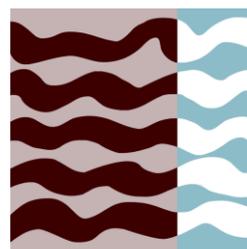


Práctica 5: Termoquímica: Celdas galvánicas

Ingeniería agrónoma grado en hortofruticultura y
jardinería



Universidad
Politécnica
de Cartagena



ETSIA
Cartagena

Jorge Cerezo Martínez

Objetivos

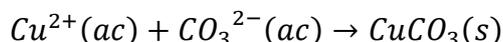
Construir, varias celdas galvánicas o voltaicas y medir el potencial generado por las mismas. Construir a partir de los valores de potencial medidos, una serie electroquímica con los siguientes metales: Cu, Fe, Al, Pb y Zn. Observar la variación del potencial de una celda cuando se modifica la concentración de alguno de sus componentes. Construir una celda de concentración con el par Cu/Cu²⁺. Calcular la constante de equilibrio de una reacción química, a partir de la medida del potencial de una celda apropiada. En esta ocasión se determinará la K_{ps} del CuCO₃.

Fundamento teórico

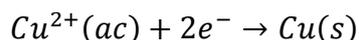
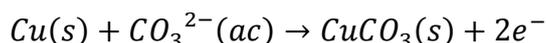
En esta práctica se construirán varias celdas voltaicas o galvánicas, a partir de dos semiceldas y de las conexiones apropiadas (circuito externo y puente salino). Se medirá el voltaje (o potencial) generado por las celdas con la ayuda de un voltímetro. El potencial de una celda depende entre otros factores de la naturaleza química de los componentes de la misma y de su concentración, esta última dependencia se expresa matemáticamente en la ecuación de Nernst. En consecuencia, el potencial medido puede contrastarse con el potencial calculado utilizando esa ecuación, siempre que se conozcan los potenciales estándar de las semireacciones involucradas y las concentraciones de las especies químicas.

Una forma sencilla de predecir qué reacción redox ocurrirá entre dos especies, es recurrir a una tabla de potenciales redox. Cuando dicha tabla se encuentra ordenada de acuerdo al valor del potencial de reducción de los pares, se le denomina serie electroquímica. Si ordenamos los potenciales de reducción en forma decreciente, la forma oxidada de un determinado par será capaz de oxidar a la forma reducida de cualquier par que se encuentre por debajo en la serie.

La constante de equilibrio de una reacción puede relacionarse con el potencial estándar de la celda adecuada. La celda a utilizar estará constituida por dos semiceldas tales que la suma de las semireacciones correspondientes sea la reacción en estudio. Así por ejemplo, supóngase que se desea conocer la constante de equilibrio de la reacción representada por la ecuación, cuya constante de equilibrio es K.



Esta reacción puede desdoblarse en dos semirreacciones una de oxidación y otra de reducción:



Es posible construir dos semiceldas en las que ocurran las semirreacciones anteriores. La reacción total de la celda formada por estas dos semiceldas, es la reacción (1) y el potencial medido será el potencial de esa reacción en las condiciones (concentraciones) experimentales. Si la celda se construye en condiciones estándar, el potencial medido será directamente el potencial estándar de la celda, E° , que se relaciona con la constante de equilibrio de la reacción mediante la ecuación:

$$\varepsilon^{\circ} = RT/nF \ln K$$

A T = 298 K y utilizando logaritmos decimales, la ecuación toma la forma:

$$\varepsilon^{\circ} = 0,059/n \ln K$$

Donde n es el número de electrones que se intercambian en la reacción redox.

Obsérvese que la reacción es la opuesta de la reacción cuya constante de equilibrio denominamos K_{ps} . Es decir que la constante de producto de solubilidad del carbonato de cobre es igual a la inversa de K: $K_{ps} = 1 / K$.

Nota: El potencial medido de esta celda construida en condiciones estándar, no será exactamente igual al valor de ε° calculado a partir de valores tabulados de los potenciales estándares de las semiceldas. Esto es debido a que factores como la caída de tensión en la celda, sobrepotenciales, etc. no están siendo tenidos en cuenta en la medida.

Experiencia

Se van a realizar tres experimentos:

1. Medición del potencial de varias celdas galvánicas para construir la serie electroquímica.

Vamos a elaborar la serie electroquímica. Para ello, de forma conjunta entre todos los grupos, preparemos 5 semiceldas, añadiendo en 5 vasos de precipitados las siguientes disoluciones y electrodos:

Nº vaso	disolución	electrodo
Vaso 1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M	Cu
Vaso 2	FeSO_4 0,1 M	Fe
Vaso 3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M	Pb
Vaso 4	AlCl_3 0,1M	Al
Vaso 5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M	Zn

Unimos todas las disoluciones mediante un puente salino múltiple, tal como se observa en la figura.



El puente salino conectará entre sí las semiceldas. Se construirá utilizando tubos de vidrio rellenos de una disolución saturada de KCl y taponando la salida mediante algodón. De este modo tendremos interconectadas todas las semiceldas y podremos por lo tanto medir las diferencias de potencial de las pilas que se forman al combinar cualquiera de estas semiceldas.

Procederemos a medir el potencial de las siguientes celdas:



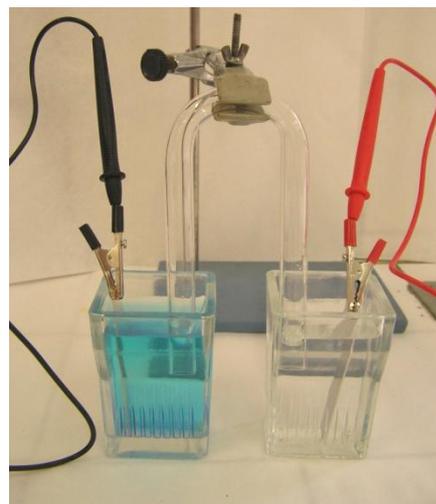
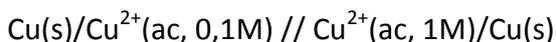
Para ello pondremos en contacto los electrodos con las terminales del voltímetro, mediremos el voltaje de cada par y lo anotaremos.

Cuando midamos el potencial de la celda de Daniell, hemos de colocar las terminales de forma que la diferencia de potencial sea positiva. A continuación, utilicemos siempre la misma terminal para el Zn y la terminal utilizada para el Cu será la que vaya cambiando de electrodo. Anotemos los potenciales con su signo correspondiente. Una diferencia de potencial negativa indica que no está ocurriendo la reacción que tenemos escrita en los diagramas anteriores, sino la opuesta.

Si el alumno dispone de un potencial de semicelda conocido, ya está en disposición de calcular todos los demás, a través de las diferencias de potencial. Para poder construir la serie, proporcionamos el potencial estándar de reducción del electrodo de Zn^{2+}/Zn , que es $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ voltios.

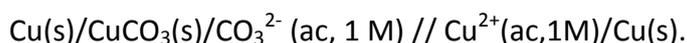
2. La celda de concentración

Medimos el voltaje de la siguiente celda de concentración construida entre una disolución de CuSO_4 0,1 M y otra disolución de CuSO_4 1,0 M. Hemos de utilizar dos electrodos de cobre y unir ambas semiceldas mediante un puente salino formado por un tubo de vidrio relleno de una disolución saturada de KCl y taponando la salida mediante algodón, tal como se muestra en la figura.



3. Determinación de la K_{ps} del CuCO_3

Utilizando dos disoluciones de CuSO_4 1M y de Na_2CO_3 1M, se construye la celda:



Antes de conectarla al multímetro, agregar 1 gota de una solución de CuSO_4 0,1M. a la disolución Na_2CO_3 1M, y agitar. Al agregar de 1 gota de solución de Cu^{2+} 0,1M se produce la precipitación de CuCO_3 , y se asegura una concentración de Cu^{2+} de acuerdo con el producto de solubilidad. Esto reduce la concentración de CO_3^{2-} en solución, pero lo hace en una cantidad tan pequeña que se puede considerar que $[\text{CO}_3^{2-}]$ continúa siendo 1M.

Conectar ambas semiceldas mediante un puente salino, construido como el las celdas anteriores. En esta nueva experiencia, hemos de renovar el contenido del puente salino, para evitar contaminaciones entre experimentos. Conectar los electrodos al voltímetro. Medir el voltaje.

4. Disposición de residuos

Soluciones de cobre, zinc, plomo, hierro y aluminio 0,1 M: Descartar en recipientes rotulados: "cobre, zinc, plomo, hierro y aluminio para recuperar".

Suspensión de CuCO_3 : Descartar en recipiente rotulado CuCO_3 , Carbonato de cobre para descartar.

Solución de cobre 1M: Descartar en recipiente rotulado Cobre 1 M para reciclar.

Soluciones de los puentes salinos: Descartar en recipiente rotulado KCl para descartar.

Material

Para cada grupo:

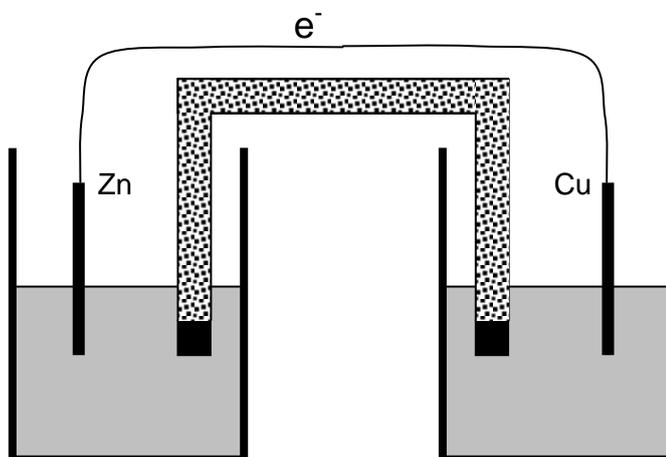
- 2 cubetas
- Un tubo en U
- 2 electrodos de Cu
- Un multímetro
- 2 pinzas
- Algodón
- Pipeta de Pasteur
- Matríz aforado de 100 ml
- Piteta graduada de 10 ml
- Una barra con pinza para sujetar el puente salino
- Reactivos
 - Disolución 1M de Na_2CO_3
 - Disolución 1 M de CuSO_4
 - Disolución 1 M de KCl

Para el conjunto de todos los grupos:

- 5 cubetas
- Un puente salino múltiple
- Reactivos
 - Disoluciones 0,1 M de: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.
 - Electrodo de: Cu, Fe; Pb, Al, Zn
 - Dos barras con pinzas

1. Celda de Daniell

Complete el siguiente esquema de la celda Daniell. En dicho diagrama usted deberá indicar la composición de las semiceldas, cuál de los electrodos es el ánodo y cuál es el cátodo. Además, dibuje una flecha que muestre el sentido del movimiento de los electrones e indique el sentido de migración de los iones en el puente salino.



Semireacción catódica: $CuSO_4(aq, 1M)/Cu(s); Cu^+(aq, 1M)/Cu(s)$

Semirreacción anódica: $Zn(s)/ZnSO_4(aq, 1M); Zn(s)/Zn^{+2}(aq, 1M)$

Reacción total de la celda: $Zn(s) + Cu^{+2}(aq) \rightarrow Zn^{+2}(aq) + Cu(s)$

Diagrama de la pila: $Cu(s)Cu^{+2} // Zn^{+2} / (s)$

2. Elaboración de la serie electroquímica

Complete la siguiente tabla con los potenciales medidos. Indique cuál de las semiceldas actúa como ánodo y cuál como cátodo. Sabiendo que $\epsilon^\circ (Zn / Zn^{2+}) = -0,76$ V, calcule el potencial de reducción las demás semiceldas.

Celda	Voltaje Medido (V)	Reacción redox	Ánodo	Cátodo	Potencial reducción metal
Zn / Zn²⁺ // Cu²⁺ / Cu	1.09v	$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$	Zn	Cu	1.88
Zn / Zn²⁺ // Fe²⁺ / Fe	0.48v	$Zn + Fe^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Fe$	Zn	Fe	1.72
Zn / Zn²⁺ // Pb²⁺ / Pb	0.63v	$Zn + Pb^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Pb$	Zn	Pb	1.61
Zn / Zn²⁺ // Al³⁺ / Al	0.24v	$Zn + Al^{+3} \rightarrow Zn^{+2} + Al$	Zn	Al	1.79

Serie electroquímica:

Potencial decreciente →

Cu^{+2}	Pb^{+2}	Fe^{+2}	Zn^{+2}	Al^{+3}
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

3. Celda de concentración

Semireacción catódica: $Cu^{+2}(1 M) + 2e^- \rightarrow Cu(S)$

Semirreacción anódica: $Cu(s) \rightarrow Cu^{+2}(0.1 M)$

Expresión de la ecuación de Nernst para dicha celda:

$$E = \varepsilon^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Voltaje calculado para dicha celda: 0.0295 V

Voltaje medido para dicha celda: 0.01 V

4. Determinación del K_{ps} del CuCO_3

Reacción ocurrida en el ánodo: $\text{Cu}(s)/\text{CuCO}_3(s)/\text{CO}_3^{-2}(aq, 1M)$

Reacción ocurrida en el cátodo: $\text{Cu}^{+2}(aq, 1M)/\text{Cu}(s)$

Reacción global: $\text{Cu}(s)/\text{CuCO}_3(s)/\text{CO}_3^{-2}(ac, 1M)//\text{Cu}^{+2}(ac, 1M)/\text{Cu}(s)$

Expresión de la ecuación de Nernst para la celda en estudio:

$$\frac{[\text{Cu}^{+2}] 0.1 M}{[\text{Cu}^{+2}] 1M}; \varepsilon^{\circ} = \frac{0.059}{\underbrace{n}_{2}} \ln k$$

Potencial medido de la celda: 0.14 V

Ecuación química de la reacción cuya constante de equilibrio es la K_{ps} del carbonato de cobre:

Valor determinado de la K_{ps} del CuCO_3 Reacción redox \rightarrow Global = $\text{Cu}^{+2} (ac + \text{CO}_3^{-2} (ac)) \rightarrow \text{CuCO}_3(s)$