

# Bloque 2

# Reacciones Químicas

*Apuntes completos para la PAU: teoría desarrollada paso a paso, trucos y ejercicios resueltos del tipo que pide el examen.*

## Contenido

### 2.1 Estequiometría

El mol, masa molar, ajuste, reactivo limitante, rendimiento, gases, concentración.

### 2.2 Termodinámica Química

Entalpía, ley de Hess, energías de enlace, entropía, energía libre de Gibbs, espontaneidad.

### 2.3 Cinética Química

Velocidad, teoría de colisiones, energía de activación, Arrhenius, catalizadores, órdenes.

### 2.4 Equilibrio Químico

Kc, Kp, cociente Q, Le Chatelier, equilibrios heterogéneos, producto de solubilidad Kps.

### 2.5 Equilibrio Ácido-Base

pH, Ka, Kb, hidrólisis de sales, disoluciones tampón, volumetrías ácido-base.

### 2.6 Redox y Electroquímica

Ion-electrón, potenciales estándar, pilas galvánicas, electrólisis, Faraday.

*Apuntes de preparación para la PAU · 2.º de Bachillerato*

**Ejemplar de muestra gratuito**, igual para todos. Prohibida su venta o redistribución sin permiso escrito del titular.

© 2026 PAUmode. Todos los derechos reservados. Queda prohibida la reproducción total o parcial, la distribución, la comunicación pública y la transformación de esta obra sin autorización escrita del titular. El incumplimiento podrá dar lugar a las acciones civiles y penales previstas en la legislación sobre propiedad intelectual.

## 2.6 Redox y Electroquímica

Bloque 2: 2.1 Estequiometría · 2.2 Termodinámica · 2.3 Cinética · 2.4 Equilibrio · 2.5 Ácido-Base · **2.6 Redox.**

La **electroquímica** estudia la interconversión entre energía eléctrica y energía química a través de reacciones de transferencia de electrones (reacciones **redox**). El tema abarca el ajuste de ecuaciones redox, las pilas, la electrólisis y el cálculo de masas depositadas.

### 2.6.1 · Números de Oxidación y Concepto Redox

El **número de oxidación** (n.o.) es la carga hipotética que tendría un átomo si los enlaces se rompieran de forma iónica. Permite identificar qué átomo se oxida y cuál se reduce.

#### Reglas de asignación del n.o.:

1. Elemento puro: n.o. = 0 (Zn, O<sub>2</sub>, Fe, Cl<sub>2</sub>...)
2. Ion monoatómico: n.o. = carga del ion (Na<sup>+</sup> => +1, Cl<sup>-</sup> => -1)
3. O en compuestos: n.o. = -2 (excepto en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = -1, OF<sub>2</sub> = +2)
4. H en compuestos: n.o. = +1 (excepto hidruros metálicos = -1)
5. Compuesto neutro: suma de n.o. = 0
6. Ion poliatómico: suma de n.o. = carga del ion

**Oxidación y reducción:** la oxidación es la *pérdida* de electrones (aumento del n.o.); la reducción es la *ganancia* de electrones (disminución del n.o.). Siempre ocurren simultáneamente.

**Oxidación:** n.o. aumenta => pierde  $e^-$  => agente reductor

**Reducción:** n.o. disminuye => gana  $e^-$  => agente oxidante



**Zn:**  $0 \rightarrow +2$  (se oxida, es el reductor)

**Cu:**  $+2 \rightarrow 0$  (se reduce, es el oxidante)

### 2.6.2 · Ajuste por el Método del Ion-Electrón

El método del **ion-electrón** (o método del electrodo) ajusta reacciones redox en medio acuoso separándolas en semirreacciones de oxidación y reducción.

#### Pasos para ajustar en MEDIO ÁCIDO:

1. Separar en semirreacción de oxidación y de reducción.
2. Ajustar los átomos que cambian n.o.
3. Ajustar O añadiendo  $\text{H}_2\text{O}$  al lado deficiente.
4. Ajustar H añadiendo  $\text{H}^+$  al lado deficiente.
5. Ajustar la carga añadiendo  $e^-$  al lado más positivo.
6. Igualar los  $e^-$  en ambas semirreacciones (multiplicar).
7. Sumar las semirreacciones y simplificar.

#### Pasos para ajustar en MEDIO BÁSICO:

1. Ajustar primero como en medio ácido: O con  $\text{H}_2\text{O}$ , H con  $\text{H}^+$ , cargas con  $e^-$ .
2. Igualar los  $e^-$  entre semirreacciones y sumarlas.
3. Añadir tantos  $\text{OH}^-$  a AMBOS lados como  $\text{H}^+$  aparezcan en la ecuación.

4. Combinar  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$  en el mismo lado; simplificar  $\text{H}_2\text{O}$  repetidas.

**Resultado:** la ecuación final no contiene  $\text{H}^+$ , solo  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  si procede.

**Truco.** En medio ácido: O se equilibra con  $\text{H}_2\text{O}$ , H se equilibra con  $\text{H}^+$ . En medio básico: lo mismo pero los  $\text{H}^+$  sobrantes se neutralizan con  $\text{OH}^-$ . La carga final de cada semirreacción siempre se balancea con  $\text{e}^-$ .

### 2.6.3 · Potenciales Estándar de Reducción y Fuerza Electromotriz

El **potencial estándar de reducción  $E^\circ$**  mide la tendencia de un par redox a reducirse en condiciones estándar (25 °C, presión estándar de 1 bar, concentraciones 1 mol/L), respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE,  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ ).

Potenciales estándar de reducción  $E^\circ$  a 25 °C

| Par redox (forma reducción)                          | $E^\circ$ (V) | Tipo                |
|------------------------------------------------------|---------------|---------------------|
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$     | -3,04         | Reductor muy fuerte |
| $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$       | -2,92         | Reductor muy fuerte |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$ | -2,87         | Reductor muy fuerte |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$     | -2,71         | Reductor fuerte     |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$ | -2,37         | Reductor fuerte     |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$ | -1,66         | Reductor moderado   |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0,76         | Reductor moderado   |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0,44         | Reductor débil      |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ | -0,13         | Reductor débil      |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$   | 0,00          | Referencia (SHE)    |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | +0,34         | Oxidante moderado   |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$     | +0,80         | Oxidante moderado   |
| $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ | +1,50         | Oxidante fuerte     |

$E^\circ$  mayor  $\Rightarrow$  mejor oxidante (cátodo).  $E^\circ$  menor  $\Rightarrow$  mejor reductor (ánodo).  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{an}} > 0 \Rightarrow$  reacción espontánea.

Tabla de consulta - potenciales estándar de reducción de algunos pares, ordenados de menor a mayor  $E^\circ$ .

**fem (fuerza electromotriz) de la pila:**

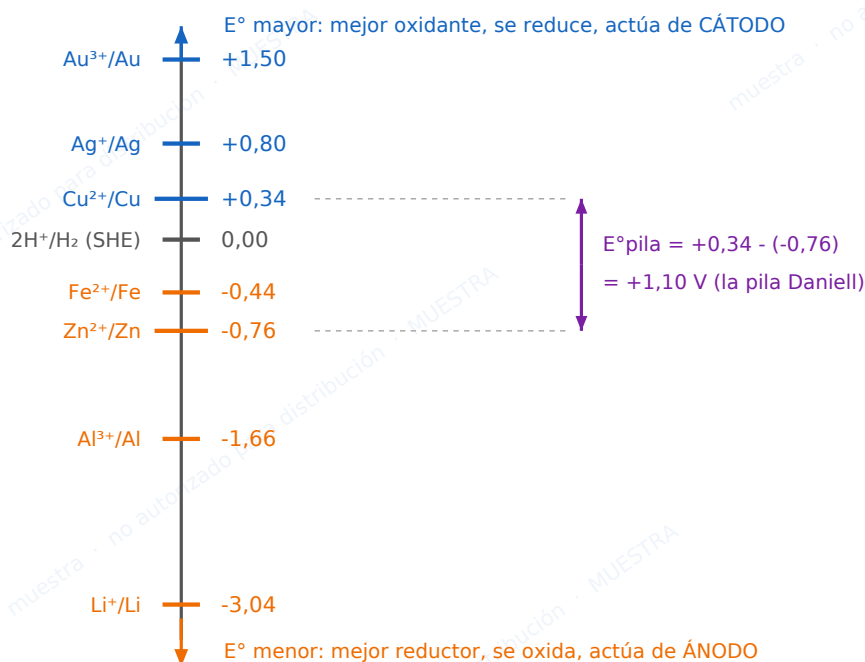
$$E^{\circ} \text{pila} = E^{\circ}(\text{cátodo}) - E^{\circ}(\text{ánodo})$$

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

**Si  $E^{\circ} \text{pila} > 0 \Rightarrow$  reacción espontánea en condiciones estándar.**

**Si  $E^{\circ} \text{pila} < 0 \Rightarrow$  no espontánea en condiciones estándar; el sentido contrario es el espontáneo.**

### Escala de potenciales estándar de reducción $E^{\circ}$ (V) a 25 °C



La fem de una pila es la distancia entre sus dos escalones de la escala.

Figura 1 - Los pares redox colocados sobre el eje de  $E^{\circ}$ , cada uno en su valor real. El que queda arriba se reduce y hace de cátodo; el que queda abajo se oxida y hace de ánodo. La separación entre los dos escalones es la fem de la pila: entre el Zn y el Cu hay 1,10 V, que es justo la pila Daniell de la Figura 2.

**Error típico.**  $E^{\circ}$  siempre se tabula como potencial de REDUCCIÓN. Para calcular la fem de la pila, NUNCA cambies el signo del  $E^{\circ}$  del ánodo: usa siempre  $\text{fem} = E^{\circ}(\text{reducción cátodo}) - E^{\circ}(\text{reducción ánodo})$ . Un error típico es cambiar el signo del ánodo antes de restar.

### 2.6.4 · Pilas Galvánicas: Ánodo, Cátodo y Notación

Una **pila galvánica** (celda voltaica) convierte energía química en energía eléctrica de forma espontánea. Consta de dos semiceldas conectadas por un **punto salino** (que mantiene la neutralidad eléctrica) y un circuito externo (por donde circulan los electrones).

**Ánodo (-):** semicelda donde ocurre la **OXIDACIÓN** (pierde  $e^-$ ).

**Cátodo (+):** semicelda donde ocurre la **REDUCCIÓN** (gana  $e^-$ ).

Los  $e^-$  circulan por el cable externo del ánodo al cátodo.

Por el puente salino circulan los iones: los cationes van al cátodo y los aniones al ánodo, y así las dos semiceldas siguen neutras.

**Notación IUPAC:** Ánodo | ion ánodo || ion cátodo | Cátodo

**Ejemplo pila Daniell:**  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) || \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) | \text{Cu}$

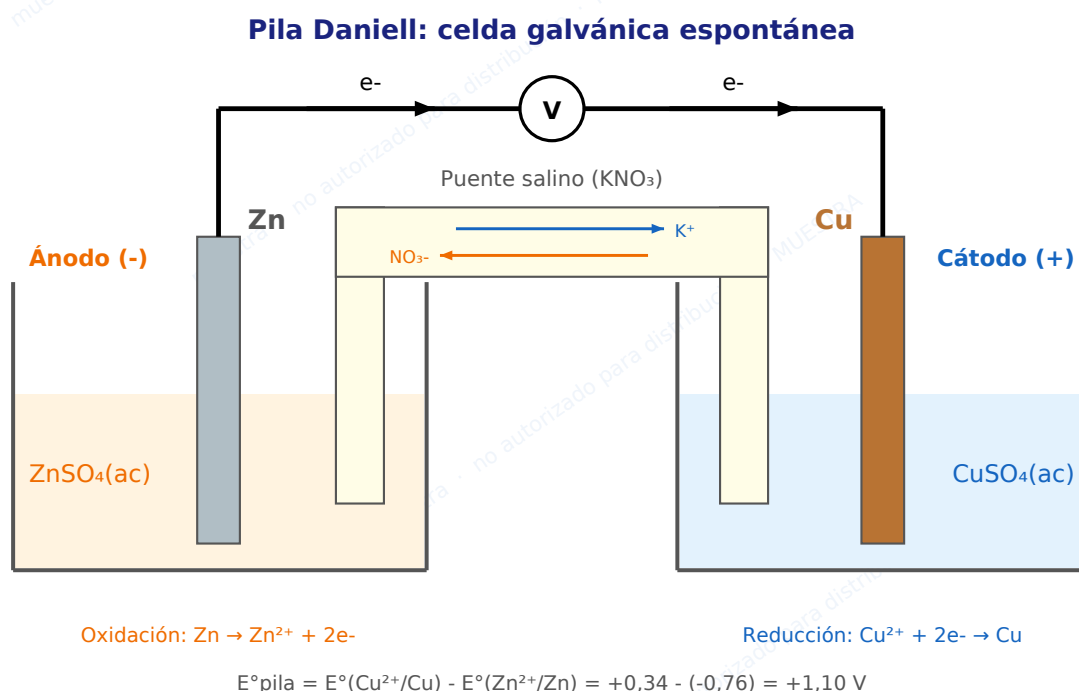


Figura 2 - Pila Daniell: el Zn (ánodo) se oxida y cede  $e^-$  que reducen el  $\text{Cu}^{2+}$  en el cátodo. El puente salino ( $\text{KNO}_3$ ) llega hasta dentro de las dos disoluciones y cierra el circuito iónico: los  $\text{NO}_3^-$  hacia el ánodo y los  $\text{K}^+$  hacia el cátodo. El voltímetro (V) del circuito externo marca la fem, +1,10 V. En naranja el ánodo y su oxidación, en azul el cátodo y su reducción.

**Regla para identificar ánodo y cátodo.** El par redox con MENOR  $E^\circ$  actúa como ánodo (se oxida). El par redox con MAYOR  $E^\circ$  actúa como cátodo (se reduce). La diferencia  $E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{an}}$  debe ser positiva para que la pila sea espontánea.

**Error típico.** Confundir el signo del ánodo/cátodo según el tipo de celda. SIEMPRE: Ánodo = OXIDACIÓN | Cátodo = REDUCCIÓN. El SIGNO cambia según el tipo: Pila galvánica  $\Rightarrow$  ánodo (-), cátodo (+). Electrólisis  $\Rightarrow$  ánodo (+) [polo + fuente], cátodo (-) [polo - fuente]. El proceso (oxidación/reducción) NO cambia; lo que cambia es el signo.

### 2.6.5 · Energía Libre y Constante de Equilibrio

La fuerza electromotriz de la pila está relacionada con la **energía libre de Gibbs** y con la **constante de equilibrio K** de la reacción redox:

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

**$n$  = electrones transferidos por la reacción ajustada (valor estequiométrico, sin unidades)**

**$F$  = constante de Faraday = 96 485 C/mol (aprox. 96 500 C/mol)**

**Si  $E^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  espontánea en condiciones estándar.**

**Relación con K (a 25 °C):**

$$\ln K = n \cdot F \cdot E^\circ / (R \cdot T) = n \cdot E^\circ / 0,02569$$

$$\log K = n \cdot E^\circ / 0,0592$$

**Truco.** Recuerda:  $n$  es el número de electrones transferidos (el mínimo común múltiplo al igualar las semirreacciones). Para la pila Daniell Zn/Cu,  $n = 2$ . Con  $E^\circ = +1,10$  V:  $\Delta G^\circ = -2 \times 96485 \times 1,10 = -212$  kJ  $\Rightarrow$  muy espontánea.

### 2.6.6 · Electrólisis y Leyes de Faraday

La **electrólisis** usa energía eléctrica para forzar una reacción química no espontánea. La fuente DC impone el polo positivo al ánodo (oxidación) y el negativo al cátodo (reducción). La masa depositada o liberada se calcula con las **leyes de Faraday**.

**1ª Ley de Faraday: la masa (m) depositada es proporcional a la carga ( $q = I \cdot t$ ).**

**2ª Ley de Faraday: a igual carga, m es proporcional a  $M/n$  (equivalente gramo).**

**Fórmula combinada:**

$$m = (M \cdot I \cdot t) / (n \cdot F)$$

**m = masa depositada (g)**

**M = masa molar del elemento (g/mol)**

**I = intensidad de corriente ( $A = C/s$ )**

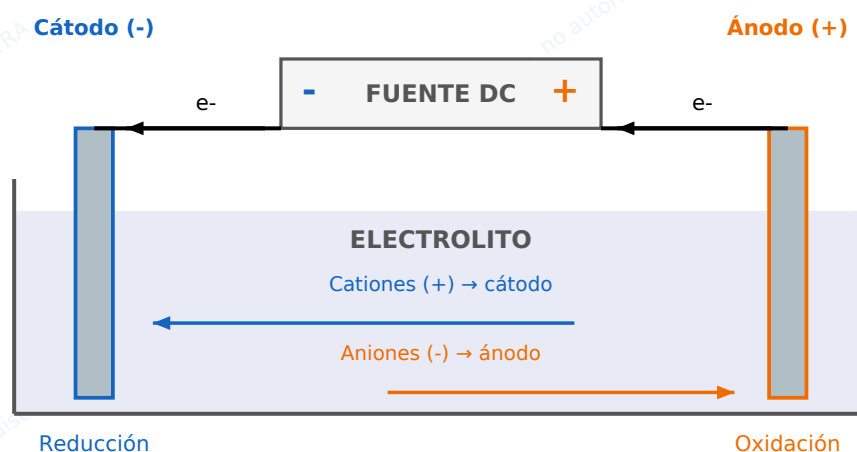
**t = tiempo (s)**

**n =  $e^-$  transferidos POR ION según la semirreacción utilizada:**



**F = 96 485 C/mol**

### Celda electrolítica: energía eléctrica → reacción química no espontánea



Ley de Faraday:  $m = (M \cdot I \cdot t) / (n \cdot F)$  [m en g, I en A, t en s, n = electrones por ion, F = 96 485 C/mol]

Figura 3 - Celda electrolítica: los cationes van al cátodo y los aniones al ánodo, igual que en la pila. Mismos colores que en la Figura 2: naranja el ánodo, azul el cátodo; lo único que cambia son los signos.

**Aplicaciones industriales.** Electrólisis del NaCl fundido (proceso Downs): produce Na metálico y Cl<sub>2</sub> gas. Electrólisis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fundido (proceso Hall-Héroult): produce Al. Galvanoplastia: recubrir objetos con capas metálicas (niquelado, cromado, plateado).

**PAU - Atención.** En PAU pueden pedir: (a) ajustar la ecuación redox, (b) calcular fem, (c) calcular  $\Delta G$  o K, (d) calcular masa en electrólisis, (e) calcular masa o moles por estequiometría redox, (f) valoración redox para hallar una concentración desconocida. Lee bien el enunciado para identificar qué fórmula y relación molar aplicar.

### 2.6.7 · Estequiometría de Reacciones Redox

Una vez ajustada la ecuación redox por ion-electrón, los coeficientes estequiométricos dan la relación molar entre reactivos y productos. Esa relación permite calcular masas, moles, volúmenes o concentraciones igual que en cualquier cálculo estequiométrico.

### Procedimiento general:

1. Ajustar la ecuación redox por ion-electrón.
2. Leer la relación molar de los coeficientes ajustados.
3. Calcular moles del dato conocido:  $n = m/M$  o  $n = C \cdot V$ .
4. Aplicar la proporción estequiométrica  $\Rightarrow$  moles del buscado.
5. Convertir a masa ( $m = n \cdot M$ ), volumen o concentración.

Si hay dos reactivos con cantidad conocida  $\Rightarrow$  identificar el limitante.

**Truco.** La relación molar sale directo de los coeficientes ajustados. Ejemplo:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$  relación 2:5 ( $\text{MnO}_4^-$  :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Para  $n$  mol de  $\text{MnO}_4^-$  se necesitan  $2,5n$  mol de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

### 2.6.8 · Valoraciones Redox (Volumetrías Redox)

Una **valoración redox** (titulación redox) es un análisis volumétrico en el que una reacción de transferencia de electrones permite determinar la concentración de una especie desconocida. El agente valorante (concentración conocida) reacciona cuantitativamente con el analito hasta el **punto de equivalencia**, donde la relación estequiométrica se cumple exactamente.

**En el punto de equivalencia:**

$$n(\text{oxidante}) / \text{coef}(\text{oxidante}) = n(\text{reductor}) / \text{coef}(\text{reductor})$$

**Procedimiento:**

- 1. Ajustar la ecuación redox por ion-electrón.**
- 2. Moles del valorante:  $n = C(\text{valorante}) \cdot V(\text{valorante en L})$ .**
- 3. Moles del analito: usar la relación molar de la ecuación ajustada.**
- 4. Concentración del analito:  $C = n(\text{analito}) / V(\text{analito en L})$ .**

**Dos valorantes redox.**  $\text{KMnO}_4$  en medio ácido:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  (color púrpura desaparece en el p.e.).  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en medio ácido:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  (naranja a verde en el p.e.).

## 2.6.9 · Aplicaciones de las Reacciones Redox

Los procesos redox tienen aplicaciones esenciales en la industria, la tecnología y la vida cotidiana.

**Corrosión de metales:**

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$  (el hierro se oxida con el  $\text{O}_2$  y la humedad y da herrumbre, óxido de hierro(III) hidratado  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

La corrosión es favorecida por electrolitos (agua salada) y pares galvánicos.

**Prevención de la corrosión:**

- **Galvanizado:** capa de Zn sobre acero (Zn se oxida preferentemente => protege el Fe).
- **Ánodo de sacrificio:** bloque de Zn o Mg conectado eléctricamente a la estructura.

**- Protección catódica: corriente externa convierte la estructura en cátodo.**

**Pilas y baterías:**

**Reacción redox espontánea ( $\Delta G < 0$ ) => energía eléctrica.**

**Batería recargable: al cargar se fuerza la reacción inversa (electrólisis).**

**Pilas de combustible (básico):**

**$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ . Ánodo:  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  (oxidación).**

**Cátodo:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  (reducción).**

**No se agotan mientras se suministre  $H_2$ ; el único residuo es agua.**

# Ejercicios Resueltos

Selección de problemas tipo PAU con resolución paso a paso. Cubren números de oxidación, ajuste redox, pilas galvánicas y electrólisis.

## 1. Indica el número de oxidación del Mn en $\text{KMnO}_4$ , del Cr en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y del S en $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Aplicar las reglas:  $n.o.(K) = +1$ ,  $n.o.(O) = -2$ ; suma total = 0 para compuestos neutros.

$$\text{KMnO}_4: (+1) + n.o.(\text{Mn}) + 4(-2) = 0 \Rightarrow n.o.(\text{Mn}) = +7$$

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: 2(+1) + 2 \cdot n.o.(\text{Cr}) + 7(-2) = 0 \Rightarrow 2n.o.(\text{Cr}) = 12 \Rightarrow n.o.(\text{Cr}) = +6$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4: 2(+1) + n.o.(\text{S}) + 4(-2) = 0 \Rightarrow n.o.(\text{S}) = +6$$

**Solución:**  $n.o.(\text{Mn})$  en  $\text{KMnO}_4 = +7$  |  $n.o.(\text{Cr})$  en  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = +6$  |  $n.o.(\text{S})$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4 = +6$

## 2. Ajusta la siguiente reacción en MEDIO ÁCIDO por el método del ion-electrón: $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Mn pasa de +7 a +2 (reducción, gana  $5e^-$ ). Fe pasa de +2 a +3 (oxidación, pierde  $1e^-$ ).

Semirreacción de reducción (Mn):  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

Ajustar O con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Ajustar H con  $\text{H}^+$ :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

**Ajustar carga con  $e^-$ :**  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación (Fe):  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$  (x5)

**$5\text{Fe}^{2+} \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 5e^-$**

Suma (los  $5e^-$  se cancelan):

**$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$**

Comprobación: Mn 1 = 1, Fe 5 = 5, O 4 = 4, H 8 = 8. Cargas: izq.  $(-1) + 5(+2) + 8(+1) = +17$ ; der.  $(+2) + 5(+3) + 0 = +17$ . Y los electrones cuadran: se ganan 5 y se pierden  $5 \times 1 = 5$ .

**Solución:**  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

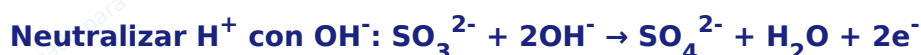
### 3. Ajusta la siguiente reacción en MEDIO BÁSICO: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

Mn: +7 a +6 (reducción,  $1e^-$  cada uno). S: +4 a +6 (oxidación,  $2e^-$ ). Multiplicar para igualar  $e^-$ .

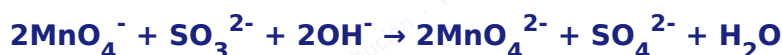
Semirreacción reducción:  $\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$  (x2)



Semirreacción oxidación (ajustar O con  $\text{H}_2\text{O}$ , H con  $\text{H}^+$ , luego convertir a básico):



Suma ( $2e^-$  se cancelan):

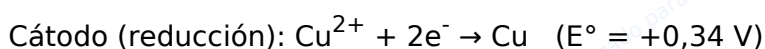
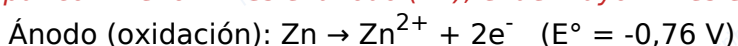


Comprobación: átomos O  $8 + 3 + 2 = 13$  a los dos lados y H 2 a los dos lados. Cargas: izq.  $2(-1) + (-2) + 2(-1) = -6$ ; der.  $2(-2) + (-2) + 0 = -6$ . Y los electrones cuadran: se ganan  $2 \times 1 = 2$  y se pierden  $1 \times 2 = 2$ .



### 4. Calcula la fem de la pila formada por los pares $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . Indica el ánodo y el cátodo. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ .

El par con menor  $E^\circ$  es el ánodo (Zn); el de mayor  $E^\circ$  es el cátodo (Cu).



$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

Como  $E^\circ_{\text{pila}} > 0$ , la reacción es espontánea.

Notación:  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) || \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) | \text{Cu}$



**5. Para la pila Zn/Cu del ejercicio anterior, calcula  $\Delta G$  a 25 °C. Indica si la reacción es espontánea.  $F = 96\,485\text{ C/mol}$ .**

$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ . Con  $E^\circ = +1,10\text{ V}$  y  $n = 2$  (los 2 electrones transferidos).

$n = 2$  (se transfieren 2 e<sup>-</sup> por fórmula unitaria)

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ = -2 \cdot 96\,485 \cdot 1,10$$

$$\Delta G^\circ = -212\,267\text{ J} = -212,3\text{ kJ}$$

$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  la reacción es espontánea en condiciones estándar.

**Solución:  $\Delta G^\circ = -212,3\text{ kJ}$  (espontánea)**

**6. Calcula la constante de equilibrio  $K$  de la reacción  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  a 25 °C.  $E^\circ_{\text{pila}} = +1,10\text{ V}$ .**

Usar  $\log K = n \cdot E^\circ / 0,0592$  a 25 °C.

$n = 2$ ,  $E^\circ = +1,10\text{ V}$

$$\log K = n \cdot E^\circ / 0,0592 = 2 \cdot 1,10 / 0,0592 = 2,20 / 0,0592 = 37,16$$

$$K = 10^{37,16} = 1,45 \times 10^{37}$$

$K$  enorme  $\Rightarrow$  el equilibrio está prácticamente desplazado hacia los productos.

**Solución:  $K = 1,45 \times 10^{37}$**

**7. Se construye una pila con los pares  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{ V}$ . Indica ánodo y cátodo, escribe las semirreacciones y calcula la fem.**

El par con mayor  $E^\circ$  es el cátodo ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ). Cu actúa como ánodo.

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

Cátodo (Ag):  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  (x2 para igualar e<sup>-</sup>)

Reacción global:  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$

$$E^\circ_{\text{pila}} = +0,80 - (+0,34) = +0,46\text{ V (espontánea)}$$

Notación:  $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \parallel \text{Ag}^{+}(\text{ac}) \mid \text{Ag}$

**Solución: Ánodo: Cu | Cátodo: Ag |  $E^{\circ}\text{pila} = +0,46 \text{ V}$**

**8. Se electroliza una disolución de  $\text{CuSO}_4$  con una intensidad de 2,5 A durante 30 minutos. Calcula la masa de Cu depositada en el cátodo.  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$ .**

*Aplicar la ley de Faraday:  $m = (M \cdot I \cdot t) / (n \cdot F)$ .  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$ ,  $n = 2$ .*

$$t = 30 \text{ min} = 30 \cdot 60 = 1800 \text{ s}$$

$$n(\text{e}^{-} \text{ por ion } \text{Cu}^{2+}) = 2$$

$$m = (M \cdot I \cdot t) / (n \cdot F) = (63,5 \cdot 2,5 \cdot 1800) / (2 \cdot 96\,485)$$

$$m = 285\,750 / 192\,970 = 1,48 \text{ g}$$

**Solución:  $m(\text{Cu}) = 1,48 \text{ g}$**

**9. Se quieren depositar 0,540 g de plata (Ag) en un objeto mediante galvanoplastia. La intensidad empleada es de 0,80 A. Calcula el tiempo necesario.  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g/mol}$ .**

*Despejar t de la ley de Faraday.  $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$ ,  $n = 1$ .*

$$m = (M \cdot I \cdot t) / (n \cdot F) \Rightarrow t = (m \cdot n \cdot F) / (M \cdot I)$$

$$t = (0,540 \cdot 1 \cdot 96\,485) / (107,9 \cdot 0,80)$$

$$t = 52\,102 / 86,32 = 603,6 \text{ s} \approx 604 \text{ s} = 10,1 \text{ min}$$

**Solución:  $t = 604 \text{ s}$  (10,1 min)**

**10. En la electrólisis industrial del NaCl fundido (proceso Downs), se aplica una corriente de 1000 A durante 2 horas. Calcula la masa de Na producida en el cátodo y el volumen de  $\text{Cl}_2$  obtenido en el ánodo (a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm).  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$ .**

*Cátodo:  $\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}$  ( $n=1$ ). Ánodo:  $2\text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-}$  ( $n=2$  por mol  $\text{Cl}_2$ ).*

$$t = 2 \text{ h} = 7200 \text{ s}$$

Masa de Na (cátodo,  $n = 1$ ):

$$m(\text{Na}) = (23 \cdot 1000 \cdot 7200) / (1 \cdot 96\,485) = 165\,600\,000 / 96\,485 = 1716 \text{ g} = 1,716 \text{ kg}$$

$$\text{Moles de Na: } n(\text{Na}) = 1716 / 23 = 74,6 \text{ mol}$$

La reacción global  $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$  indica que  $n(\text{Cl}_2) = n(\text{Na})/2 = 37,3 \text{ mol}$

$$V(\text{Cl}_2) = n \cdot R \cdot T / P = 37,3 \cdot 0,08206 \cdot 298 / 1 = 912 \text{ L}$$

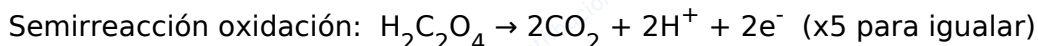
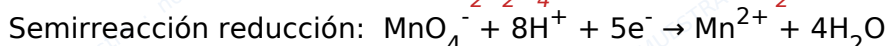
El mismo volumen sale aplicando Faraday directamente al cloro, y sirve de comprobación:

$$m(\text{Cl}_2) = (71 \cdot 1000 \cdot 7200) / (2 \cdot 96\,485) = 2649 \text{ g}; n(\text{Cl}_2) = 2649 / 71 = 37,3 \text{ mol.}$$

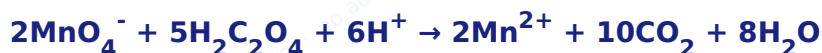
**Solución:  $m(\text{Na}) = 1716 \text{ g (1,72 kg)}$  |  $V(\text{Cl}_2) = 912 \text{ L}$**

**11. El permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) oxida al ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) en medio ácido. (a) Ajusta la ecuación redox por ion-electrón en medio ácido. (b) Calcula la masa de ácido oxálico que reacciona con 0,500 g de  $\text{KMnO}_4$ .  $M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ g/mol}$ .**

*Mn:  $+7 \rightarrow +2$  (reducción,  $5e^-$ ). C en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :  $+3 \rightarrow +4$  en  $\text{CO}_2$  (oxidación,  $2e^-$  por molécula).*



Multiplicar: x2 reducción + x5 oxidación (LCM de 5 y 2 = 10):



Comprobación de átomos: Mn  $2 = 2$ ; C  $10 = 10$ ; O  $(8 + 20 = 28) = (20 + 8 = 28)$ ; H  $(10 + 6 = 16) = 16$ .

Comprobación de cargas: izq.  $2(-1) + 0 + 6(+1) = +4$ ; der.  $2(+2) + 0 + 0 = +4$ . Y los electrones cuadran: se ganan  $2 \times 5 = 10$  y se pierden  $5 \times 2 = 10$ .

(b) Estequiometría:

$$n(\text{KMnO}_4) = 0,500 \text{ g} / 158 \text{ g/mol} = 3,165 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

De la ecuación ajustada: 2 mol de  $\text{MnO}_4^-$  reaccionan con 5 mol de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , es decir, 2,5 mol de ácido por cada mol de permanganato.

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (5/2) \times 3,165 \times 10^{-3} = 7,91 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 7,91 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 90 \text{ g/mol} = 0,712 \text{ g}$$

**Solución:** Ecuación ajustada:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  |  $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,712 \text{ g}$

**12. Se valoran 25,0 mL de una disolución de  $\text{FeSO}_4$  con  $\text{KMnO}_4$  de concentración 0,0200 mol/L. El punto de equivalencia se alcanza al gastar 20,0 mL de  $\text{KMnO}_4$ . Calcula la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ .**

*Valoración redox: se aplica la estequiometría de la ecuación ya ajustada en el ejercicio 2.*

Ecuación redox ajustada (del ejercicio 2):



Relación molar: 1 mol  $\text{MnO}_4^-$  reacciona con 5 mol  $\text{Fe}^{2+}$

Moles de  $\text{KMnO}_4$  gastados:

$$n(\text{KMnO}_4) = C \times V = 0,0200 \text{ mol/L} \times 0,0200 \text{ L} = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Moles de  $\text{Fe}^{2+}$  en el punto de equivalencia:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times n(\text{MnO}_4^-) = 5 \times 4,00 \times 10^{-4} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$C(\text{Fe}^{2+}) = n / V = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,0250 \text{ L} = 0,0800 \text{ mol/L}$$

**Solución:**  $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,0800 \text{ mol/L} = 0,0800 \text{ M}$