

# Espontaneidad de las Reacciones Redox

**Liliana Foligno y Vilma Cabrera**

*Cátedra de Química General. Carrera: Licenciatura en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad de Morón.*

## ABSTRACT

Through the performing of works in the lab and the resolution of an activity guide, the students of General Chemistry of the Licentiate in Chemistry Science, at the end of the course, will be able to integrate and relate main concepts. They will be useful not only as corollary of subjects as Inorganic Chemistry, Analytical Chemistry and the Introduction of the study of Physical Chemistry.

## RESUMEN:

Se busca a través de la realización de un Trabajo Práctico de Laboratorio y de la resolución de una Guía de Actividades, que los alumnos de Química General de la Licenciatura en Ciencias Químicas logren al finalizar esta asignatura integrar y relacionar conceptos fundamentales que serán de suma utilidad no solo como corolario de los temas vistos con anterioridad sino como base para las materias siguientes como: Química Inorgánica, Química Analítica, Introducción al estudio de la Química Física.

Los temas corresponden a cuatro unidades del programa actualmente en vigencia de Química General:

- Equilibrio
- Termoquímica y Nociones de Termodinámica
- Electroquímica
- Cinética Química

Consideramos que ejercicios de este tipo son de suma importancia pues contribuyen a la formación global de los alumnos pues los entrena no solo en la parte práctica, destreza motriz, sino en la posibilidad de vincular temas que por lo general resultan complicados desde el punto de vista de su comprensión y aprendizaje teórico, pues requieren cierto nivel de elaboración que es difícil de alcanzar en los primeros pasos de la carrera universitaria.

Es por ello que se propone un análisis termodinámico (criterio de espontaneidad), análisis cinético, condiciones de equilibrio dinámico, etc., para un proceso redox particular.

## OBJETIVO:

Se motiva a los alumnos a la construcción de pilas voltaicas con elementos de fácil adquisición, recipientes de plástico, electrodos (de carbón, de acero inoxidable, de cobre, de cinc, etc.), cables de cobre cubiertos,

cocodrilos, pegamento adecuado etc. Paralelamente trabajarán con las Tablas de constantes físicas y químicas a los efectos de buscar los potenciales de electrodo correspondientes a las pilas que puedan construir.

Medirán los potenciales generados por las pilas que pudieron construir. Se les entregará a cada grupo de trabajo (constituido por no más de tres alumnos) una hemipila desconocida, debiendo proceder a determinar su potencial de electrodo.

En todos los casos realizarán los cálculos necesarios para evaluar las Constantes de Equilibrio ( $K_{eq}$ ) correspondientes a las reacciones químicas redox que se verifican.

Finalmente determinarán experimentalmente la relación entre el Potencial de una pila y la Temperatura de tal manera que con los datos obtenidos se puedan a través de un gráfico evaluar las constantes termodinámicas:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , para una reacción redox particular.

## DESARROLLO:

### Actividad 1

Antes de realizar el trabajo práctico el alumno deberá estar en condi-

***Se motiva a los alumnos a la construcción de pilas voltaicas con elementos de fácil adquisición, recipientes de plástico, electrodos (de carbón, de acero inoxidable, de cobre, de cinc, etc.), cables de cobre cubiertos, cocodrilos, pegamento adecuado etc.***

ciones de resolver las siguientes cuestiones:

1) Teniendo presente la Serie electroquímica de los potenciales, identifique cuál es la especie más reductora, cuál la más oxidante, relacione estas características con las propiedades periódicas correspondientes (potencial de ionización, afinidad electrónica, entalpía de hidratación) de los átomos de los elementos de dichas especies.

2) Indique que se entiende por: elemento Galvánico o pila. Defina y de ejemplos de diferentes tipos de electrodos. Escriba con dos electrodos cualesquiera una pila. Indique claramente: ánodo, cátodo, signos de los electrodos, puente salino. Mediante ecuaciones escriba los procesos electrónicos, el sentido de circulación de la corriente de electrones.

3) Elija dos hemireacciones de la Serie electroquímica que estén por encima del hidrógeno, dos que estén por debajo, uno que esté por encima y otro por debajo del hidrógeno, uno que esté por encima y el hidrógeno y otro que esté por debajo y el hidrógeno. Con estos cinco pares arme sendas pilas y calcule en cada caso las diferencias de potenciales producidas, así mismo indique la sustancia más oxidante y cual la más reductora de cada par. ¿Qué conclusiones se pueden sacar a la vista de los resultados obtenidos?.

4) Para un electrodo que no está en condiciones estándar ¿cómo se calcula el nuevo potencial?.

5) Dado los siguientes pares  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  y  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$  arme con ellos una pila, calcule la diferencia de potencial que se produce si ambos electrodos están en condiciones estándar. Calcule la diferencia de potencial si en el elec-

trodo de cobalto la solución del electrolito es 0,75 M y si la correspondiente a la del electrodo de manganeso es 1,5 M. Calcule la constante de equilibrio de la reacción que se verifica en la pila.

6) Para la pila del ejercicio 5, calcule  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta G$ .

7) Para una pila dada se tiene que:

$\Delta E$ (volt)	T (K)
0,464	298
0,468	308
0,473	318

Representar la variación de entalpía libre ( $\Delta G$  en kJ) en función de la temperatura (en K). Calcular la variación de entalpía ( $\Delta H$  en kJ/mol) y la variación de entropía ( $\Delta S$  en J/molK).

serán en general de un metal introducido en una solución de un electrolito de sus propios iones: por ejemplo: una barra de plomo en una solución de nitrato de plomo (II) 1M. Asimismo se tendrán preparadas soluciones del electrolito de concentraciones diferentes a 1M. Los materiales necesarios serán vasos de precipitados de 100 mL y un tubo de vidrio que se acodará en forma de U, y ofrecerá la utilidad de puente salino, cuando se lo llene con solución de nitrato de amonio o de potasio 0,1M preparada con agua destilada y se obturen los extremos con algodón embebido en la misma solución.

A continuación recibirán del docente instrucciones para efectuar las conexiones a los efectos de poder realizar las mediciones de diferencia de potencial producido por las pilas armadas.

Cuando el nivel del curso lo permita se introducirán conceptos tales como: potencial de unión líquida, sobrepotencial, fuerza iónica.

### Actividad 2

Cada grupo de trabajo, formado por no más de tres alumnos, solicitará al docente los reactivos necesarios para construir tres electrodos a los efectos de combinarlos y poder montar tres pilas. Estos electrodos

### Actividad 3

Consistirá en las mediciones propiamente dichas de las diferencias de potenciales producidas por las pilas montadas, en total tres, en condiciones estándar. Tabular los

Tabla I: A modo de Ejemplo se podrán diseñar tablas semejantes a la siguiente:

Pila N°	Ánodo	Cátodo	$\Delta E^\circ$ volt	$\Delta E$ volt	$K_{eq}$	Q
1	Pb/Pb <sup>2+</sup> 1,0M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 1,0M				
1a	Pb/Pb <sup>2+</sup> 1,5M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 1,0M				
1b	Pb/Pb <sup>2+</sup> 1,0M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 1,5M				
1c	Pb/Pb <sup>2+</sup> 1,5M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 1,5M				
1d	Pb/Pb <sup>2+</sup> 0,5M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 0,5M				
1e	Pb/Pb <sup>2+</sup> 1,0M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 0,5M				
1f	Pb/Pb <sup>2+</sup> 0,5M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 1,0M				
1g	Pb/Pb <sup>2+</sup> 0,5M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 1,5M				
1h	Pb/Pb <sup>2+</sup> 1,5M	Sn/Sn <sup>2+</sup> 0,5M				

datos obtenidos y luego cambiar las concentraciones de las soluciones de los electrolitos: a) aumentando la concentración b) diluyendo, en todos los casos registrar los cambios observados en las diferencias de potencial. Realizar los cálculos, completar la tabla y ver si existe relación entre potencial de electrodo y concentración de la solución del electrolito.

En todos los casos calcular las  $K_{eq}$  de las reacciones que se verifican en las pilas armadas. Calcular los cocientes de reacción correspondientes cuando los electrodos no están en condiciones estándar. Explique que diferencia existe entre  $K_{eq}$  y cociente de reacción (Q).

Se pueden también construir pilas de concentración, es decir aquellas cuyos dos electrodos son idénticos salvo la concentración de las soluciones de electrolitos y establecer cual de los electrodos debe ser el ánodo y cual el cátodo para que funcione, realizando la observación en forma práctica y efectuando los cálculos correspondientes por medio de la ecuación de Nernst.

#### Actividad 4

El docente proveerá a cada grupo un electrodo incógnita, recibiendo como única información el potencial estándar del mismo.

Cada grupo deberá informar el potencial de dicho electrodo, para lo cual elegirá uno de los electrodos propios y construirá una nueva pila determinando experimentalmente si este electrodo incógnita es el ánodo

Tabla II.

Temp. °C	$\Delta E^\circ$ volt	$\Delta G: -nF$	$\Delta E$ kJ	Temp. K

Finalmente representar  $\Delta G$  (kJ) vs T (K). Determinar la pendiente de la gráfica:  $-\Delta S$  J/molK. Calcular  $\Delta H$  (kJ).

o el cátodo. También determinará la concentración del electrolito.

#### Actividad 5

1) Se elegirá una pila y se medirán a diferentes temperaturas las diferencias de potencial producidas por la pila en cuestión.

La precaución a tener en cuenta es que el aparato de medida, sea potenciómetro o voltímetro sea lo suficientemente sensible como para medir pequeños cambios de voltaje (del orden de 30mV aproximadamente para las temperaturas que se estudiarán).

Es conveniente a los efectos prácticos que los vasos de 100mL sean reemplazados por tubos de ensayos grandes (50mL) que contengan las soluciones de electrolitos de manera tal que puedan ser ambos introducidos en un vaso de precipitados de 1000mL, con agua, siempre con el puente salino y las

conexiones necesarias al aparato de medida.

El equipo tiene que estar sostenido para evitar movimientos que puedan producir alguna fluctuación en el voltaje medido.

Se calienta con manta calefactora el baño de María que contiene la pila, hasta una determinada temperatura (80 ó 90 °C), luego se suspende el calentamiento y se registran cada 10°C que desciende la temperatura el voltaje observado, hasta temperatura ambiente. Con mezclas hielo-agua pueden obtenerse datos de voltajes a temperaturas inferiores a la ambiente.

2) A continuación se completará la siguiente tabla II.

3) ¿Los valores de las funciones termodinámicas que determinó están de acuerdo con las predicciones de espontaneidad para la reacción redox estudiada? Justifique.

AQ

## BIBLIOGRAFÍA

1. Guía de Trabajos Prácticos de la Cátedra de Química General. Licenciatura en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad de Morón. Buenos Aires.
2. Nelson, J. H. and Kemp, K C. Laboratory Experiments en Brown and Le May, Chemistry. The Central Science, Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey. 1985. (Adaptación).
3. Chang, R. Química 6ta. Edición. Mc. Graw Hill. 1999.
4. Petrucci, Ralph H. Química General. Addison-Wesley Iberoamericana. 1986
5. Handbook of Chemistry and Physics. Weast 68 th Edition. 1987/1988. CRC. Press.
6. Pozo, J.I., Monereo C. (coord). El Aprendizaje Estratégico. Madrid. Santillana. 1999.
7. Carretero, M.. Constructivismo y Educación. Didáctica. Buenos Aires. AIQUE. 1997.