

Pilas de concentración

En la pila Daniell, observábamos que se originaba una corriente eléctrica, por la diferente tendencia a ganar o perder electrones, de una sustancia sobre otra, debido a sus diferentes potenciales de reducción. Decíamos que el Cu^{2+} de una disolución de sulfato de cobre(II), ganaba 2 electrones pasando a Cu metálico, electrones que tomaba del Zn, que a su vez los perdía transformándose en Zn^{2+} . Por este motivo mientras la disolución de sulfato de cinc se hacía mas concentrada, la de sulfato de cobre (II), se convertía en mas diluida, hasta que se igualaban los potenciales, momento en el que la diferencia de potencial se hacía 0, y la intensidad de la corriente también lo era.

Basándose en ello, se podría establecer una pila, con un mismo elemento, el cobre, en diferente concentración de sus sales. En este caso se convertiría en una pila de concentración.

En nuestro caso vamos a crear unas pilas de concentración $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}(0,1\text{M})//\text{Cu}^{2+}(1\text{M})/\text{Cu}$ y $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}(0,01\text{M})//\text{Cu}^{2+}(1\text{M})/\text{Cu}$.

Al aplicar las expresiones de Nernst, al oxidante y al reductor (ver Pilas1), la expresión de la diferencia de potencial producida quedaría, teniendo en cuenta que se desplazan 2 moles de electrones por mol de

cobre disuelto, sería:
$$ddp = 0,03 \log \left(\frac{\text{Concentración mayor}}{\text{Concentración menor}} \right)$$
.

El problema de estas pilas es que la diferencia de potencial obtenida es siempre muy pequeña, y puede descender rápidamente en función del gasto energético que haga la corriente eléctrica producida.

En nuestro experimento hemos partido de una disolución saturada a 25°C, de sulfato de cobre(II) pentahidratado, aproximadamente 0,9M, para obtener la disolución concentrada, y después hemos diluido a 10 y a 100, hasta obtener disoluciones 0,09M y 0,009M. Se distinguen fácilmente por la intensidad de su coloración azul, debido al complejo que forma el Cu(II), con 4 moléculas de agua.

En principio el montaje fue el que se observa en la figura 1 y 2.

Se dispuso de un cronómetro para averiguar la variación de la diferencia de potencial con el tiempo. Sin embargo se vio que no hacía falta ya que la fotografía digital con que se toman los datos, ya dispone de un cronómetro que indica con un error de +/- 1s, el tiempo en el que se hace cada foto, de forma que por diferencia, se puede hallar el intervalo entre valor y valor. Si no se empleara la fotografía digital para la toma de datos no quedaría más remedio que montar el cronómetro.



Fig.1



Fig.2

Cuando se hizo la práctica, se observó que el sistema tarda bastante tiempo en estabilizarse hasta alcanzar un valor máximo, y después va disminuyendo hasta alcanzar un valor mínimo, a partir del cual vuelve a subir. Se debe tener en cuenta que las sobretensiones que se producen en el transcurso del proceso redox son muy grandes, y que si es muy lento, se produce por evaporación una modificación adicional de la concentración en las dos hemiceldas.

Se toma una disolución 0,9M y otra 0,009M, en sendos vasos de precipitados de 100mL, uniendo las láminas de cobre, de cada disolución, al polo positivo la más concentrada y al polo negativo la menos, con un voltímetro didáctico que nos da milivoltios y conectando ambos vasos por un puente salino, como indica la figura 3.



Fig.3

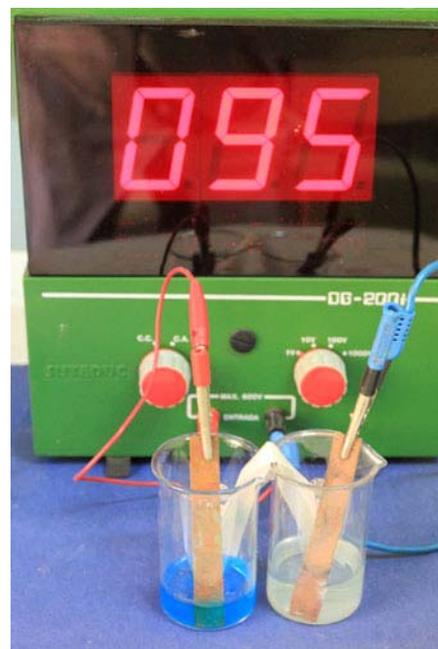


Fig.4

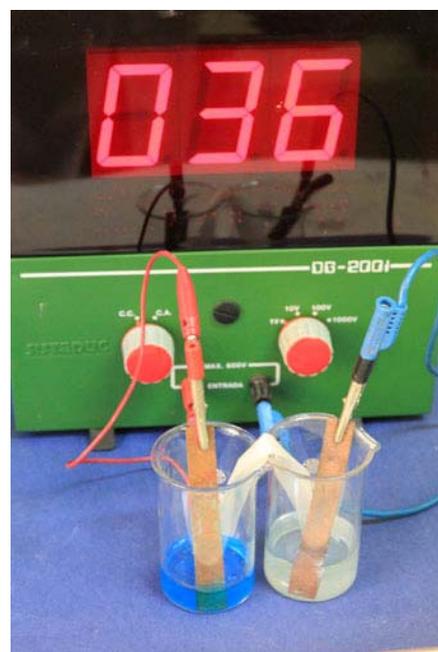


Fig.5

Después de media hora de oscilaciones de voltaje, se estabilizó en 95 mV, bajando rápidamente, hasta 79, 63, 45 y 36 mV (fig.4 y 5) pero al llegar a este valor otra vez ascendió hasta 65mV, por lo cual solo hemos tomados los valores anteriores para elaborar una gráfica diferencia de potencial/ tiempo (fig.6).

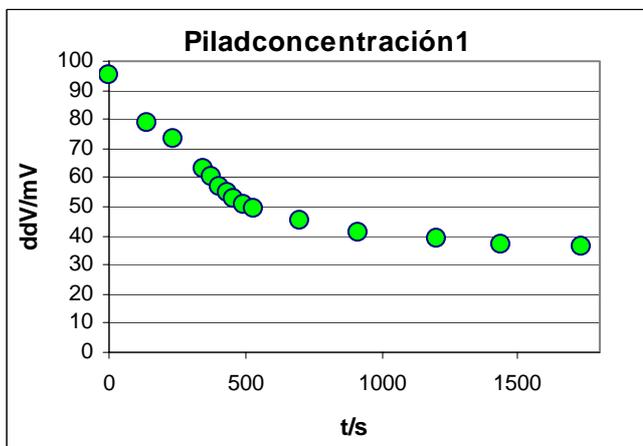


Fig.6

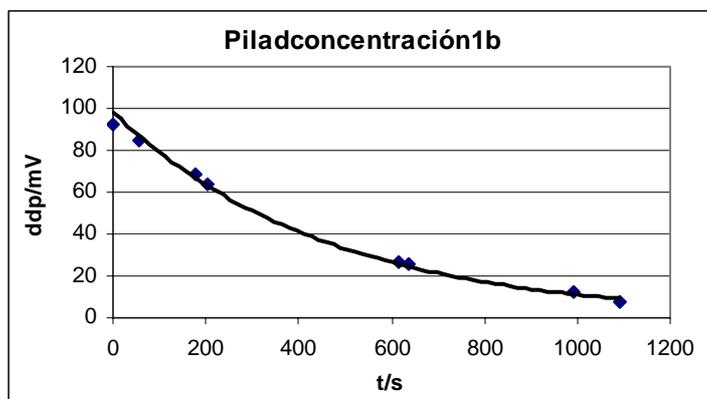


Fig.7

En otra muestra se consiguió llegar al 0 de diferencia de potencial, prácticamente en 1100s. Esto fue debido a que al producirse muy rápidamente la caída de potencial, el efecto de la modificación de la concentración por evaporación se minimizó. El error del voltímetro es de 1 mV. La línea de tendencia se muestra en la fig.7.

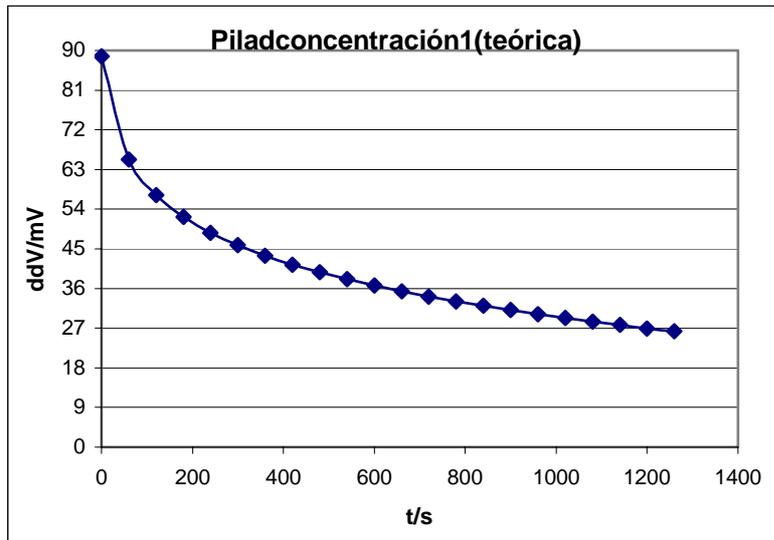


Fig.8

La gráfica teórica (fig.8), muestra en el primer tramo temporal mucha mayor pendiente, posiblemente en la práctica, no ocurre porque la sobretensión producida, atenúa el descenso de la diferencia de potencial.

Sin embargo con un montaje casero, partiendo de las mismas concentraciones y empleando un voltímetro digital, el tiempo de descarga se hace mucho mas grande (3 días), así como el tiempo de estabilización del voltaje (1día). Naturalmente este hecho hace que el efecto de modificación de la concentración por evaporación del disolvente sea mayor, y por lo tanto también lo será el error.

El montaje sería el dado (Fig.9 y 10). En tres días, la caída de potencial es desde 42 mV, hasta 28mV.

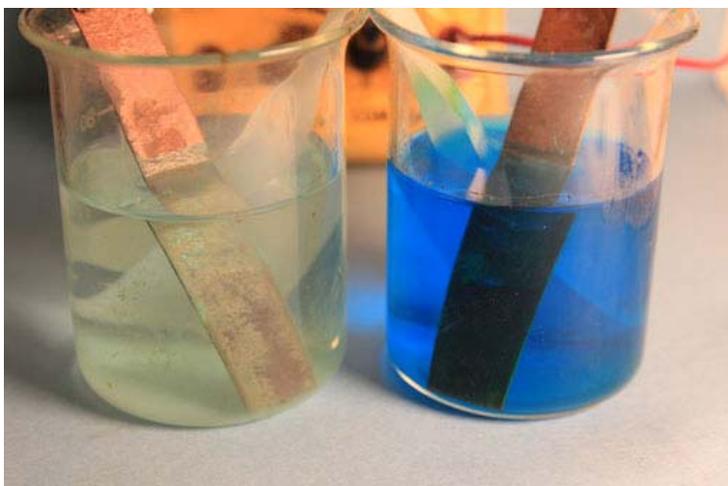


Fig.9

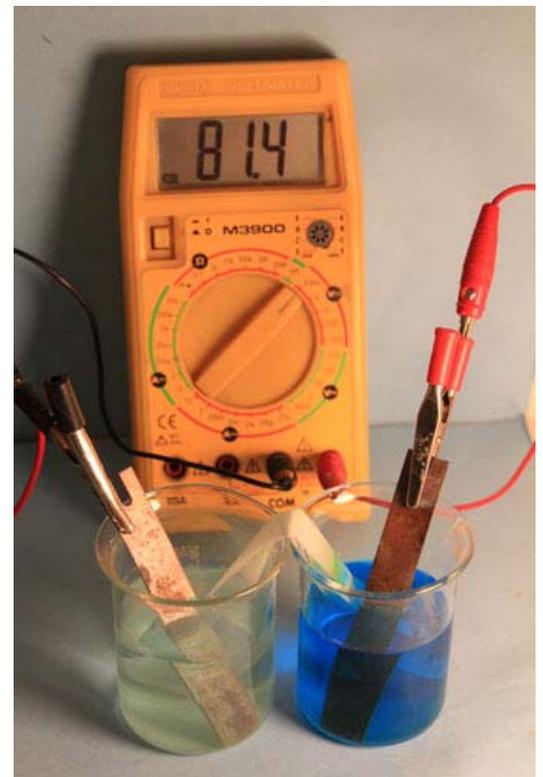


Fig.10