

El potencial redox y la espontaneidad de las reacciones electroquímicas



Erik Albarrán-Zavala

Facultad de Ingeniería, Dirección Académica de Ingeniería Química,
Universidad Tecnológica de México, Campus Atizapán, C.P. 52999, México, Edo. Mex.

E-mail: caesar_erik@yahoo.com

(Recibido el 31 de Mayo de 2008; aceptado el 20 de Agosto de 2008)

Resumen

Dentro de la Electroquímica y la teoría de la corrosión es importante identificar claramente la dirección espontánea de las reacciones cuando éstas ocurren, para así conocer los compuestos que se oxidan y los que se reducen. Sin embargo, los alumnos presentan muchos problemas para entender y aplicar los criterios cuando se busca la dirección espontánea de las reacciones redox.

Palabras clave: Oxidación, reducción, potencial redox, reacción espontánea.

Abstract

Into Electrochemistry and Corrosion's Theory it is important to identify clearly the spontaneous direction of the reactions when they happened, in this way, we can know the compounds that suffer oxidation and the others that suffer reduction. However, the students show a lot of problems to understand and to use the criteria when they search the spontaneous direction of the redox reactions.

Keywords: Oxidation, reduction, redox potential, spontaneous reactions.

ISSN 1870-9095

PACS: 82.60.-s, 82.47.-a, 82.45.Bb

I. INTRODUCCIÓN

En los variados planes de estudio de distintas ingenierías es necesario abordar temas de Electroquímica y corrosión, ya sea como un curso que se estudia durante uno o dos semestres completos o bien como unidades o capítulos que se encuentran dentro de un curso de Química general o dentro de algún otro curso. Durante el estudio de la Electroquímica, el estudiante promedio presenta problemas para aprender a identificar claramente la dirección espontánea de las reacciones redox.

Como lo afirma [1], la Electroquímica es uno de los temas más difíciles de abordar dentro de los cursos de Química correspondientes a los planes de estudio del nivel medio superior. De Jong, *et. al.* [1] realizaron un estudio sobre los problemas que surgen durante el proceso de enseñanza del tema de **Reacciones Redox**. Dicho estudio fue enfocado hacia los estudiantes del nivel medio superior, encontrándose algunos conceptos o temas que presentan dificultades, los cuales son: a) Transferencia de electrones, b) Identificación de los reactivos como agentes oxidantes o reductores, c) Números de oxidación y sus valores, d) Balanceo de ecuaciones redox, y e) Fuerza relativa de los agentes oxidantes y reductores.

De igual forma, De Jong, *et. al.* [1] identificaron ocho errores cometidos por parte del profesor durante la exposición del tema, de los cuales queremos destacar sólo tres: i) dar explicaciones superficiales, ii) usar lenguaje o

terminología confusa, y iii) dar demasiada importancia a los procedimientos utilizados por los expertos en la materia, (procedimientos de los libros de texto).

Por otro lado, Österlund, *et. al.* [2] hicieron un estudio a nivel medio superior para analizar el desempeño de los alumnos en el análisis de reacciones redox espontáneas, donde observaron que algunos alumnos llegaban a confundir las definiciones de oxidación y reducción.

Al impartir clases en el nivel superior (ingeniería química), el autor de este artículo ha observado que los alumnos tienen muchos problemas al tratar de entender y utilizar correctamente los criterios para seleccionar la dirección espontánea de las reacciones electroquímicas. La deficiencia radica en que el alumno no domina ni entiende claramente los conceptos de **oxidación**, **reducción**, **potencial redox** y **espontaneidad**. Así mismo, el alumno en la mayoría de las veces se confunde porque no sabe leer o interpretar las flechas que conectan a los reactivos con los productos y que indican la dirección en la que ocurre una reacción electroquímica dada.

Otro de los problemas a los que se tiene que enfrentar el alumno cuando estudia Electroquímica es que ésta rama del conocimiento es una intersección entre la Química, la Termodinámica y la Electricidad. Por lo general, el alumno de ingeniería solamente tiene preferencia o sólo está familiarizado con una de estas áreas del conocimiento, dependiendo de los gustos y de la preparación previa adquiridos durante la carrera que está estudiando. Cabe

hacer la aclaración de que existen enormes diferencias entre los conocimientos que tiene un estudiante de ingeniería en alimentos, uno de ingeniería química, uno de ingeniería metalúrgica, uno de Física, uno de Química, etc.

En este artículo presentamos y desarrollamos cada tema involucrado con las reacciones redox, planteando y tratando de dar una explicación clara y detallada de algunos errores conceptuales clásicos que cometen los estudiantes cuando tienen que abordar los temas de corrosión y/o Electroquímica.

II. ESPONTANEIDAD DE UN FENÓMENO

Todos los fenómenos físicos pueden ocurrir en dos direcciones: una de ellas es la forma natural del fenómeno, a la cual se le conoce como la **dirección espontánea**. Por otro lado el fenómeno también puede ocurrir en dirección contraria a la natural, la cual se denomina **dirección no espontánea**. La condición de espontaneidad para un fenómeno físico está dada por la transferencia de energía entre el sistema de estudio y los alrededores. Para un **proceso espontáneo**, dicha condición nos exige lo siguiente: el sistema físico de estudio forzosamente tiene que pasar de un estado de mayor energía a otro estado de menor energía. En otras palabras, el fenómeno que ocurre en **forma espontánea** siempre provocará la liberación de energía, la cual eventualmente se convertirá y disipará como calor. Por el contrario, para que un fenómeno ocurra como un **proceso no espontáneo**, es necesario que los alrededores realicen trabajo sobre el sistema físico de estudio, suministrándole energía. Dicho de otro modo, el fenómeno que ocurre en **forma no espontánea** siempre recibe energía, misma que almacena en forma de trabajo mecánico, químico, eléctrico, etc.

En el caso de las reacciones químicas es necesario contar con un criterio termodinámico para decidir si las mismas ocurren en la dirección espontánea, por lo cual se debe recurrir a la energía libre de Gibbs [3, 4, 5]:

$$G = U + PV - ST, \quad (1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, U es la energía interna, P es la presión, V es el volumen, S es la entropía y T es la temperatura.

Según éste criterio, un proceso es espontáneo cuando la variación en la energía libre de Gibbs es negativa y es no espontáneo cuando el cambio en la energía libre de Gibbs es positivo, [3, 4, 5]:

$$\text{Proceso espontáneo} \quad \Delta G_{\text{Sistema}} < 0, \quad (2)$$

$$\text{Proceso no espontáneo} \quad \Delta G_{\text{Sistema}} > 0. \quad (3)$$

Cuando se consideran reacciones químicas que ocurren en condiciones de temperatura y presión constantes, entonces la variación en la energía libre de Gibbs corresponde exactamente con la energía química de la reacción, la cual puede ser considerada como trabajo químico (dirección no espontánea) o como calor liberado (dirección espontánea), según se comporte el fenómeno.

III. POTENCIAL GRAVITACIONAL

La energía potencial gravitacional se presenta cuando una masa es sumergida dentro de un campo gravitacional. Dicha energía depende de la posición de la masa dentro del campo antes mencionado. Si se deja que dicha masa se mueva libremente, entonces la forma espontánea de este movimiento será siempre en la dirección hacia la cual disminuye la energía potencial gravitacional. Otra forma de describir esto es considerando que el sistema siempre tratará de minimizar la energía potencial gravitacional. Según [6], la fórmula conocida para calcular la energía potencial gravitacional $\mathcal{E}^{\text{grav}}$ almacenada en un objeto de masa m , en una posición definida por la coordenada vertical z y sometido a una aceleración de la gravedad g es:

$$\mathcal{E}^{\text{grav}} = mgz. \quad (4)$$

A partir de la fórmula anterior es conveniente definir la función potencial gravitacional U :

$$U = gz. \quad (5)$$

Por lo tanto, la energía potencial gravitacional para una masa dada se puede expresar como la masa multiplicada por el potencial gravitacional:

$$\mathcal{E}^{\text{grav}} = mU. \quad (6)$$

El proceso natural se lleva a cabo cuando los cuerpos se mueven desde una posición z superior (altura mayor) hacia una posición z inferior (altura menor). En términos de la función potencial gravitacional, el movimiento espontáneo ocurre cuando la masa se ha desplazado desde un potencial gravitacional mayor hacia un potencial gravitacional menor. La figura 1 muestra gráficamente el movimiento. Para calcular la diferencia de energía durante el proceso, es necesario hacer la resta entre las condiciones iniciales y finales, referidas por los subíndices i y f respectivamente:

$$\mathcal{E}_i^{\text{grav}} = mU_i \quad \mathcal{E}_f^{\text{grav}} = mU_f, \quad (7)$$

$$\Delta \mathcal{E}^{\text{grav}} = m\Delta U. \quad (8)$$

Donde definimos la diferencia de energía potencial gravitacional como $\Delta \mathcal{E}^{\text{grav}} = \mathcal{E}_f^{\text{grav}} - \mathcal{E}_i^{\text{grav}}$, y por otro lado definimos la diferencia de potencial gravitacional como $\Delta U = U_f - U_i$. La ecuación (8) adquiere valores negativos cuando el objeto se mueve en dirección espontánea, de esta forma, el signo menos nos dice que el sistema está perdiendo energía, la cual se convertirá y disipará como calor. Por el contrario, el signo positivo implica que el objeto se está moviendo en la dirección no espontánea y que se está haciendo trabajo sobre él, de esta forma el sistema adquiere y almacena energía.

$$\text{Proceso espontáneo} \quad \Delta \mathcal{E}^{\text{grav}} < 0, \quad (9)$$

$$\text{Proceso no espontáneo} \quad \Delta \mathcal{E}^{\text{grav}} > 0. \quad (10)$$

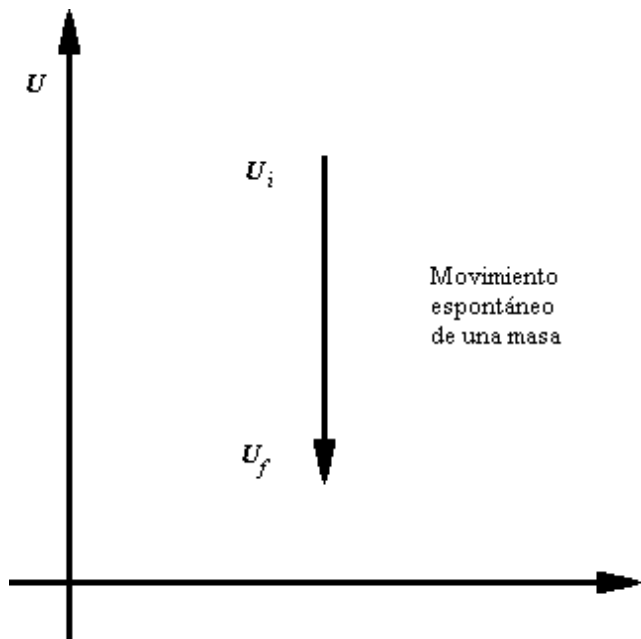


FIGURA 1. Caída espontánea de una masa sometida a la acción de un potencial gravitacional. Los cuerpos caen moviéndose desde un potencial gravitacional mayor hacia uno menor.

IV. POTENCIAL ELÉCTRICO

Por otro lado, un cuerpo cargado eléctricamente con una carga q puede almacenar energía potencial eléctrica debido a su posición espacial dentro de un campo eléctrico. Durante un proceso espontáneo, las partículas cargadas siempre se moverán en la dirección hacia la cual disminuya la energía potencial eléctrica. Sin embargo, el movimiento de las cargas positivas será opuesto al de las cargas negativas.

La energía potencial eléctrica $\mathcal{E}^{\text{elect}}$ se puede definir de manera análoga a la energía potencial gravitacional al introducir la función potencial eléctrico Φ según la siguiente expresión [7]:

$$\mathcal{E}^{\text{elect}} = q\Phi. \quad (11)$$

De igual forma que la masa, una partícula cargada se moverá desde una posición inicial hasta una posición final, referidas por los subíndices i y f respectivamente:

$$\mathcal{E}_i^{\text{elect}} = q\Phi_i \quad \mathcal{E}_f^{\text{elect}} = q\Phi_f. \quad (12)$$

Si definimos la diferencia de energía potencial eléctrica como $\Delta\mathcal{E}^{\text{elect}} = \mathcal{E}_f^{\text{elect}} - \mathcal{E}_i^{\text{elect}}$ y la diferencia de potencial eléctrico como $\Delta\Phi = \Phi_f - \Phi_i$, entonces se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta\mathcal{E}^{\text{elect}} = q\Delta\Phi. \quad (13)$$

El criterio para decidir la dirección del proceso es el mismo y consiste en prestar atención al signo del cambio de energía potencial eléctrica, donde el signo negativo nos

Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 2, No. 3, Sept. 2008

El potencial redox y la espontaneidad de las reacciones electroquímicas indica que el proceso es espontáneo y el signo positivo nos indica que el proceso ocurre en dirección no espontánea:

$$\text{Proceso espontáneo} \quad \Delta\mathcal{E}^{\text{elect}} < 0, \quad (14)$$

$$\text{Proceso no espontáneo} \quad \Delta\mathcal{E}^{\text{elect}} > 0. \quad (15)$$

Debido a que las partículas pueden tener carga negativa o positiva, el movimiento puede llegar a ser confuso. Si consideramos una partícula con carga positiva, entonces ésta se moverá espontáneamente desde un potencial eléctrico mayor hacia un potencial eléctrico menor, por lo que $\Delta\Phi$ será negativo. Si por el contrario, la carga es negativa y se desea mantener el proceso como espontáneo, entonces dicha carga está obligada a moverse en sentido contrario, es decir, debe moverse desde un potencial eléctrico menor hacia uno mayor, entonces $\Delta\Phi$ debe ser positivo tal y como lo muestra la figura 2.

Entonces, los **Procesos Espontáneos** para las cargas eléctricas deben cumplir con $\Delta\mathcal{E}^{\text{elect}} < 0$ y además:

$$\text{CARGAS POSITIVAS} \quad \Delta\Phi < 0, \quad (16)$$

$$\text{CARGAS NEGATIVAS} \quad \Delta\Phi > 0. \quad (17)$$

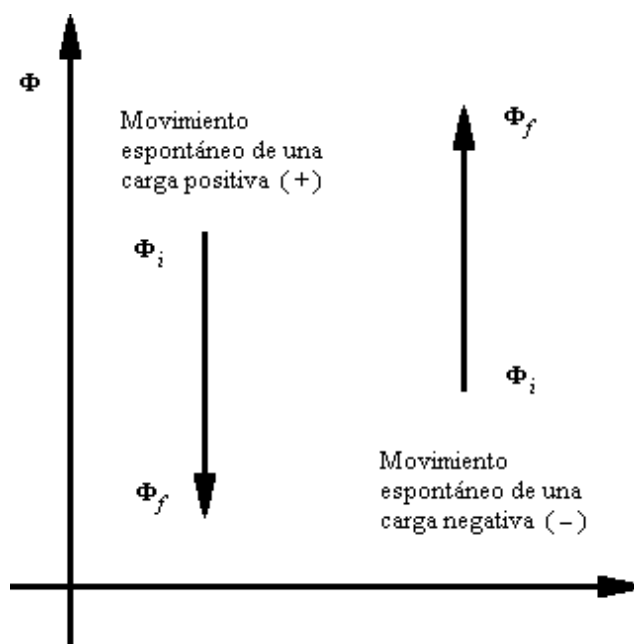


FIGURA 2. Movimiento espontáneo de las cargas eléctricas sometidas a un potencial eléctrico. Las cargas positivas se mueven desde un potencial eléctrico mayor hacia uno menor, mientras que las cargas negativas se mueven a la inversa.

V. OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Antes de explicar el concepto de potencial redox, es necesario explicar los conceptos de oxidación y reducción. Aunque estos conceptos tienen definiciones muy sencillas, el alumno promedio olvida las definiciones y las confunde con mucha frecuencia.

Reducción: Ganancia de electrones por parte de un átomo, molécula, grupo de átomos o grupo de moléculas.

Oxidación: Pérdida de electrones por parte de un átomo, molécula, grupo de átomos o grupo de moléculas.

Quizá las definiciones anteriores sean correctas, pero seguramente son difíciles de imaginar, comprender y memorizar para un alumno promedio y comúnmente éste confunde la primera con la segunda. Por lo tanto es altamente recomendable enseñarle al alumno alguna nemotecnia para recordar fácilmente las definiciones anteriores. A continuación presentaremos una nemotecnia que es de utilidad sólo para los iones formados por átomos individuales.

“El que se **reduce** es el que se **reduce**.”

“El que se **oxida** es el que se **incrementa**.”

Los enunciados anteriores deben ser utilizados para analizar la valencia del compuesto en cuestión desde el punto de vista de la recta numérica. Un ejemplo sería la siguiente semi-reacción para el zinc:



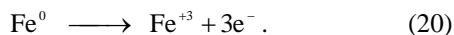
En este ejemplo, el zinc tiene inicialmente una valencia de +2, pero al final de la semi-reacción la valencia es 0, desde el punto de vista de los números reales en la recta numérica, vemos que **la valencia del zinc se ha reducido**, entonces **el zinc se ha reducido**. Y en efecto, el zinc ha sufrido una ganancia de dos electrones, por lo que cumple con la definición de reducción.

Un segundo ejemplo podría ser la siguiente semi-reacción para el cloro:



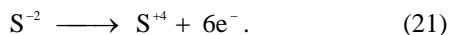
Claramente se ve que **la valencia del cloro se ha reducido** desde +3 hasta -1, por lo tanto **el cloro se ha reducido**. Se puede observar fácilmente que el cloro ha ganado cuatro electrones, por lo que también cumple con la definición de reducción.

Ahora utilizaremos al hierro como ejemplo:



Observamos que al inicio de la semi-reacción el hierro tiene una valencia de 0 y al final la valencia es +3, por lo tanto decimos que desde el punto de vista de la recta numérica **la valencia del hierro se ha incrementado**, lo que implica que **el hierro se ha oxidado**. De hecho, el hierro ha sufrido la pérdida de tres electrones por lo cual cumple con la definición de oxidación.

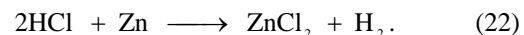
Otro ejemplo es la semi-reacción del azufre:



Vemos que **la valencia del azufre se ha incrementado** desde -2 hasta +4, por lo que **el azufre se ha oxidado**. Nuevamente se cumple con la definición de oxidación ya que el azufre ha perdido seis electrones.

La gran utilidad de esta técnica radica en la facilidad para memorizar las combinaciones de palabras **reduce-reduce** y **oxida-incrementa**.

Finalmente, analicemos un ejemplo donde se presente una reacción redox completa:

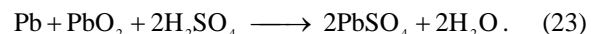


Podemos observar que el cloro mantiene su valencia sin cambios y con el valor de -1. Pero la valencia del hidrógeno se redujo de +1 a 0 y la valencia del zinc se incrementó de 0 a +2, por lo tanto el hidrógeno se redujo y el zinc se oxidó.

VI. LECTURA DE REACCIONES QUÍMICAS

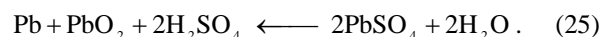
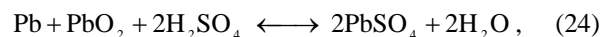
Quizá el error conceptual más común que presentan los alumnos cuando se enfrentan a las reacciones químicas es el interpretar equivocadamente el sentido de las reacciones químicas cuando las leen de un libro o cuando las escriben, es decir, no saben leer una ecuación química.

Como sabemos, las reacciones químicas se escriben conectando mediante una flecha a los grupos de reactivos con los grupos de productos. Desafortunadamente, en los cursos de Química de secundaria y de preparatoria se enseña que las reacciones químicas sólo ocurren en una dirección, de tal forma que siempre se escriben a la izquierda los reactivos y a la derecha siempre se escriben los productos. El estudiante acredita sus cursos de secundaria y preparatoria sin saber que existen otras posibilidades para escribir una reacción química. Para analizar este error tan común, estudiaremos la reacción que ocurre en una batería de automóvil, “el acumulador de plomo”. Pensemos en la siguiente reacción [5]:



El alumno considera que la reacción avanza de izquierda a derecha donde el Pb, el PbO₂ y el H₂SO₄ son reactivos y el PbSO₄ y el H₂O son productos. Sin embargo, aunque la conclusión del alumno es correcta, el proceso mental para llegar a ella es erróneo.

Para dar una explicación de lo dicho en el párrafo anterior veamos las siguientes dos ecuaciones:



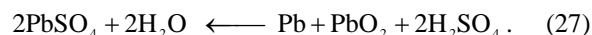
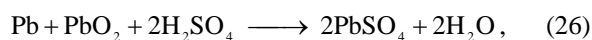
La ecuación (24) nos indica que la reacción puede ocurrir en ambas direcciones, por lo que todas las especies químicas involucradas pueden ser productos y a la vez pueden ser reactivos. En el caso de la ecuación (25), la reacción está ocurriendo de derecha a izquierda por lo que los papeles se han invertido respecto a la ecuación (23), es decir, el Pb, el PbO₂ y el H₂SO₄ ahora son productos y por otro lado, el PbSO₄ y el H₂O ahora son reactivos.

No obstante que las ecuaciones (23), (24) y (25) tienen significados muy diferentes entre sí, la experiencia dice que el alumno mostrará una gran tendencia a creer que las tres ecuaciones son idénticas a la ecuación (23).

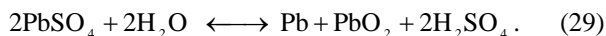
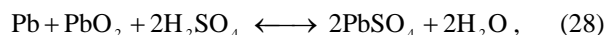
Este error en la lectura de las reacciones químicas se debe a que el estudiante **no presta atención a la flecha** que conecta ambos lados de la ecuación, sino que **sólo observa el orden** en que están escritos los símbolos químicos de los compuestos involucrados, llegando a la **falsa creencia**: **“los reactivos siempre están a la izquierda y los productos siempre están a la derecha”**.

Para eliminar dicho error conceptual es muy necesario que el profesor dedique un tiempo de clase razonable para enseñar a los alumnos a observar la flecha y a leer las ecuaciones en ambas direcciones. Así mismo es recomendable enseñar a leer, escribir y reescribir los distintos casos en los que dos ecuaciones son equivalentes aunque aparenten ser lo contrario. Como ejemplo escribiremos todas las posibles combinaciones para la reacción de la ecuación (23) y simultáneamente analizaremos cuales de ellas son equivalentes entre sí:

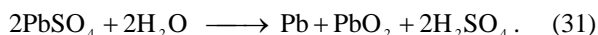
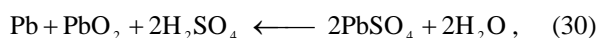
a) Producción de PbSO₄ y H₂O:



b) Todos son productos y todos son reactivos:



c) Producción de Pb, PbO₂ y H₂SO₄:



Observamos que existen seis posibles combinaciones, a partir de las cuales se generan tres parejas de ecuaciones equivalentes. Las ecuaciones (26) y (27) son equivalentes pero un alumno promedio se confundirá fácilmente al observarlas, debido a que están escritas en orden contrario. Lo mismo ocurre con la pareja de ecuaciones (28) y (29) o con la pareja (30) y (31). El alumno deberá entender que la parte más importante de una reacción es la flecha, dejando en segundo plano el orden en que están escritos los compuestos químicos.

VII. POTENCIAL REDOX

Dentro de una reacción redox siempre existe una sustancia que se oxida y otra que se reduce, lo que implica una transferencia de electrones entre las mismas. La reacción redox va acompañada por un intercambio de energía química, ya sea que se libere o que se almacene en los compuestos químicos implicados en el proceso.

La forma más fácil de analizar la espontaneidad de una reacción química es utilizando la energía libre de Gibbs como criterio [3, 4, 5]:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^N \mu_k dn_k, \quad (32)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, S es la entropía, T es la temperatura, V es el volumen, P es la presión, μ_k es el potencial químico de la k -ésima especie química y n_k es el número de moles de la k -ésima especie química. El último término corresponde a la energía química [3,4]:

$$dG^{\text{quím}} = \sum_{k=1}^N \mu_k dn_k. \quad (33)$$

En la mayoría de los casos se hacen análisis de las reacciones químicas en condiciones de temperatura y presión constantes ($dT = 0$ y $dP = 0$), por tanto concluimos que la energía libre de Gibbs corresponde exactamente con la energía química [3, 4]:

$$dG = dG^{\text{quím}} \quad \Delta G = \Delta G^{\text{quím}}. \quad (34)$$

Debido a que es muy difícil medir o calcular los potenciales químicos, entonces debemos encontrar una forma más fácil de hacer el cálculo. Lo que se ha hecho es conectar la energía química intercambiada durante una reacción con la carga eléctrica transportada por los electrones cuando éstos se mueven desde una sustancia que se oxida hacia una sustancia que se reduce. Esto se hace suponiendo que la energía química se puede sustituir por una **energía potencial eléctrica imaginaria o ficticia** referida específicamente al transporte de los electrones. Para lograr esto, también es necesario creer en la existencia de una **diferencia de potencial eléctrico imaginaria**.

$$\Delta G^{\text{quím}} = \Delta G_{\text{imag}}^{\text{elect}}, \quad (35)$$

o bien:

$$\Delta G = q\Delta\Phi^{\text{imag}}. \quad (36)$$

Esta diferencia de potencial eléctrico imaginaria corresponde exactamente con la **diferencia de potencial redox** denotada por ΔE , por lo tanto tenemos [5, 8]:

$$\Delta G = q\Delta E. \quad (37)$$

Por lo anterior podemos decir que la diferencia en la energía libre de Gibbs de una reacción química se calcula como el producto de la diferencia de potencial redox ΔE multiplicada por la carga eléctrica q transportada por los electrones. Por otro lado, las reacciones electroquímicas siempre tratarán de liberar energía en forma análoga al comportamiento del potencial gravitacional y del potencial eléctrico, por lo que los electrones siempre se moverán espontáneamente desde un potencial redox menor hacia un potencial redox mayor. En el caso de los electrones, éstos se comportan de la misma forma bajo la acción de un

potencial eléctrico que bajo la acción de un potencial redox. Ver figuras 2 y 3.

$$\text{Proceso espontáneo} \quad \Delta G < 0, \quad (38)$$

$$\text{Proceso no espontáneo} \quad \Delta G > 0. \quad (39)$$

Se debe mencionar, que el potencial redox depende de las condiciones de concentración y de temperatura para una especie química dada, por lo que si se alteran estas condiciones, entonces el valor del potencial redox también se verá alterado. Por lo anterior es necesario definir un potencial redox en condiciones estándar, las cuales consisten en tener al sistema de estudio a la temperatura de 25 °C y a la presión de 1 bar. Así mismo, es necesario que la actividad termodinámica a_k de cada una de las especies químicas sea igual a la unidad, $a_k = 1$. El potencial redox estándar se denota por E° , [5, 8].

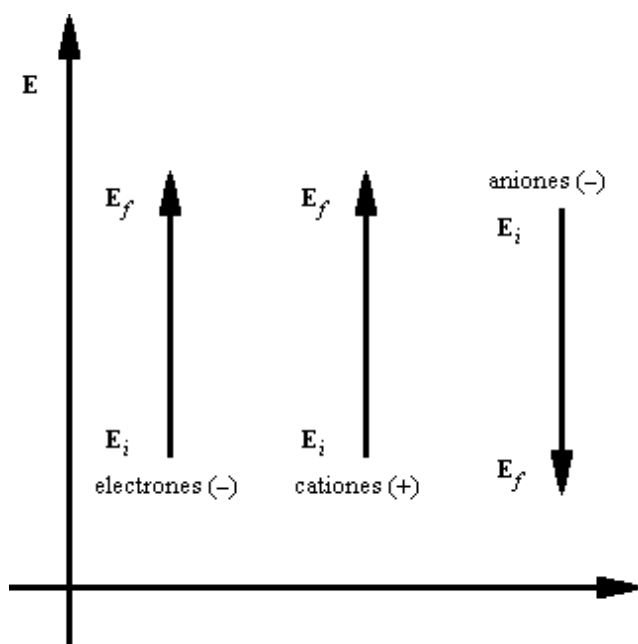


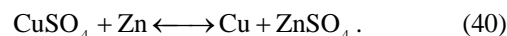
Figura 3. Los electrones y los iones positivos (cationes) se mueven espontáneamente desde un potencial redox menor hacia un potencial redox mayor. Sin embargo, los iones negativos (aniones) se mueven espontáneamente en sentido contrario.

El comportamiento de los portadores de carga puede ser un tanto confuso, ya que los electrones junto con los iones positivos se mueven espontáneamente desde un potencial redox menor hacia un potencial redox mayor, pero los iones negativos se mueven espontáneamente en sentido inverso, la figura 3 nos muestra dicho comportamiento.

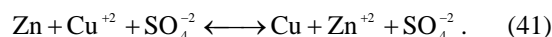
Es necesario hacer énfasis en que el potencial redox está definido exclusivamente en términos de los electrones, por lo cual sólo los electrones se comportarán de la misma forma en un potencial eléctrico que en un potencial redox. En cambio el comportamiento de los iones positivos y negativos será completamente diferente en un potencial redox que en un potencial eléctrico. Para aclarar mejor esta idea, observe y relacione la figura 3 de esta sección, con la figura 4 de la sección VIII y la figura 5 de la sección X.

VIII. CELDA DE Cu / Zn

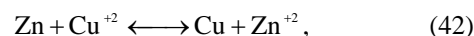
El ejemplo más conocido y sencillo de abordar es la celda de cobre-zinc, la cual consiste en sumergir un pedazo de cobre metálico y un pedazo de zinc metálico en una solución acuosa de sulfato de cobre y sulfato de zinc. Este arreglo nos permite observar la siguiente reacción de desplazamiento simple [5]:



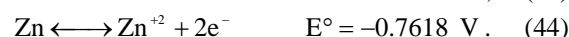
Si deseamos considerar esta reacción en forma iónica, entonces tenemos:



Como se puede apreciar, el ion sulfato es sólo un observador de la reacción entre el zinc y el cobre, por lo que la reacción puede ser expresada de la siguiente forma:



y ésta a su vez puede ser expresada en forma de dos semi-reacciones [5, 8]:



A cada una de las semi-reacciones se le asocia un potencial redox, y también a cada una de ellas se la llama “*electrodo*”. Para decidir cuál es el “*electrodo positivo*” y cuál es el “*electrodo negativo*”, se debe analizar los valores numéricos de los potenciales redox asociados desde la perspectiva de la recta numérica. De esta forma, el electrodo que se encuentre a la izquierda (potencial redox menor) será el negativo y el que se encuentre a la derecha (potencial redox mayor) será el positivo.

$$E_-^\circ < E_+^\circ. \quad (45)$$

Para lograr lo anterior, se recomienda hacer un gráfico con la recta numérica y observar el lugar que ocupa cada electrodo en ella. En el caso del cobre y del zinc podemos ver que:

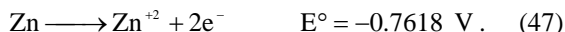
$$E_{\text{Zn}}^\circ < E_{\text{Cu}}^\circ \quad -0.7618 < +0.3370. \quad (46)$$

Por lo tanto el zinc es el electrodo negativo y el cobre es el electrodo positivo.

Una vez identificado el electrodo positivo y el negativo, se procede a elegir la dirección en la cual ocurre cada una de las semi-reacciones. Para ello se debe tener en mente en todo momento que los electrones siempre se mueven espontáneamente desde el electrodo negativo hacia el electrodo positivo.

Por lo anterior, el electrodo negativo “*libera*”, “*genera*” o “*pierde*” electrones, es decir, sufre una “*oxidación*”. La ecuación de éste electrodo en forma

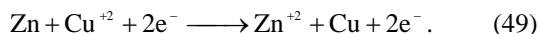
espontánea debe ser escrita con la flecha apuntando hacia la derecha y con los *electrones en el lado derecho* de la misma. De esta forma, la ecuación (44) se debe reescribir como:



A su vez, el electrodo positivo “*captura*”, “*absorbe*” o “*gana*” electrones, por lo que sufre una “*reducción*”. La ecuación para este electrodo debe ser escrita con la flecha apuntando hacia la derecha y con los *electrones en el lado izquierdo* de la ecuación. Así, la ecuación (43) se reescribirá como:



Entonces, sumando las ecuaciones (47) y (48) para obtener la reacción global se tiene:



Como último paso, necesitamos conocer la diferencia de potencial redox, la cual se calcula como el electrodo final menos el electrodo inicial.

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_f - E^{\circ}_i . \quad (50)$$

Recordando que en dirección espontánea la diferencia de potencial redox siempre es positiva [5], y para el caso de la celda de Cu/Zn que estamos estudiando se tiene:

$$\Delta E^{\circ} = +0.337 \text{ V} - (-0.7618 \text{ V}) = +1.0988 \text{ V} . \quad (51)$$

Podemos observar que las ecuaciones (47), (48) y (49) son completamente compatibles con lo expresado en el diagrama de la figura 3. El fenómeno que ocurre en esta celda de Cu/Zn se muestra físicamente en la figura 4.

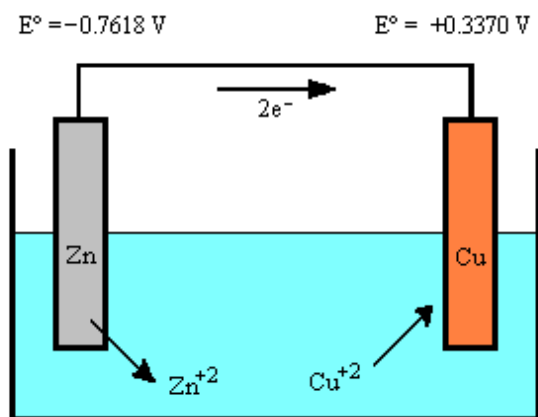


FIGURA 4. Diagrama físico de la celda de Cu/Zn. Se puede observar que tanto los electrones como los iones positivos (aniones) se mueven espontáneamente desde el potencial redox menor hacia el potencial redox mayor, siendo consistentes con lo expresado en la figura 3.

IX. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS REDOX

Para concluir este trabajo, utilizaremos los conocimientos expuestos en el mismo y presentaremos un procedimiento para escribir las reacciones redox en el sentido espontáneo.

Si se realizan los siguientes pasos, el alumno podrá analizar correctamente la espontaneidad de las reacciones redox de forma muy fácil. Sólo se debe hacer énfasis en la memorización y en el manejo de los mismos.

Dadas dos semi-reacciones redox y sus respectivos potenciales redox, el alumno debe seguir cuidadosamente el procedimiento que se presenta a continuación:

1. Identificar cuál es el electrodo positivo y cuál es el electrodo negativo utilizando el criterio de la recta numérica con los valores de los potenciales redox, recordando que: $E^{\circ}_- < E^{\circ}_+$.

2. En forma espontánea, la semi-reacción del **electrodo negativo** se escribe con la flecha apuntando de izquierda a derecha y con los *electrones en el lado derecho*. Se debe recordar que ésta es una semi-reacción de **oxidación**. Recuerde que: “El que se **oxida** es el que se **incrementa**.”

3. En forma espontánea, la semi-reacción del **electrodo positivo** se escribe con la flecha apuntando de izquierda a derecha y con los *electrones en el lado izquierdo*. Se debe recordar que ésta es una semi-reacción de **reducción**. Recuerde que: “El que se **reduce** es el que se **reduce**.”

4. Se balancea el sistema de ecuaciones utilizando el método del ion-electrón, asegurándose que ambas semi-reacciones tengan el mismo número de electrones. Posteriormente se suman dichas semi-reacciones para obtener la reacción global en la dirección espontánea.

5. Se calcula la diferencia de potencial redox al hacer la resta entre el electrodo final (positivo) menos el electrodo inicial (negativo). Siempre hay que tener en mente que la diferencia de potencial redox en la dirección espontánea debe ser positiva en todos los casos: $\Delta E^{\circ} > 0$.

En las secciones X y XI expondremos dos ejemplos de aplicación de los pasos propuestos en esta sección, los cuales corresponden a la celda de combustión de hidrógeno y a la celda de aluminio-zinc en medio alcalino.

X. CELDA DE COMBUSTIÓN DE H₂ / O₂

Aplicaremos el procedimiento de la sección IX estudiando las semi-reacciones de la **celda de combustión de hidrógeno**, las cuales se llevan a cabo en una solución alcalina.

Según [5], las semi-reacciones para la celda de H₂/O₂ son:



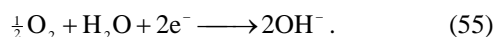
Ahora utilizaremos los cinco pasos descritos en la sección anterior para poder identificar el sentido espontáneo de esta reacción redox.

1. Vemos rápidamente que $-0.828 < +0.401$, por lo tanto el electrodo del hidrógeno (ecuación 53) es el electrodo negativo y el electrodo del oxígeno (ecuación 52) es el electrodo positivo.

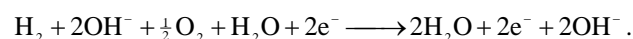
2. El electrodo del hidrógeno se **oxida** por lo tanto:



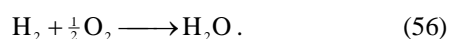
3. El electrodo del oxígeno se **reduce** por lo tanto:



4. La reacción global queda como:



La cual podemos simplificar como:



5. La diferencia de potencial redox es:

$$\Delta E^\circ = +0.401 \text{ V} - (-0.828 \text{ V}) = +1.229 \text{ V} \quad (57)$$

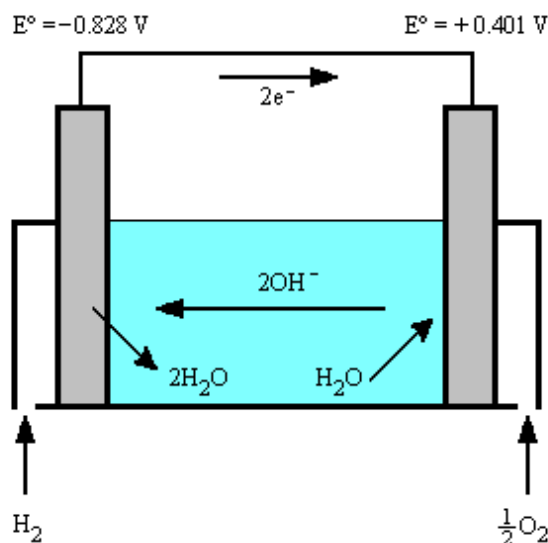
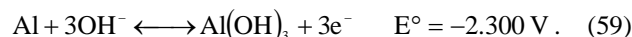
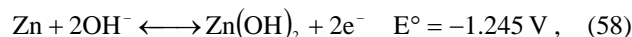


FIGURA 5. Celda de combustión de hidrógeno. La celda está formada por un recipiente que contiene una solución alcalina, que puede ser de KOH. Debe contar con dos paredes hechas de un metal poroso que sirva de conductor a los electrones y que permita la difusión de los gases H_2 y O_2 para que puedan reaccionar con los iones OH^- . Observe que el flujo de cargas es consistente con la figura 3.

XI. CELDA DE Al / Zn EN MEDIO ALCALINO

Como último ejemplo estudiaremos la celda de aluminio-zinc. Este ejemplo nos presenta la oportunidad de balancear un sistema de semi-reacciones que inicialmente tienen diferente número de electrones. Por otro lado, nos permite trabajar con dos potenciales redox que tienen el mismo signo (ambos son negativos). Este ejemplo es de particular interés debido a que los alumnos se confunden a menudo cuando tienen que trabajar con potenciales redox que tienen el mismo signo y/o cuando necesitan balancear semi-reacciones que tienen distinto número de electrones. Según [8], las semi-reacciones para la celda de Al/Zn son:



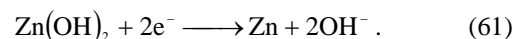
Nuevamente, utilizaremos los cinco pasos descritos en la sección IX para identificar el sentido espontáneo de esta reacción electroquímica.

1. Observamos que $-2.300 < -1.245$, por lo tanto el electrodo del aluminio (ecuación 59) es el electrodo negativo y el electrodo del zinc (ecuación 58) es el electrodo positivo.

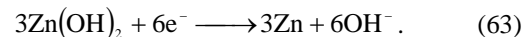
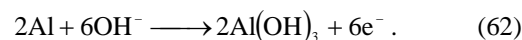
2. El electrodo del aluminio se **oxida** por lo tanto:



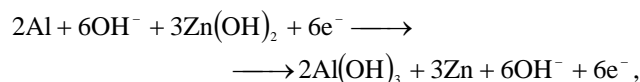
3. El electrodo del zinc se **reduce** por lo tanto:



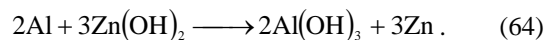
4. Debemos balancear el sistema formado por las ecuaciones (60) y (61), asegurándonos que ambas tengan el mismo número de electrones, por lo que es necesario multiplicar por 2 la ecuación (60) y multiplicar por 3 la ecuación (61):



Sumando las ecuaciones (62) y (63) obtenemos:



la cual podemos simplificar como:



5. La diferencia de potencial redox es:

$$\Delta E^\circ = -1.245 \text{ V} - (-2.300 \text{ V}) = +1.055 \text{ V} \quad (65)$$

XII. CONCLUSIONES

El autor de este artículo, observó que los alumnos hacían demasiadas preguntas durante la exposición del tema. Al finalizar la clase, los alumnos se quedaban con muchas dudas. Después de tres o cuatro clases, varios alumnos aún se confundían al seleccionar la dirección espontánea de una reacción redox. No importaba cuantas veces se repitiera la explicación, los alumnos sencillamente no entendían. Podemos pensar que el profesor estaba cometiendo los tres errores identificados por De Jong, *et. al.* [1] que se señalaron en la introducción, i) quizá el profesor estaba explicando el tema rápida y superficialmente de forma que la información era insuficiente para el alumno, ii) quizá el lenguaje utilizado era muy confuso o muy reciente para el alumno, de tal forma no lo entendía, o iii) quizá el procedimiento enseñado por el profesor (procedimiento del libro de texto) no era accesible para los alumnos. Cabe recordar que los procedimientos de los libros de texto, en ocasiones omiten algunos pasos y en otras ocasiones ofrecen más pasos de los necesarios, lo que puede causar confusión.

El porcentaje de éxito de los alumnos al resolver problemas en los exámenes estaba entre el 50% y el 60%. Debido a que sólo hay dos posibilidades para elegir la dirección espontánea de una reacción, se puede analizar el resultado anterior como si fuera una pregunta de **falso o verdadero**, restando el porcentaje que contestó erróneamente al porcentaje que contestó correctamente. En el mejor de los casos podemos suponer que el 60% acertó y el 40% se equivocó, por lo que si hacemos $60-40=20$ se observa que sólo el 20% de los alumnos entendieron el tema, y por otro lado, los alumnos correspondientes al 80% restante simplemente estaban adivinando.

Después de prestar atención al tipo de preguntas y al tipo de errores de los alumnos, se pudo identificar las siguientes deficiencias durante el análisis de las reacciones redox por parte de los estudiantes:

1. No saben leer ecuaciones químicas.
2. Confunden los conceptos de oxidación y reducción.
3. Desconocen el concepto de potencial redox.
4. Desconocen el concepto de espontaneidad.

Las deficiencias antes mencionadas pueden intervenir negativamente durante la exposición de los cinco temas o conceptos conflictivos identificados por De Jong, *et. al.* [1]. En otras palabras, la deficiencia 1 puede causar inconvenientes durante la exposición del tema de **Balanceo de ecuaciones redox**. La deficiencia 2 coincide con lo dicho por Österlund, *et. al.* [2] y afecta la enseñanza de los tópicos: **Identificación de los reactivos como agentes oxidantes o reductores** y **Números de oxidación y sus valores**. Por otro lado, las deficiencias 3 y 4 afectan la enseñanza de los conceptos: **Transferencia de electrones** y **Fuerza relativa de los agentes oxidantes y reductores**.

Para neutralizar estos inconvenientes es necesario que el profesor conozca un procedimiento que le permita impartir la clase de una forma ordenada, clara y sencilla, para lo cual se proponen las siguientes soluciones:

1. Hacer énfasis y dedicar tiempo en enseñar a leer y a escribir las ecuaciones químicas con distintos sentidos de la flecha y diferente orden en los reactivos y productos. El profesor debe dedicar tiempo a este tópico, así como ordenar al alumno la resolución de numerosos y diferentes ejercicios al respecto.
2. Hacer que el alumno se ayude de alguna nemotecnia para memorizar y recordar fácilmente los conceptos de oxidación y reducción.
3. Explicar al alumno el concepto de potencial redox utilizando y haciendo analogías entre el potencial gravitacional, el potencial eléctrico y el potencial redox. Ayuda mucho hacer uso de diagramas como los de las figuras 1 a la 5.
4. Explicar al alumno el concepto de espontaneidad utilizando las analogías entre los potenciales gravitacional, eléctrico y redox. Por otro lado, se debe enseñar al alumno el procedimiento de los cinco pasos para el análisis de las reacciones redox.

Los puntos anteriores fueron puestos a prueba en un grupo de 8 alumnos de ingeniería química, que cursaron la materia de Electroquímica. El grupo estaba formado por 5 mujeres y 3 hombres. Se observó que surgieron muy pocas dudas durante la exposición del tema. Los alumnos adquirieron el conocimiento prácticamente desde la primera clase, resolviendo problemas con bastante facilidad. En clases posteriores, los alumnos casi no realizaron preguntas relacionadas con el tema.

Posteriormente, se realizó un examen final donde se pidió a los alumnos seleccionar la dirección espontánea de dos reacciones redox. Dos de las mujeres del grupo se equivocaron en ambos problemas, mientras que el resto de los alumnos pudo resolver los dos problemas correctamente. Es decir, el 75% de los estudiantes respondió correctamente y el 25% se equivocó. Si hacemos $75-25=50$, concluimos que el 50% del grupo entendió correctamente el tema y por el otro lado, el 50% restante estaba adivinando durante el examen.

Por lo anterior, podemos decir que se observó una mejoría durante el proceso de enseñanza-aprendizaje. Con este trabajo se espera ayudar a mejorar tanto el desempeño del profesor en el momento de exponer el tema así como el desempeño del alumno a la hora de aprenderlo.

XIII. REFERENCIAS

- [1] De Jong, O., Acampo, J., Verdonk, A., *Problems in Teaching the Topic of Redox Reactions: Actions and Conceptions of Chemistry Teachers*, J. Res. Sci. Teach. **32**, 1097-1110 (1995).
- [2] Österlund, L. L., Ekborg, M., *Students' Reasoning of Redox Reactions in Three Different Situations*, Department of Chemistry, Department of Mathematics Technology and Science Education, University of Umeå, Sweden, 2008 (no publicado), disponible en: http://symposium9.khi.is/synopsis/nfsun9_submission_4_2.doc, última consulta el día 17 de Agosto de 2008.

[3] García-Colín Scherer, L., *Introducción a la Termodinámica Clásica* (Ed. Trillas, 4ª Edición, México, 1990).

[4] Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbot, M. M., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (Ed. McGrawHill, 5ª Edición, México, 1997).

[5] Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G., *Química General* (Ed. Pearson-Prentice Hall, 8ª Edición, Madrid, 2003).

[6] Resnick, R., Halliday, D., Krane, K. S., *Física Vol. I* (Ed. CECSA, México, 2002).

[7] Resnick, R., Halliday, D., Krane, K. S., *Física Vol. II* (Ed. CECSA, México, 2002).

[8] Huheey, J. E., *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad* (Ed. Harla, 2ª Edición, México, 1981).