

CONTENIDOS:

Materiales.....	1
Reactivos (a compartir entre todas las parejas).....	1
Experiencias preliminares .....	1
Sobre el puente salino. Medidas cualitativas.....	2
Sobre el puente salino. Medidas cuantitativas .....	3
Sobre la media de potenciales termodinámicos .....	4
Sobre la ecuación de Nernst.....	5

La filosofía de trabajo de esta sesión de laboratorio es diferente a la de conductividad. En este caso enfocamos el esfuerzo en experimentar en electroquímica en el ámbito de las celdas galvánicas. Una iniciativa abierta en la que el guión de prácticas le irá orientando sobre las experiencias a realizar, pero que también le puede sugerir la realización de experiencias que no estaban inicialmente previstas. No dude en tomar la iniciativa. Diseñe y lleve a cabo aquellos experimentos que considere oportunos para tratar de aclarar sus ideas o afrontar sus dudas aunque no estén inicialmente programados. Si necesita algún material o reactivo adicional solicítelo al profesor. De preferencia al trabajo experimental y deje para el final o para completar en casa los cálculos y el informe final de la experiencia.

**Materiales**

- Vasos de precipitados: 3 de 100 mL, 3 de 250 mL
- Pipetas
- Tijeras
- Cable eléctrico
- Pinzas
- Pinzas de cocodrilo
- Pelacables
- Cortacables
- Regla
- Termómetro
- 2 Polímetros
- Placa de conexiones
- Potenciómetro de 100  $\Omega$
- Pila de petaca de 4.5 V
- Papel de filtro
- Espátula
- Guantes
- Estropajo
- Papel de lija
- Pila Weston
- Placa agitadora - calefactora

**Reactivos (a compartir entre todas las parejas)**

- 2 L HCl 1 M
- 2 L ZnSO<sub>4</sub> 1 M
- 2 L CuSO<sub>4</sub> 1 M
- 1 L NaCl 1 M
- 1 L KCl 1 M
- Electroodos de Al, C, Cu, Fe, latón, Pb, Zn

**Experiencias preliminares**Experiencia 1

- Prepare 250 ml 1M de HCl. Trabaje bajo campana.
- Vierta aproximadamente entre 50 y 75 mL en un vaso de precipitados de 100 mL.
- Con cuidado de que no entren en contacto, introduzca en el vaso un electrodo de Cu y otro de Zn.
- Anote en su cuaderno lo que observa.

Experiencia 2

- Acerque los electrodos para que establezcan contacto.
- Anote en su cuaderno lo que observa.

Experiencia 3

- Saque la placa de Zn.
- En otro vaso de 100 mL vierta entre 50 – 75 mL de la disolución de HCl e introduzca en él la placa de Zn.
- Anote en su cuaderno lo que observa en ambos vasos.

Experiencia 4

- Aproxime los vasos de manera que los electrodos (cada uno en su vaso) establezcan contacto.
- Anote en su cuaderno lo que observa en ambos vasos.

Análisis de las Experiencias 1 - 4

Explique qué ocurre en cada experiencia, las semireacciones y reacciones globales, las especies que se consumen, las que aparecen y los potenciales asociados a las reacciones. Explique las diferencias observadas entre la

Experiencia 2 y la Experiencia 4.

Repita las experiencias que considere oportunas o realice otras que se le ocurra para resolver estas cuestiones.

**Sobre el puente salino. Medidas cualitativas.**Experiencia 5

- Prepare 250 mL de  $\text{ZnSO}_4$  0.1M y otros 250 mL de  $\text{CuSO}_4$  0.1M. No hace falta que trabaje bajo campana.
- Vierta entre 50 y 75 mL de la disolución de  $\text{ZnSO}_4$  en un vaso de 100 mL e introduzca el electrodo de Zn.
- Vierta entre 50 y 75 mL de la disolución de  $\text{CuSO}_4$  en otro vaso de 100 mL e introduzca el electrodo de Cu.
- Utilice pinzas de cocodrilo para mantener contacto permanente entre el borne negativo (negro) del polímetro y el electrodo de Zn.
- Realice del mismo modo la conexión entre el borne positivo (rojo) y el electrodo de Cu.
- Active el polímetro para medir voltajes en corriente continua (DC). Con esto habrá realizado el montaje esquematizado en la Figura 1.

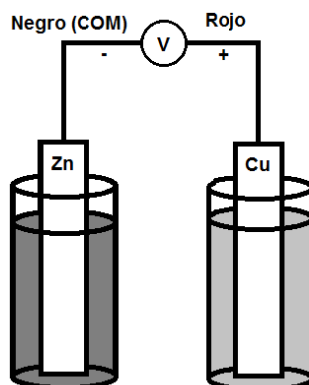


Figura 1

- Anote en su cuaderno la lectura del polímetro.

### Experiencia 6

- Utilice un hilo de cobre para poner en contacto las disoluciones.
- Anote en su cuaderno la lectura del polímetro.

### Experiencia 7

- Prepare 100 mL de una disolución de KCl aproximadamente 1M y vierta unos 50 mL en un vaso de precipitados de 250 mL.
- Recorte 4 trozos de papel de filtro de aproximadamente 21 cm (el ancho de un A4) x 1 cm, pliéuelos en una pieza y empápelos en la disolución de KCl.
- Utilice los trozos de papel de filtro como puente salino para conectar las disoluciones.
- Anote la lectura del polímetro.
- Prepare un puente salino usando 100 mL de una disolución 1M de NaCl y mida el potencial.
- Prepare un puente salino usando agua desmineralizada o destilada y mida el potencial.

### Análisis de las Experiencias 5 – 7

¿Qué papel desempeña el puente salino en el funcionamiento de una pila?, ¿Qué ocurre en su interior?, ¿Se da alguna reacción química?, ¿Hay movimiento de electrones?, ¿Hay movimiento de iones?, ¿Se da difusión?, ¿Qué circuito describe cada especie iónica?, ¿Qué especies se reducen y cuáles se oxidan?, ¿Qué ocurre en la pila cuando no hay puente salino?, ¿Se aprecian diferencias al cambiar la sal del puente salino?, ¿Algún cambio al usar simplemente agua?

### Sobre el puente salino. Medidas cuantitativas

Las experiencias anteriores fueron diseñadas para generar información binaria. Un voltaje nulo indica que la pila no funciona mientras que uno distinto de cero significa que el sistema está generando una fuerza electromotriz. A pesar de su sencillez, de estas experiencias se puede obtener información cualitativa sobre la naturaleza de un puente salino operativo.

La próxima experiencia recurrirá a una medida cuantitativa, la de la intensidad de corriente eléctrica generada por la pila galvánica usando el puente salino formado con papel de filtro empapado en la disolución de KCl. Con ella obtendremos información adicional que será de interés para ahondar en el conocimiento de cómo funcionan las pilas galvánicas.

### Experiencia 8

Para realizar la medida de la intensidad de corriente generada por la pila adapte el sistema al esquema de la Figura 2, donde se indica la presencia de un puente salino y donde el círculo con una "A" en su interior representa a un polímetro en modo de medida de la intensidad eléctrica.

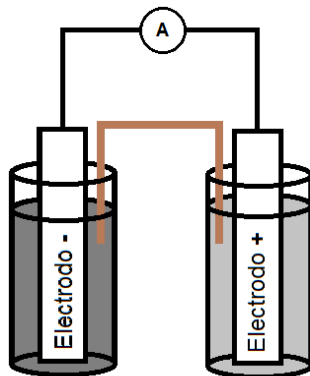


Figura 2

- Vaya anotando los valores de intensidad de corriente eléctrica y el potencial en función del número de piezas que conforman el puente salino. Añada todas las piezas adicionales que haga falta hasta que la lectura del amperímetro se mantenga aproximadamente constante.

#### Análisis de la experiencia 8

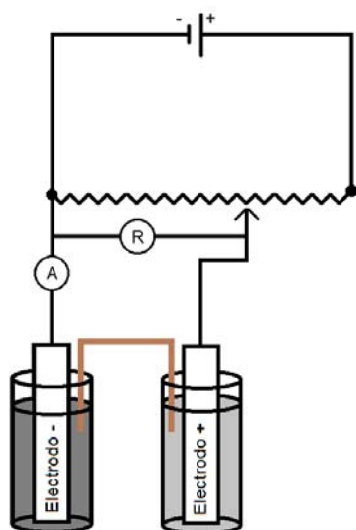
Represente la densidad de corriente (teniendo en cuenta el electrodo que funciona como ánodo), en función del número de piezas que constituyen el puente salino. Calcule la densidad de corriente para el valor máximo encontrado y explique la variación de la intensidad de corriente con el número de pliegues.

#### **Sobre la media de potenciales termodinámicos**

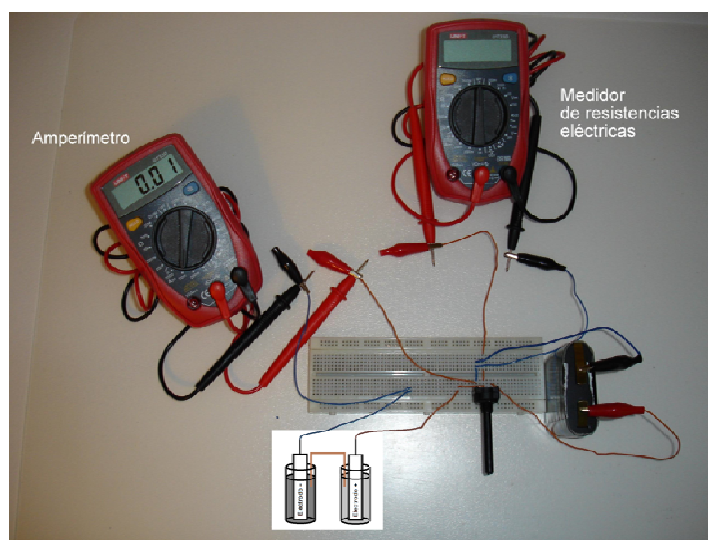
Las tablas de potenciales normales que suelen aparecer en los apéndices de libros de Química General o Química Física son valores termodinámicos que por tanto fueron obtenidos en condiciones de equilibrio. Sin embargo, el potencial de la pila calculado en la [Experiencia 7](#) no se calculó en condiciones de equilibrio sino en condiciones de trabajo en las que los reactivos se van consumiendo a la vez que se forman productos.

Para poder realizar la medida de potencial en condiciones termodinámicas la corriente eléctrica generada de manera espontánea por la pila galvánica debe contrarrestarse con la de una corriente externa aplicada en el sentido opuesto. Monitorizando el sistema con un amperímetro y controlándolo con un potenciómetro, encontraremos el estado de equilibrio como aquel en el que la corriente eléctrica neta que circula por la pila a medir es igual a cero. Esta corriente nula corresponde a un equilibrio dinámico: dos corrientes que fluyen en sentidos opuestos y cuyos efectos se contrarrestan. El potencial que se mida en estas condiciones será un valor termodinámico comparable con los datos tabulados.

Para poder llevar a cabo medidas en condiciones de equilibrio utilizaremos el circuito potenciométrico que se muestra en la **Figura 3**. Monte el circuito con el material suministrado. El resultado debería ser parecido al que se ilustra en la Figura 4.



**Figura 3**



**Figura 4**

Experiencia 9

En esta experiencia mediremos el potencial termodinámico de la pila montada en la experiencia anterior<sup>1</sup>.

- Conecte la pila galvánica cuya fuerza electromotriz ( $\varepsilon_x$ ) vamos a determinar (según el esquema y la fotografía de las figuras 3 y 4).
- Encienda el polímetro que funcionará como amperímetro y posicione en la escala más alta. No encienda el polímetro que empleará para medir la resistencia del potenciómetro.
- Regule el potenciómetro hasta que la lectura dé el valor más próximo a cero. A continuación reduzca la escala y vuelva a regular. Trate de no demorarse en estas operaciones.
- Actúe de esta manera hasta alcanzar la corriente nula en la escala más pequeña que ofrezca el polímetro.
- Una vez alcanzada, desconecte el borne positivo de la fuente de alimentación.
- Apague el amperímetro y conecte el polímetro que medirá la resistencia del potenciómetro. Anote el valor medido ( $R_x$ ) en la escala más pequeña posible.
- Reemplace ahora la celda galvánica por una pila normalizada de fuerza electromotriz ( $\varepsilon_N$ ) conocida (pila Weston, 1.01859 V).
- Opere ahora como se describe en los puntos 2 – 6 y encuentre la resistencia ( $R_N$ ) que hace nula la intensidad de corriente.
- Calcule el potencial de la pila galvánica ( $\varepsilon_x$ ) usando la expresión derivada de la ley de Ohm ( $\varepsilon = I R$ ):

$$\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_N} = \frac{R_x}{R_N}$$

- Realice tres medidas utilizando este procedimiento. Calcule el valor medio y la desviación estándar.

Análisis de la experiencia 9

Compare los valores obtenidos en el punto anterior con el que dio el voltímetro en la experiencia 8. A la luz de los resultados obtenidos comente de manera crítica la actividad desarrollada en la experiencia 9.

**Sobre la ecuación de Nernst**Experiencia 10

Ya conoce el potencial de la pila:

- Zn | 0.1 M Zn<sup>2+</sup> || 0.1 M Cu<sup>2+</sup> | Cu

Mida ahora el correspondiente a las pilas:

- Zn | 0.1 M Zn<sup>2+</sup> || 0.01 M Cu<sup>2+</sup> | Cu
- Zn | 0.01 M Zn<sup>2+</sup> || 0.1 M Cu<sup>2+</sup> | Cu

Para ello obtenga las disoluciones que necesita por dilución de las ya preparadas.

Análisis de la experiencia 10

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una pila ( $\varepsilon$ ) con el que tendría en condiciones estándar ( $\varepsilon^0$ ) y con la expresión de acción de masas (Q).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \qquad -n F \varepsilon = -n F \varepsilon^0 + RT \ln Q \qquad \varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

<sup>1</sup> Podrá encontrar información adicional en **Ira N. Levine. Fisicoquímica. 3ª Ed. McGraw-Hill. 1991. pp. 466-467.** También en ediciones posteriores.

$Q$  es el cociente de actividades que adopta la misma forma que la constante de equilibrio. Usando esta expresión calcule el valor de  $\varepsilon$  que debería obtenerse considerando que los coeficientes de actividad de las especies implicadas:

- a. Son igual a 1.
- b. Vienen dados por la ley límite de Debye-Hückel.
  - $\log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I}$  con  $A = 0.510 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$
- c. Vienen dados por la ecuación de Debye-Hückel extendida.
  - $\log \gamma_i = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} - 0.3\sqrt{I}$  con  $B = 1.6 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$

Calcule para cada uno de los tres casos el error relativo respecto al valor experimental.