

Práctica 7

Reacciones de óxido-reducción: celdas electroquímicas, fuentes de poder y electrolíticas

Objetivo general

Construir celdas electroquímicas para generar electricidad o especies químicas.

Objetivos específicos

- Plantear las semi-reacciones que ocurren en una celda galvánica y una celda electrolítica.
- Instrumentar los dispositivos que permitan llevar a cabo reacciones redox, para la producción de la electricidad (fuentes de poder) o para la producción de especies químicas mediante la aplicación de corriente directa (celdas de electrólisis).

Introducción

En una reacción de oxidación-reducción (redox) ocurre una transferencia de electrones del agente reductor al agente oxidante. La ganancia de electrones de una sustancia se denomina *reducción*, mientras que la pérdida de electrones se llama *oxidación*, Figura 1. Si un reactivo pierde electrones, otro debe ganarlos; la oxidación de una sustancia siempre va acompañada de la reducción, al transferirse electrones de una especie a otra.

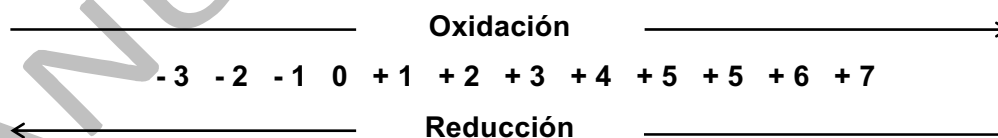
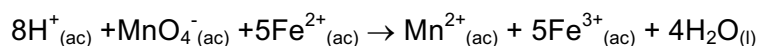


Figura 1. Representación del cambio de número de oxidación en un proceso redox.

Aplicación de los conceptos de óxido-reducción a una celda electroquímica

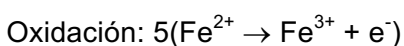
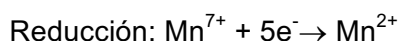
Con el fin de entender el modo en que una reacción redox puede ser empleada para generar corriente eléctrica, consideremos la reacción entre el permanganato (MnO_4^-) y el hierro (II) Fe^{2+} :

Cualquier comentario o sugerencia acerca del manual te agradeceremos lo envíes a sls.uam.azc@gmail.com



En esta reacción, el Fe^{2+} se oxida y el Mn^{7+} se reduce; hay una transferencia de electrones del Fe^{2+} (el agente reductor) al MnO_4^- (el agente oxidante).

Resulta útil dividir las reacciones redox en semi-reacciones, una para la oxidación y otra para la reducción. En la reacción anterior, las semi-reacciones son:



La multiplicación de la segunda semi-reacción por 5, indica que éste necesita ocurrir cinco veces por cada vez que tenga lugar la primera reacción.

Cuando el MnO_4^- y el Fe^{2+} se encuentran en una misma disolución, los electrones se transfieren de manera directa al chocar los reactivos. En estas condiciones no se obtiene ningún trabajo útil de la energía producida por esta reacción. La energía producida se libera en forma de calor. Para aprovechar esta energía, la clave es separar físicamente los agentes oxidante y reductor, haciendo que la transferencia de electrones se realice a través de un alambre. La energía producida, debido al flujo de electrones, puede hacerse pasar entonces por un aparato como, por ejemplo, un motor eléctrico y transformarse en trabajo útil.

Celda galvánica

Considera el sistema que se muestra en la Figura 2a. En este aparato no se crea un flujo sostenido de electrones, debido a que en los dos compartimientos se acumula la carga y la corriente no fluye. Este problema se resuelve conectando un puente salino (un tubo en forma de "U" que se llena con un electrolito, Figura 2b, el cual genera un flujo de iones, sin que se mezclen las dos soluciones y hace que la carga eléctrica neta en cada compartimiento sea cero).

Al dispositivo de la Figura 2b se le conoce como *celda galvánica*: dispositivo en el que la energía química se transforma en energía eléctrica.

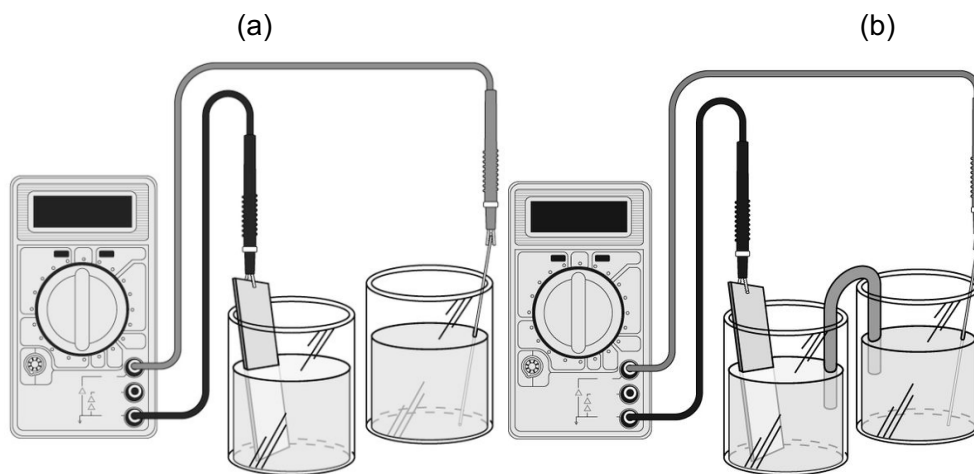


Figura 2. (a) Representación esquemática de un método para separar agentes oxidantes y reductores en una reacción redox. (b) Celda galvánica conectada mediante un puente salino.

La reacción en una celda electroquímica se lleva a cabo en la interfase entre el electrodo y la disolución donde ocurre la transferencia de electrones. Al electrodo donde tiene lugar la *reducción* se le denomina *cátodo* y al electrodo donde tiene lugar la *oxidación* se le denomina *ánodo*. Una forma de recordar el electrodo donde se lleva a cabo cada semi-reacción es la regla de CROA, **c**átodo-**r**edución y **o**xidación-**a**ñodo.

En la *celda galvánica* (Figura 2b) se observaría que el cátodo aumenta de masa en la medida que se produce la electricidad y el ánodo disminuye de masa. Dicha celda consta de un agente oxidante que se encuentra en un compartimiento y que atrae electrones (a través de un alambre) de un agente reductor que está en otro compartimiento. A la “atracción” (o fuerza impulsora) sobre los electrones se le llama potencial de celda (ϵ_{celda}) o fuerza electromotriz (FEM) de la celda. La unidad de potencial eléctrico es el volt (que se abrevia V), el cual se define como 1 joule de trabajo por coulomb de carga transferida.

En la *celda de electrólisis* las semi-reacciones se invierten por la introducción de trabajo al sistema, representado por un voltaje o potencial mayor al que genera espontáneamente la reacción y por lo tanto la masa del cátodo disminuye y la del ánodo aumenta en la medida que la celda conduce la electricidad.

Baterías

Una batería es una celda galvánica o un grupo de celdas galvánicas conectadas en serie, en donde los potenciales de cada una de ellas se suman para lograr el potencial total de la

batería. Las baterías son una fuente de corriente directa. Desde 1915, cuando en los automóviles se usaron los primeros arrancadores automáticos, la batería de plomo ha sido un factor importante para hacer del automóvil un medio de transporte. Otras baterías (Tabla 1) como la pila seca (ácida o alcalina), las de cadmio-níquel, son empleadas hoy en día en calculadoras, juegos electrónicos, relojes digitales, celulares y otros dispositivos electrónicos.

| Batería | Semi-reacciones |
|----------------------|---|
| Plomo | Ánodo: $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Pila seca (ácida) | Ánodo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ Cátodo: $2\text{NH}_4^+ + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Pila seca (alcalina) | Ánodo: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ Cátodo: $2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$ |
| Cadmio-níquel | Ánodo: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$ |

Tabla 1. Semi-reacciones de diferentes baterías.

Medidas de higiene y seguridad

| Sustancia | Descripción y precauciones de manejo |
|---|--|
| Sulfato de cobre (CuSO_4) | <p>INGESTIÓN: La ingestión de este producto causa severas quemaduras a las membranas mucosas de la boca, esófago y el estómago, causando hemorragias gástricas, náuseas, vómito, dolores estomacales y diarrea.</p> <p>CONTACTO CON LOS OJOS: Puede provocar irritación y ardor. Al contacto accidental con los ojos, lavar inmediatamente con abundante agua corriente durante 20 min, manteniendo los párpados abiertos.</p> <p>CONTACTO CON LA PIEL: Lavar inmediatamente con agua y jabón durante por lo menos 15 min quitar la ropa contaminada incluyendo zapatos.</p> <p>INHALACIÓN: Irritación de las membranas mucosas. Trasladar a un lugar ventilado. Si respira con dificultad suministrar oxígeno durante media hora. Solicitar atención médica de inmediato.</p> |
| Sulfato de zinc (ZnSO_4) | <p>INGESTIÓN: La ingestión puede provocar dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, náuseas y vómito.</p> <p>CONTACTO CON LOS OJOS: Provoca irritación. Lavar inmediatamente con abundante agua durante 15 min, abriendo y cerrando los párpados.</p> <p>CONTACTO CON LA PIEL: Puede causar irritación. Limpie el exceso del material de la piel y lave con abundante agua durante 15 min. Retirar la ropa y zapatos contaminados.</p> <p>INHALACIÓN: Trasladar a la persona al aire libre. Si la respiración se ha detenido, proporcionar respiración artificial. Buscar atención médica inmediatamente.</p> |

Cualquier comentario o sugerencia acerca del manual te agradeceremos lo envíes a sls.uam.azc@gmail.com

| | |
|--------------------------------------|--|
| Cloruro de cobre (CuCl_2) | <p>INGESTIÓN: Causa salivación, náuseas, vómito violento, espasmos gástricos, diarrea, somnolencia. Es necesario beber agua o leche e inducir al vómito.</p> <p>CONTACTO CON LA PIEL: Causa irritación y enrojecimiento. Lavar suavemente con agua por al menos durante 15 minutos. Quitar la ropa contaminada.</p> <p>CONTACTO CON LOS OJOS: Puede causar irritación, ardor, conjuntivitis y daño en la córnea. Lavar con abundante agua, abriendo los párpados en forma ocasional.</p> <p>INHALACIÓN: Causa congestión respiratoria y ulceraciones en el sistema respiratorio. Trasladar a la persona a un lugar ventilado, suministrar oxígeno en caso de ser necesario. Requerir asistencia médica en caso de cualquier dificultad respiratoria.</p> |
|--------------------------------------|--|

| Material y equipo | Reactivos |
|---|--|
| Celda galvánica | |
| 1 Lámina de zinc limpia 10 cm de alambre de cobre con cubierta de plástico, con 0.5 cm descubierto en cada extremo 1 Multímetro 1 Tubo de ensaye de 22x130 mm aprox. 1 Pinzas para tubo de ensaye 1 Soporte universal 1 Gotero 1 Pipeta graduada de 5 mL 1 Propipeta 2 Led uno de 1 V y otro de 5 V (marcados) 2 Cables con caimán 2 Tubos de ensaye de 10 x 130 mm aprox. 1 Probeta de 10 mL 1 Tira de papel filtro | 2 mL de solución saturada de CuSO_4 Cristales de CuSO_4 2 mL de solución 1 M de ZnSO_4 Solución saturada de NaCl (sal común) Agua destilada |
| Celda electrolítica | |
| 1 Vaso de precipitados de 30 mL 1 Pedazo de cinta adhesiva 2 Minas de grafito 1 Pila seca de 9 volts o una fuente de poder de corriente directa 2 Cables conductores de 30 cm, con caimán en ambos extremos | 30 mL de solución de CuCl_2 al 10% (w/v) |

Procedimiento experimental

1. Celda galvánica

Cualquier comentario o sugerencia acerca del manual te agradeceremos lo envíes a sls.uam.azc@gmail.com

Colocar en un tubo de ensaye unos cristales de sulfato de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y sobre ellos poner 2 mL de solución saturada de sulfato de cobre. En otro tubo de ensaye colocar 2 mL de la solución 1 M de ZnSO_4 . Insertar el alambre de cobre en la solución de sulfato de cobre y conectar la parte superior al caimán del multímetro.

Insertar una laminilla de zinc en el tubo que contiene la solución del sulfato de zinc (ZnSO_4). Conectar el multímetro apagado de tal manera que el polo negativo del multímetro quede conectado a la lámina de zinc (con caimán) y el polo positivo al cobre. Seleccionar la escala de 20 V, corriente directa del multímetro y conectar. Registrar la lectura y el signo de la lectura. Apagar el multímetro. Invertir las conexiones y vuelva a encender. Registre la lectura y su signo.

Voltaje de la celda: _____

2. Celda galvánica con puente salino

Conectar los tubos (preparados en la sección 1) con un puente salino, preparado con papel filtro humedecido con una solución de NaCl (sal de mesa) sin goteo, Figura 2b.

Medir nuevamente con el multímetro el potencial de celda, formado entre sí por los electrodos Zn/Cu en sus soluciones.

Voltaje de la celda: _____

¿Por qué existe una diferencia entre las dos medidas (sin y con el puente salino)?

3. Celdas en serie

Con ayuda de cables conductores conectar dos o más pilas en serie. Esto se hace uniendo la terminal de zinc de una pila con la de cobre de otra, sucesivamente (Figura 3), usando las celdas galvánicas de todos los equipos. Lea en el multímetro conectado desde la primera lámina de zinc, hasta el último alambre de cobre. A continuación, registre el voltaje de cada celda y el de su conexión en serie. Sin quitar el puente salino.

Ahora quite la conexión del multímetro y en su lugar conecte el led, anote sus observaciones en la bitácora.

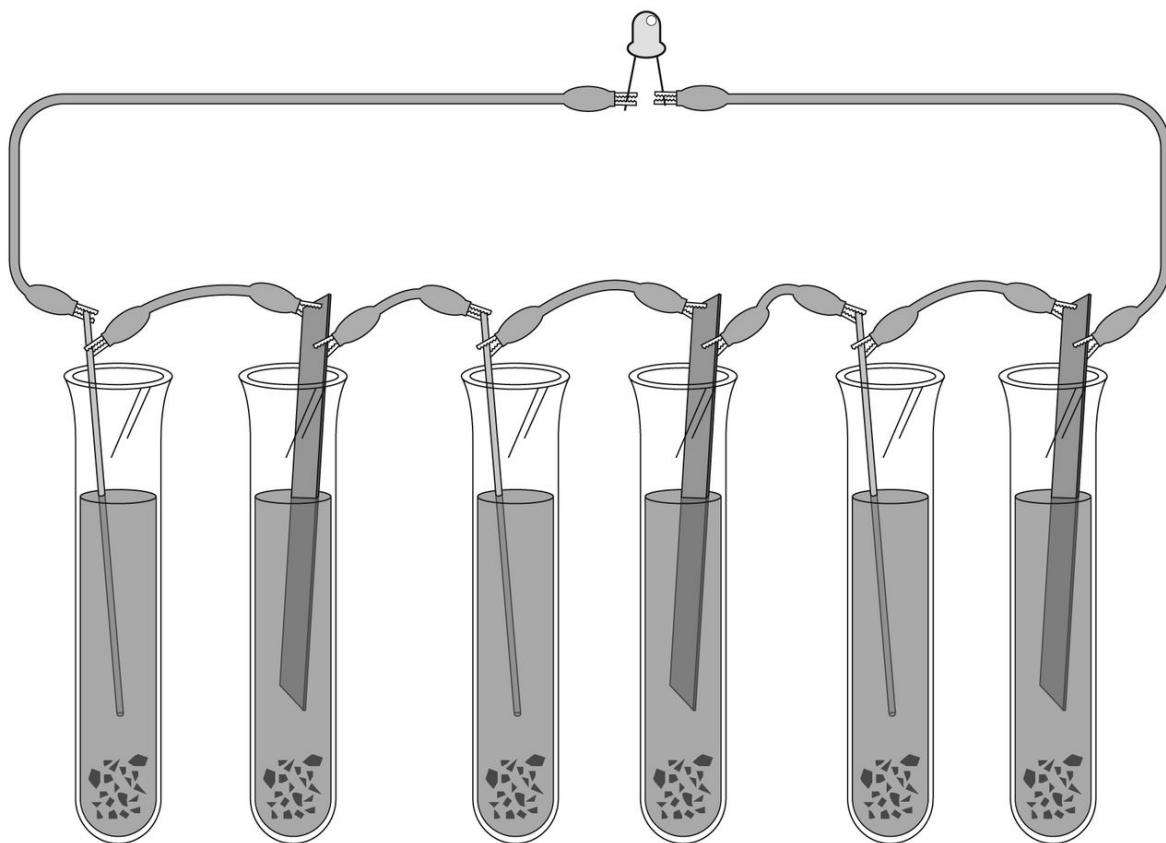


Figura 3. Arreglo en serie de las celdas galvánicas.

4. Celda electrolítica

En el vaso de precipitados de 30 mL colocar 10 mL de la solución de CuCl_2 (midiendo en probeta de 10 mL). Colocar un pedazo de cinta adhesiva sobre el vaso como soporte e insertar las barras de grafito haciendo dos agujeros, tener cuidado al hacerlo ya que las barras de grafito son muy frágiles. Vigilar que ambos electrodos estén sumergidos en la solución.

Preparar la pila de 9 V con su capuchón de terminales. Los hilos conductores de este capuchón están diferenciados por colores. El hilo de color negro es el negativo y el de color rojo es el positivo. Utilizar los hilos conductores con caimán para conectar cada polo de la pila. La Figura 4 muestra el esquema de la celda electrolítica. El extremo inferior del grafito deberá atravesar la cinta adhesiva y el extremo superior será útil para “morder” la mina con el caimán que está en el extremo del cable conductor que se conecta a la pila de 9 V.

Nota: El grafito se utiliza como terminal eléctrica en muchas electrólisis, por su estabilidad química, esto significa que no es atacado por ácidos o por bases,

Cualquier comentario o sugerencia acerca del manual te agradeceremos lo envíes a sls.uam.azc@gmail.com

oxidantes o reductores. El único inconveniente es su fragilidad, por lo cual habrá que manejarlo con mucho cuidado.

Una vez conectado el sistema esperar a que ocurra la reacción química y anotar sus observaciones.

¿Qué se acumula en una de las barras de grafito? _____

¿A qué se debe el burbujeo en la otra barra? _____

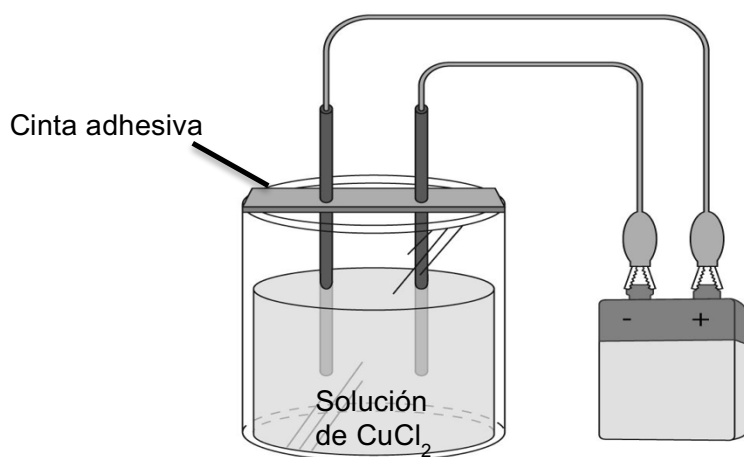
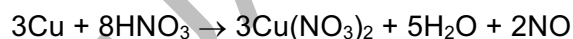


Figura 4. Esquema de la celda electrolítica.

Cuestionario

1. La siguiente es una ecuación balanceada de óxido-reducción



Plantear las semi-reacciones que conducen al balance de electrones

2. Se puede construir una celda galvánica utilizando un clavo de hierro en lugar de una lámina de zinc. Establecer las reacciones de las semi-celdas y la reacción total.

3. ¿Qué conclusión puede obtener del voltaje y la polaridad de la celda galvánica conectada al multímetro de dos maneras diferentes?

4. Escribir la reacción química que se espera que ocurra en la barra de grafito conectado al polo negativo de la pila seca. Aporte las observaciones necesarias para justificar qué ocurre.

Recuperación, reciclado y/o deposición de residuos:

Cualquier comentario o sugerencia acerca del manual te agradeceremos lo envíes a sls.uam.azc@gmail.com

Bibliografía

1. Zumdahl, S.S., Zumdahl, S. A. Química. 7a. ed. 2007, Grupo Editorial Patria.
2. Chang, R., Química. 10a. ed. 2010, McGraw Hill
3. Brown, T. L., et al., Química, La ciencia central. 11a. ed. 2009, Pearson Educación.
4. Masterton, W. L. et al., Química General Superior. 6a. ed. 1989, McGraw Hill.
5. Estrada, D. G., Mujica, V. A., Barceló I, Q., Solis, H. C., Holguin S. Q., Torres, M. R.
6. Prácticas de laboratorio de fisicoquímica de los materiales. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.