

¿En qué medida afecta la concentración de los reactivos en una pila galvánica al voltaje generado?

Convocatoria Mayo 2020

Índice

1. Introducción	3
1.1. Objetivo	3
1.2. Selección de variables	4
1.3. Hipótesis	4
2. Metodología	5
2.1. Método	5
2.2. Material	6
2.3. Reactivos	6
3. Resultados	7
3.1. Tabla de datos	7
3.2. Cálculos	7
3.3. Gráficas	8
4. Análisis de resultados	9
5. Conclusión y evaluación	9
5.1. Conclusión	9
5.2. Evaluación	10
6. Bibliografía	11

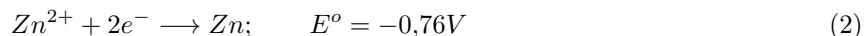
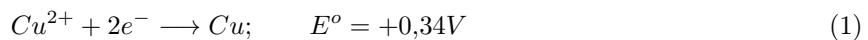
1. Introducción

1.1. Objetivo

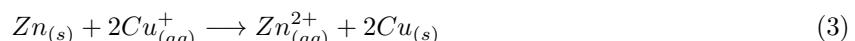
El mundo contemporáneo se mantiene a flote gracias a las tecnologías desarrolladas en los dos últimos siglos. Sin trenes de alta velocidad, barcos de transporte intercontinentales o aviones, nuestros mercados dejarían de producir la riqueza que generan ahora. Y sin móviles, televisiones, fibra óptica u ordenadores, nuestro modo de vida actual sería imposible de llegar a cabo. Algo que todos estos inventos modernos tienen en común es el uso, en mayor o menor medida, de la electricidad. A pesar de ser algo tan simple como el desplazamiento de un punto del espacio a otro de una carga eléctrica, algo experimentado por el ser humano ya en la Antigua Grecia, el poder controlar la corriente de electrones con un fin determinado ha sido uno de los retos más grandes para los científicos de los últimos siglos.

En clase de química estudiamos las reacciones de oxidación y reducción, que consistían en el intercambio entre moléculas de electrones. Como cabe esperar, estos intercambios resultaron tener mucho en común con la creación controlada de una corriente eléctrica, y captaron mi atención al instante. En efecto, al final del tema dimos las pilas galvánicas, celdas electroquímicas capaces de producir una diferencia de potencial de algunos voltios entre sus dos electrodos, utilizando únicamente reacciones químicas de oxidación y reducción. En concreto, estudiamos más en profundidad la pila Daniell.

Todas las pilas galvánicas están compuestas por dos semiceldas, en las cuales se lleva a cabo semirreacciones de oxidación o de reducción, unidas por un puente salino. El puente salino suele ser una disolución saturada de NaCl, u otro compuesto similar, capaz de transportar los iones generados por ambas semiceldas, sin mezclar las disoluciones de ambas, y manteniéndose neutra. Todas las semirreacciones poseen potenciales estándar de reducción (E^o), expresadas en voltios, que representan la diferencia de potencial generada por dicha reacción en relación con un electrodo estándar de hidrógeno, en condiciones estándar. La semirreacción con el mayor potencial estándar de reducción se reducirá, convirtiéndose en cátodo, además de en el agente oxidante; mientras que la otra semirreacción, con menor potencial, pasará a oxidarse, y a ser el anión, además del agente reductor. Para la pila Daniell, las dos semirreacciones presentes son las siguientes:



Y la reacción total es:



La primera de las semirreacciones, al tener mayor potencial estándar de reducción, es el cátodo; la segunda será el ánodo. Para calcular la diferencia de potencial generado, se resta el mayor de los potenciales de reducción menos el menor, $+0,36 - (-0,76) = 1,10V$. El esquema genérico de la composición de una pila Daniell es el siguiente:

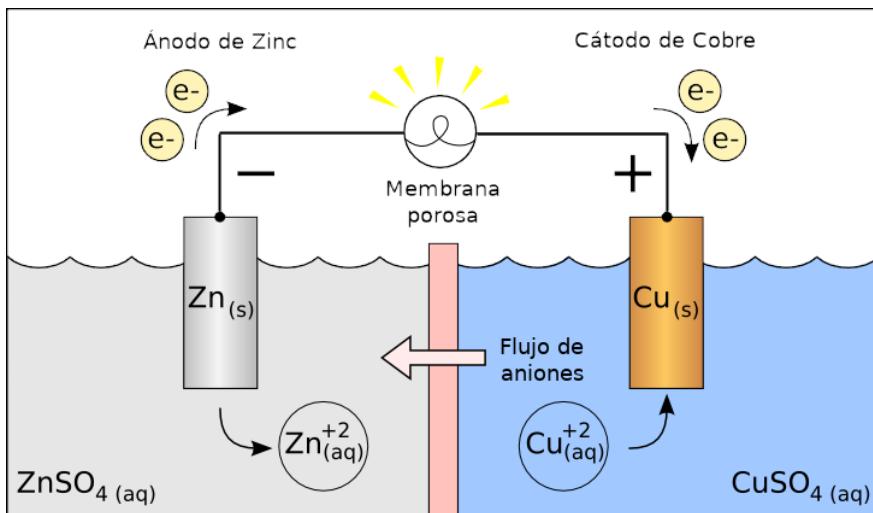


Figura 1: Esquema de una pila Daniell.

Como se ve en la parte izquierda del diagrama, el $Zn_{(s)}$ presente en la barra sumergida en una disolución de $ZnSO_4(aq)$ forma cationes (Zn^{2+}) y electrones libres. Estos últimos pasan a través de un cable hasta una barra sólida de cobre, donde reaccionan con Cu^{2+} para formar Cu . El puente salino entre ambas partes permite el flujo de iones, creando así una corriente eléctrica. Sin embargo, se dijo de forma explícita en clase que este procedimiento solo es aplicable para pilas no solo en condiciones estándar, sino también con disoluciones de molaridad igual. Esto hizo que me preguntara a mí mismo en qué medida afectaría a la pila el que las dos disoluciones que la componen tuvieran molaridades diferentes, o en otras palabras:

¿En qué medida afecta la concentración de los reactivos en una pila galvánica al voltaje generado?

1.2. Selección de variables

Partiendo de la pregunta de investigación anterior, las variables a considerar en esta investigación son la molaridad de las disoluciones de sulfato de cobre y sulfato de zinc (independiente), y la cantidad de voltaje generado por la pila (dependiente).

1.3. Hipótesis

En mi opinión, para que la cantidad de voltaje generado varíe, las concentraciones de las disoluciones tienen que diferir la una de la otra. Es decir, mientras ambas molaridades sean las mismas, el voltaje será el mismo, pues lo único que cambiaría sería el número de electrones e iones en movimiento (la intensidad) y no la diferencia de potencial (el voltaje). En otras palabras, subir o bajar la concentración de ambas disoluciones a la vez varía la potencia de la pila, y no el voltaje generado.

Una vez llegué a la conclusión anterior, razoné que el punto óptimo para una pila Daniell es aquel en el que ambas disoluciones tienen la misma concentración, pues de esta forma se aprovechan todos los electrones e iones liberados en las reacciones de oxidación reducción. Este punto sería un máximo en la función que traza el voltaje de una pila con concentraciones variables. En cuanto las concentraciones difieran, la eficiencia de la pila no será la óptima, y se perderá voltaje.

2. Metodología

2.1. Método

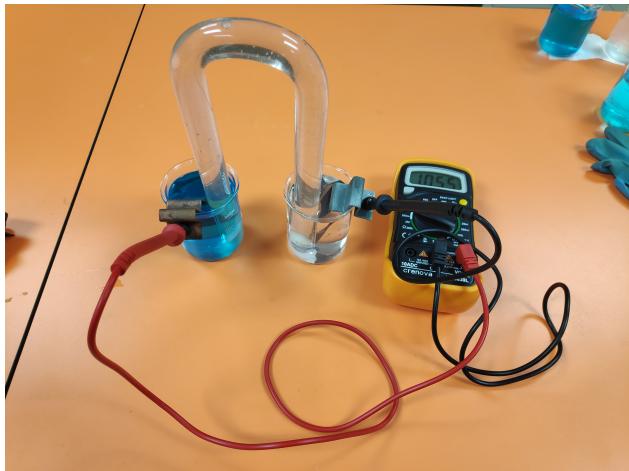
Para poder realizar los experimentos necesarios, primero preparé 14 disoluciones diferentes, 7 de ellas de sulfato de cobre, y las otras 7 de sulfato de zinc. Dentro cada grupo de 7, 3 tenían una molaridad de 0.5, 2 de 0.75, y las otra 2 de 0.25. De esta forma, es posible crear 7 parejas de disoluciones de cobre y zinc de la siguiente manera:

$ZnS0_4$	$CuS0_4$
0.5 M	0.75 M
0.5 M	0.25 M
0.5 M	0.5 M
0.75 M	0.5 M
0.75 M	0.75 M
0.25 M	0.5 M
0.25 M	0.25 M

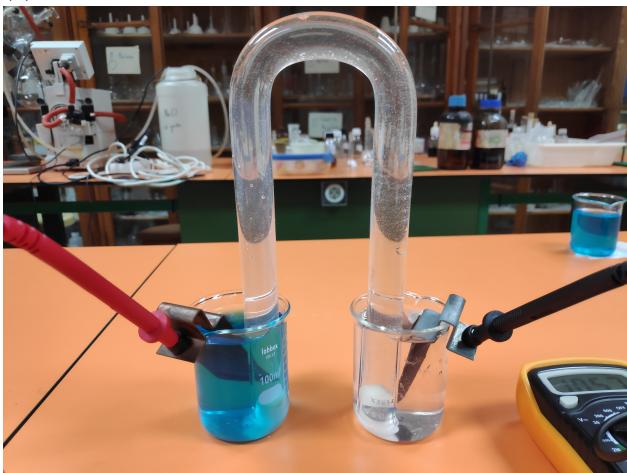
Una vez realizadas las disoluciones, preparé un puente salino utilizando el utensilio de laboratorio adecuado (un tubo de cristal en forma de “U”), llenándolo con una disolución saturada de NaCl, y tapando los dos extremos con algodón. Después introduce un trozo de cobre sólido en la disolución de sulfato de cobre, y un trozo de zinc sólido en la disolución de sulfato de zinc. Finalmente, conecté los dos electrodos de un voltímetro a ambos trozos de metal. Cambiando de disolución los trozos sólidos de metal, el puente salino, y el voltímetro, fui capaz de medir el voltaje generado por las cinco parejas de disoluciones preparadas anteriormente. El error aleatorio del voltímetro es de $\pm 0,01V$.



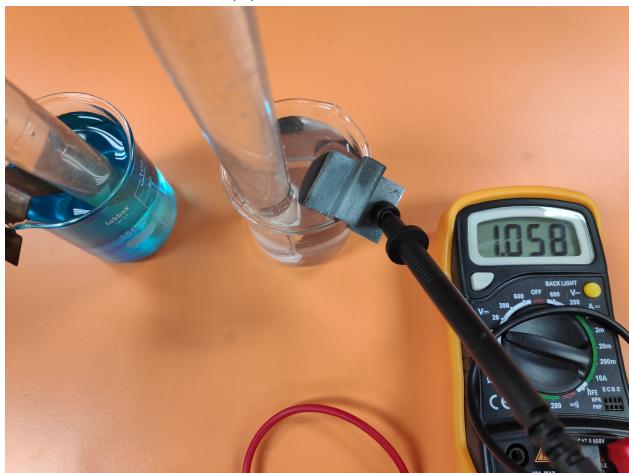
(a) 8 de las 14 disoluciones preparadas para el experimento.



(b) Pila Daniell.



(c) Pila Daniell.



(d) Pila Daniell.

Figura 2: Fotografías del montaje resultante.

2.2. Material

- 10 - vasos de precipitados.
- 1 - puente salino.
- 1 - Pieza de cobre.
- 1 - Pieza de zinc.
- 1 - Voltímetro.

2.3. Reactivos

- $ZnSO_4$, 99 % de pureza.
- $CuSO_4$, 99 % de pureza.

3. Resultados

3.1. Tabla de datos

[ZnSO ₄]	[CuSO ₄]	Resultados (V)
0.5 M	0.75 M	1.1
0.5 M	0.25 M	1.07
0.5 M	0.5 M	1.09
0.75 M	0.5 M	1.09
0.75 M	0.75 M	1.1
0.25 M	0.5 M	1.1
0.25 M	0.25 M	1.08

[ZnSO ₄]	[CuSO ₄]	Resultados (V)
0.25 M	0.25 M	1.08
0.50 M	0.50 M	1.09
0.75 M	0.75 M	1.10

Datos obtenidos para pilas con disoluciones de la misma concentración.

Todos los datos obtenidos.

[ZnSO ₄]	[CuSO ₄]	Resultados (V)
0.25 M	0.50 M	1.10
0.50 M	0.50 M	1.09
0.75 M	0.50 M	1.09

Datos obtenidos para pilas con disoluciones de CuSO₄ con molaridad constante (0.5 M).

[ZnSO ₄]	[CuSO ₄]	Resultados (V)
0.50 M	0.25 M	1.07
0.50 M	0.50 M	1.09
0.50 M	0.75 M	1.10

Datos obtenidos para pilas con disoluciones de ZnSO₄ con molaridad constante (0.5 M).

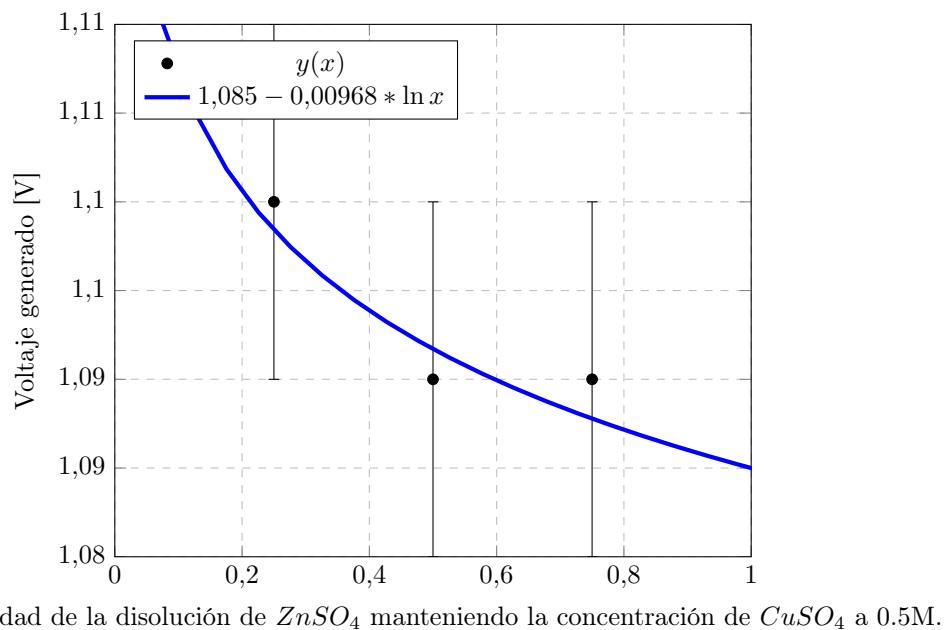
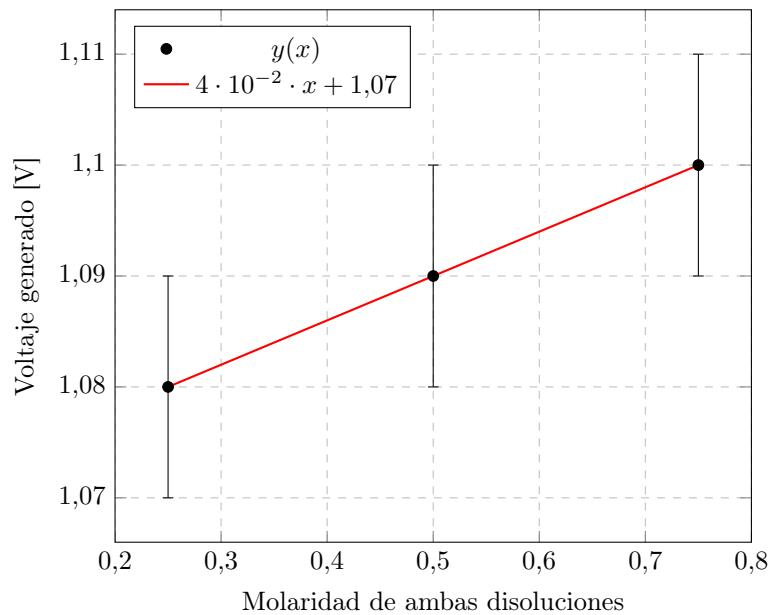
3.2. Cálculos

Cuando ambas disoluciones se mantienen a una concentración igual entre ellas, el voltaje generado aumenta con un ritmo igual a $4 * 10^{-2}V$. El error sistemático, obtenido a través de regresión lineal, es de 1,07V. Sin embargo, esto solo sería cierto en caso de que la relación entre la concentración y el voltaje fuese lineal. Debido a la falta de más datos, es imposible concluir que esta relación sea de otra naturaleza a la lineal, sin embargo.

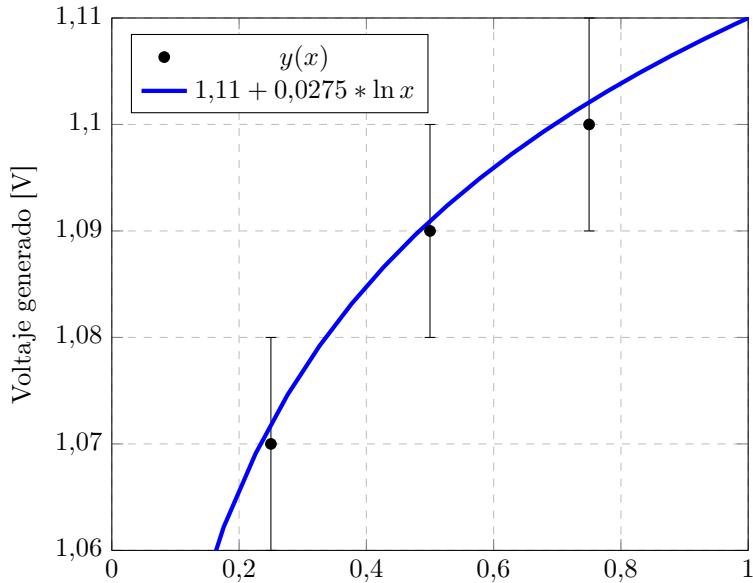
Cuando se mantiene la concentración de la disolución de CuSO₄ constante, el voltaje disminuye conforme lo hace la concentración de la disolución de ZnSO₄. La relación entre ambos parámetros es muy probablemente logarítmica, lo que significa que el ritmo de disminución del voltaje disminuye a su vez conforme evoluciona la curva. El error sistemático es igual a 1,085V.

Cuando se mantiene la concentración de la disolución de ZnSO₄ constante, el voltaje aumenta conforme lo hace la concentración de la disolución de CuSO₄. La relación entre ambos parámetros es también logarítmica. El error sistemático es igual a 1,11V.

3.3. Gráficas



Molaridad de la disolución de $ZnSO_4$ manteniendo la concentración de $CuSO_4$ a 0.5M.



Molaridad de la disolución de $CuSO_4$ manteniendo la concentración de $ZnSO_4$ a 0.5M.

4. Análisis de resultados

A partir de los resultados obtenidos, es posible observar un aumento en el voltaje generado por aquellas pilas con las concentraciones de ambas disoluciones siempre iguales entre ellas conforme van aumentando ambas. Para el caso estudiado aquí en concreto, aumenta con un ritmo igual a $4 * 10^{-2}(V)$. Cuando se mantiene la disolución de $CuSO_4$ a concentración constante, conforme aumenta la concentración de la disolución de $ZnSO_4$ el voltaje generado por la pila disminuye a un ritmo decreciente, similar a una función logarítmica. De manera similar, cuando se mantiene la disolución de $ZnSO_4$ a concentración constante, conforme aumenta la concentración de la disolución de $ZnSO_4$ el voltaje generado por la pila aumenta a un ritmo decreciente también.

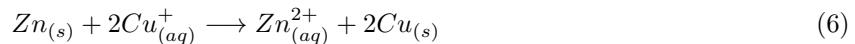
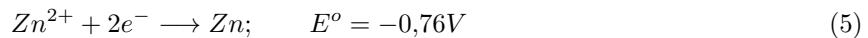
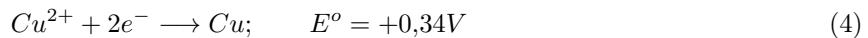
5. Conclusión y evaluación

5.1. Conclusión

Es evidente que la variación en las concentraciones de los reactivos a afectado al voltaje final generado por las pilas galvánicas estudiadas. Sin embargo, en algunos casos lo ha hecho de una forma no predicha en mi hipótesis inicial. En primer lugar, al variar ambas concentraciones a la vez, manteniendo sus concentraciones iguales entre ellas, se ve que hay un incremento positivo conforme se aumenta su molaridad (). En la hipótesis inicial se había deducido que, al ser el voltaje el objeto de estudio, y no la intensidad o potencia de la pila, esta se debería ver invariable, independientemente de las concentraciones de los reactivos (iguales entre ellos), pues lo que realmente importa es la diferencia de potencial generada en las semirreacciones de la pila, que no han cambiado. Es posible que esta discrepancia se deba a que las reacciones que están tomando lugar, debido a una mayor concentración, tienen más facilidad para reaccionar con el resto de reactivos al estar en mayores concentraciones.

En segundo lugar, las variaciones en las concentraciones de las disoluciones, en las cuales no se mantuvo

la molaridad constante entre ambas partes de la pila, demostraron también discrepancias con la hipótesis inicial. En esta última, se propuso que el estado de mayor eficiencia era aquel en el que ambas partes de la pila tenían la misma concentración, y cuánto más alejado estuviese el estado real de pila de este punto óptimo, más disminuiría el voltaje generado. Sin embargo, lo que se observó fue que el incremento de la concentración de la disolución de $CuSO_4$ (manteniendo la molaridad de la disolución de $ZnSO_4$ constante) resultaba en una disminución del voltaje, mientras que en el caso inverso (incremento de $ZnSO_4$ manteniendo $CuSO_4$ constante) resultaba en un incremento del voltaje. Esto se debe a la velocidad de la reacción. En el marco teórico se mostraron los siguientes potenciales estándar de reducción:



Esta información puede ser interpretada de otra forma alternativa. Por la definición de potenciales estándar de reducción, el que el de la reacción del Zn sea mayor al del Cu significa que es más favorable termodinámicamente, o en otras palabras, más fácil de suceder. Cómo describe el Principio de Le Chatelier, al subir la concentración de los productos (la disolución de $ZnSO_4$), la reacción se desplazará hacia el lado de los reactivos ($CuSO_4$) frenándola, y disminuyendo así el voltaje. De la misma forma, al subir la concentración de los reactivos (la disolución de $CuSO_4$), la reacción se desplazará hacia el lado de los productos ($ZnSO_4$) acelerndola, aumentando el voltaje.

Respondiendo a la pregunta de investigación, la manera en la que la concentración de los reactivos en las pilas galvánicas afecta al voltaje generado es muy pequeña, además de condicionada por la naturaleza del cambio (cómo se ha explicado previamente).

5.2. Evaluación

En primer lugar, el error aleatorio en todos los experimentos llevados a cabo es muy alto, y en la mayoría de los casos es igual o mayor a la diferencia entre la medida en cuestión y la anterior, e impide poder llegar a conclusiones más concretas debido a la ambigüedad de los resultados. El voltímetro usado tiene una sensibilidad bastante estándar (0,01V); sin embargo, ha demostrado ser insuficiente para las labores llevadas a cabo en este estudio. Conseguir un voltímetro mejor habría sido de gran ayuda a la hora de poder hallar con certeza la naturaleza de las curvas de ajuste a las gráficas, pero no es estrictamente necesario, y es posible sacar conclusiones racionales de los datos obtenidos.

En segundo lugar, existe un error sistemático excesivamente elevado. A diferencia del problema anterior, esto último no se debe a la sensibilidad y a la precisión del aparato de medición, y muy probablemente ha sido producido por el método utilizado a la hora de calcular el propio error sistemático. Al tener tan pocos datos de los cuales sacar conclusiones, debido a la tediosidad y coste de elaborar aún más pilas Danniell, las curvas de ajustes han hecho el mejor trabajo posible por intentar predecir el comportamiento de los resultados, pero han predicho errores sistemáticos mucho más altos de lo que realmente son en realidad. Esto, sin embargo, no afecta realmente a la forma en la que se relacionan las concentraciones de las disoluciones con el voltaje generado, por lo que no es un problema crítico.

A pesar de estos problemas, es necesario mencionar que el equipo utilizado para construir las pilas, además de los reactivos químicos, eran de buena calidad, y no mostraron ningún defecto. Además, la elaboración de las disoluciones fue cuidadosa, además de supervisada.

En conclusión, vistos los resultados, además de los errores presentes, considero que las conclusiones obtenidas en el apartado 5.1 son pertinentes y siguen el método científico de la mejor forma posible.

6. Bibliografía

- <https://www.quora.com/Electrochemistry-What-is-an-intuitive-explanation-of-the-Nernst-Equation?share=1>
- <https://chemistry.stackexchange.com/questions/124702/electrochemistry-conditions-for-voltage-to-increase-in-a-galvanic-cell>
- <https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuaci>
- <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/daniell-cell>
- https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_equation <https://www.thoughtco.com/nernst-equation-electrochemistry-equations-606454>