

# Ecuación de Nernst con Cobra SMARTsense



Química

Química Inorgánica

Ácidos, bases, sales



Nivel de dificultad

medio



Tamaño del grupo

2



Tiempo de preparación

30 minutos



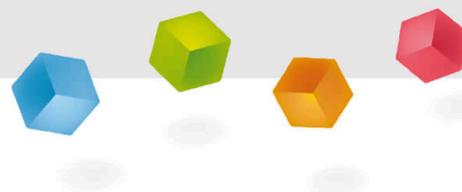
Tiempo de ejecución

20 minutos

This content can also be found online at:

<http://localhost:1337/c/610da67b13ba6e0003560564>

PHYWE



## Información para el profesor

### Aplicación

PHYWE



Montaje experimental

Cualquier combinación de dos electrodos se denomina celda galvánica (por ejemplo, pilas, acumuladores o también celda biológica). Su tensión de circuito abierto  $U_0$  (históricamente: fuerza electromotriz) es igual a la diferencia de potencial  $\Delta E$  de los electrodos. Esto se puede calcular aplicando la ecuación de Nernst a las semiceldas como  $U_0 = \Delta E = E_{\text{Acceptor}} - E_{\text{Donator}}$ . Asimismo, permite calcular las actividades de equilibrio que se producen cuando se aplica una tensión a las semiceldas.

La ecuación de Nernst tiene una importancia fundamental en la electroquímica, la galvanoplastia y el electroanálisis, ya que relaciona la cantidad de tensión eléctrica (o potencial del electrodo) con la cantidad de concentración química. Sólo es válida estrictamente para celdas sin transferencia y procesos sin corriente. Sin embargo, ofrece un punto de partida para la derivación de ecuaciones en sistemas electroquímicos con corriente.

## Información adicional para el profesor (1/2)

PHYWE



### Conocimiento previo

Los estudiantes deben estar familiarizados con los fundamentos de la electroquímica. Además, los estudiantes deben conocer el trabajo autónomo con agentes químicos y con las buenas prácticas de laboratorio.



### Principio

La ecuación de Nernst expresa cómo el potencial eléctrico de un electrodo en contacto con una solución de iones depende de las concentraciones (más exactamente, de las actividades) de esos iones. La ecuación puede verificarse experimentalmente utilizando una celda electroquímica formada por un electrodo indicador inerte acoplado a un electrodo de referencia conveniente. El potencial del electrodo indicador, y por lo tanto la f.m.e. de la celda, se controla al cambiar la composición iónica de la solución electrolítica.

## Información adicional para el profesor (2/2)

PHYWE



### Objetivo

Los alumnos aprenden a determinar el potencial de electrodo estándar del  $Fe^{III}$ ,  $Fe^{II}$  por redox y calcular el potencial redox estándar de  $E^\Phi [Fe(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-}$ .



### Tareas

Utilizando el electrodo ORP (electrodo combinado de un  $Ag_{(s)}|AgCl_{(s)}|Cl$ -electrodo de referencia con platino como electrodo de trabajo), medir el potencial en contacto con soluciones que contengan concentraciones conocidas de los iones complejos de hierro(II) y hierro(III)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  y  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

## Instrucciones de seguridad

PHYWE



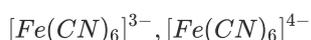
Para este experimento se aplican las instrucciones generales para la experimentación segura en las clases de ciencias.

Para las frases H y P, consultar la ficha de datos de seguridad del producto químico correspondiente.

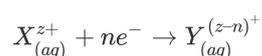
## Principio (1/6)

PHYWE

En la celda electroquímica utilizada aquí, el  $Ag_{(s)}|AgCl_{(s)}|Cl^-$ . El electrodo de cloruro de plata, utilizado como electrodo de referencia, suministra un potencial constante contra el que medimos el potencial del electrodo redox. El electrodo de cloruro de plata consiste en un hilo de plata recubierto de cloruro de plata que se sumerge en una solución de cloruro de potasio de concentración definida. El sistema redox es un par hierro(III) / hierro(II)



En general, una reacción redox en la que  $X^{z+}$  son reducidos por n electrones (suministrados por un electrodo metálico inerte) a iones Y de carga  $(z-n)^+$  puede expresarse como sigue:



En este sistema, el equilibrio se alcanza cuando las sumas de los potenciales electroquímicos de cada lado de la reacción son iguales:

## Principio (2/6)

PHYWE

En este sistema, el equilibrio se alcanza cuando las sumas de los potenciales electroquímicos de cada lado de la reacción son iguales:

$$\mu_X(\text{soln.}) + n\mu_e(\text{metal}) = \mu_Y(\text{soln.}) \quad (1)$$

De la definición del potencial electroquímico se deduce que

$$\mu_X(\text{soln.}) = \mu_X + zF\Phi_{\text{soln.}} \quad (2a)$$

$$\mu_e(\text{metal}) = \mu_e + F\Phi_{\text{soln.}} \quad (2b)$$

## Principio (3/6)

PHYWE

$$\mu_Y(\text{soln.}) = \mu_Y + (z-n)F\Phi_{\text{soln.}} \quad (2c)$$

Con:

$\Phi_{\text{soln.}}$  Potencial eléctrico de la solución

$\Phi_{\text{metal}}$  Potencial eléctrico del electrodo de metal inerte

$\mu_i$  Potencial químico de la especie i

Combinando las ecuaciones (1) y (2) obtenemos:

$$\mu_X^{z+} - \mu_Y^{(z-n)+} + n\mu_{e^-} = nF\Phi_{\text{soln.}} - nF\Phi_{\text{metal}} \quad (3)$$

## Principio (4/6)

PHYWE

que permite que la diferencia de potencial eléctrico  $\Delta\Phi$  entre la solución y el metal para ser expresado como:

$$\Delta\Phi = \Phi_{soln.} - \Phi_{metal} = \frac{1}{nF} (\mu_X^{z+} - \mu_Y^{(z-n)+} + n\mu_{e^-}) \quad (4)$$

Los potenciales químicos de las especies iónicas dependen de sus actividades en solución:

$$\mu_X^{z+} = \mu_X^{\theta_{z+}} + RT \cdot \ln a_X^{z+} \quad (5a)$$

$$\mu_Y^{(z-n)+} = \mu_Y^{\theta_{(z-n)+}} + RT \cdot \ln a_Y^{(z-n)+} \quad (5b)$$

Con:

$\mu_i$  Potencial químico estándar de las especies  $i$  en la actividad de la unidad  $a_i = 1$

## Principio (5/6)

PHYWE

La ecuación (4) puede, por tanto, reescribirse como

$$\Delta\Phi = \frac{1}{nF} (\mu_X^{\theta_{z+}} - \mu_Y^{\theta_{(z-n)+}} + n\mu_{e^-}) + \frac{RT}{nF} \left( \ln \frac{a_X^{z+}}{a_Y^{(z-n)+}} \right) \quad (6)$$

que es la forma de la ecuación de Nernst para el electrodo redox simple (ver ecuación 1).

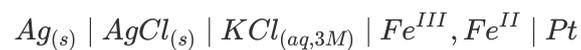
Para el sistema redox empleado aquí, obtenemos:

$$E_{Fe^{III}, Fe^{II}} = E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \left( \ln \frac{a_X^{z+}}{a_Y^{(z-n)+}} \right) \quad (7)$$

## Principio (6/6)

PHYWE

La celda utilizada en este experimento es:



para el que la f.e.m. de la celda ( $E_{cell}$ ) es:

$$\begin{aligned} E_{cell} &= E_{Fe^{III}, Fe^{II}} - E_{Ag | AgCl | Cl^-} \\ &= E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} - E_{Ag | AgCl | Cl^-} \end{aligned} \quad (8)$$

Para las soluciones diluidas utilizadas aquí, las actividades iónicas se han sustituido por concentraciones molares.

## Material

Posición	Material	Artículo No.	Cantidad
1	Cobra SMARTsense - Termopar, -200 ... +1200 °C (Bluetooth + USB)	12938-01	1
2	Cobra SMARTsense - ORP (Bluetooth)	12927-00	1
3	Termopar de vaina, NiCr-Ni, tipo K, -40°C ... +1000°C	13615-06	1
4	CABLE DE CONEX., 32 A, 500 mm, NEGRO	07361-05	1
5	Agitador magnético sin calefactor, 3 l, 230 V	35761-99	1
6	Varilla para agitador magnético, cilíndrica, 30 mm	46299-02	1
7	Soporte para mechero Bunsen 75 cm	37694-00	2
8	Doble nuez	37697-00	2
9	Pinza universal	37715-01	1
10	PINZA DE BURETAS,SOPORTE A ROLOS	37720-00	1
11	Bureta, llave de paso lateral, Schellbach, 50 ml	MAU-24022024	2
12	Platillos de pesado, cuadrados, 84 x 84 x 24 mm, 500unid.	45019-50	1
13	V.D.PRECIP.,ALTO,BORO 3.3,100 ml	46026-00	2
14	V.D.PRECIP.,ALTO,BORO 3.3, 150ml	46032-00	4
15	Matraz graduado, 1000ml, EN 24/29	36552-00	4
16	PIPETA VOLUMETRICA, 50 ML	36581-00	2
17	PERA PARA PIPETA	36592-00	1
18	PIPETA GRADUADA	36589-00	1
19	Embudo, vidrio, diámetro superior 80mm	34459-00	2
20	Embudo, vidrio, diámetro superior 50mm	34457-00	2
21	PIPETAS DE PASTEUR, 250 PZS.	36590-00	1
22	CAPUCHONES DE GOMA, 10 U.	39275-03	1
23	Espátula-cuchara, acero inoxidable	33398-00	1
24	Botella de lavado, plástica, 500 ml	33931-00	1
25	FERRO-II-CIANURO POTASICO, 250 G	30101-25	1
26	FERRO-III-CIANURO POTASICO,100 G	30100-10	1
27	AGUA DESTILADA, 5000ML	31246-81	1
28	Soporte para Cobra SMARTsense	12960-00	2

PHYWE



## Montaje y ejecución

### Montaje (1/5)

PHYWE

Preparar las soluciones necesarias para el experimento de la siguiente manera:

- 0.01 M  $K_4[Fe(CN)_6]$  solución: Pesar 4,2239 g de hexacianoferrato(II) de potasio (prusiato de potasa amarillo:  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ) en un matraz aforado de 1000 ml. Disolver en agua destilada y enrasar con agua destilada.
- 0.001 M  $K_4[Fe(CN)_6]$  solución: pipetear 100 ml de solución de hexacianoferrato(II) de potasio 0,01 molar en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua destilada.
- 0.01 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  solución: Pesar 3,2925 g de hexacianoferrato(III) de potasio (prusiato rojo de potasa):  $K_3[Fe(CN)_6]$  en un matraz aforado de 1000 ml. Disolver en agua destilada y enrasar con agua destilada.
- 0.001 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  solución: pipetear 100 ml de solución de hexacianoferrato(III) de potasio 0,01 molar en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua destilada.

## Montaje (2/5)

PHYWE



Fig. 1: Montaje experimental

- Familiarizarse con el software PHYWE measureLAB utilizando el extenso manual que se encuentra en el programa de inicio bajo .
- Preparar el experimento como se muestra en la fig. 1.
- Colocar las dos buretas, una para la solución de Fe(II) y la otra para la solución de Fe(III), en el soporte de la retorta, enjuagarlas dos veces con la respectiva solución 0,001 molar y llenarlas.

## Montaje (3/5)

PHYWE

- Preparar las soluciones de las muestras a investigar como se indica en la siguiente tabla:

<u>Solución de Fe(II) / ml</u>	<u>Solución de Fe(III) / ml</u>
49	1
48	2
46	4
43	7
38	12
30	20
25	25
20	30
12	38
7	43
4	46

## Montaje (4/5)

PHYWE

- Colocar el vaso de precipitados que contiene la primera solución de muestra en el agitador magnético y poner una barra de agitación magnética.
- Conectar el electrodo de platino, el electrodo de referencia al sensor de ORP Cobra SMARTsense y suméjirlos en la solución.
- Conectar la sonda de temperatura al termopar Cobra SMARTsense y sumergir también en la solución.
- Iniciar el software PHYWE measureLAB (si no se está ejecutando ya).
- Encender los dos sensores (consultar el manual de los sensores).
- Cargar los preajustes para este experimento: P3060967 ( "La ecuación de Nernst con Cobra SMARTsense").
- Si trabaja sin los preajustes, conectar los dos sensores al software (consultar el manual de measureLAB).

## Montaje (5/5)

PHYWE

- Asegurarse de que el modo está ajustado a "Mediciones simples". Para ello, abrir los ajustes, , ir a "Mediciones" y cambiar el modo (ver también la fig. 2).
- Seleccionar en el menú desplegable "Índice" para el eje x.

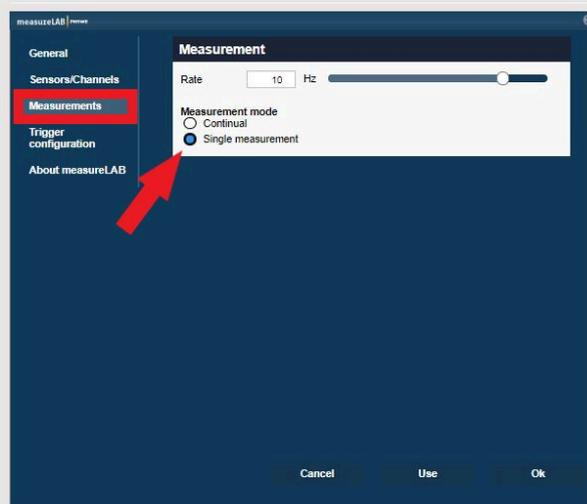


Fig. 2: Modo de medición

## Ejecución (1/2)

PHYWE

- Iniciar la medición pulsando . 
- Registrar la temperatura y la f.m.e. de la celda.
- Enjuagar bien los electrodos en agua destilada, secarlos y colocarlos en la siguiente solución de muestra

**Las soluciones deben cambiarse rápidamente. No permitir que el electrodo de referencia permanezca fuera de la solución durante mucho tiempo.**

- Continuar hasta que se hayan medido todas las soluciones de muestra.
- Detener la medición pulsando . 
- Repetir el procedimiento con las soluciones de 0,01 molar.
- Los datos se guardan dentro del grupo de datos  y pueden exportarse desde allí.

## Ejecución (2/2)

PHYWE

- Iniciar la medición pulsando . 
- Registrar la temperatura y la f.m.e. de la celda.
- Enjuagar bien los electrodos en agua destilada, secarlos y colocarlos en la siguiente solución de muestra

**Las soluciones deben cambiarse rápidamente. No permitir que el electrodo de referencia permanezca fuera de la solución durante mucho tiempo.**

- Continuar hasta que se hayan medido todas las soluciones de muestra.
- Repetir el procedimiento con las soluciones de 0,01 molar.

## Resultados (1/2)

PHYWE

- Traza la f.e.m. de la celda (E) en función de:

$$\ln \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Un gráfico de  $E_{cell}$  contra  $\ln \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]}$  debe ser una línea recta de gradiente  $\frac{RT}{F}$  e intercepta  $E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} - E_{Ag|AgCl|Cl^{-}}$ .

Si se conoce el potencial del electrodo de referencia utilizado, el potencial de electrodo estándar del  $Fe^{III}, Fe^{II}$  se puede determinar el par redox.

## Resultados (2/2)

PHYWE

El gradiente medido (determinado por regresión lineal simple) es de unos 25,2 mV (valor lit:  $RT/F = 25.4 \text{ mV}$  en  $v = 22^{\circ}\text{C}$ ). Los resultados pueden variar.

A partir del valor de  $E_{cell}$  en la intercepción del eje y tenemos  $E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} - E_{Ag|AgCl|Cl^{-}} = 172 \text{ mV}$ .

A  $20^{\circ}\text{C}$  el  $Ag(s) | AgCl(s) | Cl(aq)$  El electrodo de referencia tiene un potencial de  $210 \text{ mV}$ . A partir de esto, el potencial redox estándar

$E^{\theta} [Fe(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-}$  es por tanto  $38 \text{ mV}$  (valor bibliográfico:  $36 \text{ mV}$

(de "R. Parsons, Handbook of electrochemical constants, Butterworth, Londres, 1959).

## Observaciones

PHYWE

$$\ln \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

Solución de Fe(II) / ml	Solución de Fe(III) / ml	$\ln \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$
49	1	-3.89
48	2	-3.19
46	4	-2.49
43	7	-1.79
38	12	-1.09
30	20	-0.39
25	25	0
20	30	+0.39
12	38	+1.09
7	43	+1.79
4	46	+2.49
1	49	+3.19