

PILA DANIELL

Objetivos:

- A).- Construcción de un sistema (uno de los mas simples y fáciles de realizar, pero de gran importancia) en el que se transforma energía química en energía eléctrica: generador de corriente continua electroquímico (pilas).
- B).- Observación practica de la existencia de la corriente eléctrica mediante un galvanómetro. Y posteriormente observar efectos sobre distintos receptores (bombilla de linterna “de vela”, de 6 V; 50 mA, diodo LED, . . . etc).
- C).- Realizar medidas eléctricas fundamentales (con polímetro comercial).
- D).- Entender los parámetros fundamentales de un generador eléctrico: fuerza electromotriz y resistencia interna.
- E).- Establecer consideraciones sobre montajes en serie y paralelo de varias pilas así construidas, relacionándolos con aspectos del apartado B.

Observaciones.-

1.- La parte de la Química que estudia las relaciones entre la corriente eléctrica y la Química se llama Electroquímica; esta se desdobra en dos partes:

- A) Cuando se tiene en cuenta la corriente eléctrica se tiene la electrólisis, como la clásica del agua; las ley fundamental son las Leyes de Faraday de la electrólisis $m = (i \times t \times P_{atm}) / n \times 96500$. (Surge de involucrar la carga de 1 mol de electrones a la estequiometría de la reacción asociada a los electrodos.
- B) Cuando se tiene en cuenta la tensión, se tienen las pilas electroquímicas; la ley fundamental es la Ley de Nerst:

$$V = - n F \mathcal{E}^0 + \text{“otros términos menores”}, \text{ que dependen de la temperatura y de las concentraciones (estos términos menores se estudiarán en cursos superiores).}$$

Donde: \mathcal{E}^0 es la fuerza electromotriz; n es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación-reducción y F es la constante de Faraday (que es la carga eléctrica, en coulombios de un mol de electrones, que vale aproximadamente 96500 C)

2.- Los principales fundadores de esta parte de la Química fueron Volta y después Faraday, el cual generó nombres como electrodo, ánodo, cátodo, . . . , etc .

3.- Históricamente, se tiene que estos descubrimientos – a principios y a mediados del siglo XIX han tenido la misma importancia en la sociedad como antiguamente fue el del fuego.

Materiales: Frasco plástico de lejía; 100 gr de sulfato de cobre; sal común, hilo o lámina de cobre; lámina de cinc y sulfato de cinc (este se puede sustituir por el mas asequible cloruro de sodio), tarro o maceta pequeña para las plantas; algo de alquitrán, pegamento o o cera de vela; bombilla linterna “de vela” de 6V;50mA; 20 cm de hilos conductor corriente .

Procedimiento:

- 1.- Se toma la maceta y se obstruye el agujero inferior con alquitrán, cera de vela o pegamento. Una vez conseguido esto se coloca dentro de un recipiente que debe proceder de un envase de lejía.
- 2.- Se sujetan (o sueldan) dos láminas – una de cobre y otra de cinc – a sendos cables conductores finos.
- 3.- Se preparas las disoluciones de sal y de sulfato de cobre lo mas concentradas posible.
- 4.- Entre el espacio que hay entre la maceta y el envase que la contiene se introduce agua salada (en principio cuanto mas salada mejor, ya que de esta manera se tendrá mayor conductividad eléctrica).

Es decir se llena el recipiente exterior – hasta la mitad aproximadamente – y se coloca encima la maceta prepara antes a tal fin; se observa que el nivel de agua salada sube, conviene que no desborde, ya que no debemos despilfarrar la sal.

5.- Se espera a que se vea humedecida la superficie interior de la maceta – proceso que puede tardar unos 10 minutos, según el grosor de la maceta – se llena con una disolución lo mas concentrada posible de sulfato de cobre, hasta tener un nivel adecuado. (Este aspecto es importante si se quiere que los resultados sean inmediatos).

6.- Se introduce en la disolución de sal una lámina de cinc – que debe estar lo mas limpia posible - ; y en la disolución de sulfato de cobre la otra lámina de cobre.

7.- Se coloca entre los cables que conectan las láminas una bombilla de linterna “de vela”; este término es bastante impreciso, para evitar esta incertidumbre, la bombilla debe ser de 6V ; 50 mA, para ver reflejados los efectos esperados; es decir: que se encienda.

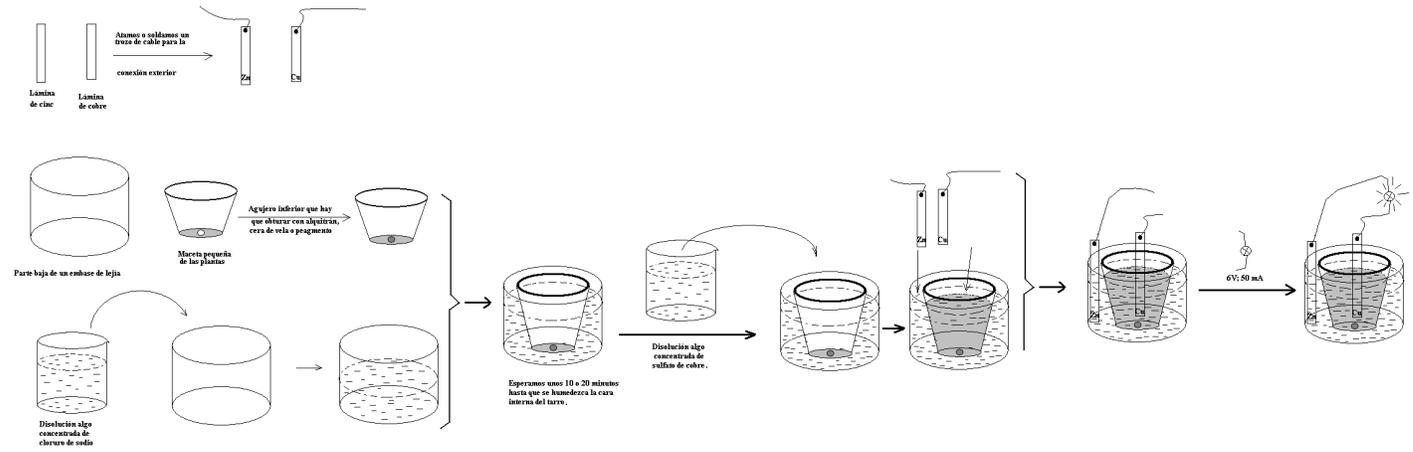
8.- Mediante un polímetro, operando como voltímetro y en escala de los 20 V en corriente continua, se conectan ambos electrodos de la pila; se debe observar que el valor de la tensión ronda los 1.1V. Este valor que es medido en circuito abierto se le llama “fuerza electromotriz” de la pila y viene a ser el máximo valor de tensión que puede dar la pila.

9.- En este y solo en este caso (pilas suficientemente gastadas, suponemos que la nuestra se comporta como tal), se dispone el polímetro como amperímetro en la escala de los 200 mA, observándose que la corriente que se mide es la máxima. (en cursos superiores, a este valor se le llamará “corriente Norton”).

No se puede hacer lo mismo con pilas comerciales ya si así se hiciera se fundiría el fusible, hay que recurrir a otros métodos para hallar el valor de la “corriente Norton”.

10.- Por último, si hacemos el cociente entre la tensión hallada de la pila en circuito abierto (fuerza electromotriz) y el valor de la intensidad en cortocircuito (“corriente Norton”) tenemos el valor de la resistencia interna de la pila.

Todo ello debe ser realizado, según la figura:



Observaciones.

- 1.- En principio el envase destinado a contener la maceta no es necesario que sea procedente de un envase de lejía, pero debe hacerse así porque dicho envase nos recuerda permanentemente que las sustancias que contiene son tóxicas (como el sulfato de cobre).
- 2.- En teoría, en vez de la disolución de cloruro de sodio, debiera ser de sulfato de cinc; esta sal es algo mas difícil de conseguir, que el cloruro de sodio, la función de este es similar a la de aquel (la de que la conductividad interna de la pila sea grande).
- 3.- A las láminas de cobre y de cinc se les llaman electrodos, y a las sustancias conductoras, como la sal, electrolitos. El electrodo de cobre es el “polo positivo”; y el electrodo de cinc constituye lo que se llama “polo negativo”.
- 4.- Si se conecta simplemente a una bombilla de linterna “a secas” es muy probable que no se observa nada; esto es debido a que las bombillas de linterna corrientes solo se ven encenderse a partir de 100 o 200 mA, y la pila genere una intensidad mucho menor, de ahí lo de especificar los 6V; 50 mA para la bombilla antes referida.
- 5.- Podría pensarse que en vez de una bombilla de linterna se colocara un diodo LED; si esto se hiciera así sin mas, tampoco se observaría nada; aunque el diodo LED requiere una intensidad muy débil, lo que ocurre es que este solo empieza a brillar a partir de los 1.7 V (para lo de color rojo), y la pila solo da 1.1 V.
- 6.- Se puede insertar el diodo LED si se conectan dos pilas en serie, el resultado de funcionamiento esta garantizado, ya que entre ambas suman entonces 2.2 V, valor mas que suficiente para encender el diodo LED.
- 7.- El valor de la fuerza electromotriz es un valor característico de la naturaleza de los reactivos de la reacción química asociada y de concentración presente de estos.
- 8.- Los valores numéricos mas representativos para una pila son: su fuerza electromotriz (que se mantiene casi constante) y su capacidad (de suministrar carga), dado en miliamperios hora (mA –h); y su resistencia interna (cuanto mas gastada la pila mayor será el valor de su resistencia interna). Hay otros parámetros como el envejecimiento o tiempo de autodescarga; relación peso – energía suministrada, etc.
- 9.- Se puede tener cualquier valor de tensión poniendo un número suficiente de pilas en serie (de ahí el nombre de “pila”)
- 10.- Se puede sustituir las sustancias implicadas en la pila, pero entonces la fuerza electromotriz será distinta ya que la reacción química es distinta; por ejemplo si en vez

de sulfato de cobre ponemos ácido nítrico, y sustituimos la lámina de cobre por un electrodo de carbón se tiene la pila de Grove, que tiene una fuerza electromotriz se unos 2 V, valor mas que suficiente para iluminar un LED, cosa que con la anterior no se puede.

11.- Las pilas indicadas anteriormente fueron las primeras que históricamente tuvieron importancia; se llamaban pilas húmedas. El inconveniente es que como tenían líquidos, y por ello no podrían tener movilidad, y es por esto, lo que posteriormente se fabricaron las llamadas “pilas secas” que si se podrían mover (en equipos portátiles). En la actualidad se tienen las ácidas, mas antiguas – que consisten en una pasta de cloruro amónico y dióxido de manganeso, con el polo positivo de carbón- y las alcalinas, mas difíciles de fabricar y que en ellas se sustituye el cloruro amónico por hidróxido de potasio.

En la actualidad emergieron las “pilas de litio” que tienen propiedades (parámetros) muy superiores a las clásicas, pero son mucho mas sofisticadas que aquellas y como actualmente se están investigando con mucho interés - sobre todo para automóviles- teniéndose lo que se llama secreto industrial, y debido a esto es por lo que, de momento, no se puede hacer una descripción detallada de estas.

12.- Vamos a esbozar de manera intuitiva la ley de Nerst.- Se tiene que toda reacción química está asociada a una energía que si midiera a volumen constante se llama energía interna (se suele simbolizar por U).

En la naturaleza, cuando hay un intercambio de energía, la naturaleza siempre cobra un tributo – llamado entropía, y se simboliza por S – por el que al menos una parte de la energía intercambiada se transforma en calor; la interpretación standard de este término es que representa el desorden ganado por el sistema en el transcurso de la transformación (esto es muy análogo a que en cualquier compra, en la que siempre hay que pagar el IVA).

Lo que es importante recordar es que en cualquier tipo de proceso que se de en la Naturaleza siempre es mayor que cero (en nuestra analogía es que es ilegal el no pagar el IVA).

Entonces – y en pocas palabreas- se tiene:

Máxima cantidad de energía útil – que se suele llamar energía libre y suele simbolizarse por G -), y es la energía eléctrica que nos da la pila asociada con esa reacción química

Se tiene:

$$U = \text{calor} + G.$$

Pero esto sería a volumen constante; pero nosotros siempre tenemos la influencia de la presión atmosférica, - que aproximadamente la podemos considerar constante - ; entonces en estas condiciones tenemos que considerar procesos (reacciones) a presión constante; y para ello modificamos la igualdad anterior añadiendo un término asociado a la presión; esto es ponemos el término PV (P es la presión y V es el volumen); luego:

$$U = \text{calor} + UV + G \text{ (volvemos a insistir que G esta asociada a la energía eléctrica que da la pila).}$$

Existe un término que se llama entropía y que suele simbolizarse por S y está asociado al calor desprendido en todo proceso; en este curso solo asumiremos que es un factor de proporcionalidad de la temperatura; es decir: energía en forma de calor absorbido por el medio exterior = T · S).

Actualizando la última expresión:

$U = T \cdot S + P \cdot V + G$; (observar la analogía del IVA, que nosotros utilizaremos como regla mnemotécnica:

El dinero que lleva el cliente cuando hace de una compra, parte de él se va al impuesto del IVA (que corresponde a la entropía: T · S); además tiene que pagar la ganancia del comerciante – algo tiene que ganar el comerciante – (esto corresponde al término asociado a la presión atmosférica, y que representamos por el término P.V); y lo que queda es lo que vale realmente el objeto de la compra (que corresponde a nuestra G) ;

Luego:

Por un lado:

$G = U - TS + PV$ (los libros suponen el resultado de - (- PV), pero de momento esto nos da igual).

Esto es cierto pero no es muy riguroso; los libros siempre se refieren a los términos energéticos mediante variaciones, esto se simboliza por letra griega Δ, haciendo:

$\Delta f = f_2 - f_1$, que significa Δ = valor final – valor inicial,

lo que se representa por la U para ponerlo correcto pondremos:

$G = U - TS - PV \rightarrow \Delta G = \Delta U - \Delta TS - \Delta PV$;

Ahora, analizaremos someramente el término: PV , esto es para relacionarlo con el trabajo o energía de presión, que es – P.V. (el porque de esto es que un gas desprende energía cuando se descomprime y la presión final es siempre menor que la inicial, es por esto por lo que es siempre negativo).

Sustituyendo, se tiene:

$\Delta G = \Delta U - \Delta TS - \Delta PV \rightarrow \Delta G = \Delta U - \Delta TS - \Delta (- PV) \rightarrow$

$\Delta G = \Delta U - \Delta TS + \Delta (PV)$, reagrupando términos $\Delta G = \Delta(U + PV) - \Delta(TS)$;

El término U + PV está asociado al calor medido a presión constante y que los libros llaman entalpía (no confundirlo con entropía que dijimos antes)

Resumimos: si nos preguntan cual es el valor real del objeto en nuestra compra tenemos que decir: lo que vale realmente el objeto es el dinero que pagamos por él (nuestra U de antes), menos lo que tuvimos que pagar por el IVA (la TS de antes) y la ganancia que se lleva el comerciante (el término PV de antes).

Por otro lado, el valor real del objeto es el beneficio de la función de este, en nuestro caso es la fuerza electromotriz (tensión) de la pila.

Luego:

$$U - TS - PV = G \rightarrow \text{o mejor: } \Delta G = \Delta U - \Delta TS + \Delta (PV)$$

Ahora pasamos a “la parte eléctrica” de ΔG ;

Recordemos: energía eléctrica:

$E = Q.V$; $Q = nF$, donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción química de red-ox; y F es la constante de Faraday y que representa la carga eléctrica de 1 mol de electrones; V es la tensión de la pila

Al final se tiene:

$$E = Q . V \rightarrow U - TS - PV = (nF).V \rightarrow \text{o mejor:}$$

$$\Delta U - \Delta TS + \Delta (PV) = - (nF). \Delta V; \quad \text{siendo } \Delta V = \mathcal{E} \text{ (fuerza electromotriz)}$$

Los libros añaden un signo menos a $(nF). \Delta V$, esto es porque al considerar los incrementos o variaciones (Δ), hay que seguir el mismo convenio para todos los términos bajo la influencia del Δ ; dicho convenio es el de la IUPAC, que es muy simple: cuando el sistema pierde una propiedad, esta se considera negativa; y cuando la gana se considera positiva.

Como la pila da tensión, esta pierde energía y para mantener la coherencia con el empleo del signo Δ , esta resulta negativa.

En definitiva, se tiene:

$$\Delta G = - nF\mathcal{E}^0 ,$$

lo del superíndice 0 , se refiere a que esta aparece en tablas, y como tal fue medida en condiciones estándar (t = 25°C y presión 1 atm).

Esta la primera parte de la que se llama ecuación de Nerst, esta ecuación tiene otros términos, pero sus valores son pequeños y dependen de la temperatura y de las concentraciones de los reactivos que forma la pila (estos términos se estudiarán en cursos superiores).

12.- Para distintos tipos de pilas existen unas tablas en las que se reflejan valores que después estarán asociadas a sus valores de fuerza electromotriz que determinan los distintos electrodos de la pila.

13.- En esta pila se pueden considerar:

Proceso anódico (se da una oxidación: el cinc pierde 2 electrones):

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2 e^-$; Según las tablas $\epsilon = - 0.76 V$ siendo ϵ , el potencial de reducción (respecto al hidrógeno).

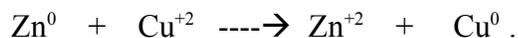
Proceso catódico (se da una reducción: el cobre gana 2 electrones):

$Cu^{+2} + 2 e^- \rightarrow Cu^0$; según las tablas: $\epsilon = + 0.34 V$ siendo ϵ , el potencial de reducción (respecto al hidrógeno).

Como la reacción global de la pila es:

$Zn + CuSO_4 \rightarrow Zn SO_4 + Cu$ (se suman las dos ecuaciones anteriores: los procesos anódico y catódico)

Que también se puede expresar de manera general como:



Componiendo las 2 primeras expresiones para obtener esta última se ha de poner:

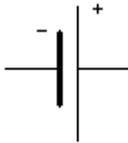
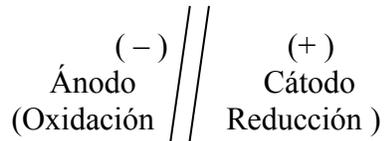
Fuerza electromotriz de la pila o tensión en circuito abierto: f.e.m. = $\epsilon \Rightarrow$

$$\epsilon_{(pila)} = \epsilon_{(cátodo)} - \epsilon_{(ánodo)} \Rightarrow \epsilon = +0.34 - (-0.76) = + 1.1 V .$$

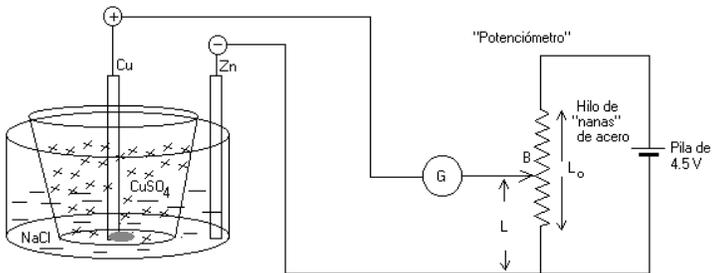
14.- En general, en Electroquímica una pila se simboliza poniendo el símbolo del metal del electrodo que forma el cátodo, seguido después de una barra inclinada por el ión asociado en la disolución

(especie oxidada); a continuación se ponen dos barras paralelas que se puede asociar al puente salino ó al tabique poroso, a continuación se pone el ión activo (oxidante) que en el ánodo, y después de otra barra se pone el metal que forma el ánodo.

Por ejemplo: en la pila Daniell =>



15.-.- La fuerza electromotriz de una pila se puede medir sin voltímetro por comparación con otra de valor conocido por medio de un potenciómetro y un galvanómetro. Esto es según la figura:



Se tiene que cuando $G = 0$ (no pasa corriente) $\Rightarrow V_A = V_B$; entonces se puede establecer la relación:

Si L_0 corresponde a 4.5 V , entonces L deberá corresponder con x

Luego:

$$x = \frac{4.5 \times L}{L_0} \quad (\text{en voltios})$$

REPASO.- Completar el cuadro siguiente:

MAGNITUD	SIGNIFICADO	ESQUEMA	EXPRESIÓN	UNIDAD	EXPRESIONES ALTERNATIVAS	VALOR TEORICO	VALOR EXPERIMENTAL
FUERZA ELECTROMOTRIZ.							
INTENSIDAD.							
TENSIÓN .							
RESISTENCIA							
POTENCIA							

REPASO.- Completar el cuadro siguiente (solución):

MAGNITUD	SIGNIFICADO	ESQUEMA	EXPRESIÓN	UNIDAD	EXPRESIONES ALTERNATIVAS	VALOR TEORICO	VALOR EXPERIMENTAL
FUERZA ELECTRO-MOTRIZ.	Energía gastada por el generador en hacer mover la unidad de carga eléctrica (tomada esta positiva) a lo largo de todo el circuito.		$V = \epsilon - I_x r$ En circuito abierto: $I = 0 \Rightarrow V = \epsilon$	Voltio	$\epsilon = - \Delta G / nF$		
INTENSIDAD.	Movimiento ordenado de cargas eléctricas.		$I = Q / t$	Amperio = (1 Coulomb / 1seg.)	$I = V / R$		
TENSIÓN .	Energía asociada a la carga eléctrica.		$V = E / Q$	Voltio = (1 julio)/(1 Coulomb)	$V = I_x R$		
RESISTENCIA	Oposición de un cuerpo al paso de la corriente eléctrica		$R = V / I$	Ohmio: Ω = (1 Volt /1 Amp)	$R = \rho l / S$		
POTENCIA	Energía disipada en la unidad de tiempo.		$W = I . V$	Watio : W 1W = (1 julio) /(1 seg)	$W = I^2/R$ $= V^2/R$		

Las imágenes reales sobre la práctica son las siguientes:



