesta correcta es la **d**.

1.114. Calcule el potencial necesario para que se produzca la electrólisis:

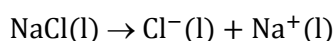


a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sabiendo que $\Delta_r H^{\circ}$ y $\Delta_r S^{\circ}$ para esta reacción son 820 kJ mol^{-1} y $0,180 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Suponga que $\Delta_r H^{\circ}$ y $\Delta_r S^{\circ}$ no varían con la temperatura.

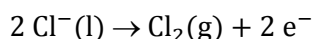
- a) $+6,87 \text{ V}$
- b) $+3,43 \text{ V}$
- c) $+1,72 \text{ V}$
- d) $+13,7 \text{ V}$

(O.Q.L. Madrid 2006)

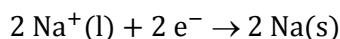
El NaCl fundido se encuentra en forma iónica de acuerdo con la ecuación:



El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de oxidación y teniendo en cuenta que la única especie que puede oxidarse es $\text{Cl}^-(\text{l})$, la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:



El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de reducción y teniendo en cuenta que la única especie que puede reducirse es $\text{Na}^+(\text{l})$, la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:



La relación existente entre la energía de Gibbs y la fuerza electromotriz de la célula viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta_r G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

El valor de $\Delta_r G^{\circ}$ se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}$$

Sustituyendo los valores dados se obtiene:

$$\Delta_r G^{\circ} = (820 \text{ kJ mol}^{-1}) - (600 + 273,15) \text{ K} \cdot (0,180 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 663 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El potencial necesario para que tenga lugar la electrólisis es:

$$E^{\circ} = -\frac{663 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1})} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -3,43 \text{ V}$$

El signo negativo indica que el proceso es no espontáneo y que se verifica con aporte de energía

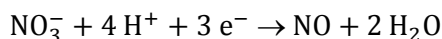
Ninguna respuesta es correcta.

1.115. Cuando se hace reaccionar Cu con HNO₃, los productos de reacción son:

- a) CuNO₃ + H₂
- b) CuNO₃ + NO + H₂O
- c) CuO + H₂O
- d) CuNO₃ + NO

(O.Q.L. Madrid 2006)

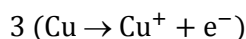
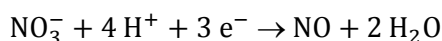
▪ El HNO₃ actúa como oxidante y la semirreacción de reducción es:



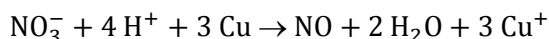
▪ El Cu actúa como reductor y la semirreacción de oxidación es:



Igualando los electrones intercambiados:



La ecuación iónica global es:



Añadiendo los iones que faltan (3 NO₃⁻) se obtiene la ecuación molecular ajustada:



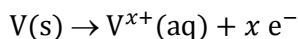
La respuesta correcta es la **b**.

1.116. Se realiza la electrólisis de una disolución con electrodos de vanadio. El ánodo de vanadio disminuye su masa en 173 mg cuando pasa una cantidad de carga de 975 C. ¿Cuál es el número de oxidación del vanadio en la disolución?

- a) +1
- b) +2
- c) +3
- d) +4

(O.Q.L. Madrid 2006)

El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de oxidación y teniendo en cuenta que la única especie que puede oxidarse es el V(s), la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:



Los moles de vanadio oxidado son:

$$173 \text{ mg V} \cdot \frac{1 \text{ g V}}{10^3 \text{ mg V}} \cdot \frac{1 \text{ mol V}}{50,9 \text{ g V}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol V}$$

Los moles de electrones necesarios para la oxidación son:

$$975 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol e}^-$$

Relacionando moles de vanadio oxidado con moles de electrones necesarios se obtiene el número de oxidación que alcanza el metal en la electrólisis:

$$x = \frac{1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol e}^-}{3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol V}} \approx +3$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.117. El número de oxidación del uranio en el nitrato de uranilo, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, es:

- a) +2
- b) +7
- c) +4
- d) +5
- e) +6

(O.Q.L. La Rioja 2006) (O.Q.L. Valencia 2010)

Teniendo en cuenta que en la especie dada el número de oxidación del oxígeno es -2 y del nitrógeno $+5$, el número de oxidación del uranio en la misma es:

$$x + 8(-2) + 2(+5) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +6$$

La respuesta correcta es la **e**.

(En la Rioja 2006 se hace la pregunta para el ion uranilo).

1.118. El número de oxidación del nitrógeno en el tetróxido de dinitrógeno es:

- a) 2
- b) 3
- c) 4
- d) 5

(O.Q.L. Murcia 2006)

Teniendo en cuenta que en el N_2O_4 el número de oxidación del oxígeno es -2 , el número de oxidación del nitrógeno en la misma es:

$$2(x) + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +4$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.119. En la reacción $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$, el oxígeno es:

- a) Un agente reductor.
- b) Un agente oxidante.
- c) Un ácido de Brönsted.
- d) Una molécula anfótera.

(O.Q.L. Castilla y León 2006)

Las semirreacciones correspondientes al proceso son:



El O_2 gana electrones y se reduce, es el agente **oxidante**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.120. El número de oxidación del O en el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , es:

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

(O.Q.L. Castilla y León 2006) (O.Q.L. Castilla y León 2008)

Teniendo en cuenta que en la especie dada el número de oxidación del hidrógeno es $+1$, el número de oxidación del oxígeno en la misma es:

$$2(+1) + 2(x) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -1$$

La respuesta correcta es la **b**.

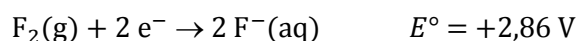
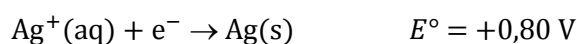
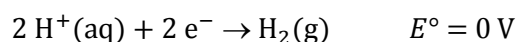
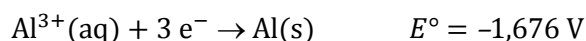
1.121. Indique el agente oxidante más fuerte de esta serie: Ag, Al³⁺, K, F⁻, H⁺.

- a) Al³⁺
- b) H⁺
- c) Ag
- d) K
- e) F⁻

(Datos. E° (V): Ag⁺ | Ag = +0,80; Al³⁺ | Al = -1,676; K⁺ | K = -2,92; F₂ | F⁻ = 2,86; H⁺ | H₂ = 0)

(O.Q.N. Córdoba 2007)

Las semirreacciones correspondientes a los potenciales de reducción dados son:



De las dos especies propuestas, H⁺ ($E^\circ = 0 \text{ V}$) y Al³⁺ ($E^\circ = -1,676 \text{ V}$), **la más oxidante es H⁺**, ya que es la que tiene el mayor potencial de reducción, el resto son especies reductoras.

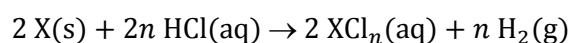
La respuesta correcta es la **b**.

1.122. Se disuelve una muestra de metal (masa atómica = 157,2) en ácido clorhídrico y se somete a electrolisis la solución. Se encuentra que cuando han pasado por la célula 3.215 C, se depositan 1,74 g de metal en el cátodo. En base a esto la carga del ion metálico es:

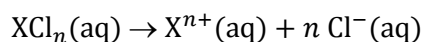
- a) +5
- b) +2
- c) +3
- d) +4
- e) -4

(O.Q.N. Córdoba 2007) (O.Q.L. Galicia 2014) (O.Q.L. País Vasco 2014)

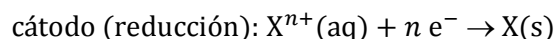
La ecuación química correspondiente a la disolución del metal X en HCl es:



Como la sal formada se encuentra ionizada por estar en disolución acuosa:



La semirreacción correspondiente a la reducción del metal es:



Relacionando las cantidades de corriente y del metal X:

$$3.215 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol X}}{n \text{ mol e}^-} \cdot \frac{157,2 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 1,74 \text{ g X} \quad \rightarrow \quad n = +3$$

La respuesta correcta es la **c**.

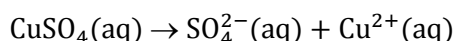
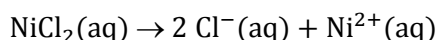
(En País Vasco 2014 se proponen otros resultados).

1.123. Si se hace pasar a través de una disolución de NiCl_2 la misma cantidad de electricidad que provoca el depósito de 10,0 g de Cu de una disolución de sulfato de cobre(II), la masa de níquel depositada será:

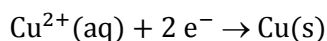
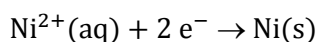
- a) 11,24 g
- b) 4,62 g
- c) 3,08 g
- d) 9,24 g
- e) 1,32 g

(O.Q.N. Córdoba 2007)

El cloruro de níquel(II) y el sulfato de cobre(II) en disolución acuosa se encuentran ionizados de acuerdo con las ecuaciones:



Las ecuaciones químicas correspondientes a las reducciones en los respectivos cátodos son:



Relacionando moles de cobre y de electrones:

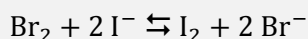
$$10,0 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}} = 0,315 \text{ mol e}^-$$

Como las cubas están conectadas en serie, el número de moles de electrones que atraviesa ambas es el mismo. Relacionando moles de electrones con Ni depositado se obtiene:

$$0,315 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{58,7 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} = 9,25 \text{ g Ni}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.124. Calcule la constante de equilibrio de la reacción:

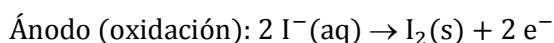
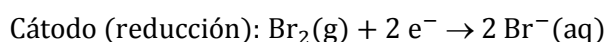


- a) $K = 7,8 \cdot 10^7$
- b) $K = 7,8 \cdot 10^{27}$
- c) $K = 7,8 \cdot 10^{17}$
- d) $K = 1$
- e) $K = 7,8 \cdot 10^{-27}$

(Datos. $E^\circ(\text{Br}_2 | \text{Br}^-) = +1,065 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2 | \text{I}^-) = +0,536 \text{ V}$)

(O.Q.N. Córdoba 2007)

Las semirreacciones correspondientes al proceso son:



El potencial de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

Para este caso:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Br}_2 | \text{Br}^-} - E^\circ_{\text{I}_2 | \text{I}^-} = 1,065 \text{ V} - 0,536 \text{ V} = +0,529 \text{ V}$$

Aplicando la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log K$$

En el equilibrio se cumple que $E = 0$ y $Q = K$ con lo que la expresión anterior queda como:

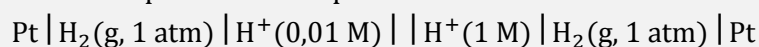
$$E^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log K$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$\log K = \frac{2 \cdot 0,529}{0,0592} = 17,9 \quad \rightarrow \quad K = 7,94 \cdot 10^{17}$$

La respuesta correcta es la **c**.

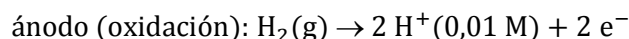
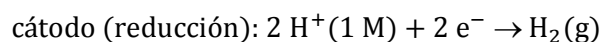
1.125. Calcule el potencial de la pila:



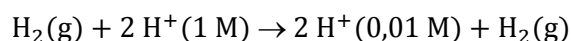
- a) +0,8 V
- b) +0,018 V
- c) +1,18 V
- d) +0,118 V
- e) 0 V

(O.Q.N. Córdoba 2007)

En la notación abreviada de la pila el electrodo que se escribe a la derecha actúa como cátodo y el situado a la izquierda es el ánodo. Por lo tanto, las semirreacciones de esta pila de concentración son:



La reacción global es:



Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

La expresión de Q es:

$$Q = \frac{[\text{H}^+_{(\text{ánodo})}]^2}{[\text{H}^+_{(\text{cátodo})}]^2}$$

Teniendo en cuenta que $E^{\circ} = 0$, el valor del potencial de la pila es:

$$E = -\frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{0,01^2}{1^2}\right) = +0,118 \text{ V}$$

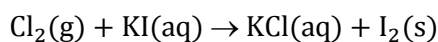
La respuesta correcta es la **d**.

1.126. El agua del grifo contiene una pequeña cantidad de cloro. Por eso, cuando se le añade un poco de yoduro de potasio:

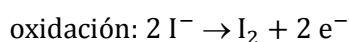
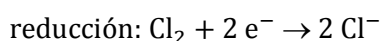
- a) Se pone un poco amarilla.
- b) Huele a ajos tiernos.
- c) Desprende un gas irritante.
- d) Huele como la hierba recién cortada.

(O.Q.L. Murcia 2007)

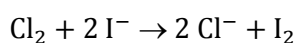
El Cl_2 disuelto en el agua reacciona con el KI de acuerdo con la siguiente reacción redox:



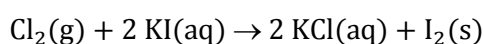
Las semirreacciones correspondientes son:



La ecuación global es:



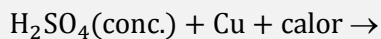
Añadiendo los iones que faltan (2K^+):



El color amarillo se debe a la formación del $\text{I}_2(\text{s})$.

La respuesta correcta es la **a**.

1.127. Indique cuáles son los productos de la reacción:



- a) $\text{SO}_3 + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
- d) $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2$

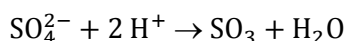
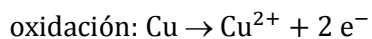
(Dato. $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$)

(O.Q.L. Madrid 2007)

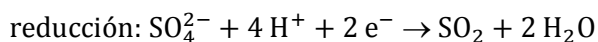
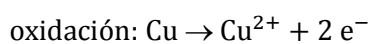
El azufre del H_2SO_4 tiene su máximo número de oxidación (+6) por lo que actúa como oxidante y solo puede reducirse hasta tener un menor número de oxidación.

Entre cobre e hidrógeno, es el primero el que posee un potencial de reducción mayor por lo que actúa como reductor y se oxida más fácilmente.

a) Falso. Cu se oxida a Cu^{2+} , mientras que S no cambia de número de oxidación:



b) **Verdadero**. Cu se oxida a Cu^{2+} , mientras que S se reduce a SO_2 :



Añadiendo los iones que faltan la reacción global es:



c) Falso. Cu se oxida a Cu^{2+} , mientras que S se reduce a SO_2 , pero no puede formarse $\text{Cu}(\text{OH})_2$ por tratarse de un medio ácido.

d) Falso. Cu se oxida a Cu^{2+} , pero no puede formarse H_2 ya que el Cu tiene mayor carácter reductor.

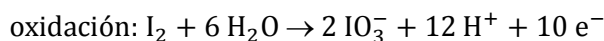
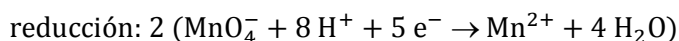
La respuesta correcta es la **b**.

1.128. Los iones permanganato, MnO_4^- , pueden oxidar al yodo hasta yodato, IO_3^- , en medio ácido (sulfúrico). ¿Cuántos moles de permanganato son necesarios para oxidar un mol de yodo?

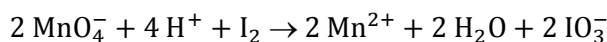
- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4

(O.Q.L. Madrid 2007) (O.Q.L. País Vasco 2011)

Las semirreacciones son:



La ecuación iónica final es:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción se precisan **2 moles de MnO_4^- por cada mol de I_2** .

La respuesta correcta es la **b**.

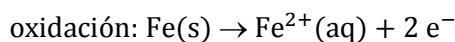
1.129. ¿Qué sucede cuando se añade hierro metálico a una disolución acuosa que contiene nitrato de plata y nitrato de bario?

- a) No se produce ninguna reacción.
- b) El Fe se oxida y se reducen los iones Ag^+ y Ba^{2+} .
- c) El Fe se oxida y se reducen los iones Ag^+ .
- d) El Fe se oxida y se reducen los iones Ba^{2+} .

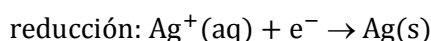
(O.Q.L. Madrid 2007)

Sin los datos de potenciales de reducción y teniendo en cuenta la posición de los elementos bario y plata en el sistema periódico se puede suponer que el bario, que se encuentra situado en el mismo grupo a la izquierda (grupo 2), debe tener mayor carácter reductor que la plata (grupo 11), mientras que el hierro, el elemento que se oxida se encuentra situado entre ambos (grupo 8).

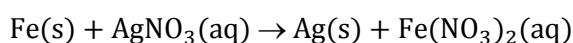
Por este motivo, el **Fe** es el elemento que **se oxida**:



Como el carácter reductor de **Ag^+** es menor, esta es la especie que **se reduce**:



La reacción global que tiene lugar es:



Los iones Ba^{2+} y NO_3^- se comportan como iones espectadores ya que son más difíciles de reducir que el ion Ag^+ .

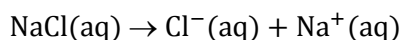
La respuesta correcta es la **c**.

1.130. En la electrólisis de una disolución acuosa de NaCl con electrodos de platino:

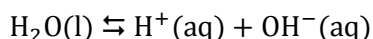
- a) Se desprende hidrógeno en el ánodo y cloro en el cátodo.
- b) Se desprende oxígeno en el ánodo y cloro en el cátodo.
- c) Se obtiene hidrógeno en el cátodo, cloro en el ánodo y NaOH en la cuba electrolítica.
- d) Se obtiene hidrógeno en el cátodo, cloro y oxígeno en el ánodo.
- e) Se obtiene hidrógeno en el cátodo, cloro en el ánodo y NaOH en la cuba electrolítica.

(O.Q.L. Madrid 2007) (O.Q.L. Galicia 2015) (O.Q.L. Galicia 2017)

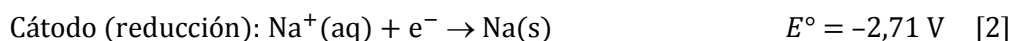
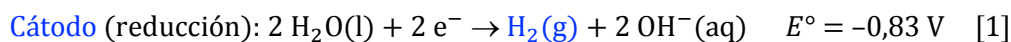
El NaCl en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



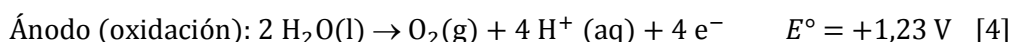
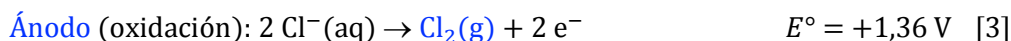
También se tiene la ionización del agua:



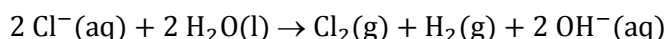
Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que el H^{+} es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.

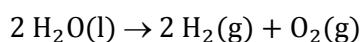


El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (-0,83 \text{ V}) - (1,36 \text{ V}) = -2,19 \text{ V}$$

El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de Cl_2 y O_2 . En la práctica, predomina Cl_2 debido a la alta sobretensión del O_2 comparada con la del Cl_2 .

Por tanto, se puede considerar que la reacción global es:



El NaOH(aq) se forma con los iones $\text{Na}^{+}(\text{aq})$ y $\text{OH}^{-}(\text{aq})$ presentes en la disolución final por lo que esta tiene $\text{pH} > 7$.

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2003, en 2007 se especifican los electrodos, en 2015 se dan las fórmulas de las sustancias y aparece Na como producto).

1.131. El número de oxidación del azufre en la molécula de octoazufre (S_8) es igual a:

- a) 1/8
- b) 2
- c) 1
- d) 0

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

Todo elemento en su forma atómica o molecular tiene de **número de oxidación 0**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.132. Una de las especies que se proponen puede actuar de reductora:

- a) Flúor molecular.
- b) Átomos de sodio metálico.
- c) Aniones clorato.
- d) Iones oxidanio.

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

Para que una especie actúe solo como reductora debe estar en su mínimo número de oxidación de forma que solo pueda ceder electrones y oxidarse. De las especies dadas:

- a) Falso. El F_2 tiene número de oxidación 0, y su mínimo número es -1 , por lo tanto, solo puede comportarse como oxidante.
- b) **Verdadero**. El **Na** tiene número de oxidación 0, que es el valor mínimo que puede tener y solo puede pasar a $+1$, por lo tanto, solo puede comportarse como **reductor**.
- c) Falso. En el ClO_3^- , el cloro tiene número de oxidación $+5$, y su valor mínimo es -1 , por lo tanto, se comporta como oxidante. Solo frente a oxidantes muy enérgicos es posible que pase a $+7$ y se comporte como reductor.
- d) Falso. En el H_3O^+ , el hidrógeno tiene número de oxidación $+1$, el máximo posible, por lo tanto, solo puede comportarse como oxidante.

La respuesta correcta es la **b**.

1.133. Dados los siguientes potenciales de reducción estándar:

$$E^\circ (Fe^{2+} | Fe) = -0,440 \text{ V}, E^\circ (Fe^{3+} | Fe^{2+}) = +0,771 \text{ V}$$

El potencial de reducción estándar para la reacción $Fe^{3+} + 3 e^- \rightarrow Fe$ es:

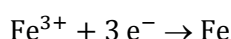
- a) $-0,0363 \text{ V}$
- b) $0,0363 \text{ V}$
- c) $-0,331 \text{ V}$
- d) $0,331 \text{ V}$
- e) $-0,110 \text{ V}$

(O.Q.L. Madrid 2007) (O.Q.N. Castellón 2008) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011) (O.Q.N. El Escorial 2012) (O.Q.N. Alcalá 2016)

Dados los potenciales de reducción correspondientes a las semirreacciones:



El potencial correspondiente a la semirreacción:



se puede calcular de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta G_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$$

La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Sustituyendo:

$$(-3F \cdot E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^{\circ}) = (-2F \cdot E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ}) + (-F \cdot E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ})$$

Simplificando y sustituyendo los valores de potenciales de reducción:

$$3 E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^{\circ} = 2 (-0,440 \text{ V}) + (0,771 \text{ V}) \quad \rightarrow \quad E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^{\circ} = -0,0363 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Barcelona 2001. Los resultados propuestos en El Escorial 2012 son más acordes al resultado obtenido).

1.134. ¿Cuáles de las siguientes reacciones están correctamente ajustadas?

- 1) $\text{MnO}_4^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{MnO}_2$
- 2) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{ClO}_3^- + 2 \text{Cr}^{3+} + 10 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{CrO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$
- 4) $2 \text{CrO}_2^- + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$

- a) 3 y 4
- b) 1 y 2
- c) Todas
- d) Ninguna

(O.Q.L. Asturias 2007)

1) No ajustada. Cumple el balance de materia pero no cumple el balance de carga.

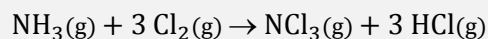
2) No ajustada. Cumple el balance de materia pero no cumple el balance de carga.

3) **Ajustada**. Cumple los balances de materia y de carga.

4) **Ajustada**. Cumple los balances de materia y de carga.

La respuesta correcta es la **a**.

1.135. En la ecuación:

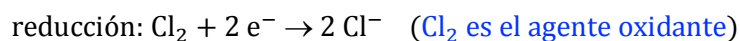
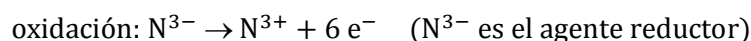


La masa equivalente del agente oxidante será:

- a) Masa molecular/2
- b) Masa molecular/6
- c) Masa molecular
- d) Masa molecular/3

(O.Q.L. Asturias 2007)

Las semirreacciones que tiene lugar son:



La masa equivalente del agente oxidante es su **masa molecular dividida por 2**, el número de electrones intercambiados.

La respuesta correcta es la **a**.

1.136. El índice o número de oxidación del carbono en el ion $C_2O_4^{2-}$ es:

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

(O.Q.L. La Rioja 2007)

Sabiendo que el número de oxidación del oxígeno es, habitualmente, -2, y que en un ion la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran coincide con la carga del mismo, por lo tanto, para calcular el número de oxidación del carbono puede plantearse la siguiente ecuación :

$$2(x) + 4(-2) = -2 \quad \longrightarrow \quad x = +3$$

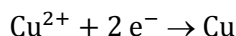
La respuesta correcta es la **c**.

1.137. La descarga de un catión en el cátodo, durante un proceso electrolítico:

- a) Es una reducción.
- b) Es una oxidación.
- c) Es una ionización.
- d) No es un proceso de oxidación-reducción.

(O.Q.L. La Rioja 2007)

En cualquier tipo de célula, tanto electroquímica como electrolítica, el cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de **reducción**. Por ejemplo:



La respuesta correcta es la **a**.

1.138. De las siguientes parejas de sustancias propuestas, indica la que está constituida por una especie que solo puede actuar como oxidante y otra que solo puede actuar como reductor:

- a) MnO , S^{2-}
- b) H_2O_2 , S
- c) HNO_3 , SO_3^{2-}
- d) HNO_3 , S^{2-}
- e) ClO_3^{-} , S

(O.Q.N. Castellón 2008)

Para que una sustancia pueda actuar solo como oxidante debe encontrarse en su máximo estado de oxidación de forma que únicamente pueda reducirse.

De forma análoga, para que una sustancia pueda actuar solo como reductor debe encontrarse en su mínimo estado de oxidación de forma que únicamente pueda oxidarse.

Teniendo en cuenta que en las especies propuestas el número de oxidación del oxígeno es -2, salvo en los peróxidos que es -1, y del hidrógeno +1, el número de oxidación de los otros elementos en estas especies son:

- MnO $x + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +2$
- H_2O_2 $2(x) + 2(-1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +1$
- HNO_3 $+1 + x + 3(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +5$
- SO_3^{2-} $x + 3(-2) = -2 \quad \longrightarrow \quad x = +4$

- ClO_3^- $x + 3(-2) = -1 \quad \longrightarrow \quad x = +5$
- a) Falso. $\left[\begin{array}{l} \text{MnO} \text{ (estado de oxidación Mn: } +2) \rightarrow \text{ no es máximo} \\ \text{S}^{2-} \text{ (estado de oxidación S: } -2) \rightarrow \text{ sí es mínimo} \end{array} \right.$
- b) Falso. $\left[\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (estado de oxidación O: } -1) \rightarrow \text{ no es máximo} \\ \text{S} \text{ (estado de oxidación S: } 0) \rightarrow \text{ no es mínimo} \end{array} \right.$
- c) Falso. $\left[\begin{array}{l} \text{HNO}_3 \text{ (estado de oxidación N: } +5) \rightarrow \text{ sí es máximo} \\ \text{SO}_3^{2-} \text{ (estado de oxidación S: } +4) \rightarrow \text{ no es mínimo} \end{array} \right.$
- d) **Verdadero.** $\left[\begin{array}{l} \text{HNO}_3 \text{ (estado de oxidación N: } +5) \rightarrow \text{ sí es máximo} \\ \text{S}^{2-} \text{ (estado de oxidación S: } -2) \rightarrow \text{ sí es mínimo} \end{array} \right.$
- e) Falso. $\left[\begin{array}{l} \text{ClO}_3^- \text{ (estado de oxidación Cl: } +5) \rightarrow \text{ no es máximo} \\ \text{S} \text{ (estado de oxidación S: } 0) \rightarrow \text{ no es mínimo} \end{array} \right.$

La respuesta correcta es la **d**.

1.139. Un procedimiento para obtener flúor en el laboratorio es:

- a) Reducir con litio una disolución acuosa de fluoruro de calcio.
 b) Oxidar con permanganato de potasio una disolución acuosa de fluoruro de calcio.
 c) Electrólisis de disoluciones acuosas de fluoruros solubles.
 d) Electrólisis de fluoruros sólidos fundidos.
 e) Ninguno de los procedimientos anteriores.

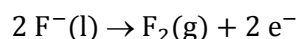
(O.Q.N. Castellón 2008) (O.Q.L. Galicia 2017)

a) Falso. El flúor es el elemento más oxidante del sistema periódico por lo que si una disolución acuosa de fluoruro de calcio es tratada con litio, el reductor más fuerte que existe, será imposible que los iones fluoruro sean oxidados a flúor y serán los iones H^+ del agua los que sean reducidos a H_2 .

b) Falso. Como el flúor es el elemento más oxidante del sistema periódico, es imposible que los iones permanganato, oxidante más débil, sean capaces de oxidar los iones fluoruro a flúor.

c) Falso. La electrólisis de una disolución acuosa de fluoruro de calcio no produce el desprendimiento de flúor en el ánodo de la cuba electrolítica ya que los iones OH^- del agua son más fáciles de oxidar a O_2 .

d) **Verdadero.** En la [electrólisis del fluoruro de calcio fundido](#) se produce el desprendimiento de flúor en el ánodo de la cuba electrolítica de acuerdo con la ecuación:



e) Falso. La propuesta es absurda.

La respuesta correcta es la **d**.

1.140. Un procedimiento para obtener nitrógeno en el laboratorio es:

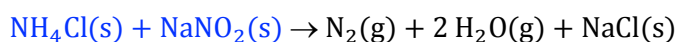
- a) Pasar una corriente de aire a través de ácido sulfúrico concentrado y caliente.
 b) Pasar una corriente de aire a través de una disolución de KMnO_4 .
 c) Calentar una mezcla de NH_4Cl y NaNO_2 sólidos.
 d) Adicionar una disolución de NaOH sobre una disolución de NH_4Cl .
 e) Pasar una corriente de H_2 y aire a través de una disolución de Na_2SO_3 .

(O.Q.N. Castellón 2008)

a) Falso. El ácido sulfúrico es un agente deshidratante y lo único que haría sería eliminar el vapor de agua del aire.

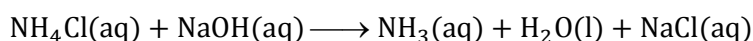
b) Falso. El KMnO_4 es un agente oxidante que no sería capaz de oxidar a ninguno de los componentes del aire.

c) **Verdadero**. La ecuación química correspondiente a la reacción entre el NH_4Cl y NaNO_2 en caliente es:



Se trata de una reacción de redox entre un reductor, NH_4^+ , y un oxidante, NO_2^- , en la que ambos se transforman en N_2 .

d) Falso. La ecuación química correspondiente a la reacción entre el NH_4Cl y NaOH es:



Se trata de una reacción de neutralización entre un ácido débil, NH_4^+ , y una base fuerte, NaOH .

e) Falso. El H_2 es un reductor lo mismo que el Na_2SO_3 y no reaccionan para producir N_2 .

La respuesta correcta es la **c**.

1.141. Se introduce un electrodo de plata en una disolución saturada de cloruro de plata. Calcule el potencial del par $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ teniendo en cuenta:

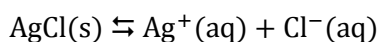
$$E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$$

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

- a) +0,81 V
- b) +1,09 V
- c) +0,51 V
- d) +0,73 V
- e) +0,62 V

(O.Q.N. Castellón 2008)

El equilibrio de solubilidad de AgCl es:



El producto de solubilidad, K_s , del AgCl es:

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Los valores $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ son los correspondientes a los de la disolución saturada de AgCl (sat):

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s^2 \quad \text{siendo } s \text{ la solubilidad del } \text{AgCl}.$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$[\text{Ag}^+] = s = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

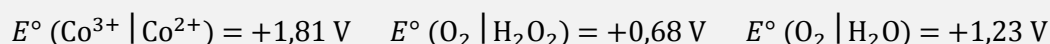
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

Sustituyendo:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0,80 - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \left(\frac{1}{1,34 \cdot 10^{-5}} \right) = +0,51 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.142. Considerando los siguientes potenciales:

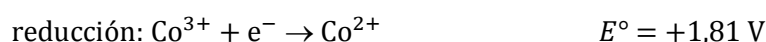


¿Qué ocurre al preparar una disolución acuosa de Co^{3+} ?

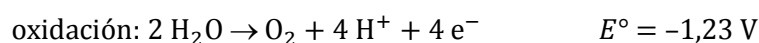
- No pasa nada.
- Se reduce el oxígeno del aire con formación de agua oxigenada.
- Se oxida el agua con desprendimiento de O_2 .
- Se reduce el oxígeno del aire con formación de agua.
- Se reduce el agua con desprendimiento de hidrógeno.

(O.Q.N. Castellón 2008) (O.Q.L. País Vasco 2011)

El Co^{3+} , por tener mayor potencial que el resto de las especies propuestas, se comporta como oxidante del H_2O de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

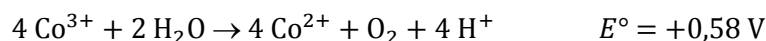


Co^{3+} se comporta como **oxidante** ya que gana electrones y **se reduce a Co^{2+}** .



H_2O se comporta como **reductor** ya que cede electrones y **se oxida a O_2** .

La reacción global es:



El potencial correspondiente a la reacción es $E^\circ > 0$, por tanto, como $\Delta G^\circ = -nFE^\circ < 0$ se trata de un proceso espontáneo.

La respuesta correcta es la **c**.

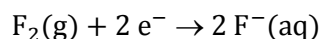
1.143. Un oxidante es aquel que:

- Siempre contiene oxígeno.
- Se reduce fácilmente durante la reacción.
- Se oxida fácilmente.
- Se reduce frente al agua.
- Se oxida solo en presencia de un agente reductor.

(O.Q.L. Castilla y León 2008) (O.Q.L. Castilla y León 2009)

El **oxidante** es la especie química que **gana electrones** procedentes del reductor y **se reduce**.

No tiene necesariamente que contener oxígeno, un ejemplo claro de ello son los halógenos, elementos que son excelentes oxidantes:



La respuesta correcta es la **b**.

1.144. Indique cuál de las afirmaciones que se dan es la correcta:

- Un reductor se reduce oxidando a un oxidante.
- Un oxidante se reduce oxidando a un reductor.
- Un oxidante reduce a un reductor y él se oxida.
- Un reductor se oxida oxidando a un oxidante.

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

Un **oxidante** es una especie que gana electrones y **se reduce oxidando a un reductor** que es la especie que los cede.

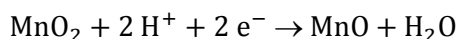
La respuesta correcta es la **b**.

1.145. En uno de los procesos siguientes se precisa de un reductor:

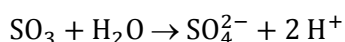
- a) Dióxido de manganeso \rightarrow Óxido de manganeso(II)
- b) Trióxido de azufre \rightarrow Ácido sulfúrico
- c) Carbonato de calcio \rightarrow Óxido de calcio
- d) Dióxido de titanio \rightarrow Cation divalente del monóxido de titanio

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

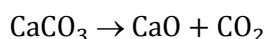
a) **Verdadero**. La semirreacción propuesta es de **reducción** ya que el dióxido de manganeso, oxidante, gana electrones que cede el **reductor** y se reduce:



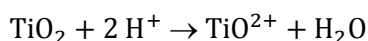
b) Falso. La semirreacción propuesta no es de reducción ya que no se intercambian electrones entre las especies:



c) Falso. La semirreacción propuesta no es de reducción ya que no se intercambian electrones entre las especies:



d) Falso. La semirreacción propuesta no es de reducción ya que no se intercambian electrones entre las especies:



La respuesta correcta es la **a**.

1.146. Los estados formales de oxidación del nitrógeno en el nitrato de amonio, NH_4NO_3 , son:

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

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

El NH_4NO_3 es un compuesto con enlace predominantemente iónico formado por los iones amonio, NH_4^+ , y nitrato, NO_3^- .

▪ En el ion NH_4^+ , considerando que el número de oxidación del hidrógeno es +1, el número de oxidación del nitrógeno es:

$$x + 4(+1) = +1 \quad \longrightarrow \quad x = -3$$

▪ En el ion NO_3^- , considerando que el número de oxidación del oxígeno es -2, el número de oxidación del nitrógeno es:

$$x + 3(-2) = -1 \quad \longrightarrow \quad x = +5$$

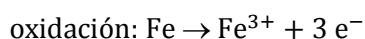
La respuesta correcta es la **c**.

1.147. Cuando el hierro elemental se oxida:

- a) Aumenta el número de electrones.
- b) Disminuye el número de protones.
- c) Se forma un ion con carga negativa.
- d) Disminuye el número de electrones.

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

La oxidación es el proceso en el que una especie química cede electrones y, por lo tanto, **disminuye su número de electrones**. En el caso del hierro:



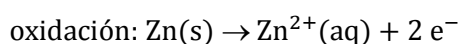
La respuesta correcta es la **d**.

1.148. Un agente reductor:

- a) Contiene un elemento cuyo estado de oxidación disminuye en la reacción redox.
- b) Contiene un elemento cuyo estado de oxidación aumenta en la reacción redox.
- c) Contiene un elemento que gana electrones en la reacción.
- d) Los elementos que lo constituyen no modifican su estado de oxidación.

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

El **reductor** es la especie química que **cede electrones y se oxida**, por tanto, **aumenta su estado de oxidación**. Por ejemplo, en el caso del Zn:



La respuesta correcta es la **b**.

1.149. ¿Cuál de las siguientes especies químicas actúa solamente como agente reductor?

- a) Na
- b) Cl₂
- c) S
- d) SO₃²⁻

(O.Q.L. Madrid 2008)

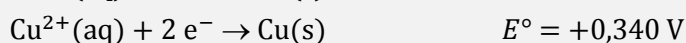
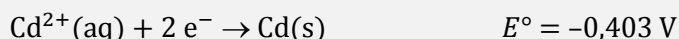
a) **Verdadero**. De todas las especies propuestas la única que puede actuar **solo como agente reductor es el Na** ya que solo puede oxidarse a Na⁺:



- b) Falso. Cl₂ es uno de los agentes oxidante más fuerte que existe y solo puede reducirse a Cl⁻.
- c) Falso. S puede oxidarse a S⁴⁺ o S⁶⁺, o bien reducirse a S²⁻.
- d) Falso. SO₃²⁻ puede oxidarse a S⁶⁺, o bien reducirse a S o S²⁻.

La respuesta correcta es la **a**.

1.150. Una célula galvánica que implica las siguientes semirreacciones en condiciones estándar:



tiene un potencial estándar, E° :

- a) -0,743 V
- b) +0,743 V
- c) +0,063 V
- d) +0,0936 V

(O.Q.L. Madrid 2008)

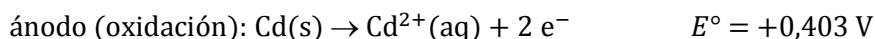
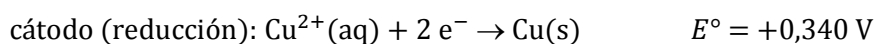
Una célula galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^{\circ} < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

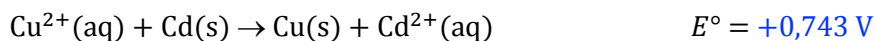
se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^{\circ} > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial como ánodo y reductor (se oxida).

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La reacción global es:



Otra forma de calcular el potencial normal de la célula es mediante la expresión:

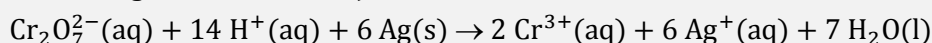
$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

Para este caso:

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\circ} = (0,340 \text{ V}) - (-0,403 \text{ V}) = +0,743 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **b**.

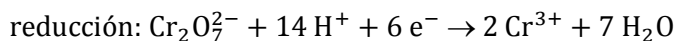
1.151. Para la siguiente reacción ajustada:



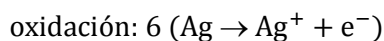
- a) Ag(s) es el agente oxidante.
- b) Ag⁺ es el agente reductor.
- c) H⁺ se oxida.
- d) Cr⁶⁺ se reduce.

(O.Q.L. Madrid 2008)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



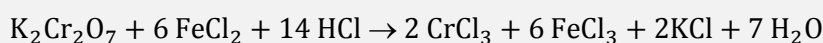
- El ion Cr₂O₇²⁻ (Cr⁶⁺) es el oxidante que gana electrones y **se reduce**.



- El metal Ag es el reductor que cede electrones y se oxida.

La respuesta correcta es la **d**.

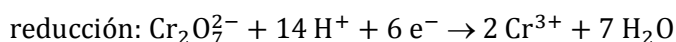
1.152. En la reacción:



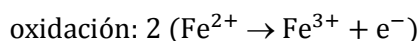
- a) Los aniones Cr₂O₇²⁻ actúan como reductores.
- b) Los iones Fe²⁺ actúan como oxidantes.
- c) Los iones Cl⁻ actúan como reductores.
- d) Los iones Fe²⁺ se oxidan.

(O.Q.L. Asturias 2008)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



- Los iones Cr₂O₇²⁻ actúan como oxidantes que ganan electrones y se reducen.



- Los iones Fe²⁺ actúan como reductores que ceden electrones y se oxidan.

La respuesta correcta es la **d**.

- 1.153. En una reacción redox, el oxidante:
- Cede electrones al reductor, que se oxida.
 - Recibe electrones del reductor, que se oxida.
 - Cede electrones al reductor, que se reduce.
 - Recibe electrones del reductor, que se reduce.

(O.Q.L. Asturias 2008)

- El **oxidante** es la especie química que **gana electrones** y **se reduce**.
- El **reductor** es la especie química que **cede electrones** y **se oxida**.

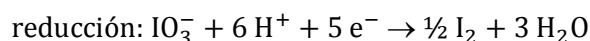
La respuesta correcta es la **b**.

1.154. El peso equivalente del NaIO_3 , cuando se utiliza en una reacción en la que el ion yodato, se convierte en yodo molecular, es igual a:

- 39,6
- 79,2
- 198,0
- 396,0

(O.Q.L. Asturias 2008)

La semirreacción de reducción del ion yodato es:



El peso equivalente del NaIO_3 depende del número de electrones que intercambia en la semirreacción de reducción y su valor es:

$$\frac{1 \text{ mol NaIO}_3}{5 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{197,9 \text{ g NaIO}_3}{1 \text{ mol NaIO}_3} = 39,6 \text{ g}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.155. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

Se denomina reductor a aquellas sustancias que:

- Se oxida.
- Obliga a otros compuestos a captar electrones.
- Pierde electrones.
- Obliga a otros compuestos a oxidarse.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

a-c) Verdadero. El reductor es la especie química que pierde electrones y se oxida.

b) Verdadero. El reductor es la especie química que cede electrones al oxidante que los capta.

d) **Falso**. El reductor es la especie química que reduce al oxidante.

La respuesta correcta es la **d**.

1.156. El bromo se encuentra en el estado de oxidación +3 en el compuesto:

- HBrO_3
- NH_4Br
- HBrO_2
- HBr

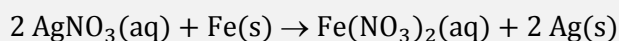
(O.Q.L. La Rioja 2008)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2, del hidrógeno +1, y del nitrógeno -3, el número de oxidación del bromo en las mismas es:

- a) En el HBrO_3 : $+1 + x + 3(-2) = 0 \longrightarrow x = +5$
 b) En el NH_4Br : $-3 + 4(+1) + x = 0 \longrightarrow x = -1$
 c) En el HBrO_2 : $+1 + x + 2(-2) = 0 \longrightarrow x = +3$
 d) En el HBr : $+1 + x = 0 \longrightarrow x = -1$

La respuesta correcta es la **c**.

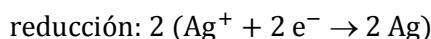
1.157. Indique si son verdaderas las siguientes afirmaciones en la reacción:



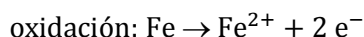
- a) Los cationes Ag^+ actúan como reductores.
 b) Los aniones NO_3^- actúan como oxidantes.
 c) $\text{Fe}(\text{s})$ es el oxidante.
 d) $\text{Fe}(\text{s})$ se ha oxidado a Fe^{2+} .
 e) Los cationes Ag^+ se han reducido a $\text{Ag}(\text{s})$.

(O.Q.L. Canarias 2008)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



- El **catión Ag^+** se comporta como oxidante que gana electrones y **se reduce a Ag** .



- El metal **Fe** se comporta como reductor que cede electrones y **se oxida a Fe^{2+}** .

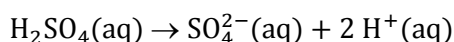
Las respuestas correctas son **d y e**.

1.158. Se electroliza una disolución acuosa de H_2SO_4 utilizando electrodos de Pt.

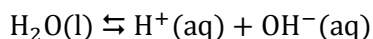
- a) Se desprende SO_3 en el ánodo.
 b) Se desprende SO_2 en el ánodo.
 c) Se desprende hidrógeno en el cátodo.
 d) No se observa el desprendimiento de gases.
 e) Se desprenden hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo.

(O.Q.N. Ávila 2009)

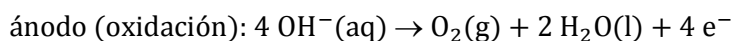
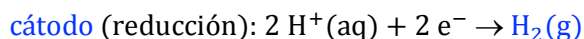
El ácido sulfúrico en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



además, la presencia del ácido sulfúrico favorece la ionización del agua:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El ion H^+ se reduce más fácilmente que el ion sulfato ya que tiene un potencial normal de electrodo menor.

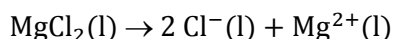
La respuesta correcta es la **c**.

1.159. El magnesio metálico se puede obtener por:

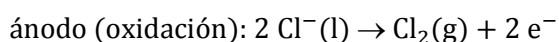
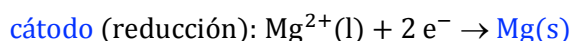
- Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de magnesio.
- Hidrólisis de una disolución acuosa de carbonato de magnesio.
- Electrólisis de cloruro de magnesio fundido.
- Descomposición térmica de carbonato de magnesio.
- Por reducción de una disolución acuosa de cloruro de magnesio con sodio.

(O.Q.N. Ávila 2009)

El **cloruro de cesio fundido**, $\text{MgCl}_2(\text{l})$, se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



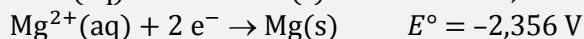
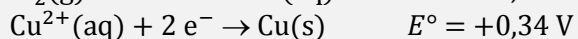
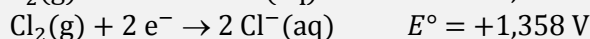
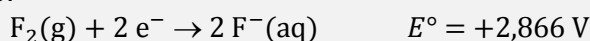
Si se realiza una **electrólisis**, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Barcelona 2001).

1.160. Dados los siguientes potenciales estándar, ¿cuál de las siguientes especies es mejor agente oxidante?



- $\text{Cu}(\text{s})$
- $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$
- $\text{Cl}_2(\text{g})$
- $\text{F}^-(\text{aq})$
- $\text{F}_2(\text{g})$

(O.Q.N. Ávila 2009)

De las especies propuestas, el **mejor agente oxidante** es aquel que **tiene el potencial normal de electrodo mayor**. Este le corresponde al F_2 ($E^\circ = +2,866 \text{ V}$). Esta especie es el oxidante más fuerte que existe.

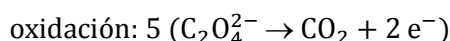
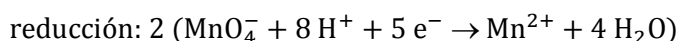
La respuesta correcta es la **e**.

1.161. Para estandarizar las disoluciones de KMnO_4 se utiliza el oxalato de sodio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$. ¿Cuántos electrones se necesitan en la ecuación redox ajustada para esta valoración?

- 2
- 4
- 5
- 10
- 12

(O.Q.N. Ávila 2009)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Se intercambian **10 electrones**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.162. ¿Cuál es el número de oxidación del Mn en la sal hidratada: $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$?

- a) +1
- b) +2
- c) +3
- d) +4
- e) +5

(O.Q.N. Ávila 2009)

Sabiendo que los números de oxidación del Cs y O son, respectivamente, +1 y -2, que el número de oxidación del S en los sulfatos es +6, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$+1 + x + 2(+6) + 8(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +3$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.163. Determine los estados de oxidación del nitrógeno en las siguientes especies: N_2O_4 , NO_3^- , N_2 .

- a) 4, 5, 0
- b) 4, 5, 1
- c) 3, 5, 0
- d) 3, 4, 0

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2, el número de oxidación del nitrógeno en las mismas es:

En el N_2O_4 : $2(x) + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +4$

En el NO_3^- : $x + 3(-2) = -1 \quad \longrightarrow \quad x = +5$

En el N_2 : $2(x) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = 0$

La respuesta correcta es la **a**.

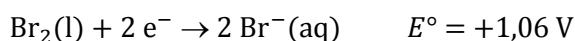
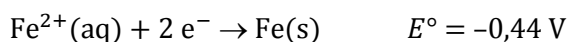
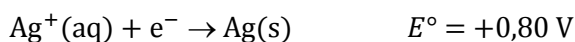
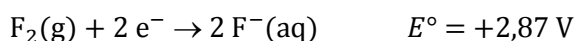
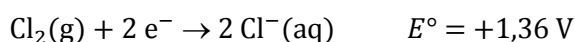
1.164. ¿Cuál de las siguientes especies es más reductora?

- a) Cl^-
- b) F_2
- c) Ag
- d) Fe
- e) Br^-

(Datos. E° (V): $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^- = +1,36$; $\text{F}_2 | \text{F}^- = +2,87$; $\text{Ag}^+ | \text{Ag} = +0,80$; $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe} = -0,44$ V; $\text{Br}_2 | \text{Br}^- = +1,06$)

(O.Q.L. Madrid 2009) (O.Q.L. Madrid 2012)

Las semirreacciones correspondientes a los potenciales de reducción dados son:



Descartando al F_2 que es una especie oxidante, del resto de las especies propuestas, la **más reductora es Fe**, ya que es la que tiene el **potencial de reducción más bajo** ($E^\circ = -0,44 \text{ V}$).

La respuesta correcta es la **d**.

(En la cuestión propuesta en Madrid 2012 se reemplaza b por e).

1.165. El hidrógeno se comporta como oxidante cuando reacciona con:

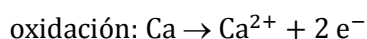
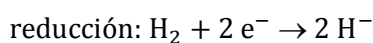
- a) Calcio para dar hidruro de calcio.
- b) Bromo para dar bromuro de hidrógeno.
- c) Nitrógeno para dar amoníaco.
- d) Azufre para dar sulfuro de hidrógeno.

(O.Q.L. Madrid 2009)

a) **Verdadero**. En la reacción entre H_2 y Ca, metal alcalinotérreo que es un excelente reductor, el hidrógeno se comporta como oxidante ya que gana un electrón y se reduce a ion H^- :



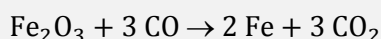
Las semirreacciones son:



b-c-d) Falso. En las reacciones del H_2 con Br_2 , N_2 y S, no metales que se comportan como oxidantes, el hidrógeno actúa como reductor ya que cede un electrón y se oxida a ion H^+ .

La respuesta correcta es la **a**.

1.166. En el siguiente proceso siderúrgico:

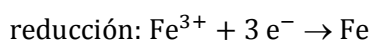


¿Cuál de las siguientes proposiciones es correcta?

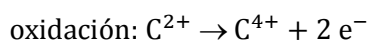
- a) El hierro se reduce.
- b) El carbono se reduce.
- c) El oxígeno se reduce.
- d) El hierro se oxida.

(O.Q.L. Madrid 2009)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



- El ion Fe^{3+} es el oxidante, la especie que gana electrones y **se reduce**.



- El carbono es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

La respuesta correcta es la **a**.

1.167. ¿En qué compuesto el estado formal de oxidación del nitrógeno es -2 ?

- a) NH_3
- b) HNO_3
- c) NO_2
- d) N_2H_4

(O.Q.L. Castilla y León 2009)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2 , del hidrógeno $+1$, el número de oxidación del nitrógeno en las mismas es:

- a) En el NH_3 : $x + 3(+1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -3$

b) En el HNO_3 : $+1 + x + 3(-2) = 0 \longrightarrow x = +5$

c) En el NO_2 : $x + 2(-2) = 0 \longrightarrow x = +4$

d) En el N_2H_4 : $2(x) + 4(+1) = 0 \longrightarrow x = -2$

La respuesta correcta es la **d**.

1.168. ¿Cuál es el estado de oxidación del manganeso en el ion manganato, MnO_4^{2-} ?

- a) +6
- b) +4
- c) -6
- d) +7

(O.Q.L. Castilla y León 2009) (O.Q.L. Murcia 2014)

Teniendo en cuenta que el número de oxidación del oxígeno es -2 y que en un ion la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran coincide con la carga de este, se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x + 4(-2) = -2 \longrightarrow x = +6$$

La respuesta correcta es la **a**.

(En Murcia 2014 se cambia el ion manganato por la sal manganato de potasio).

1.169. A partir de los potenciales estándar de reducción de los siguientes pares redox:

Si sobre una disolución que contiene las especies reducidas de Pb, Ce, Fe, Cr y Co se añade disolución concentrada de MnO_4^- :

- a) Se oxidarían todos los metales.
- b) Se oxidarían todos menos el Co.
- c) No oxidaría al Ce.
- d) No oxidaría al Fe.
- e) No pasaría nada.
- f) Solo se oxidaría el Fe y el Cr.

Par redox	E° (V)
Mn(VII) Mn(II)	+1,51
Pb(IV) Pb(II)	+1,69
Ce(IV) Ce(III)	+1,61
Fe(III) Fe(II)	+0,77
Co(III) Co(II)	+1,92
Cr(VI) Cr(III)	+1,36

(O.Q.L. País Vasco 2009)

(O.Q.L. País Vasco 2016)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de la que se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

De acuerdo con lo expuesto, el MnO_4^- ($E^\circ = +1,51$ V) solo será capaz de oxidar al Fe^{2+} ($E^\circ = +0,77$ V) y al Cr^{3+} ($E^\circ = +1,36$ V) que son las únicas especies que tienen un potencial de reducción menor que el suyo, y no oxidaría al Ce^{3+} ($E^\circ = +1,61$ V) cuyo potencial de reducción es mayor.

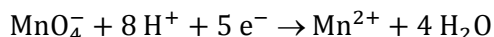
La respuesta correcta es la **c**.

1.170. Con referencia a la permanganimetría qué afirmación no es cierta:

- a) El tetraoxidomanganato de potasio o permanganato de potasio es un poderoso oxidante.
- b) La reacción se lleva a cabo en medio ácido.
- c) La reacción es autoindicada.
- d) El punto final de la valoración es cuando color de la disolución se pone rosa-morado.
- e) En el punto final de la valoración el color es incoloro.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

La permanganimetría es un procedimiento experimental de valoración en el que el **permanganato de potasio**, un **fuerte oxidante**, cuya disolución acuosa es **de color violeta**, en medio ácido reacciona con un reductor y **se reduce a Mn^{2+}** , prácticamente **incoloro**, de acuerdo con la siguiente semirreacción:



La respuesta correcta es la **e**.

1.171. ¿Cuál de los siguientes procesos no corresponde a una oxidación?

- a) $Mn - 2 e^- \rightarrow Mn^{2+}$
- b) $Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$
- c) $Li - e^- \rightarrow Li^+$
- d) $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e^-$

(O.Q.L. La Rioja 2009) (O.Q.L. La Rioja 2011)

Una oxidación es un proceso en el que una especie pierde electrones y aumenta su número de oxidación.

- En las semirreacciones a), c) y d) los elementos Mn, Li y Co, respectivamente, ceden electrones y aumentan su número de oxidación, por lo tanto, se trata de oxidaciones.
- En la semirreacción b) el **Br capta electrones** y **disminuye su número de oxidación**, por lo tanto, se trata de una **reducción**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.172. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta:

- a) Un oxidante es una sustancia que gana electrones.
- b) Un oxidante es una sustancia que obliga a otros compuestos a reducirse.
- c) Un oxidante es una sustancia que obliga a otros compuestos a ceder electrones.
- d) Un oxidante es una sustancia que se reducirá.

(O.Q.L. La Rioja 2009) (O.Q.L. La Rioja 2011)

a-c-d) Correcto. El oxidante es la especie química que gana electrones procedentes del reductor y se reduce.

b) **Incorrecto**. El oxidante es la especie química que oxida al reductor.

La respuesta correcta es la **b**.

1.173. Para la siguiente pila voltaica:



¿qué cambio producirá un aumento en el potencial de la pila?

- a) Aumento de $[Pb^{2+}]$.
- b) Aumento de $[Ag^+]$.
- c) Eliminación de Pb(s).
- d) Eliminación de Ag(s).
- e) Adición de Ag(s).

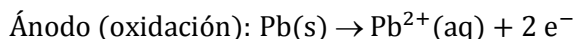
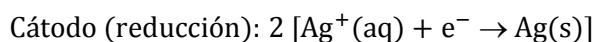
(O.Q.N. Sevilla 2010)

Una pila voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

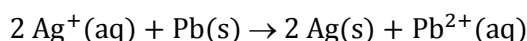
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha pila son:



La reacción global es:



La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad \rightarrow \quad E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

a) Suponiendo que se parte de condiciones estándar, disoluciones 1 M y 298 K, un aumento de $[\text{Pb}^{2+}]$ hace que el segundo término de la ecuación de Nernst sea positivo, lo cual hace disminuir el valor de E .

b) **Un aumento de $[\text{Ag}^+]$ hace que el segundo término de la ecuación de Nernst sea negativo, lo cual **hace aumentar el valor de E .****

c-d) Falso. Como se observa, los sólidos no aparecen en la expresión anterior, por lo tanto, los cambios en ellos no producen ninguna variación en el potencial de la pila.

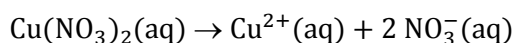
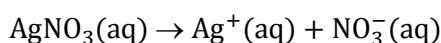
La respuesta correcta es la **b**.

1.174. Se conectan en serie dos células electrolíticas con disoluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y AgNO_3 , respectivamente, por las que se hace pasar una corriente eléctrica durante un cierto tiempo. Si el cátodo de plata aumenta en 1,50 g, ¿cuánto habrá ganado el cátodo de Cu de la otra celda?

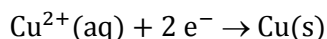
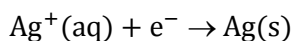
- a) 0,441 g
- b) 0,882 g
- c) 1,50 g
- d) 3,0 g

(O.Q.L. Madrid 2010)

El nitrato de plata y el nitrato de cobre(II) en disolución acuosa se encuentran ionizados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Las ecuaciones químicas correspondientes a las reducciones en los respectivos cátodos son:



Relacionando moles plata y de electrones:

$$1,50 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol e}^-$$

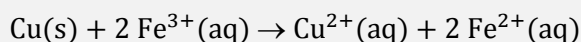
Como las cubas están conectadas en serie, el número de moles de electrones que atraviesa ambas es el mismo. Relacionando estos moles con los de Cu depositado:

$$1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0,441 \text{ g Cu}$$

La respuesta correcta es la a.

(Cuestión similar a la propuesta en Luarca 2005).

1.175. El potencial estándar de la siguiente célula electroquímica es +0,431 V:

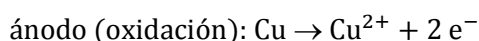
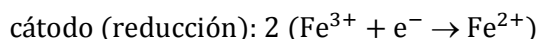


¿Cuál es el valor de ΔG° para esta reacción a 25 °C?

- a) 16,6 J
- b) 20,6 J
- c) 41,6 J
- d) 83,2 J

(O.Q.L. Madrid 2010)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la célula viene dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^{\circ} = -2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (0,431 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -83,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ninguna respuesta es correcta, ya que se han confundido las unidades J con kJ.

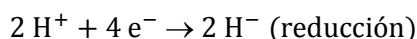
(Cuestión similar a la propuesta en Luarca 2005).

1.176. Indique la reacción correcta del sodio con el agua:

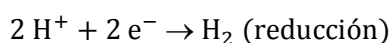
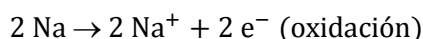
- a) $4 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{NaH(s)}$
- b) $2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$
- c) $\text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$
- d) $2 \text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O(s)} + \text{H}_2(\text{g})$

(O.Q.L. Madrid 2010)

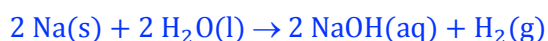
a) Falso. Hay dos especies que se oxidan, Na y O^{2-} , y solo una que se reduce, H^{+} :



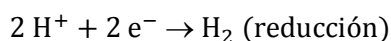
b) **Verdadero.** El Na se oxida y el H^{+} se reduce:



Añadiendo los iones que faltan (2 OH^{-}), la reacción global es:



c) Falso. Hay dos especies que se oxidan, Na y O^{2-} , y solo una que se reduce, H^{+} :



d) Falso. Debe formarse NaOH(aq) y no Na₂O(s) ya que el medio es acuoso.

La respuesta correcta es la **b**.

(Para comprobar si las reacciones son viables se tendrían que haber proporcionado los potenciales de reducción de las sustancias).

1.177. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de AgNO₃, ¿qué sucedería con la masa de plata depositada si la corriente se duplicara y el tiempo de electrólisis se disminuyera en la mitad de su valor inicial?

- a) Sería la misma.
- b) Aumentaría al doble de su valor inicial.
- d) Disminuiría a un cuarto de su valor inicial.
- d) Disminuiría a la mitad de su valor inicial.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

De acuerdo con la ley de Faraday (1834), la masa de plata depositada en el cátodo de la cuba es proporcional a la cantidad de corriente que pasa por esta, y la cantidad de corriente se calcula multiplicando la intensidad de la corriente por el tiempo que circula esta:

$$Q = I t$$

Si I se hace el doble y t se reduce a la mitad, el producto $I \cdot t$ permanece constante, por lo tanto, **la cantidad de plata que se deposita es la misma**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.178. Dados los siguientes potenciales normales de reducción: $E^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$, el proceso redox que se puede producir de forma espontánea con esos dos electrodos es:

- a) $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} | | \text{Ag} | \text{Ag}^+$
- b) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} | | \text{Ag}^+ | \text{Ag}$
- c) $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} | | \text{Ag}^+ | \text{Ag}$
- d) $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} | | \text{Ag} | \text{Ag}^+$

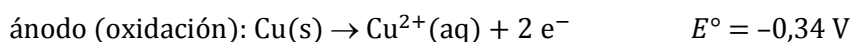
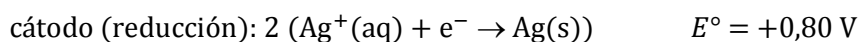
(O.Q.L. Asturias 2010)

Para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

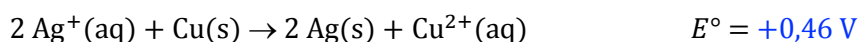
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha pila son:



La reacción global que tiene lugar es:

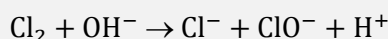


La notación abreviada que corresponde a esta célula es:



La respuesta correcta es la **b**.

1.179. En la siguiente reacción química:

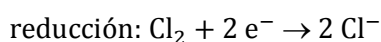


se puede decir:

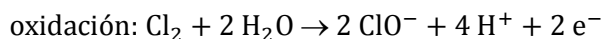
- a) El Cl_2 es el agente oxidante y el OH^- es el agente reductor.
- b) El Cl_2 es el agente reductor y el OH^- es el agente oxidante.
- c) No es una reacción de oxidación-reducción.
- d) El Cl_2 es a la vez el agente oxidante y el reductor.

(O.Q.L. Asturias 2010)

Las semirreacciones son:



- El Cl_2 es el oxidante la especie que gana electrones y se reduce.



- El Cl_2 es el reductor la especie que cede electrones y se oxida.

En esta reacción se produce la dismutación o desproporción del Cl_2 .

La respuesta correcta es la **d**.

1.180. Se tienen dos disoluciones 1 M de Sn^{2+} y Cu^{2+} . ¿Cuál de los iones podrá ser reducido por una corriente de hidrógeno a 1 atm y 25 °C y concentración de protones 1 M?

- a) El Cu^{2+}
- b) El Sn^{2+} y el Cu^{2+}
- c) El Sn^{2+}
- d) Ninguno de los dos.

(Datos. $E^\circ(\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$)

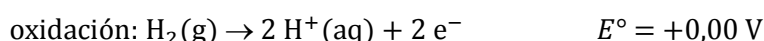
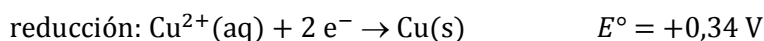
(O.Q.L. Asturias 2010)

Para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

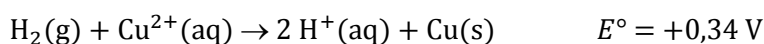
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

- Las semirreacciones que tienen lugar entre H_2 y Cu^{2+} son:

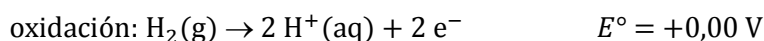
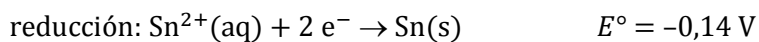


La reacción global es:

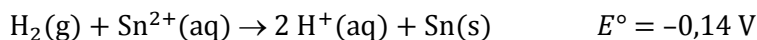


Como se observa, $E^\circ > 0$, por lo tanto, la **reacción es espontánea**.

- Las semirreacciones que tienen lugar entre H_2 y Sn^{2+} son:



La reacción global es:



Como se observa, $E^{\circ} < 0$, por lo tanto, la reacción no es espontánea.

La respuesta correcta es la **a**.

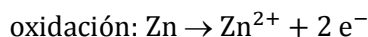
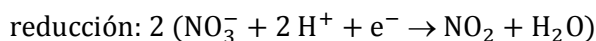
1.181. Para una mezcla estequiométrica de reactivos, ¿cuál de las siguientes afirmaciones describe mejor los cambios que se producen cuando esta reacción se ha completado?



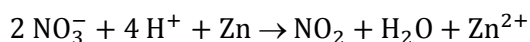
- a) Todo el zinc se ha oxidado y parte del nitrógeno se ha reducido.
- b) Todo el zinc se ha oxidado y todo el nitrógeno se ha reducido.
- c) Parte del zinc se ha oxidado y todo el nitrógeno se ha reducido.
- d) Parte del zinc se ha oxidado y parte del nitrógeno se ha reducido.

(O.Q.L. Asturias 2010)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



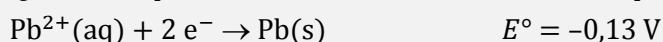
Se intercambian 2 electrones y la ecuación global ajustada es:



Como se observa, de los 4 moles de HNO_3 (N), solo 2 actúan como oxidante y se reducen, mientras que todo el Zn se oxida.

La respuesta correcta es la **a**.

1.182. ¿Cuál es el potencial estándar de la célula electroquímica $\text{Cr} \mid \text{Cr}^{3+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$?



- a) +1,09 V
- b) -1,09 V
- c) -0,61 V
- d) +0,61 V

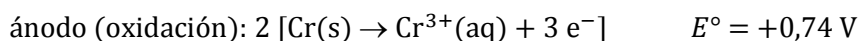
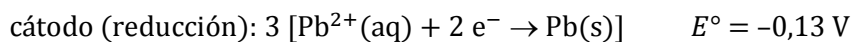
(O.Q.L. Asturias 2010)

Una célula electroquímica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^{\circ} < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

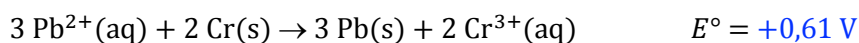
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^{\circ} > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha pila son:



La reacción global es:



El potencial normal de la célula también se puede calcular mediante la expresión:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

En este caso:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} - E^{\circ}_{\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}} = (-0,13 \text{ V}) - (-0,74 \text{ V}) = +0,61 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.183. Señale cuál es la especie en la que el azufre tiene el estado de oxidación formal más alto:

- a) Anión sulfito, SO_3^{2-}
- b) Anión tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- c) Anión hidrogenosulfato, HSO_4^{-}
- d) Azufre octoatómico, S_8

(O.Q.L. Castilla y León 2010)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2 y del hidrógeno $+1$, el número de oxidación del azufre en las mismas es:

$$\text{a) En el } \text{SO}_3^{2-}: \quad x + 3(-2) = -2 \quad \longrightarrow \quad x = +4$$

$$\text{b) En el } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}: \quad 2(x) + 3(-2) = -2 \quad \longrightarrow \quad x = +2$$

$$\text{c) En el } \text{HSO}_4^{-}: \quad +1 + x + 4(-2) = -1 \quad \longrightarrow \quad x = +6$$

$$\text{d) En el } \text{S}_8: \quad x = 0$$

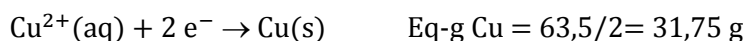
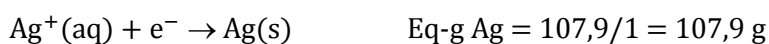
La respuesta correcta es la **c**.

1.184. Tres cubas electrolíticas conectadas en serie contienen disoluciones acuosas de nitrato plata, nitrato de cobre(II) y nitrato de níquel(III). Al pasar la misma corriente por las tres, en los respectivos cátodos:

- a) Se depositará la misma cantidad de sustancia en las tres.
- b) En las cubas de nitrato de cobre(II) y nitrato de níquel(III) se depositará doble número de equivalentes-gramo del metal que en la de nitrato de plata.
- c) En la cuba de nitrato de plata se depositará mayor cantidad de sustancia.
- d) En las cubas de nitrato de cobre(II) y nitrato de níquel(III) se depositará la misma cantidad de sustancia.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

Las ecuaciones químicas correspondientes a las semirreacciones de reducción que tienen lugar en los cátodos de cada una de las cubas electrolíticas y los equivalentes-gramo ($M/\text{número de electrones intercambiados}$) de los metales que en ellas se depositan son:



De acuerdo con las leyes de Faraday (1834):

“la cantidad de sustancia depositada en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que circula por la cuba”.

- a) Falso. Las masas depositadas en los cátodos de las tres cubas son diferentes.
- b) Falso. El número de equivalentes-gramo depositados en las tres cubas es el mismo.
- c) **Verdadero.** La masa depositada en la cuba que contiene nitrato de plata es la mayor ya que el equivalente-gramo de la plata es el más elevado de los tres.
- d) Falso. La masa depositada en la cuba que contiene nitrato de cobre(II) es mayor que en la que contiene nitrato de níquel(III) ya que el equivalente-gramo del cobre es mayor que el del níquel.

La respuesta correcta es la c.

1.185. En una pila Daniell con puente salino de KCl:

- a) Por el circuito externo, los electrones circulan desde el electrodo de Zn al de Cu.
- b) Por el circuito líquido interno, los electrones circulan desde el electrodo de Cu al de Zn.
- c) Al electrodo de Zn se dirigen los K^+ del puente salino.
- d) El electrodo de Cu es el polo negativo de la pila.

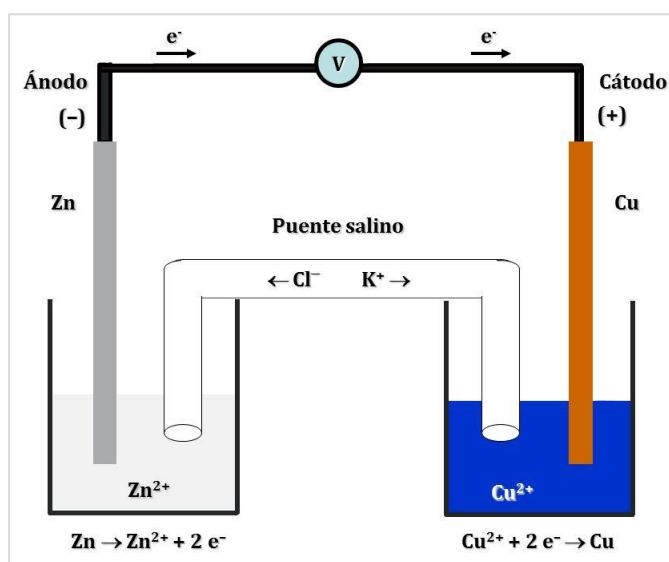
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

La figura muestra el esquema de una pila Daniell de la que se deduce:

a-b) **Verdadero.** Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea, a través del circuito externo, hacia potenciales crecientes, van desde el polo negativo, ánodo ($Zn^{2+} | Zn$) hacia el polo positivo, cátodo ($Cu^{2+} | Cu$). Por el circuito interno, siguen el sentido opuesto al externo.

c) Falso. Los iones K^+ se dirigen hacia la semipila $Cu^{2+} | Cu$ ya que en ella disminuye la carga positiva.

d) Falso. El electrodo de Cu es el polo positivo de la pila ya que es el que tiene mayor potencial de reducción.



Las respuestas correctas son a y b.

1.186. Dada su gran electronegatividad los halógenos son oxidantes fuertes. El orden creciente del carácter oxidante será:

- a) $F_2 > Cl_2 > I_2 > Br_2$
- b) $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$
- c) $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$
- d) $Cl_2 > Br_2 > I_2 > F_2$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

El carácter oxidante de una especie mide su facilidad para captar electrones. En los halógenos este es tanto mayor cuanto más elevada sea su electronegatividad:



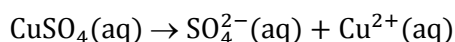
La respuesta correcta es la c.

1.187. En la electrólisis de una disolución de sulfato de cobre(II), ¿cuál de las siguientes afirmaciones no es cierta?

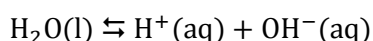
- a) El cobre se deposita en el cátodo.
- b) A medida que progresa la electrólisis la disolución se hace menos azulada.
- c) El amperímetro está colocado en serie.
- d) El voltímetro está colocado en paralelo.
- e) El puente salino está colocado para permitir el paso de los iones.

(O.Q.L. País Vasco 2010)

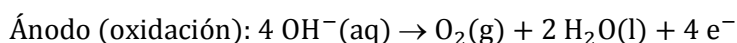
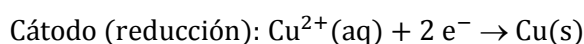
El sulfato de cobre(II), CuSO_4 , en disolución acuosa tiene color azul y se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



También se tiene la ionización del agua:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El voltímetro se coloca en paralelo y el amperímetro se coloca en serie dentro del circuito para indicar el sentido de paso de los electrones en la célula.

Una célula electrolítica consta de una sola cuba y **no precisa de puente salino** que permita el paso de los iones y electrones para cerrar el circuito.

La respuesta correcta es la **e**.

1.188. Para la siguiente célula electroquímica:



los potenciales de reducción estándar son: $E^\circ (\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$. El potencial de la célula es:

- a) -1,05 V
- b) +1,05 V
- c) + 1,23 V
- d) +0,55 V
- e) -0,55 V

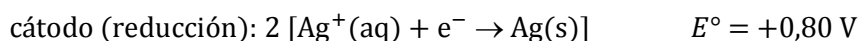
(O.Q.L. País Vasco 2010)

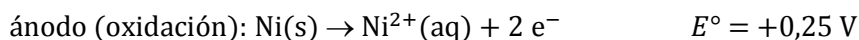
Una pila voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

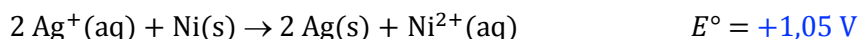
se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la célula, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha célula son:





La reacción global es:



El potencial normal de la célula también se puede calcular mediante la expresión:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

En este caso:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Ag}^{+} | \text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}} = (+0,80 \text{ V}) - (-0,25 \text{ V}) = +1,05 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.189. Un método para proteger metales de la corrosión es conectar el metal directamente "ánodo de sacrificio". ¿Cuál de los siguientes metales es el más apropiado para actuar como ánodo de sacrificio para el cadmio ($E^{\circ} \text{Cd}^{2+} | \text{Cd} = -0,40 \text{ V}$)?

- a) Co ($E^{\circ} \text{Co}^{2+} | \text{Co} = -0,28 \text{ V}$)
- b) Al ($E^{\circ} \text{Al}^{3+} | \text{Al} = -1,66 \text{ V}$)
- c) Mg ($E^{\circ} \text{Mg}^{2+} | \text{Mg} = -2,37 \text{ V}$)
- d) Fe ($E^{\circ} \text{Fe}^{2+} | \text{Fe} = -0,44 \text{ V}$)
- e) Zn ($E^{\circ} \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} = -0,76 \text{ V}$)

(O.Q.N. Valencia 2011)

El mejor metal de los propuestos para proteger de la corrosión al cadmio actuando como **ánodo de sacrificio** es aquel que tenga el **potencial de reducción más bajo**, lo que quiere decir que es el metal más fácil de oxidar. De los metales propuestos el más apropiado es el **magnesio** ($E^{\circ} \text{Mg}^{2+} | \text{Mg} = -2,37 \text{ V}$).

La respuesta correcta es la **c**.

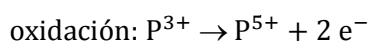
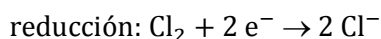
1.190. ¿Cuáles de las siguientes reacciones son de oxidación-reducción?

- I. $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$
- II. $\text{Cu} + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}$
- III. $\text{CO}_2 + 2 \text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- IV. $\text{FeCl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaCl}$

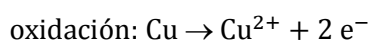
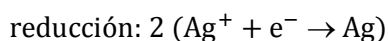
- a) III
- b) IV
- c) I y II
- d) I, II y III
- e) Todas

(O.Q.N. Valencia 2011)

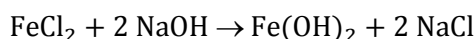
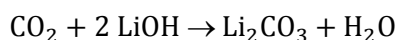
I. Verdadero. En la reacción, $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$, las semirreacciones que tienen lugar son:



II. Verdadero. En la reacción, $\text{Cu} + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}$, las semirreacciones que tienen lugar son:



III-IV. Falso. En las reacciones:



no se intercambian electrones ya que ninguna de las especies que intervienen en ellas cambia su número de oxidación.

La respuesta correcta es la **c**.

1.191. Dados los potenciales de reducción, $E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}, \text{Pt}) = +0,77 \text{ V}$; se deduce que:

I. El potencial de la célula $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}, \text{Pt}$ es $+0,01 \text{ V}$.

II. El Zn tiene mayor poder reductor que el Fe^{2+} .

III. El Fe^{3+} puede oxidar al Zn.

a) I, II y III son correctas.

b) I y II son correctas.

c) II y III son correctas.

d) Solo I es correcta.

e) Solo III es correcta.

(O.Q.N. Valencia 2011)

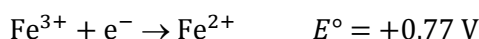
Una pila voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

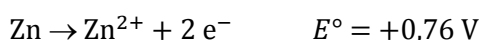
se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones son:

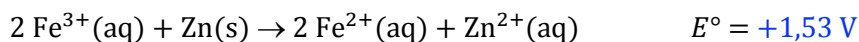
▪ El electrodo de mayor potencial, ($\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}, \text{Pt}$) es el **cátodo** y en él se produce la semirreacción de **reducción** y la especie química Fe^{3+} actúa como **oxidante**:



▪ El electrodo de menor potencial, ($\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$) es el **ánodo** y en él se produce la semirreacción de **oxidación** y la especie química **Zn** actúa como **reductor**:



La reacción global es:



El potencial normal de la célula también se puede calcular mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

En este caso:

$$E^\circ = E_{\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^\circ = (0,77 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = +1,53 \text{ V}$$

La propuesta I es falsa y las propuestas II y III son verdaderas.

La respuesta correcta es la **c**.

1.192. Se hace pasar la misma cantidad de electricidad a través de dos células electrolíticas en serie. Una contiene NaCl y la otra AlCl₃ fundidos. Suponiendo que la única reacción es la reducción del ion a metal, ¿de qué metal se recogerá mayor cantidad y en qué electrodo?

- Sodio en el ánodo.
- Sodio en el cátodo.
- Aluminio en el ánodo.
- Aluminio en el cátodo.
- No es posible que se haya depositado masa alguna.

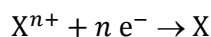
(O.Q.N. Valencia 2011)

En todo tipo de células, la **reducción** siempre tiene lugar en el **cátodo**.

De acuerdo con la ley de Faraday (1834):

“la cantidad de sustancia depositada en el cátodo en una célula electrolítica es directamente proporcional al número de moles de electrones que atraviesan dicha célula”.

Considerando la reducción de un ion metálico Xⁿ⁺:



Relacionando la cantidad de electricidad que atraviesa la célula (Q culombios) con el metal, la masa de metal depositado es:

$$Q \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^{-}}{F \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } X}{n \text{ mol } e^{-}} \cdot \frac{M \text{ g } X}{1 \text{ mol } X} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} \text{ g } X$$

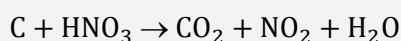
Teniendo en cuenta que las únicas variables son los valores de M (masa molar) y n (número de oxidación del metal), las masas que se depositan de los elementos propuestos son:

$$\begin{aligned} \blacksquare \text{ Na} &\rightarrow m = 23 \cdot \frac{Q}{F} & \blacksquare \text{ Al} &\rightarrow m = \frac{27 Q}{3 F} = 9 \cdot \frac{Q}{F} \end{aligned}$$

Como se puede observar, **se deposita más sodio**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.193. En la ecuación química siguiente:

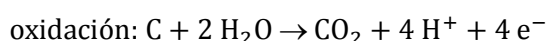
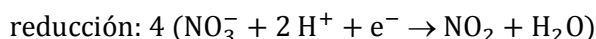


la suma de todos los coeficientes estequiométricos es:

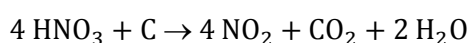
- 16
- 9
- 12
- 7

(O.Q.L. Murcia 2011)

Las semirreacciones ajustadas son:



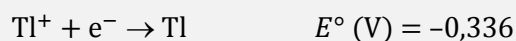
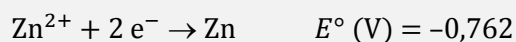
La ecuación global ajustada es:



La suma de todos los coeficientes estequiométricos es **12**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.194. Cuál será el E° para célula voltaica construida por:



- a) 0,090 V
- b) 0,426 V
- c) 1,098 V
- d) 1,434 V

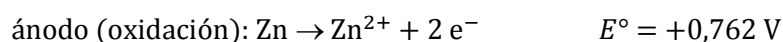
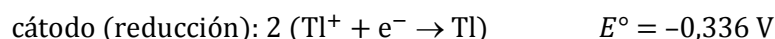
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

Una pila voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha célula son:



La reacción global es:



El potencial normal de la célula también se puede calcular mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

En este caso:

$$E^\circ = E_{\text{Tl}^+ | \text{Tl}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^\circ = (-0,336 \text{ V}) - (-0,762 \text{ V}) = +0,426 \text{ V}$$

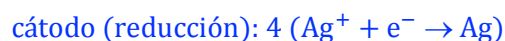
La respuesta correcta es la **b**.

1.195. Para un proceso electrolítico de una disolución de AgNO_3 en el que se obtiene Ag metal, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?

- a) Para obtener 1 mol de Ag se requiere el paso de 2 moles de electrones.
- b) En el ánodo se produce la oxidación de los protones del agua.
- c) En el cátodo se produce oxígeno.
- d) Los cationes plata se reducen en el cátodo.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

Las ecuaciones químicas correspondientes a las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar en el ánodo y cátodo, respectivamente, son:



- a) Falso. Se requiere 1 mol de electrones.
- b) Falso. Se oxidan los iones hidróxido procedentes del agua.

- c) Falso. El oxígeno se obtiene en el ánodo.
 d) **Verdadero**. La reducción tiene lugar en el cátodo.

La respuesta correcta es la **d**.

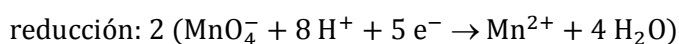
1.196. La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:



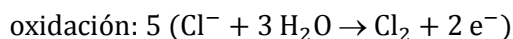
- a) Cl^- es el agente oxidante.
 b) MnO_4^- experimenta una oxidación.
 c) MnO_4^- actúa como oxidante fuerte.
 d) H^+ se comporta como agente oxidante.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



MnO_4^- actúa como **oxidante**, gana electrones y se reduce.



Cl^- actúa como reductor, cede electrones y se oxida.

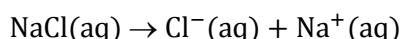
La respuesta correcta es la **c**.

1.197. Una de las siguientes afirmaciones, referidas a la electrólisis del cloruro de sodio en medio acuoso, es falsa:

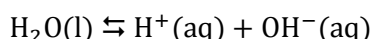
- a) Se obtiene sodio metal en el cátodo.
 b) Se obtiene H_2 procedente del agua y la disolución queda alcalina.
 c) Se forma la misma cantidad (en moles) de cloro que de hidrógeno.
 d) El proceso no está favorecido termodinámicamente.
 e) El proceso consume mucha energía eléctrica.

(O.Q.N. El Escorial 2012) (O.Q.L. Madrid 2013)

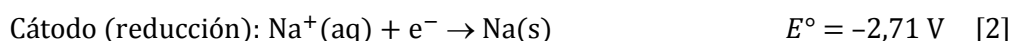
El NaCl en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



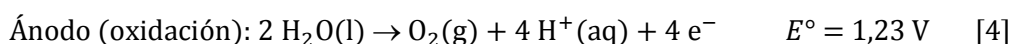
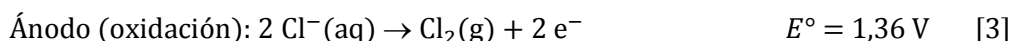
También se tiene la ionización del agua:



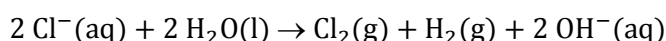
Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que H^+ es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.

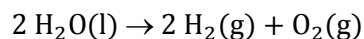


El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:



$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = (-0,83 \text{ V}) - (1,36 \text{ V}) = -2,19 \text{ V}$$

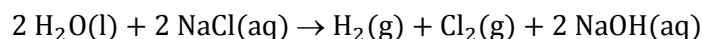
El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:



$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de Cl_2 y O_2 . En la práctica, predomina Cl_2 debido a la alta sobretensión del O_2 comparada con la del Cl_2 .

Por tanto, se puede considerar que la reacción global es:



El $\text{NaOH}(\text{aq})$ se forma con los iones $\text{Na}^+(\text{aq})$ y $\text{OH}^-(\text{aq})$ presentes en la disolución resultante.

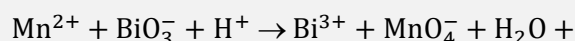
a) **Falso**. En el cátodo se obtiene H_2 .

b-c) Verdadero. Según se ha justificado.

d-e) Verdadero. El valor de $E^\circ < 0$, por tanto, $\Delta G^\circ > 0$, y la reacción es no espontánea por lo que consume gran cantidad para llevarse a cabo.

La respuesta correcta es la **a**.

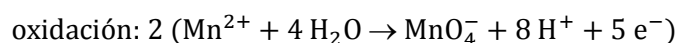
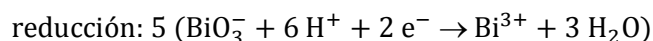
1.198. El coeficiente de los iones H^+ en la reacción ajustada siguiente es el indicado:



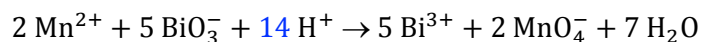
- a) 3
- b) 14
- c) 7
- d) 4
- e) 11

(O.Q.N. El Escorial 2012)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



La respuesta correcta es la **b**.

1.199. ¿Cuáles de las siguientes especies será oxidada por HCl 1 M?

- a) Ag
- b) Mg
- c) Cu
- d) Cl^-
- e) Sn^{2+}

(Datos. $E^\circ(\text{V})$: $\text{Ag}^+ | \text{Ag} = +0,80$; $\text{Mg}^{2+} | \text{Mg} = -2,356$; $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} = +0,34$; $\text{Sn}^{2+} | \text{Sn} = -0,137$)

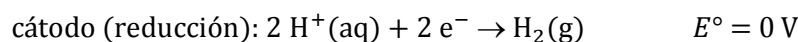
(O.Q.N. El Escorial 2012)

En una reacción espontánea se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

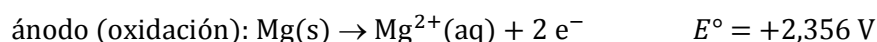
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

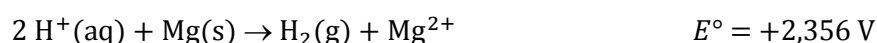
Como la semirreacción de reducción del H^+ es:



la única especie que puede conseguir que la fuerza electromotriz de la célula, E° , sea positiva es aquella que tenga potencial de reducción negativo, de todas las propuestas es el **Mg** ($E^\circ = -2,356 \text{ V}$):



La reacción global es:



El potencial normal de la célula también se puede calcular mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

En este caso:

$$E^\circ = E_{H^+ | H_2}^\circ - E_{Mg^{2+} | Mg}^\circ = (0 \text{ V}) - (-2,356 \text{ V}) = +2,356 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.200. Una célula voltaica está formada por un electrodo de hidrógeno y otro de Ag en condiciones estándar, $E^\circ (Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$. Los valores de ΔG° y la constante de equilibrio K de la reacción redox correspondiente se caracterizan por:

ΔG°	K
a) < 0	> 1
b) > 0	> 1
c) > 0	< 1
d) < 0	< 1
e) $= 0$	$= 0$
f) < 0	$= 0$

(O.Q.N. El Escorial 2012) (O.Q.N. Madrid 2015)

Una célula voltaica es aquella en la que tiene lugar una **reacción espontánea**, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

La relación que existe entre ΔG° y la constante de equilibrio K viene dada por la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Si $\Delta G^\circ < 0$, para una reacción espontánea, $K > 1$.

La respuesta correcta es la **a**.

(En la cuestión propuesta en Madrid 2015 no se especifican los electrodos).

1.201. El número 96.500 debe ser familiar para cualquier químico porque corresponde al redondeo de:

- El famoso número de Avogadro.
- La llamada por algunos "constante de Faraday".
- El primer valor calculado de la constante de Planck.
- El diámetro del átomo de hidrógeno expresado en nanómetros.

(O.Q.L. Murcia 2012)

Es la **constante de Faraday** que corresponde a la carga de un mol de electrones:

$$6,022 \cdot 10^{23} e^{-} \cdot \frac{1,6019 \cdot 10^{-19} C}{1 e^{-}} = 96.484 C$$

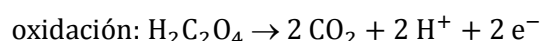
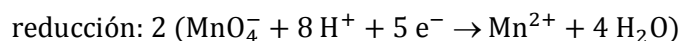
La respuesta correcta es la **a**.

1.202. Cuando se adiciona KMnO_4 a una disolución acidificada de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, se produce CO_2 gas e iones Mn^{2+} . ¿Cuál es el agente reductor de esta reacción?

- KMnO_4
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- H_2O
- CO_2

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



El **agente reductor** es el $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ya que cede electrones y se oxida.

La respuesta correcta es la **b**.

1.203. En una celda electrolítica, ¿cuál de las siguientes afirmaciones no es la correcta?

- El ánodo es el electrodo positivo.
- En el electrodo negativo se produce la semirreacción de reducción.
- Los aniones se dirigen al cátodo.
- Los aniones se dirigen al ánodo.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012)

En cualquier tipo de celda se cumple que:

- **Ánodo:** electrodo por el que los **electrones salen** de la célula y tiene lugar la **oxidación**.
- **Cátodo:** electrodo por el que los **electrones entran** en la célula y tiene lugar la **reducción**.

En una celda **electrolítica**, los electrones son forzados a dirigirse hacia el cátodo, por este motivo los **cationes** también se dirigen hacia el **cátodo** por lo que este tiene signo **negativo**. Por tanto, los **aniones** se dirigen al ánodo que tiene signo **positivo**.

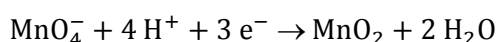
La respuesta no correcta es la **d**.

1.204. Cuando el ion permanganato se transforma en dióxido de manganeso en medio ácido sufre un proceso de:

- Reducción tomando 3 electrones.
- Reducción tomando 5 electrones.
- Oxidación tomando 5 electrones.
- Oxidación tomando 7 electrones.

(O.Q.L. Galicia 2012)

La semirreacción que tiene lugar es:



Se trata de una **reducción** ya que la especie **toma 3 electrones**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.205. Señale cuál de las siguientes reacciones es de oxidación-reducción:

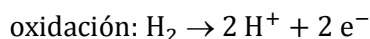
- a) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- b) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$
- d) $\text{MgO} + \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(O.Q.L. La Rioja 2012)

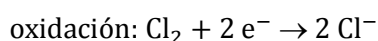
Una reacción puede clasificarse como redox si las especies que intervienen en ella varían su número de oxidación y, por tanto, intercambian electrones.

En la reacción, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$, se cumple que:

- El H_2 actúa como **reductor** ya que cede electrones y se oxida:



- El Cl_2 actúa como **oxidante** ya que gana electrones y se reduce:

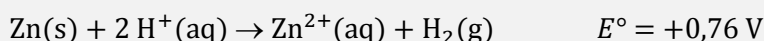


En el resto de las reacciones, ninguna de las especies cambia de número de oxidación.

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a las propuestas en Burgos 1998 y Valencia 2011).

1.206. Para la célula:



¿Qué cambio producirá un incremento del voltaje de la célula?

- a) Incrementando el tamaño del electrodo de Zn.
- b) Incrementando la concentración de Zn^{2+} .
- c) Incrementando la concentración de H^+ .
- d) Incrementando la presión de $\text{H}_2(\text{g})$.

(O.Q.L. La Rioja 2012)

La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

En este caso el valor del potencial viene dado por:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}] (p_{\text{H}_2})}{[\text{H}^+]^2}$$

a) Falso. Como se observa, el sólido no aparece en la expresión anterior, por tanto, no produce ninguna variación en el potencial de la pila.

b-d) Falso. El aumento de $[\text{Zn}^{2+}]$ o el aumento de p_{H_2} hacen aumentar el segundo término de la ecuación de Nernst, lo cual hace disminuir el valor de E .

c) **Verdadero**. El aumento de $[H^+]$ puede hacer cambiar el signo del segundo término de la ecuación de Nernst, lo cual hace aumentar el valor de E .

La respuesta correcta es la c.

(Cuestión similar a la propuesta en Sevilla 2010).

1.207. ¿Cuál es el potencial estándar de la reacción?

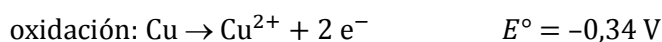
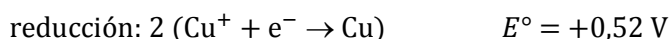


- a) +0,18 V
- b) +0,16 V
- c) +0,70 V
- d) -0,16 V

(Datos. E° : $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} = +0,34 \text{ V}$; $\text{Cu}^+ | \text{Cu} = +0,52 \text{ V}$)

(O.Q.L. Madrid 2012) (O.Q.L. Galicia 2012)

A partir de los datos propuestos se pueden escribir las siguientes semirreacciones:



que permiten calcular el potencial de la reacción:



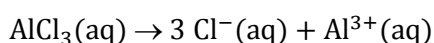
La respuesta correcta es la a.

1.208. En la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de aluminio se produce:

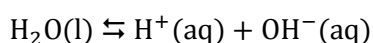
- a) En el cátodo se deposita aluminio y en el ánodo se desprende hidrógeno.
- b) En el ánodo se deposita aluminio y en el cátodo se desprende hidrógeno.
- c) En el cátodo se desprende hidrógeno y en el ánodo se desprende cloro.
- d) En el ánodo se deposita aluminio y en el cátodo se desprende cloro.

(O.Q.L. Madrid 2012)

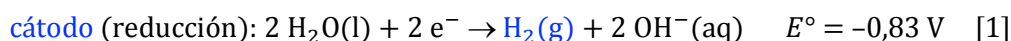
El cloruro de aluminio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



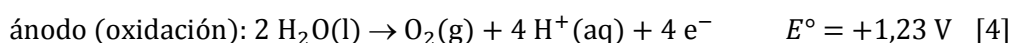
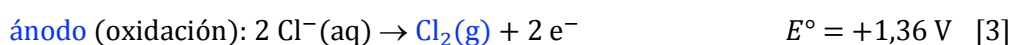
También se tiene la ionización del agua:



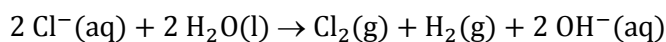
Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que H^+ es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.



El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (-0,83 \text{ V}) - (1,36 \text{ V}) = -2,19 \text{ V}$$

El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:



$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de Cl_2 y O_2 . En la práctica, predomina Cl_2 debido a la alta sobretensión del O_2 comparada con la del Cl_2 .

La respuesta correcta es la **c**.

(En el enunciado propuesto faltan los potenciales de reducción que permiten resolver la cuestión).

1.209. Se quiere proteger una tubería de hierro subterránea frente a la corrosión conectándola eléctricamente a un bloque de otro material. Si dispone, para ello, de bloques de magnesio y de estaño, ¿qué usaría?

- Ninguno de ellos sería adecuado, pues se debería usar un material con potencial normal de reducción positivo.
- Debería usar el magnesio.
- Debería usar el estaño.
- Cualquiera de los dos es adecuado.

(Datos. ($E^{\circ} \text{Fe}^{2+} | \text{Fe} = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ} \text{Mg}^{2+} | \text{Mg} = -2,40 \text{ V}$; $E^{\circ} \text{Sn}^{2+} | \text{Sn} = -0,14 \text{ V}$)

(O.Q.L. País Vasco 2012)

El mejor metal para proteger de la corrosión al hierro ($E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$) actuando como **ánodo de sacrificio** es aquel que tenga el **potencial de reducción más bajo**, lo que quiere decir que es el metal más fácil de oxidar. De los metales propuestos el más apropiado es el **magnesio** ($E^{\circ} = -2,40 \text{ V}$) ya que, además, el estaño no serviría al tener un potencial superior al del hierro ($E^{\circ} = -0,14 \text{ V}$)

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Valencia 2011).

1.210. Señale cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:

- Si el número de moles de electrones de la reacción de una semipila, así como el de las especies químicas que intervienen, se multiplica por 3, el potencial de electrodo queda multiplicado por 3.
- En una pila en equilibrio, la constante se anula.
- En el ánodo se producen siempre las reducciones.
- El potencial de la pila depende de la naturaleza de los electrodos y de las concentraciones de las disoluciones.

(O.Q.L. País Vasco 2012)

a) Falso. El potencial de la pila no cambia si se multiplica por algún factor el número de electrones intercambiados entre las especies

b) Falso. En una reacción en equilibrio se cumple que el potencial de la reacción, $E = 0$. Aplicando la ecuación de Nernst (1889) se obtiene:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log K = 0 \quad \rightarrow \quad K = 10^{\left(\frac{n E^{\circ}}{0,0592}\right)}$$

c) Falso. El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación.

d) **Verdadero**. El potencial de una célula se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{oxidante}} - E_{\text{reductor}}$$

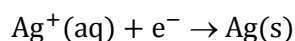
La respuesta correcta es la **d**.

1.211. Se quiere platear una cuchara que ha perdido su baño mediante la electrólisis de una disolución de plata:

- a) La cuchara se debe colocar como ánodo.
- b) La cuchara se debe colocar como cátodo.
- c) La cuchara se puede colocar como ánodo o como cátodo.
- d) Una cuchara nunca se puede platear con electrólisis.

(O.Q.L. País Vasco 2012)

La ecuación química correspondiente a la semirreacción de **reducción** que tiene lugar **en el cátodo** es:



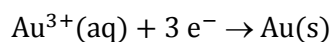
La respuesta correcta es la **b**.

1.212. Calcule la masa de oro que se deposita en una cuba electrolítica cuando circula una corriente de 0,40 A durante 22 minutos a través de una disolución acuosa de Au^{3+} :

- a) 0,0018 g
- b) 1,08 g
- c) 0,359 g
- d) 1,1 g
- e) 3,2 g

(O.Q.N. Alicante 2013)

La ecuación química correspondiente a la semirreacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:



La cantidad de corriente que circula por la cuba es:

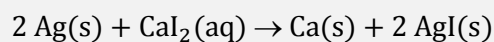
$$Q = (0,40 \text{ A}) \cdot (22 \text{ min}) \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ F}}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ F}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol e}^-$$

Relacionando electrones con Au se obtiene la masa de este que se deposita:

$$5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{197,0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 0,36 \text{ g Au}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.213. Calcule el valor de ΔG° para la siguiente reacción a 298 K y 1 atm:



- a) +523 kJ
- b) +787 kJ
- c) +583 kJ
- d) -523 kJ
- e) +707 kJ

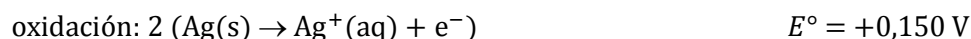
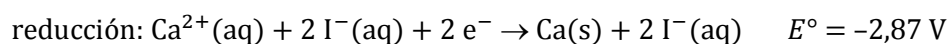
(Datos. Potenciales de reducción (E°) $\text{AgI} | \text{Ag} = -0,150 \text{ V}$; $\text{Ca}^{2+} | \text{Ca} = -2,87 \text{ V}$)

(O.Q.N. Alicante 2013)

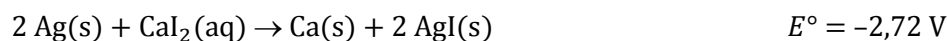
La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la reacción, E° , es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La reacción global es:



El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^{\circ} = -2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (-2,72 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = +525 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.214. El aluminio se obtiene por el proceso Hall-Heroult a partir de la bauxita. Este mineral se purifica y el Al_2O_3 puro se funde y somete a electrólisis. Las semirreacciones en cada electrodo son:



Si a través de la cuba circula una corriente de 5,0 A durante 1,0 h, la masa de Al que se deposita y el electrodo correspondiente son, respectivamente:

- a) 1,68 g – cátodo
- b) 1,68 g – ánodo
- c) 5,05 g – cátodo
- d) 5,05 g – ánodo
- e) Ninguna de las anteriores es correcta ya que se necesita conocer la riqueza de la bauxita.

(O.Q.N. Alicante 2013)

En una cuba electrolítica, los electrones son forzados a dirigirse hacia el cátodo, por este motivo, los cationes también se dirigen hacia el **cátodo** lo que motiva que este tenga signo negativo y que en él ocurra la semirreacción de **reducción**.

La cantidad de corriente que circula por el sistema es:

$$Q = (5,0 \text{ A}) \cdot (1,0 \text{ h}) \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} = 0,19 \text{ mol e}^{-}$$

Relacionando electrones con Al:

$$0,19 \text{ mol e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{27,0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 1,7 \text{ g Al}$$

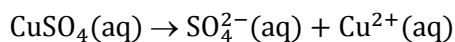
La respuesta correcta es la **a**.

1.215. Por una cuba electrolítica que contiene una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) circula una corriente continua durante un cierto tiempo. La sustancia que se deposita en el cátodo y el gas que se desprende en el ánodo son, respectivamente:

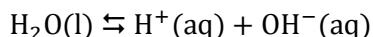
- a) S y O_2
- b) Cu y H_2
- c) Cu y SO_2
- d) Cu y O_2
- e) Cu y H_2S

(O.Q.N. Alicante 2013)

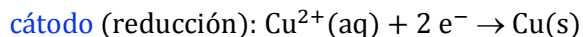
El sulfato de cobre(II), CuSO_4 , en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



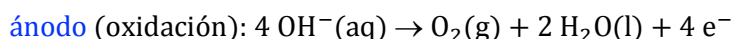
También se tiene la ionización del agua:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El ion Cu^{2+} **se reduce** más fácilmente que el ion H^+ ya que tiene un potencial normal de electrodo mayor y se deposita como **Cu(s)**.



El ion OH^- se oxida a **$\text{O}_2(\text{g})$** . Es la única especie presente que puede sufrir oxidación, ya que el ion SO_4^{2-} contiene al azufre con su estado de oxidación más elevado, por lo que solo puede reducirse.

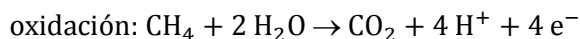
La respuesta correcta es la **d**.

1.216. ¿Cuál de las siguientes reacciones no implica un proceso redox?

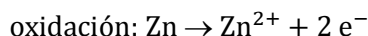
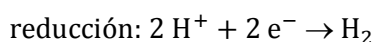
- a) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$
- c) $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
- d) $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2$
- e) Todas son reacciones redox.

(O.Q.N. Alicante 2013)

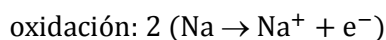
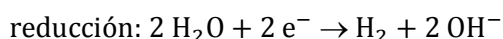
a) Verdadero. En la reacción $\text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, las semirreacciones que tienen lugar son:



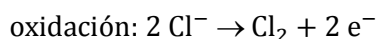
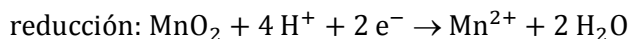
b) Verdadero. En la reacción $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$, las semirreacciones que tienen lugar son:



c) Verdadero. En la reacción $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$, las semirreacciones que tienen lugar son:



d) Verdadero. En la reacción $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2$, las semirreacciones que tienen lugar son:



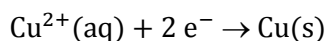
La respuesta correcta es la **e**.

1.217. ¿Qué masa de cobre se deposita en un electrodo cuando una corriente eléctrica de 10,0 A atraviesa una disolución de nitrato de cobre(II) durante 30,6 s?

- a) 0,101 g
- b) 0,201 g
- c) 0,403 g
- d) 6,04 g

(O.Q.L. Madrid 2013)

La semirreacción correspondiente a la reducción del ion Cu^{2+} en el cátodo es:



Relacionando la cantidad de corriente y de Cu se obtiene la masa de este que se deposita:

$$(10,0 \text{ A}) \cdot (30,6 \text{ s}) \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0,101 \text{ g Cu}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2003).

1.218. El manganeso presenta estado de oxidación +6 en el compuesto:

- a) HMnO_4
- b) MnO_2
- c) H_2MnO_4
- d) Mn_2O_3

(O.Q.L. La Rioja 2013)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2 y del hidrógeno +1, el número de oxidación del manganeso en las mismas es:

- a) En el HMnO_4 : $+1 + x + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +7$
- b) En el MnO_2 : $x + 2(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +4$
- c) En el H_2MnO_4 : $2(+1) + x + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +6$
- d) En el Mn_2O_3 : $2(x) + 3(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +3$

La respuesta correcta es la **c**.

1.219. Indique cuál de los siguientes metales no podrá ser oxidado por los iones $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en condiciones estándar:

$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,67 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^{+} | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) = +0,125 \text{ V}$.

- a) Al
- b) Ag
- c) Zn
- d) Pb

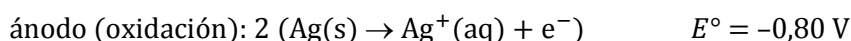
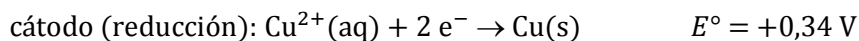
(O.Q.L. La Rioja 2013)

Se trata de determinar que reacción del ion Cu^{2+} con uno de los metales propuestos es no espontánea, es decir, que $\Delta G^{\circ} > 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

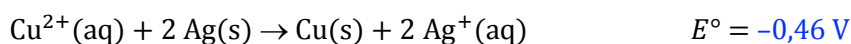
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea no espontánea, es preciso que $E^{\circ} < 0$.

Como el potencial normal del par $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ es $E^{\circ} = +0,34 \text{ V}$, será imposible la reacción de este ion con el metal que tenga un potencial de electrodo mayor que el suyo. El metal que cumple dicha condición es el **Ag**, ($E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$). Las semirreacciones correspondientes son:



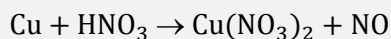
La reacción global es:



Como se observa, $E^{\circ} < 0$, por lo tanto, $\Delta G^{\circ} > 0$, y el proceso es no espontáneo.

La respuesta correcta es la **b**.

1.220. Para la reacción:

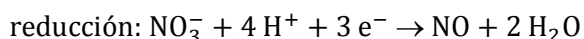


El agente oxidante y el agente reductor son, respectivamente:

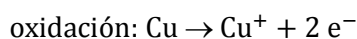
- a) Cu^{2+} y Cu
- b) NO_3^- y NO
- c) NO_3^- y Cu
- d) Cu y HNO_3

(O.Q.L. La Rioja 2013)

- El HNO_3 actúa como oxidante ya que gana electrones y se reduce:



- El Cu actúa como reductor ya que cede electrones y se oxida:



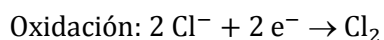
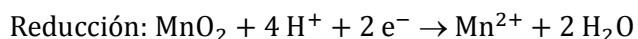
La respuesta correcta es la **c**.

1.221. Indique cuál de las siguientes reacciones puede clasificarse como de oxidación-reducción:

- a) $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{TiO}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{NaNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NaCl}$
- d) $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{AgCl}$

(O.Q.L. La Rioja 2013)

Las semirreacciones correspondientes a la única reacción en la que existen cambios en los números de oxidación de las especies reaccionantes son:



La respuesta correcta es la **a**.

1.222. Indique cuál es el estado de oxidación del azufre en el compuesto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$:

- a) +4
- b) +6
- c) +5
- d) -6

(O.Q.L. La Rioja 2013)

Considerando que ambos átomos de azufre tengan el mismo número de oxidación, y sabiendo que los números de oxidación del Na y O son, respectivamente, +1 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$2(+1) + 2(x) + 6(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +5$$

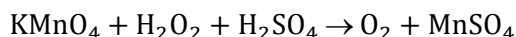
La respuesta correcta es la **c**.

1.223. De un frasco de agua oxigenada (diluida en agua) se toma una muestra de 1,00 g acidificándola con ácido sulfúrico y luego se valora con disolución 0,20 M de KMnO_4 , precisando 17,6 mL de la misma. (El H_2O_2 se oxida a O_2 y el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}). ¿Cuál es el porcentaje en masa de agua oxigenada contenida en el frasco?

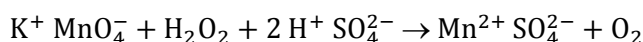
- a) 30 %
- b) 20 %
- c) 40 %
- d) 45 %

(O.Q.L. Galicia 2013)

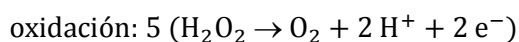
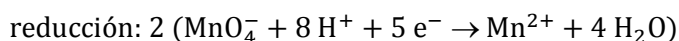
La ecuación molecular correspondiente a la reacción de oxidación-reducción entre H_2O_2 y KMnO_4 es:



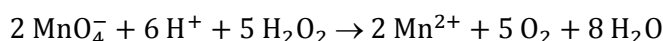
La ecuación iónica es:



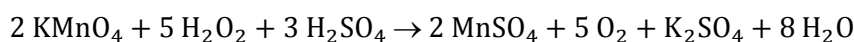
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (3SO_4^{2-} y 2K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



Relacionando KMnO_4 y H_2O_2 :

$$17,6 \text{ mL KMnO}_4 \text{ } 0,20 \text{ M} \cdot \frac{0,20 \text{ mmol KMnO}_4}{1 \text{ mL KMnO}_4 \text{ } 0,20 \text{ M}} \cdot \frac{5 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mmol KMnO}_4} = 8,8 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

Relacionando H_2O_2 con agua oxigenada se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{8,8 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{1,00 \text{ g agua oxigenada}} \cdot \frac{34,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mmol H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}_2}{10^3 \text{ mg H}_2\text{O}_2} \cdot 100 = 30 \% \text{ H}_2\text{O}_2$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.224. Si se sabe que el potencial del electrodo $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ es de $-0,76 \text{ V}$, la oxidación del zinc metálico en contacto con una disolución 1 M de ácido clorhídrico es un proceso:

- a) Espontáneo, siempre que el ácido sea el clorhídrico.
- b) Espontáneo, siempre.
- c) Reversible, siempre.
- d) Espontáneo e irreversible, ya que se forma hidrógeno gaseoso.

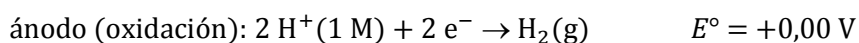
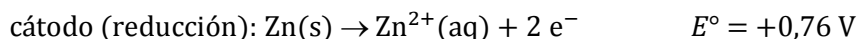
(O.Q.L. País Vasco 2013)

Para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión:

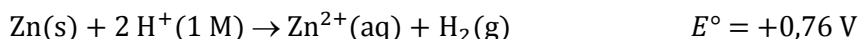
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha reacción son:



La reacción global que tiene lugar es.



Como se observa, $E^{\circ} > 0$, por tanto, **la reacción es siempre espontánea.**

La respuesta correcta es la **b**.

1.225. En la siguiente reacción:



¿qué elemento se oxida y cuál se reduce?

- a) Se oxida el carbono y se reduce el cloro.
- b) No se puede saber, porque está mal ajustada.
- c) No es una reacción de oxidación-reducción.
- d) Se oxida el cromo y se reduce el carbono.

(O.Q.L. País Vasco 2013)

Haciendo un balance de materia se observa que la ecuación **no se encuentra ajustada.**

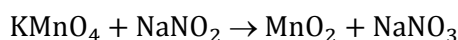
La respuesta correcta es la **b**.

1.226. El ion permanganato puede reaccionar con con anión nitrito en medio acuoso. Si se lleva a cabo la reacción con nitrito de sodio y permanganato de potasio, ¿cuántos moles de permanganato de potasio se necesitan para reaccionar con tres moles de nitrito de sodio?

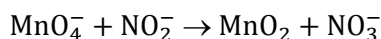
- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4

(O.Q.L. País Vasco 2013)

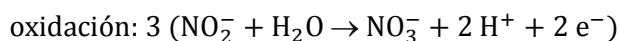
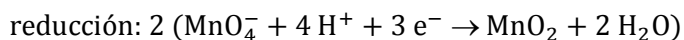
La ecuación química a ajustar es:



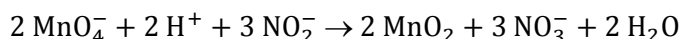
La ecuación iónica correspondiente a ajustar es:



Las semirreacciones son:



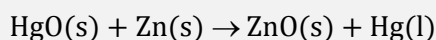
La ecuación iónica final es:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción se precisan **2 moles de MnO_4^{-} por cada 3 moles de NO_2^{-} .**

La respuesta correcta es la **b**.

1.227. Un reloj digital consume 0,242 mA de su batería de mercurio, en la que tiene lugar la reacción:

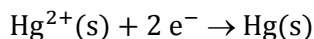


El tiempo de vida de la batería, que contiene 4,00 g de HgO es de:

- a) 98 días
- b) 101 días
- c) 172 días
- d) 241 días
- e) 273 días

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La ecuación química correspondiente a la semirreacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:



La cantidad de corriente que suministra la pila es:

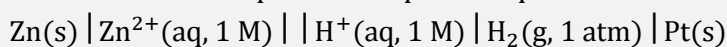
$$4,00 \text{ g HgO} \cdot \frac{1 \text{ mol HgO}}{216,6 \text{ g HgO}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol HgO}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 3,56 \cdot 10^3 \text{ C}$$

Relacionando cantidad de corriente con la intensidad de la misma se obtiene el tiempo que funciona la pila:

$$t = \frac{3,56 \cdot 10^3 \text{ C}}{0,242 \text{ mA}} \cdot \frac{10^3 \text{ mA}}{1 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ día}}{86.400 \text{ s}} = 170 \text{ días}$$

La respuesta correcta es la c.

1.228. La celda voltaica representada por el esquema:



tiene un potencial $E_{\text{pila}}^{\circ} = +0,763 \text{ V}$. Se puede afirmar que E_{pila} :

- a) Aumenta si disminuye $[\text{H}^{+}]$.
- b) Aumenta si aumenta la presión de $\text{H}_2(\text{g})$.
- c) Disminuye si se añade $\text{OH}^{-}(\text{aq})$ al electrodo de hidrógeno.
- d) Aumenta si se añade nitrato de zinc al ánodo.
- e) Aumenta si se duplica el área superficial del ánodo.

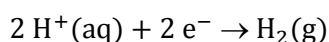
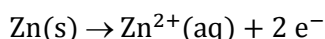
(O.Q.N. Oviedo 2014)

Una celda voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^{\circ} < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la pila, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^{\circ} > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha pila son:



La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E_{\text{pila}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

En este caso el valor del potencial viene dado por:

$$E_{\text{pila}} = 0,763 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}] (p_{\text{H}_2})}{[\text{H}^+]^2}$$

a-b-d) Falso. La disminución de $[\text{H}^+]$, el aumento de $[\text{Zn}^{2+}]$ o el aumento de p_{H_2} hacen aumentar el segundo término de la ecuación de Nernst, lo cual hace disminuir el valor de E_{pila} .

c) **Verdadero.** Los iones OH^- añadidos consumen iones H^+ del electrodo de hidrógeno lo que hace más negativo el segundo término de la ecuación de Nernst, haciendo disminuir el valor de E_{pila} .

e) Falso. Como se observa, el sólido no aparece en la expresión anterior, por tanto, no produce ninguna variación en el valor de E_{pila} .

La respuesta correcta es la c.

(Cuestión similar a la propuesta en La Rioja 2012).

1.229. Se construye una celda voltaica con un compartimento de electrodo que consta de una tira de plata colocada en una disolución de nitrato de plata 1 M y otro compartimento de electrodo que consta de una tira de hierro colocada en una disolución de concentración en Fe^{2+} 1 M. Para esta celda:

- El electrodo $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ es el cátodo de la celda voltaica.
- El electrodo $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$ es el cátodo de la celda voltaica.
- La plata metálica se oxida.
- El Fe^{2+} se reduce.
- Los electrones fluyen del electrodo $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ al electrodo $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$.

(Datos. $E^{\circ} (\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,440 \text{ V}$; $E^{\circ} (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$).

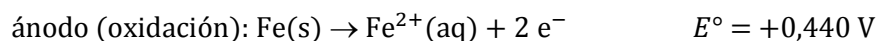
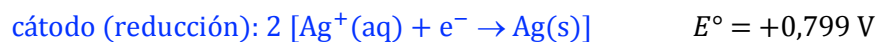
(O.Q.N. Oviedo 2014)

Una celda voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^{\circ} < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la celda, E° , viene dado por la expresión:

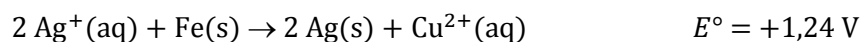
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^{\circ} > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha célula son:



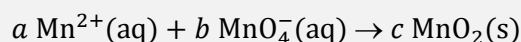
La reacción global es:



Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, por lo tanto, desde el polo negativo, ánodo ($\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$) hacia el polo positivo, cátodo ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$).

La respuesta correcta es la a.

1.230. Para que la siguiente reacción redox esté ajustada en medio básico:

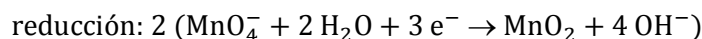


Los coeficientes estequiométricos a , b y c deben ser, respectivamente:

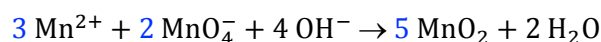
- a) 1, 1 y 2
- b) 2, 3 y 4
- c) 3, 2 y 5
- d) 3, 3 y 6
- e) Ninguna de las respuestas es correcta.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

Las semirreacciones que tiene lugar son:



La ecuación global es:



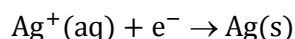
La respuesta correcta es la c.

1.231. Se va a platear electrónicamente una superficie metálica de $12,5 \text{ cm}^2$ hasta conseguir un recubrimiento de $1,00 \text{ mm}$ de espesor, utilizando una corriente de $0,50 \text{ A}$. La densidad de la plata es $10,5 \text{ g cm}^{-3}$, su masa atómica 108 y el valor de la constante de Faraday $96.500 \text{ C mol}^{-1}$. El tiempo durará la electrólisis será:

- a) 2,5 h
- b) 5 h
- c) 6,5 h
- d) 7 h
- e) 3,5 h

(O.Q.L. Galicia 2014)

La semirreacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:



La cantidad de plata necesaria para platear la superficie es:

$$(12,5 \text{ cm}^2) \cdot (1,00 \text{ mm}) \cdot \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} \cdot \frac{10,5 \text{ g Ag}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{108 \text{ g Ag}} = 0,122 \text{ mol Ag}$$

Relacionando moles de Ag y de electrones:

$$0,122 \text{ mol Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{96.500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 1,17 \cdot 10^4 \text{ C}$$

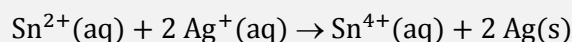
El tiempo necesario para que pase esa cantidad de corriente por la cuba electrolítica es:

$$t = \frac{1,17 \cdot 10^4 \text{ C}}{0,50 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3.600 \text{ s}} = 6,5 \text{ h}$$

La respuesta correcta es la c.

(Cuestión similar a la propuesta en Valencia de D. Juan 2004).

1.232. Una célula voltaica se construye mediante la siguiente reacción:

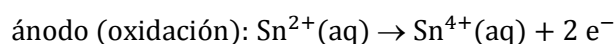


¿Cómo se podría aumentar el voltaje de la misma?

- Aumentando la concentración $[\text{Sn}^{2+}]$.
- Aumentando la concentración $[\text{Sn}^{4+}]$.
- Disminuyendo la concentración $[\text{Ag}^+]$.
- Reduciendo el tamaño del electrodo de Ag.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2014)

Las semirreacciones que tienen lugar en dicha célula son:



La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

En este caso el valor del potencial viene dado por:

$$E = 0,763 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Ag}^+]^2}$$

Para aumentar el voltaje de la célula es preciso que el segundo término de la ecuación de Nernst se haga negativo. El único factor propuesto que hace que eso ocurra es un aumento de $[\text{Sn}^{2+}]$.

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Sevilla 2010).

1.233. ¿En cuál de las siguientes especies el elemento escrito en negrita tiene número de oxidación +2?

- S**O₂Cl₂
- [**Fe**(CN)₆]⁴⁻
- H**N**O₂
- Ni**(CO)₄

(O.Q.L. La Rioja 2014)

a) Falso. Sabiendo que los números de oxidación del Cl y O son, respectivamente, -1 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x + 2(-2) + 2(-1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +6$$

b) **Verdadero**. Sabiendo que los números de oxidación del C y N son, respectivamente, +2 y -3, y que en un ion la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran coincide con la carga del mismo se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x + 6(+2) + 6(-3) = -4 \quad \longrightarrow \quad x = +2$$

c) Falso. Sabiendo que los números de oxidación del H y O son, respectivamente, +1 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$+1 + x + 2(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +3$$

d) Falso. Sabiendo que los números de oxidación del C y O son, respectivamente, +2 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x + 4(+2) + 4(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = 0$$

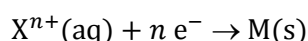
La respuesta correcta es la **b**.

1.234. Todos los aspectos siguientes afectan al número de moles de metal depositados durante la electrólisis excepto:

- a) La corriente eléctrica usada.
- b) El tiempo de la electrólisis.
- c) La carga del ion.
- d) La masa molar.

(O.Q.L. La Rioja 2014)

La ecuación química correspondiente a la reacción de reducción de un catión metálico es:



De acuerdo con la ley de Faraday (1834):

“la cantidad de sustancia depositada en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que circula por la cuba”.

La cantidad de corriente Q que pasa por una cuba se calcula mediante la expresión:

$$Q = I t$$

Relacionando la cantidad de corriente con el número de moles de metal que se depositan:

$$(I \cdot t) \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ F}}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^{-}}{1 \text{ F}} \cdot \frac{1 \text{ mol X}}{n \text{ mol } e^{-}} = \frac{I \cdot t}{96.485 n} \text{ mol X}$$

Como se observa en la ecuación obtenida, **la masa molar del metal, M , no afecta** al número de moles de este que se obtienen.

La respuesta correcta es la **d**.

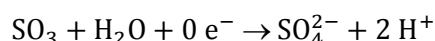
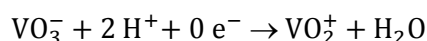
1.235. ¿Qué transformación es una oxidación?

- a) $\text{VO}_3^{-} \rightarrow \text{VO}_2^{+}$
- b) $\text{CrO}_2^{-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- c) $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
- d) $\text{NO}_3^{-} \rightarrow \text{NO}_2^{-}$

(O.Q.L. La Rioja 2014)

Una oxidación es un proceso en el que una sustancia cede electrones.

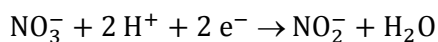
a-c) Falso. Las siguientes reacciones no son de oxidación-reducción ya que no se intercambian electrones:



b) **Verdadero**. La siguiente reacción es de **oxidación** ya que se ceden electrones:



d) Falso. La siguiente reacción es de reducción ya que se ganan electrones:



La respuesta correcta es la **b**.

1.236. ¿En cuál de las siguientes especies químicas presenta el nitrógeno mayor estado de oxidación?

- a) NO
- b) N₂O
- c) NO₂
- d) NH₃
- e) KNO₃

(O.Q.L. Madrid 2014)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del oxígeno es -2, del hidrógeno +1 y del potasio +1, el número de oxidación del nitrógeno en las mismas es:

- a) En el NO: $x + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +2$
- b) En el N₂O: $2(x) + (-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +1$
- c) En el NO₂: $x + 2(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +4$
- d) En el NH₃: $x + 3(+1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -3$
- e) En el **KNO₃**: $+1 + x + 3(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +5$

La respuesta correcta es la **e**.

1.237. Para la reacción:

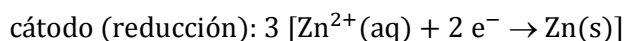


Se prepara una disolución 0,5 M en cada uno de los dos iones a 298 K. Se puede afirmar que:

- a) Esta reacción se encuentra en equilibrio.
- b) La reacción evolucionará hacia la derecha.
- c) La reacción no es espontánea.
- d) El potencial de la reacción en esas condiciones es +0,913 V.
- e) El potencial de la reacción en esas condiciones es 0 V.

(O.Q.L. Madrid 2014)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

En este caso el valor del potencial viene dado por:

$$E = 0,913 - \frac{0,0592}{6} \cdot \log \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Zn}^{2+}]^3}$$

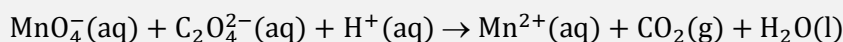
Como en este caso:

$$[\text{Al}^{3+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,5 \text{ M}$$

Se cumple que, $E = E^\circ = +0,913 \text{ V}$.

La respuesta correcta es la **d**.

1.238. Cuando se ajusta la siguiente reacción de oxidación-reducción:

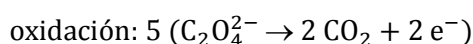
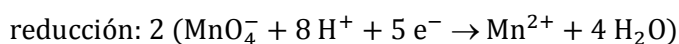


mediante los coeficientes enteros más pequeños, el coeficiente correspondiente al ion oxalato es:

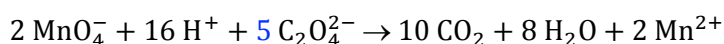
- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4
- e) 5

(O.Q.L. Madrid 2014)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



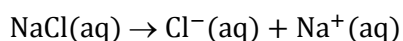
La respuesta correcta es la **e**.

1.239. Un buen método de obtención del hidróxido de sodio es:

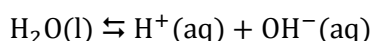
- a) $\text{Na} (\text{s}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$
- b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{NH}_3 (\text{aq})$
- d) Electrólisis de una disolución acuosa de NaCl.
- e) $\text{NaCl} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

(O.Q.L. Madrid 2014)

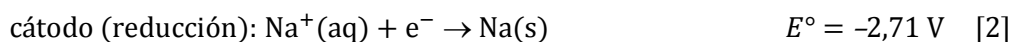
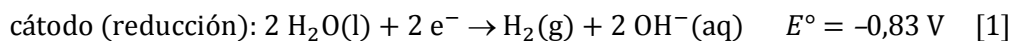
El NaCl en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



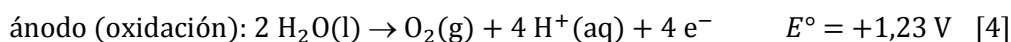
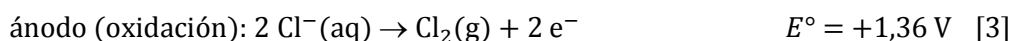
También se tiene la ionización del agua:



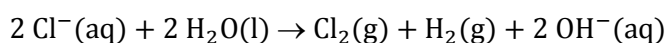
Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que H^+ es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.

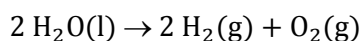


El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:



$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = (-0,83 \text{ V}) - (1,36 \text{ V}) = -2,19 \text{ V}$$

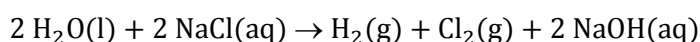
El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:



$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de Cl_2 y O_2 . En la práctica, predomina Cl_2 debido a la alta sobretensión del O_2 comparada con la del Cl_2 .

Por tanto, se puede considerar que la reacción global es:

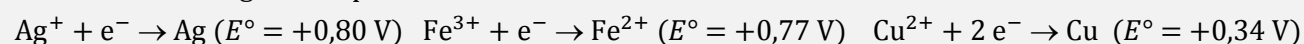


El $\text{NaOH}(\text{aq})$ se forma con los iones $\text{Na}^+(\text{aq})$ y $\text{OH}^-(\text{aq})$ presentes en la disolución resultante.

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2006).

1.240. Dados los siguientes potenciales estándar de reducción:



El agente reductor más fuerte es:

- a) Ag^+
- b) Ag
- c) Fe^{2+}
- d) Cu^{2+}
- e) Cu

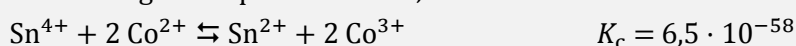
(O.Q.L. Madrid 2014)

De las especies propuestas Cu y Ag , el resto son oxidantes, el agente **reductor más fuerte** es el que **tiene menor potencial de reducción**, Cu ($E^\circ = +0,34 \text{ V}$).

La respuesta correcta es la **e**.

(Cuestión similar a la propuesta en Almería 1999, Barcelona 2001, Asturias 2004).

1.241. Dado el siguiente proceso redox, en condiciones estándar:



¿Qué afirmación es falsa?

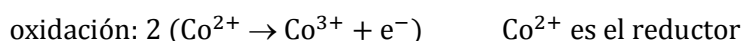
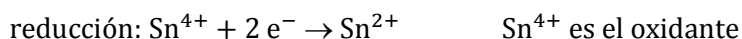
- a) $E_{\text{reacción}}^\circ < 0$.
- b) $\Delta G^\circ > 0$.
- c) El ion Co^{3+} oxida al Sn^{2+} .
- d) $E^\circ(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) > E^\circ(\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+})$.

(O.Q.L. Galicia 2014)

Como las condiciones son las del equilibrio ($E = 0$) y para calcular el potencial de la reacción se aplica la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log K_c$$

Las semirreacciones que tienen lugar en la reacción propuesta son:



El valor de E° es:

$$E^\circ = \frac{0,0592}{2} \cdot \log(6,5 \cdot 10^{-58}) \quad \rightarrow \quad E^\circ = -1,69 \text{ V}$$

Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la celda, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que si para la reacción $E^\circ < 0$, entonces $\Delta G^\circ > 0$ y el proceso redox es no espontáneo.

El valor del potencial de la reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{oxidante}} - E^\circ_{\text{reductor}}$$

Para este caso se cumple que:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}} - E^\circ_{\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+}} < 0 \quad \rightarrow \quad E^\circ_{\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}} < E^\circ_{\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+}}$$

Por lo tanto, la reacción se produce en sentido contrario al propuesto y el Co^{3+} oxida al Sn^{2+} .

La respuesta correcta es la **d**.

1.242. Al sumergir una lámina de cobre en una disolución ligeramente ácida ($\text{pH} = 2$) que contiene AgNO_3 $0,01 \text{ M}$, se observa, con el tiempo, que la disolución toma un color azul y que la lámina metálica se oscurece. Sabiendo que: $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$, este fenómeno se puede explicar:

- Por la oxidación del cobre a óxido de cobre por el medio ácido ($\text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{H}_2$).
- Por la reducción de la plata a plata metal por el medio ácido ($4 \text{Ag}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2$).
- Por la presencia de impurezas que, en presencia de lata, dan color azul.
- Por la reacción entre el cobre y la plata: $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}(\text{s})$.
- Ninguna de las respuestas anteriores puede explicarlo.

(O.Q.L. País Vasco 2014)

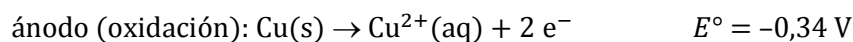
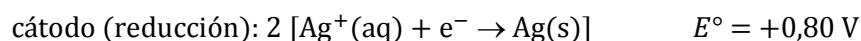
Para que una reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

En este caso, la aparición con el tiempo, de color azul en la disolución y el oscurecimiento de la lámina de cobre, indican la formación de Cu^{2+} y de Ag , respectivamente.

De acuerdo con esto, las semirreacciones que tienen lugar son:



Sumando ambas, se obtiene la reacción global:



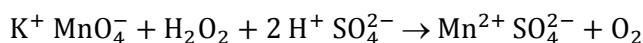
La respuesta correcta es la **d**.

1.243. Ajustando por el método del número de oxidación la reacción de permanganato de potasio con agua oxigenada en medio ácido (H_2SO_4) se obtiene:

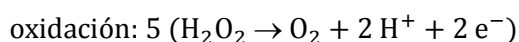
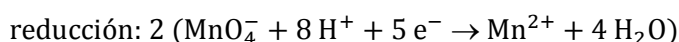
- a) $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- b) $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{KSO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 2 \text{KSO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- e) $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

(O.Q.L. País Vasco 2014)

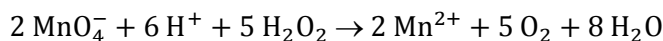
La ecuación iónica es:



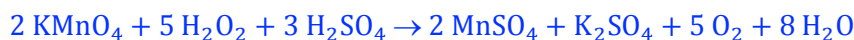
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (3SO_4^{2-} y 2K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



La respuesta correcta es la **a**.

1.244. La fuerza electromotriz de una pila:

- a) Depende de las sustancias que intervienen en las reacciones del electrodo y de sus concentraciones.
- b) No depende de la concentración.
- c) Solo depende de la concentración.
- d) No puede descomponerse en la suma algebraica de dos potenciales parciales.
- e) No depende de las sustancias que intervienen en las reacciones del electrodo.

(O.Q.L. País Vasco 2014)

El potencial o fuerza electromotriz de una pila en condiciones estándar (25°C y 1 atm y disoluciones 1 M) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

Si las especies iónicas tienen concentraciones diferentes a 1 M , se aplica la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.245. Para una pila voltaica formada por plata y cobre, el ánodo y el potencial de la pila en condiciones estándar son:

- a) Ag y $+1,14 \text{ V}$.
- b) Ag y $+0,46 \text{ V}$.
- c) Cu y $+0,46 \text{ V}$.
- d) Cu y $-0,46 \text{ V}$.
- e) Cu y $+0,12 \text{ V}$.

(Datos: $E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$)

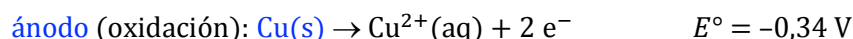
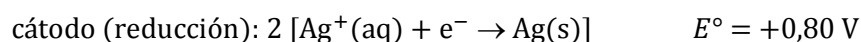
(O.Q.N. Madrid 2015)

Para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la pila, E° , viene dado por la expresión:

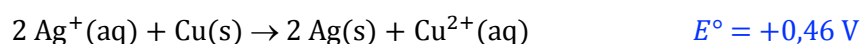
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha pila son:



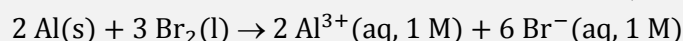
La reacción global que tiene lugar es:



La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Asturias 2010).

1.246. La variación de energía de Gibbs estándar, $\Delta_r G^\circ$ (en kJ mol^{-1}) de la siguiente reacción:

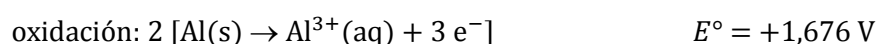


a partir de los potenciales de reducción $E^\circ (\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,676 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Br}_2 | \text{Br}^-) = +1,065 \text{ V}$, es:

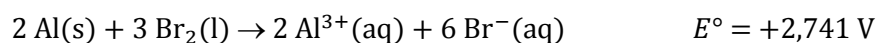
- a) $-1,17 \cdot 10^2$
- b) $1,17 \cdot 10^2$
- c) $3,53 \cdot 10^2$
- d) $-5,29 \cdot 10^3$
- e) $-1,59 \cdot 10^3$

(O.Q.N. Madrid 2015)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La reacción global es:



La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la reacción, E° , es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

siendo n el número de electrones intercambiados en la reacción.

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -6 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (+2,741 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -1,59 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **e**.

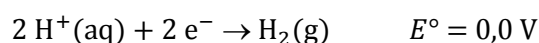
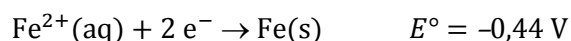
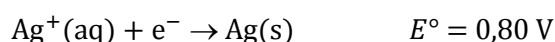
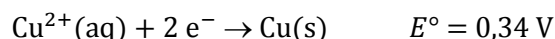
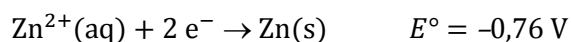
(Cuestión similar a la propuesta en Alicante 2013).

1.247. ¿Cuál de los siguientes iones es el agente oxidante más fuerte?

- a) $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- b) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
- c) $\text{Ag}^+(\text{aq})$
- d) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- e) $\text{H}^+(\text{aq})$

(O.Q.N. Madrid 2015)

Consultando la bibliografía las semirreacciones correspondientes a los potenciales de reducción dados son:



De los iones propuestos, el agente oxidante más fuerte es Ag^+ ($E^\circ = 0,80 \text{ V}$), ya que es el que tiene un mayor potencial de electrodo.

La respuesta correcta es la c.

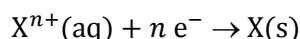
(Deberían haberse proporcionado los potenciales de reducción de los iones propuestos).

1.248. Se hace pasar la misma cantidad de carga eléctrica continua a través de diferentes disoluciones 0,5 M de los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ y Cr^{2+} . ¿Cuál de los metales se deposita en mayor cantidad (en moles)?

- a) Cu
- b) Ni
- c) Al
- d) Ag
- e) Cr

(O.Q.N. Madrid 2015)

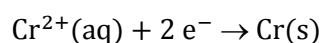
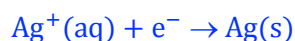
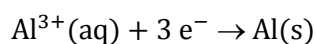
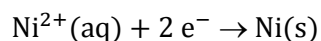
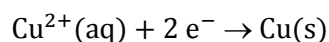
La ecuación química correspondiente a la reducción del metal X en el cátodo es:



Suponiendo que por la cuba electrolítica pasan Q culombios de carga, la ecuación general que permite calcular la cantidad de elemento que se deposita es:

$$Q \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{F \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol metal}}{n \text{ mol e}^-} = \frac{Q}{F n} \text{ mol}$$

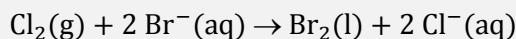
Las semirreacciones correspondientes a las reducciones de los cationes propuestos son:



Se deposita **mayor cantidad del elemento** que **necesite menor número de electrones, n** , para reducir a su catión. De los elementos propuestos, el que mejor cumple esa condición es **Ag**, que solo necesita un electrón.

La respuesta correcta es la **d**.

1.249. El potencial estándar E° de la siguiente reacción es +0,283 V. ¿Cuál de los siguientes cambios producirá un aumento del potencial?



- a) Aumentar $[\text{Br}^-]$.
- b) Aumentar $[\text{Cl}^-]$.
- c) Aumentar el tamaño de los electrodos.
- d) Disminuir $[\text{Br}^-]$.
- e) Diluir la disolución.

(O.Q.N. Madrid 2015)

La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

En este caso en que por ser condiciones estándar, $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$, el valor del potencial viene dado por:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Br}^-]^2}$$

La única forma propuesta **para aumentar el potencial de la reacción es aumentar el valor de $[\text{Br}^-]$** , ya que hace que el segundo término de la ecuación sea más pequeño.

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Sevilla 2010).

1.250. En la protección anódica contra la corrosión (oxidación del hierro), ¿cuál de los siguientes metales puede actuar como ánodo de sacrificio?

- a) Ag
- b) Cu
- c) Ni
- d) Zn
- e) Pb

(Datos. ($E^\circ \text{Ag}^+ | \text{Ag} = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ \text{Ni}^{2+} | \text{Ni} = -0,257 \text{ V}$; $E^\circ \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ \text{Pb}^{2+} | \text{Pb} = -0,125 \text{ V}$; $E^\circ \text{Fe}^{2+} | \text{Fe} = -0,44 \text{ V}$)

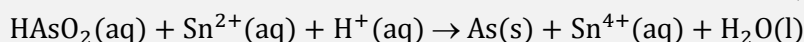
(O.Q.N. Madrid 2015)

El mejor metal de los propuestos para proteger de la corrosión al hierro actuando como **ánodo de sacrificio** es aquel que tenga el **potencial de reducción más bajo**, lo que quiere decir que es el metal más fácil de oxidar. De los metales propuestos el más apropiado es el **zinc** ($E^\circ \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} = -0,76 \text{ V}$).

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Valencia 2011).

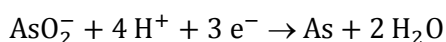
1.251. Identifique cuál es el agente oxidante en la siguiente reacción (no ajustada):



- a) $\text{HAsO}_2(\text{aq})$
- b) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$
- c) $\text{H}^+(\text{aq})$
- d) $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

(O.Q.L. La Rioja 2015)

El **agente oxidante** es la especie que se reduce, es decir que capta electrones. En esta reacción es el HAsO_2 :



La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en La Rioja 2006).

1.252. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones representa una reacción de oxidación-reducción?

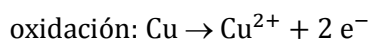
- a) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- d) $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

(O.Q.L. La Rioja 2015)

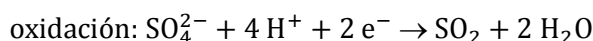
Una reacción puede clasificarse como redox si las especies que intervienen en ella varían su número de oxidación y, por tanto, intercambian electrones.

En la reacción, $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, se cumple que:

- El **Cu** actúa como **reductor** ya que cede electrones y se oxida:



- El H_2SO_4 actúa como **oxidante** ya que gana electrones y se reduce:

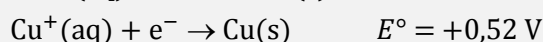


En el resto de las reacciones, ninguna de las especies cambia de número de oxidación.

La respuesta correcta es la **d**.

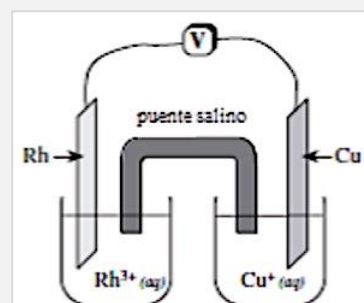
(Cuestión similar a las propuestas en Burgos 1998, Valencia 2011 y La Rioja 2012).

1.253. Considere la siguiente célula electroquímica y los potenciales de reducción estándar:



¿Cuál será la dirección del flujo de los electrones en el circuito externo si las concentraciones de Rh^{3+} y Cu^+ en cada compartimento son 1 M?

- a) Desde el ánodo de Rh hasta el cátodo de Cu.
- b) Desde el cátodo de Rh hasta el ánodo de Cu.
- c) Desde el ánodo de Cu hasta el cátodo de Rh.
- d) Desde el cátodo de Cu hasta el ánodo de Rh.



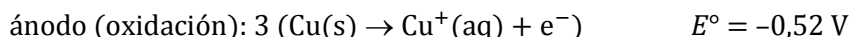
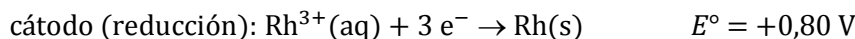
(O.Q.L. La Rioja 2015)

Una célula electroquímica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

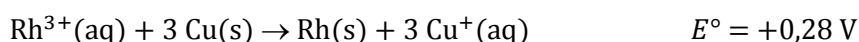
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha célula son:



La reacción global es:



Los **electrones** de la célula **se dirigen** por el circuito externo de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, por tanto, **desde el ánodo (Cu) hacia el cátodo (Rh)**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.254. Para las siguientes sustancias, ¿cuál es la secuencia correcta en la que aumentando el presenta el número de oxidación del oxígeno?

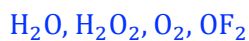
- a) O_2 , H_2O , OF_2 , H_2O_2
- b) H_2O , H_2O_2 , O_2 , OF_2
- c) H_2O_2 , O_2 , H_2O , OF_2
- d) OF_2 , O_2 , H_2O_2 , H_2O

(O.Q.L. La Rioja 2015) (O.Q.L. Castilla y León 2015)

Teniendo en cuenta que en las especies dadas el número de oxidación del hidrógeno +1 y del flúor -1, el número de oxidación del oxígeno en las mismas es:

- En el O_2 : $x = 0$
- En el H_2O : $2(+1) + x = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -2$
- En el OF_2 : $x + 2(-1) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = +1$
- En el H_2O_2 : $2(+1) + 2(x) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = -1$

La secuencia con orden creciente de número de oxidación del oxígeno es:



La respuesta correcta es la **b**.

1.255. Calcule la masa de sodio que se deposita en una cuba electrolítica cuando circulan 0,500 A durante 1,00 h a través de una disolución de Na^+ :

- a) 0,0071 g
- b) 0,071 g
- c) 0,858 g
- d) 0,429 g
- e) 0,482 g

(O.Q.L. Madrid 2015)

La cantidad de corriente que circula por la cuba es:

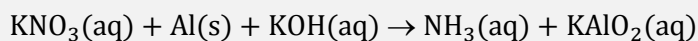
$$Q = (0,500 \text{ A}) \cdot (1,00 \text{ h}) \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} = 0,0187 \text{ mol e}^-$$

Relacionando moles de electrones con Na se obtiene la masa de este que se deposita:

$$0,0187 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{23,0 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} = 0,429 \text{ g Na}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.256. Considerando la reacción redox (sin ajustar):

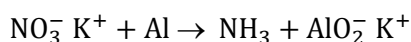


¿Cuántos moles de amoníaco se obtienen si reacciona un mol de aluminio?

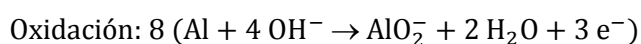
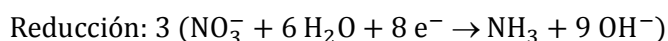
- a) 2
- b) 5/3
- c) 1
- d) 2/5
- e) 3/8

(O.Q.L. Madrid 2015)

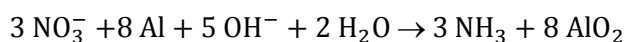
La ecuación iónica inicial es:



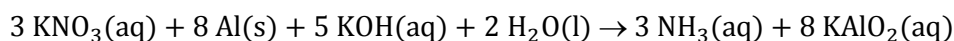
Las semirreacciones son:



La ecuación iónica final es:



Añadiendo en ambos miembros los iones que faltan (8 K⁺) la ecuación molecular final es:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se observa que **3/8 mol de Al** producen 1 mol de NH₃.

La respuesta correcta es la **e**.

1.257. En la siguiente reacción:

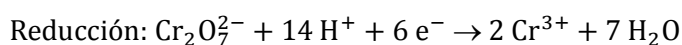


el agente oxidante y el reductor son, respectivamente:

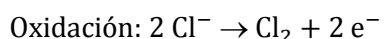
- a) K₂Cr₂O₇ y HCl
- b) K₂Cr₂O₇ y Cl₂
- c) KCl y K₂Cr₂O₇
- d) Cl₂ y K₂Cr₂O₇
- e) HCl y CrCl₃

(O.Q.L. Madrid 2015)

Las semirreacciones son:



▪ El **K₂Cr₂O₇** es el **oxidante** la especie que gana electrones y se reduce.



- El HCl es el reductor la especie que cede electrones y se oxida.

La respuesta correcta es la a.

1.258. En el interior de las células ocurren muchas reacciones de transferencia de electrones (redox). Un ejemplo importante son las reacciones que ocurren en la cadena respiratoria. Uno de los pasos de esta cadena respiratoria (donde interviene el complejo I) sucede a través de una serie de reacciones intermedias, entre las que se encuentra una transferencia electrónica entre una molécula de NAD (dinucleótido de adenina y nicotamida) y otra de ubiquinona (UQ). Conociendo los potenciales de reducción (en condiciones fisiológicas, pH = 7) de estas dos moléculas, ¿cómo cree que sucederá esta transferencia?

- El NAD reducido (NADH) cede electrones a la ubiquinona oxidada (UQ).
- El NAD oxidado (NAD⁺) cede electrones a la ubiquinona reducida (UQH₂).
- La ubiquinona reducida (UQH₂) cede electrones al NAD oxidado (NAD⁺).
- La ubiquinona reducida (UQH₂) oxida al NAD reducido (NADH).
- La ubiquinona oxidada (UQ) cede electrones al NAD reducido (NADH).

(Datos. $E^\circ(\text{NAD}^+ | \text{NADH}) = -220 \text{ mV}$; $E^\circ(\text{UQ} | \text{UQH}_2) = +100 \text{ mV}$)

(O.Q.L. Madrid 2015)

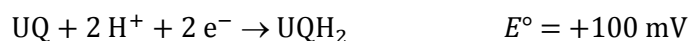
Se trata de una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

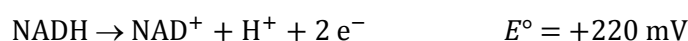
se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha pila son:

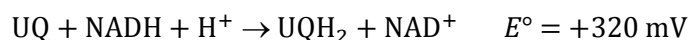
- La ubiquinona (UQ/UQH₂) es el electrodo que tiene mayor potencial, por lo tanto, la ubiquinona (UQ) es el oxidante que capta electrones y se reduce a UQH₂:



- El NAD (NAD⁺ | NADH) es el electrodo que tiene menor potencial, por lo tanto, el NADH es el reductor que cede electrones y se oxida a NAD⁺:



La reacción global es:



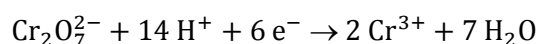
La respuesta correcta es la a.

1.259. En la reducción del dicromato al catión Cr³⁺, cada átomo de cromo:

- Cede un electrón.
- Gana un electrón.
- Gana 6 electrones.
- Cede 6 electrones.
- Gana 3 electrones.

(O.Q.L. País Vasco 2015)

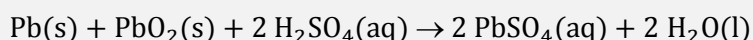
La semirreacción de reducción del Cr₂O₇²⁻ a Cr³⁺ es:



Como se observa, cada átomo de cromo gana 3 electrones.

La respuesta correcta es la **e**.

1.260. Considere la reacción:



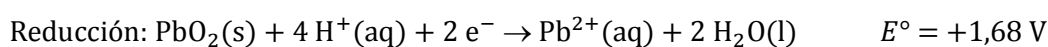
¿Cuál es el potencial estándar?

- a) +1,32 V
- b) -1,32 V
- c) +2,04 V
- d) -0,571 V
- e) -4,667 V

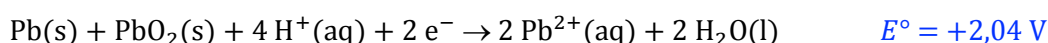
(Datos. E° : $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb} = -0,36 \text{ V}$; $\text{PbO}_2 | \text{Pb}^{2+} = +1,68 \text{ V}$)

(O.Q.L. País Vasco 2015)

Se trata de la reacción de descarga de las baterías de los automóviles. A partir de los datos propuestos se pueden escribir las siguientes semirreacciones:



Sumando ambas se obtiene la reacción global con su potencial:



La respuesta correcta es la **c**.

1.261. En lo que respecta a un buen oxidante:

- a) Será una especie fácilmente oxidable, con un alto potencial de reducción.
- b) Será una especie fácilmente reducible, con un alto potencial de reducción.
- c) Será una especie fácilmente oxidable, con un bajo potencial de reducción.
- d) Será una especie fácilmente reducible, con un bajo potencial de reducción.
- e) Deberá contener oxígeno.

(O.Q.L. País Vasco 2015)

Un buen **oxidante** es una especie **fácilmente reducible** que **tiene un alto potencial de reducción**.

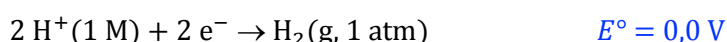
La respuesta correcta es la **b**.

1.262. El par de referencia para medir potenciales de electrodo es:

- a) El par $\text{O}_2\text{(g)} | \text{H}_2\text{O}$
- b) El par $\text{H}^+ | \text{H}_2\text{(g)}$
- c) El par $\text{O}_2\text{(g)} | \text{H}_2\text{(g)}$
- d) El par $\text{H}^+ | \text{OH}^-$
- e) El par $\text{OH}^- | \text{H}_2\text{(g)}$

(O.Q.L. País Vasco 2015)

El **par de referencia** para medir potenciales de electrodo es **$\text{H}^+ | \text{H}_2\text{(g)}$** al que corresponde la siguiente semirreacción de reducción:



La respuesta correcta es la **b**.

1.263. El dicromato de potasio reacciona con los alcoholes primarios produciendo aldehídos, los cuales pueden transformarse posteriormente en ácidos carboxílicos. En una primera etapa, el etanol se transforma en etanal en medio de ácido sulfúrico de acuerdo con la siguiente reacción:



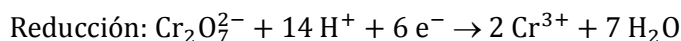
Indique cuál o cuáles de las siguientes proposiciones son correctas:

1. El dicromato de potasio oxida y el estado de oxidación del cromo en esta sustancia es +6.
2. El etanol es el reductor.
3. El ácido sulfúrico es el oxidante de la reacción.
4. El estado de oxidación del cromo en el dicromato de potasio es +7 y en el sulfato de cromo es +3.
5. El etanal es el reductor cuando es transformado en ácido etanoico.

- a) 1
- b) 4
- c) 2 y 5
- d) 1 y 3
- e) 1, 2 y 4

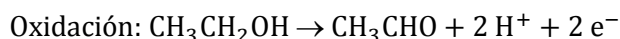
(O.Q.L. Galicia 2015)

1. Verdadero.



El dicromato es el oxidante que gana 3e^- y el cromo pasa de estado de oxidación +6 a +3 y se reduce.

2. Verdadero.

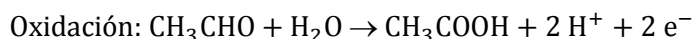


El etanol es el reductor que cede 2e^- y se oxida a etanal.

3. Falso. La misión del ácido sulfúrico en la reacción es ceder protones y recoger cationes.

4. Falso. Se ha demostrado en el apartado 1.

5. Verdadero.



El etanal es el reductor que cede 2e^- y se oxida a ácido etanoico.

La respuesta correcta es la **a**.

1.264. ¿Cuál de las siguientes especies será oxidada por HCl 1 M?

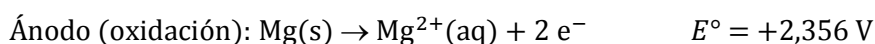
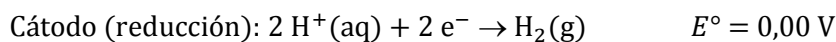
- a) Ag
- b) Mg
- c) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$
- d) Cu

(Datos: $E^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+} | \text{Mg}) = -2,356 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}) = -0,137 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$)

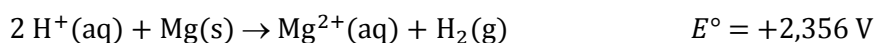
(O.Q.N. Alcalá 2016)

Como el potencial normal de electrodo del par $\text{H}^+ | \text{H}_2$ es $E^\circ = 0 \text{ V}$, el único ion que puede ser oxidado por el H^+ procedente del HCl es aquel que tenga un potencial de electrodo menor. De las especies propuestas, **Mg** es la que cumple dicha condición, $E^\circ = -2,356 \text{ V}$.

Las semirreacciones correspondientes son:



La reacción global es:



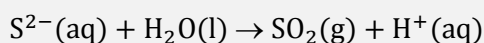
Como se observa, $E^\circ > 0$, y sabiendo que la expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

se deduce que, $\Delta G^\circ < 0$, por lo que la reacción de HCl con Mg es un **proceso espontáneo**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.265. Para la semirreacción redox en medio ácido:

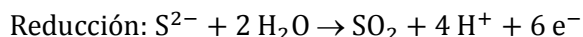


una vez ajustada, el número de electrones que intervienen es:

- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 6

(O.Q.L. Galicia 2016)

La semirreacción ajustada es:



En la semirreacción se han intercambiado **6 electrones**.

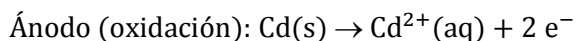
La respuesta correcta es la **d**.

1.266. La fem de la pila $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}(1 \text{ M}) \mid \mid \text{H}^+(1 \text{ M}) \mid \text{H}_2(1 \text{ atm}) \mid \text{Pt}$, es de +0,40 V. ¿Cuál es el potencial normal de reducción del cadmio?

- a) $E^\circ = +0,40 \text{ V}$
- b) $E^\circ = -0,40 \text{ V}$
- c) $E^\circ = +0,80 \text{ V}$
- d) $E^\circ = -0,20 \text{ V}$

(O.Q.L. Galicia 2016)

De acuerdo con la notación abreviada de la pila, las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial normal de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = E_{\text{H}^+ \mid \text{H}_2}^\circ - E_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}}^\circ$$

Sustituyendo se obtiene:

$$0,40 \text{ V} = 0 \text{ V} - E_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}}^\circ \quad E_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}}^\circ = -0,40 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.267. De las diferentes notaciones de células galvánicas que se pueden formar combinando los electrodos $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$, $\text{Cu}^+ | \text{Cu}$ y $\text{Al}^{3+} | \text{Al}$, ¿cuál tendrá mayor potencial normal?

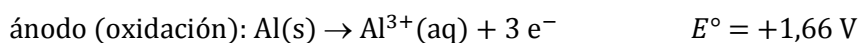
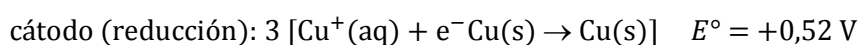
- a) $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Cu}^+ | \text{Cu}$
 b) $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Al}^{3+} | \text{Al}$
 c) $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$
 d) $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Cu}^+ | \text{Cu}$

(Datos. $E^\circ (\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^+ | \text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$)

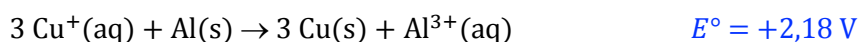
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2016) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2017)

Tendrá mayor potencial la célula formada por el par que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la misma, y que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, y que actúa como ánodo y reductor (se oxida).

De acuerdo con esto, los pares seleccionados son, respectivamente, $\text{Cu}^+ | \text{Cu}$ ($E^\circ = +0,52 \text{ V}$) y $\text{Al}^{3+} | \text{Al}$ ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$). Las semirreacciones correspondientes a la célula son:



La reacción global que tiene lugar es.



La notación abreviada que corresponde a esta célula es:



La respuesta correcta es la **d**.

(Para poder resolver esta cuestión ha sido necesario corregir la notación de las células propuestas).

1.268. Dada la reacción sin ajustar:

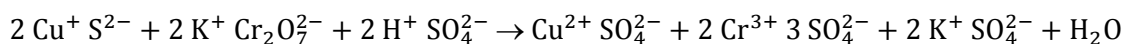


Indique cuál de las afirmaciones es verdadera:

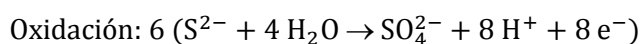
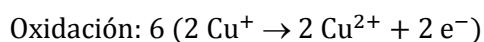
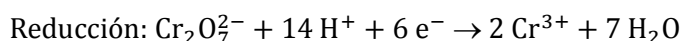
- a) El Cu se reduce, el Cr se oxida y el S no se modifica.
 b) El Cu se oxida, el Cr se reduce y el S no se modifica.
 c) El Cu se oxida, el Cr se reduce y el S se oxida.
 d) El Cu se oxida, el Cr se reduce y el S se reduce.
 e) No es una reacción redox.

(O.Q.L. País Vasco 2016)

La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



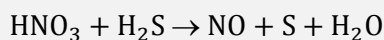
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que gana electrones y **se reduce**.

Cu^+ es el reductor, la especie que cede electrones y **se oxida**.

S^{2-} es el reductor, la especie que cede electrones y **se oxida**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.269. Considere la reacción sin ajustar:

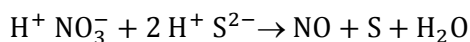


¿Cuál es la cantidad de electrones que el anión nitrato cede o gana en su transformación en monóxido de nitrógeno?

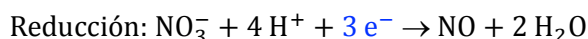
- a) Cede 1 electrón.
- b) Gana 1 electrón.
- c) Cede 3 electrones.
- d) Gana 3 electrones.
- e) No hay intercambio electrónico, dado que se trata de una reacción ácido-base.

(O.Q.L. País Vasco 2016)

La ecuación iónica es:



La semirreacción correspondiente al nitrato es:



La respuesta correcta es la **d**.

1.270. El valor de n en la fórmula $\text{Be}_n\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ es:

- a) 3
- b) 5
- c) 7
- d) 9
- e) 11

(O.Q.L. País Vasco 2016)

Sabiendo que los números de oxidación del Be, Al, Si y O son, respectivamente, +2, +3, +4 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$n(+2) + 2(+3) + 6(+4) + 18(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad n = 3$$

La respuesta correcta es la **a**.

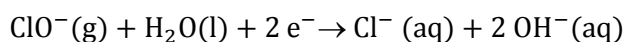
1.271. La lejía se usa como desinfectante doméstico porque:

- a) Tiene mucho cloruro.
- b) Es un oxidante.
- c) Es un abrasivo enérgico.
- d) Es anfótera (cuando está concentrada).

(O.Q.L. Murcia 2016)

La lejía de uso doméstico es una disolución alcalina de hipoclorito de sodio, NaClO , con una concentración en torno al 5 %.

En su uso doméstico **se comporta como oxidante** de la materia orgánica de acuerdo con la siguiente semirreacción:



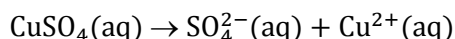
La respuesta correcta es la **b**.

1.272. Se realiza la electrólisis a un litro de disolución acuosa 0,0200 M de CuSO_4 con una intensidad de corriente de 2,00 A durante 36,0 min. ¿Cuál es la masa de cobre metálico que se deposita en el cátodo?

- a) 1,42 g
- b) 2,48 g
- c) 1,27 g
- d) 1,35 g

(O.Q.L. Madrid 2016)

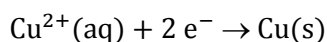
El sulfato de cobre(II) en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:



La cantidad de cobre que contiene la disolución a electrolizar es:

$$1,00 \text{ L CuSO}_4 \text{ } 0,0200 \text{ M} \cdot \frac{0,0200 \text{ mol CuSO}_4}{1,00 \text{ L CuSO}_4 \text{ } 0,0200 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol CuSO}_4} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1,27 \text{ g Cu}$$

La semirreacción que tiene lugar en el cátodo es:



Relacionando la cantidad de corriente que pasa por la cuba con la de Cu depositado:

$$(2,00 \text{ A}) \cdot (36,0 \text{ min}) \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1,42 \text{ g Cu}$$

Como se puede observar, **esta cantidad es inferior a la que contiene la disolución original**, que es la máxima que se puede depositar al estar pasando la corriente propuesta.

La respuesta correcta es la **c**.

1.273. Un reductor es una especie química:

- a) Que cede electrones a otra.
- b) En la que uno de sus átomos sufre una disminución de su número de oxidación.
- c) Que oxida a otra.
- d) Que reduce la velocidad de reacción.

(O.Q.L. Madrid 2016)

El **reductor** es la especie química que **cede electrones** y se oxida, por lo que aumenta su número de oxidación.

La respuesta correcta es la **a**.

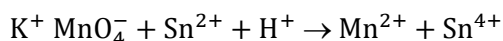
1.274. A un laboratorio de análisis llega una muestra proveniente de un río cercano a una planta industrial. Se sospecha que los niveles de catión $\text{Sn}(\text{II})$ pueden ser superiores a los marcados por la ley. Por ello, una alícuota de 10,0 mL de muestra se valora, en medio ácido, frente a una disolución de permanganato de potasio de concentración 0,250 M, de la que se gastan 14,00 mL en la valoración. ¿Cuál es la concentración de $\text{Sn}(\text{II})$ en la muestra del río?

- a) 0,140 M
- b) 0,875 M
- c) 0,635 M
- d) 0,320 M

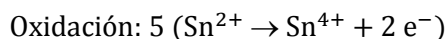
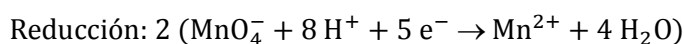
(Datos. $E^\circ (\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$; $E^\circ (\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$)

(O.Q.L. Madrid 2016)

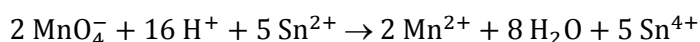
La ecuación iónica a ajustar es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Relacionando MnO_4^- con Sn^{2+} :

$$14,00 \text{ mL MnO}_4^- \cdot 0,250 \text{ M} \cdot \frac{0,250 \text{ mmol MnO}_4^-}{1 \text{ mL MnO}_4^- \cdot 0,250 \text{ M}} \cdot \frac{5 \text{ mmol Sn}^{2+}}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} = 8,75 \text{ mmol Sn}^{2+}$$

La concentración de la disolución de Sn^{2+} es:

$$\frac{8,75 \text{ mmol Sn}^{2+}}{10,0 \text{ mL disolución}} = 0,875 \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.275. En unas prácticas del Grado de Química se monta la siguiente célula electroquímica: una semicélula contiene una disolución saturada de hidróxido de zinc ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-17}$) en contacto con un electrodo zinc, y la otra semicélula contiene una disolución de 10^{-4} M de sulfato de zinc en contacto con otro electrodo de zinc. Ambos compartimentos se ponen en contacto con un puente salino adecuado y se mide el potencial de la pila. ¿En qué dirección fluirán los electrones?

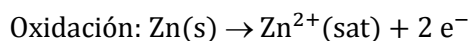
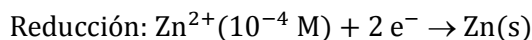
- Desde el ánodo de $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$ hasta el cátodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) \mid \text{Zn}$.
- Desde el cátodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) \mid \text{Zn}$ hasta el ánodo de $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$.
- Desde el ánodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) \mid \text{Zn}$ hasta el cátodo de $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$.
- Desde el cátodo de $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$ hasta el ánodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) \mid \text{Zn}$.

(O.Q.L. La Rioja 2016)

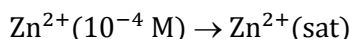
La célula propuesta está formada por dos electrodos idénticos pero con diferente concentración iónica y se denominan **células de concentración**.

El proceso espontáneo en una célula de concentración siempre tiene lugar en el sentido de dilución de la disolución más concentrada, mientras que la disolución diluida se hace más concentrada. Por lo tanto, el electrodo $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$ actúa como ánodo y el $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) \mid \text{Zn}$ es el cátodo.

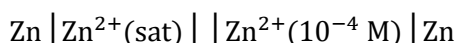
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La reacción global es:



La notación de la célula es:



En esta célula, los electrones fluyen de forma espontánea desde el **ánodo $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$** hasta el **cátodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) \mid \text{Zn}$** .

La respuesta correcta es la **a**.

1.276. Dados los siguientes potenciales de reducción estándar (E°) en medio ácido:

$$E^\circ(\text{I}_2 \mid \text{I}^-) = +0,54 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V} \quad E^\circ(\text{SO}_4^{2-} \mid \text{SO}_3^{2-}) = +0,20 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_2 \mid \text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

Indique cuál de las siguientes afirmaciones es falsa:

- El I_2 oxida al SO_3^{2-} reduciéndose a I^- .
- El ion Sn^{2+} es capaz de reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} oxidándose a Sn^{4+} .
- El Cl_2 oxida al H_2O a O_2 reduciéndose a Cl^- .
- El Fe^{2+} reduce al I_2 a I^- oxidándose a Fe^{3+} .

(O.Q.L. La Rioja 2016)

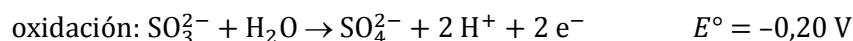
Para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la pila, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

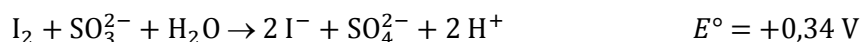
se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

- Verdadero. El I_2 oxida al SO_3^{2-} reduciéndose a I^- .

Las semirreacciones son:



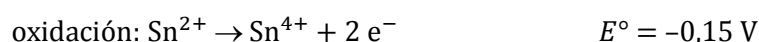
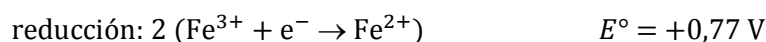
La reacción global que tiene lugar es:



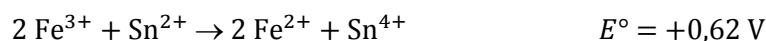
Como se cumple que $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea.

- Verdadero. El ion Sn^{2+} es capaz de reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} oxidándose a Sn^{4+} .

Las semirreacciones son:



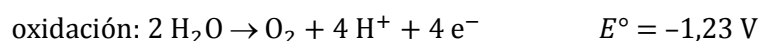
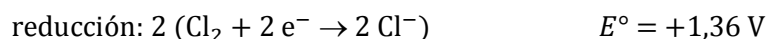
La reacción global que tiene lugar es:



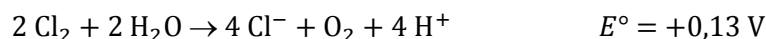
Como se cumple que $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea.

- Verdadero. El Cl_2 oxida al H_2O a O_2 reduciéndose a Cl^- .

Las semirreacciones son:



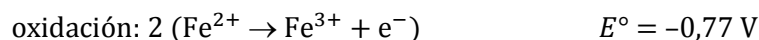
La reacción global que tiene lugar es:



Como se cumple que $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea.

d) **Falso.** El Fe^{2+} reduce al I_2 a I^- oxidándose a Fe^{3+} .

Las semirreacciones son:



La reacción global que tiene lugar es:



Como se cumple que $E^\circ < 0$, la reacción es no espontánea.

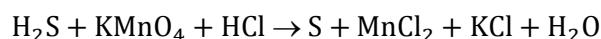
La respuesta correcta es la **d**.

1.277. El sulfuro de hidrógeno reacciona con permanganato de potasio en medio ácido para dar azufre dicloruro de manganeso, además de cloruro de potasio y agua. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es falsa:

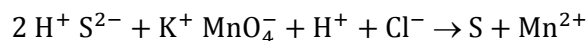
- a) En el proceso de reducción se forma agua.
- b) La oxidación produce azufre.
- c) El permanganato de potasio es el agente oxidante.
- d) El sulfuro de hidrógeno es el agente oxidante

(O.Q.L. La Rioja 2016)

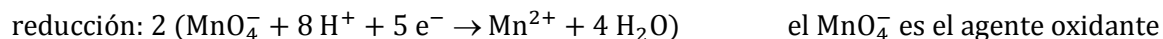
La reacción redox propuesta es:



La ecuación iónica es:



Las semirreacciones son:



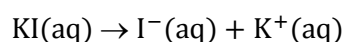
La respuesta correcta es la **d**.

1.278. Se puede producir yodo aplicando una corriente a una disolución de yoduro de potasio. Calcule el tiempo necesario para que una corriente de 10,0 A produzca 6,0 g de yodo.

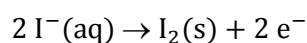
- a) 3,8 s
- b) 7,6 min
- c) 11,4 min
- d) 3,8 h

(O.Q.N. El Escorial 2017)

El yoduro de potasio en disolución acuosa se encuentra ionizado según la ecuación:



La semirreacción de oxidación que tiene lugar en el cátodo es:



Relacionando la cantidad de I_2 con los electrones necesarios:

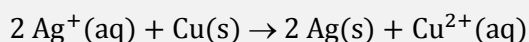
$$6,0 \text{ g I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g I}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol I}_2} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 4,56 \cdot 10^3 \text{ C}$$

El tiempo necesario para que pase esa cantidad de corriente por la celda electrolítica es:

$$t = \frac{4,56 \cdot 10^3 \text{ C}}{10,0 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 7,60 \text{ min}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.279. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 25 °C?

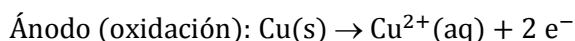
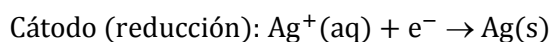


Semirreacción	E° (V)
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34

- a) $6,0 \cdot 10^7$
- b) $3,6 \cdot 10^{15}$
- c) $3,6 \cdot 10^{38}$
- d) $4,2 \cdot 10^{42}$

(O.Q.N. El Escorial 2017)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El potencial de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

Para este caso:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = +0,46 \text{ V}$$

Aplicando la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

En el equilibrio se cumple que $E = 0$ y $Q = K$ con lo que la expresión anterior queda como:

$$E^\circ = \frac{0,0592}{n} \log K$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$\log K = \frac{2 \cdot 0,46}{0,0592} = 15,5 \quad \rightarrow \quad K = 3,5 \cdot 10^{15}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Córdoba 2007).

1.280. ¿Cuál es el signo de ΔG° y el valor de K para una celda electroquímica con $E_{\text{celda}}^\circ = +0,80$ V en el equilibrio?

- | | ΔG° | K |
|----|------------------|-----|
| a) | - | > 1 |
| b) | + | > 1 |
| c) | + | < 1 |
| d) | - | < 1 |

(O.Q.N. El Escorial 2017)

En el equilibrio se cumple que $E = 0$, por lo tanto, teniendo en cuenta las diferentes expresiones de ΔG° se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -nFE^\circ \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K \end{array} \right\} \rightarrow \ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} \rightarrow K = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$$

Una celda electroquímica es aquella en la que $E^\circ > 0$, por lo que se cumple que $\Delta G^\circ < 0$ y $K > 1$, y la tiene reacción que tiene lugar es espontánea.

La respuesta correcta es la **a**.

1.281. ¿Cuál de las siguientes reacciones es un reacción redox?

- a) $4 \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 4 \text{LiAlH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{LiOH} + \text{Al}(\text{OH})_3$
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH} + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$
- d) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. El Escorial 2017)

Si en un compuesto la relación H/C aumenta o la relación O/C disminuye en el transcurso de la reacción es que se produce una reducción.

a) **Verdadero**. En la cetona, H/C = 6/3; mientras que en el alcohol, H/C = 8/3, por lo tanto, la reacción propuesta es una reacción redox en la que la cetona se reduce a alcohol. Si se mira la relación O/C, se observa que es la misma en ambos, 1/3.

b) Falso. En el alcohol, H/C = 6/2 = 3; mientras que en el hidrocarburo, H/C = 4/3 = 2, por lo tanto, la reacción propuesta es una reacción redox en la que el alcohol se reduce a hidrocarburo.

En el alcohol, O/C = 1/2; mientras que en el hidrocarburo, O/C = 0/2 = 0, por lo tanto, la reacción propuesta es una reacción redox en la que el alcohol se oxida a hidrocarburo. Como se observa, lo que se obtiene para ambos elementos es contradictorio, por lo tanto, no se trata de una reacción redox.

c) Falso. Se trata de una reacción de neutralización entre el ácido acético y la base metilamina.

La respuesta correcta es la **a**.

1.282. En la celda galvánica:

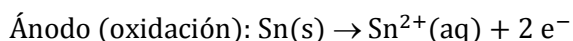
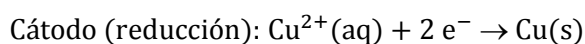


El potencial estándar es +0,48 V. Considerando que se comienza con concentraciones estándar, ¿cuáles son las concentraciones de Sn^{2+} y Cu^{2+} cuando la celda se ha descargado con el potencial de +0,45 V?

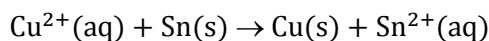
- a) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,47$ M y $[\text{Cu}^{2+}] = 1,53$ M
- b) $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,00$ M
- c) $[\text{Sn}^{2+}] = 1,53$ M y $[\text{Cu}^{2+}] = 0,47$ M
- d) $[\text{Sn}^{2+}] = 1,85$ M y $[\text{Cu}^{2+}] = 0,15$ M

(O.Q.N. El Escorial 2017)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La reacción global es:



El potencial normal de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

Para este caso:

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^{\circ} = +0,48 \text{ V}$$

Al descargarse la celda las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1 M, por lo que para calcular el potencial de la célula es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

El valor del potencial de la celda indica que se trata de una reacción espontánea, por lo que las concentraciones iónicas en ese instante serán:

$$[\text{Cu}^{2+}] = (1,00 - x) \text{ M} \quad [\text{Sn}^{2+}] = (1,00 + x) \text{ M}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación de Nernst se obtiene:

$$0,45 = 0,48 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{(1,00 + x)}{(1,00 - x)} \rightarrow x = 0,82 \text{ M}$$

Los valores de las concentraciones iónicas son:

$$[\text{Cu}^{2+}] = (1,00 - 0,82) \text{ M} = 0,18 \text{ M} \quad [\text{Sn}^{2+}] = (1,00 + 0,82) \text{ M} = 1,82 \text{ M}$$

La respuesta que más se aproxima a la correcta es la **d**.

1.283. Calcule el potencial de electrodo, E , para el electrodo plata-cloruro de plata, $\text{KCl}(\text{aq})$ 0,800 M a 25 °C.

- a) +1,37 V
- b) +0,80 V
- c) +0,57 V
- d) +0,23 V

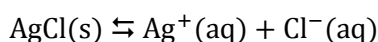
(Datos. $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$, $E^{\circ} = +0,79 \text{ V}$; $K_{\text{s}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$)

(O.Q.N. El Escorial 2017)

Como la concentración del electrodo es diferente a la estándar, disolución 1 M, para calcular el potencial del mismo es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]}$$

El equilibrio de solubilidad del AgCl es:



El producto de solubilidad, K_s , del AgCl es:

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

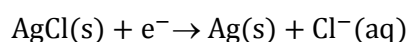
de donde se obtiene que:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_s} = 0,79 - 0,0592 \cdot \log \left(\frac{0,800}{1,8 \cdot 10^{-10}} \right) = +0,22 \text{ V}$$

La reacción que tiene lugar en el electrodo plata-cloruro de plata es:



La ecuación para calcular el potencial correspondiente a este electrodo:

$$E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag} | \text{Cl}^-} = 0,22 - 0,0592 \cdot \log [\text{Cl}^-] = +0,22 \text{ V}$$

El valor del potencial es:

$$E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag} | \text{Cl}^-} = 0,22 - 0,0592 \cdot \log (0,800) = +0,23 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la **d**.

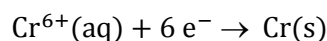
1.284. Se quiere cromar el frontal de una llanta (39,0 cm de diámetro) de un vehículo con una capa de 0,200 mm de espesor mediante una disolución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, pasando una corriente de 30,0 A. ¿Cuánto tiempo se tardaría?

- a) 1.063,9 min
- b) 1,8 día
- c) 93.910,5 s
- d) 25,3 h

(Dato. Densidad Cr = 7,20 g cm^{-3})

(O.Q.L. Galicia 2017)

La semirreacción de reducción del Cr^{6+} , contenido en el dicromato, que tiene lugar en el cátodo es:



La cantidad de Cr que se necesita depositar es:

$$V = \pi \cdot \left(\frac{39,0 \text{ cm}}{2} \right)^2 \cdot (0,200 \text{ mm}) \cdot \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} = 13,2 \text{ cm}^3 \text{ Cr}$$

$$13,2 \text{ cm}^3 \text{ Cr} \cdot \frac{7,20 \text{ g Cr}}{1 \text{ cm}^3 \text{ Cr}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{52,0 \text{ g Cr}} = 1,83 \text{ mol Cr}$$

Relacionando moles de Cr y de electrones:

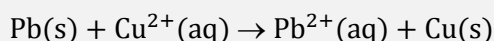
$$1,83 \text{ mol Cr} \cdot \frac{6 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cr}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 1,06 \cdot 10^6 \text{ C}$$

El tiempo necesario para que pase esa cantidad de corriente por la celda electrolítica es:

$$t = \frac{1,06 \cdot 10^6 \text{ C}}{30,0 \text{ A}} = 3,53 \cdot 10^4 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 589 \text{ min} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 9,81 \text{ h}$$

Ninguna respuesta es correcta.

1.285. A partir de los siguientes potenciales estándar de reducción indique cuál es el valor de ΔG° para la siguiente reacción:



a) -91 kJ mol^{-1}

b) $8,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

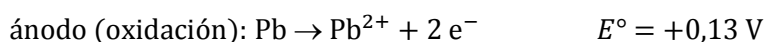
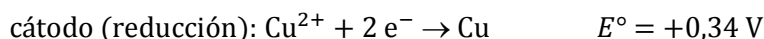
c) -25 kJ mol^{-1}

d) $-10,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Datos. $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$)

(O.Q.L. Galicia 2017)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



El potencial normal de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

Para este caso:

$$E^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = (0,34 \text{ V}) - (-0,13 \text{ V}) = +0,47 \text{ V}$$

La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la celda viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Como el número de electrones intercambiados es, $n = 2$, el valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (+0,47 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Luarca 2005 y otras).

1.286. ¿Qué afirmación es cierta?

a) El Cl^- puede oxidar al Br_2 .

b) El Br^- puede oxidar al Cl_2 .

c) El Cl_2 puede oxidar al Br^- .

d) El Cl_2 puede reducir al Br^- .

(O.Q.L. Madrid 2017)

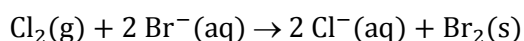
Teniendo en cuenta los datos de potencial estándar de reducción de los siguientes pares:

$$E^\circ(\text{Br}_2 | \text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}; E^\circ(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}.$$

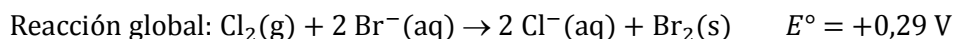
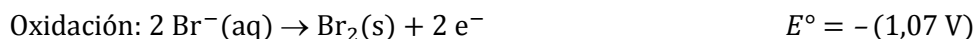
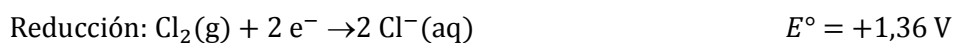
La especie más oxidante de ambas es la que tiene un mayor potencial de reducción, Cl_2 ($E^\circ = +1,36 \text{ V}$), por lo que será capaz de oxidar espontáneamente al Br^- ($E^\circ = +1,07 \text{ V}$).

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, la reacción es espontánea.

La respuesta correcta es la c.

(En esta cuestión se deberían haber proporcionado los valores de los potenciales de reducción de las especies propuestas tal como se ha hecho en el problema propuesto en Canarias 2009).

1.287. En el laboratorio se dispone de cuatro metales (M_1 , M_2 , M_3 y M_4) y de cuatro disoluciones de los correspondientes iones monovalentes (M_1^+ , M_2^+ , M_3^+ y M_4^+).

Se realizan varios experimentos en tubos de ensayo, de modo que cada metal se enfrenta a las disoluciones de los otros cationes metálicos. Los resultados obtenidos se reumen en la siguiente tabla adjunta (Sí: se observan cambios en la superficie del metal. No: no hay cambios en la superficie del metal).

Metal/Catión	M_1^+	M_2^+	M_3^+	M_4^+
M_1		No	No	Sí
M_2	Sí		Sí	Sí
M_3	Sí	No		Sí
M_4	No	No	No	

Indique cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera.

- El metal M_1 es el de mayor poder reductor.
- El orden de mayor a menor poder reductor de los metales estudiados es: $M_1 > M_3 > M_2 > M_4$.
- El orden de mayor a menor poder reductor de los metales estudiados es: $M_2 > M_3 > M_1 > M_4$.
- El metal M_2 es el de mayor poder oxidante.

(O.Q.L. Madrid 2017)

- Si el metal M_1 solo es capaz de reaccionar con la disolución del metal M_4^+ indica que M_1 es más reductor que M_4 pero menos que M_2 y M_3 .
- Si el metal M_2 es capaz de reaccionar con las disoluciones de los otros metales indica que M_2 es el metal más reductor que M_1 , M_3 y M_4 .
- Si el metal M_3 solo es capaz de reaccionar con las disoluciones de los metales M_1^+ y M_4^+ indica que M_1 es más reductor que M_1 y M_4 pero menos que M_2 .
- Si el metal M_4 no es capaz de reaccionar con las disoluciones de los otros metales indica que M_4 es el metal con menor poder reductor que M_1 , M_2 y M_3 .

De acuerdo con lo anteriormente expuesto el orden decreciente de poder reductor de los metales propuestos es:



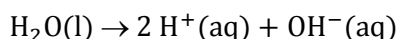
La respuesta correcta es la c.

1.288. Calcule la energía, medida en kWh, que se necesita para producir 1,0 kg de H₂ a partir de la electrólisis de agua si se opera a 1,6 V con un rendimiento del 90 %.

- a) 40
b) 47
c) 80
d) 37

(O.Q.L. Madrid 2017)

La ecuación química correspondiente a la disociación del agua es:



La ecuación química correspondiente a la semirreacción de formación del H₂ en la célula es:



La energía necesaria para obtener 1,0 kg de H₂ es:

$$1,0 \text{ kg H}_2 \cdot \frac{10^3 \text{ g H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,0 \text{ g H}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot 1,6 \text{ V} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ J}$$

Cambiando las unidades:

$$1,5 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} = 42 \text{ kWh}$$

La energía requerida teniendo en cuenta un rendimiento del proceso del 90 %:

$$42 \text{ kWh} \cdot \frac{100 \text{ kWh (real)}}{90 \text{ kWh (teórico)}} = 47 \text{ kWh}$$

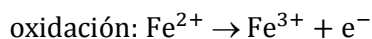
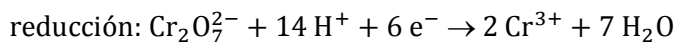
La respuesta correcta es la **b**.

1.289. ¿Cuál de las siguientes reacciones no es de oxidación-reducción?

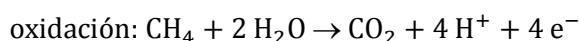
- a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+ + 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
c) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
d) $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{NaBr} \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{NaCl}(\text{aq})$

(O.Q.L. La Rioja 2017)

a) Falso. En la reacción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+ + 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$, las semirreacciones que tienen lugar son:

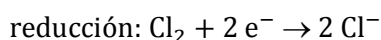


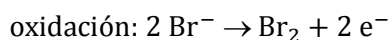
b) Falso. En la reacción $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, las semirreacciones que tienen lugar son:



c) **Verdadero**. La reacción $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, es una **reacción ácido-base**.

d) Falso. En la reacción $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{NaBr}(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{NaCl}(\text{aq})$, las semirreacciones que tienen lugar son:

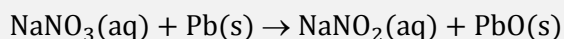




La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Alicante 2013).

1.290. El nitrito de sodio, un importante compuesto químico de la industria de colorantes, se produce mediante la reacción de nitrato de sodio con plomo de acuerdo con:

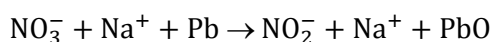


La especie oxidante es:

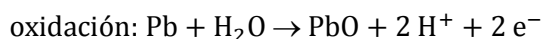
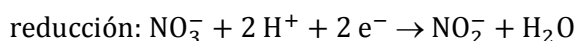
- a) Pb
- b) NO_3^-
- c) NO_2^-
- d) Pb^{2+}

(O.Q.L. La Rioja 2017)

La ecuación iónica correspondiente a ajustar es:



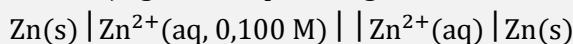
Las semirreacciones son:



La **especie oxidante** es el NO_3^- ya que se reduce a NO_2^- .

La respuesta correcta es la **b**.

1.291. El voltaje generado por la siguiente célula electroquímica es +20,0 mV a 25 °C.



El valor de $[\text{Zn}^{2+}]$ de la derecha de la pila será:

- a) Mayor que 0,100 M.
- b) Menor que 0,100 M.
- c) 0,100 M
- d) La concentración estándar 1,000 M.

(O.Q.L. La Rioja 2017)

La célula propuesta está formada por dos electrodos idénticos pero con diferente concentración iónica y se denominan células de concentración.

El proceso espontáneo en una célula de concentración siempre tiene lugar en el sentido de dilución de la disolución más concentrada, mientras que la disolución diluida se hace más concentrada. Por lo tanto, el electrodo $\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ (0,100 M) actúa como ánodo y el $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Zn}$ es el cátodo.

La fuerza electromotriz, E , de la célula de concentración se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Zn}} - E_{\text{Zn}^{2+}(0,100 \text{ M}) \mid \text{Zn}}$$

El potencial de cada electrodo es:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Zn}^{2+}(\text{cátodo}) \mid \text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}(\text{cátodo})]}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Zn}^{2+}(\text{ánodo}) \mid \text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}(\text{ánodo})]}$$

El potencial de la célula es:

$$E = \left(E_{\text{Zn}^{2+}(\text{cátodo})|\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}(\text{cátodo})]} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}(\text{ánodo})|\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}(\text{ánodo})]} \right)$$

$$= \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{cátodo})]}{[\text{Zn}^{2+}(\text{ánodo})]}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$0,020 = \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{cátodo})]}{0,100 \text{ M}} \quad \rightarrow \quad [\text{Zn}^{2+}(\text{cátodo})] = 0,47 \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **a**.

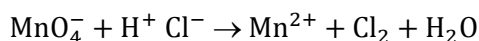
1.292. Dada la reacción sin ajustar:



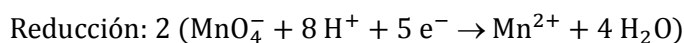
- a) El HCl es el reductor.
- b) El MnO_4^- se oxida.
- c) El Cl^- se reduce.
- d) El MnO_4^- es el reductor.
- e) No es una reacción redox.

(O.Q.L. País Vasco 2017)

La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



MnO_4^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Cl^- (HCl) es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

La respuesta correcta es la **a**.

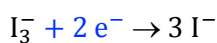
(Cuestión similar a la propuesta en País Vasco 2016).

1.293. En la semirreacción de reducción de triyoduro, I_3^- , a yoduro:

- a) Se libera un electrón por cada molécula de triyoduro.
- b) Se liberan dos electrones por cada molécula de triyoduro.
- c) Se liberan tres electrones por cada molécula de triyoduro.
- d) Se ganan dos electrones por cada molécula de triyoduro.
- e) Se ganan tres electrones por cada molécula de triyoduro.

(O.Q.L. País Vasco 2017)

La semirreacción de reducción del triyoduro a yoduro es:



La respuesta correcta es la **d**.

1.294. Un buen reductor se caracteriza por presentar un valor de E° :

- Positivo y elevado.
- Negativo y elevado en términos absolutos.
- Nulo.
- Elevado, sin importar el signo (negativo o positivo).
- Bajo, sin importar el signo (negativo o positivo).

(O.Q.L. País Vasco 2017)

Las **especies** que son **buenas reductoras** son aquéllas que **presentan un valor del potencial de reducción, E° , negativo y elevado en términos absolutos**. Un ejemplo de estas son los metales alcalinos y alcalinotérreos:

Par	E° (V)	Par	E° (V)
Li ⁺ Li	-3,05	Ba ²⁺ Ba	-2,91
Rb ⁺ Rb	-2,98	Sr ²⁺ Sr	-2,89
K ⁺ K	-2,93	Ca ²⁺ Ca	-2,76
Cs ⁺ Cs	-2,92	Mg ²⁺ Mg	-2,38
Na ⁺ Na	-2,71	Be ²⁺ Be	-1,85

La respuesta correcta es la **b**.

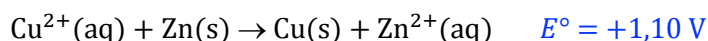
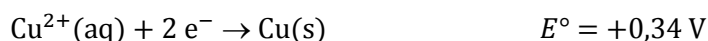
1.295. Sabiendo que $E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, el potencial de la reacción:



- +1,10 V
- +0,42 V
- 1,10 V
- 0,42 V
- +0,26 V

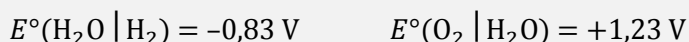
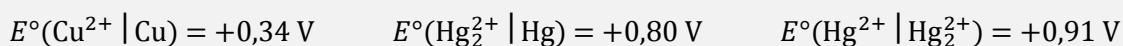
(O.Q.L. País Vasco 2017)

Las semirreacciones y la reacción global son:



La respuesta correcta es la **a**.

1.296. Cuando se introduce una placa de cobre metálico en una disolución de ion Hg(I) la placa metálica se ennegrece. Si se tienen en cuenta los datos siguientes:



el fenómeno se debe a que:

- El cobre reduce al ion Hg(I) a su forma elemental, y esta se deposita sobre la placa.
- El agua oxida al cobre y forma óxido de cobre(II) sobre la placa.
- El agua oxida al ion Hg(I) y este impregna la superficie de la placa.
- El agua reduce al ion Hg(I) sobre la placa, pero el cobre metálico permanece inalterado.
- El agua reduce al ion Hg(I) y oxida al cobre de la placa.

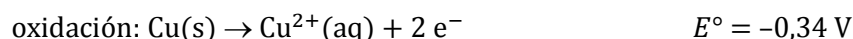
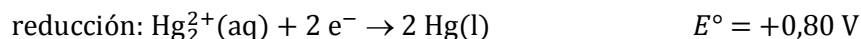
(O.Q.L. País Vasco 2017)

Para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la pila, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

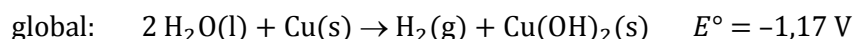
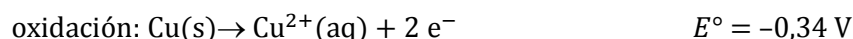
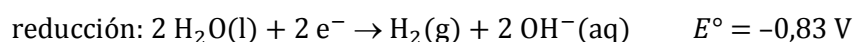
se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

a) **Verdadero**. Si la placa se ennegrece es que se forma mercurio que queda amalgamado con el cobre de la placa. Las semirreacciones son:



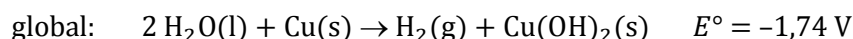
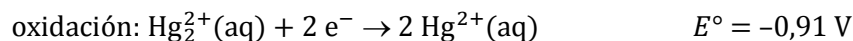
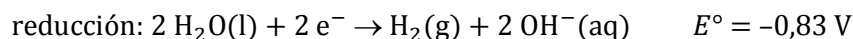
Como se cumple que $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea.

b) Falso. Si el agua oxida al cobre. Las semirreacciones son:



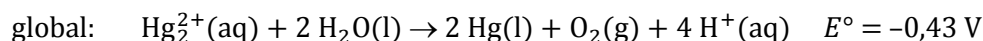
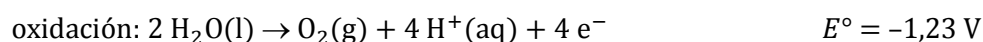
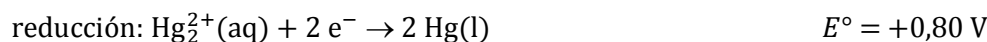
Como se cumple que $E^\circ < 0$, la reacción no es espontánea.

c) Falso. Si el agua oxida al Hg(I) se forma Hg(II) que queda en disolución y la placa no se ennegrece. Las semirreacciones son:



Como se cumple que $E^\circ < 0$, la reacción no es espontánea.

d) Si el agua reduce al Hg(I) se forma mercurio que queda amalgamado con el cobre. Las semirreacciones son:



Como se cumple que $E^\circ > 0$, la reacción no es espontánea.

e) Falso. Se trata de una propuesta absurda, el agua no actúa como oxidante y reductor de forma simultánea.

La respuesta correcta es la **a**.

2. PROBLEMAS de ELECTROQUÍMICA

2.1. Se construye una pila introduciendo un alambre de plata en una disolución de nitrato de plata y un alambre de platino en una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} .

- ¿Cuál será la reacción cuando el proceso sea espontáneo?
- ¿Qué semipila constituirá el ánodo y cuál el cátodo? ¿Cuál será el signo de cada electrodo? ¿Dónde ocurrirá la oxidación? ¿Y dónde la reducción?
- ¿Qué sentido llevará el flujo de electrones? ¿Y el de aniones?
- ¿Cuál será el potencial de pila cuando todos los iones metálicos disueltos tengan concentración 1 M?

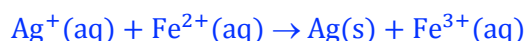
(Datos. $E^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$)

(Asturias 1994)

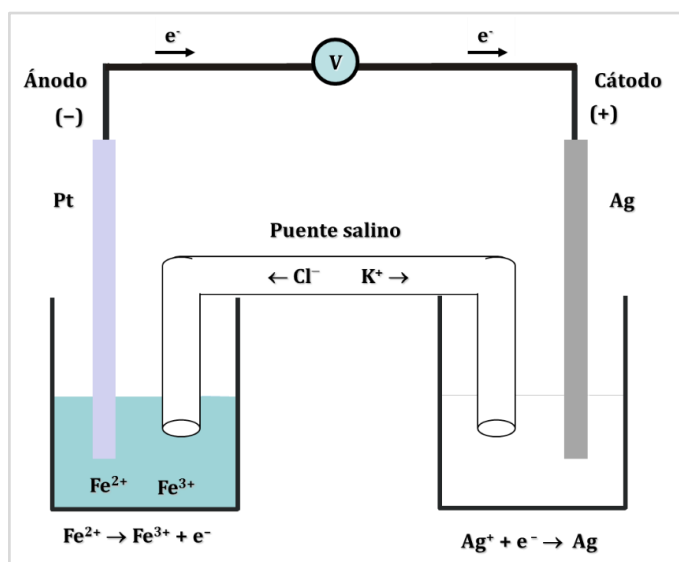
a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). La figura muestra el esquema de la pila.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:



Ag^+ es el oxidante, la especie que se reduce y Fe^{2+} es el reductor, la especie que se oxida.



Polo negativo: $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ Polo positivo: $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$

c) Los **electrones** de la célula **se dirigen** de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, **desde el ánodo** ($\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$) **hacia el cátodo** ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$).

La disolución que forma el puente salino está formada por un electrolito fuerte, como KCl, que se encuentra totalmente disociado en iones. **Los aniones Cl^- se dirigen hacia el ánodo**, mientras que los cationes K^+ van hacia el cátodo.

La notación de la pila es: $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$.

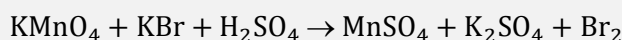
d) El potencial (fem) de la pila en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

En este caso:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}}^\circ = (0,80 \text{ V}) - (0,77 \text{ V}) = +0,03 \text{ V}$$

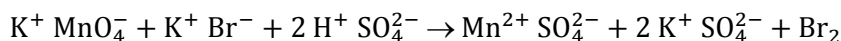
2.2. Dada la reacción:



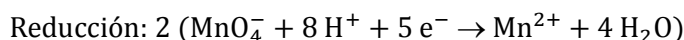
A partir de 250 mL de una disolución de KBr 0,100 M, de 0,850 g de KMnO_4 y exceso de H_2SO_4 , ¿qué masa de Br_2 se obtendría si el rendimiento de la reacción es del 38,0 %?

(Canarias 1995) (Galicia 2000)

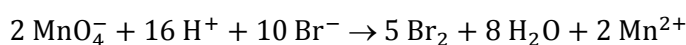
La ecuación iónica es:



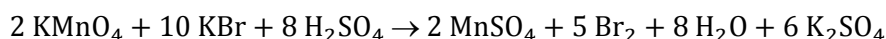
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (12K^+ y 8SO_4^{2-}) se obtiene la ecuación molecular final:



Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. La cantidad de cada una es:

$$\left. \begin{array}{l} 250 \text{ mL KBr } 0,100 \text{ M} \cdot \frac{0,100 \text{ mmol KBr}}{1 \text{ mL KBr } 0,100 \text{ M}} = 25,0 \text{ mmol KBr} \\ 0,850 \text{ g KMnO}_4 \cdot \frac{10^3 \text{ mg KMnO}_4}{1 \text{ g KMnO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mmol KMnO}_4}{158,1 \text{ mg KMnO}_4} = 5,38 \text{ mmol KMnO}_4 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{25,0 \text{ mmol KBr}}{5,38 \text{ mmol KMnO}_4} = 4,6$$

Como la relación molar es menor que 5 quiere decir que queda KMnO_4 sin reaccionar, por lo tanto, el **KBr es el reactivo limitante** que determina la cantidad de Br_2 que se forma.

Relacionando KBr y Br_2 y teniendo en cuenta un rendimiento del 38,0 %:

$$25,0 \text{ mmol KBr} \cdot \frac{5 \text{ mmol Br}_2}{10 \text{ mmol KBr}} \cdot \frac{159,8 \text{ mg Br}_2}{1 \text{ mmol Br}_2} \cdot \frac{1 \text{ g Br}_2}{10^3 \text{ mg Br}_2} \cdot \frac{38 \text{ g Br}_2 (\text{real})}{100 \text{ g Br}_2 (\text{teórico})} = 0,759 \text{ g Br}_2$$

(En Galicia 2000 solo se realiza el ajuste de la ecuación).

2.3. Sabiendo que el potencial de reducción estándar, E° , del par $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$ es $-0,250 \text{ V}$ y que el del par $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ es $-0,763 \text{ V}$, indique, justificando la respuesta:

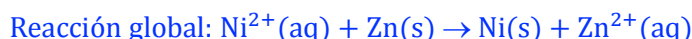
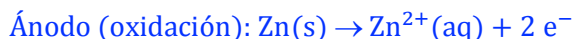
- Cuál sería la reacción espontánea en una pila formada por ambos electrodos.
- El sentido en el que circulan los electrones.
- Cuál es el polo positivo.
- La especie que se oxida y la que se reduce.

(Canarias 1995)

a) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, se deduce que para que una **reacción de oxidación-reducción** sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:



El potencial normal de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

En este caso:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} = (-0,250 \text{ V}) - (-0,763 \text{ V}) = +0,513 \text{ V}$$

b-c-d) La figura muestra el esquema de la pila:

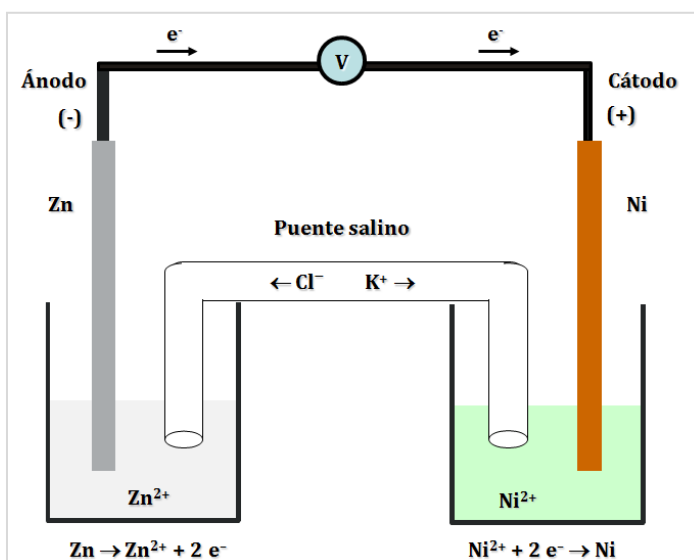
Polo negativo: $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ (ánodo)

Polo positivo: $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$ (cátodo)

Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$) hacia el polo positivo o cátodo ($\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$).

Ni^{2+} es el oxidante, la especie que se reduce

Zn es el reductor, la especie que se oxida.

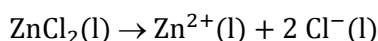


2.4. Se somete a electrólisis ZnCl_2 fundido haciendo pasar una corriente de 3,00 A durante cierto tiempo, hasta que se depositan 24,5 g de Zn metálico.

- Indique las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.
- Calcule el tiempo necesario para realizar el proceso.
- Determine el volumen de gas liberado durante la electrólisis, medido en condiciones normales.

(Canarias 1995)

a) El cloruro de zinc en fundido se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



b) Relacionando moles de Zn y de electrones:

$$25,4 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 7,50 \cdot 10^4 \text{ C}$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 2 A:

$$t = \frac{7,50 \cdot 10^4 \text{ C}}{3,00 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3.600 \text{ s}} = 6,94 \text{ h}$$

c) Relacionando moles de Zn y de Cl₂:

$$25,4 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,388 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas que se desprende es:

$$V = \frac{(0,388 \text{ mol Cl}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 8,69 \text{ L Cl}_2$$

2.5. Se hacen reaccionar 20,0 cm³ de ácido sulfúrico de densidad 1,836 g cm⁻³ y 98,0 % de riqueza con 26,5 g de cobre que tiene un 5,0 % de impurezas no reactivas.

a) Formule y ajuste por el método del ion-electrón la reacción habida, sabiendo que además de la sal de cobre se forma también dióxido de azufre.

b) Qué cantidad de sulfato de cobre(II) se obtendrá en disolución.

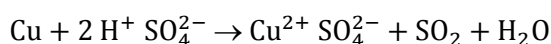
c) ¿Podría ser considerado como limitante alguno de los reactivos iniciales?

(Castilla y León 1997)

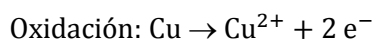
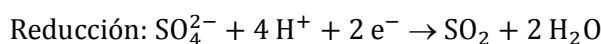
a) La ecuación química a ajustar es:



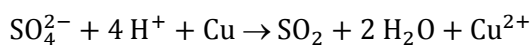
La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (SO₄²⁻) se obtiene la ecuación molecular final:



c) Para calcular la masa de CuSO₄ formado es preciso determinar previamente cuál es el reactivo limitante. El número de moles de cada especie es:

$$26,5 \text{ g Cu } 95,0 \% \cdot \frac{95,0 \text{ g Cu}}{100 \text{ g Cu } 95,0 \%} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,396 \text{ mol Cu}$$

$$20,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ } 98,0 \% \cdot \frac{1,836 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ } 98,0 \%}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ } 98,0 \%} \cdot \frac{98,0 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ } 98,0 \%} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,1 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 0,367 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

La relación molar es:

$$\frac{0,367 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{0,396 \text{ mol Cu}} = 0,9$$

Como la relación molar es menor que 2 quiere decir que sobra Cu que queda sin reaccionar y que el H_2SO_4 es el reactivo limitante que determina la cantidad de CuSO_4 que se produce.

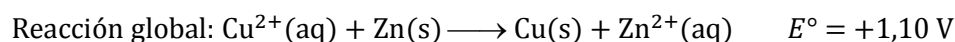
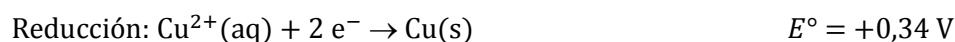
b) Relacionando H_2SO_4 con CuSO_4 :

$$0,367 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CuSO}_4}{2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{159,6 \text{ g CuSO}_4}{1 \text{ mol CuSO}_4} = 29,3 \text{ g CuSO}_4$$

2.6. ¿Qué ocurrirá si a una disolución acuosa de tetraoxidosulfato de cobre(II) se le añaden unas limaduras de zinc metálico?

(Datos. Potenciales normales de electrodo: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} = +0,34 \text{ V}$; $\text{Cu}^+ | \text{Cu} = +0,52 \text{ V}$; $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn} = -0,76 \text{ V}$)
(Galicia 1999)

El Zn^{2+} posee un potencial de reducción menor que el Cu^{2+} , por lo tanto, el Zn se comporta como reductor del Cu^{2+} de acuerdo con las siguientes semirreacciones:



La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (+1,10 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -212 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.7. El ácido nítrico concentrado reacciona con el cobre para formar nitrato de cobre(II), dióxido de nitrógeno y agua.

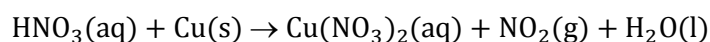
a) Escriba la reacción ajustada.

b) ¿Cuántos mL de HNO_3 del 95 % de pureza y densidad $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ se necesitan para hacer reaccionar totalmente 3,4 g de cobre?

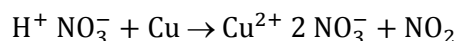
c) ¿Qué volumen de NO_2 se formará medido a 29°C y 748 mmHg de presión?

(Extremadura 1999)

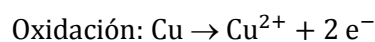
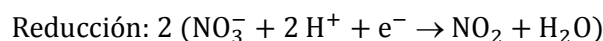
a) La ecuación química a ajustar es:



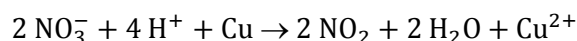
La ecuación iónica es:



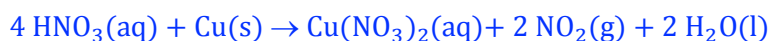
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (2 NO_3^-) se obtiene la ecuación molecular final:



b) Relacionando Cu y HNO_3 :

$$3,4 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{63,0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = 13 \text{ g HNO}_3$$

Como se dispone de HNO_3 de riqueza 95 %:

$$13 \text{ g HNO}_3 \cdot \frac{100 \text{ g HNO}_3 \text{ 95 \%}}{95 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3 \text{ 95 \%}}{1,5 \text{ g HNO}_3 \text{ 95 \%}} = 9,1 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3 \text{ 95 \%}$$

c) Relacionando moles de Cu y de NO_2 :

$$3,4 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 0,11 \text{ mol NO}_2$$

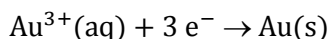
Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0,11 \text{ mol NO}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (29 + 273,15) \text{ K}}{748 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 2,8 \text{ L NO}_2$$

2.8. ¿Cuántas horas son necesarias para producir 30,0 g de oro metálico, haciendo pasar una corriente eléctrica continua de 4,00 A a través de una disolución de un compuesto iónico de oro(III)?

(Galicia 2000)

La semirreacción correspondiente a la reducción del oro en el cátodo es:



Relacionando moles de Au y de electrones:

$$30,0 \text{ g Au} \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{197,0 \text{ g Au}} \cdot \frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Au}} \cdot \frac{96 500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 4,41 \cdot 10^4 \text{ C}$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 4,00 A es:

$$t = \frac{4,41 \cdot 10^4 \text{ C}}{4,00 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3.600 \text{ s}} = 3,06 \text{ h}$$

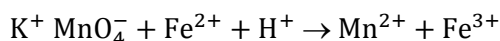
2.9. Un mineral de hierro está constituido por óxido de hierro(III) e impurezas inertes. Para realizar su análisis se disuelven 446,0 mg del mineral en ácido clorhídrico. Posteriormente, para mayor garantía se reduce todo el hierro a ion hierro(II) que se valora en medio ácido con 38,60 mL de permanganato de potasio 0,0210 M.

a) Escriba y ajuste iónicamente la ecuación química correspondiente a la oxidación del hierro(II) con permanganato en medio ácido.

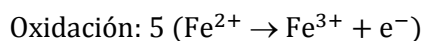
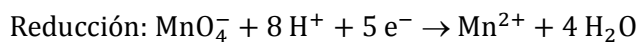
b) Calcule el porcentaje de hierro en la muestra de mineral, expresando el resultado como hierro y óxido de hierro(III).

(Castilla y León 2001)

a) La ecuación iónica a ajustar es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



b) La cantidad de MnO_4^- que reacciona es:

$$38,60 \text{ mL MnO}_4^- 0,0210 \text{ M} \cdot \frac{0,0210 \text{ mmol MnO}_4^-}{1 \text{ mL MnO}_4^- 0,0210 \text{ M}} = 0,8106 \text{ mmol MnO}_4^-$$

Relacionando MnO_4^- con Fe^{2+} y mineral se obtiene la riqueza de este:

$$\frac{0,8106 \text{ mmol MnO}_4^-}{446,0 \text{ mg mineral}} \cdot \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol MnO}_4^-} \cdot \frac{55,85 \text{ mg Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol Fe}^{2+}} \cdot 100 = 50,75 \% \text{ Fe}^{2+}$$

2.10. El heptaoxidodicromato de dipotasio (dicromato de potasio) en disolución acuosa reacciona con cloruro de hidrógeno en disolución acuosa (ácido clorhídrico) para dar cloro molecular que se desprende y tricloruro de cromo en disolución acuosa.

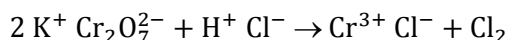
Formule y ajuste completamente la ecuación química correspondiente por el método del ion-electrón.

(Galicia 2001)

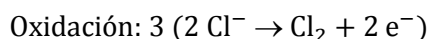
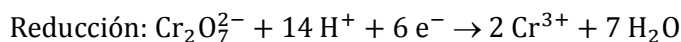
La ecuación química a ajustar es:



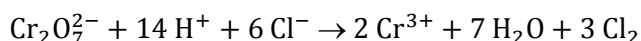
La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (8Cl^- y 2K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



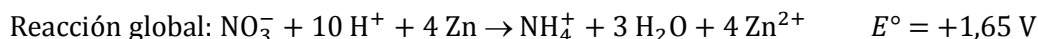
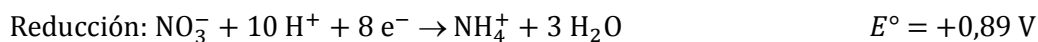
2.11. Suponiendo condiciones estándar, ¿reaccionarán el ion nitrato y el zinc metálico en medio ácido, para dar ion amonio e iones zinc? Razona la respuesta. En caso afirmativo, ajuste la reacción que tiene lugar entre ellos.

(Datos. Potenciales normales de reducción: ion nitrato/ion amonio = +0,89 V; ion zinc/zinc = -0,76 V)

(Canarias 2001)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

Como el Zn ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$) posee un potencial de reducción menor que el NO_3^- ($E^\circ = +0,89 \text{ V}$), el **Zn se comporta como reductor** del nitrato de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

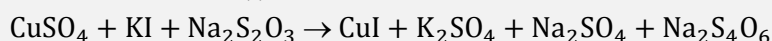


Añadiendo los iones que faltan (9 NO_3^-) se obtiene la ecuación molecular final:



Dado que para esta reacción $E^\circ > 0$, quiere decir **la reacción es espontánea**.

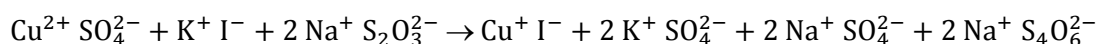
2.12. El yoduro de cobre(I) puede prepararse de un modo cuantitativo según la siguiente reacción:



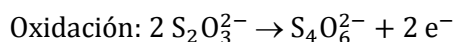
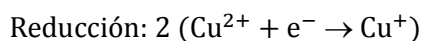
Calcule cuántos gramos de CuI se pueden obtener a partir de 250 g de sulfato de cobre(II) pentahidrato.

(Castilla y León 2002)

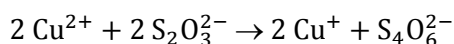
La ecuación iónica inicial es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (2 SO_4^{2-} , 2 I^- , 2 K^+ y 4 Na^+) se obtiene la ecuación molecular final:



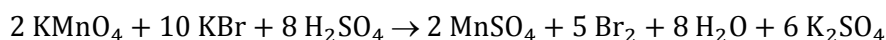
Relacionando CuSO_4 con CuI:

$$250 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{249,6 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ mol CuI}}{2 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{190,5 \text{ g CuI}}{1 \text{ mol CuI}} = 191 \text{ g CuI}$$

2.13. El permanganato de potasio se reduce en medio sulfúrico mediante bromuro de potasio para dar sulfato de manganeso(II) y bromo. Si 0,79 g de permanganato de potasio se reducen con 250 cm^3 de una disolución de bromuro de potasio, determine la masa de bromuro de potasio y la molaridad de la disolución.

(Galicia 2003)

La ecuación química ajustada aparece en la primera parte del problema propuesto en Canarias 1995.



Relacionando KMnO_4 con KBr:

$$0,79 \text{ g KMnO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158,1 \text{ g KMnO}_4} \cdot \frac{10 \text{ mol KBr}}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 0,025 \text{ mol KBr}$$

La masa de KBr contenida en la disolución es:

$$0,025 \text{ mol KBr} \cdot \frac{119,1 \text{ g KBr}}{1 \text{ mol KBr}} = 3,0 \text{ g KBr}$$

La molaridad de la disolución de KBr, suponiendo que la adición de KMnO_4 no produce un aumento del volumen, es:

$$\frac{0,025 \text{ mol KBr}}{250 \text{ mL disolución KBr}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución KBr}}{1 \text{ L disolución KBr}} = 0,10 \text{ M}$$

2.14. Al reaccionar estaño con ácido nítrico, el estaño se transforma en dióxido de estaño y se desprende óxido de nitrógeno(II), siendo $\Delta H = -50 \text{ kJ}$.

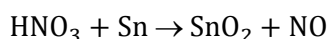
a) Escriba y ajuste la reacción.

b) Si el estaño forma parte de una aleación y de 1,00 kg de la misma se obtiene 0,382 kg de dióxido de estaño calcule el porcentaje de estaño en la aleación.

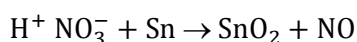
c) Calcule el calor que se desprende si reaccionan 20 g de estaño con 40 g de ácido nítrico.

(Asturias 2003)

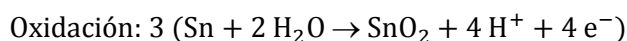
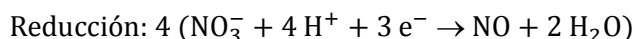
a) La ecuación química a ajustar es:



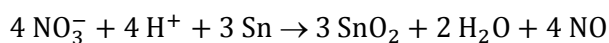
La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



La ecuación molecular final es:



b) Relacionando SnO_2 con Sn y aleación se obtiene la riqueza de esta:

$$\frac{382 \text{ g SnO}_2}{1,00 \text{ kg aleación}} \cdot \frac{1,00 \text{ kg aleación}}{10^3 \text{ g aleación}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,7 \text{ g SnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{118,7 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} \cdot 100 = 30,0 \% \text{ Sn}$$

c) Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. El número de moles de cada una es:

$$\left. \begin{array}{l} 20 \text{ g Sn} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} = 0,17 \text{ mol Sn} \\ 40 \text{ g HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63,0 \text{ g HNO}_3} = 0,63 \text{ mol HNO}_3 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{0,63 \text{ mol HNO}_3}{0,17 \text{ mol Sn}} = 3,7$$

La relación molar es mayor que 4/3, lo que quiere decir que queda HNO_3 sin reaccionar, por tanto, **Sn es el reactivo limitante** que determina el calor desprendido en la reacción.

Relacionando Sn y la entalpía de la reacción se obtiene el calor desprendido:

$$0,17 \text{ mol Sn} \cdot \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol Sn}} = -2,8 \text{ kJ}$$

2.15. Al hacer reaccionar el dicromato de potasio con ácido clorhídrico se forma la correspondiente sal de cromo trivalente a la vez que se desprende un gas amarillo verdoso y se forman otros compuestos solubles en agua.

a) Escriba la ecuación ajustada por el método del ion-electrón.

b) ¿Cuántos mL de ácido clorhídrico del 37 % y densidad $1,19 \text{ g mL}^{-1}$ se necesitarán para reaccionar con 7,0 g de dicromato de potasio?

c) ¿Qué volumen de gas, medido a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 750 mmHg, se formará en el proceso anterior?

(Castilla y León 2004)

a) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001.



b) Relacionando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con HCl:

$$7,0 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252,2 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{14 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,39 \text{ mol HCl}$$

Como se dispone de HCl de riqueza 37 %:

$$0,39 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g HCl } 37 \%}{37 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mL HCl } 37 \%}{1,19 \text{ g HCl } 37 \%} = 32 \text{ mL HCl } 37 \%$$

c) Relacionando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con Cl_2 :

$$7,0 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252,2 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{3 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,083 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0,083 \text{ mol Cl}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K}}{750 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 2,0 \text{ L Cl}_2$$

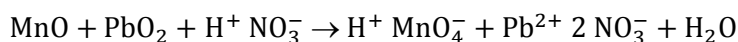
2.16. Ajuste por el método del ion-electrón y señale en cada caso la especie oxidante:

a) $\text{MnO} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

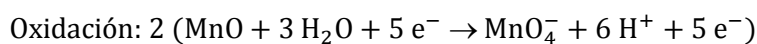
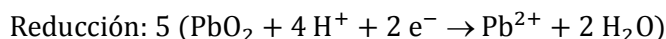
b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

(Canarias 2004)

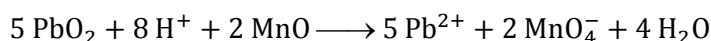
a) La ecuación iónica inicial es:



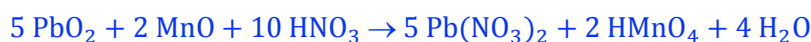
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



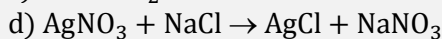
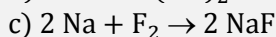
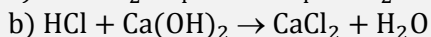
Añadiendo los iones que faltan (10NO_3^- y 2H^+) se obtiene la ecuación molecular final:



PbO_2 es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

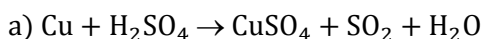
b) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001 y la especie oxidante es $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2.17. Dadas las siguientes reacciones, sin ajustar, justifica si son o no procesos redox. En caso afirmativo identifique la especie que se oxida y la que se reduce, así como la especie oxidante y la reductora:

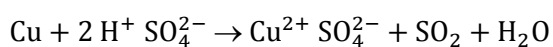


(Canarias 2004)

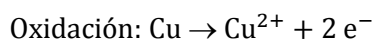
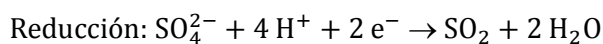
Serán procesos redox si en ellos las especies implicadas intercambian electrones.



La ecuación en forma iónica es:

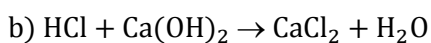


Las semirreacciones que tienen lugar son:

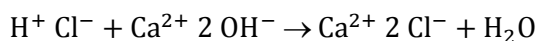


H_2SO_4 es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

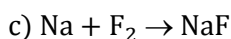
Cu es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.



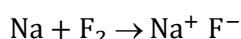
La ecuación en forma iónica es:



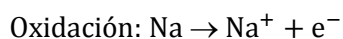
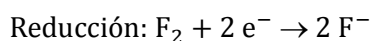
Ninguna de la especies presentes intercambia electrones, por tanto, no se trata de un proceso redox.



La ecuación en forma iónica es:

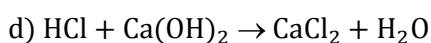


Las semirreacciones que tienen lugar son:

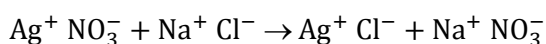


F_2 es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Na es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.



La ecuación en forma iónica es:



Ninguna de la especies presentes intercambia electrones, por lo tanto, no se trata de un proceso redox.

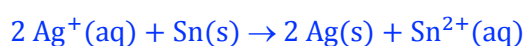
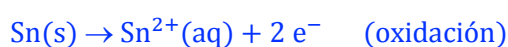
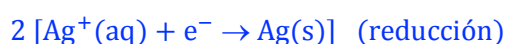
2.18. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares, $E^\circ(\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,79 \text{ V}$. Indique cómo construir con ellos una pila, cuál será su nomenclatura, así como su potencial en condiciones normales.

(Canarias 2004)

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, se deduce que para que una **reacción de oxidación-reducción sea espontánea**, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). La figura muestra un esquema de la pila:

Las semirreacciones y la reacción global son:

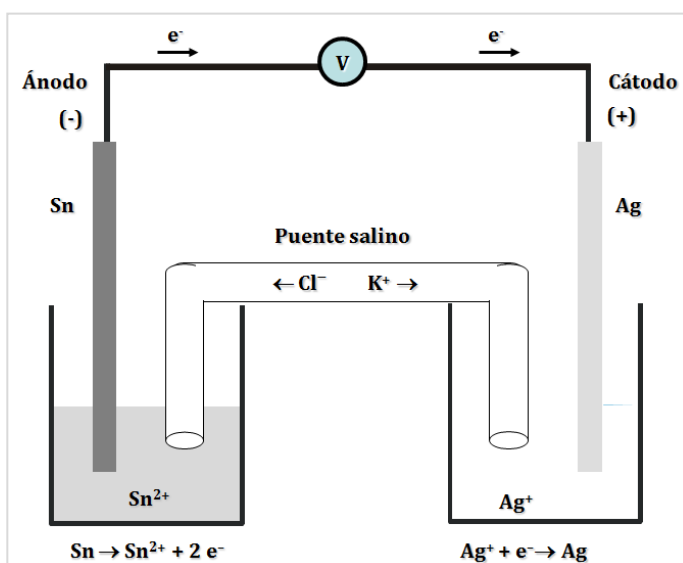


El potencial normal de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

En este caso:

$$\begin{aligned} E_{\text{pila}}^\circ &= E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ - E_{\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}}^\circ \\ &= (0,79 \text{ V}) - (-0,13 \text{ V}) = +0,92 \text{ V} \end{aligned}$$



Polo negativo: $\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}$

Polo positivo: $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$

Los **electrones** de la pila **se dirigen** de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, **desde el polo negativo o ánodo** ($\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}$) **hacia el polo positivo o cátodo** ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$).

Ag^+ es el **oxidante**, la especie que **se reduce**

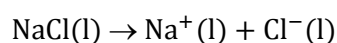
Sn es el **reductor**, la especie que **se oxida**.

La notación de la pila es: $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$.

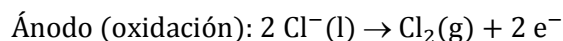
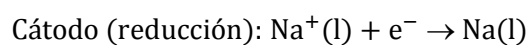
2.19. Una corriente de 10,0 A está circulando durante 120 min sobre cloruro de sodio fundido. Calcule el volumen de cloro, medido a 720 mmHg y 300 K, que se desprende en el ánodo.

(Canarias 2004)

El cloruro de sodio fundido se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La cantidad de corriente que circula por el sistema es:

$$(10,0 \text{ A}) \cdot (120 \text{ min}) \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} = 0,746 \text{ mol e}^-$$

Relacionando moles de electrones y de Cl_2 :

$$0,746 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,373 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0,373 \text{ mol Cl}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 300 \text{ K}}{720 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 9,69 \text{ L Cl}_2$$

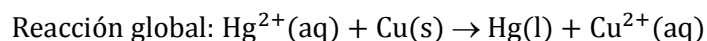
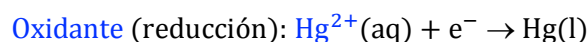
2.20. Al añadir virutas de cobre sobre una disolución de nitrato de mercurio(II), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, se observa que, al cabo de poco tiempo, el cobre se recubre de una capa grisácea. Interprete el fenómeno mediante una reacción química y ordene de mayor a menor los potenciales de los semisistemas $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ y $\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}$.

(Canarias 2004)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

Si al introducir el cobre en una disolución de nitrato de mercurio(II) se recubre de una capa gris, quiere decir que tiene lugar una reacción espontánea. En ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo (oxidante) y el de menor como ánodo (reductor) de forma que se obtiene que $E_{\text{célula}}^\circ > 0$.

Las semirreacciones y la reacción global que tiene lugar son:



El potencial normal de la reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^\circ = E_{\text{oxidante}}^\circ - E_{\text{reductor}}^\circ$$

En este caso:

$$E^\circ = E_{\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\circ > 0$$

Por lo tanto, se cumple que, $E_{\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}}^\circ > E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\circ$.

Consultando la bibliografía, los potenciales son: $E_{\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}}^\circ = +0,85 \text{ V}$ y $E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\circ = +0,34 \text{ V}$.

2.21. En San Cibrao (Lugo) se obtiene el aluminio en 512 cubas electrolíticas puestas en serie, la intensidad es $1,45 \cdot 10^5 \text{ A}$ y el voltaje es 4,2 V por cuba electrolítica. El rendimiento es del 86 %.

a) ¿Cuánto aluminio se produce en cada cuba cada día?

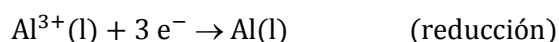
b) ¿Cuánta energía se consume por día solamente en el proceso químico de la electrólisis?

(Galicia 2004)

a) Si las cubas están montadas en serie, la cantidad de corriente que circula por todas ellas es la misma y se cumple que:

$$\Sigma V_i = \Sigma (I R_i)$$

La semirreacción para el aluminio que se obtiene en los cátodos de estas cubas es:



La cantidad de corriente que circula por una cuba diariamente es:

$$(1,45 \cdot 10^5 \text{ A}) \cdot (24,0 \text{ h}) \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} = 1,30 \cdot 10^5 \text{ mol e}^{-}$$

Relacionando moles de electrones y de Al teniendo en cuenta un rendimiento del 86 % la cantidad de aluminio que se obtiene es:

$$1,30 \cdot 10^5 \text{ mol e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{27,0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{1 \text{ t Al}}{10^6 \text{ g Al}} \cdot \frac{86 \text{ t Al (real)}}{100 \text{ t Al (teórico)}} = 1,01 \text{ t Al}$$

b) La potencia diaria consumida en las cubas es:

$$P = \Sigma(I V) = 512 \text{ cubas} \cdot \frac{1,45 \cdot 10^5 \text{ A}}{\text{cuba}} \cdot 4,2 \text{ V} = 3,1 \cdot 10^8 \text{ W}$$

La energía diaria consumida en las cubas es:

$$3,1 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot 1 \text{ día} \cdot \frac{86.400 \text{ s}}{1 \text{ día}} = 2,7 \cdot 10^{13} \text{ J}$$

Expresando el valor en kW h:

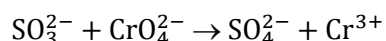
$$2,7 \cdot 10^{13} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ kW h}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} = 7,5 \cdot 10^6 \text{ kW h}$$

2.22. Una muestra de 3,00 g de una aleación de cromo se disolvió en ácido, de modo que todo el cromo se oxidó a CrO_4^{2-} . Este ion se redujo a Cr^{3+} en medio básico, para lo cual se necesitaron 3,09 g de Na_2SO_3 . El ion SO_3^{2-} , que actuó como reductor, se oxidó a SO_4^{2-} .

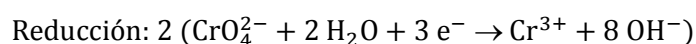
- Escriba la ecuación iónica ajustada correspondiente a la reducción del CrO_4^{2-} .
- ¿Cuántos moles de CrO_4^{2-} reaccionaron con el Na_2SO_3 ?
- ¿Qué riqueza en cromo tenía la aleación inicial?

(Asturias 2004)

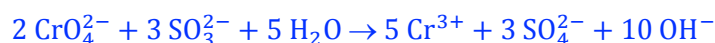
a) La ecuación química a ajustar es:



Las semirreacciones son:



La ecuación química global es:



b) Relacionando SO_3^{2-} con CrO_4^{2-} :

$$3,09 \text{ g SO}_3^{2-} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_3^{2-}}{80,1 \text{ g SO}_3^{2-}} \cdot \frac{2 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{3 \text{ mol SO}_3^{2-}} = 0,0257 \text{ mol CrO}_4^{2-}$$

c) Relacionando CrO_4^{2-} con aleación se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{0,0257 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{3,00 \text{ g aleación}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}} \cdot \frac{52,0 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} \cdot 100 = 44,5 \% \text{ Cr}$$

2.23. La pila inventada por John Frederic Daniell (1790-1845), profesor del King's College de Londres, se construye mediante un electrodo de zinc sumergido en una disolución de sulfato de zinc y otro electrodo de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre(II). Los electrodos se unen mediante un hilo conductor y las disoluciones mediante un puente salino. Suponga que las concentraciones de las disoluciones son 0,08 M para la de sulfato de zinc y 0,1 M para la de sulfato de cobre(II). Indique:

- Cuál es el elemento que hace de cátodo y cuál de ánodo.
- Cuál es la reacción de oxidación y cuál la de reducción (semipilas).
- La notación correcta de la pila.
- Cuál es la función específica del puente salino que conecta las disoluciones.

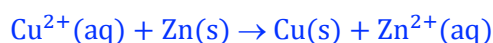
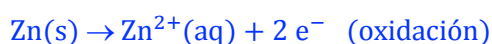
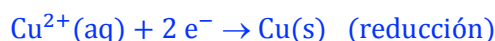
(Datos. Potenciales estándar: $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$)

(Galicia 2004) (Canarias 2005)

a-b-c) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). La siguiente figura muestra un esquema de esta pila:

Las semirreacciones y la reacción global son:

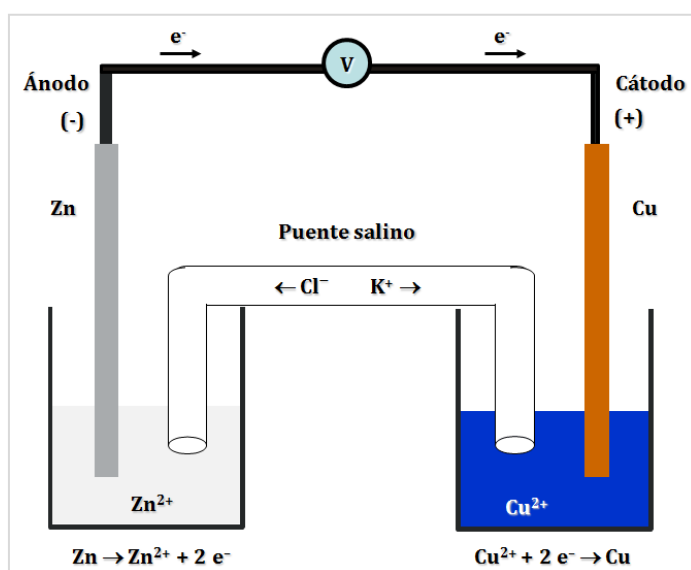


El potencial de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

En este caso:

$$\begin{aligned} E_{\text{pila}}^\circ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ = \\ &= (0,34 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = +1,1 \text{ V} \end{aligned}$$



Polo negativo: $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ Polo positivo: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

Los **electrones** de la célula **se dirigen** de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, **desde el polo negativo o ánodo** ($\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$) **hacia el polo positivo o cátodo** ($\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$).

Cu^{2+} es el **oxidante**, la especie que **se reduce**

Zn es el **reductor**, la especie que **se oxida**.

La notación de la pila es: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

d) La función del **puente salino** es **conectar ambas semipilas** de forma que se cierre el circuito y que **circulen los electrones** libremente dentro del mismo.

2.24. Se quiere hacer un recubrimiento de una superficie con cromo (cromado) y para ello se dispone de una disolución ácida que contiene CrO_3 . Se pide:

- a) Escriba la semirreacción de reducción de CrO_3 a Cr(s) en medio ácido.
 b) ¿Cuántos gramos de cromo se depositarían al pasar una carga de $1,0 \cdot 10^4 \text{ C}$?
 c) ¿Cuánto tiempo tardará en depositarse un gramo de cromo utilizando una corriente de $6,0 \text{ A}$?

(Canarias 2005)

a) La semirreacción de reducción es:



b) Relacionando moles de electrones y Cr:

$$1,0 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{6 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{52,0 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} = 0,90 \text{ g Cr}$$

c) Relacionando Cr y cantidad de corriente:

$$1,0 \text{ g Cr} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{52,0 \text{ g Cr}} \cdot \frac{6 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cr}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ C}$$

El tiempo necesario con una corriente de $6,0 \text{ A}$ es:

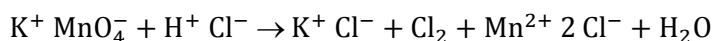
$$t = \frac{1,1 \cdot 10^4 \text{ C}}{6,0 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 31 \text{ min}$$

2.25. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indique en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:

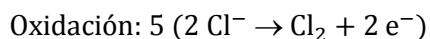
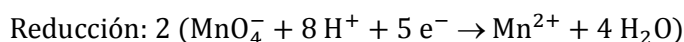
- a) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

(Canarias 2005)

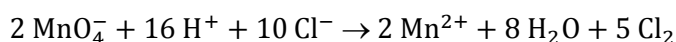
a) La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



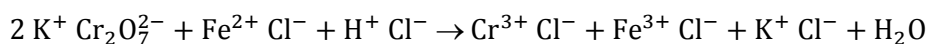
Añadiendo los iones que faltan (6Cl^- y 2K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



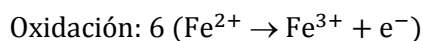
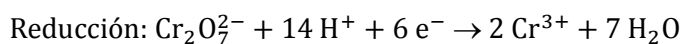
MnO_4^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Cl^- es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

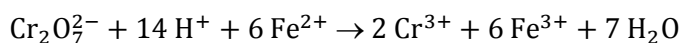
b) La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (26Cl^- y 2K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

Fe^{2+} es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

2.26. El sulfato de hierro(II) puede obtenerse por reacción del ácido sulfúrico diluido con hierro, desprendiendo además, hidrógeno molecular.

a) Formule y ajuste, por el método del ion-electrón, la reacción que tiene lugar.

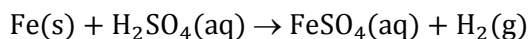
b) Calcule la cantidad de sulfato de hierro disuelto que se obtiene al reaccionar 10,0 g de hierro de riqueza del 95 %, con la cantidad adecuada de ácido sulfúrico del 20 % y de densidad $1,15 \text{ g cm}^{-3}$.

c) Si en el laboratorio solamente se dispone de ácido sulfúrico de densidad $1,83 \text{ g cm}^{-3}$ y 96 % de riqueza. Indique cuántos centímetros cúbicos de este ácido hay que tomar y a qué volumen de agua hay que añadirlo para preparar la disolución diluida que necesita la reacción.

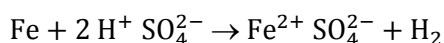
d) Si en una primera cristalización, a partir de la disolución de sulfato de hierro(II) anteriormente obtenido y en condiciones adecuadas, se obtienen 20,0 g de sulfato de hierro(II) heptahidrato, ¿cuál es el rendimiento?

(Castilla y León 2005)

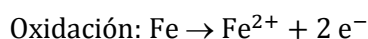
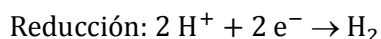
a) La ecuación química a ajustar es:



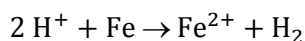
La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación química global es:



Añadiendo los iones que faltan (SO_4^{2-}) se obtiene la ecuación molecular final:



b) La cantidad de Fe que reacciona es:

$$10,0 \text{ g Fe } 95 \% \cdot \frac{95 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Fe } 95 \%} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} = 0,17 \text{ mol Fe}$$

Relacionando Fe con H_2SO_4 :

$$0,17 \text{ mol Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{98,1 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 17 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Como se trata de H₂SO₄ de riqueza 20 % y densidad 1,15 g cm⁻³:

$$17 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 20 \%}}{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 20 \%}}{1,15 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 20 \%}} = 74 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 20 \%}$$

Relacionando Fe con FeSO₄:

$$0,17 \text{ mol Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{151,9 \text{ g FeSO}_4}{1 \text{ mol FeSO}_4} = 26 \text{ g FeSO}_4$$

c) Si se dispone de H₂SO₄ de riqueza 96 % y densidad 1,83 g cm⁻³ para preparar la disolución ácida diluida, se relaciona la cantidad de H₂SO₄ estequiométrica con esta disolución:

$$17 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 96 \%}}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 96 \%}}{1,83 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 96 \%}} = 9,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 96 \%}$$

El **volumen de agua a añadir** para preparar la disolución diluida **no se puede calcular**, ya que en la preparación de disoluciones los volúmenes de soluto y disolvente no son aditivos.

d) Para obtener el rendimiento es preciso calcular la masa de FeSO₄·7H₂O que se debería haber obtenido:

$$0,17 \text{ mol Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{277,9 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 47 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

El rendimiento del proceso es:

$$\eta = \frac{20 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O (real)}}{47 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O (teórico)}} \cdot 100 = 43 \%$$

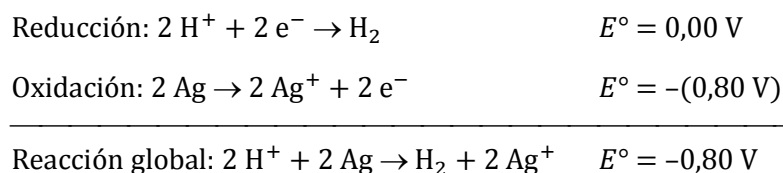
2.27. a) Justifique si los elementos químicos: plata, cobre, cadmio, zinc y magnesio, se disuelven en una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, a partir de los siguientes potenciales normales de reducción, E° : (Ag⁺ | Ag) = +0,80 V; (Cu²⁺ | Cu) = +0,34 V; (Cd²⁺ | Cd) = -0,40 V; (Zn²⁺ | Zn) = -0,76 V; (Mg²⁺ | Mg) = -2,37 V.

b) Ordene, justificando la respuesta, los iones anteriores de más a menos oxidante.

(Canarias 2006)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

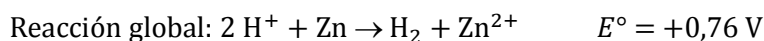
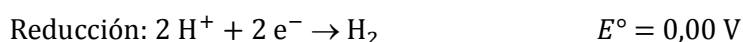
a) Para la reacción entre HCl y Ag las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



La no espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E^\circ < 0$, por lo tanto, **la plata no se disuelve en ácido clorhídrico**.

▪ Procediendo igual forma con el cobre, que como la plata tiene potencial positivo ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$), también se obtiene que $E^\circ < 0$, por lo tanto, **el cobre no se disuelve en ácido clorhídrico**.

▪ Para la reacción entre HCl y Zn las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



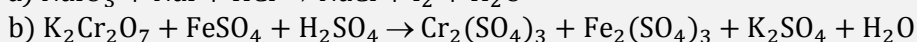
La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E^\circ > 0$, por lo tanto, **el zinc sí que se disuelve en ácido clorhídrico.**

▪ Procediendo de igual forma con el magnesio, que como el zinc tiene potencial negativo ($E^\circ = -2,37 \text{ V}$), también se obtiene que $E^\circ > 0$, por lo tanto, **el magnesio sí que se disuelve en ácido clorhídrico.**

b) Los iones son tanto más oxidantes cuanto mayor es su potencial de reducción. Los iones propuestos ordenados por poder oxidante decreciente son:

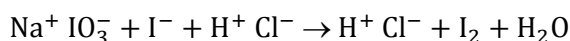


2.28. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indique en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:

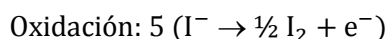
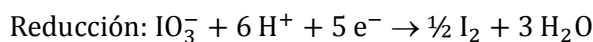


(Canarias 2006)

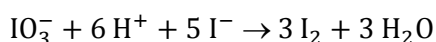
a) La ecuación iónica a ajustar es:



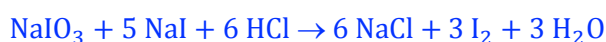
Las semirreacciones son:



La ecuación global es:



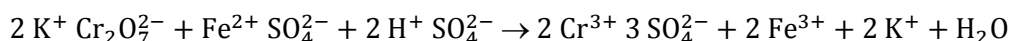
Añadiendo los iones que faltan (6 Cl^- y 6 Na^+) se obtiene la ecuación molecular final:



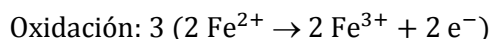
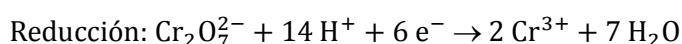
IO_3^- es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

I^- es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

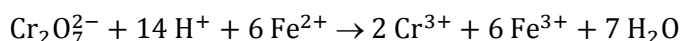
b) La ecuación iónica a ajustar es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (13SO_4^{2-} y 2K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

Fe^{2+} es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

2.29. A partir de siguientes potenciales normales de reducción:

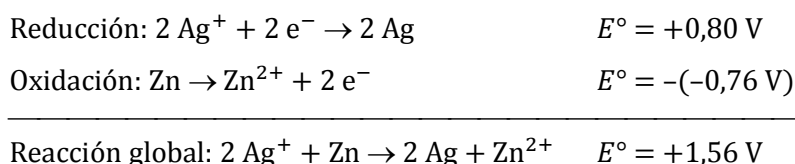
$E^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{F}_2 | \text{F}^-) = +2,87 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$.
Indique justificando las respuestas con las reacciones que tienen lugar, las siguientes cuestiones:

- a) ¿Puede reducir el zinc a los cationes plata?
b) ¿Puede oxidar el cloro a los iones fluoruro?

(Canarias 2006)

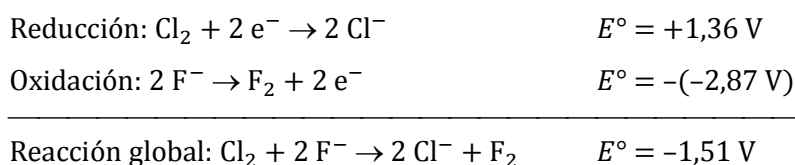
Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

a) Para la reacción entre Zn y Ag^+ las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



La **espontaneidad del proceso de reducción de Ag^+ por medio del Zn** queda confirmada por el valor de $E^\circ > 0$.

b) Para la reacción entre Cl_2 y F^- las semirreacciones reacción global que tienen lugar son:



La **no espontaneidad del proceso de oxidación del Cl_2 por medio del F^-** queda confirmada por el valor de $E^\circ < 0$.

2.30. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares:

a) $E^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$.

b) $E^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$.

c) $E^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Li}^+ | \text{Li}) = -3,05 \text{ V}$.

Indique, en cada caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la fuerza electromotriz de las células galvánicas.

(Canarias 2006)

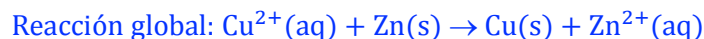
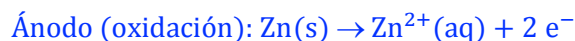
Una célula voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, se deduce que para que una **reacción de oxidación-reducción sea espontánea**, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

El potencial normal o fuerza electromotriz de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

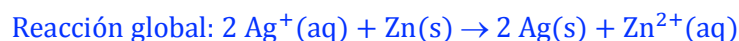
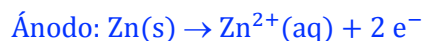
a) En la reacción entre $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ y $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:



El potencial normal o fuerza electromotriz de la célula es:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} = (0,34 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = +1,1 \text{ V}$$

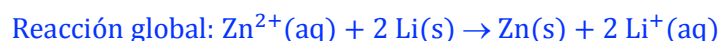
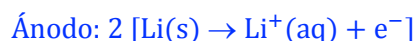
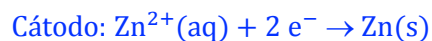
b) En la reacción entre $\text{Ag}^{+} | \text{Ag}$ y $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:



El potencial normal o fuerza electromotriz de la célula es:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^{+} | \text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} = (0,80 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = +1,6 \text{ V}$$

c) En la reacción entre $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ y $\text{Li}^{+} | \text{Li}$ las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:



El potencial normal o fuerza electromotriz de la célula es:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Li}^{+} / \text{Li}}^{\circ} = (-0,76 \text{ V}) - (-3,05 \text{ V}) = +2,3 \text{ V}$$

2.31. El tricloruro de aluminio puede obtenerse por reacción química entre cloruro de hidrógeno gaseoso y aluminio metal.

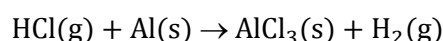
a) Escriba y ajuste por el método del ion-electrón la reacción química que tiene lugar.

b) Calcule el rendimiento de la reacción si se obtienen 52,0 g de tricloruro de aluminio cuando se parte de 13,5 g de aluminio metálico.

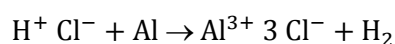
c) Determine el volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales, desprendido durante el proceso descrito en el apartado anterior.

(Castilla y León 2006)

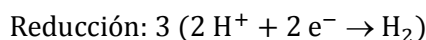
a) La ecuación química a ajustar es:



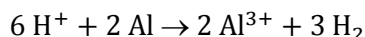
La ecuación iónica es:



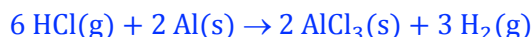
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (6 Cl^-) se obtiene la ecuación molecular final:



b) Para obtener el rendimiento es preciso calcular la masa de AlCl_3 que se debería haber obtenido a partir de la cantidad inicial de Al:

$$13,5 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27,0 \text{ g Al}} \cdot \frac{1 \text{ mol AlCl}_3}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{133,5 \text{ g AlCl}_3}{1 \text{ mol AlCl}_3} = 66,8 \text{ g AlCl}_3$$

El rendimiento del proceso es:

$$\eta = \frac{52,0 \text{ g AlCl}_3 \text{ (real)}}{66,8 \text{ g AlCl}_3 \text{ (teórico)}} \cdot 100 = 77,8 \%$$

c) Relacionando Al y H_2 :

$$13,5 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27,0 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}} \cdot \frac{77,8 \text{ mol H}_2 \text{ (real)}}{100 \text{ mol H}_2 \text{ (teórico)}} = 0,584 \text{ mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0,584 \text{ mol H}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 13,1 \text{ L H}_2$$

2.32. Si se añade cobre en polvo sobre una disolución acuosa de nitrato de plata 1 M se observa un ligero depósito de color gris y una progresiva intensificación del color azul.

a) ¿Qué reacción se produce?

b) Calcule la variación de la energía de Gibbs y explique si el proceso es espontáneo.

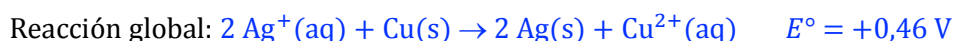
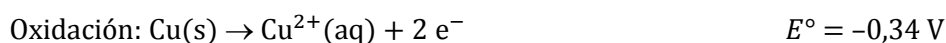
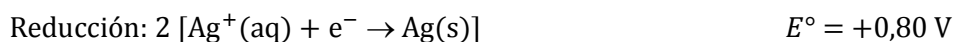
c) Explique cómo construiría una pila cobre-plata si dispone de: hilo de plata, hilo de cobre, disolución 1 M de sulfato de cobre(II) y disolución 1 M de nitrato de plata. La explicación debe incluir: la reacción que se produce el sentido en que circulan los electrones, el ánodo, el cátodo y la fuerza electromotriz o potencial de la pila.

(Datos. $E^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$)

(Galicia 2006)

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, se deduce que para que una **reacción de oxidación-reducción sea espontánea**, es necesario que $E^\circ > 0$.

a-c) Si se añade Cu(s) sobre $\text{Ag}^+(\text{aq})$ las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



Para construir la pila, el par (electrodo) que presenta mayor potencial (Ag^+/Ag), que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial (Cu^{2+}/Cu), que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

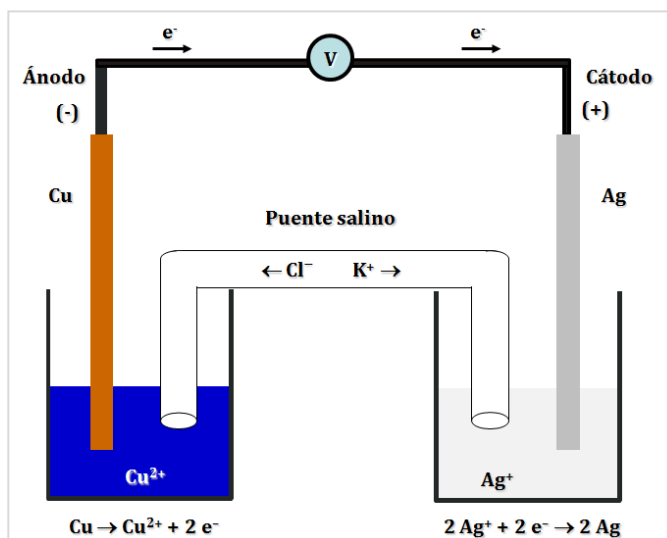
La siguiente figura muestra un esquema de esta pila en la que:

Ag^+ es el **oxidante**, la especie que **se reduce**

Cu es el **reductor**, la especie que **se oxida**.

La notación de la pila es: $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$

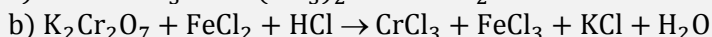
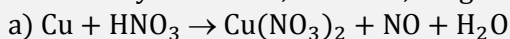
Los **electrones** de la célula **se dirigen** de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, **desde el polo negativo o ánodo** ($\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$) **hacia el polo positivo o cátodo** ($\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$).



b) El valor de la energía de Gibbs del proceso es:

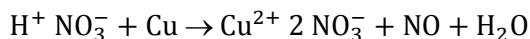
$$\Delta G^\circ = -2 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (+0,46 \text{ V}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.33. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:

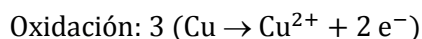
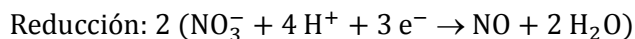


(Canarias 2007)

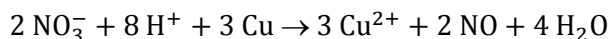
a) La ecuación iónica es:



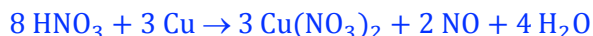
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (6NO_3^-) se obtiene la ecuación molecular final:



NO_3^- es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

Cu es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

b) Este problema se encuentra resuelto en Canarias 2005.

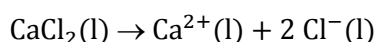
2.34. Se hace pasar una corriente de 0,452 A durante 1,50 h a través de una celda de electrólisis que contiene CaCl_2 fundido. Se pide:

a) Escriba las reacciones que tiene lugar en el ánodo y en el cátodo.

b) ¿Qué cantidad de calcio se deposita?

(Canarias 2007)

a) El cloruro de calcio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



b) La cantidad de corriente que circula por la celda es:

$$(0,452 \text{ A}) \cdot (1,50 \text{ h}) \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 2,44 \cdot 10^3 \text{ C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con la sustancia depositada:

$$2,44 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{40,1 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = 0,507 \text{ g Ca}$$

2.35. Escriba y ajuste las reacciones que tienen lugar en los siguientes casos:

a) Se introduce una barra de hierro en una disolución de nitrato de plata.

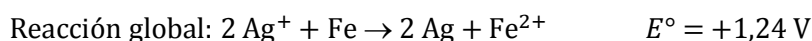
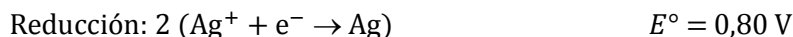
b) Se mezcla una disolución de permanganato de potasio en medio ácido con otra de dicloruro de estaño.

(Datos. $E^{\circ}(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-} | \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^{+} | \text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$)

(Canarias 2007)

a) Si se introduce una barra de Fe en una disolución de AgNO_3 , como $E^{\circ}(\text{Ag}^{+} | \text{Ag}) > E^{\circ}(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Ag^{+} , se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Fe es el agente reductor que se oxida a Fe^{2+} .

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

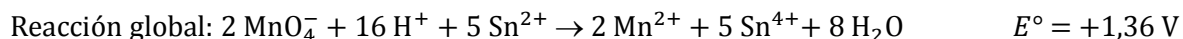
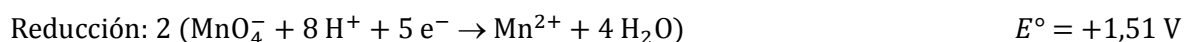


Añadiendo los iones que faltan (2NO_3^{-}) se obtiene la ecuación final:



b) Si se mezclan, en medio ácido, las disoluciones de permanganato de potasio y dicloruro de estaño, como se tiene que $E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-} | \text{Mn}^{2+}) > E^{\circ}(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, MnO_4^{-} , se comporta como agente oxidante y se reduce a Mn^{2+} , mientras que el Sn^{2+} es el agente reductor que se oxida a Sn^{4+} .

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:



Añadiendo los iones que faltan (2K^{+} y 26Cl^{-}) se obtiene la ecuación final:



2.36. Dadas las siguientes pilas cuyas notaciones son, respectivamente:



Se pide:

- Dibuje un esquema de cada una de las pilas indicando, en cada caso, la composición de la disolución que actúa como puente salino.
- Indique, en cada caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- Calcule la fem, $E_{\text{célula}}^{\circ}$, de las celdas voltaicas indicadas.

(Datos. $E^{\circ}(\text{V})$: $(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) = -0,76$; $(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) = +0,34$; $(\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}) = -0,25$; $(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) = +0,80$)

(Canarias 2007)

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^{\circ} < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$, se deduce que para que una **reacción de oxidación-reducción sea espontánea**, es necesario que $E^{\circ} > 0$.

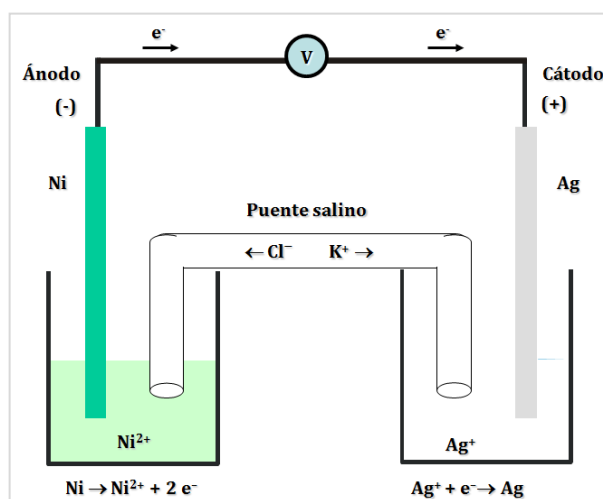
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con lo anterior, las semirreacciones de dicha pila son:

▪ Para la pila $\text{Ni(s)} \mid \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \mid \mid \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$

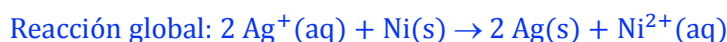
a) Como $E^{\circ}(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) > E^{\circ}(\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Ag^+ , se comporta como **agente oxidante** y se reduce a Ag, mientras que el Ni es el **agente reductor** que se oxida a Ni^{2+} . La figura muestra un esquema de esta pila.

La disolución del **puente salino** está formada por un **electrolito fuerte**, como KCl, que se encuentra totalmente ionizado. Los Cl^- se dirigen hacia el ánodo, mientras que los K^+ van hacia el cátodo.

Los **electrones** de la pila **se dirigen** de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, **desde el polo negativo o ánodo** ($\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$) **hacia el polo positivo o cátodo** ($\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$).



b) Las semirreacciones en cada electrodo y reacción global son:



c) El potencial normal o fuerza electromotriz de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

En este caso:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}}^{\circ} = (0,80 \text{ V}) - (-0,25 \text{ V}) = +1,1 \text{ V}$$

▪ La pila $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \mid \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$ está resuelta en Galicia 2004.

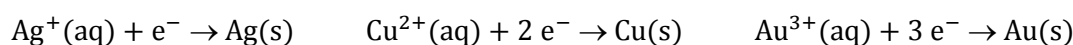
2.37. Se montan en serie tres cubas electrolíticas. La primera contiene una solución de nitrato de AgNO_3 ; la segunda, una solución de CuSO_4 ; y la tercera, una solución de AuCl_3 . Al cabo de un cierto tiempo de circular una corriente continua, se han depositado 5,40 g de Ag en el cátodo de la primera cuba electrolítica.

- Calcule el número de átomos de Cu depositados en el cátodo de la segunda cuba electrolítica.
- Calcule la masa de Au depositada en el cátodo de la tercera cuba.
- Dibuje un esquema del montaje.
- En la nutrición parenteral, que se administra en algunos enfermos por vía intravenosa, se necesita suministrar oligoelementos del tipo del ion Cu^{2+} . Sabiendo que el pH de la sangre es de 7,4; y siendo conscientes de que hay que evitar la precipitación del Cu^{2+} en forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en la sangre. ¿Cuál debe ser la concentración máxima de Cu^{2+} libre en la sangre?

(Dato. $K_s = 2,2 \cdot 10^{-20}$)

(Galicia 2007)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son:



De acuerdo con las leyes de Faraday (1833-34), como las tres cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por lo tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en las siguientes.

En la segunda cuba que contiene Cu^{2+} :

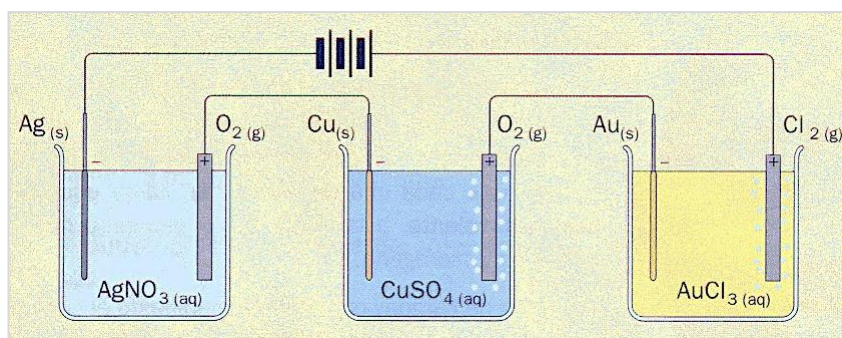
$$5,40 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} = 0,0500 \text{ mol e}^-$$

$$0,0500 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomo Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1,51 \cdot 10^{22} \text{ átomos Cu}$$

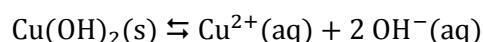
b) En la tercera cuba que contiene Au^{3+} la masa de Au depositado es:

$$0,0500 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{197,0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 3,29 \text{ g Au}$$

c) La siguiente imagen muestra un esquema del montaje efectuado con las tres cubas en serie:



d) La ecuación química correspondiente a la disolución del $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ es:



La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Teniendo en cuenta que el pH de la sangre es 7,4 el valor del pOH es:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 7,4 = 6,6$$

El valor de $[OH^-]$ en la sangre es:

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-6,6} \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene que $[Cu^{2+}]$ máxima en la sangre para ese valor del pH es:

$$[Cu^{2+}] = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{(2,5 \cdot 10^{-7})^2} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

2.38. En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta las pilas que hacen funcionar radios, relojes o marcapasos. También un flujo de cargas hace posible el funcionamiento del sistema nervioso en los animales. La electroquímica es la rama de la química que estudia la interacción entre la electricidad y la materia.

En base a sus conocimientos de electroquímica y por aplicación de la ecuación de Nernst y leyes de Faraday, conteste a las siguientes cuestiones:

a) Si se tienen concentraciones equimoleculares de $Fe^{2+}(aq)$ y $Fe^{3+}(aq)$, ¿cuál debe ser la concentración de $Ag^+(aq)$ para que el potencial de la pila galvánica formada por $Ag^+(aq) | Ag(s)$ y $Fe^{2+}(aq) | Fe^{3+}(aq)$, sea igual a cero?

b) Determine la constante de equilibrio a $25^\circ C$ para la reacción del apartado anterior.

c) Se hace pasar una corriente de 400 mA durante 20,0 minutos, a través de una disolución que contiene nitrato de plata y nitrato de hierro(II) en concentraciones 1 M de cada sal. ¿Qué metal y en qué cantidad se deposita en el cátodo? Razone la respuesta. ¿Qué reacción tiene lugar en el ánodo?

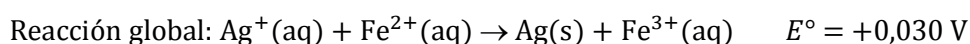
(Datos. Potenciales de electrodo, E° , $Ag^+(aq) | Ag(s) = +0,80 \text{ V}$; $Fe^{3+}(aq) | Fe^{2+}(aq) = +0,77 \text{ V}$; $Fe^{2+}(aq) | Fe(s) = -0,44 \text{ V}$)

(Asturias 2008)

a) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la célula, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, se deduce que para que una **reacción de oxidación-reducción** sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

Las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial normal o fuerza electromotriz de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

Al tratarse de disoluciones que no están en estado tipo o estándar es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]}$$

El potencial del electrodo que actúa como cátodo es:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

El potencial del electrodo que actúa como ánodo es:

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Como $E_{\text{pila}} = 0$ y $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ de las expresiones anteriores se obtiene:

$$(0,80 - 0,0592) \text{ V} - \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0,77 \text{ V} \quad \rightarrow \quad [\text{Ag}^+] = 0,31 \text{ M}$$

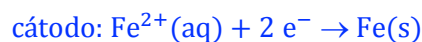
b) En el equilibrio se cumple que $E = 0$, por lo tanto teniendo en cuenta las diferentes expresiones de ΔG° se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \\ \Delta G^{\circ} = -RT \ln K \end{array} \right\} \rightarrow \ln K = \frac{nFE^{\circ}}{RT}$$

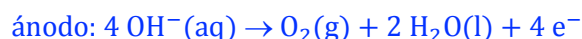
El valor de la constante K es:

$$\ln K = \frac{1 \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (0,030 \text{ V})}{(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 1,2 \quad \rightarrow \quad K = 3,2$$

c) El ion Fe^{2+} , con menor potencial de reducción ($E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$), se reduce más fácilmente que el ion Ag^+ que posee mayor potencial ($E^{\circ} = 0,80 \text{ V}$), por lo tanto, es este el metal que se deposita en la cuba. La semirreacción de reducción del Fe^{2+} es:



Los aniones de las dos cubas no se sufren reacción redox, lo hacen los iones OH^{-} procedentes del agua que son más fáciles de oxidar:



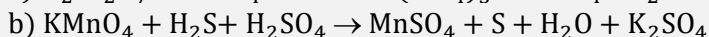
La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 20,0 min es:

$$400 \text{ mA} \cdot \frac{1 \text{ A}}{10^3 \text{ mA}} \cdot 20,0 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 480 \text{ C}$$

A partir de la cantidad de corriente que pasa por la cuba se obtiene la cantidad de hierro depositado:

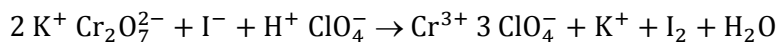
$$480 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{55,8 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,139 \text{ g Fe}$$

2.39. Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:

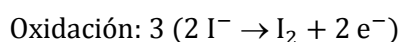
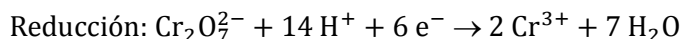


(Canarias 2008)

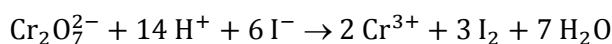
a) La ecuación iónica inicial es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



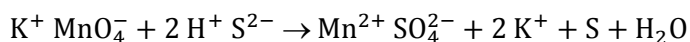
Añadiendo los iones que faltan (8 ClO_4^- y 2 K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



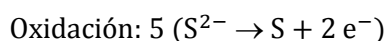
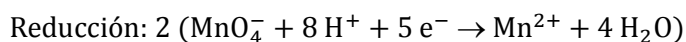
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

I^- es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

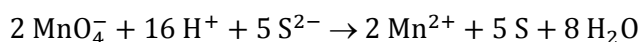
b) La ecuación iónica inicial es:



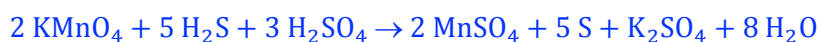
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (3 SO_4^{2-} y 2 K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



MnO_4^- es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

S^{2-} es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

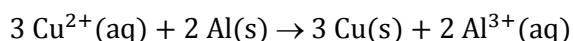
2.40. De los siguientes metales: Al, Fe, Ag, Au y Ni, justifique cuáles reaccionarán espontáneamente con iones Cu^{2+} . Escriba las reacciones que se produzcan.

(Datos. E° (V): $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} = +0,34$; $\text{Al}^{3+} | \text{Al} = -1,66$; $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe} = -0,44$; $\text{Ag}^+ | \text{Ag} = +0,80$; $\text{Au}^{3+} | \text{Au} = +1,50$; $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni} = -0,25$)

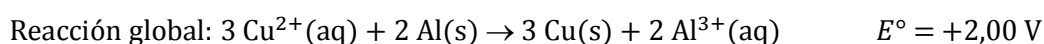
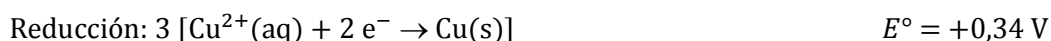
(Canarias 2008)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

- Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

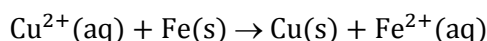


Las semirreacciones que tienen lugar son:

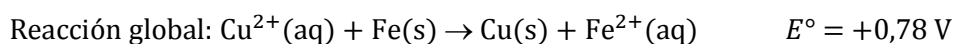
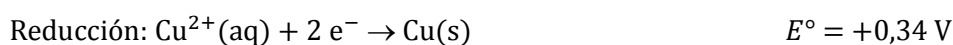


Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, **la reacción es espontánea**.

- Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

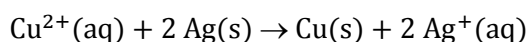


Las semirreacciones que tienen lugar son:

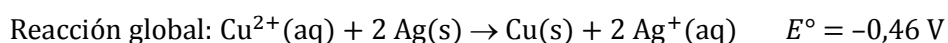
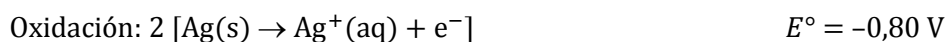
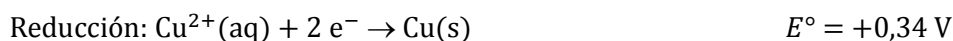


Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, **la reacción es espontánea**.

- Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

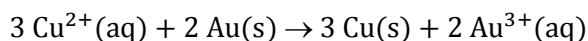


Las semirreacciones que tienen lugar son:

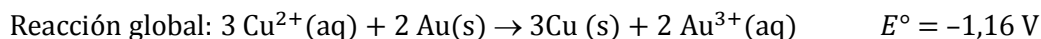


Es una reacción en la que $E^\circ < 0$, por lo tanto, **la reacción es no espontánea**.

- Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

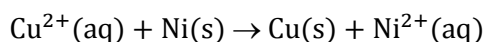


Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

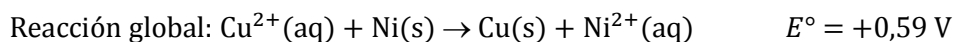
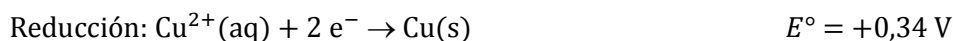


Es una reacción en la que $E^{\circ} < 0$, por lo tanto, **la reacción es no espontánea**.

- Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



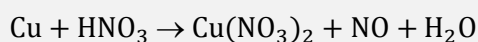
Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



Es una reacción en la que $E^{\circ} > 0$, por lo tanto, **la reacción es espontánea**.

Por lo tanto, solo reaccionarán con Cu^{2+} aquellos metales que tengan un **potencial de reducción inferior a +0,34 V**, en este caso, Al, Fe y Ni.

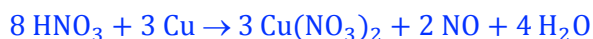
2.41. Considere la reacción:



- Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
- ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atm y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?

(Canarias 2008)

- Este ajuste se encuentra resuelto en Canarias 2007.



- Relacionando Cu y NO:

$$2,50 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol NO}}{3 \text{ mol Cu}} = 0,0262 \text{ mol NO}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

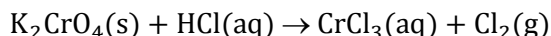
$$V = \frac{0,0262 \text{ mol NO} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,587 \text{ L NO}$$

2.42. Cuando reacciona el cromato de potasio con el ácido clorhídrico puede obtenerse cloruro de cromo(III), a la vez que se forma un gas amarillo-verdoso y otros compuestos solubles en agua.

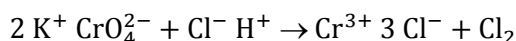
- a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
 b) ¿Cuántos mL de ácido clorhídrico del 37 % y densidad relativa 1,19 serán necesarios para la reacción con 7,0 g de cromato?
 c) ¿Qué volumen de gas, medido a 20 °C, se formará en el caso anterior?

(Castilla y León 2008)

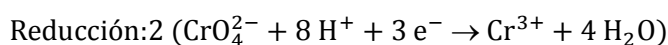
- a) Teniendo en cuenta que **el gas amarillo-verdoso que se desprende es el Cl₂**, la ecuación a ajustar es:



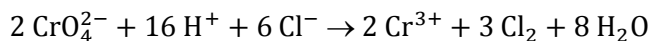
La ecuación iónica inicial es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (10 Cl⁻ y 2 K⁺) se obtiene la ecuación molecular final:



- b) Relacionando el cromato con HCl:

$$7,0 \text{ g K}_2\text{CrO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4}{194,2 \text{ g K}_2\text{CrO}_4} \cdot \frac{16 \text{ mol HCl}}{2 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4} = 0,29 \text{ mol HCl}$$

Como se dispone de HCl de riqueza 37 %:

$$0,29 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g HCl } 37 \%}{37 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mL HCl } 37 \%}{1,19 \text{ g HCl } 37 \%} = 24 \text{ mL HCl } 37 \%$$

- c) Relacionando moles de HCl y de Cl₂:

$$0,29 \text{ mol HCl} \cdot \frac{3 \text{ mol Cl}_2}{16 \text{ mol HCl}} = 0,054 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal y suponiendo una presión de 1 atm, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,054 \text{ mol Cl}_2 \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,3 \text{ L Cl}_2$$

2.43. La reacción del peróxido de bario con ácido sulfúrico en condiciones adecuadas conduce a la formación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) y un precipitado de sulfato de bario.

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno se valora con permanganato de potasio en medio sulfúrico.

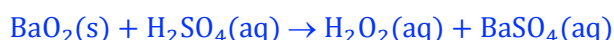
a) Escriba y ajuste la reacción de obtención del H_2O_2 acuoso.

b) Escriba y ajuste la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en el proceso de valoración, sabiendo que entre los productos de la reacción se desprende oxígeno molecular (O_2) y se forma sulfato de manganeso(II).

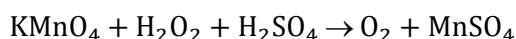
c) Calcule el rendimiento de la reacción de obtención del agua oxigenada si se parte de 20 g de BaO_2 y el volumen de oxígeno producido durante la valoración, medido en condiciones normales, es de 1 L.

(Castilla y León 2008)

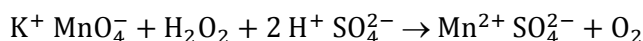
a) La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención del H_2O_2 es:



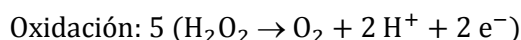
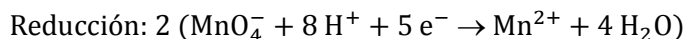
b) La ecuación molecular correspondiente a la reacción de oxidación-reducción entre H_2O_2 y KMnO_4 es:



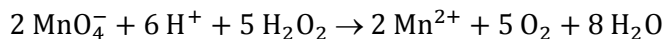
La ecuación iónica es:



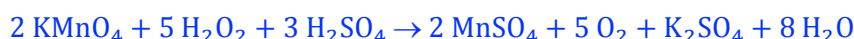
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (3SO_4^{2-} y 2K^+) se obtiene la ecuación molecular final:



c) Relacionando BaO_2 y H_2O_2 :

$$20 \text{ g BaO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol BaO}_2}{169,3 \text{ g BaO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol BaO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} = 0,12 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,12 \text{ mol O}_2 \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2,7 \text{ L O}_2$$

El rendimiento del proceso es:

$$\frac{1,0 \text{ L O}_2 (\text{real})}{2,7 \text{ L O}_2 (\text{teórico})} \cdot 100 = 37 \%$$

2.44. Dados los datos de potencial estándar de reducción de los siguientes sistemas:

$$E^\circ (\text{I}_2 \mid \text{I}^-) = +0,53 \text{ V}; E^\circ (\text{Br}_2 \mid \text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}; E^\circ (\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}.$$

Indique razonadamente:

- ¿Cuál es la especie química más oxidante entre otras las mencionadas anteriormente?
- ¿Cuál es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse?
- ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion yoduro?
- ¿Es espontánea la reacción entre el ion cloruro y el bromo molecular?

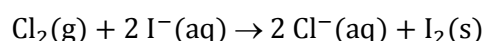
(Canarias 2009)

a) La **especie más oxidante** es la que tiene un **mayor potencial de reducción**, en este caso se trata del Cl_2 ($E^\circ = 1,36 \text{ V}$).

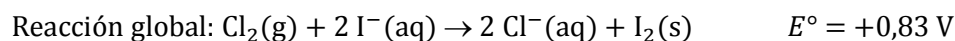
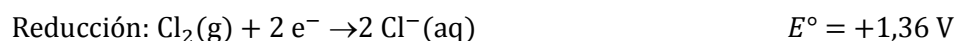
b) La **forma reducida con mayor tendencia a oxidarse** es la que tiene un **menor potencial de reducción**, en este caso se trata del I^- ($E^\circ = 0,53 \text{ V}$).

c) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

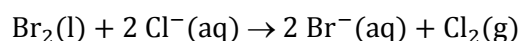


Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

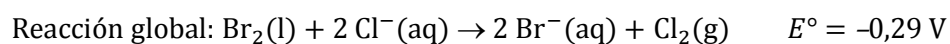
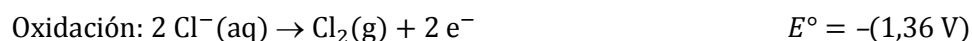
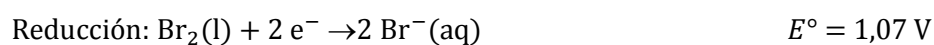


Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, **la reacción es espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



Es una reacción en la que $E^\circ < 0$, por lo tanto, **la reacción es no espontánea**.

2.45. Una muestra de 20 g de latón (aleación de zinc y cobre) se trata con ácido clorhídrico, desprendiéndose 2,8 L de hidrógeno gas medidos a 1 atm y 25 °C.

a) Formule y ajuste la reacción o reacciones que tienen lugar.

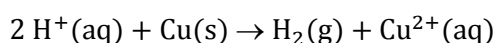
b) Calcule la composición de la aleación, expresándola como porcentaje en peso.

(Datos. $E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$)

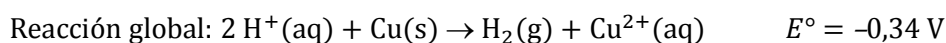
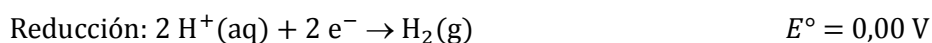
(Canarias 2009) (Canarias 2012)

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

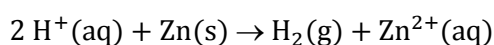


Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

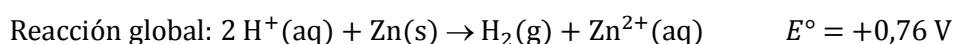
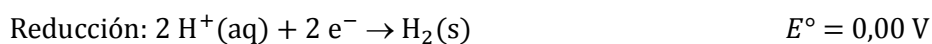


Es una reacción en la que $E^\circ < 0$, por lo tanto, la reacción es **no espontánea** y **no se produce el desprendimiento de $\text{H}_2(\text{g})$** .

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

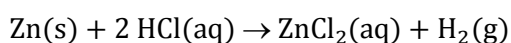


Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:



Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, la reacción es **espontánea** y **se produce el desprendimiento de $\text{H}_2(\text{g})$** .

La ecuación química ajustada es:



b) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de H_2 obtenidos es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2,8 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 0,11 \text{ mol H}_2$$

A partir de la cantidad de H_2 desprendido se obtiene el Zn presente en la muestra de latón, ya que como se ha visto en el apartado anterior la reacción del Cu con el ácido no produce desprendimiento de H_2 :

$$0,11 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 7,2 \text{ g Zn}$$

La composición del latón es:

$$\frac{7,2 \text{ g Zn}}{20 \text{ g latón}} \cdot 100 = 36 \% \text{ Zn}$$

El 64 % restante corresponde al Cu.

2.46. Se montan en serie dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de AgNO_3 y de CuSO_4 , respectivamente. Calcule los gramos de plata que se depositarán en la primera si en la segunda se depositan 6,0 g de Cu.

(Canarias 2009)

Las disoluciones acuosas contienen CuSO_4 y AgNO_3 disociados en iones según las siguientes ecuaciones:



Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son, respectivamente:



De acuerdo con las leyes de Faraday (1833-34), como las dos cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en la siguiente:

$$6,0 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{107,9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 20 \text{ g Ag}$$

Los aniones de las dos cubas no se sufren reacción redox, ya que no pueden oxidarse y lo hacen los iones OH^- procedentes del agua.

2.47. Los potenciales normales de reducción en condiciones estándar de los pares $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$ y $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ son, respectivamente, +0,34 V, -0,13 V y -0,76 V.

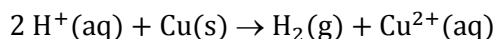
a) Explique, escribiendo las reacciones correspondientes qué metal/es producen desprendimiento de hidrógeno al ser tratados con un ácido.

b) Haga un esquema y escriba las reacciones de ánodo y cátodo de la pila formada por electrodos de Zn y Pb, así como el potencial de la pila.

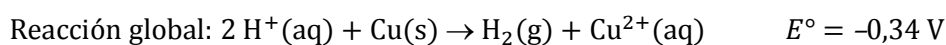
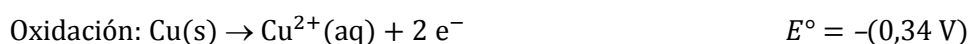
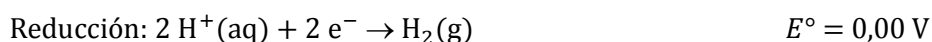
(Canarias 2009) (Canarias 2011)

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

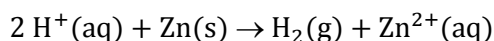


Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

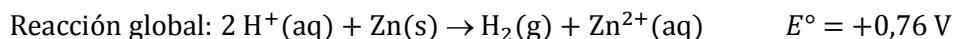
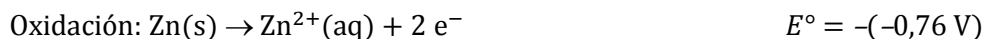
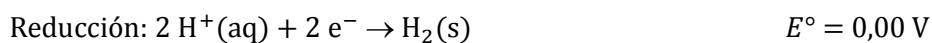


Es una reacción en la que $E^\circ < 0$, por lo tanto, la reacción es **no espontánea** y **no se produce el desprendimiento de $\text{H}_2(\text{g})$** .

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

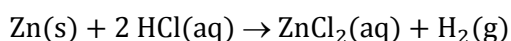


Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

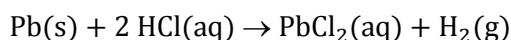


Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, la reacción es **espontánea** y **se produce el desprendimiento de $\text{H}_2(\text{g})$** .

La ecuación química ajustada es:



El plomo que al igual que el zinc tiene $E^\circ < 0$ **sí que es capaz de producir H_2** a partir de los ácidos de acuerdo con la siguiente ecuación química ajustada:

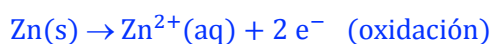
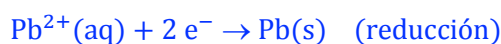


b) Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$ y $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

La figura muestra un esquema de la pila.

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global son:



Pb^{2+} es el **oxidante**, la especie que **se reduce**, **Zn** es el **reductor**, la especie que **se oxida**.

Los **electrones** de la pila **se dirigen** de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, **desde el polo negativo o ánodo** ($\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$) **hacia el polo positivo o cátodo** ($\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$).

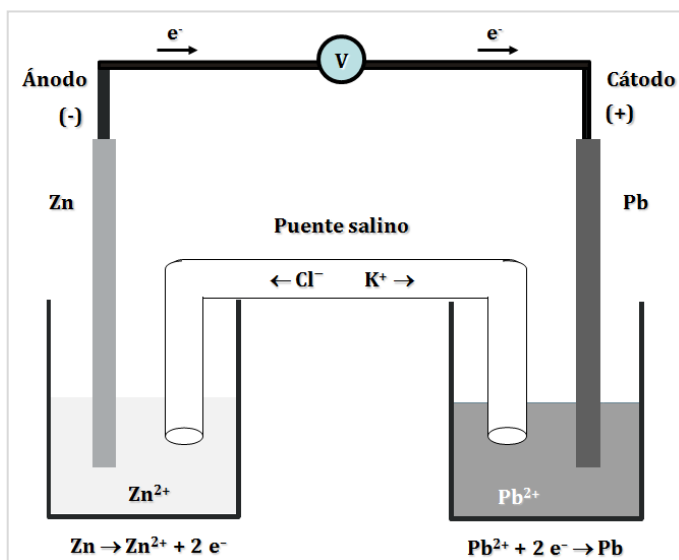
La notación de la pila es: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$.

El potencial normal o fuerza electromotriz de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

En este caso:

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^\circ = (-0,13 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = +0,63 \text{ V}$$



2.48. Los iones cloruro pueden oxidarse hasta cloro por acción de diversas sustancias oxidantes como permanganato de potasio, dicromato de potasio y dióxido de manganeso en medio ácido. Partiendo de iones cloruro que se encuentran en forma de ácido clorhídrico:

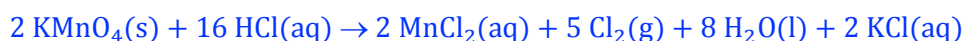
a) Establezca las ecuaciones correspondientes a las tres reacciones, ajustadas por el método del ion-electrón.

b) Calcule los litros de cloro, recogidos a 30 °C y 700 mmHg, que se obtienen cuando reaccionan, en condiciones adecuadas, 359 g de KMnO_4 .

c) Calcule la masa de cristales de sal de cloruro de cromo(III) hexahidrato que se obtendrían cuando se utilizan 100 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

(Castilla y León 2009)

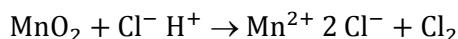
a) La oxidación de los iones cloruro a cloro por medio del permanganato de potasio aparece explicada en el problema propuesta en Canarias 2005.



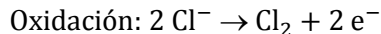
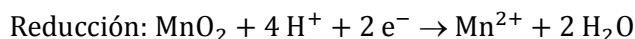
La oxidación de los iones cloruro a cloro por medio del dicromato de potasio aparece explicada en el problema propuesto en Galicia 2001.



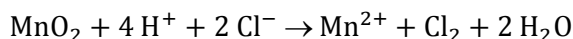
La ecuación iónica correspondiente a la oxidación de los iones cloruro a cloro por medio de dióxido de manganeso es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación iónica final es:



Añadiendo los iones que faltan (2Cl^-) se obtiene la ecuación molecular final:



b) Relacionando KMnO_4 y Cl_2 :

$$359 \text{ g KMnO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158,1 \text{ g KMnO}_4} \cdot \frac{5 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 5,68 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(5,68 \text{ mol Cl}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (30 + 273,15) \text{ K}}{700 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 153 \text{ L Cl}_2$$

c) Relacionando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y CrCl_3 :

$$100 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252,2 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{2 \text{ mol CrCl}_3}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,793 \text{ mol CrCl}_3$$

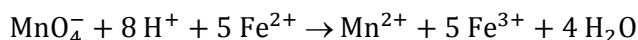
Como se trata de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$0,793 \text{ mol CrCl}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CrCl}_3} \cdot \frac{266,5 \text{ g CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 211 \text{ g CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

2.49. El hierro, Fe, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Una muestra de 10 g de hierro impuro se disuelve en ácido en forma de Fe^{2+} obteniéndose 200 mL de disolución. Se valoraron 20 mL de esta disolución con permanganato de potasio, KMnO_4 , 0,20 M, consumiéndose 14 mL de este último. En la reacción redox que tiene lugar, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , y el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} . Calcule el porcentaje de Fe en la muestra original.

(Galicia 2009)

Esta ecuación química correspondiente está ajustada en el problema propuesto en Castilla y León 2001:



Relacionando la cantidad de KMnO_4 consumido con la muestra de Fe^{2+} se obtiene la concentración de esta disolución:

$$\frac{14 \text{ mL } \text{KMnO}_4 \text{ 0,20 M}}{20 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{0,20 \text{ mmol } \text{KMnO}_4}{1 \text{ mL } \text{KMnO}_4 \text{ 0,20 M}} \cdot \frac{5 \text{ mmol } \text{Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol } \text{KMnO}_4} = 0,70 \text{ mmol } \text{Fe}^{2+} \text{ mL}^{-1}$$

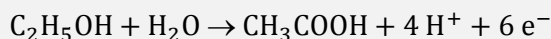
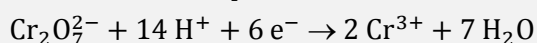
Relacionando la alícuota con toda la disolución, se obtiene que la masa de Fe^{2+} contenido en esta es:

$$200 \text{ mL disolución} \cdot \frac{0,70 \text{ mmol } \text{Fe}^{2+}}{1 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{55,8 \text{ mg } \text{Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol } \text{Fe}^{2+}} \cdot \frac{1 \text{ g } \text{Fe}^{2+}}{10^3 \text{ mg } \text{Fe}^{2+}} = 7,8 \text{ g } \text{Fe}^{2+}$$

Para calcular la riqueza se relaciona la masa de Fe^{2+} con la masa de muestra:

$$\frac{7,8 \text{ g } \text{Fe}^{2+}}{10 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 7,8 \% \text{ Fe}$$

2.50. Para conocer el grado alcohólico de un licor se hace uso de la oxidación del etanol a ácido acético mediante dicromato de potasio. Las dos semirreacciones son:



De la muestra de licor se toman 5,0 mL y se diluyen con agua hasta 100,0 mL. De la disolución diluida se toman 5,0 mL y en la valoración con una disolución de dicromato de potasio 0,097 M se gastan 14,1 mL.

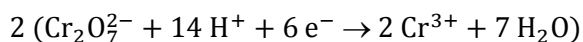
a) Ajuste la reacción redox.

b) Calcule el grado alcohólico del licor (% g/mL).

c) Si el licor fuera un vino de 13,3 % de etanol, ¿qué volumen de dicromato se gastaría?

(País Vasco 2009)

a) Para ajustar la ecuación química se iguala el número de electrones intercambiados:



Sumando ambas reacciones y simplificando las especies comunes en ambos miembros se obtiene la ecuación iónica final:



b) Si se diluyen 5,0 mL de licor hasta un volumen de 100,0 mL se ha realizado una dilución 1:20. Esto deberá ser tenido en cuenta cuando se desee conocer la concentración de la disolución original.

Relacionando el licor con el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se obtiene la concentración molar de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en la disolución diluida:

$$\frac{14,1 \text{ mL } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ 0,097 M}}{5,0 \text{ mL licor diluido}} \cdot \frac{0,097 \text{ mmol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1 \text{ mL } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ 0,097 M}} \cdot \frac{3 \text{ mmol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{2 \text{ mmol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,41 \text{ mol L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el factor de dilución, la concentración de C_2H_5OH en el licor original es:

$$20 \cdot (0,41 \text{ mol L}^{-1}) = 8,2 \text{ mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la concentración:

$$\frac{8,2 \text{ mmol } C_2H_5OH}{1 \text{ mL licor}} \cdot \frac{46,0 \text{ mg } C_2H_5OH}{1 \text{ mmol } C_2H_5OH} \cdot \frac{1 \text{ g } C_2H_5OH}{10^3 \text{ mg } C_2H_5OH} \cdot 100 = 38 \%$$

c) Para un vino de 13,3 %, considerando este porcentaje como p/v, la concentración molar de C_2H_5OH es:

$$\frac{13,3 \text{ g } C_2H_5OH}{100 \text{ mL vino}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46,0 \text{ g } C_2H_5OH} \cdot \frac{10^3 \text{ mL vino}}{1 \text{ L vino}} = 2,89 \text{ mol L}^{-1}$$

Suponiendo una dilución 1:20, la concentración de C_2H_5OH en el vino diluido es:

$$(2,89 \text{ mol L}^{-1})/20 = 0,145 \text{ mol L}^{-1}$$

Suponiendo que se valora una alícuota de 5,0 mL, igual que en el apartado anterior, el volumen de disolución de $Cr_2O_7^{2-}$ que se consume es:

$$5,0 \text{ mL vino diluido} \cdot \frac{0,145 \text{ mmol } C_2H_5OH}{1 \text{ mL vino}} \cdot \frac{2 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}}{3 \text{ mmol } C_2H_5OH} = 0,48 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}$$

$$0,48 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-} \cdot \frac{1 \text{ mL } Cr_2O_7^{2-} \text{ } 0,097 \text{ M}}{0,097 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}} = 4,9 \text{ mL } Cr_2O_7^{2-} \text{ } 0,097 \text{ M}$$

2.51. En el año 2006, algunos de los tubos de drenaje, de hierro, situados en la vía rápida del Salnés, se hundieron provocando diversos socavones, debido a que experimentaron un proceso de corrosión. Si los ingenieros que diseñaron esta vía hubieran consultado a un químico este, les podría haber recomendado la utilización de un "ánodo de sacrificio" conectando, mediante un hilo de cobre, los tubos de hierro a una barra de magnesio para evitar la corrosión. Suponiendo que entre ambos metales fluye una corriente eléctrica media de 0,20 A, determinar:

a) La masa de Mg que se debe colocar si se quiere que el tubo de hierro no sufra corrosión catódica durante 10 años.

b) Las reacciones que ocurrirán en el ánodo y en el cátodo.

c) ¿Cuál es la razón por la que el magnesio evita la corrosión del hierro?

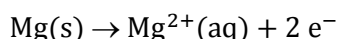
(Datos. $E^\circ(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+} | \text{Mg}) = -2,363 \text{ V}$)

(Galicia 2009)

a) La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 10 años es:

$$(0,20 \text{ A}) \cdot (10 \text{ años}) \cdot \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \cdot \frac{86.400 \text{ s}}{1 \text{ día}} = 6,3 \cdot 10^7 \text{ C}$$

La semirreacción de oxidación del magnesio es:

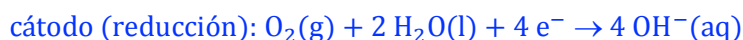


Relacionando la cantidad de corriente con la cantidad de magnesio:

$$6,3 \cdot 10^7 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 7,9 \cdot 10^3 \text{ g Mg}$$

b) Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:





c) La corrosión se define como el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. En el caso del hierro, la corrosión hace que este se transforme en “orín”, óxido de hierro(III) hidratado ($2 Fe_2O_3 \cdot x H_2O$).

El magnesio, cuyo potencial de reducción ($E^\circ = -2,43 V$) es menor que el del hierro ($E^\circ = -0,44 V$), es más reductor, por este motivo, se oxida más fácilmente en presencia de oxígeno, evitando de esta forma que el hierro se oxide y aparezcan los correspondientes óxidos de hierro. Este procedimiento para proteger al hierro de su corrosión se denomina “protección catódica”.

El Mg se comporta como ánodo y el Fe como cátodo pasando así los electrones con facilidad desde el magnesio al hierro. La oxidación del magnesio mantiene reducido al hierro y, por lo tanto, protegido de la corrosión.

2.52. Conociendo los potenciales de reducción de los halógenos:

a) Escriba las siguientes reacciones y determine cuáles serán espontáneas.

a1) Oxidación del ion bromuro por yodo.

a2) Reducción del cloro por ion bromuro.

a3) Oxidación del ion yoduro por cloro.

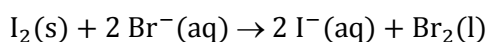
a4) Justifique cuál es la especie más oxidante y cuál es la más reductora.

(Datos. $E^\circ (F_2 | F^-) = +2,85 V$; $E^\circ (Cl_2 | Cl^-) = +1,36 V$; $E^\circ (I_2 | I^-) = +0,53 V$; $E^\circ (Br_2 | Br^-) = +1,07 V$)

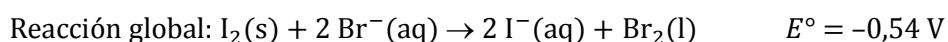
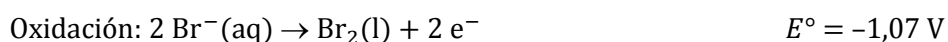
(Canarias 2010)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

a1) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

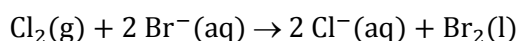


Las semirreacciones que tienen lugar son:

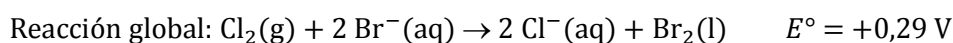
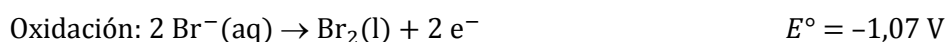
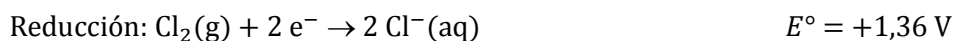


Es una reacción en la que $E^\circ < 0$, por lo tanto, **la reacción es no espontánea**.

a2) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, **la reacción es espontánea**.

a3) Este apartado aparece resuelto en Canarias 2009.

a4) De las especies propuestas, la **más oxidante** es la que tiene un **mayor potencial de reducción**, en este caso se trata del F_2 ($E^\circ = 2,85 \text{ V}$); y la **más reductora** (con mayor tendencia a oxidarse) es la que tiene un **menor potencial de reducción**, en este caso se trata del I^- ($E^\circ = +0,53 \text{ V}$).

2.53. Justifique si es o no posible que el $Au(s)$ se oxide con el aire.

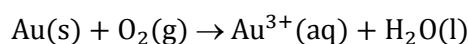
¿Qué debe cumplirse para que un metal se oxide con el aire?

(Datos. $E^\circ (Au^{3+} | Au) = +1,50 \text{ V}$; $E^\circ (O_2 | H_2O) = +1,23 \text{ V}$)

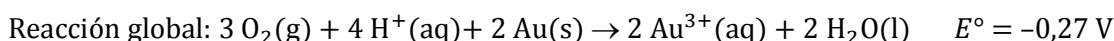
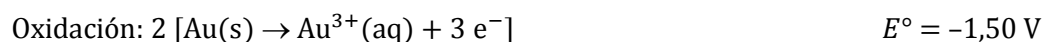
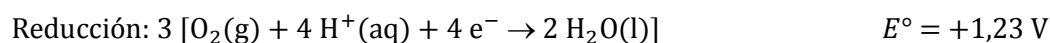
(Canarias 2010)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



Es una reacción en la que $E^\circ < 0$, por lo tanto, **la reacción es no espontánea**. Por lo tanto, para que un **metal sea oxidado por el aire (O_2) es necesario que su potencial de reducción sea menor que el que posee el par $O_2 | H_2O$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$).**

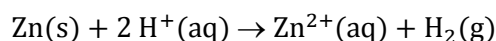
2.54. El zinc metálico puede reaccionar con los iones hidrógeno oxidándose a zinc(II).

a) ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 700 mmHg y 77 °C se desprenderá si se disuelven completamente 0,50 mol de zinc?

b) Si se realiza la electrólisis de una disolución de zinc(II) aplicando una intensidad de 1,5 A durante 2,0 h y se depositan 3,66 g de metal, calcule la masa atómica del zinc.

(Canarias 2010)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre H^+ y Zn es:



Relacionando Zn y H_2 :

$$0,50 \text{ mol Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,50 \text{ mol } H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0,50 \text{ mol } H_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (77 + 273,15) \text{ K}}{700 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 16 \text{ L } H_2$$

b) En el cátodo de la célula se produce la reducción del Zn^{2+} :



La cantidad de corriente que pasa por la cuba es:

$$(1,5 \text{ A}) \cdot (2,0 \text{ h}) \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ C}$$

Relacionando la masa que se deposita en el cátodo con la cantidad de corriente que circula se obtiene la masa molar del Zn:

$$\frac{3,66 \text{ g Zn}}{1,1 \cdot 10^4 \text{ C}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Zn}} = 65,2 \text{ g mol}^{-1}$$

2.55. El oro se puede extraer a partir de minerales que lo contengan, mediante un proceso de trituración y tratamiento con NaCN y aireación. De esta forma se obtiene una disolución que contiene el complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ en equilibrio con Au^+ .

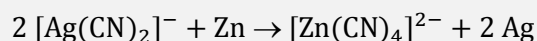
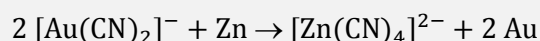


Como en la naturaleza, el oro está acompañado con plata, en la disolución anterior se forma también un complejo de plata de acuerdo con la reacción:



a) ¿Qué concentración de NaCN se requiere para mantener el 99 % del oro disuelto en forma de complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, teniendo en cuenta que la constante de equilibrio para la formación del complejo es $4 \cdot 10^{28}$?

b) 500 L de una disolución que es 0,010 M de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y 0,0030 M de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, se evapora hasta un tercio de su volumen original y se trata con 40 g de Zn produciéndose las siguientes reacciones:

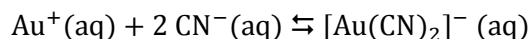


Calcule las concentraciones de los complejos de oro y plata cuando se ha consumido la totalidad del Zn.

(Datos. $E^\circ (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = +0,7991 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Au}^+ | \text{Au}) = +1,68 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,7628 \text{ V}$)

(Galicia 2010)

a) El equilibrio a estudiar es:



Llamando a y b a las concentraciones iniciales de Au^+ y NaCN , respectivamente, la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	Au^+	CN^-	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
c_{inicial}	a	b	—
$c_{\text{transformado}}$	x	$2x$	—
c_{formado}	—	—	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$a - x$	$b - 2x$	x

Si se desea que el 99 % del Au disuelto esté en forma de complejo:

$$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = x = 0,99 a \quad \longrightarrow \quad (a - x) = 0,01 a$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_f = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de b :

$$4 \cdot 10^{28} = \frac{0,99 a}{(a - x) \cdot (b - 2x)^2}$$

$$4 \cdot 10^{28} = \frac{0,99 a}{(0,01 a) \cdot (b - 2 \cdot 0,99 a)^2} \quad \rightarrow \quad (b - 1,98 a) = 4,98 \cdot 10^{-14} \approx 0 \quad \rightarrow \quad b = 1,98 a$$

$$[\text{NaCN}] = 1,98 [\text{Au}^+] \text{ M}$$

b) Los moles iniciales de cada especie son:

$$500 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,010 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{\text{L disolución}} = 5,0 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$$

$$500 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,0030 \text{ mol } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{\text{L disolución}} = 1,5 \text{ mol } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

$$40 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} = 0,61 \text{ mol Zn}$$

De acuerdo con los potenciales de reducción propuestos, el mayor valor corresponde al par Au^+/Au ($E^\circ = +1,68 \text{ V}$) lo que quiere decir que el ion Au^+ es la **especie más oxidante**, por lo que es la que más fácilmente **se reduce**, hasta que se consuma todo el Zn, mientras que el ion Ag^+ permanece inalterado.

La cantidad de Au^+ que se reduce es:

$$0,61 \text{ mol Zn} \cdot \frac{2 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{1 \text{ mol Zn}} = 1,2 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$$

La cantidad de este ion que queda en disolución es:

$$5,0 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- \text{ (inicial)} - 1,2 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- \text{ (reducido)} = 3,8 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- \text{ (disolución)}$$

Teniendo en cuenta que el volumen se reduce hasta la tercera parte, las concentraciones de los iones complejos de oro y plata en disolución se hacen el triple:

$$\frac{3,78 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{(500/3) \text{ L disolución}} = 0,023 \text{ M}$$

$$\frac{1,5 \text{ mol } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{(500/3) \text{ L disolución}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

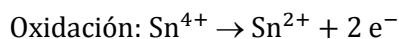
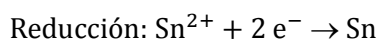
2.56. Dada la siguiente tabla de potenciales de reducción: Señale justificando la respuesta:	Par redox	E° (V)
a) La especie oxidante más fuerte.	$\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$	+1,35
b) La especie más reductora.	$\text{ClO}_4^- \mid \text{ClO}_3^-$	+1,19
c) Un catión que pueda ser oxidante y reductor.	$\text{ClO}_3^- \mid \text{ClO}_2^-$	+1,16
d) Un anión que pueda ser oxidante y reductor.	$\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$	+0,35
e) Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea.	$\text{SO}_3^{2-} \mid \text{S}^{2-}$	+0,23
f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea.	$\text{SO}_4^{2-} \mid \text{S}^{2-}$	+0,15
	$\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{Sn}^{2+} \mid \text{Sn}$	-0,14

(Canarias 2011)

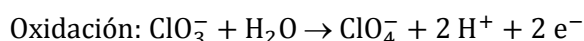
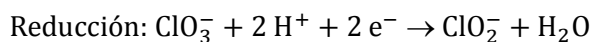
a) De las especies propuestas, la **más oxidante** es la que **tiene el mayor potencial de reducción**, en este caso se trata del Cl_2 ($E^\circ = +1,35 \text{ V}$).

b) De las especies propuestas, la **más reductora** es la que **tiene el menor potencial de reducción**, en este caso se trata del Sn ($E^\circ = -0,14 \text{ V}$).

c) De las especies propuestas, un **catión que pueda comportarse como oxidante y reductor** es Sn^{2+} ya que puede experimentar las dos semirreacciones:

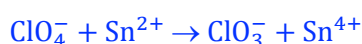


d) De las especies propuestas, un **anión que pueda comportarse como oxidante y reductor** es ClO_3^- ya que puede experimentar las dos semirreacciones:

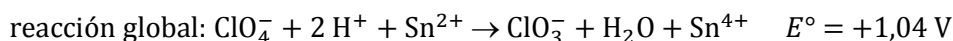
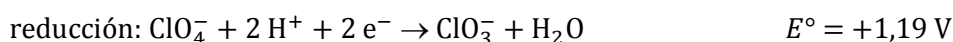


e) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción** será **espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea es:

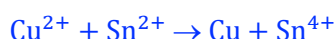


Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

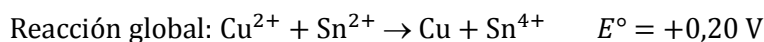
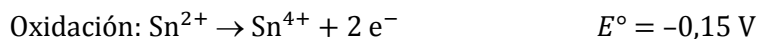


Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, **la reacción es espontánea**.

f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea es:

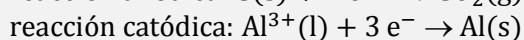
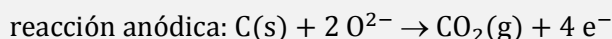


Las semirreacciones de la reacción global que tienen lugar son:



Es una reacción en la que $E^\circ > 0$, por lo tanto, **la reacción es espontánea**.

2.57. El aluminio se obtiene por electrólisis de su óxido, Al_2O_3 , fundido. El cátodo es un electrodo de aluminio y el ánodo un electrodo de carbón (grafito), que se consume durante el proceso. Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:



a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para obtener 10 kg de aluminio?

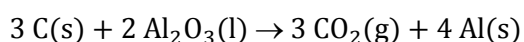
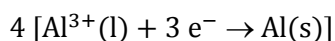
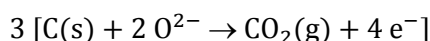
b) ¿Cuánto pesa el grafito consumido para obtener los 10 kg de aluminio?

(Canarias 2012)

a) Relacionando Al con carga eléctrica:

$$10 \text{ kg Al} \cdot \frac{10^3 \text{ g Al}}{1 \text{ kg Al}} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27,0 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 1,1 \cdot 10^8 \text{ C}$$

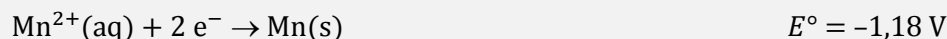
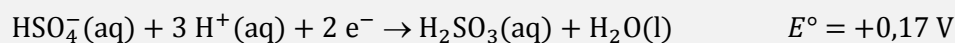
b) Sumando las semirreacciones propuestas se obtiene la ecuación química correspondiente a la reacción global:



Relacionando Al con C (grafito):

$$10 \text{ kg Al} \cdot \frac{10^3 \text{ g Al}}{1 \text{ kg Al}} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27,0 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol C}}{4 \text{ mol Al}} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{1 \text{ kg C}}{10^3 \text{ g C}} = 3,3 \text{ kg C (grafito)}$$

2.58. Se construye una pila voltaica usando disoluciones de NaHSO_4 , H_2SO_3 y MnSO_4 con electrodos adecuados, donde las semirreacciones más relevantes vienen dadas por:



a) Dibuje un esquema de la pila, que sea operativa, donde:

a1) Se identifique el contenido de cada semipila.

a2) Se sugiera una sustancia para usarla como electrodo en la semipila $\text{HSO}_4^-(\text{aq})/\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$.

a3) Se indique cuál es el ánodo y cuál es el cátodo.

a4) Se muestre la dirección de flujo de los electrones en el circuito externo.

a5) Se muestre la dirección de movimiento de los cationes en el puente salino.

b) Escriba la reacción global en la pila y calcule el potencial de la misma en condiciones estándar.

c) Calcule el potencial de la pila si las disoluciones de las dos semipilas se preparan a $\text{pH} = 1$.

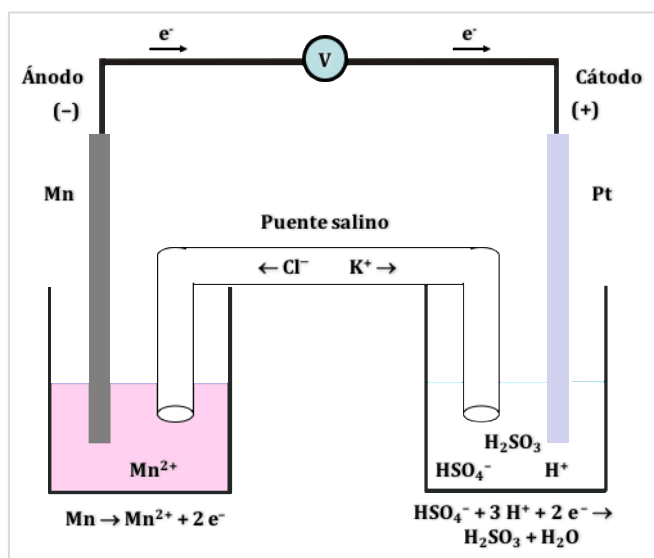
d) Prediga el efecto cualitativo que se produciría en el potencial de la pila si se añade $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en las dos semipilas, justificando la respuesta. ($K_s(\text{BaSO}_3) = 8,3 \cdot 10^{-7}$; $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$).

(País Vasco 2013)

a-b) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G^\circ < 0$. La relación entre ΔG° y el potencial de la reacción, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de donde se deduce que una **reacción de oxidación-reducción será espontánea** siempre que se cumpla que $E^\circ > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

La siguiente figura muestra un esquema de esta pila:

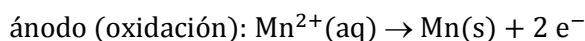
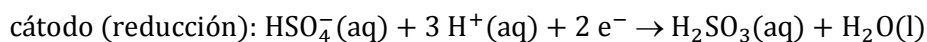


Polo negativo: $\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}$

Polo positivo: $\text{HSO}_4^- | \text{H}_2\text{SO}_3$

HSO_4^- es el oxidante, la especie que se reduce y Mn es el reductor, la especie que se oxida.

Las semirreacciones en cada semipila y la reacción global son:



Los **electrones** de la célula **se dirigen** de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, por tanto, **desde el ánodo de Mn** ($\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}$) **hacia el cátodo de Pt** ($\text{HSO}_4^- | \text{H}_2\text{SO}_3$).

La disolución que forma el puente salino está formada por un electrólito fuerte, como KCl, que se encuentra totalmente disociado en iones. Los cationes K^+ van hacia el cátodo, mientras que los aniones Cl^- se dirigen hacia el ánodo.

El potencial de la pila en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

En este caso:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{HSO}_4^- | \text{H}_2\text{SO}_3}^{\circ} - E_{\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}}^{\circ} = (0,17 \text{ V}) - (-1,18 \text{ V}) = +1,35 \text{ V}$$

c) La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una pila en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

La expresión de Q es:

$$Q = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{H}^+]^3}$$

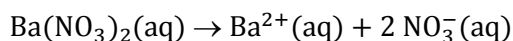
Si el pH = 1, de acuerdo con el concepto de pH:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} \text{ M.}$$

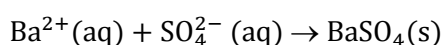
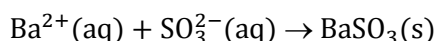
Como $[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, el valor del potencial de la pila en estas condiciones es:

$$E = (1,35 \text{ V}) - \frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{(10^{-1})^3}\right) = +1,26 \text{ V}$$

d) **Si se añade a ambas semipilas $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$** , sustancia que en disolución acuosa se encuentra disociada de acuerdo con la ecuación:



La presencia del ion Ba^{2+} hace que en el cátodo se produzca la precipitación de BaSO_3 y BaSO_4 de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El $\text{BaSO}_4(\text{s})$ se forma más fácilmente, por tener un valor de K_s menor, esto motiva que el valor de $[\text{SO}_4^{2-}]$ disminuya y, por lo tanto, también lo haga el valor de E .

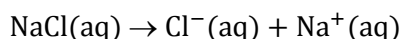
La adición de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a la otra semipila no produce ningún efecto.

e) El aumento del tamaño del ánodo de Mn no produce ningún efecto en el potencial mientras no cambie el valor de $[\text{Mn}^{2+}]$ en esa semipila.

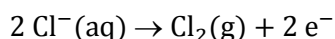
2.59. Calcule cuántos moles de cloro gas se producen en la electrólisis de una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio si se utiliza una corriente de 2,0 A durante 8,0 h.

(Canarias 2013)

El NaCl en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



En el ánodo se produce la oxidación de los iones Cl^- :



La cantidad de corriente que pasa por la cuba es:

$$(2,0 \text{ A}) \cdot (8,0 \text{ h}) \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 5,8 \cdot 10^4 \text{ C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con la de Cl_2 :

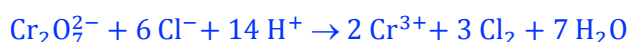
$$5,8 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96.485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,30 \text{ mol Cl}_2$$

2.60. El dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en medio ácido, oxida a los iones cloruro hasta cloro molecular, reduciéndose a cromo(III).

a) Escriba y ajuste por el método del ion-electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior.
b) Calcule cuántos litros de cloro, medido a 20 °C y 1,5 atm se pueden obtener si 20 mL de dicromato de potasio 0,20 M reaccionan con un exceso de cloruro de potasio en medio ácido.

(Canarias 2013)

a) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001.



b) Relacionando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con Cl_2 :

$$20 \text{ mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,20 M} \cdot \frac{1 \text{ L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,20 M}}{10^3 \text{ mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,20 M}} \cdot \frac{0,20 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,20 M}} \cdot \frac{3 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,012 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0,012 \text{ mol Cl}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K}}{1,5 \text{ atm}} = 0,19 \text{ L Cl}_2$$

2.61. Un procedimiento para conocer el grado alcohólico de un licor consiste en oxidar el etanol que contiene a ácido acético mediante dicromato de potasio en exceso, y valorar el exceso de dicromato añadido con una disolución de Fe(II).

En el laboratorio de calidad de una destilería de patxaran, el químico debe determinar el grado alcohólico de un licor desconocido. Para ello, y siguiendo el procedimiento, toma 5,0 mL de la muestra de licor problema y los diluye hasta 50,0 mL con agua y ácido sulfúrico. De la disolución diluida, toma 10,0 mL, a los que añade 50,0 mL de una disolución de dicromato de potasio 0,088 M. Finalmente, consume 18,0 mL de la disolución de Fe²⁺ 0,13 M para valorar el exceso de dicromato.

- Indique las semirreacciones para los dos procesos redox implicados.
- Escriba y ajuste las reacciones involucradas en el proceso.
- Determine el grado alcohólico del licor (en %, g de etanol por cada 100 mL de licor).

(País Vasco 2014)

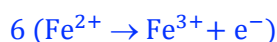
a-b) En la reacción entre etanol y dicromato:



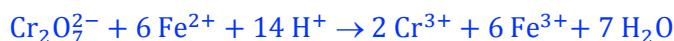
Sumando ambas reacciones y simplificando las especies comunes en ambos miembros se obtiene la ecuación iónica final:



En la reacción entre dicromato y Fe(II):



Sumando ambas reacciones se obtiene la ecuación iónica final:



c) Si se diluyen 5,0 mL de licor hasta un volumen de 50,0 mL se ha realizado una **dilución 1:10**. Esto deberá ser tenido en cuenta cuando se desee conocer la concentración de la disolución original.

La cantidad de Cr₂O₇²⁻ utilizado en el proceso global es:

$$50,0 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} 0,0880 \text{ M} \cdot \frac{0,0880 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} 0,0880 \text{ M}} = 4,40 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

La cantidad de Cr₂O₇²⁻ consumido en la reacción con Fe²⁺ es:

$$18,0 \text{ mL Fe}^{2+} 0,130 \text{ M} \cdot \frac{0,130 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mL Fe}^{2+} 0,130 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ mmol Fe}^{2+}} = 0,390 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Realizando un balance de Cr₂O₇²⁻ se obtienen la cantidad consumida en la reacción con C₂H₅OH:

$$4,40 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{total}) - 0,390 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{con Fe}^{2+}) = 4,01 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{con C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Relacionando Cr₂O₇²⁻ con C₂H₅OH se obtiene la concentración de este en el licor diluido:

$$\frac{4,01 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{10,0 \text{ mL licor diluido}} \cdot \frac{3 \text{ mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{2 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,602 \text{ mol L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el factor de dilución, la concentración C₂H₅OH en el licor original es:

$$10 \cdot (0,602 \text{ mol L}^{-1}) = 6,02 \text{ mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la concentración:

$$\frac{6,02 \text{ mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mL licor}} \cdot \frac{46,0 \text{ mg C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{10^3 \text{ mg C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot 100 = 27,7 \%$$

(Problema similar al propuesto en País Vasco 2009).

2.62. El cloro es un gas muy utilizado en la industria química, por ejemplo, como blanqueador de papel o para obtener artículos de limpieza. En el laboratorio se puede obtener según la reacción:

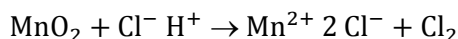


Si se dispone de ácido clorhídrico 5,0 M y óxido de manganeso(IV):

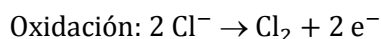
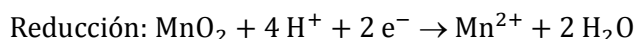
- Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
- Calcule el volumen de de la disolución de ácido clorhídrico y la masa mínima de óxido de manganeso(IV) que se necesita para obtener 42,6 g de cloro.

(Castilla-La Mancha 2016)

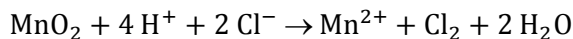
La ecuación iónica correspondiente a la oxidación de los iones cloruro a cloro por medio de dióxido de manganeso es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación iónica final es:



Añadiendo los iones que faltan (2 Cl⁻) se obtiene la ecuación molecular final:



b) Relacionando Cl₂ y HCl 5,0 M:

$$42,6 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71,0 \text{ g Cl}_2} \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{1 \text{ L HCl } 5,0 \text{ M}}{5,0 \text{ mol HCl}} = 0,48 \text{ L HCl } 5,0 \text{ M}$$