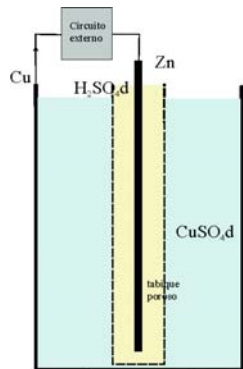


# La pila Daniell en el aula de Química



Fig.1



Vaso de cobre  
Fig.2

En 1839 en su libro titulado “Introduction to Chemical Philosophy”, publica el inglés Daniell la primera pila electroquímica, que todavía se estudia en las clases de Química, en las Enseñanzas Medias, cuya foto y esquema se adjunta (fig.1 y 2).

Se basaba en las tendencias de dos metales, cobre y cinc, puestos en contacto entre si y con las disoluciones de sus sales forma de sulfatos. Naturalmente vamos a reproducir un montaje en la actualidad. Para eso contamos con dos vasos de precipitados, dos chapas de cobre (rojizo) y de cinc (grisáceo), y en cada vaso o hemicelda, disponemos de disoluciones 1M de sulfato de cobre (II) (azul) y sulfato de cinc (II) (transparente), todo ello unido a través de un voltímetro didáctico, para que el alumno pueda ver la diferencia de potencial establecida (fig.3 y 4)



Fig.3

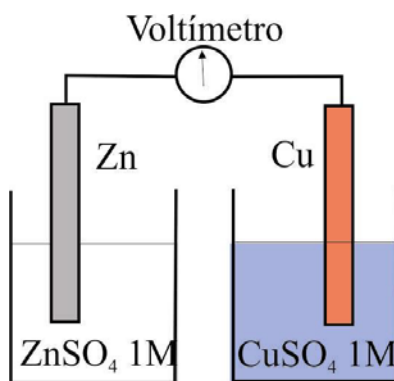


Fig.4 (esquema)

Naturalmente el sistema no funciona dado que el circuito está abierto, hay que unir los dos recipientes con el llamado “puente salino”, que no es mas que un papel de filtro doblado y humedecido con una disolución salina (fig.5 y 6 (esquema).

Al principio el voltímetro que tarda en estabilizarse marca 1,03V, pero al cabo de cierto tiempo ya indica 1,08V (1,1V en condiciones estándar) (fig.7)



Fig.5 (detalle del puente salino)

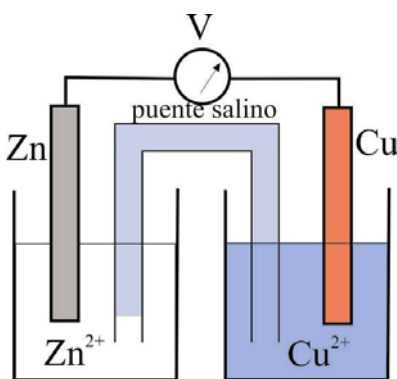


Fig.6(esquema)

Si la conexión con pinzas de cocodrilo, desde la barra de Cu, no se hace al polo positivo del voltímetro, el voltímetro no marca o lo que indica tiene el signo negativo como vemos (fig.8). Quiere decir que el sentido de la corriente que circula va desde la barra de cobre a la barra de cinc, y por lo tanto el cobre será el polo positivo de la pila.

En consecuencia los electrones circularán en sentido contrario e irán del Zn al Cu. Por lo tanto:



Fig.7

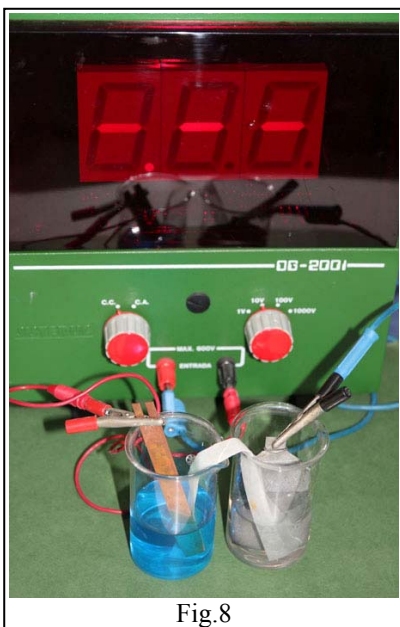


Fig.8

El  $\text{Cu}^{2+}$  de la disolución, tomará dos electrones para depositarse como Cu sobre la lámina de cobre, con lo cual la concentración de la disolución disminuirá, haciéndose el color azul que depende del complejo que forma el  $\text{Cu}^{2+}$ , se hará menos intenso, mientras que el cinc de la lámina oxidándose al perder 2 electrones, pasará a  $\text{Zn}^{2+}$ .

La hemicelda donde ocurre la oxidación recibe el nombre de ánodo, mientras que aquella donde se produce la reducción es el cátodo<sup>1</sup>, y se puede recordar por las reglas vocal y consonante, dado que el lugar y el proceso comienzan con ese tipo de letras.

El proceso redox que tiene lugar es el siguiente y el esquema de lo que ocurre en la pila es el dado (fig.9)

ánodo	$\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	oxidación	vocales
cátodo	$\text{Cu}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Cu}$	reducción	consonantes

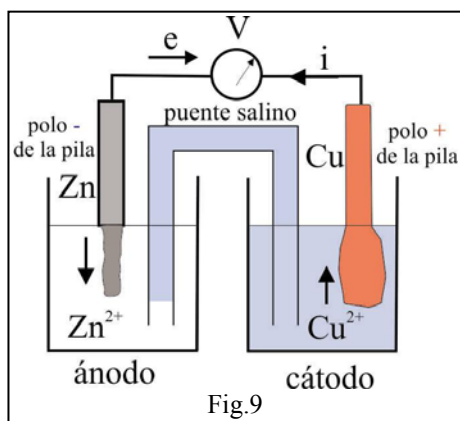


Fig.9

La pila se puede esquematizar por los procesos que tienen lugar siguiendo el orden alfabético; primero lo que ocurre en el ánodo y después lo que pasa en el cátodo, tal como se indica en el esquema:

La doble barra pretende indicar el puente salino

Simbología de la pila			
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(1\text{M})//\text{Cu}^{2+}(1\text{M})/\text{Cu}$			
ánodo	→	cátodo	
orden alfabético			



Fig.10 (después de 24h)

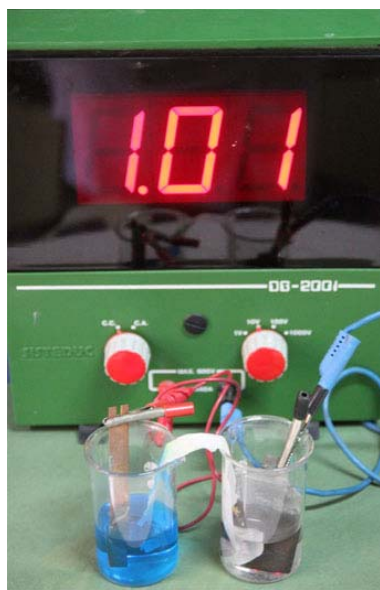


Fig.11 (después de 76h)

De forma que al cabo del tiempo, la barra de cinc se va gastando mientras que la de cobre va engrosando en la parte sumergida, al mismo tiempo que la diferencia de potencial que marca el voltímetro va disminuyendo. A las 24 horas transcurridas de funcionamiento continuado, la fotografía del montaje muestra una diferencia de potencial de 1,03V (fig.10). Sin embargo 4 días después, marcaba 1,01V (fig.11). Este hecho lo explicó Nernst, al formular las ecuaciones que regulaban la variación de los potenciales de reducción con la concentración de los reaccionantes.

En el proceso de la pila Daniell  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ ,  $\Delta E = \Delta E^{\circ} - (0,06/n) \log Q$ .

Q es el cociente de la reacción y n el número de electrones que se transfieren por mol de Zn que se disuelve, o por mol de  $\text{Cu}^{2+}$  que se deposita, en este caso 2.

Teniendo en cuenta que las concentraciones de los sólidos se consideran la unidad, para cada elemento de la pila Daniell, en su hemicelda sería:

$$E_{\text{oxidante}} = E_0 - (0,06/n) \log (1/[\text{Cu}^{2+}]) = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}];$$

$$E_{\text{reductor}} = E_0 - (0,06/n) \log ([\text{Zn}^{2+}]) = -0,76 - 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}].$$

Conforme pasa el tiempo la concentración del oxidante es  $< 1\text{M}$ , y  $0,03 \log [\text{Cu}^{2+}] < 0$ , con lo que el potencial de reducción disminuye, mientras que el del reductor aumenta, como se observa (fig.12).

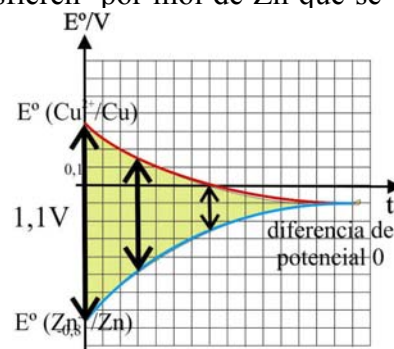


Fig.12

<sup>1</sup> Estos nombres de origen griego los puso Faraday por indicación de su amigo y escritor Whewell, en función de los fenómenos electromagnéticos que estaban de moda en ese época, al margen de las transferencias electrónicas, dado que esta partícula se nombraría y descubriría 60 años después.

Cuando se igualan, se alcanza el equilibrio,  $Q=K$ , y el voltímetro marcará 0.

Si en lugar de disponer de una barra de cobre tuviéramos una moneda de 5 céntimos de euro de oro nórdico (88% de Cu), manteniendo el mismo dispositivo, observaríamos que el voltímetro marca cerca de 1V. (fig.13 y 14)

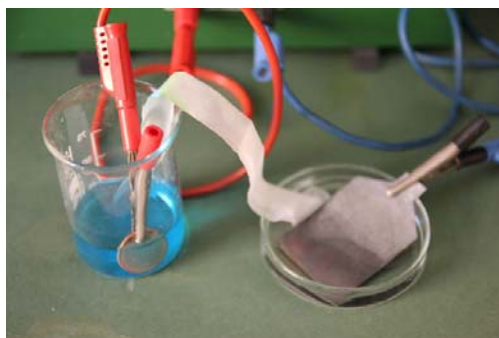


Fig.14(detalle)



Fig.13