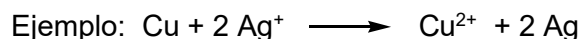




RECOPIULATORIO DE PREGUNTAS - REACCIONES REDOX

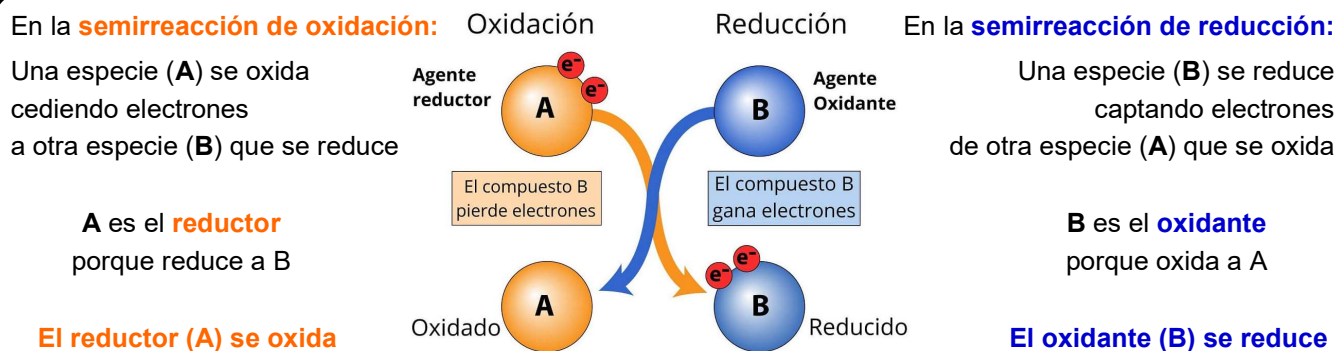
Para cualquier comentario sobre estos ejercicios, escribir a: eloisamv@um.es

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



Oxidación
pérdida de e^-
(\uparrow e.o.)

Reductor
reactivo que pierde e^-
(**se oxida**)

Oxidante
reactivo que gana e^-
(**se reduce**)

Reducción
ganancia de e^-
(\downarrow e.o.)

	¿qué hace?	¿cómo?	resultado
El reductor	reduce al oxidante	perdiendo e^-	él se oxida (\uparrow e.o.)
El oxidante	oxida al reductor	ganando e^-	él se reduce (\downarrow e.o.)

AJUSTES POR EL MÉTODO DEL ION-ELECTRÓN (EBAU 2019-2021)

🌀 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 MnO_4^- , porque gana e^- (se reduce a Mn^{2+} , oxidando el SO_3^{2-} a SO_4^{2-}).

El agente reductor es el SO_3^{2-} porque pierde e^- (se oxida a SO_4^{2-} , reduciendo el MnO_4^- a 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)

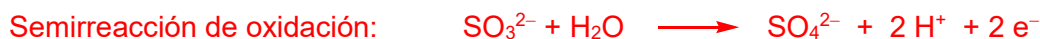
7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HIO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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

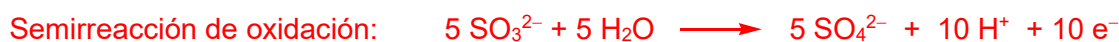
El agente oxidante es el IO_3^- (o el HIO_3) porque gana electrones (se reduce a I_2)

El agente reductor es el SO_3^{2-} (o el H_2SO_3) porque pierde electrones (se oxida a SO_4^{2-} (o a H_2SO_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)

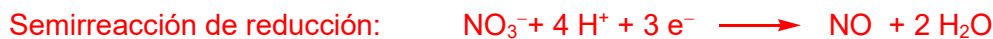
7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción: $\text{HNO}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$

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

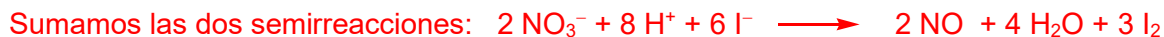
El agente oxidante es el NO_3^- (o el HNO_3) porque gana electrones (se reduce a NO).

El agente reductor es el I^- (o el KI) porque pierde electrones (se oxida a I_2)

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



Para igualar el número de e^- intercambiados, multiplicamos la reducción por 2 y la oxidación por 3:



🌀 2019 (septiembre, opción A)

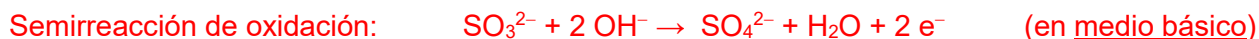
5. Dada la reacción de oxidación-reducción: $I_2 + NaOH + Na_2SO_3 \longrightarrow NaI + Na_2SO_4 + H_2O$

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

El agente oxidante es el I_2 , porque gana electrones (se reduce a I^- , oxidando el SO_3^{2-} a SO_4^{2-})

El agente reductor es el SO_3^{2-} porque pierde electrones (se oxida a SO_4^{2-} , reduciendo el I_2 a I^-)

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



(En medio básico, el O se ajusta agregando por cada uno que falte 2 OH^- , más una molécula de H_2O en el lado opuesto)

Como el número de e^- intercambiados es el mismo, sumamos directamente:



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:



Al querer ponerla en forma molecular nos damos cuenta de que estábamos en medio básico. Entonces sumamos 2 OH^- a ambos lados de la reacción, para eliminar el medio ácido, y se va una molécula de H_2O a cada lado de la reacción, quedando la reacción como en el método anterior:



🌀 2021 (junio)

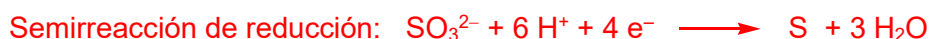
7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción: $H_2S + H_2SO_3 \longrightarrow S + H_2O$

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

El agente oxidante es el SO_3^{2-} (o el H_2SO_3) que gana electrones y se reduce de S(IV) a S(0).

El agente reductor es el S^{2-} (o el H_2S) que cede electrones y se oxida a S(0).

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



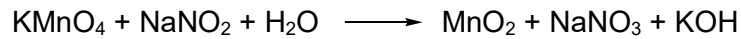
Para igualar el número de e^- intercambiados, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2:



COMPROBAMOS el número de átomos: H: 6; S: 3; O: 3

🌀 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?

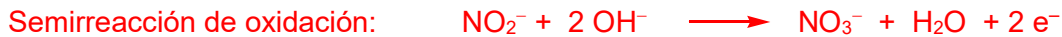
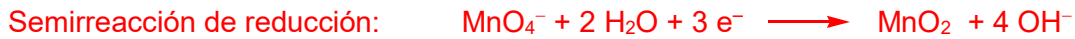
El agente oxidante es el MnO_4^- (o el KMnO_4) que gana electrones (y se reduce de Mn(VII) a Mn(IV))

El agente reductor es el NO_2^- (o el NaNO_2) que pierde electrones (y se oxida de N(III) a N(V))

Capta electrones el agente oxidante (el MnO_4^-)

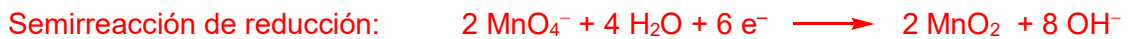
b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón.

Hacemos el ajuste en medio básico:



(En medio básico, los oxígenos se ajustan agregando por cada uno que falte 2 OH^- , más una molécula de H_2O en el lado opuesto)

Para igualar el número de electrones intercambiados, multiplicamos la semirreacción de reducción por 2 y la de oxidación por 3:



Sumamos las dos semirreacciones:



Eliminamos moléculas de H_2O y aniones OH^- a ambos lados de la reacción:



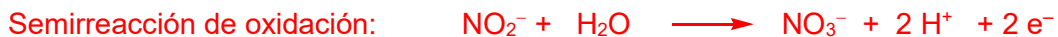
Ponemos en forma molecular:



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



También se puede hacer el ajuste en medio ácido y luego añadir aniones OH^- :



Al multiplicar y sumar, queda:



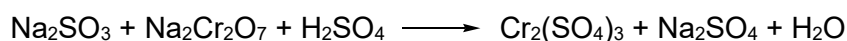
Sumamos 2 aniones OH^- a cada lado:



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 (H^+) y moléculas de H_2O a cada lado de la reacción:



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



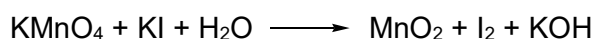
b) Indique la especie que actúa como agente oxidante y la que lo hace como reductor.

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

El agente reductor es el sulfito, SO_3^{2-} , que se oxida a sulfato, 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 I_2/I^- . Esto quiere decir que el MnO_4^- es más oxidante (tiene mayor tendencia a reducirse) que el I_2 , y por tanto es capaz de oxidar el I^- a I_2 , y la reacción redox del enunciado será espontánea.

Razonado de otra manera: para que la reacción sea espontánea, su E° 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 (H^+) y moléculas de H_2O a cada lado de la reacción:

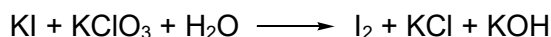


Ponemos en forma molecular:



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:



Igualamos 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 NO_3^-

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

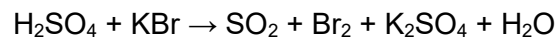
2018 (mayores de 25)

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



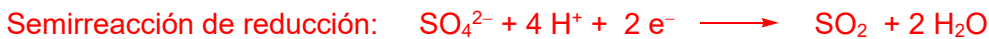
2019 (mayores de 25)

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



El agente oxidante es el SO_4^{2-} , que gana electrones y se reduce a SO_2 (el S pasa de e.o. +6 a +4)

El agente reductor es el Br^- , que pierde electrones y se oxida a Br_2 (pasa de e.o. -1 a 0)



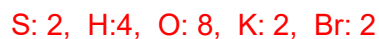
Como el número de e^- intercambiados es el mismo, puede sumarse directamente:



Escrita en forma molecular y completando con los iones SO_4^{2-} que no se reducen:

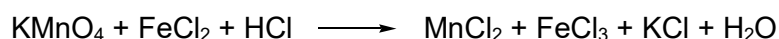


Comprobamos que haya el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



2020 (mayores de 25, opción A)

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

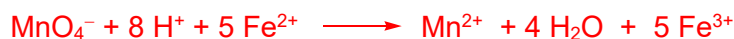


El agente oxidante es el MnO_4^- , que gana electrones y se reduce a Mn^{2+} (el Mn pasa de e.o. +7 a +2)

El agente reductor es el Fe^{2+} , que pierde electrones y se oxida a 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:

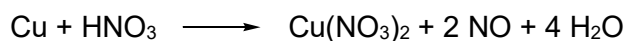


Comprobamos que haya el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



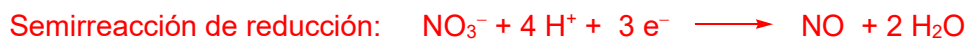
🌀 2021 (mayores de 25)

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 HNO_3 , que se gana electrones y se reduce a NO (el N pasa de e.o. +5 a +2)

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



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



(De los 8 nitratos del HNO_3 , 2 se reducen a 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

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES REDOX

Los potenciales estándar de los semisistemas redox se dan siempre como **potenciales estándar de reducción** (E°_{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° de la reacción redox se calcula *sumando* los *potenciales* de reducción y de oxidación de las dos semirreacciones implicadas:

- El E° de la semirreacción de reducción es el E°_{red} que nos dan para esa semirreacción.
- El E° de la semirreacción de oxidación es el *opuesto* al correspondiente E°_{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° (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°_{red} de esos semisistemas)

La **variación de energía libre**, ΔG° , 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⁻¹)

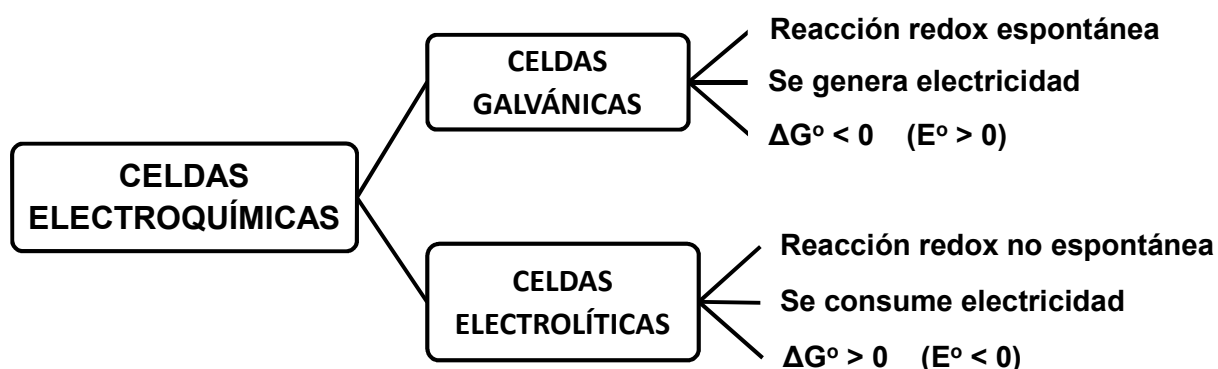
E° es la fuerza electromotriz de la pila: $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^{\circ}_{\text{red}} (\text{ánodo})$

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.



CELDA GALVÁNICA O VOLTAICA (PILAS)

En las **pilas**, o **céldas galvánicas**, tiene lugar una reacción redox espontánea, que genera energía.

En el **ánodo** tiene lugar la **oxidación** (“vocal-vocal”).

En el **cátodo** tiene lugar la **reducción** (“consonante-consonante”).

Por convenio, las pilas se denotan escribiendo a la izquierda el **ánodo** y a la derecha el **cátodo**

La **fuerza electromotriz de una pila** es su **E°** . Será positiva (**$E^\circ > 0$**), porque la reacción es espontánea:

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

La **variación de energía libre, ΔG°** , 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⁻¹)

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

Para una pila o celda galvánica **$\Delta G^\circ < 0$** porque el proceso es espontáneo.

CELDA ELECTROLÍTICA

En una celda electrolítica se produce una reacción redox no espontánea (**$\Delta G < 0$**) promovida por la energía de una corriente eléctrica externa.

Al igual que en las pilas: - en el **ánodo** tiene lugar la **oxidación** (“vocal-vocal”).

- en el **cátodo** tiene lugar la **reducción** (“consonante-consonante”).

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

donde **n_e** son los moles de electrones que circulan por la celda electrolítica

I es la intensidad de la corriente (A)

t es el tiempo en segundos

F es la constante de Faraday (96.500 C·mol⁻¹)

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

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

donde **M_r** es el peso atómico o molecular del elemento, y **n** es el **n°** 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 gramos) 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 Br_2 a una disolución acuosa de NaI y a otra de NaCl a 25°C . Escriba la(s) reacción(es) química(s) espontánea(s).

El Br_2 será capaz de oxidar el I^- a I_2 (reduciéndose él a 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 I^- :

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

Sin embargo, el Br_2 no será capaz de oxidar el Cl^- a 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 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 FeSO_4 le añadimos 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 Fe^{2+} es mayor (menos negativo) que el del Zn^{2+} , el Fe^{2+} será capaz de oxidar el Zn a Zn^{2+} (reduciéndose él a Fe):



Se reduce el Fe^{2+} y se oxida el 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°_{red} de los pares Zn^{2+}/Zn y Fe^{2+}/Fe son, respectivamente, -0.76 y -0.44 V .

- a) ¿Qué ocurriría si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos trocitos de Zn?

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



Se reduce el Fe^{2+} y se oxida el 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 Cu? Dato: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$

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

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

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

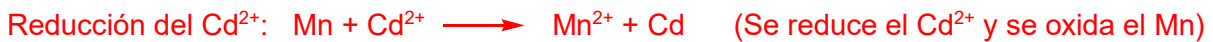
☪ 2013 (junio, opción A)

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

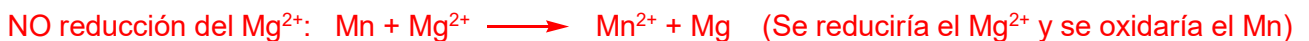
$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}; E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}; E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}; \\ E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}; E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})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

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 Cd^{2+} pero no el Mg^{2+} hace falta un agente reductor cuyo E°_{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°_{red} es más intermedio entre los de Cd y Mg, las posibles reacciones con Cd^{2+} y 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 Fe^{2+}/Fe , Cu^{2+}/Cu y Pb^{2+}/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) CuSO_4 , ii) FeSO_4



(Que se reduzca el 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 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°_{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°_{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: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$

🌀 2018 (junio, opción B)

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

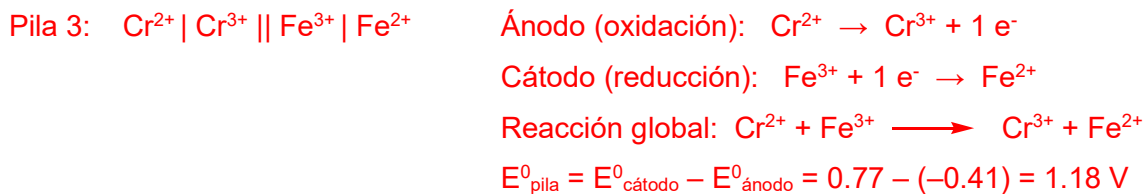
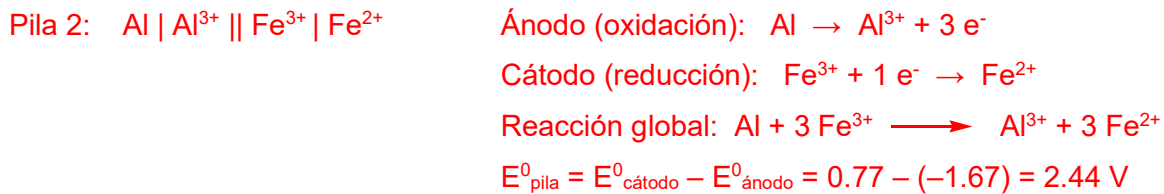
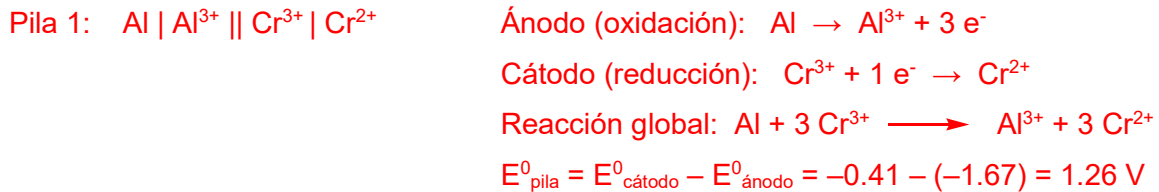
$$E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}; \quad E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}; \quad E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

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°_{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°_{red} , (es decir, es el que tiene menor tendencia a reducirse y mayor tendencia a oxidarse, y reducir a otros).

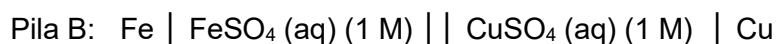
b) Explique si se producirá alguna reacción redox espontánea al adicionar virutas de Cu a una disolución de FeSO_4 , en condiciones estándar.

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

CELDA ELECTROLÍTICAS

☉ 2010 (junio, opción A)

3. Calcule la masa de Ni depositada en el cátodo en la electrolisis de 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 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 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 CuSO_4 .

Como había 0.28 moles de CuSO_4 en 0.75 L de disolución, la molaridad era 0.373 M

- c) La concentración molar de iones 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 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 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°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 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 Cl_2 ($P_m = 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): 0.056 moles

Para saber el V que ocupa el 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 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: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$ (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

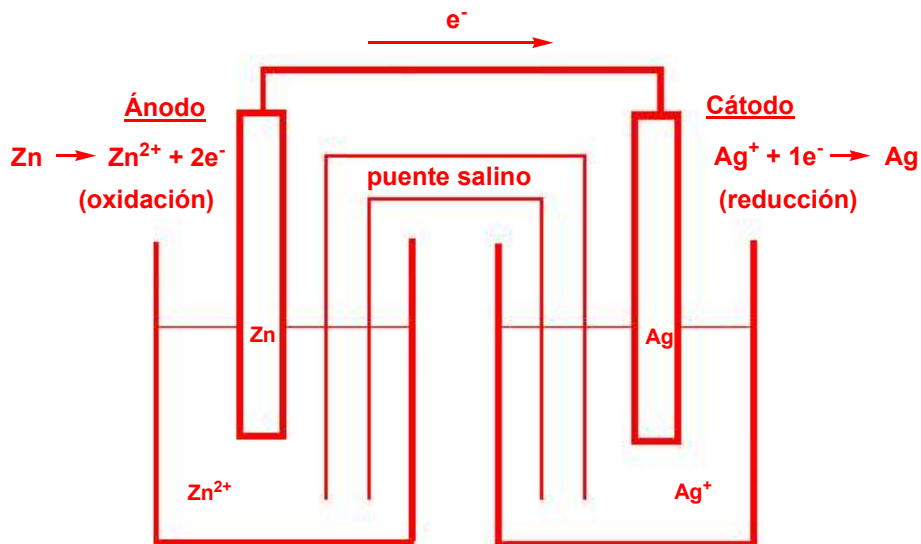
🌀 2020 (mayores de 25, opción B)

3. Considere una pila galvánica formada por un electrodo de Zn sumergido en una disolución de ZnSO₄ y por un electrodo de Ag sumergido en una disolución de AgNO₃. 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_{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 → 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 → 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):

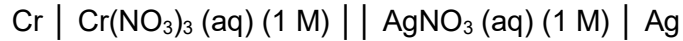


c) Escriba la reacción global de la pila. $2 \text{Na} + \text{PbCl}_2 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{Pb} + 2 \text{Cl}^-$

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 $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,74) = \mathbf{1,54 \text{ V}}$

c) Calcule la variación de energía libre.

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

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 Sn^{2+} (1 M) y otro electrodo de Ag sumergido en una disolución de 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_{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_{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: $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0.80 - (-0.14) = 0.94 \text{ V}$