

PRÁCTICA-8

ELECTROLISIS DE UNA DISOLUCIÓN DE YODURO DE POTASIO.

PILA ELECTROLÍTICA

En esta práctica estudiaremos algunos aspectos prácticos de las reacciones de oxidación-reducción que no son espontáneas. Realizaremos los siguientes ensayos:

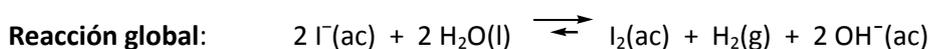
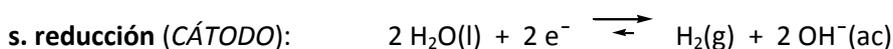
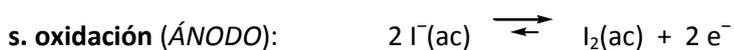
- Electrolisis de una disolución acuosa de yoduro de potasio e identificación de los productos formados en el proceso redox.
- Valoración ácido-base del producto de reacción liberado en el cátodo de la pila electrolítica.
- Valoración redox del producto de reacción liberado en el ánodo de la pila electrolítica.

FUNDAMENTO DE LA PRÁCTICA

Los procesos redox que desde el punto de vista químico no ocurren espontáneamente, se pueden inducir aplicando una diferencia de potencial por medio de una fuente externa y dos conductores introducidos en la disolución. La celda así montada se denomina **pila o cuba electrolítica** y al proceso, consistente en aplicar una energía eléctrica para producir una reacción química no espontánea, **Electrolisis**.

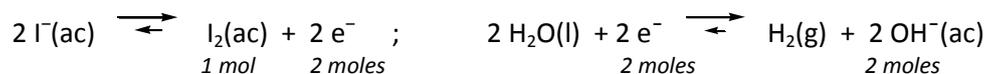
En la electrolisis las reacciones ocurren sobre la superficie de los electrodos. En el ánodo (electrodo positivo) se produce la semirreacción de oxidación y en el cátodo (electrodo negativo) la semirreacción de reducción. Si en la disolución sometida a electrolisis coexisten diferentes especies químicas (cationes, aniones y moléculas neutras), se reducirán y oxidarán en un orden que dependerá de su potencial de reducción y de la cinética de los procesos redox en los electrodos.

En la electrolisis del yoduro de potasio, KI, la disolución contiene iones yoduro, I^- , iones potasio, K^+ y agua. Si se hace pasar una corriente eléctrica a través de la disolución de $KI_{(ac)}$ tiene lugar la oxidación de los iones I^- en el ánodo y la reducción del agua en el cátodo.



La cantidad de producto formado en un electrodo, durante un proceso electrolítico, depende de la cantidad de carga que pasa a través de la celda electrolítica y de la estequiometría de la reacción. Por

ejemplo, en la electrolisis del KI(ac) el paso de 2 moles de electrones (2 F, 2x96500 C) a través de la celda electrolítica, da lugar a 1 mol de I₂ en el ánodo y a 2 moles de iones OH⁻ en el cátodo.



En general, para cualquier semirreacción, la cantidad de sustancia que se reduce o se oxida en una celda electrolítica es directamente proporcional al número de electrones que entran en la celda.

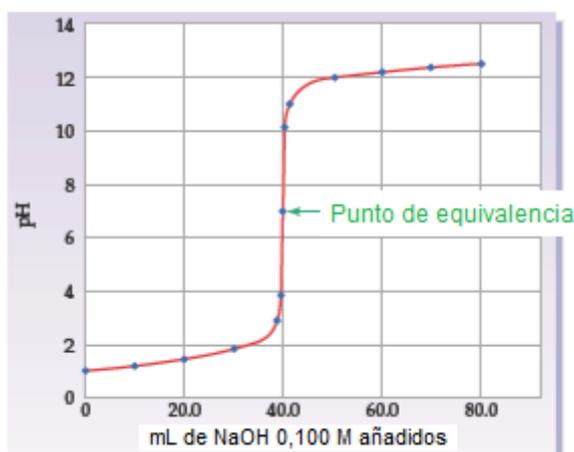
La cantidad de carga que pasa a través de un circuito eléctrico se mide en Culombios. Esta cantidad se puede obtener multiplicando la intensidad de corriente por el tiempo transcurrido en segundos:

$$\text{Carga (C)} = \text{Intensidad de corriente (A)} \times \text{Tiempo (s)}$$

Para determinar la cantidad de **iones hidroxilo formados en el cátodo** realizaremos una **valoración ácido-base**. De manera similar, para calcular la **cantidad de yodo producido en el ánodo** realizaremos una **valoración redox**.

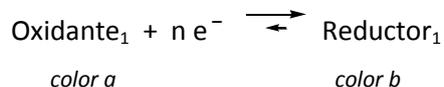
Una **valoración** es un proceso químico, en el cual una disolución de concentración conocida (llamada reactivo valorante) se añade cuidadosamente sobre otra disolución que contiene el reactivo de concentración desconocida (analito), hasta que reaccionan cantidades estequiométricas de ambas sustancias. En el proceso de valoración se determina el volumen del reactivo valorante, que reacciona completamente con un volumen conocido del analito.

En una **valoración ácido-base** se determina el contenido en ácido (o en base) de una disolución a partir de su reacción ácido-base con otra disolución de base (o de ácido) de concentración conocida. Las valoraciones ácido-base tienen su fundamento en el cambio brusco que experimenta el pH cuando la reacción de neutralización se ha completado. Para observar este punto, denominado **punto de equivalencia**, se utiliza un indicador, que se caracteriza por presentar distinto color según el pH del medio en el que se encuentra.



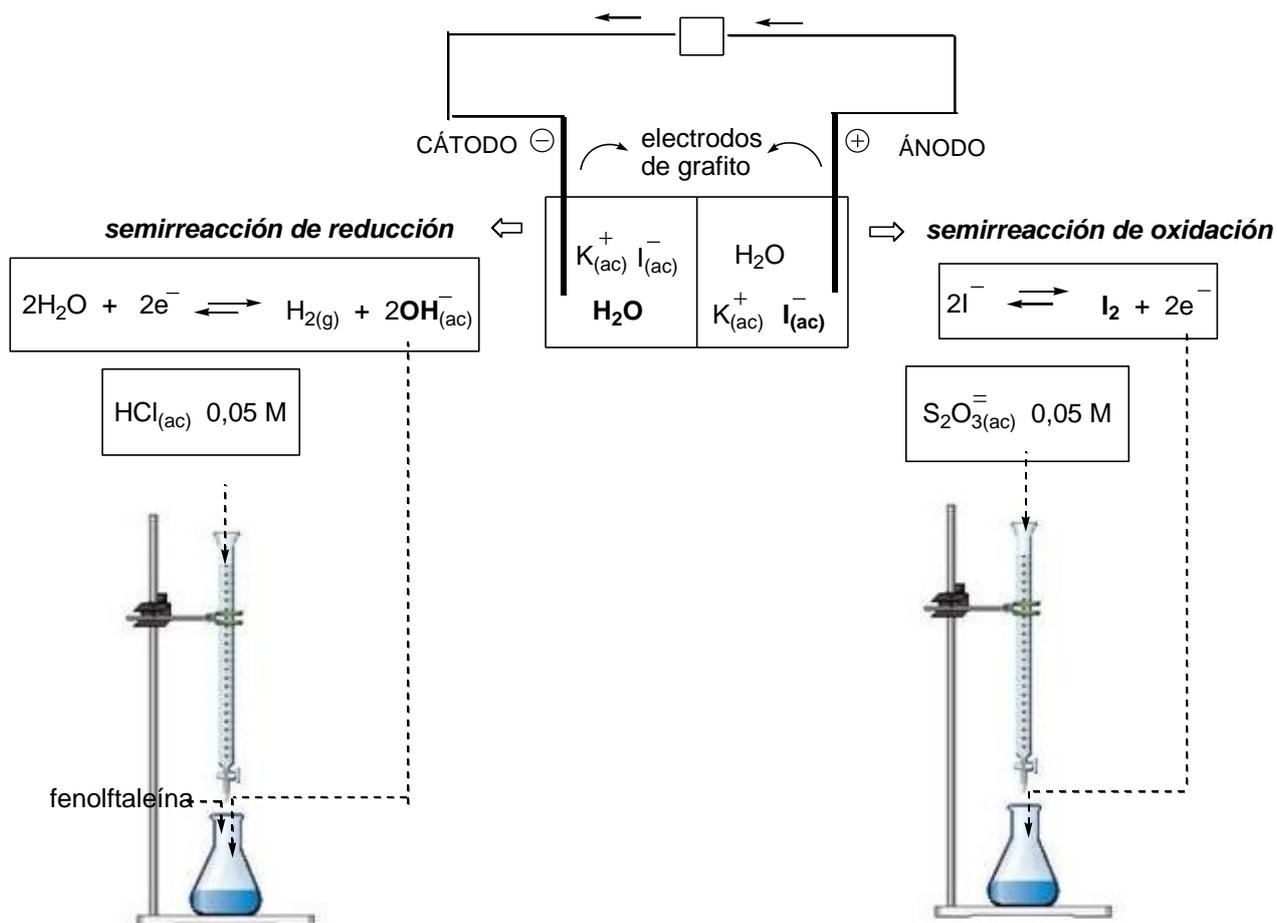
Valoración de ácido clorhídrico con una disolución 0,100 M de NaOH_(ac). El pH de la disolución puede detectarse con un pHmetro o por la adición de un indicador (fenoftaleína o naranja de metilo). El pH se incrementa gradualmente en las regiones anteriores y posteriores al punto de equivalencia, pero aumenta rápidamente en las proximidades del punto de equivalencia.

En una **valoración redox** se determina la cantidad de un oxidante de una disolución mediante un proceso redox con otra disolución de reductor (o viceversa) de concentración conocida. En estas valoraciones, uno de los reactivos actúa, además, como indicador lo que permite observar el punto de equivalencia. Esto se debe a que las formas oxidada y reducida del reactivo presentan colores diferentes.



Para llevar a cabo la valoración se procede de la siguiente forma: la disolución del analito se coloca en un matraz erlenmeyer junto con unas gotas del indicador para la valoración ácido-base y sin indicador para la valoración redox. La disolución del reactivo valorante se coloca en una bureta y, se añade gota a gota sobre la otra hasta el punto final de la valoración.

En la figura se muestra un esquema de una pila electrolítica constituida por dos semiceldas, anódica y catódica, que contienen una disolución de KI y están conectadas a una fuente de corriente continua. También se ha representado la forma de llevar a cabo las valoraciones para determinar la concentración de los productos formados en ambas semiceldas.



MATERIAL Y REACTIVOS

Material	Reactivos
2 Celdas	
2 Electrodo de grafito	
Fuente de corriente continua con conector, alambres y caimanes	Yoduro de potasio 0,5 M
1 Bureta	Ácido clorhídrico 0,05 M
1 Embudo cónico	Tiosulfato de sódio 0,05 M, (Na ₂ S ₂ O ₃)
Vasos de precipitado	Fenolftaleína
Pipeta y pipeta Pasteur	
Gradilla y tubos de ensayo	

MÉTODO EXPERIMENTAL**1.- CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA ELECTROLÍTICA**

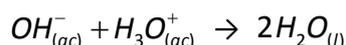
Para construir la pila electrolítica utilizaremos dos semiceldas, cada una de ellas con un orificio. Realizarán dos experiencias, en la primera se dejará pasar la corriente durante 5 minutos y en la segunda durante 10 minutos. La forma de operar es la siguiente:

- Colocar un trozo de papel de filtro entre ambas semiceldas por la parte del orificio y sujetarlas fuertemente con papel de celo para evitar pérdidas de líquido.
- Medir, con una probeta, 15 mL de una disolución de KI 0,5 M y verter en una de las semiceldas. Repetir el procedimiento, con otros 15 mL, para la otra semicelda.
- Introducir en cada celda un electrodo de grafito y conectar a una fuente de corriente continua. Dejar pasar la corriente durante 5 minutos y, transcurrido este tiempo, desconectar la fuente de corriente.
- Trasvasar, a la mayor brevedad posible, con ayuda de dos pipetas Pasteur el contenido de ambas celdas a sendos tubos de ensayo.
- Enjuagar las celdas con agua y añadir, de nuevo a cada una de ellas, 15 mL de la disolución de KI 0,5 M. Repetir el procedimiento anterior, manteniendo el paso de corriente durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, desconectar la fuente de corriente y trasvasar, a la mayor brevedad posible, con ayuda de dos pipetas Pasteur el contenido de ambas celdas a dos tubos de ensayo.

2.- VALORACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

2.1.- VALORACIÓN ÁCIDO-BASE DE LA DISOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE POTASIO

Realizaremos cuatro valoraciones, dos con la disolución de KOH (obtenida en la semicelda catódica) procedente de la electrolisis de 5 minutos, y otras dos con la disolución de KOH obtenida de la electrolisis de 10 minutos. Una valoración ácido-base es una reacción de neutralización entre un ácido y una base. En nuestra experiencia, la base es la obtenida en el cátodo del proceso electrolítico y, como ácido utilizaremos ácido clorhídrico de concentración conocida:



Pasar agua por la bureta situada en la mesa de trabajo sin descolgarla. Comprobar que no gotea y que al abrir la llave el líquido fluye adecuadamente.

- Pipetear 6 mL de la disolución de KOH y verterlos en un matraz erlenmeyer. Añadir una gota de fenolftaleína. Observar el color de la disolución.
- Llenar la bureta con una disolución de ácido clorhídrico 0,05 M y enrasar a cero.
- Realizar una primera valoración. Para ello, dejar caer gota a gota la disolución de HCl desde la bureta sobre la disolución de KOH, agitando con una mano el erlenmeyer y con la otra mano accionar la llave de la bureta. Seguir hasta observar cambio de color.
- Una vez estimado el volumen del punto final de la valoración, repetir el proceso con otros 6 mL de la disolución de KOH obtenida en la primera experiencia.
- A continuación, repita el procedimiento dos veces con la disolución de KOH de la segunda experiencia.

2.2.- VALORACIÓN REDOX DE LA DISOLUCIÓN DE YODO

Realizaremos cuatro valoraciones, dos con la disolución de I₂ (obtenida en la semicelda anódica) procedente de la electrolisis de 5 minutos, y otras dos con la disolución de I₂ obtenida de la electrolisis de 10 minutos. El agente reductor que emplearemos para llevar a cabo la valoración redox es una disolución de Na₂S₂O₃ de concentración conocida. La semirreacción de oxidación que tiene lugar es:



- Pasar agua por la bureta situada en la mesa de trabajo sin descolgarla. Comprobar que no gotea y que al abrir la llave el líquido fluye adecuadamente.
- Pipetear 6 mL de la disolución de yodo y verterlos en un matraz erlenmeyer. Observar el color de la disolución.
- Llenar la bureta con una disolución de Na₂S₂O₃ 0,05 M y enrasar a cero.
- Realizar una primera valoración. Para ello, dejar caer gota a gota la disolución de Na₂S₂O₃ desde la bureta sobre la disolución de I₂, agitando con una mano el erlenmeyer y con la otra mano

accionar la llave de la bureta. Seguir hasta observar cambio de color. El proceso redox que tiene lugar es el siguiente:

- Una vez estimado el volumen del punto final de la valoración, repetir el proceso con otros 6 mL de la disolución de I_2 obtenida en la primera experiencia.
- A continuación, repita el procedimiento dos veces con la disolución de I_2 de la segunda experiencia.

Complete las cuestiones indicadas en: 1, 2.1 (C y D) y 2.2 (C) antes de acudir al laboratorio

Anotar los resultados y calcular la cantidad de corriente y la Intensidad de las experiencias realizadas.

Número de mesa:

APELLIDOS: _____

NOMBRE: _____

1.- CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA ELECTROLÍTICA

A.- Escribir las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila electrolítica. ¿Cuál es el oxidante y cuál el reductor? Calcule el potencial estándar de la pila y explique el significado de su signo.

Cátodo:	
Ánodo:	
Reacción global:	
Oxidante:	Reductor:
$\Delta E^\circ =$	

2.- VALORACIÓN DE LAS DISOLUCIONES**2.1.- VALORACIÓN ÁCIDO-BASE DE LA DISOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE POTASIO**

A.- Escribir la reacción efectuada en la valoración ácido base y completar la siguiente Tabla. Detalle los cálculos efectuados.

Reacción:				
Tiempo	V(OH ⁻) mL	V(HCl) mL	V _{HCl(medio)} mL	M _{OH⁻} , mol/L (ver Anexo en VIII-11)
5 min.		V ₁ =		
		V ₂ =		
10 min.		V ₃ =		
		V ₄ =		
moles de OH ⁻ liberados en el cátodo (15 mL) (cálculos):				
5 min:				
10 min:				

B.- Calcule la cantidad de electricidad y la intensidad de corriente que ha pasado por la semicelda catódica. Detalle los cálculos efectuados (ver Anexo en VIII-11).

Q (C) (5 min):	Q (C) (10 min):
I (mA) (5 min):	I (mA) (10 min):

C.- ¿Cómo es la disolución final en el punto de equivalencia: ácida, básica o neutra? ¿Por qué?

D.- ¿Por qué utiliza fenolftaleína como indicador?

2.2.- VALORACIÓN REDOX DE LA DISOLUCIÓN DE YODO

A.- Escribir la reacción efectuada en la valoración redox y completar la siguiente Tabla. Detalle los cálculos efectuados (ver Anexo en VIII-11).

<i>s. oxidación:</i>		<i>s. reducción:</i>		
<i>Reacción global:</i>				
Tiempo	V (I ₂) mL	V(S ₂ O ₃ ²⁻) mL	V(S ₂ O ₃ ²⁻) (medio) mL	M(I ₂), mol/L
5 min.		V ₁ =		
		V ₂ =		
10 min.		V ₃ =		
		V ₄ =		
Moles de I₂ liberados en el ánodo (15 mL) (cálculos):				
5 min:				
10 min:				

B.- Calcule la cantidad de electricidad y la intensidad de corriente que ha pasado por la semicelda anódica. Detalle los cálculos efectuados (ver Anexo en VIII-11).

Q (C) (5 min):	Q (C) (10 min):
I (mA) (5 min):	I (mA) (10 min):

C.- ¿Por qué no es necesario utilizar indicador en la valoración redox?

ANEXO: DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE Y CANTIDAD DE ELECTRICIDAD

Proceso redox, no espontáneo, realizado: $2 \text{I}^-_{(\text{ac})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{ac})} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$

s. oxidación (ánodo): $2 \text{I}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{ac})} + 2 \text{e}^-$ | s. reducción (cátodo): $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$

a) Determinación de la INTENSIDAD de corriente del proceso redox:

- La **intensidad** de corriente que pasa por las celdas viene dada por:

$$\text{Cantidad de corriente (C)} = \text{Intensidad (A)} \times t \text{ (s)} \quad \mathbf{Q = I \times t}$$

- Para calcular **I**, hay que determinar, en primer lugar, la cantidad de corriente **Q** que pasa por las celdas.

b) Determinación de la CANTIDAD de CORRIENTE del proceso redox no espontáneo:

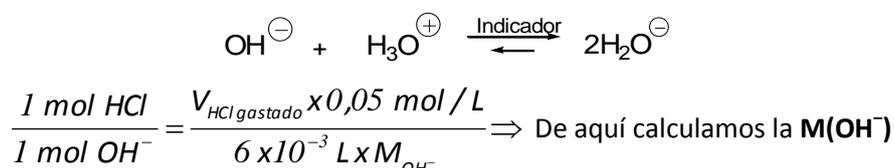
b1.- **CÁTODO:**
$$\frac{2 \text{ moles electrones}}{2 \text{ moles de OH}^- \text{ en el cátodo}} \Rightarrow \frac{2 \times 96.500 \text{ C}}{2 \text{ moles OH}^-} = \frac{Q_1 \text{ C}}{x \text{ moles OH}^-}$$

x: moles de iones hidroxilo (OH^-) formados en los 15 mL de la semicelda catódica.

b2.- **ÁNODO:**
$$\frac{2 \text{ moles electrones}}{1 \text{ mol de I}_2 \text{ en el ánodo}} \Rightarrow \frac{2 \times 96.500 \text{ C}}{1 \text{ mol de I}_2} = \frac{q_2 \text{ C}}{y \text{ moles de I}_2}$$

y: moles de yodo (I_2) que se han liberado en los 15 mL de la semicelda anódica.

c) Cantidad de OH^- formada en el cátodo: Realizamos una valoración ácido-base; esto es una reacción de neutralización con un ácido de concentración conocida (ácido clorhídrico 0,05 M).

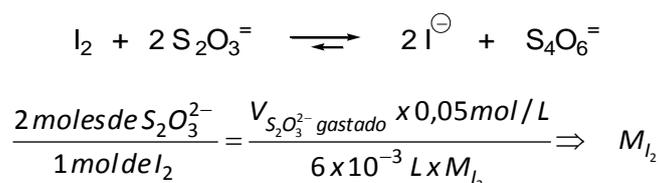


- Con este dato determinamos los **moles de OH^- liberados en los 15 ml de la celda electrolítica:**

$$\mathbf{x = M \times 0,015 \text{ L}}$$

- Conocido **x**, calculamos la cantidad de corriente **Q₁** y la intensidad ($Q_1 = I \times t$) que ha pasado por la celda electrolítica (apartados b1 y a).

c) Cantidad de I_2 formada en el ánodo: Para determinar la cantidad de yodo liberado en el ánodo (**y** moles) realizamos una valoración redox con una disolución de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentración conocida:



Los moles de yodo liberados en los 15 ml de la celda electrolítica serán **y = M x 0,015 L**

- Con este dato calculamos la cantidad de corriente **Q₂** (culombios) y la intensidad ($Q_2 = I \times t$) que ha pasado por la celda electrolítica (apartados b2 y a).