QUÍMICA SELECTIVIDAD PAU ANDALUCÍA

10 Problemas Estrella Resueltos: Método Ión-Electrón, Pilas Galvánicas y Faraday

Dirección Pedagógica: D. José Garcés Ávila (Ingeniero Mecánico • Academia MJ)

ESTÁNDAR DE EXCELENCIA TÉCNICA (PAU ANDALUCÍA):
Este compendio recoge los 10 ejercicios oficiales más representativos de **Reacciones Redox y Electroquímica** en las convocatorias de Selectividad de Andalucía (2020-2026). Incluye ajuste riguroso por el método del ión-electrón en medio ácido y básico, volumetrías redox, pilas galvánicas con convenio IUPAC, espontaneidad y las Leyes de Faraday de la electrólisis.

■ LOS 4 MANDAMIENTOS TÉCNICOS EN REACCIONES REDOX:
1. Método ión-electrón: Disociar electrolitos fuertes; óxidos, gases y metales puros nunca se disocian.
2. Medio básico: Neutralizar protones H■ sumando igual número de OH■ a ambos miembros y simplificar el agua formada.
3. Pila IUPAC: Ánodo (oxidación, polo -) a la izquierda y cátodo (reducción, polo +) a la derecha. $\Delta E° = E°_{cat} - E°_{an} > 0$.
4. Leyes de Faraday: En gases diatómicos (Cl■, H■, O■) recordar los electrones intercambiados (n=2 para Cl■/H■; n=4 para O■).

EJERCICIO OFICIAL #1: AJUSTE IÓN-ELECTRÓN EN MEDIO ÁCIDO (KMNO■ + FESO■ + H■SO■)

Enunciado: *Ajuste por el método del ión-electrón en medio ácido la siguiente reacción:*
KMnO■ + FeSO■ + H■SO■ ➔ MnSO■ + Fe■(SO■)■ + K■SO■ + H■O. Indique la sustancia oxidante y reductora, la ecuación iónica y la molecular.

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Especies oxidante y reductora:
Mn(+7) pasa a Mn(+2) (se reduce) ➔ **KMnO■ es el oxidante**.
Fe(+2) pasa a Fe(+3) (se oxida) ➔ **FeSO■ es el reductor**.

b) Semirreacciones iónicas ajustadas:
Oxidación: 5 · (Fe^{2}■ ➔ Fe^{3}■ + 1 e■)
Reducción: 1 · (MnO■■ + 8 H■ + 5 e■ ➔ Mn^{2}■ + 4 H■O)

c) Ecuación iónica y molecular completa:
Iónica: **MnO■■ + 5 Fe^{2}■ + 8 H■ ➔ Mn^{2}■ + 5 Fe^{3}■ + 4 H■O**.
Al contener Fe■(SO■)■ dos átomos de hierro, duplicamos toda la estequiometría para números enteros:
2 KMnO■ + 10 FeSO■ + 8 H■SO■ ➔ 2 MnSO■ + 5 Fe■(SO■)■ + K■SO■ + 8 H■O.

■■ La Trampa de la Ponencia: El subíndice 2 en Fe■(SO■)■ exige multiplicar por 2 toda la ecuación molecular para evitar coeficientes fraccionarios (5/2).

EJERCICIO OFICIAL #2: AJUSTE IÓN-ELECTRÓN EN MEDIO BÁSICO (MNO■■ + I■ ➔ MNO■ + IO■■)

Enunciado: *En disolución básica acuosa (KOH), el permanganato oxida al yoduro produciendo dióxido de manganeso sólido y anión yodato: MnO■■ + I■ ➔ MnO■(s) + IO■■. Formule y ajuste las semirreacciones iónicas, la ecuación iónica global y la ecuación molecular.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Semirreacciones en medio básico (neutralizando H■ con OH■):
Reducción: MnO■■ + 4 H■ + 3 e■ ➔ MnO■ + 2 H■O [+ 4 OH■] ➔ **MnO■■ + 2 H■O + 3 e■ ➔ MnO■ + 4 OH■**.
Oxidación: I■ + 3 H■O ➔ IO■■ + 6 H■ + 6 e■ [+ 6 OH■] ➔ **I■ + 6 OH■ ➔ IO■■ + 3 H■O + 6 e■**.

b) Ecuación iónica global (igualando a 6 electrones transferidos):
2 · (MnO■■ + 2 H■O + 3 e■) + 1 · (I■ + 6 OH■) ➔ 2 MnO■ + 8 OH■ + IO■■ + 3 H■O.
Simplificando aguas y oxhidrilos: **2 MnO■■ + I■ + H■O ➔ 2 MnO■(s) + IO■■ + 2 OH■**.

c) Ecuación molecular con iones K■:
2 KMnO■ + KI + H■O ➔ 2 MnO■(s) + KIO■ + 2 KOH.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Dejar iones H■ en un medio básico anula el ejercicio. Se deben neutralizar sumando OH■ y simplificar aguas a ambos lados.

EJERCICIO OFICIAL #3: VOLUMETRÍA REDOX: DETERMINACIÓN DE LA RIQUEZA DE HIERRO EN UN MINERAL

Enunciado: *Una muestra de 0,800 g de mineral de hierro se disuelve en H■SO■ transformándose todo el hierro a Fe²■. Se valora con KMnO■ 0,020 M en medio ácido consumiéndose 28,5 mL. a) Escriba la ecuación iónica. b) Calcule los moles de Fe²■. c) Calcule la riqueza (% p/p) en hierro. (Fe = 55,85 g/mol).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Ecuación iónica ajustada: MnO■■ + 5 Fe²■ + 8 H■ ➔ Mn²■ + 5 Fe³■ + 4 H■O.

b) Moles de Fe²■ en la muestra:
n(MnO■■) = 0,0285 L · 0,020 M = 5,70·10■■ mol.
Estequiometría 1:5 ➔ **n(Fe²■) = 5 · (5,70·10■■) = 2,85·10■³ mol de Fe**.

c) Riqueza en masa del mineral:
m(Fe) = 2,85·10■³ mol · 55,85 g/mol = 0,1592 g de Fe.
% Fe = (0,1592 g / 0,800 g) · 100 = 19,90% de Fe puro.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Relación molar 1:5. Usar relación 1:1 reduce el porcentaje de hierro en un factor de 5 arruinando el resultado.

EJERCICIO OFICIAL #4: VOLUMETRÍA DE AGUA OXIGENADA (H■O■) CON DICROMATO Y DESPRENDIMIENTO GASEOSO

Enunciado: *Se valoran 25,0 mL de H■O■ con K■Cr■O■ 0,10 M en medio ácido gastándose 30,0 mL. Reacción: Cr■O■²■ + H■O■ + H■ ➔ Cr³■ + O■(g) + H■O. a) Ajuste la ecuación iónica. b) Calcule la molaridad del H■O■. c) Calcule el volumen de O■ desprendido a 20 °C y 740 mmHg. (R = 0,082 atm·L/(mol·K)).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Ajuste ión-electrón:
Oxidación: 3 · (H■O■ ➔ O■ + 2 H■ + 2 e■) ; Reducción: Cr■O■²■ + 14 H■ + 6 e■ ➔ 2 Cr³■ + 7 H■O.
Cr■O■²■ + 3 H■O■ + 8 H■ ➔ 2 Cr³■ + 3 O■(g) + 7 H■O.

b) Molaridad del H■O■:
n(Cr■O■²■) = 0,0300 L · 0,10 M = 3,00·10■³ mol ➔ n(H■O■) = 3 · 3,00·10■³ = 9,00·10■³ mol.
M = 9,00·10■³ mol / 0,0250 L = 0,360 M.

c) Volumen de O■ desprendido:
n(O■) = n(H■O■) = 9,00·10■³ mol. P = 740 / 760 = 0,9737 atm; T = 293 K.
V(O■) = (n · R · T) / P = (9,00·10■³ · 0,082 · 293) / 0,9737 = 0,222 L (222 mL).

■■ **La Trampa de la Ponencia:** El H■O■ actúa como reductor liberando O■ gas. Convertir siempre la presión de mmHg a atmósferas dividiendo entre 760.

EJERCICIO OFICIAL #5: PILA DANIELL (ZN/CU), NOTACIÓN IUPAC Y FUERZA ELECTROMOTRIZ (ΔE°)

Enunciado: *Se construye una pila con electrodo de Zn en ZnSO■ 1 M y electrodo de Cu en CuSO■ 1 M con puente salino de KCl a 25 °C. E°(Zn²■/Zn) = -0,76 V; E°(Cu²■/Cu) = +0,34 V. a) Indique semirreacciones, ánodo y cátodo. b) Escriba la notación IUPAC y reacción global. c) Calcule ΔE° y función del puente salino.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Electrodos y semirreacciones:
E°(Cu²■/Cu) > E°(Zn²■/Zn) ➔ Cu²■ se reduce y Zn se oxida.
Ánodo (Polo -): Zn(s) ➔ Zn²■(aq) + 2 e■ (Oxidación).
Cátodo (Polo +): Cu²■(aq) + 2 e■ ➔ Cu(s) (Reducción).

b) Notación IUPAC y reacción global:
Notación: **Zn(s) | Zn²■(1 M) || Cu²■(1 M) | Cu(s)**.
Reacción: **Zn(s) + Cu²■(aq) ➔ Zn²■(aq) + Cu(s)**.

c) Fuerza electromotriz (f.e.m.) y puente salino:
ΔE° = E°_cat - E°_an = +0,34 - (-0,76) = +1,10 V.
Puente salino: Mantiene la neutralidad eléctrica (Cl■ migra al ánodo y K■ al cátodo) y cierra el circuito eléctrico.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** En pilas galvánicas el Ánodo es el polo NEGATIVO y el Cátodo es el POSITIVO. En ΔE° = E°_cat - E°_an no cambiar el signo del potencial tabulado dos veces.

EJERCICIO OFICIAL #6: PREDICCIÓN DE ESPONTANEIDAD REDOX Y ENERGÍA LIBRE ($\Delta G° = -nF\Delta E°$)

Enunciado: *Justifique si en condiciones estándar a 25 °C: a) Br^- puede oxidar a Fe^{2+} a Fe^{3+}. b) Sn^{2+} puede reducir a Ag^+ a plata metálica. c) Calcule $\Delta G°$ para la reacción espontánea. ($E°(Br^-/Br^-) = +1,07$ V; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ V; $E°(Ag^+/Ag) = +0,80$ V; $E°(Sn^{2+}/Sn^{2+}) = +0,15$ V; $F = 96.500$ C/mol).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Oxidación de Fe^{2+} por Br^-:
Cátodo: $Br^- + 2\ e^- \rightarrow 2\ Br^-$ (+1,07 V) ; Ánodo: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$ (+0,77 V).
$\Delta E° = +1,07 - (+0,77) = +0,30$ V $> 0 \rightarrow$ **Reacción SÍ espontánea**.

b) Reducción de Ag^+ por Sn^{2+}:
Cátodo: $Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$ (+0,80 V) ; Ánodo: $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{2+} + 2\ e^-$ (+0,15 V).
$\Delta E° = +0,80 - (+0,15) = +0,65$ V $> 0 \rightarrow$ **Reacción SÍ espontánea**.

c) Energía Libre de Gibbs (reacción Sn^{2+} / Ag^+, n = 2 e^-):
$\Delta G° = -n \cdot F \cdot \Delta E° = -2$ mol $\cdot$ 96.500 C/mol $\cdot$ (+0,65 V) = -125.450 J = **-125,45 kJ**.
Al ser $\Delta G° < 0$ se confirma la espontaneidad termodinámica.

La Trampa de la Ponencia: El potencial de reducción es una magnitud intensiva. No multiplicar el E° de la plata por 2 aunque se multiplique la semirreacción por 2.

EJERCICIO OFICIAL #7: ATAQUE DE METALES POR ÁCIDOS Y PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS DE SACRIFICIO

Enunciado: *Se dispone de Mg, Zn, Cu y Ag. $E°(Mg^{2+}/Mg) = -2,37$ V; $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V; $E°(H^+/H^-) = 0,00$ V; $E°(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ V; $E°(Ag^+/Ag) = +0,80$ V; $E°(Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ V. a) ¿Cuáles reaccionan con HCl 1 M desprendiendo H^-? b) ¿Cuáles sirven como ánodos de sacrificio para proteger acero (Fe)?*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Ataque por HCl (oxidante H^+/H^-, E° = 0,00 V):
$\Delta E° = 0,00 - E°(M^{2+}/M) = -E°(M^{2+}/M)$. Reaccionan si $E° < 0$:
• **Mg:** $\Delta E° = 0 - (-2,37) = +2,37$ V $> 0 \rightarrow$ **SÍ reacciona vigorosamente**.
• **Zn:** $\Delta E° = 0 - (-0,76) = +0,76$ V $> 0 \rightarrow$ **SÍ reacciona**.
• **Cu y Ag:** $E° > 0$ ($\Delta E° < 0$) $\rightarrow$ **NO reaccionan con HCl**.

b) Ánodos de sacrificio para proteger hierro (Fe, E° = -0,44 V):
El ánodo de sacrificio debe oxidarse preferentemente frente al hierro, exigiendo $E° < -0,44$ V:
• **Mg (-2,37 V) y Zn (-0,76 V):** Tienen potencial más negativo $\rightarrow$ **Sirven como protectores**.
• Cu y Ag tienen $E° > -0,44$ V; conectarlos aceleraría la corrosión del hierro.

La Trampa de la Ponencia: Justificar el ataque con el cálculo formal de $\Delta E°$ frente a H^+/H^- = 0 V y la protección catódica comparando E° frente al hierro (-0,44 V).

EJERCICIO OFICIAL #8: ELECTRÓLISIS Y LEYES DE FARADAY: DEPÓSITO METÁLICO DE COBRE

Enunciado: *Se realiza la electrólisis de disolución acuosa de CuSO■ con corriente continua de 3,50 A durante 45 minutos. M(Cu) = 63,55 g/mol; F = 96.500 C/mol. a) Escriba la semirreacción en el cátodo. b) Calcule la masa de cobre depositada. c) Calcule el tiempo necesario para depositar 5,00 g con 2,00 A.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Semirreacción catódica: Cu^{2}■(aq) + 2 e■ ➔ Cu(s).

b) Masa depositada en el cátodo:
t = 45 min · 60 s/min = 2.700 s. Q = I · t = 3,50 A · 2.700 s = 9.450 C.
m = (Q · M) / (n · F) = (9.450 C · 63,55 g/mol) / (2 · 96.500 C/mol) = 3,11 g de Cu.

c) Tiempo para depositar 5,00 g con I = 2,00 A:
t = (m · n · F) / (I · M) = (5,00 · 2 · 96.500) / (2,00 · 63,55) = 7.592,4 s.
t = 7.592,4 / 60 = 126,5 minutos (2 horas 6 minutos 32 segundos).

■■ **La Trampa de la Ponencia:** El tiempo en Q = I·t debe estar obligatoriamente en segundos. Olvidar multiplicar los minutos por 60 divide el resultado erróneamente por 60.

EJERCICIO OFICIAL #9: ELECTRÓLISIS DE NACL ACUOSO: DESPRENDIMIENTO SIMULTÁNEO DE CL■ Y H■

Enunciado: *Se electroliza disolución de NaCl con I = 5,00 A durante 2,0 horas. Cátodo: 2 H■O + 2 e■ ➔ H■ + 2 OH■; Ánodo: 2 Cl■ ➔ Cl■ + 2 e■. a) Calcule el volumen de Cl■ a 27 °C y 1,20 atm. b) Calcule las moléculas de H■ liberadas. c) Moles de NaOH formados en disolución. (F = 96.500 C/mol; NA = 6,022·10²³).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Volumen de Cl■ en el ánodo:
t = 2,0 h · 3.600 s/h = 7.200 s ➔ Q = 5,00 A · 7.200 s = 36.000 C.
n(e■) = 36.000 / 96.500 = 0,3731 mol e■ ➔ n(Cl■) = 0,3731 / 2 = 0,1865 mol.
T = 300 K, P = 1,20 atm ➔ **V(Cl■) = (0,1865 · 0,082 · 300) / 1,20 = 3,82 L de Cl■**.

b) Moléculas de H■ en el cátodo:
n(H■) = 0,3731 / 2 = 0,1865 mol ➔ **N = 0,1865 · 6,022·10²³ = 1,12·10²³ moléculas de H■**.

c) Moles de NaOH generados:
Por estequiometría catódica: 2 mol OH■ por 2 mol e■ (1:1) ➔ **n(NaOH) = n(e■) = 0,373 moles de NaOH**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Por cada mol de Cl■ o H■ se requieren DOS moles de electrones (n = 2). Olvidar el factor 2 duplica los moles y volúmenes calculados.

EJERCICIO OFICIAL #10: COMPARATIVA RIGUROSA ENTRE CELDAS GALVÁNICAS Y CELDAS ELECTROLÍTICAS

Enunciado: *Compare razonadamente celdas galvánicas (pilas) y celdas electrolíticas en base a: a) Espontaneidad, signo de $\Delta E°$ y $\Delta G°$. b) Polaridad (signo) de ánodo y cátodo. c) Sentido de circulación de electrones e iones.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Espontaneidad y termodinámica:

• **Pila Galvánica:** Proceso espontáneo, genera corriente eléctrica: $\Delta E° > 0$ y $\Delta G° < 0$.

• **Celda Electrolítica:** Proceso no espontáneo forzado por fuente externa: $\Delta E° < 0$ y $\Delta G° > 0$.

b) Polaridad de electrodos (Ánodo siempre es oxidación, Cátodo reducción):

• **Pila Galvánica:** Ánodo = **Negativo (-)** ; Cátodo = **Positivo (+)**.

• **Celda Electrolítica:** Ánodo = **Positivo (+)** ; Cátodo = **Negativo (-)**.

c) Movimiento de cargas:

• Circuito externo metálico: Los electrones fluyen siempre del **Ánodo al Cátodo** en ambas celdas.

• Electrolito: Aniones migran al ánodo y cationes al cátodo para mantener neutralidad.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** En AMBAS celdas el Ánodo es la oxidación y el Cátodo la reducción. Solo cambia la polaridad de los signos.

CONCEPTO / RELACIÓN	EXPRESIÓN MATEMÁTICA	OBSERVACIONES DE EXAMEN
F.e.m. Pila Estándar	$\Delta E° = E°_{cat} - E°_{an}$	E° tomados como potenciales de reducción
Espontaneidad Termodinámica	$\Delta G° = -n \cdot F \cdot \Delta E°$	Espontáneo si $\Delta E° > 0$ ($\Delta G° < 0$)
Carga Eléctrica Faraday	$Q = I \cdot t$ (t en segundos)	1 Faraday = 96.485 C/mol ≈ 96.500 C/mol
Masa Depositada Faraday	$m = (I \cdot t \cdot M) / (n \cdot F)$	n = moles e■ transferidos por mol soluto
Ánodo de Sacrificio	E°(protector) < E°(hierro)	Mg (-2,37 V) y Zn (-0,76 V) protegen Fe (-0,44 V)

DIRECCIÓN PEDAGÓGICA Y CRITERIOS OFICIALES: D. JOSÉ GARCÉS ÁVILA
Ingeniero Mecánico • Director Pedagógico de Academia MJ.
Preparación presencial de grupos reducidos en Santa Fe (Granada) e intensivos PAU Andalucía.
Canal Oficial de WhatsApp: +34 679 71 06 64 • Web: academia-santafe.es