

EQUILIBRIOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

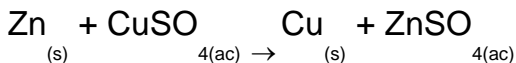
Deseño, montaxe e utilización dunha célula galvánica e dunha electrolítica

1. INTRODUCCIÓN

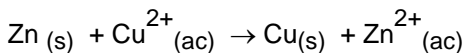
As reaccións químicas van acompañadas dunha transferencia de enerxía. Aínda que a transferencia se produce normalmente en forma de calor, nos procesos redox pódense dispoñer de tal maneira que parte da enerxía transferida se utilice para realizar un traballo. A pila voltaica é o dispositivo máis común para lograr esto.

Nas reaccións redox hai unha transferencia de electróns dende unha substancia que se oxida a outra que se reduce, entendendo por oxidación o proceso no que se perden electróns e o proceso inverso a redución como ganancia de electróns.

Un exemplo moi sinxelo de proceso redox será colocar unha lámina de Zn nunha disolución de CuSO_4 , obs ervándose que a lámina de Zn se recobre dunha substancia de cor parduzco, como consecuencia de terse producido espontaneamente a seguinte reacción redox:



Que adoitamos representar cos ións que interveñen no proceso da seguinte maneira:



Os ións SO_4^{2-} non os escribimos na ecuación iónica por seren ións espectadores e non sufrir ningún cambio, pola contra, cada ión que se forma de Zn^{2+} deixa dous electróns que pasan inmediatamente a un dos ións Cu^{2+} , que desta maneira se transforma en Cu metálico que se deposita na lámina de Zn. Para construír unha pila é necesario forzar ós electróns a pasar por un circuito externo, isto conséguese separando fisicamente os dous procesos da reacción.



De tal xeito que teñan lugar en compartimentos distintos.

2. OBXECTIVOS ESPECÍFICOS

Nesta experiencia trataremos de que o alumno faga operativos e afiance os conceptos de oxidación, redución, oxidante, reductor, proceso redox, electrodo, ánodo, cátodo, potencial de electrodo, f.e.m, de tal xeito que sexa capaz de:

- Empregar adecuadamente os instrumentos de medida de volume.
- Utilizar outros instrumentos de medida (voltímetro, polímetro).
- Empregar correctamente a notación nas pilas.
- Manexar correctamente e escala de potenciais de redución.
- Identificar e diferencia-los termos oxidación, redución, oxidante, reductor, proceso redox.
- Resolver problemas sinxelos sobre o cálculo de f.e.m. en pilas.
- Elaborar un informe sobre a experiencia realizada.

3. PROPOSTA DE EXPERIENCIAS

A) PILA DANIELL

Está formada por un electrodo de Zn introducido nunha disolución acuosa 1 molar de $ZnSO_4$, separado por un tabique poroso ou unha ponte salina doutro electrodo de Cu introducido nunha disolución acuosa 1 molar de $CuSO_4$.

Material e reactivos

Dous vasos de precipitados	Voltímetro ou polímetro
Probeta de 100 mL	Disolución de $ZnSO_4$ 1 M
Papel de filtro	Disolución de $CuSO_4$ 1 M
Fíos conductores	Lámina de Cu
Tubo en U	Disolución de $NH_4 Cl$ 0,1 M
Pinzas de crocodilo	Lámina de Zn

Procedemento

Deberíamos ter preparadas sendas disolucións 1 molar de CuSO_4 e 1 molar de ZnSO_4 , no caso contrario é necesario preparalas seguindo o proceso descrito nas primeiras experiencias.

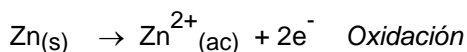
Tomamos dous vasos de precipitados de 250 mL, a continuación coa axuda dunha probeta de 100 mL, medimos 100 mL de cada disolución e colocámoslos en cada un dos vasos de precipitados, seguidamente introducímola lámina de Zn na disolución de ZnSO_4 e a lámina de Cu na disolución acuosa 1 molar de CuSO_4 .

Para permiti-la circulación de ións entre os dous recipientes utilizaremos unha ponte salina, que pode ser un tubo en U, os extremos deberán ser tapados cuns algodóns, cunha disolución dun electrólito inerte respecto do proceso redox (disolución de NH_4Cl , KCl ,...), isto impide que se mesturen as dúas disolucións e permite a circulación de ións.

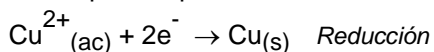
Máis sinxelo sería unha tira de papel de filtro empapada no electrólito inerte e que se introduce por cada extremo en cada unha das disolucións.

Así mesmo para que poidan circula -los electróns polo circuíto externo deberá de pecharse unindo os dous electrodos cun conductor mediante sendas pinzas de crocodilo. Entre os dous electrodos podemos intercalar un voltímetro ou polímetro, que nos indicará aproximadamente 1,1 V, que é a f.e.m. da pila Daniell.

No terminal negativo, neste caso o electrodo de Zn os electróns flúen cara o circuíto externo

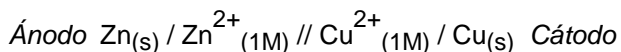


No terminal positivo, neste caso o electrodo de Cu o ión Cu^{2+} capta os dous electróns para depositarse como Cu metálico.



Polo expresado anteriormente o Zn actúa como axente reductor polo que se oxida a ións Zn^{2+} , e os ións Cu^{2+} actúan como axente oxidante posto que se reducen.

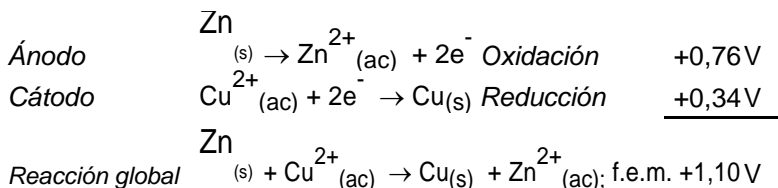
A notación da pila expresarémola colocando o ánodo á esquerda, e o cátodo á dereita.



O electrodo onde ten lugar a oxidación actúa como negativo e denomínase ánodo. Sempre será o de menor potencial o máis negativo ou o menos positivo e tenderá a ceder os electróns.

O electrodo onde ten lugar a redución actúa como positivo e denomínase cátodo. Sempre será o de maior potencial o máis positivo e tenderá a captar electróns.

A f.e.m. da pila será de 1,1 voltios tendo en conta os potenciais normais de redución dos electrodos son $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ e $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$



No funcionamento da pila Daniell, co paso do tempo, o electrodo de Zn disólvese polo que perdería masa, mentres que o electrodo de Cu aumentaría a súa masa, tamén debemos observar que a disolución anódica vaia saturando de ións Zn^{2+} , e a catódica dilúese en ións Cu^{2+} , e a pila remata esgotándose.

B) ELECTRÓLISE DUN SAL DISOLTO EN AUGA

Nas pilas galvánicas como temos visto, a enerxía química da reacción redox espontánea dá lugar a unha corrente eléctrica ($\Delta G < 0$). Pode realizarse o proceso inverso, e dicir pódese provocar unha reacción química non espontánea ($\Delta G > 0$), subministrando enerxía mediante unha corrente eléctrica, o fenómeno coñécese co nome de electrólise.

A electrólise pódese realizar a partir de sales fundidos, ou de disolucións acuosas de ácidos, bases e sales.

En todas elas ten lugar unha condución iónica. O movemento de ións constitúe a corrente eléctrica dentro do electrólito, e vai acompañada de reaccións químicas nos electrodos.

ELECTRÓLISE DUNHA DISOLUCIÓN ACUOSA DE KI

Material e reactivos

Tubo en U	Pinzas de crocodilo
Soporte	Pila de 4.5 voltios
Papel indicador universal	Disolución de KI 0,1 M
Electrodos de grafito	

Procedemento

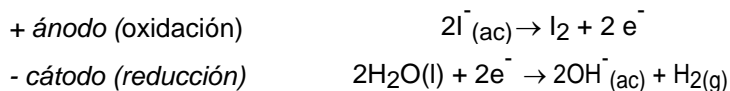
Verter unha disolución de KI nun tubo en forma de U, colocado previamente nun soporte, ata unhas 2/3 partes aproximadamente da súa capacidade.

Observar cun papel indicador universal que a disolución non colorea o papel indicador.

Introducir en cada rama do tubo en U, un electrodo de grafito.

Conectar mediante sendas pinzas de crocodilo os electrodos de grafito a unha corrente continua de 5 voltios ou ben a unha pila de 4,5 voltios.

Observa-los electrodos, no ánodo aparece iodo, facilmente identificable pola súa cor característica, no cátodo obsérvase o gurgullo dun gas.



A redución da auga é máis sinxela cá do ión potasio, a presenza do ión OH^{-} pódese comprobar introducindo novamente unha tira de papel indicador, que no ánodo permanece sen cambios, mentres que no cátodo tórnase de cor azul, cada vez máis intensa a medida que aumenta a concentración de OH^{-} .

4. SUXERENCIAS

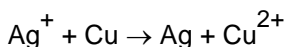
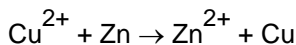
Como a preparación de disolucións 1M a temperatura de 15 a 18° C pode resultar dificultosa pola solubilidade sobre todo no caso do ZnSO_4 , pódense substituír ámbalas dúas disolucións, por disolucións de concentracións 0,1 M, e o resultado da experiencia

non varía substancialmente, aínda que debemos de poñerlle de manifesto ós alumnos xa que tódolos cálculos se farán en condicións estándar 1 M.

Outra dificultade que nos podemos atopar é coas láminas de Zn e Cu que empregamos como electrodos, xa que no caso de que se usen frecuentemente poden ter depositadas impurezas, é preciso limpar e rasca-los electrodos para evitar fallos.

5. ALGUNHAS CUESTIÓNS RELACIONADAS CON ESTAS EXPERIENCIAS

- Tendo en conta que as reaccións :

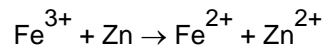


están completamente desprazadas á dereita, ordene os metais segundo o seu carácter reductor e os ións segundo o seu carácter oxidante. Xustifique as respostas.

- Constrúese unha pila cos electrodos Ag^+/Ag e Zn^{2+}/Zn , unidos mediante unha ponte salina de cloruro de amonio. Indique: As reaccións parciais dos electrodos, A polaridade dos electrodos, cal será o ánodo e o cátodo, en que dirección se moven os ións da ponte salina, a reacción global da pila, a f.e.m. estándar da pila. Xustifique as respostas. Datos: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$.
- Similitudes e diferencias entre unha célula galvánica e electrolítica. Xustifique as respostas.
- Explique cómo construíría no laboratorio unha pila con electrodos de zinc e cobre. Datos: $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$ y $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{V}$
- Faga o debuxo correspondente. ¿En que sentido circulan os electróns?. ¿Cales son as especies oxidantes e reductoras?. Xustifique as respostas.

- O mergullar un cravo de ferro nunha disolución 1 M de sulfato de cobre(II) obsérvase que sobre o cravo fórmase unha capa avermellada. Interprete o fenómeno propoñendo unha reacción química.

- Indique se se producirá a seguinte reacción:



sabendo que os potenciais estándar de redución das semireaccións son: $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77\text{V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$. Xustifique a resposta.

- Constrúese unha pila cos elementos Cu^{2+}/Cu e Al^{3+}/Al dos que os potenciais estándar de redución son $+0.34$ e -1.66 voltios, respectivamente. Escribi-las reaccións que teñen lugar en cada un dos electrodos e a reacción global da pila. Facer un esquema de dita pila, indicando tódolos elementos necesarios para o seu funcionamento. ¿En qué sentido circulan os electróns?. Xustifique as respostas.

- ¿Que intensidade de corrente se necesita para depositar no cátodo dunha cuba electrolítica 5 g de nitrato de cobalto(II) en 30 minutos?. ¿Cal será o número de átomos de cobalto depositados?.

- Unha corrente de 5 A que circula durante 30 minutos deposita 3,048 gramos de zinc no cátodo. Calcule a masa atómica do zinc.

- Unha disolución acuosa de ZnSO_4 electrolízase cunha corrente continua e constante de 10 A . Ó cabo de 15 minutos depositáanse no cátodo 3,0485 g de Zn metálico. Calcula a masa atómica do Zn.

