

PRÁCTICA 6: LEY DE NERNST

Objetivo de la práctica

Verificar experimentalmente la ley de Nernst y determinar la constante de Faraday.

Fundamento teórico

Cuando dos disoluciones de distinta concentración están separadas por una membrana permeable, se produce un flujo de iones a través de la membrana desde la zona más concentrada a la menos concentrada. Esta difusión de materia conlleva también un movimiento de cargas (es decir, una corriente eléctrica). Si la membrana es permeable sólo a los iones de un tipo, la difusión a favor de un gradiente de concentración supone al mismo tiempo una descompensación de carga de signo contrario en las dos disoluciones, apareciendo por lo tanto una diferencia de potencial eléctrico entre los dos lados de la membrana. Esta transferencia de materia y carga evoluciona hasta que los procesos contrapuestos se compensan, alcanzando así una situación de equilibrio dinámico. La relación entre el potencial eléctrico y las concentraciones a ambos lados de la membrana en esta situación está dada por la ley de Nernst:

$$V_{AB} = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C_B}{C_A}\right)$$

donde:

- C_A y C_B son las concentraciones de las dos disoluciones
- R es la constante de los gases, de valor $R=8.31 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$,
- T es la temperatura absoluta,
- F es la constante de Faraday
- z es la carga del ión que se difunde.

Método experimental

Preparad 100 ml de una disolución 0.01 M de KCl y otros 100 ml de una disolución 0.001 M, también, de KCl a partir de la disolución 0,1M que se os proporciona.

Para la experiencia, se dispone de una célula electroquímica con dos compartimentos (A y B) separados por una membrana permeable sólo a los cationes (K^+). En cada una de las cámaras de la célula hay acoplado un electrodo (siempre el mismo). Los dos electrodos, a su vez, van conectados a un multímetro para determinar la diferencia de potencial que se establece entre las dos disoluciones. La cámara B, que denominaremos celda de referencia, contiene 50 ml de la disolución 0.01 M de KCl, y en ella se alojara

el electrodo de referencia, conectado necesariamente a tierra en el multímetro (entrada COM). La cámara A contendrá inicialmente 45 ml de la solución 0.001 M de KCl, que se irá modificando a lo largo de la práctica. En esta cámara se sumergirá el electrodo de trabajo, conectado al multímetro a través de la entrada V/ Ω . Para las medidas, el multímetro debe tener seleccionada la escala indicada por 200 mV, en la cual las lecturas se harán directamente en mV.

La diferencia de concentraciones entre las dos disoluciones genera difusión de cationes a través de la membrana. En este primer ensayo pasan de la cámara B (mayor concentración inicial de K^+) a la cámara A (menor concentración inicial). La disolución en B, al perder sólo iones positivos, se irá cargando negativamente (exceso de iones Cl^-), y lo contrario ocurrirá en la celda A. Se producirá así una polarización de cargas entre ambas cámaras, con una diferencia de potencial y un campo eléctrico que se opone precisamente al movimiento por difusión de los iones. Cuando se compense la transferencia de cargas con el fenómeno de difusión entre las dos celdas se alcanzará un valor estable de la diferencia de potencial (V_{AB} en la ecuación de Nernst).

En esta práctica precisamente vamos a medir esta diferencia de potencial para diferentes valores iniciales de la concentración en la cámara A, sin modificar la concentración inicial de la cámara B. Para cambiar en cada ensayo la concentración en la cámara A se irán añadiendo fracciones de 1 ml de una disolución 0.1 M de KCl.

La temperatura a lo largo de la experiencia debe mantenerse constante. Para medir la temperatura y observar su variación a lo largo de la práctica, se dispone de un termómetro suspendido en un matraz sobre una disolución de KCl. Como mínimo se registrará su valor al inicio de la sesión de prácticas y al final de la misma, aunque es aconsejable tomar una lectura durante el desarrollo de la sesión.

Para obtener buenos resultados, es conveniente esperar el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio: entre 5 y 10 minutos de espera para cada medida. La determinación de la asimetría entre los electrodos es también un aspecto importante de la práctica. Tratándose de dos electrodos nominalmente idénticos, la medida de la diferencia de potencial entre ellos sobre una misma disolución debería proporcionar un valor nulo. Sin embargo, esto no ocurre siempre, y habrá que corregir esta asimetría para sumarla con su signo a todas las medidas realizadas con esos electrodos. Para ello, se mide la diferencia de potencial entre los electrodos cuando ambos están sumergidos en un vaso de precipitado que contiene una disolución. Los dos electrodos en el vaso se mantienen suspendidos con ayuda de las pinzas y cuidando que la parte sumergida no toque las paredes. Se utilizarán dos disoluciones: una, 0.001M y otra, 0.01M. Antes de cada medida, las disoluciones se agitan manualmente durante 15 segundos, se deja reposar otros 30 segundos y se toma la lectura del multímetro.

Cada vez que se añada un nuevo alícuota de la disolución 0.1M a la cámara A se homogeneiza con ayuda del agitador magnético para asegurar la homogeneidad de la disolución. Se pasan los electrodos del vaso a su correspondiente celda, manteniéndolos suspendidos con ayuda de las pinzas y sumergiéndolos sin que toquen paredes o imán. Se deja en reposo el sistema durante 5 minutos y se toma la lectura del multímetro.

Se hacen sucesivas adiciones de 1 ml de la disolución 0.1 M de KCl hasta completar 8 determinaciones y se van tomando los correspondientes valores de asimetría en el vaso y la diferencia de potencial en la célula con cada par de concentraciones iniciales (C_A , C_B).

Las concentraciones de la celda A se calculan para cada determinación de ΔV , a partir del volumen de disolución 0,1M añadida y de la concentración y el volumen previo existente en la cámara A. Se debe completar la Tabla 1 con esas concentraciones finales.

Tabla 1

Dato	Volumen añadido de 0.1 M KCl (ml)	Volumen final en A (ml)	Concentración molar en A (C_A) (moles/l)
1	0	45	
2	1	46	
3	2	47	
4	3	48	
5	4	49	
6	5	50	
7	6	51	
8	7	52	
9	8	53	

Análisis de los resultados

Con las medidas obtenidas, construid la tabla de datos (Tabla 2) con los valores de V_{AB} (ordenadas) frente a los de $\ln(C_B/C_A)$ (abscisas). Representad gráficamente los datos y valorad si se comportan linealmente.

Según la ley de Nernst, la relación entre ambas magnitudes es lineal. Mediante el correspondiente ajuste de la recta de regresión, determinad la pendiente y el término independiente con sus respectivas incertidumbres. Representad gráficamente la recta obtenida. ¿Se observa alguna desviación sistemática en los datos experimentales

respecto a la recta? ¿Es el coeficiente de regresión r compatible con el de una línea recta?

Utilizando el ajuste realizado, calculad la constante de Faraday (F) con su incertidumbre. Discutid si el resultado obtenido se corresponde con el valor teórico de la constante de Faraday y, si no es así, analizad los defectos en el procedimiento experimental que hayan podido causar la desviación obtenida.

Tabla 2

Dato nº.	DDP medida (con su signo)	Asimetría (con su signo)	V_{AB} (V)	$\frac{C_B (molar)}{C_A (molar)}$	$\ln \frac{C_B}{C_A}$
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					