



QUÍMICA GENERAL 2019

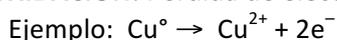
TRABAJO PRÁCTICO DE AULA N° 10: ELECTROQUÍMICA

I- INTRODUCCIÓN

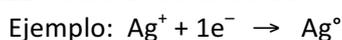
REACCIONES CON TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (REDOX)

Son aquellas reacciones en las cuales hay transferencia de electrones entre las sustancias o especies intervinientes produciéndose cambios en los números de oxidación.

OXIDACIÓN: Pérdida de electrones (aumento del número de oxidación).



REDUCCIÓN: Ganancia de electrones (disminución del número de oxidación).



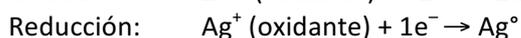
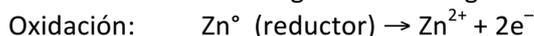
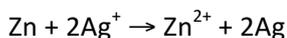
Una **oxidación** siempre va acompañada de una **reducción**. Cada una de estas reacciones o procesos se representan por separado y se denominan **Semirreacciones o hemirreacciones**.

En las reacciones de oxido-reducción (REDOX) intervienen dos clases de **agentes**:

Agente OXIDANTE: Es la sustancia capaz de oxidar a otra, experimentando este agente una reducción por ganancia de electrones.

Agente REDUCTOR: Es la sustancia capaz de reducir a otra, experimentando este agente una oxidación por pérdida de electrones.

Ejemplo:



AJUSTE DE LAS REACCIONES POR EL MÉTODO DEL IÓN-ELECTRÓN

El método del ión-electrón se basa en la conservación tanto de las masas como de las cargas de las especies intervinientes; De esta manera, el número de electrones que se pierde en la oxidación es el mismo que se gana en la reducción.

Se escriben las hemirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar, se realiza un balance de masas y cargas y luego se afectan ambas hemirreacciones por un factor (número entero) que permita igualar el número de electrones, de manera tal que al sumarlas para obtener la ecuación global, los electrones que se pierdan en la oxidación resulten iguales numéricamente a los que se ganan en la reducción.

APLICACIÓN DEL MÉTODO

1. Identificar los compuestos que cambian su Estado de Oxidación.
2. Escribir las hemirreacciones consignando las moléculas o iones presentes en disolución y que participan del proceso, ajustando el número de átomos.
3. Ajustar el número de electrones de forma que al sumar las dos hemirreacciones se igualen los electrones cedidos en el proceso de oxidación con los que se ganan en el proceso de reducción.



4. Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox y comprobando que toda la reacción queda ajustada.
5. Las reacciones podrán ser ajustadas másicamente, de acuerdo al medio en el cual se encuentra la reacción, teniendo en cuenta lo siguiente:

En medio ácido:

- Los átomos de oxígeno que se pierdan en la reducción van al agua, los que se ganen en la oxidación provienen del agua.
- Los átomos de hidrógeno como H^+ provienen del ácido.

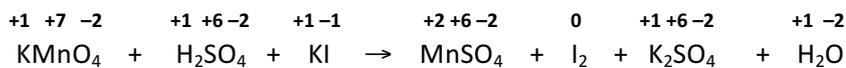
En medio básico:

- Los átomos de oxígeno que se ganan en la oxidación (o pierdan en la reducción) provienen de los OH^- , necesitando tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno se ganen o pierdan.

EJEMPLO

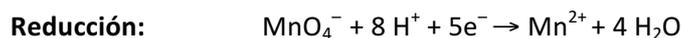
Ajuste redox en medio ácido:

1. Identificar los átomos que cambian su estado de oxidación:



Moléculas o iones presentes en disolución:

- ✓ $KMnO_4 \rightarrow K^+ + MnO_4^-$
 - ✓ $H_2SO_4 \rightarrow 2 H^+ + SO_4^{2-}$
 - ✓ $KI \rightarrow K^+ + I^-$
 - ✓ $MnSO_4 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
 - ✓ $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$
 - ✓ I_2 y H_2O están sin disociar.
2. Escribir las hemirreacciones con moléculas o iones que muestren cambios en los números de oxidación ajustando los átomos (balance de masa) y los electrones (balance de cargas):

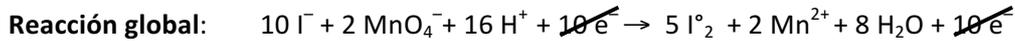
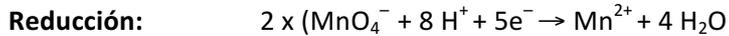


Para realizar el balance de masa, en el lado que sea necesario incorporar átomos de oxígeno, se sumarán tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno sean necesarios, mientras que en el otro miembro de la hemirreacción se sumará el doble de protones.

En este ejemplo, los 4 átomos de oxígeno del MnO_4^- han sido balanceados con el agregado de 4 moléculas de H_2O en el segundo miembro de la hemirreacción de reducción (parte derecha de la igualdad) pero para formar éstas se necesitaron además 8 H^+ que se han sumado en el primer miembro de la misma hemirreacción (parte izquierda).



3. Ajustar el número de electrones de forma que al sumar las dos hemirreacciones puedan igualarse y cancelarse:



4. Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en el proceso redox:

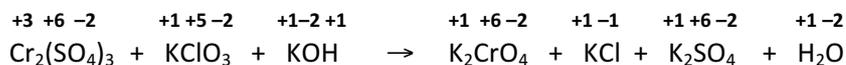


El coeficiente estequiométrico "6" que se antepone al K_2SO_4 (sustancia que no interviene en el proceso redox) se obtiene por tanteo, teniendo en cuenta en los productos deben estar presente los aniones sulfato provenientes del ácido sulfúrico. Para este caso se forman 2 moles de sulfato de manganeso y 6 moles de sulfato de potasio a partir de 8 moles de ácido sulfúrico.

Ajuste redox en medio básico:



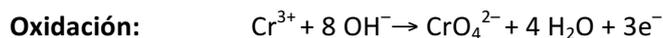
1. Identificar los átomos que cambian su estado de oxidación:



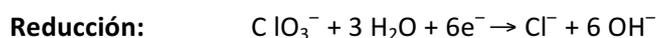
Moléculas o iones existentes en la disolución:

- ✓ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$
- ✓ $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$
- ✓ $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- ✓ $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
- ✓ $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
- ✓ $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- ✓ H_2O está sin disociar

2. Escribir hemirreacciones con moléculas o iones que cambiaron su número de oxidación ajustando el número de átomos (balance de masa) y las cargas con electrones.



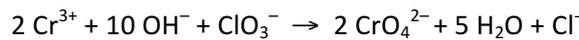
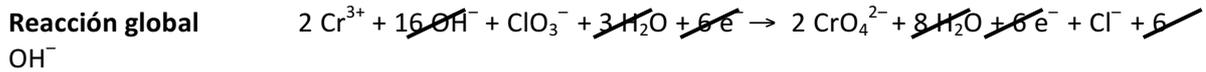
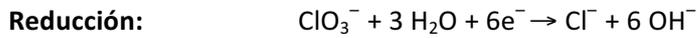
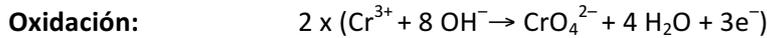
Donde hay mayor número de átomos de oxígeno se suma el mismo número de moléculas de agua que de átomos de oxígeno excedentes (en este ejemplo se suman 4 moléculas de agua en el lado derecho de la igualdad) y en el otro lado se suma el doble de OH^- .



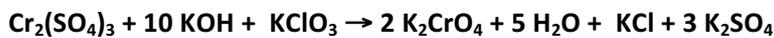
Se suman tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno excedente y al otro lado el doble de OH^- .



3. Ajustar el número de electrones de forma tal que al sumar las dos hemirreacciones puedan ser cancelados.



4. Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



El coeficiente estequiométrico "3" para el K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtiene por tanteo.

II- RESOLVER

Balancear las siguientes reacciones por el método del ión-electrón, indicando las hemirreacciones correspondientes a la oxidación y a la reducción y los agentes oxidante y reductor.

- Sulfato cúprico + hierro \rightarrow cobre + sulfato ferroso
- Cloro + ioduro de potasio \rightarrow cloruro de potasio + yodo

Indique el número de moléculas de yodo que se forman.

- Indique las masas equivalentes para los agentes oxidante y reductor de los dos ejercicios anteriores.
- Ácido nítrico (e) + sulfuro de cadmio \rightarrow dióxido de nitrógeno + agua + azufre + nitrato de cadmio

Indique el número de moles de ácido que son necesarios para obtener un mol de sal.

- Clorato de potasio + bromuro de potasio + ácido sulfúrico \rightarrow cloruro de potasio + bromo + agua + sulfato de potasio

Indique el número de moles de agua que se forman.

- Cloruro férrico + cloruro de estaño (II) \rightarrow cloruro ferroso + cloruro de estaño (IV)

Indique el número de moles de agente reductor necesarios para que se formen 60 gramos de cloruro ferroso.

- Cobre + ácido nítrico \rightarrow dióxido de nitrógeno + agua + nitrato cúprico

Indique el volumen de ácido nítrico (MM = 63,01 g/mol; concentración = 65% m/m; densidad= 1,4 g/mL) necesarios para reaccionar con 50 gramos de cobre.



8. Dicromato de potasio + ácido sulfúrico + sulfato de hierro (II) \rightarrow sulfato de potasio + sulfato de cromo (III) + agua + sulfato de hierro (III)
- Indique la masa de Dicromato de Potasio necesaria para obtener:
 - 3 moles de Sulfato de Hierro (III).
 - 1 mol de Sulfato de Hierro (III).
 - 56 gramos del catión Férrico.
 - Determine las masas equivalentes de los agentes oxidante y reductor.
9. Permanganato de potasio + ácido clorhídrico \rightarrow cloruro de manganeso (II) + cloruro de potasio + agua + cloro
- Indique la masa necesaria del Agente Oxidante para producir 112 L de cloro en CNPT.
 - Determine las masas equivalentes de los agentes oxidante y reductor.
10. Dicromato de potasio + peróxido de hidrógeno + ácido sulfúrico \rightarrow oxígeno + sulfato de cromo (III) + agua + sulfato de potasio
- Indique el número de moles de H_2O_2 necesarios para reducir 100 g del agente oxidante.
 - Determine las masas equivalentes de los agentes oxidante y reductor.
11. Bromo + hidróxido de sodio (en caliente) \rightarrow bromuro de sodio + bromato de sodio + agua
- Indique la masa de Bromato de Sodio que se produce a partir de 22,4 L de bromo.
12. Bromo + hidróxido de sodio (en frío) \rightarrow bromuro de sodio + hipobromito de sodio + agua
- Indique la masa de hipobromito de sodio que se produce en la reacción.

III- ELECTROQUÍMICA

La electroquímica ha sido definida clásicamente como la ciencia que estudia los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica y la producción de electricidad a partir de reacciones químicas.

La electroquímica brinda también técnicas que permiten realizar un seguimiento de las reacciones químicas y medir las propiedades de las soluciones como por ejemplo el pH de una solución y el pKa de un ácido. Permite incluso monitorear la actividad eléctrica del cerebro y el corazón, el pH de la sangre y la presencia de sustancias contaminantes en el agua.

Si una diferencia de potencial eléctrico es creada como consecuencia de una reacción química se está frente a un proceso espontáneo denominado electrogénesis, dando lugar a un "acumulador de energía eléctrica" también llamado batería o celda galvánica.

Por el contrario, si una reacción química es provocada por una diferencia de potencial aplicado externamente, se hace referencia a un proceso no espontáneo denominado electrólisis.

Las reacciones químicas donde se produce una transferencia de electrones entre las especies intervinientes se conocen como reacciones de óxido-reducción (redox) y su importancia en la electroquímica es vital, pues mediante este tipo de reacciones se llevan a cabo los procesos que generan electricidad o, en caso contrario, son producidos como consecuencia de ella.

CELDA ELECTROQUÍMICA

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental utilizado para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. Se la conoce también como celda o pila galvánica o voltaica.

Está constituida por dos compartimientos con sendas soluciones electrolíticas de concentración 1 M, en donde se encuentran sumergidos dos electrodos metálicos los cuales funcionan como ánodo y cátodo respectivamente. Ambas soluciones están conectadas a través de un puente salino responsable de mantener la electroneutralidad de ambas soluciones. Por último, los electrodos (desde y hacia donde circulan los electrones) se encuentran conectados a través de un circuito externo provisto de un detector.

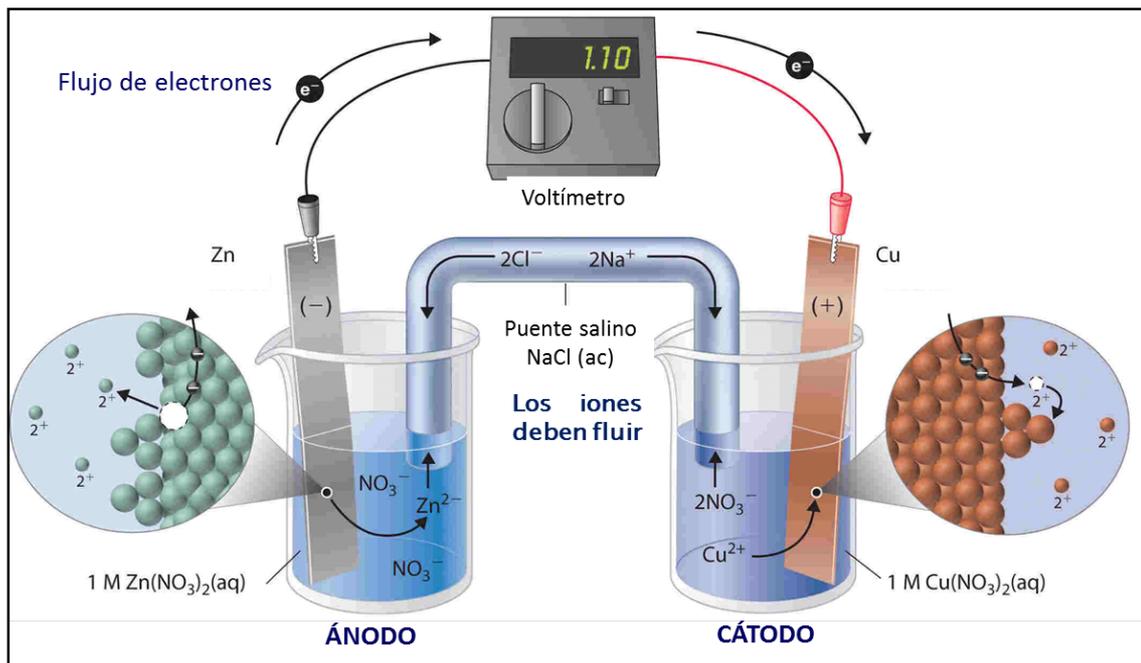


Figura 1. Celda Galvánica

DIAGRAMA DE CELDA

Una celda electroquímica puede ser representada a través de un diagrama de pila como se muestra en el Figura 2 de acuerdo a las convenciones establecidas por IUPAC.

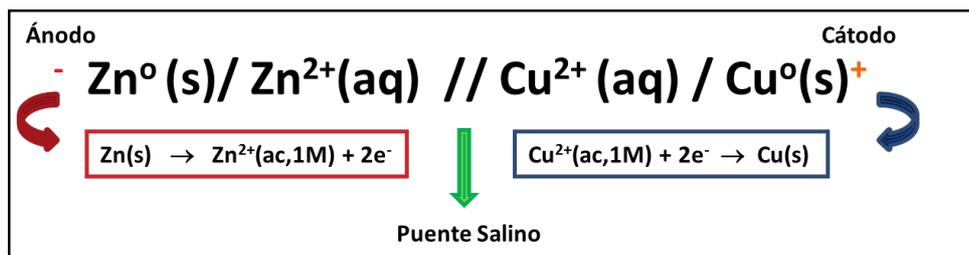


Figura 2. Diagrama de celda para la pila de Daniell

POTENCIAL DE PILA

El potencial de pila, E , es una medida de la capacidad de la reacción en la pila de forzar la transferencia de electrones a través de un circuito. La unidad en SI para el potencial es el volt (V). Un volt se define de manera tal que la carga de un coulomb (1 C) que cae a través de una diferencia de potencial de un volt (1 V) libera un joule (1 J) de energía.

El potencial de una pila puede determinarse, utilizando la Tabla de Potenciales de Reducción, como:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cátodo}} (\text{especie que se reduce}) - E^{\circ}_{\text{Ánodo}} (\text{especie que se oxida})$$

CELDA ELECTROLÍTICA

Es un dispositivo en el cual la energía eléctrica de una fuente externa hace que se produzca una reacción redox no espontánea, electrólisis. Para que se produzca el proceso de electrólisis las sustancias deben estar fundidas o en solución.

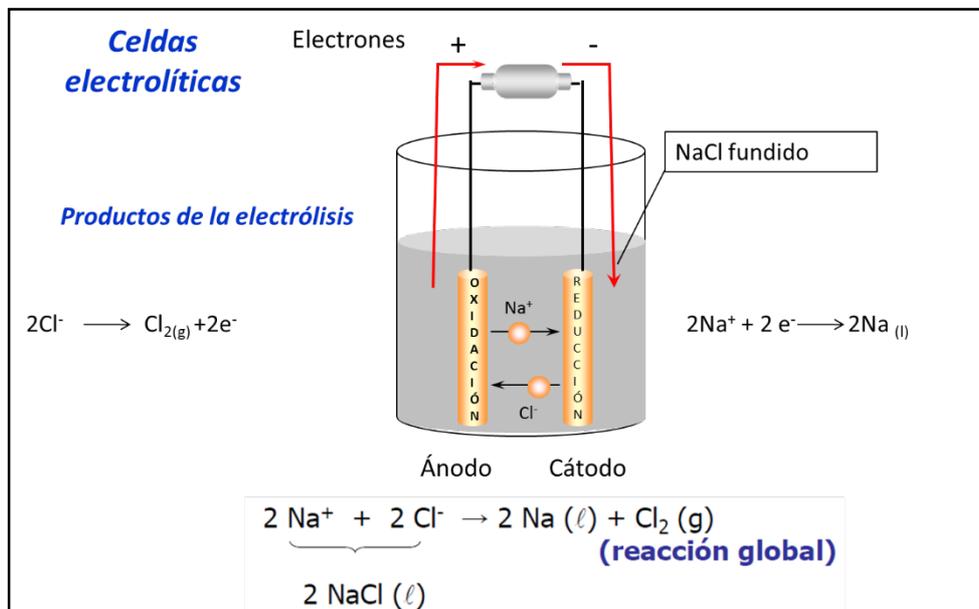


Figura 3. Electrólisis del cloruro de sodio fundido

El proceso de electrólisis se utiliza industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales utilizando la electricidad como fuente de energía. Otra de las aplicaciones se conoce como galvanoplastia que es el proceso de recubrir un objeto metálico con una capa fina de otro metal.

LEY DE FARADAY

La cantidad de sustancia oxidada o reducida durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de corriente eléctrica continua que pasa a través de la celda electrolítica. Es decir que el número de moles de producto formado por el paso de una corriente eléctrica es estequiométricamente equivalente al número de moles de electrones suministrados.



Figura 4. Cálculo de la cantidad de producto obtenido en una electrólisis

Un **faraday (F)** es la cantidad de electricidad que corresponde a la ganancia o pérdida de un mol de electrones, por tanto al paso de $6,02 \times 10^{23}$ electrones.

Un **coulomb (C)** se define como la cantidad de carga que pasa por un punto dado cuando **1 ampere (A)** de corriente eléctrica fluye por **1 segundo (s)**.

Un **ampere** de corriente es igual a **1 coulomb** por **segundo**: **1 A = 1C/s**

IV- GUÍA DE ESTUDIO

1. Indique cuándo una reacción pertenece a las reacciones de óxido-reducción.
2. Defina oxidación y reducción.
3. Defina agentes oxidante y reductor.
4. Explique brevemente en qué consiste el método del ión-electrón.
5. Indique qué estudia la electroquímica.
6. Defina electrogénesis y electrólisis.
7. Represente el esquema de una pila galvánica.
8. Realice el esquema de una celda electroquímica.
9. Mencione las principales diferencias entre ambos tipos de celdas.
10. Indique qué reacciones se producen en el cátodo y en el ánodo.
11. Defina Fuerza Electromotriz y consigne cómo se calcula.
12. Indique cómo funciona el electrodo normal de hidrógeno y cuál es su función principal.



V- RESOLVER

1. Si se acoplan dos electrodos:



- Escriba las hemirreacciones y la reacción espontánea de la pila.
- Indique en qué electrodo ocurre la reducción.
- Indique cuál es el polo negativo de la pila.
- Indique qué electrodo constituirá el ánodo y cuál el cátodo.
- Calcule el potencial de la pila y realice el diagrama de la pila.

2. Si se tienen dos electrodos que se quieren acoplar:



- Indique en qué electrodo ocurre la oxidación.
- Determine cuál de los potenciales de reducción es el más negativo.
- Determine cuál es el polo positivo de la pila.
- Realice el diagrama de la pila.
- Calcule el potencial de la pila.

3. Se construye una pila formada por un electrodo de hierro en solución de cloruro ferroso (1 mol/L) y un electrodo de aluminio en solución de cloruro de aluminio (1 mol/L).



- Realice el esquema de la pila indicando el cátodo y el ánodo.
- Indique la ecuación catódica y la anódica.
- Calcule el potencial de la pila.
- Si en uno de los electrodos se depositan 0,3 gramos del metal, determine en cuánto reducirá la masa el otro electrodo.
- Cuando circulan 2 A durante 2 horas y 25 minutos, calcule cuál será la masa del metal depositado.