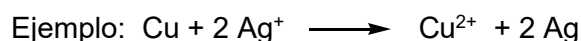


**RECOPIULATORIO DE PREGUNTAS - REACCIONES REDOX**

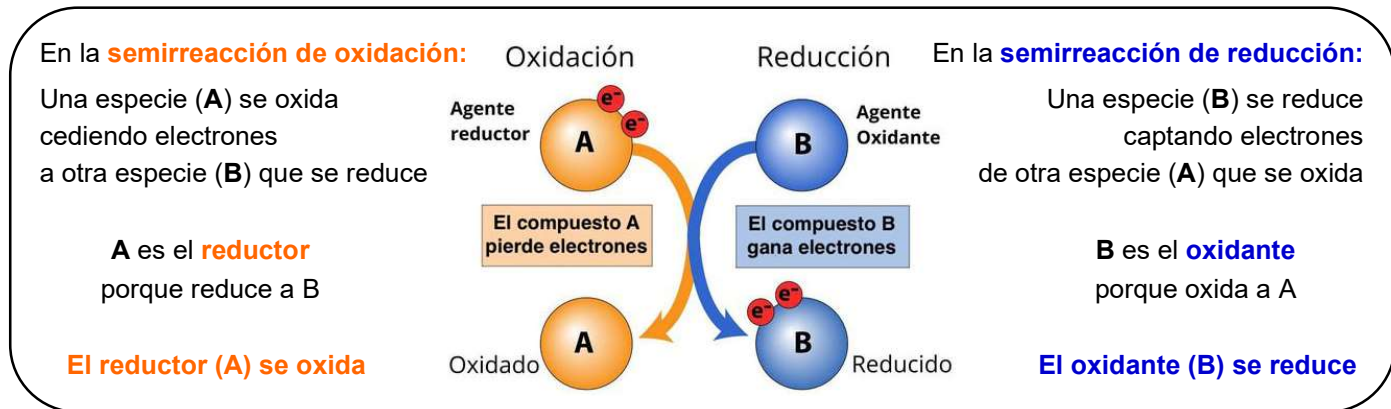
Para cualquier comentario sobre estos ejercicios, escribir a: [eloisamv@um.es](mailto:eloisamv@um.es)

Una **reacción de oxidación-reducción** (reacción redox) es una reacción de transferencia de electrones en las que algunas especies se oxidan y otras se reducen.



Una reacción redox se puede descomponer en dos semirreacciones:

- **Semirreacción de oxidación:**  $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  Aumenta el estado de oxidación (↑ e.o.)  
El **Cu** pierde  $2\text{e}^-$  y se oxida de 0 a +2. Es el **reductor** (reduce a la  $\text{Ag}^+$ )
- **Semirreacción de reducción:**  $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$  Disminuye el estado de oxidación (↓ e.o.)  
La  **$\text{Ag}^+$**  gana electrones y se reduce de +1 a 0. Es el **oxidante** (oxida al Cu)



**Oxidación**  
pérdida de  $\text{e}^-$   
(↑ e.o.)

**Reductor**  
reactivo que pierde  $\text{e}^-$   
(**se oxida**)

**Oxidante**  
reactivo que gana  $\text{e}^-$   
(**se reduce**)

**Reducción**  
ganancia de  $\text{e}^-$   
(↓ e.o.)

	¿qué hace?	¿cómo?	resultado
El <b>reductor</b>	<b>reduce</b> al oxidante	perdiendo $\text{e}^-$	él <b>se oxida</b> (↑ e.o.)
El <b>oxidante</b>	<b>oxida</b> al reductor	ganando $\text{e}^-$	él <b>se reduce</b> (↓ e.o.)

**AJUSTES POR EL MÉTODO DEL ION-ELECTRÓN (EBAU 2019-2022)****IMPORTANTE:**

- Las semirreacciones tienen que estar perfectamente ajustadas, en átomos y en cargas: los iones deben escribirse con sus cargas y deben indicarse correctamente los electrones ganados o perdidos. Debe comprobarse que haya las mismas cargas a cada lado de la semirreacción, teniendo en cuenta las cargas de los iones y los electrones. También debe comprobarse que haya el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la semirreacción
- Si se pide “explique” cuál es el agente oxidante y cuál el reducto, **hay que dar una breve explicación**, como puede verse en los ejercicios resueltos (lo que está entre paréntesis no es necesario). Si no se da la explicación, y sólo se identifica el oxidante y el reductor, se perdería nota.

🌀 **2019 (junio, opción A)**

5. Dada la siguiente reacción:  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

a) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

El agente oxidante es el  $\text{MnO}_4^-$ , porque gana  $e^-$  (se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ , oxidando el  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

El agente reductor es el  $\text{SO}_3^{2-}$  porque pierde  $e^-$  (se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$ , reduciendo el  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ).

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.



Multiplicamos la primera semirreacción por 2 y la segunda por 5 para igualar el nº de electrones:

🌀 **2020 (septiembre)**

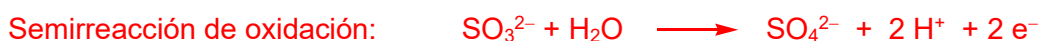
7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HIO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

a) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

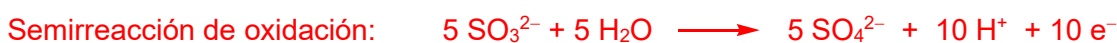
El agente oxidante es el  $\text{IO}_3^-$  (o el  $\text{HIO}_3$ ) porque gana electrones (se reduce a  $\text{I}_2$ )

El agente reductor es el  $\text{SO}_3^{2-}$  (o el  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) porque pierde electrones (se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$  (o a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ))

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.



Para igualar el número de  $e^-$  intercambiados, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5:



🌀 **2020 (julio)**

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción:  $\text{HNO}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$

a) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

El agente oxidante es el  $\text{NO}_3^-$  (o el  $\text{HNO}_3$ ) porque gana electrones (se reduce a  $\text{NO}$ ).

El agente reductor es el  $\text{I}^-$  (o el  $\text{KI}$ ) porque pierde electrones (se oxida a  $\text{I}_2$ ).

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$

Para igualar el número de  $\text{e}^-$  intercambiados, multiplicamos la reducción por 2 y la oxidación por 3:

Semirreacción de reducción:  $2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $6 \text{I}^- \longrightarrow 3 \text{I}_2 + 6 \text{e}^-$

Sumamos las dos semirreacciones:  $2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{I}^- \longrightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{I}_2$

Ponemos en forma molecular:  $8 \text{HNO}_3 + 6 \text{KI} \longrightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{I}_2 + 6 \text{KNO}_3$

🌀 **2019 (septiembre, opción A)**

5. Dada la reacción de oxidación-reducción:  $\text{I}_2 + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

a) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

El agente oxidante es el  $\text{I}_2$ , porque gana electrones (se reduce a  $\text{I}^-$ , oxidando el  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

El agente reductor es el  $\text{SO}_3^{2-}$  porque pierde electrones (se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$ , reduciendo el  $\text{I}_2$  a  $\text{I}^-$ ).

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.

Semirreacción de reducción:  $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$

Semirreacción de oxidación:  $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$  (en medio básico)

(En medio básico, el O se ajusta agregando por cada uno que falte 2  $\text{OH}^-$ , más una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en el lado opuesto)

Como el número de  $\text{e}^-$  intercambiados es el mismo, sumamos directamente:

$$\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

Ponemos en forma molecular:  $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Comprobamos el número de átomos: I: 2; Na: 4; S: 1; O: 5; H: 2;

Si no nos damos cuenta de que la reacción es en medio básico, habríamos hecho lo siguiente:

Semirreacción de reducción:  $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$

Semirreacción de oxidación:  $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Suma:  $\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$

Al querer ponerla en forma molecular nos damos cuenta de que estábamos en medio básico. Entonces sumamos 2  $\text{OH}^-$  a ambos lados de la reacción, para eliminar el medio ácido, y se va una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  a cada lado de la reacción, quedando la reacción como en el método anterior:

$$\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{OH}^-$$

$$\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

### 🌀 2021 (junio)

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción:  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

a) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. ¿Cuál de ellos cede electrones?

El agente oxidante es el  $\text{SO}_3^{2-}$  (o el  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) que gana electrones y se reduce de S(IV) a S(0).

El agente reductor es el  $\text{S}^{2-}$  (o el  $\text{H}_2\text{S}$ ) que cede electrones y se oxida a S(0).

Es una **reacción de comproporción**: el oxidante y el reductor se convierten en la misma sustancia.

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.

Semirreacción de reducción:  $\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{S} + 2 \text{e}^-$

Para igualar el número de  $\text{e}^-$  intercambiados, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2:

Semirreacción de reducción:  $\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$

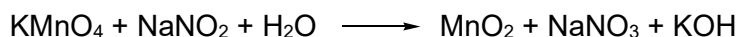
Semirreacción de oxidación:  $2 \text{S}^{2-} \longrightarrow 2 \text{S} + 4 \text{e}^-$

Sumamos las dos semirreacciones:  $\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{S}^{2-} \longrightarrow 3 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Ponemos en forma molecular:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{S} \longrightarrow 3 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$

### 🌀 2021 (julio)

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción:



a) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. ¿Cuál de ellos capta electrones?

El agente oxidante es el  $\text{MnO}_4^-$  (o el  $\text{KMnO}_4$ ) que gana electrones (y se reduce de Mn(VII) a Mn(IV))

El agente reductor es el  $\text{NO}_2^-$  (o el  $\text{NaNO}_2$ ) que pierde electrones (y se oxida de N(III) a N(V))

Capta electrones el agente oxidante (el  $\text{MnO}_4^-$ )

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón. Hacemos el ajuste en medio básico:

Semirreacción de reducción:  $\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$

Semirreacción de oxidación:  $\text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$

**(En medio básico, los oxígenos se ajustan agregando por cada uno que falte 2  $\text{OH}^-$ , más una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en el lado opuesto)**

Para igualar el número de electrones intercambiados, multiplicamos la semirreacciones:

Semirreacción de reducción:  $2 \text{MnO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + 8 \text{OH}^-$

Semirreacción de oxidación:  $3 \text{NO}_2^- + 6 \text{OH}^- \longrightarrow 3 \text{NO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$

Sumamos:  $2 \text{MnO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NO}_2^- + 6 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + 8 \text{OH}^- + 3 \text{NO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

Eliminamos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y aniones  $\text{OH}^-$  a ambos lados de la reacción:

$2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NO}_2^- \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{OH}^- + 3 \text{NO}_3^-$

Ponemos en forma molecular:  $2 \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NaNO}_2 \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{KOH} + 3 \text{NaNO}_3$

También se puede hacer el ajuste en medio ácido y luego añadir aniones  $\text{OH}^-$ :

Semirreacción de reducción:  $\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Al multiplicar y sumar:  $2 \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 3 \text{NO}_2^- + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NO}_3^- + 6 \text{H}^+$

$2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 3 \text{NO}_2^- \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NO}_3^-$

Sumamos 2  $\text{OH}^-$  a cada lado:  $2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NO}_2^- \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NO}_3^- + 2 \text{OH}^-$

$2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NO}_2^- \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{NO}_3^- + 2 \text{OH}^-$

### 🌀 2022 (junio)

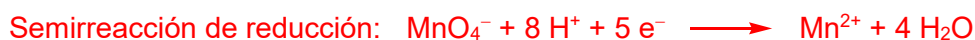
7. Dada la siguiente reacción redox:  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

I) Explique brevemente cuál es el agente oxidante y cuál el reductor.

El ag. oxidante es el  $\text{MnO}_4^-$  ( $\text{KMnO}_4$ ), porque gana electrones (se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ , oxidando  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$ ).

El agente reductor es el  $\text{Cl}^-$  ( $\text{HCl}$ ), porque pierde electrones (se oxida a  $\text{Cl}_2$ , reduciendo  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ).

II) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.



Para no trabajar con fracciones multiplicamos la semirreacción de oxidación x2:



Ahora, para igualar el nº de electrones, multiplicamos la segunda semirreacción x5 y la primera x2:



Se suman las dos semirreacciones:  $2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 10 \text{Cl}^- \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Cl}_2$

Para poner en forma molecular, necesitamos 16 moles de HCl. Como solo hay 10  $\text{Cl}^-$  a la izquierda, sumo 6  $\text{Cl}^-$  a cada lado de la reacción:



Ahora escribimos en forma molecular. De los 6  $\text{Cl}^-$  que hay en la derecha, 4 van para el  $\text{MnCl}_2$  y 2 quedan como KCl:



Comprobación: K: 2; Mn: 2; O: 8; H: 16; Cl: 16

### 🌀 2022 (julio)

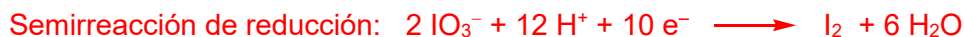
7. Dada la siguiente reacción redox:  $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

I) Explique brevemente cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. (

El agente oxidante es el  $\text{IO}_3^-$  (o el  $\text{KIO}_3$ ), que gana electrones (y se reduce de I(V) a I(0)).

El agente reductor es el  $\text{I}^-$  (o el KI), que cede electrones y se oxida a I(0). Es una **comproportión**

II) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.



Iguualamos los electrones intercambiados, multiplicando por 5:  $10 \text{I}^- \longrightarrow 5 \text{I}_2 + 10 \text{e}^-$

Sumamos las dos semirreacciones:



Ponemos en forma molecular:



Comprobación: K: 2; I: 12; S: 6; O: 30; H: 12

### 🌀 2023 (junio)

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar):  $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$

a) Indique cuál es el agente oxidante y el reductor, y cómo varía su estado de oxidación.

Es una reacción de **desproporción o dismutación**, ya que el  $\text{Cl}_2$  actúa a la vez como:

Agente oxidante (reduciéndose de  $\text{Cl}_2$  a  $\text{Cl}^-$ ) Pasa de e.o. 0 a -1

Agente reductor (oxidándose a  $\text{ClO}^-$ ) Pasa de e.o. 0 a +1)

b) Ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando los electrones intercambiados.

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{ClO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$

También se admite:  $\text{Cl}_2 + 4 \text{KOH} \longrightarrow 2 \text{KClO} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{K}^+ + 2 \text{e}^-$

O en medio ácido:  $\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ClO}^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Semirreacción de reducción:  $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$  (o  $1/2 \text{Cl}_2 + 1 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$ )

c) Escriba la reacción global completamente ajustada.

$2 \text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{ClO}^- + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$

$2 \text{Cl}_2 + 4 \text{KOH} \longrightarrow 2 \text{KClO} + 2 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$

( $\text{Cl}_2 + 2 \text{KOH} \longrightarrow \text{KClO} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ )

Comprobación: K: 2; Cl: 2; O: 2; H: 2

### 🌀 2023 (julio)

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar):  $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$

a) Indique cuál es el agente oxidante y el reductor, y cómo varían sus estados de oxidación.

El agente oxidante es el  $\text{NO}_3^-$  (o el  $\text{HNO}_3$ . Se reduce a  $\text{NO}$ ). Pasa de e.o. 5 a 2.

El agente reductor es el P (se oxida a  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Pasa de e.o. 0 a 5.

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.

Semirreacción de oxidación:  $\text{P} + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PO}_4^{3-} + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^-$

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Hay que multiplicar cada reacción por el número adecuado para que el número de electrones intercambiados sea el mismo en ambas

Semirreacción de oxidación:  $3 \text{P} + 12 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{PO}_4^{3-} + 24 \text{H}^+ + 15 \text{e}^-$

Semirreacción de reducción:  $5 \text{NO}_3^- + 20 \text{H}^+ + 15 \text{e}^- \longrightarrow 5 \text{NO} + 10 \text{H}_2\text{O}$

Se suman:  $3 \text{P} + 12 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{NO}_3^- + 20 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{PO}_4^{3-} + 24 \text{H}^+ + 5 \text{NO}$

Se simplifican los  $\text{H}^+$  y las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ :  $3 \text{P} + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{NO}_3^- \longrightarrow 3 \text{PO}_4^{3-} + 4 \text{H}^+ + 5 \text{NO}$

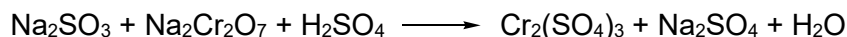
Se pone en forma molecular, sumando  $5 \text{H}^+$  a cada lado:

$3 \text{P} + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{HNO}_3 \longrightarrow 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{NO}$

Comprobamos el número de átomos a cada lado de la reacción: P: 3, H: 9, O: 17, N: 5

**AJUSTES POR EL MÉTODO DEL ION-ELECTRÓN (ACCESO MAYORES 25)****2011 (mayores de 25)**

a) Ajuste, en forma molecular, por el método del ion-electrón la siguiente reacción:



Multiplicamos la segunda semirreacción por 3 para igualar el nº de electrones:



Eliminamos protones ( $\text{H}^+$ ) y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a cada lado de la reacción:



Comprobamos que hay el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



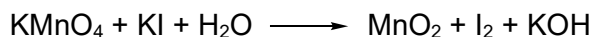
b) Indique la especie que actúa como agente oxidante y la que lo hace como reductor.

El agente oxidante es el dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , que se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$ .

El agente reductor es el sulfito,  $\text{SO}_3^{2-}$ , que se oxida a sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**2014 (mayores de 25)**

Teniendo en cuenta el siguiente proceso de oxidación-reducción en medio básico:



a) Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón:



Multiplicamos la primera semirreacción por 2 y la segunda por 3 para igualar el nº de electrones:



Comprobamos que hay el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



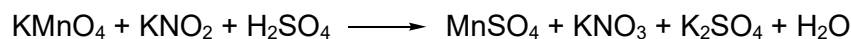
b) Justifique si la reacción redox será espontánea. Datos:  $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0.6 \text{ V}$   $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$

El potencial de reducción del semisistema  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  es mayor que el del semisistema  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . Esto quiere decir que el  $\text{MnO}_4^-$  es más oxidante (tiene mayor tendencia a reducirse) que el  $\text{I}_2$ , y por tanto es capaz de oxidar el  $\text{I}^-$  a  $\text{I}_2$ , y la reacción redox del enunciado será espontánea.

Razonado de otra manera: para que la reacción sea espontánea, su  $E^\circ$  debe ser positivo. Como  $E^\circ = E^\circ (\text{reducción}) - E^\circ (\text{oxidación}) = 0.6 - 0.54 = 0.06 \text{ V} > 0$ , la reacción es espontánea

### 🌀 2015 (mayores de 25)

Ajuste la siguiente reacción por el método del ion-electrón:



Multiplicamos la primera semirreacción por 2 y la segunda por 5 para igualar el nº de electrones:



Eliminamos protones ( $\text{H}^+$ ) y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a cada lado de la reacción:

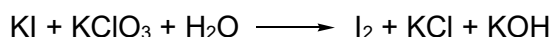


Ponemos en forma molecular:



### 🌀 2016 (mayores de 25)

Ajuste la siguiente reacción por el método del ion-electrón:



### 🌀 2017 (mayores de 25)

Para la siguiente reacción de oxidación-reducción:  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

a) Ajústela por el método del ion-electrón:



Iguualamos el número de electrones transferidos:



b) Indique cual es el agente oxidante y cual el agente reductor

Agente oxidante: es la especie que capta electrones (se reduce): el  $\text{NO}_3^-$

Agente reductor: es la especie que cede electrones (se oxida): el  $\text{S}^{2-}$



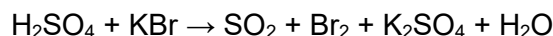
### 2018 (mayores de 25)

Ajuste la siguiente reacción por el método del ion-electrón:



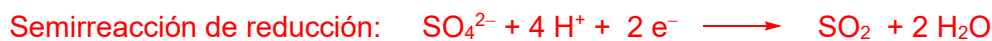
### 2019 (mayores de 25)

Ajuste la siguiente reacción de oxidación-reducción mediante el método del ion-electrón:



El agente oxidante es el  $\text{SO}_4^{2-}$ , que gana electrones y se reduce a  $\text{SO}_2$  (el S pasa de e.o. +6 a +4)

El agente reductor es el  $\text{Br}^-$ , que pierde electrones y se oxida a  $\text{Br}_2$  (pasa de e.o. -1 a 0)



Como el número de  $\text{e}^-$  intercambiados es el mismo, puede sumarse directamente:



Escrita en forma molecular y completando con los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  que no se reducen:

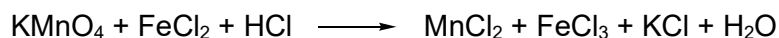


Comprobamos que haya el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



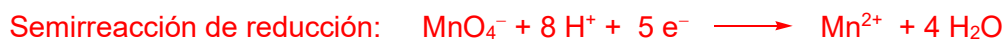
### 2020 (mayores de 25, opción A)

Ajuste la siguiente reacción de oxidación-reducción mediante el método del ion-electrón:



El agente oxidante es el  $\text{MnO}_4^-$ , que gana electrones y se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$  (el Mn pasa de e.o. +7 a +2)

El agente reductor es el  $\text{Fe}^{2+}$ , que pierde electrones y se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  (pasa de e.o. +2 a +3)



Hay que multiplicar la segunda semirreacción por 5 y sumar ambas semirreacciones:



Escrita en forma molecular y completando con KCl:

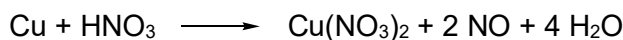


Comprobamos que haya el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



### 2021 (mayores de 25)

Ajuste la siguiente reacción de oxidación-reducción mediante el método del ion-electrón, indicando cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor:



El agente oxidante es el  $\text{HNO}_3$ , que se gana electrones y se reduce a  $\text{NO}$  (el N pasa de e.o. +5 a +2)

El agente reductor es el  $\text{Cu}$ , que pierde electrones y se oxida a  $\text{Cu}^{2+}$  (pasa de e.o. 0 a +2)

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Hay que multiplicar la primera semirreacción x2 y la segunda x3 y sumarlas:



En forma molecular será:  $8 \text{HNO}_3 + 3 \text{Cu} \longrightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

(De los 8 nitratos del  $\text{HNO}_3$ , 2 se reducen a  $\text{NO}$  y 6 quedan como tales en el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )

Comprobamos que haya el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:

N: 8, Cu: 3, O: 24, H: 8

### 2022 (mayores de 25)

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar):



I) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor, y qué cambios se producen en sus números de oxidación.

El agente oxidante es el  $\text{NO}_3^-$  (o el  $\text{HNO}_3$ ), que se reduce a  $\text{NO}_2$ . De N(V) a N(IV)

El agente reductor es la  $\text{Ag}$ , que se oxida de  $\text{Ag}(0)$  a  $\text{Ag}(I)$

II) Ajuste la reacción mediante el método del ion electrón, escribiendo correctamente las semirreacciones de oxidación y reducción. (

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{e}^-$

Se suman las dos semirreacciones:  $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{Ag} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}^+$

Se escribe en forma molecular el ácido:  $\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + \text{Ag} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}^+$

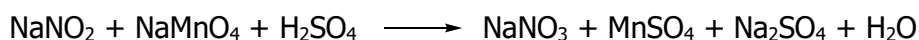
Se añade un  $\text{NO}_3^-$  a ambos lados de la reacción  $2 \text{HNO}_3 + \text{Ag} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$

COMPROBAMOS que hay el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:

H: 2; N: 2; O: 6, Ag: 1

### 🌀 2023 (mayores de 25)

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar):



I) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor, y qué cambios se producen en sus números de oxidación.

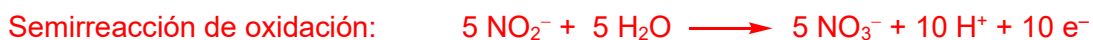
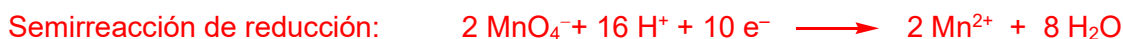
El agente oxidante es el  $\text{MnO}_4^-$  (o el  $\text{NaMnO}_4$ ), que se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ . Pasa de Mn(VII) a Mn(II)

El agente reductor es el  $\text{NO}_2^-$  (el  $\text{NaNO}_2$ ) que se oxida a  $\text{NO}_3^-$ . Pasa de N(III) a N(V)

II) Ajuste la reacción mediante el método del ion electrón, escribiendo para ello las semirreacciones de oxidación y reducción.



Se multiplica la primera semirreacción por 2 y la segunda por 5:



Se simplifican las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y los protones a ambos lados de la reacción:



Ponemos los 6  $\text{H}^+$  en forma de 3  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y completamos con los iones que faltan,:

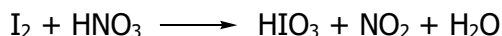


COMPROBAMOS que hay el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



### 🌀 2024 (mayores de 25)

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar):



I) Indique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor, y qué cambios se producen en sus números de oxidación.

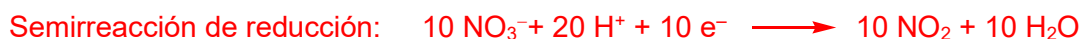
El agente oxidante es el  $\text{NO}_3^-$  (o el  $\text{HNO}_3$ ), que se reduce a  $\text{NO}_2$ . Pasa de N(V) a N(IV)

El agente reductor es el  $\text{I}_2$  que se oxida a  $\text{IO}_3^-$ . Pasa de I(0) a I(V)

II) Ajuste la reacción mediante el método del ion electrón, escribiendo para ello las semirreacciones de oxidación y reducción.



Se multiplica la primera semirreacción por 10, y se suman ambas



Se simplifican  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a ambos lados de la reacción:



Para neutralizar las cargas y poder poner en forma molecular, faltan 2  $\text{H}^+$  a cada lado de la reacción:



COMPROBAMOS que hay el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



## ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES REDOX

Los potenciales estándar de los semisistemas redox se dan siempre como **potenciales estándar de reducción** ( $E^{\circ}_{\text{red}}$ ). (Condiciones estándar: concentraciones 1 M, P de 1 atm y T de 25°C)

Un **proceso redox** implica una oxidación y una reducción simultáneas. Participan dos semisistemas.

Un proceso redox será **espontáneo** si su  $E^{\circ} > 0$ . El  $E^{\circ}$  de la reacción redox se calcula *sumando* los *potenciales* de reducción y de oxidación de las dos semirreacciones implicadas:

- El  $E^{\circ}$  de la semirreacción de reducción es el  $E^{\circ}_{\text{red}}$  que nos dan para esa semirreacción.
- El  $E^{\circ}$  de la semirreacción de oxidación es el *opuesto* al correspondiente  $E^{\circ}_{\text{red}}$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} + E^{\circ}_{\text{oxid}} = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{reducción}) + (- E^{\circ}_{\text{red}} (\text{oxidación}))$$

Por tanto, en la práctica el  $E^{\circ}$  (potencial estándar) de la reacción redox se calcula *restando* los potenciales de reducción de los dos semisistemas. Se mide en **Voltios (V)**.

$$E^{\circ} = E^{\circ} (\text{reducción}) - E^{\circ} (\text{oxidación})$$

(donde ya se sobreentiende que  $E^{\circ}(\text{reducción})$  y  $E^{\circ}(\text{oxidación})$  son los el  $E^{\circ}_{\text{red}}$  de esos semisistemas)

La **variación de energía libre,  $\Delta G^{\circ}$** , asociada a la reacción redox viene dada por:

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot E^{\circ} \cdot F$$

donde  $n$  es la cantidad (en moles) de electrones intercambiados en el proceso redox.

$F$  es la constante de Faraday (96.500 C·mol<sup>-1</sup>)

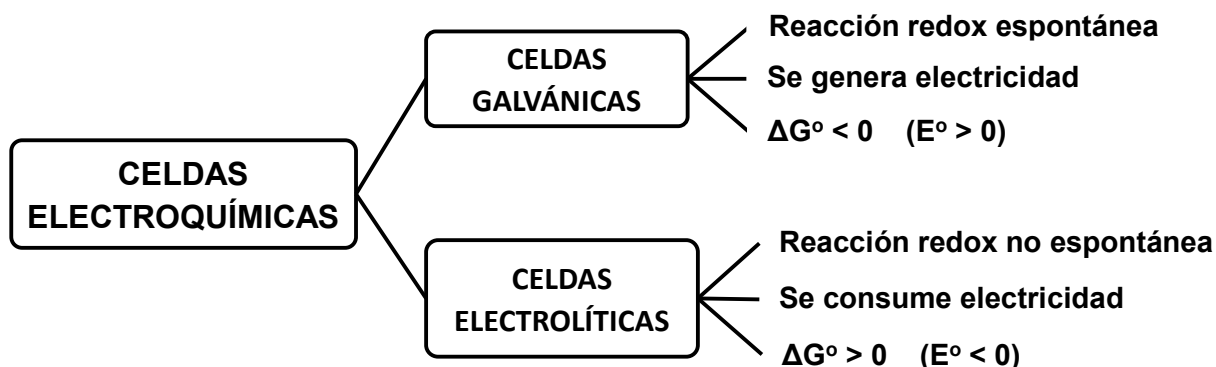
$E^{\circ}$  es la fuerza electromotriz de la pila:  $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^{\circ}_{\text{red}} (\text{ánodo})$

Si  $\Delta G^{\circ} < 0$  ( $E^{\circ} > 0$ ), el proceso redox es **espontáneo** (en condiciones estándar) y genera energía.

Si  $\Delta G^{\circ} > 0$  ( $E^{\circ} < 0$ ), el proceso redox **no es espontáneo**, y necesita un aporte de energía.

Los **procesos electroquímicos** son reacciones redox en las que la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o, al revés, una fuente de energía eléctrica produce una reacción redox no espontánea. Estos procesos ocurren en **celdas electroquímicas**. Hay dos tipos:

- **Celdas galvánicas o voltaicas (pilas):** en las que la reacción es espontánea y se genera electricidad.
- **Celdas electrolíticas:** una reacción no espontánea se produce gracias al aporte de electricidad.



### CELIDAS GALVÁNICAS O VOLTAICAS (PILAS)

En las pilas, o celdas galvánicas, una reacción redox espontánea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) genera energía.

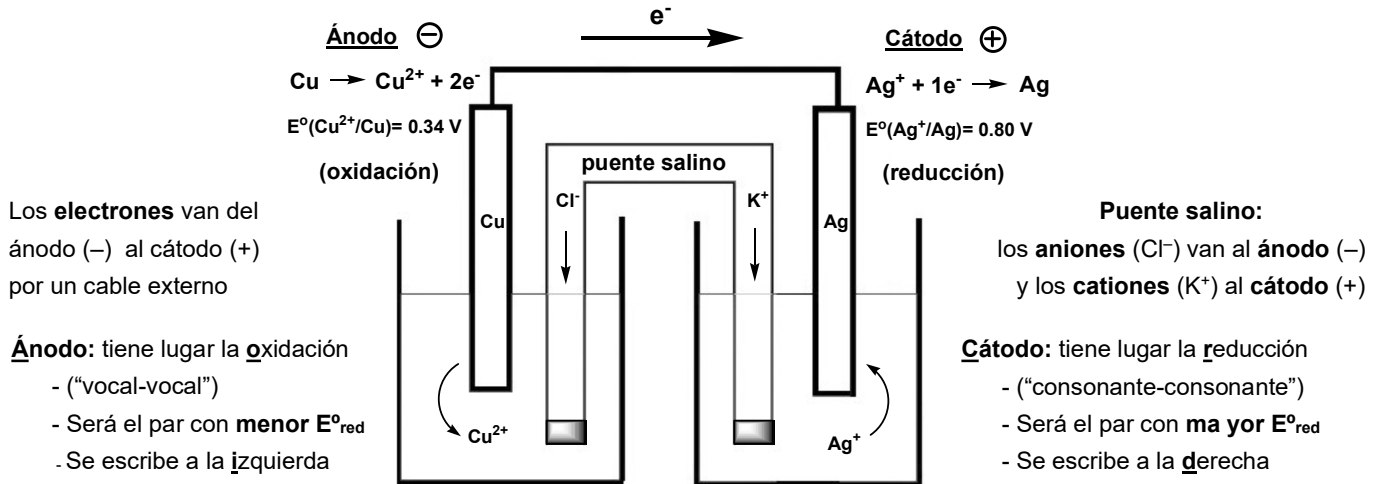
La **variación de energía libre**,  $\Delta G^\circ$ , de la pila viene dada por:  $\Delta G^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F$

donde  $n$  es la cantidad (en moles) de electrones intercambiados en el proceso redox

$F$  es la constante de Faraday (96.500 C·mol<sup>-1</sup>)

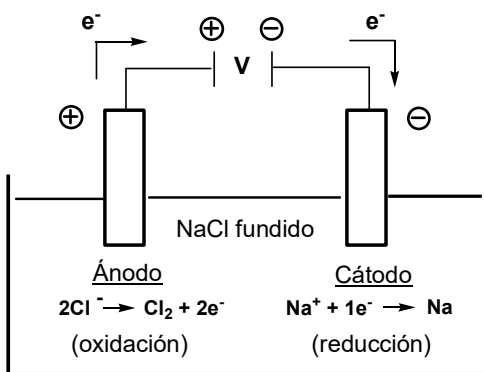
$E^\circ$  es la **fuerza electromotriz de la pila (fem)**:  $E^\circ = E^\circ_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{ánodo})$

La **fuerza electromotriz** tiene que ser positiva ( $E^\circ > 0$ ) para que  $\Delta G^\circ < 0$  y el proceso sea espontáneo.



### CELIDAS ELECTROLÍTICAS

En una celda electrolítica se produce una reacción redox no espontánea ( $\Delta G^\circ > 0$ ) promovida por la energía de una corriente eléctrica externa. Para el proceso redox ( $E^\circ < 0$ ) (no espontáneo)



Al igual que en las pilas:

- En el **ánodo**: tiene lugar la oxidación y en el **cátodo** la reducción
- Los **aniones** (Cl<sup>-</sup>) van hacia el **ánodo** y los **cationes** (Na<sup>+</sup>) hacia el **cátodo**
- Los **electrones** se desplazan **desde el ánodo al cátodo**,

pero ahora, los electrones son forzados a ir hacia el cátodo, por lo que este es el electrodo negativo y el ánodo es el positivo, al revés que en las pilas (en inglés se acuerdan con la regla: DON'T PANIC (Positive is Anode Negative is Cathode))

**(El signo, positivo o negativo, de los electrodos no se preguntará en la EBAU)**

Para esta celda electrolítica:  $E^\circ = E^\circ_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{ánodo})$

(electrolisis de NaCl fundido):  $E^\circ = -2.71 - 1.36 = -4.07 \text{ V}$  (no espontánea)

$n_e$ : moles de electrones que circulan

$I$ : intensidad de la corriente (A)

$t$ : tiempo en segundos

$F$ : constante de Faraday (96.500 C·mol<sup>-1</sup>)

Según la **Ley de Faraday**:  $I \cdot t = n_e \cdot F$

La masa de un elemento depositada en un electrodo ( $m$ ) está relacionada con el  $n_e$  de la siguiente forma:

$$m = \frac{n_e}{n} M_r$$

$M_r$ : peso atómico o molecular del elemento  
 $n$ : nº de electrones que intercambia

Despejando  $n_e$  y sustituyendo en la Ley de Faraday y despejando entonces  $m$  queda la expresión

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

que permite calcular la masa (en g) depositada en función de  $I$  y  $t$

**ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES REDOX****☉ 2010 (septiembre, opción A)**

2. Dados los potenciales normales  $E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,0 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$ , prediga qué sucederá si se añade  $\text{Br}_2$  a una disolución acuosa de  $\text{NaI}$  y a otra de  $\text{NaCl}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Escriba la(s) reacción(es) química(s) espontánea(s).

El  $\text{Br}_2$  será capaz de oxidar el  $\text{I}^-$  a  $\text{I}_2$  (reduciéndose él a  $\text{Br}^-$ ), porque su potencial de reducción es mayor que el del semisistema  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ .

La reacción que ocurrirá será  $\text{Br}_2 + 2 \text{NaI} \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{NaBr}$

Se reduce el Br y se oxida el  $\text{I}^-$ :

$$E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = 1.0 - 0.53 = 0.47 \text{ V} > 0$$

Sin embargo, el  $\text{Br}_2$  no será capaz de oxidar el  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$ , al ser su potencial de reducción menor que el del semisistema  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ .

(La hipotética reacción sería:  $\text{Br}_2 + 2 \text{NaCl} \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{NaBr}$ )

Se reduciría el Br y se oxidaría el  $\text{Cl}^-$ :  $E^\circ = 1.0 - 1.36 = -0.36 \text{ V} < 0$ , así que no tiene lugar)

**☉ 2011 (junio, opción B)**

2. Indique razonadamente qué sucederá cuando a una disolución de  $\text{FeSO}_4$  le añadimos  $\text{Zn}$ .

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

Como el potencial de reducción del  $\text{Fe}^{2+}$  es mayor (menos negativo) que el del  $\text{Zn}^{2+}$ , el  $\text{Fe}^{2+}$  será capaz de oxidar el  $\text{Zn}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  (reduciéndose él a  $\text{Fe}$ ):



Se reduce el  $\text{Fe}^{2+}$  y se oxida el  $\text{Zn}$ :

$$E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = -0.44 - (-0.76) = 0.32 \text{ V} > 0$$

**☉ 2012 (septiembre, opción B)**

4. Los  $E^\circ_{\text{red}}$  de los pares  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  son, respectivamente,  $-0.76$  y  $-0.44 \text{ V}$ .

- a) ¿Qué ocurriría si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos trocitos de  $\text{Zn}$ ?

Ocurrirá de forma espontánea la reducción de  $\text{Fe}^{2+}$  por el  $\text{Zn}$ :



Se reduce el  $\text{Fe}^{2+}$  y se oxida el  $\text{Zn}$ :

$$E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = -0.44 - (-0.76) = 0.32 \text{ V} > 0$$

- b) ¿Y si le añadimos limaduras de  $\text{Cu}$ ? *Dato:*  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$

No ocurrirá nada, porque el  $\text{Cu}$  no puede reducir al  $\text{Fe}^{2+}$ .

(La hipotética reacción sería:  $\text{Cu} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}$ )

Se reduciría el  $\text{Fe}^{2+}$  y se oxidaría el  $\text{Cu}$ :  $E^\circ = -0.44 - 0.34 = -0.78 \text{ V} < 0$ , así que no tiene lugar)

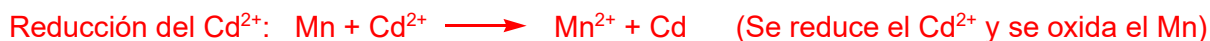
### 🌀 2013 (junio, opción A)

3. Dados los siguientes potenciales normales de reducción elija un agente reductor capaz de reducir  $\text{Cd}^{2+}$  a Cd pero no  $\text{Mg}^{2+}$  a Mg. Escriba la reacción global correspondiente.

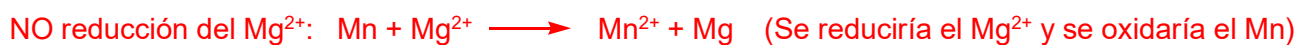
$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}; \\ E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,87 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,93 \text{ V}.$$

Como  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$ , para reducir el  $\text{Cd}^{2+}$  pero no el  $\text{Mg}^{2+}$  hace falta un agente reductor cuyo  $E^\circ_{\text{red}}$  esté entre  $-0,40 \text{ V}$  y  $-2,37 \text{ V}$ .

Podrían servir el Zn y el Mn. Si elegimos el Mn, porque su  $E^\circ_{\text{red}}$  es más intermedio entre los de Cd y Mg, las posibles reacciones con  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  serían:



$$E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = -0,40 - (-1,18) = 0,78 \text{ V} > 0 \quad \text{Tiene lugar}$$



$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}}(\text{reducción}) + (-E^\circ_{\text{red}}(\text{oxidación})) = -2,37 - (-1,18) = -1,19 \text{ V} < 0 \quad \text{No tiene lugar}$$

### 🌀 2015 (septiembre, opción B)

4. Sabiendo que los potenciales estándar redox de los pares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  y  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  son  $-0,44$ ;  $0,34$  y  $0,14 \text{ V}$ , respectivamente:

a) Razone qué ocurrirá al introducir una barra de plomo metálico en disoluciones acuosas de las siguientes sales: i)  $\text{CuSO}_4$ , ii)  $\text{FeSO}_4$



(Que se reduzca el  $\text{Cu}^{2+}$  y que se oxide el Pb)

$$E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = 0,34 - 0,14 = 0,20 \text{ V} > 0 \quad \text{Tiene lugar}$$



(Que se reduzca el  $\text{Fe}^{2+}$  y que se oxide el Pb)

$$E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = -0,44 - 0,14 = -0,58 \text{ V} < 0 \quad \text{No tiene lugar}$$

b) Para la celda galvánica  $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ , indique las reacciones anódica y catódica y calcule su fuerza electromotriz

En el ánodo tiene lugar la oxidación. Actuará como **ánodo** el par redox que tenga un menor  $E^\circ_{\text{red}}$  (menor tendencia a reducirse, mayor facilidad para oxidarse). En este caso, el **Fe**:

En el **cátodo** tiene lugar la reducción. Actuará como cátodo el par redox que tenga un mayor  $E^\circ_{\text{red}}$  (mayor tendencia a reducirse). En este caso, el **Cu**.

(En realidad, con la notación de la pila ya sabíamos cuál era cuál)

Las semirreacciones serán: Ánodo (oxidación):  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Cátodo (reducción):  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

La fuerza electromotriz de la pila será:  $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$

### 🌀 2018 (junio, opción B)

5. Considere los siguientes sistemas para los que se proporcionan sus potenciales normales:

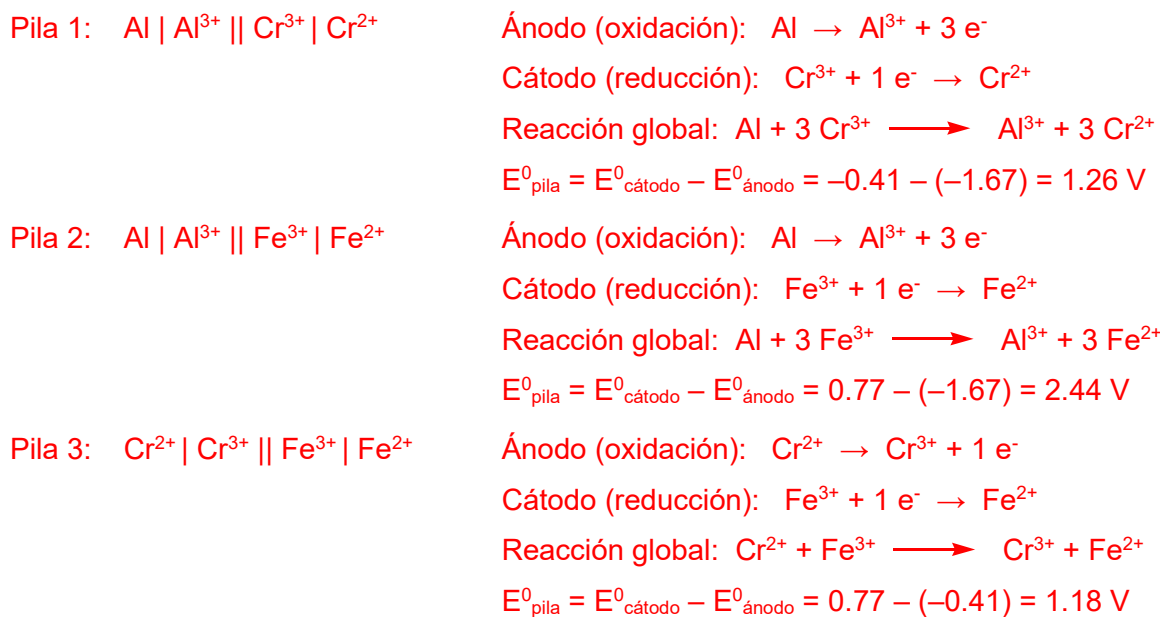
$$E^{\circ} (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}; \quad E^{\circ} (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}; \quad E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

Para cada una de las tres pilas galvánicas que pueden construirse a partir de los mismos:

- Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- Indique la reacción global ajustada.
- Calcule el potencial de la pila.

El ánodo tiene que ser el par de menor  $E^{\circ}_{\text{red}}$  (menor tendencia a reducirse, mayor facilidad para oxidarse).

Por convenio, las pilas se denotan **Ánodo | Cátodo**. Así que las tres pilas podrían ser:



### 🌀 2020 (septiembre)

8. Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}; \quad E^{\circ} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}; \quad E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V};$$

a) Explique qué metal es más reductor: el Cu, el Fe o el Zn. Justifique su respuesta.

El metal más reductor es el Zn, porque es el que tiene un menor  $E^{\circ}_{\text{red}}$ , (es decir, es el que tiene menor tendencia a reducirse y mayor tendencia a oxidarse, y reducir a otros).

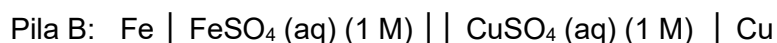
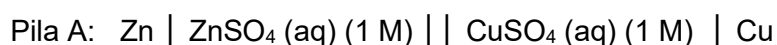
b) Explique si se producirá alguna reacción redox espontánea al adicionar virutas de Cu a una disolución de  $\text{FeSO}_4$ , en condiciones estándar.

La hipotética reacción redox sería:  $\text{Cu} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}$  (se reduce el  $\text{Fe}^{2+}$  y se oxida el Cu)

$$E^{\circ} = E^{\circ} (\text{reducción}) - E^{\circ} (\text{oxidación}) = E^{\circ} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -0,44 - 0,34 = -0,78 \text{ V}$$

Como el  $E^{\circ}$  de la hipotética reacción redox es  $< 0$ , no es una reacción espontánea.

c) ¿Cuál de las siguientes pilas galvánicas será más eficiente, en términos de fuerza electromotriz (diferencia de potencial eléctrico)? Justifique numéricamente su respuesta.



Para la pila A, la fuerza electromotriz sería:  $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$

Para la pila B, sería:  $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$

Luego es más eficiente la pila A.



🌀 2021 (julio)

8. Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$E^{\circ} (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}; \quad E^{\circ} (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}; \quad E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V};$$

a) Explique cuál de los tres metales (Ag, Pb o Zn) es más oxidante.

El metal más oxidante es la Ag porque es el que tiene mayor potencial de reducción (y, por tanto, mayor tendencia a reducirse (oxidando a otros) y menor tendencia a oxidarse).

b) Justifique numéricamente si será posible reducir iones  $\text{Pb}^{2+}$ , en condiciones estándar, adicionando virutas de Zn o de Ag. Escriba y ajuste las hipotéticas reacciones que tendrían lugar.

No se podrán reducir iones  $\text{Pb}^{2+}$  con Ag, porque la plata es más oxidante (menos reductora) que el Pb, pero sí se podrán reducir con Zn.

Numéricamente:



y su potencial estándar sería  $E^{\circ} (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^{\circ} (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -0.13 - 0.80 = -0.93 \text{ V}$ ,

luego no tendrá lugar de forma espontánea



y su potencial estándar sería  $E^{\circ} (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.13 - (-0.76) = 0.63 \text{ V}$ ,

luego sí tiene lugar de forma espontánea

c) Indique en qué electrodo (cátodo o ánodo) tienen lugar las reacciones de oxidación y reducción en una pila o celda galvánica, y hacia qué electrodo circulan los electrones.

La reducción tiene lugar en el cátodo y la oxidación en el ánodo.

Los electrones circulan desde el ánodo hacia el cátodo.

d) Escriba la expresión general para la fuerza electromotriz de una pila ( $E^{\circ}$ ). ¿Cómo tiene que ser su signo para que la pila funcione?

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

Tiene que ser positiva

🌀 2022 (junio)

8. Considere los siguientes potenciales de reducción (los  $E^{\circ}_{\text{red}}$  de los metales no varían con el pH):

$E^{\circ}_{\text{red}}$ :  $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$ ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ ;  $\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2 = 0 \text{ V}$ ;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,66 \text{ V}$ ;  $\text{Na}^+/\text{Na} = -2,71 \text{ V}$   
 $E_{\text{red}} = -0,414 \text{ V}$  para el semisistema  $\text{H}_2\text{O} / (\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-)$  a  $\text{pH} = 7$  (reducción del agua a  $\text{pH} = 7$ )

I) ¿Cuál de los metales anteriores es tan reductor que reacciona explosivamente con el agua? Escriba la reacción global que tiene lugar.

El metal más reductor del enunciado es el Na y, efectivamente, su reacción con agua es tan exotérmica que es explosiva.

La reacción es:  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na(OH)} + \frac{1}{2} \text{H}_2$  ( $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Na(OH)} + \text{H}_2$ )

II) Según los potenciales dados, ¿debería una cuchara de Al disolverse en agua (a  $\text{pH} = 7$ ) para dar  $\text{Al(OH)}_3$  e  $\text{H}_2$ ? Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción que tendrían lugar, calcule el potencial (E) para la reacción redox y fundamente su respuesta en el signo de dicho valor.

Semirreacción de reducción:  $\text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$   $E_{\text{red}} = -0,414 \text{ V}$  a  $\text{pH} = 7$

Semirreacción de oxidación:  $\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$   $E_{\text{red}} = -1,66 \text{ V}$

$$E = E_{\text{red}} (\text{reducción}) - E_{\text{red}} (\text{oxidación})$$

$E = -0,414 - (-1,66) = 1,246 \text{ V}$  como  $E > 0$ , la reacción sería espontánea, debería disolverse

(La reacción global sería:  $2 \text{Al} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{H}_2$ )

(En realidad este proceso no ocurre porque el Al se pasiva, recubriéndose de una capa de óxido insoluble en agua que impide el ataque posterior, pero según los potenciales dados sí debería ocurrir)

III) ¿De qué metales, de entre los anteriores, tendría que estar hecha una cuchara para *no disolverse* en HCl 1M? Explique brevemente su respuesta (no es necesario escribir las reacciones).

De los metales más oxidantes: Cu y Ag, cuyo  $E^{\circ}_{\text{red}}$  es mayor que 0, de forma que no serán oxidados por los protones del HCl en condiciones estándar ( $E^{\circ}_{\text{red}} = 0 \text{ V}$ ), (el E de la reacción global sería negativo).

EXPLICACIÓN ADICIONAL (no necesaria en el examen): Un metal se disolverá en HCl si el metal se oxida, reduciendo a los  $\text{H}^+$  del ácido (a  $\text{H}_2$ ). Para que esto no ocurra el metal no debe oxidarse frente a los  $\text{H}^+$  del ácido, es decir, tiene que ser más oxidante (menos reductor) que el semisistema  $\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2$  ( $E^{\circ}_{\text{red}} = 0 \text{ V}$ ), y por tanto su  $E^{\circ}_{\text{red}}$  tiene que ser positivo.

Visto de otra forma, para que la reacción no sea espontánea su E tiene que ser  $< 0$ .

$$\text{como } E = E_{\text{red}} (\text{reducción}) - E_{\text{red}} (\text{oxidación}) = 0 - E_{\text{red}} (\text{oxidación})$$

para que E sea negativo,  $E_{\text{red}} (\text{oxidación})$  tiene que ser positivo

y los metales que cumplen esto son el Cu ( $E^{\circ}_{\text{red}} = 0,34 \text{ V}$ ) y la Ag ( $E^{\circ}_{\text{red}} = 0,80 \text{ V}$ )

que, efectivamente, son metales nobles y no se disuelven en HCl 1M ( $\text{pH} = 0$ ).

Las reacciones serían:  $\text{M} + n \text{HCl} \longrightarrow \text{MCl}_n + n/2 \text{H}_2$

Semirreacción de reducción:  $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$   $E^{\circ}_{\text{red}} = 0 \text{ V}$

Semirreacción de oxidación:  $\text{M} \longrightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$   $E^{\circ}_{\text{red}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{M}^{n+}/\text{M})$

**2023 (mayores de 25)**

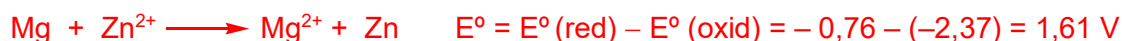
8. Considere los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$\begin{aligned} E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) &= -2,37 \text{ V} & E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= -0,76 \text{ V}; & E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= -0,13 \text{ V} \\ E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= +0,77 \text{ V} & E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) &= -0,44 \text{ V} \end{aligned}$$

I) Explique qué metal (Pb, Fe, Mg o Zn) es el más reductor.

El metal más reductor es el que tiene mayor tendencia a oxidarse, es decir un potencial de reducción menor. Por tanto, será el Mg.

II) Escriba y ajuste la reacción redox que tiene lugar entre el Mg y el  $\text{Zn}^{2+}$ , y calcule su  $E^\circ$ .



III) Entre el Pb, Mg y Zn, explique cuál de ellos puede reducir  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , pero no  $\text{Fe}^{2+}$  a Fe.

Los tres serán capaces de reducir el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ , ya que sus potenciales estándar de reducción son negativos. Sin embargo, como el potencial de reducción del semisistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  es negativo ( $-0,44 \text{ V}$ ), sólo podrán reducir el  $\text{Fe}^{2+}$  a Fe los semisistemas cuyos potenciales estándar de reducción sean, en valor absoluto, mayores que  $0,44 \text{ V}$ . Esta condición la cumplen el Mg y el Zn, pero no el Pb. Luego el Pb es el metal que puede reducir el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , pero no el  $\text{Fe}^{2+}$  a Fe.

**CELIDAS ELECTROLÍTICAS****☉ 2010 (junio, opción A)**

3. Calcule la masa de Ni depositada en el cátodo en la electrolisis de  $\text{NiCl}_2$  cuando pasa una corriente de 0.1 A durante 20 horas. (Masa atómica Ni:  $58.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t \cdot}{n \cdot F} = \frac{58.74 \cdot 0.1 \cdot 20 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 2.19 \text{ g de Ni}$$

**☉ 2011 (septiembre, opción B)**

2. Calcule el tiempo necesario para producir 2.79 g de  $\text{I}_2$  en el ánodo al pasar una corriente de 1.75 A por una disolución de KI. (Masa atómica I:  $126.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t \cdot}{n \cdot F} ; \quad 2.79 = \frac{253.8 \cdot 1.75 \cdot t}{2 \cdot 96500}$$

$$t = 1212 \text{ s}$$

**☉ 2012 (septiembre, opción A)**

4. Se tiene una disolución acuosa de sulfato de cobre (II).

- a) Calcule la intensidad de corriente que se necesita pasar a través de la disolución para depositar 5 g de cobre en 30 minutos . (Masa atómica Cu:  $63.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t \cdot}{n \cdot F} ; \quad 5 = \frac{63.5 \cdot I \cdot 30 \cdot 60}{2 \cdot 96500}$$

$$I = 8.43 \text{ A}$$

- b) ¿Cuántos átomos de cobre se habrán depositado?

En 5 g de Cu hay 0.0787 moles de Cu, que corresponden a  $4.74 \cdot 10^{22}$  átomos de Cu

Datos:  $N_a = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $F = 96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

**☉ 2014 (junio, opción B)**

6. Una cuba electrolítica contiene 750 mL de una disolución de  $\text{CuSO}_4$ . El paso de una corriente de 1,5 A durante 10 horas consigue depositar todo el cobre de la disolución. Calcule:

- a) La cantidad de cobre depositado, expresándola en gramos así como en número de átomos.

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t \cdot}{n \cdot F} = \frac{63.54 \cdot 1.5 \cdot 10 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 17.78 \text{ g de Cu}$$

17.78 g de Cu son 0.28 moles de Cu, y por tanto  $1.69 \cdot 10^{23}$  átomos de Cu

- b) La molaridad de la disolución inicial de  $\text{CuSO}_4$ .

Como había 0.28 moles de  $\text{CuSO}_4$  en 0.75 L de disolución, la molaridad era 0.373 M

- c) La concentración molar de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que queda en disolución si la corriente de 1,5 A se hubiese aplicado solamente durante 1 hora.

Sólo se habría depositado el 10% del Cu, quedando el 90% en la disolución. Por tanto, la molaridad sería el 90%:  $0.373 \text{ M} \cdot 0.9 = 0.336 \text{ M}$

🌀 2020 (julio)

8. En una celda electrolítica se está produciendo la obtención de cobre metálico a partir de  $\text{CuCl}_2$  fundido, mediante la siguiente reacción:  $\text{CuCl}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

a) Escriba las semirreacciones que están teniendo lugar en el ánodo y en el cátodo, indicando si se trata de una oxidación o de una reducción.



b) Si la intensidad de la corriente eléctrica es de 1,5 A, calcule cuánto cobre metálico se habrá obtenido al cabo de 2 horas. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ , Masa atómica del Cu =  $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m = \frac{63,5 \cdot 1,5 \cdot 2 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 3,55 \text{ g de Cu}$$

c) Explique brevemente la principal diferencia entre una celda electrolítica (como la descrita en este ejercicio) y una celda galvánica (también llamada pila galvánica o voltaica).

La principal diferencia es la espontaneidad del proceso redox implicado. En una pila galvánica el proceso es espontáneo, y genera una corriente eléctrica. En una celda electrolítica, el proceso no es espontáneo, y se necesita una corriente eléctrica para que tenga lugar.

🌀 2021 (junio)

8. La electrolisis de una disolución acuosa de  $\text{BiCl}_3$  origina  $\text{Bi}(\text{s})$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

a) Escriba las semirreacciones que están teniendo lugar en el ánodo y en el cátodo, indicando si se trata de una oxidación o de una reducción, así como la reacción global del proceso



b) Calcule la masa de  $\text{Bi}(\text{s})$  y el volumen de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (medido a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm) obtenidos al cabo de 1.5 h de electrolisis, si la corriente aplicada es de 2 A.

Datos:  $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; masas atómicas: Cl = 35,5; Bi = 209 ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Según la Ley de Faraday:

$$m = \frac{M_{\text{Bi}} \cdot I \cdot t}{3 \cdot F}$$

Sustituyendo por los valores correspondientes (t tiene que darse en segundos):

$$m = \frac{209 \cdot 2 \cdot 5400}{3 \cdot 96500} = 7,8 \text{ g de Bi}$$

Para el  $\text{Cl}_2$  podemos calcular también la masa:

$$m = \frac{M_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot t}{2 \cdot F} \quad m = \frac{71 \cdot 2 \cdot 5400}{2 \cdot 96500} = 3,97 \text{ g de Cl}_2$$

Y a partir de ella calcular los moles de  $\text{Cl}_2$  ( $P_m = 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): 0.056 moles

Para saber el V que ocupa el  $\text{Cl}_2$  utilizamos la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad 1 \cdot V = 0,056 \cdot 0,082 \cdot 298; \quad V = 1,37 \text{ L}$$

🌀 **2021 (mayores de 25):**

8. En una celda electrolítica se está produciendo la obtención de níquel metálico por electrolisis de  $\text{NiCl}_2$ .

a) Indique en qué electrodo (cátodo o ánodo) se depositará el níquel, y escriba la semirreacción que tendrá lugar en él, indicando si se trata de una oxidación o una reducción.

Se depositará en el cátodo:  $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \longrightarrow \text{Ni}$  (reducción)

b) Calcule el tiempo necesario para obtener 300 mg de Ni, si la intensidad de la corriente empleada es de 5 A. Datos:  $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Masa atómica del Ni =  $58,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La expresión para la masa (en gramos) depositada en función de la I y del tiempo es:

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t \cdot}{n \cdot F}$$

donde n es el número de electrones intercambiado y  $M_r$  el peso atómico del elemento

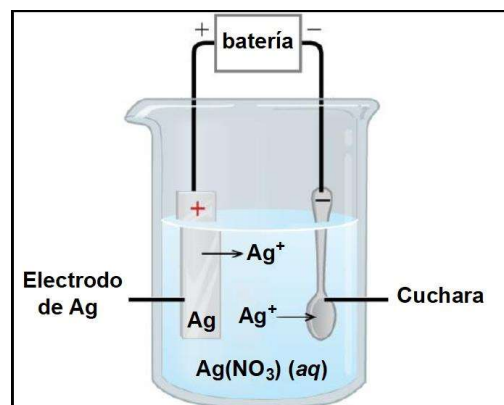
Sustituyendo por los valores correspondientes:

$$0.3 = \frac{58.69 \cdot 5 \cdot t \cdot}{2 \cdot 96500}$$

Despejando t, se obtiene  $t = 197$  segundos

🌀 **2022 (julio):**

8. Se recurre a una celda electrolítica para recubrir una cuchara con una capa de plata. Para ello se sumerge la cuchara en una disolución de  $\text{AgNO}_3$  y se emplea un electrodo de Ag, actuando la cuchara como el otro electrodo. Conteste a las preguntas:



- I) ¿La cuchara actúa como ánodo o como cátodo?
- II) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos, indicando si es una oxidación o reducción.
- III) ¿En qué sentido circularán los electrones?
- IV) Si se aplica una corriente de 0,15 A durante 5 minutos, ¿qué masa de Ag se depositará en la cuchara?

Datos:  $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; masa atómica Ag =  $108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Deposición de un metal sobre un objeto mediante electricidad: galvanoplastia o electrodeposición.

I) La cuchara es el cátodo (en ella tiene lugar la reducción (se deposita la Ag))

II) Ánodo (electrodo de Ag): Oxidación:  $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + 1 e^-$   
 Cátodo (cuchara): Reducción:  $\text{Ag}^+ + 1 e^- \longrightarrow \text{Ag}$

III) Circularán del ánodo al cátodo (hacia la cuchara)

IV) Según la Ley de Faraday:

$$m = \frac{M_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t \cdot}{1 \cdot F} = \frac{108 \cdot 0.15 \cdot 300 \cdot}{1 \cdot 96500} = 0.050 \text{ g}$$

🌀 **2023 (julio):**

8. Se realiza la electrolisis de una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  empleando dos electrodos de grafito. En uno de ellos se deposita  $\text{Ag(s)}$  y en el otro se desprende un gas. Teniendo en cuenta que el agua puede sufrir los siguientes procesos redox:  $\text{H}_2\text{O} + 1 \text{e}^- \longrightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$  y  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ , y que ni el grafito ni el nitrato participan en la reacción, conteste a las siguientes cuestiones:

a) ¿En qué electrodo (cátodo o ánodo) se depositará la  $\text{Ag}$ ? Escriba esta semirreacción ajustada.

La  $\text{Ag(s)}$  se forma a partir de los cationes  $\text{Ag}^+$ , así que sufre una reducción, que ocurrirá en el cátodo.

La semirreacción es:  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + 1 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} (\text{s})$

b) Explique qué gas se desprenderá en el otro electrodo y escriba la semirreacción correspondiente, así como la reacción global de la celda electrolítica. NOTA: no se necesitan los potenciales redox.

El otro electrodo será el ánodo. En él tiene que tener lugar una oxidación. El  $\text{H}_2$  se forma por reducción de los  $\text{H}^+$  del agua y el  $\text{O}_2$  por oxidación de los  $\text{OH}^-$ . Por tanto, en el ánodo se desprenderá oxígeno.

La semirreacción es:  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$  ( $2 \text{OH}^- \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$ )

La reacción global es:  $2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{Ag} (\text{s})$

O, más completa:  $2 \text{AgNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{HNO}_3 (\text{aq}) + 2 \text{Ag} (\text{s})$

c) ¿Cuántos moles de  $\text{Ag}$  se habrán depositado al cabo de 3 h de electrolisis, si la corriente aplicada es de 2 A? Dato:  $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ . NOTA: no se necesita el peso atómico de la  $\text{Ag}$  para contestar.

Según la Ley de Faraday:  $I \cdot t = n_e \cdot F$  (t en segundos);  $2 \cdot 10.800 = n_e \cdot 96.500$ ;  $n_e = 0,224$  moles de  $\text{e}^-$

Como para depositar un mol de  $\text{Ag(s)}$  se necesita un mol de electrones, los moles de  $\text{Ag(s)}$  depositada serán también 0,224 moles

También se puede partir de la siguiente ecuación:

$$m = \frac{M_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{1 \cdot F} = \frac{M_{\text{Ag}} \cdot 2 \cdot 10800}{1 \cdot 96500}; \quad \frac{m}{M_{\text{Ag}}} = \frac{2 \cdot 10800}{1 \cdot 96500} = 0,224$$

Como  $m/M_{\text{Ag}}$  es el número de moles de  $\text{Ag}$ , se llega a la misma solución que antes.

🌀 **2024 (mayores de 25):**

8. En una celda electrolítica se está produciendo la obtención de  $\text{Al}$  por electrolisis de  $\text{AlCl}_3$  fundido.

a) Indique en qué electrodo (cátodo o ánodo) se depositará el aluminio, y escriba la semirreacción que tendrá lugar en él, indicando si se trata de una oxidación o una reducción.

Se depositará en el cátodo:  $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$  (reducción)

b) ¿Qué semirreacción ocurrirá en el otro electrodo?

La oxidación de los aniones  $\text{Cl}^-$  para dar  $\text{Cl}_2$ :  $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

c) ¿Qué masa de  $\text{Al}$  se obtendrá si se utiliza una corriente de 2 A durante 3 horas?

Datos:  $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Masa atómica del  $\text{Al} = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La expresión para la masa (en gramos) depositada en función de la I y del tiempo es:

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

donde n es el número de electrones intercambiado y  $M_r$  el peso atómico del elemento y el tiempo debe expresarse en segundos (3 horas son 10800 s)

Sustituyendo por los valores correspondientes:

$$m = \frac{27 \cdot 2 \cdot 10800}{3 \cdot 96500} = 2 \text{ g}$$

**PILAS****2019 (junio, opción B)**

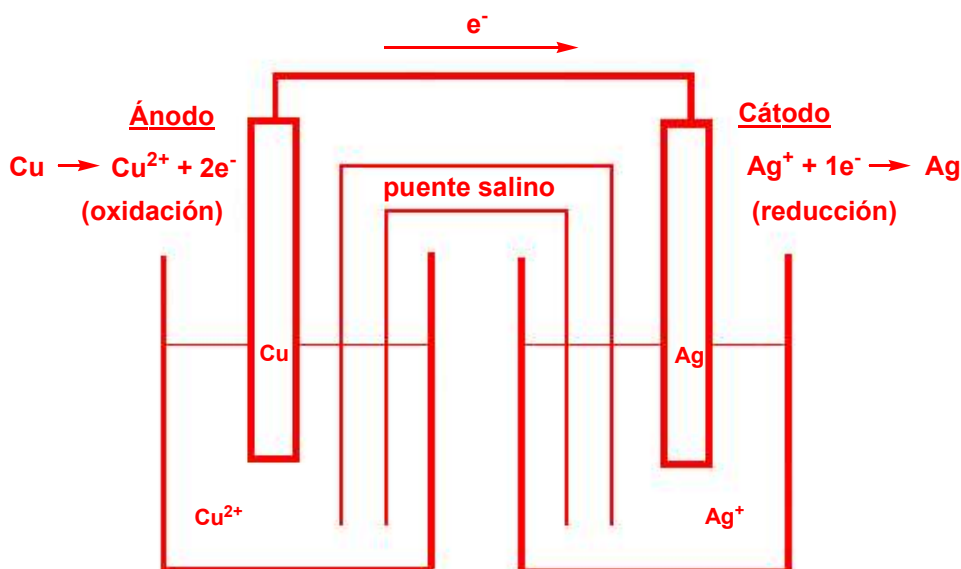
5. Considere una pila galvánica formada por un electrodo de cobre sumergido en una disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  y por un electrodo de plata sumergido en una disolución de  $\text{Ag}^+$ .

I) Dibuje un esquema de la pila, con todos los elementos necesarios para su funcionamiento, e indique:

- Cuál de los electrodos actúa como cátodo y cuál como ánodo.
- La reacción (oxidación o reducción) que se produce en cada electrodo.
- El sentido de circulación de los electrones por el circuito externo.
- La reacción global de la pila.
- Su fuerza electromotriz.

II) Explique si la masa de los electrodos varía durante el funcionamiento de la pila.

Datos:  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$



$$\text{Fuerza electromotriz: } E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = 0,80 - (0,34) = 0,46 \text{ V}$$

(En el ánodo tiene lugar la semirreacción de oxidación, y corresponderá al par redox con menor potencial normal de reducción (menor tendencia a reducirse  $\rightarrow$  mayor facilidad para oxidarse). En este caso, el Cu).

(En el cátodo tiene lugar la semirreacción de reducción, por lo que corresponderá al par redox con mayor potencial normal de reducción (mayor tendencia a reducirse). En este caso, la Ag).

II) La masa de los electrodos varía durante el funcionamiento de la pila, porque uno se está disolviendo (el de Cu) y en el otro se está depositando materia (en el de Ag).



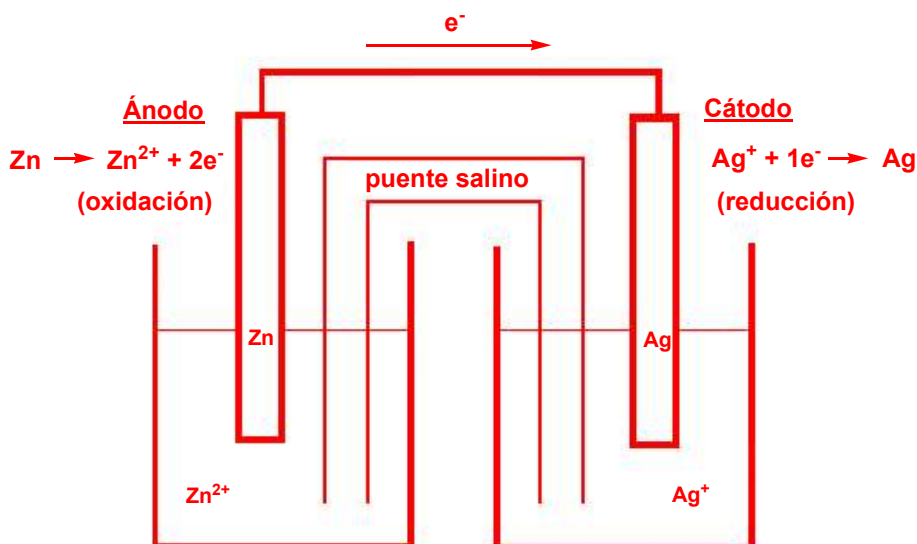
🌀 **2020 (mayores de 25, opción B)**

3. Considere una pila galvánica formada por un electrodo de Zn sumergido en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$  y por un electrodo de Ag sumergido en una disolución de  $\text{AgNO}_3$ . Dibuje un esquema de la pila, con todos los elementos necesarios para su funcionamiento, e indique:

- Cuál de los electrodos actúa como cátodo y cuál como ánodo.
- La semirreacción que se produce en cada electrodo, indicando si es una oxidación o una reducción.
- El sentido de circulación de los electrones por el circuito externo.
- La reacción global de la pila.
- Su fuerza electromotriz ( $E^0_{\text{pila}}$ ). Datos:  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

**Ánodo:** semirreacción de oxidación. Corresponderá al par redox con menor potencial normal de reducción (menor tendencia a reducirse  $\rightarrow$  mayor facilidad para oxidarse). En este caso, el Zn.

**Cátodo:** semirreacción de reducción. Corresponderá al par redox con mayor potencial normal de reducción (mayor tendencia a reducirse). En este caso, la Ag.



d) Reacción global:  $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$

e) Fuerza electromotriz:  $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,76) = 1.56 \text{ V}$

🌀 **2016 (mayores de 25, opción B)**

2. Se construye una pila galvánica con los electrodos:  $\text{Na}^+ | \text{Na}$  ( $E^0 = -2.71 \text{ V}$ ) y  $\text{PbCl}_2 | \text{Pb}$  ( $E^0 = +0.27 \text{ V}$ )

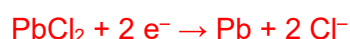
a) Indique la semirreacción que tendrá lugar en el ánodo.

En el ánodo tiene lugar la semirreacción de oxidación, y corresponderá al par redox con menor potencial normal de reducción (menor tendencia a reducirse  $\rightarrow$  mayor facilidad para oxidarse):



b) Indique la semirreacción que tendrá lugar en el cátodo.

En el cátodo tiene lugar la semirreacción de reducción, y corresponderá al par redox con mayor potencial normal de reducción (mayor tendencia a reducirse):



c) Escriba la reacción global de la pila.  $2 \text{Na} + \text{PbCl}_2 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{Pb} + 2 \text{Cl}^-$

d) Calcule la fuerza electromotriz de la pila.  $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0.27 - (-2.71) = 2.98 \text{ V}$

🌀 **2019 (septiembre, opción B)**

5. Se dispone de la siguiente pila galvánica:



a) Escriba las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos, identificándolos como cátodo o ánodo, así como la reacción global de la pila.

En el **ánodo** tiene lugar la semirreacción de **oxidación**:  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$

En el **cátodo** tiene lugar la semirreacción de **reducción**:  $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

La reacción global de la pila será:  $\text{Cr} + 3 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Ag}$

que también se puede escribir:  $\text{Cr} + 3 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{Ag}$

b) Calcule la fuerza electromotriz de la pila.

La fuerza electromotriz es igual a  $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,74) = 1,54 \text{ V}$

c) Calcule la variación de energía libre.

$\Delta G^0 = -n \cdot E^0 \cdot F = -3 \cdot 1,54 \cdot 96.500 = -445.830 \text{ J} = -445,83 \text{ kJ}$

Datos:  $E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

🌀 **2019 (mayores de 25, opción B)**

3. Se propone la construcción en el laboratorio de una pila que consta de un electrodo de Sn sumergido en una disolución de  $\text{Sn}^{2+}$  (1 M) y otro electrodo de Ag sumergido en una disolución de  $\text{Ag}^+$  (1 M):

a) Justifique qué electrodo actuará como ánodo y cuál como cátodo.

b) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo, así como la reacción global.

c) Calcule la fuerza electromotriz ( $E^0$ ) de la pila.

Datos:  $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$

a) En el **ánodo** tiene lugar la oxidación. Actuará como **ánodo** el par redox que tenga un menor  $E^0_{\text{red}}$  (menor tendencia a reducirse, mayor facilidad para oxidarse). En este caso, el **electrodo de Sn**.

En el **cátodo** tiene lugar la reducción. Actuará como cátodo el par redox que tenga un mayor  $E^0_{\text{red}}$  (mayor tendencia a reducirse). En este caso, el **electrodo de Ag**.

b) Las semirreacciones son: Ánodo (oxidación):  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Cátodo (reducción):  $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Para escribir la reacción global hay que igualar el número de electrones intercambiados multiplicando la semirreacción de reducción por 2, y entonces sumar:



c) La fuerza electromotriz de la pila será:  $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0.80 - (-0.14) = 0.94 \text{ V}$

