QUÍMICA GENERAL 2018

TRABAJO PRÁCTICO DE AULA N° 11: ELECTROQUÍMICA

I- INTRODUCCIÓN

REACCIONES CON TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (REDOX)

Son aquellas reacciones en las cuales existe transferencia de electrones entre los compuestos intervinientes produciéndose en consecuencia, cambios en los números de oxidación.

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

Ejemplo: $Cu° \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

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

Ejemplo: $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag°$

Una **oxidación** siempre debe ir acompañada de una **reducción**. Cada una de estas reacciones se denomina **Semirreacción o hemirreacción.**

En las reacciones REDOX existen dos clases de agentes, dependiendo del proceso (oxidación o reducción) en el que intervienen.

OXIDANTE: Es la sustancia capaz de oxidar a otra, reduciéndose.

REDUCTOR: Es la sustancia capaz de reducir a otra, oxidándose.

Ejemplo:

$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$

Oxidación: $Zn°$ (reductor) $\rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Reducción: Ag^+ (oxidante) $+ 1e^- \rightarrow Ag°$

AJUSTE DE LAS REACCIONES POR EL MÉTODO DEL IÓN-ELECTRÓN

Se basa en la conservación tanto de la masa como de la carga de las especies intervinientes, los electrones que se pierden en la oxidación son los mismos que los que se ganan en la reducción.

Se escriben las dos hemirreacciones que tienen lugar, se igualan másica y eléctricamente y luego se afectan ambas hemirreacciones por un número entero que permita igualar el número de electrones, de manera tal que al sumarlas para obtener la ecuación global, los electrones puedan ser cancelados.

APLICACIÓN DEL MÉTODO

1. Identificar los átomos que cambian su Estado de Oxidación.
2. Escribir las hemirreacciones consignado 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 los mismos 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 y comprobando que toda la reacción queda ajustada.

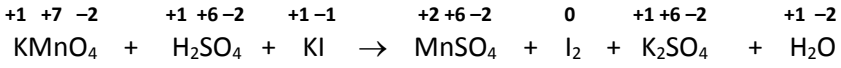
5. Las reacciones podrán ser ajustadas másicamente, de acuerdo al medio en el cual se encuentra la reacción, teniendo en cuenta lo siguiente:
   En medio ácido:
   - Los átomos de oxígeno que se pierdan en la reducción van al agua, los que se ganen en la oxidación provienen del agua.
   - Los átomos 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^-, necesitándose tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno se ganen o pierdan.

EJEMPLO
Ajuste redox en medio ácido

$KMnO_4 + H_2SO_4 + KI \rightarrow MnSO_4 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

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 con electrones las cargas de cada lado de la ecuación (balance electrónico).
   Oxidación: $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$

   Reducción: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

   Para realizar el balance de masa, en el lado que falte oxígeno, se sumará tantas moléculas de agua como de oxígeno faltaren, mientras que al otro lado 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 la parte derecha de la igualdad, pero para formar ésta se han necesitado además 8 H^+ que se han sumado en la parte izquierda.

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

   Oxidación: $5 \times (2\ I^- \rightarrow I_2 + 2e^-)$

   Reducción: $2 \times (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

   Reacción global: $10\ I^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + \cancel{10\ e^-} \rightarrow 5\ I^\circ_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + \cancel{10\ e^-}$

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

   $2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 + 5\ I_2 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 10\ KI + 6\ K_2SO_4 + 8\ H_2O$

   Las 6 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo, teniendo en cuenta que los H^+ vienen del ácido.

<u>Ajuste redox en medio básico</u>

$Cr_2(SO_4)_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + K_2SO_4 + H_2O$

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

$$\overset{+3\ +6\ -2}{Cr_2(SO_4)_3} + \overset{+1\ +5\ -2}{KClO_3} + \overset{+1\ -2\ +1}{KOH} \rightarrow \overset{+1\ +6\ -2}{K_2CrO_4} + \overset{+1\ -1}{KCl} + \overset{+1\ +6\ -2}{K_2SO_4} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

Moléculas o iones existentes en la disolución:

- ✓ $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Cr^{3+} + 3\ SO_4^{2-}$
- ✓ $KClO_3 \rightarrow K^+ + ClO_3^-$
- ✓ $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$
- ✓ $K_2CrO_4 \rightarrow 2\ K^+ + CrO_4^{2-}$
- ✓ $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$
- ✓ $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$
- ✓ 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 ajustar las cargas con electrones.

   Oxidación: $Cr^{3+} + 8\ OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4\ H_2O + 3e^-$

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

   Reducción: $C\ lO_3^- + 3\ H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6\ OH^-$

   Se suman tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno sobraren 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.

Oxidación: $2 \times (Cr^{3+} + 8\ OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4\ H_2O + 3e^-)$

Reducción: $ClO_3^- + 3\ H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6\ OH^-$

Reacción global $2\ Cr^{3+} + 16\ \cancel{OH^-} + ClO_3^- + 3\ \cancel{H_2O} + \cancel{6e^-} \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 8\ \cancel{H_2O} + \cancel{6e^-} + Cl^- + 6\ \cancel{OH^-}$

$2\ Cr^{3+} + 10\ OH^- + ClO_3^- \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 5\ H_2O + Cl^-$

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

$Cr_2(SO_4)_3 + 10\ KOH + KClO_3 \rightarrow 2\ K_2CrO_4 + 5\ H_2O + KCl + 3\ K_2SO_4$

Las 3 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.

ELECTROQUÍMICA

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

La electroquímica brinda también técnicas que permiten realizar un seguimiento de las reacciones químicas, como también para 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 del cerebro y del 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 es está ante un proceso espontaneo, 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 aplicada externamente, se hace referencia a una electrólisis y el proceso no es espontáneo.

Las reacciones químicas donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas se conocen como reacciones 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

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 ofician como ánodo y cátodo respectivamente. Ambas soluciones están conectadas a través de un puente salino responsable de mantener la electroneutralidad de las soluciones. Por último, ambos electrodos (desde y hacia donde circulan los electrones) se encuentran conectados a través de un circuito externo provisto de un detector.

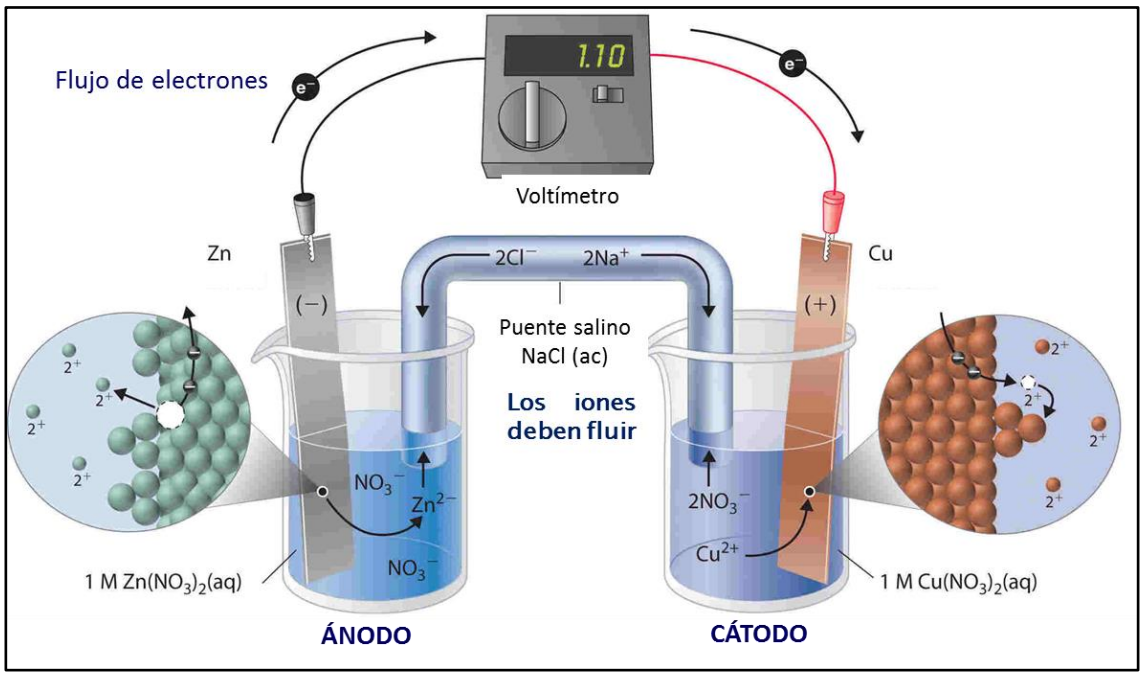


Figura 1. Celda Galvánica

DIAGRAMA DE CELDA

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

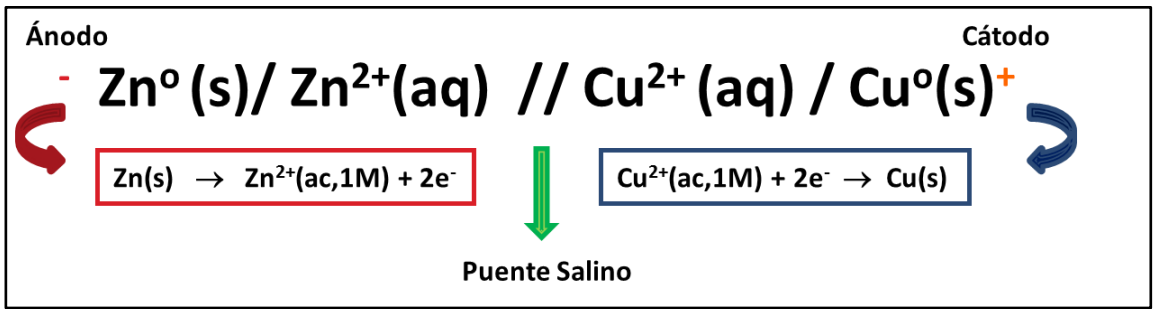


Figura 2. Diagrama de celda para la pila de Daniell

POTENCIAL DE PILA

El potencial de pila, E, es una medida de la capacidad de la reacción en la pila de forzar 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.

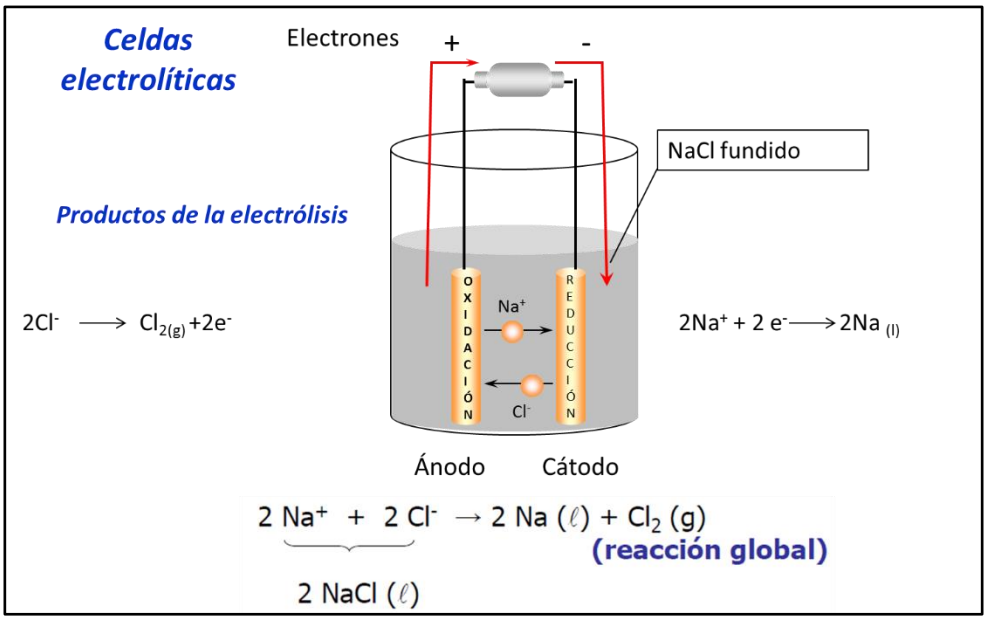


Figura 3. Electrólisis del cloruro de sodio fundido

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.

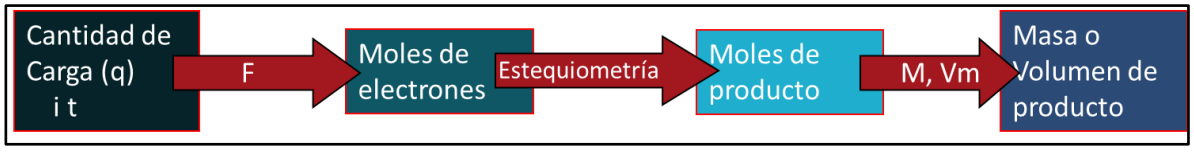


Figura 4. Cálculo de la cantidad de producto obtenido en una electrólisis

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 x 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**

II- GUÍA DE ESTUDIO

1. Indique cuando 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 como se calcula.
12. Indique cómo funciona el electrodo normal de hidrógeno y cuál es su función principal.

III- RESOLVER

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

1. Sulfato cúprico + hierro $\rightarrow$ cobre + sulfato ferroso
2. Cloro + ioduro de potasio $\rightarrow$ cloruro de potasio + iodo
3. Indique las masas equivalentes para los agentes oxidante y reductor de los dos ejercicios anteriores.
4. Ácido nítrico $_{(c)}$ + sulfuro de cadmio $\rightarrow$ dióxido de nitrógeno + agua + azufre + nitrato de cadmio
   a. Balancee por el método del ión electrón.
   b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
   c. Indique el número de moles de ácido que son necesarios para obtener un mol de sal.
   d. Indicar el número de moléculas de Iodo que se forman.

4. Clorato de potasio + bromuro de potasio + ácido sulfúrico → cloruro de potasio + bromo + agua+ + sulfato de potasio
   a. Balancee por el método del ión electrón.
   b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
   c. Indique el número de moles de agua que se forman.

5. Cloruro férrico + cloruro de estaño (II) → cloruro ferroso + cloruro de estaño (IV)
   a. Balancee por el método del ión electrón.
   b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
   c. Indique el número de moles de agente reductor necesarios para que se formen 60 gramos de cloruro ferroso.

6. Cobre + ácido nítrico → dióxido de nitrógeno + agua + nitrato cúprico
   a. Balancee por el método del ión electrón.
   b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
   c. Indique el volumen de ácido nítrico (M = 63,01 g/mol; concentración = 65 %m/m; densidad= 1,4 g/mL) necesarios para reaccionar con 50 gramos de cobre.

7. Dicromato de potasio + ácido sulfúrico + sulfato de hierro (II) → sulfato de potasio + sulfato de cromo (III) + agua + sulfato de hierro (III)
   a. Balancee por el método del ión electrón.
   b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
   c. Indique la masa de Dicromato de Potasio necesaria para obtener:
      3 moles de Sulfato de Hierro (III).
      1 mol de Sulfato Hierro (III).
      56 gramos del catión Férrico.
   d. Determine las masas equivalentes de los agentes oxidante y reductor.

8. Permanganato de potasio + ácido Clorhídrico → cloruro de manganeso (II) + cloruro de potasio + + agua + cloro
   a. Balancee por el método del ión electrón.
   b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
   c. Indique la masa necesaria del Agente Oxidante para producir 112 L de cloro en CNPT.
   d. Determine las masas equivalentes de los agentes oxidante y reductor.

9. Dicromato de potasio + peróxido de hidrógeno + ácido sulfúrico → oxígeno + sulfato de cromo (III) + agua + sulfato de potasio.
   a. Balancee por el método del ión electrón.
   b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
   c. Indique el número de moles de H_2O_2 necesarios para reducir 100 g del agente oxidante.
   d. Determine las masas equivalentes de los agentes oxidante y reductor.

10. Bromo + hidróxido de sodio (en caliente) → bromuro de sodio + bromato de sodio + agua
    a. Balancee por el método del ión electrón.
    b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
    c. Indique la masa de Bromato de Sodio que se produce a partir de 22,4 L de bromo.

11. Bromo + hidróxido de sodio (en frío) → bromuro de sodio + hipobromito de sodio + agua
    a. Balancee por el método del ión electrón.
    b. Indique las hemirreacciones de oxidación y de reducción.

12. Si se acoplan dos electrodos:
    Pb^{2+}, Pb E^0= - 0,13 V Cu^{2+}, Cu E^0= + 0,34 V
    a. Escriba las hemi-reacciones y la reacción espontánea de la pila.
    b. Indique en qué electrodo ocurre la reducción.
    c. Indique cuál es el polo negativo de la pila.
    d. Indique qué electrodo constituirá el ánodo y cuál el cátodo.
    e. Calcule el potencial de la pila y realice el diagrama de la pila.

13. Si se tienen dos electrodos que se quieren acoplar:
    Zn^{2+}, Zn E^0= - 0,76 V Cd^{2+}, Cd E^0= - 0,40 V
    a. Indique en qué electrodo ocurre la oxidación.
    b. Determine cuál de los potenciales de reducción es el más negativo.
    c. Determine cuál es el polo positivo de la pila.
    d. Realice el diagrama de la pila.
    e. Calcule el potencial de la pila

14. Cuando se utiliza una corriente de 0,324 A durante 7 horas, establezca el volumen de gas flúor, medido en litros a 298 K y 0,97 atm, que puede producirse a partir de fluoruro de potasio fundido.

15. Durante la obtención de “cobre electrolítico” se hace pasar corriente por un electrodo de Cu metálico que pesa 2 Kg sumergido en una solución que contiene Cu^{+2}. Si la corriente aplicada es de 20 Ampere y después de un tiempo, el electrodo de Cu pesó 2,5 Kg, determine el tiempo durante el cual circuló la corriente.

16. 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).
    $E°_{(red)}$ Fe^{2+}/Fe = -0,44 V $E°_{(red)}$ Al^{3+}/Al = -1,66 V
    a. Realice el esquema de la pila indicando el cátodo y el ánodo.
    b. Indique la ecuación catódica y la anódica.
    c. Calcule el potencial de la pila.
    d. Si en uno de los electrodos se depositan 0,3 gramos del metal, determine en cuanto reducirá la masa el otro electrodo.
    e. Cuando circulan 2 A durante 2 horas y 25 minutos, calcule cuál será la masa del metal depositado.