

# FISICOQUIMICA

## *Guía de Trabajos Prácticos*

### PILAS

#### 1. INTRODUCCIÓN

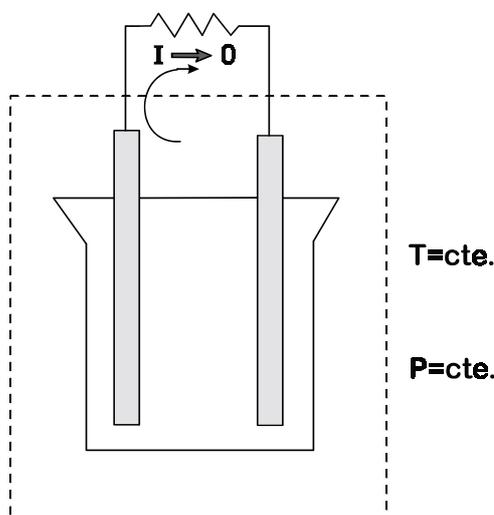
Una reacción redox común, que se realiza en forma espontánea, consta de un proceso de oxidación y uno de reducción en los cuales la transferencia de electrones **NO ES CONTROLABLE**, o sea que dicha transferencia se realiza dentro de la solución (interna).

Si este mismo proceso se realiza separando la **oxidación** de la **reducción** mediante el suministro o eliminación de electrones **por fuera** de la solución, la reacción pasará a ser **controlable** y a este sistema se lo denomina **celda electroquímica**.

Las **celdas electroquímicas** son dispositivos que se utilizan para transformar energía química en eléctrica, o para producir sustancias. El proceso involucrado puede ser una reacción química ordinaria, la transferencia de una especie química de un nivel de concentración a otro, etc. El requisito esencial es que debe ser posible realizarlo como resultante de un proceso de oxidación y otro de reducción, cada uno de los cuales ocurre separadamente en un electrodo apropiado.

De la definición dada anteriormente se desprende que el proceso que tiene lugar en una **celda electroquímica** es **termodinámicamente irreversible**. Para que puedan aplicarse al mismo los conceptos de la Termodinámica clásica se debe lograr que las celdas electroquímicas sean capaces de actuar en forma **reversible**, para lo cual es indispensable que el proceso sea infinitamente lento. Lo que se hace es medir la **diferencia de potencial entre los electrodos** de la celda electroquímica por el método **potenciométrico**. Éste permite reducir la corriente que circula por la celda electroquímica hasta un nivel para el cual se logre una aproximación adecuada al comportamiento reversible (concepto de reversibilidad termodinámica). En estas condiciones, la celda electroquímica se denomina **pila**.

El sistema puede representarse de la siguiente forma:



## 2. DEFINICIÓN Y TIPO DE ELECTRODOS

Se denomina **electrodo** o **semipila** al conjunto formado por un conductor y una especie química en sus estados oxidado y reducido.

Según las características del electrodo en cuanto a la relación conductor-electrolito, se pueden clasificar en tres grupos:

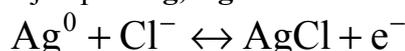
a) Conductor metálico en contacto con una solución de una de sus sales totalmente soluble. El conductor constituye la especie química reducida. Ejemplo:  $Zn^0/Zn^{++}$ .



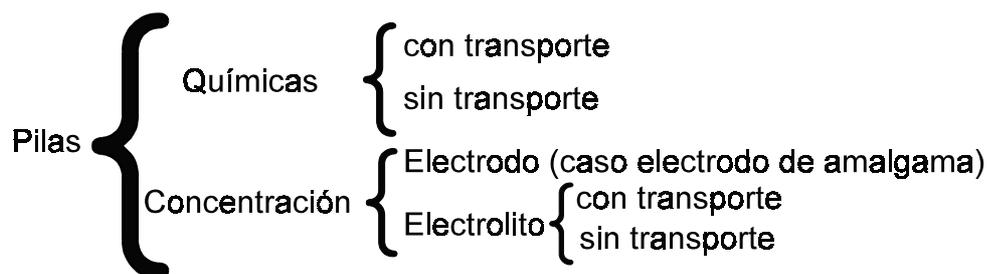
b) Conductor (metálico o no) en contacto con las especies químicas oxidada y reducida. Observar que el conductor no interviene en la reacción redox. Ejemplo:  $Fe^{++}/Fe^{+++}$  con conductor de platino.



c) Conductor de un metal **A** en contacto con una sal poco soluble (**XA**) y con una solución de una sal soluble del mismo anión (**XB**). Ejemplo: **Ag, AgCl/KCl**.



## 3. CLASIFICACIÓN DE PILAS



En las pilas químicas se produce una reacción química neta.

En las pilas de concentración, ambas semipilas son iguales pero con diferente concentración del material de electrodo o de la solución electrolítica. Como consecuencia del funcionamiento de la pila, se produce una variación en dichas concentraciones.

En el caso en que exista un potencial de contacto líquido en la interfase entre las dos soluciones electrolíticas, se tendrá una pila **con transporte**, en caso contrario, será una pila **sin transporte**.

## 4. POTENCIAL DE UNA PILA

La condición de equilibrio electroquímico a T y P constantes puede escribirse:

$$\Delta G + W_e = 0$$

El trabajo eléctrico puede evaluarse en base a la carga transportada por los electrones y el potencial eléctrico de equilibrio:

$$W_e = v_e^{\text{red.}} \cdot z_e F E_{\text{red.}} + v_e^{\text{ox.}} \cdot z_e F E_{\text{ox.}}$$

donde  $z_e = -1$  y  $v_e$  será positivo para la reacción de oxidación y negativo para la de reducción. Considerando un número **n** de electrones intercambiados y reemplazando se tiene:

$$\Delta G = -nF(E_{\text{red.}} - E_{\text{ox.}}) = -nFE_p$$

En el estado tipo:

$$\Delta G^0 = -nF(E_{\text{red.}}^0 - E_{\text{ox.}}^0) = -nFE_p^0$$

Reemplazando en la isoterma de reacción:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J$$

se arriba a la **ecuación de Nernst**:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln J$$

Aplicando esta ecuación se puede obtener el **potencial de equilibrio** del electrodo o semipila, si se construye la pila con el electrodo citado y el electrodo normal de hidrógeno.

## 5. TIPOS DE UNIÓN DE ELECTRODOS. NOMENCLATURA

La unión de los dos electrodos que conforman la pila se puede realizar de dos maneras diferentes:

a) mediante un conductor de primera especie (metálico). En este caso existe flujo de electrones a través de la unión.

b) Mediante un conductor de segunda especie (electrolito). Aquí hay un flujo de iones.

Si se utiliza el caso a) se obtienen pilas **sin transporte** y **sin potencial de contacto líquido** (al colocar dos elementos o sustancias distintas en contacto entre sí, aparece una diferencia de potencial, que para el caso en que se tengan dos soluciones diferentes se denomina potencial de contacto líquido).

Si se utiliza el caso b) siempre aparecerá el potencial de contacto líquido, el que puede hacerse despreciable mediante un puente salino formado por una solución concentrada de una sal cuyos iones tengan aproximadamente igual movilidad, como por ejemplo **cloruro de potasio** o **nitrate de amonio**. En este caso se tendrá una pila **sin transporte**.

En el caso en que los dos electrodos estén separados por una membrana permeable, que permite el paso de materia, el potencial de contacto líquido adquiere un valor considerable. En este caso se tendrá una pila **con transporte**.

### Nomenclatura:

- **Única línea vertical:** representa la interfase sólido-líquido entre un conductor (generalmente metálico) y una solución.

Ejemplo: Zn/SO<sub>4</sub>Zn (m<sub>1</sub>)

- **Línea vertical doble:** representa la unión entre dos soluciones mediante un puente salino.

Ejemplo: Zn/SO<sub>4</sub>Zn (m<sub>1</sub>) // SO<sub>4</sub>Cu (m<sub>2</sub>) / Cu (pila química sin transporte)

- **Línea vertical punteada:** representa la unión entre dos soluciones mediante una membrana permeable.

Ejemplo: H<sub>2</sub>/HCl (m<sub>1</sub>) / / HCl(m<sub>2</sub>)/H<sub>2</sub> (pila de concentración con transporte)

- En los casos en que exista un conductor inerte, éste se antepone al par redox, y de existir un gas se coloca a continuación la presión correspondiente.

Ejemplo:  $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ atm})/\text{HCl} (m_1), \dots$

- En el caso de un electrodo formado por un metal (A) en contacto con una sal poco soluble (XA) y con una solución de una sal soluble del mismo anión (XB), la nomenclatura a utilizar es la siguiente: **A, XA/XB(m<sub>1</sub>)...**

Ejemplo:  $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl} (m_1), \dots$

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl} (m_1), \dots$

**Convención:** se escribirán las pilas de forma tal que el electrodo de la izquierda represente la oxidación (**ánodo**) y el de la derecha represente la reducción (**cátodo**).

## 6. EXPERIENCIAS

### I. PILAS QUÍMICAS

I.A. Para los siguientes electrodos:

1 -  $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl} (\text{sat})$

4 -  $\text{Hg}, \text{HgO}/\text{NaOH} (1\text{m})$

2 -  $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl} (1\text{m})$

5 -  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 (\text{sat})$

3 -  $\text{Hg}, \text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 (1\text{m})$

6 -  $\text{Pt}/\text{FeSO}_4 (0,1\text{m}), \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (0,1\text{m})$

a) Plantear la expresión desarrollada del potencial de electrodo, adoptando los estados de referencia, escalas de concentraciones y especificando el estado tipo que corresponda para cada una de las especies que intervienen.

b) Medir los potenciales de los distintos electrodos respecto de uno cualquiera de ellos. Con estos datos construir una tabla de potenciales de **oxidación** o de **reducción** con respecto al electrodo elegido como referencia.

c) Armar todas las pilas posibles por combinación de estos electrodos (excluido el de referencia), medir su FEM y compararla con la calculada a partir de la tabla anterior.

**ATENCIÓN:** Tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Enjuagar con piseta los electrodos después de retirarlos del recipiente donde se encuentran y antes de volver a colocarlos en los mismos.

- Leer la FEM cuando ésta adquiera un valor aproximadamente constante, pero no demorar más de 2 minutos, pues de lo contrario podrían mezclarse las soluciones de los electrodos.

- Utilizar el electrodo de calomel saturado como referencia, si el puente salino es de KCl saturado, dado que así puede ser dejado dentro del puente salino todo el tiempo necesario y no hay problemas de contaminación de las soluciones.

I.B. Para la siguiente pila (donde  $m = 0,01\text{m}; 0,03\text{m}$  y  $0,07\text{m}$ ):

**$\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm})/\text{HCl} (m)/\text{AgCl}/\text{Ag}$**

a) Plantear las semirreacciones. Deducir la ecuación de Nernst correspondiente.

b) Medir las FEM.

### II. PILAS DE CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO

## II.A. Sin Transporte

Para la siguiente pila (donde  $m = 0,01\text{m}$  y  $0,03\text{m}$ ):



- Plantear las semirreacciones. Deducir la ecuación de Nernst correspondiente.
- Medir las FEM. Cada una de las celdas electroquímicas químicas que forman esta pila de concentración ya están armadas. Sólo se deberá proceder a unir los electrodos de Ag, AgCl entre sí.

## II.B. Con Transporte

Para la siguiente pila (donde  $m = 0,01\text{m}$  y  $0,03\text{m}$ ):



- Plantear las semirreacciones. Deducir la ecuación de Nernst correspondiente.
- Medir la FEM. Para ello, colocar uno de los electrodos en el recipiente que contiene al otro. Una vez realizada la medida, volver inmediatamente los electrodos a su lugar. En ambas operaciones enjuagar previamente con piseta el electrodo.

## III. APLICACIONES DE LA MEDICION DE FEM DE PILAS

### III.A. Determinación de $E^0$ y $\gamma_{\pm}^{\circ}$ con una pila química

A partir de las medidas de FEM realizadas en I.B., determinar el valor del  $E^0$  lo más exactamente posible y calcular el  $\gamma_{\pm}^{\circ}(\text{HCl})$  para  $m = 0,01\text{m}$ ;  $0,03\text{m}$  y  $0,07\text{m}$ .

### III.B. Determinación de $\gamma_{\pm}^{\circ}$ con una pila de concentración sin transporte

A partir de las medidas de FEM realizadas en II.A., calcular el  $\gamma_{\pm}^{\circ}(\text{HCl})$  para  $m = 0,07$  lo más exactamente posible.

### III.C. Determinación aproximada del número de transporte

A partir de las medidas de FEM realizadas en II.A. y II.B., determinar el número de transporte de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

## BIBLIOGRAFIA

- Palmer W.G., *Química Física Experimental*, Bs. As. EUDEBA, 1966.
- Findlay, A., *Prácticas de Fisicoquímica*, Bs. As. Editorial Médico-Quirúrgica, Octava edición, 1955.

**Marzo, 2002**