



Muntatge de piles Daniell i mesura de la seva força electromotriu

Lluís Nadal i Balandras

(Centre de Documentació i Experimentació de Ciències. Actualment a l'IB Lluís de Requesens de Molins de Rei)

Dibuixos: Francesc X. Congost

Objectiu:

Preparar piles Daniell corresponents a diferents reaccions i mesurar-ne la força electromotriu estàndard.

Introducció:

En primer lloc cal distingir les piles pensades per a ser utilitzades com a font d'energia, per exemple la pila Leclanché, les piles i acumuladors recarregables de níquel-cadmi, les piles de plata, mercuri, liti... i les piles utilitzades per a mesurar la força electromotriu d'una reacció com ara la pila Daniell. Aquesta mesura de la força electromotriu pot ser útil per a preveure l'espontaneïtat d'una reacció, la posició d'un equilibri...

Les piles Daniell acostumen a tenir una resistència interna molt elevada (alguns milers d'ohm) de manera que en general no poden fer funcionar un motor o encendre una bombeta. La seva força electromotriu només es podrà mesurar amb un instrument de gran impedància d'entrada (en realitat es mesura el potencial en extrems de la pila i aquest només coincideix amb la força electromotriu si no circula intensitat de corrent per la pila), per exemple un polímetre digital (una impedància d'entrada de 10 M Ω deixa circular un corrent menyspreable) però no amb un polímetre analògic normal que té una impedància baixa (20 k Ω /V) (la intensitat ja no seria menyspreable). En aquest darrer cas, s'ha d'utilitzar el clàssic muntatge potenciomètric o algun dels moderns circuits seguidors de tensió amb amplificador operacional que tenen una impedància d'entrada quasi infinita (T Ω).

El pont salí.

La pila Daniell està formada per dos elèctrodes metàl·lics, submergits cadascun en una dissolució contenint els seus ions. Per tal de que no es barregin, les dues dissolucions es poden separar per un separador porós: terra cuita, porcellana sense esmaltar, vidre sinteritzat... però llavors apareix un potencial d'unió líquida degut a la diferent mobilitat dels ions de les dues dissolucions, el qual origina un error en la mesura de la força electromotriu de la pila. Aquest potencial es pot eliminar quasi completament si s'interposa un altre electròlit entre les dues dissolucions en el qual les mobilitats de l'anió i del catió siguin aproximadament iguals. Aquest electròlit s'anomena pont salí i alguns dels possibles són: clorur de potassi, nitrat de potassi, nitrat d'amoni, clorur d'amoni, acetat de liti... Una altra condició que ha de complir l'electròlit del pont salí és que no ha de reaccionar amb cap de les altres dues dissolucions: per exemple no es pot utilitzar un pont salí de clorur de potassi si una de les dissolucions conté ions plata però sí que es podria utilitzar un pont salí de nitrat de potassi.



Hi ha varies maneres de fer ponts salins (figura 1): el de l'esquerra és ple d'agar-agar al 4% i nitrat d'amoni al 10% (o qualsevol altre electròlit convenient). S'omple en calent tal com es veu a la figura 2. Quan es refreda és sòlid (si s'ha d'utilitzar uns quants dies s'ha de mantenir en contacte amb dissolució d'electròlit per tal de que no es ressequi). El del centre que acaba amb capil.lars, s'omple xuclant la dissolució concentrada d'electròlit. No cal que el tub per xuclar estigui soldat al tub en U, pot estar encolat amb "Araldit". El de la dreta porta unes peces de ceràmica porosa o vidre sinteritzat, encolades amb "Araldit" als extrems dels tubs i s'omple per dalt utilitzant una xeringa o un embut amb tub flexible i prim.

Els tres tipus poden estar fets amb tubs prims i si es vol amb tubs de plàstic. S'utilitzen tal com es veu a la figura 3.

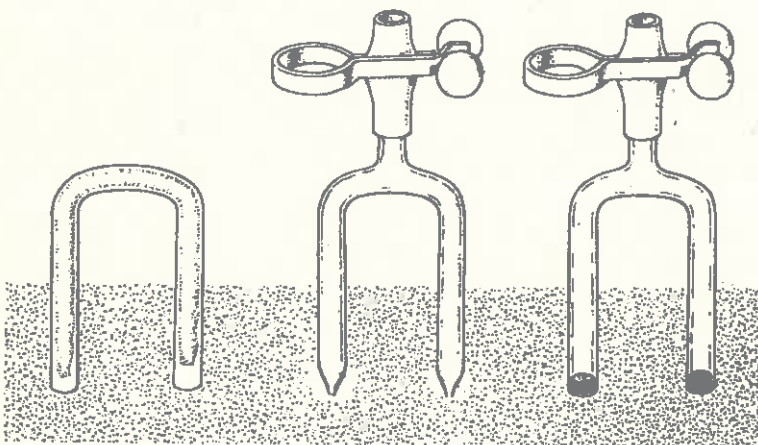


figura 1

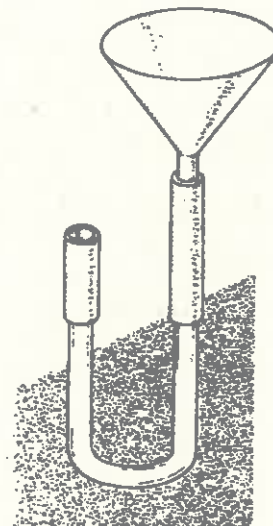


figura 2

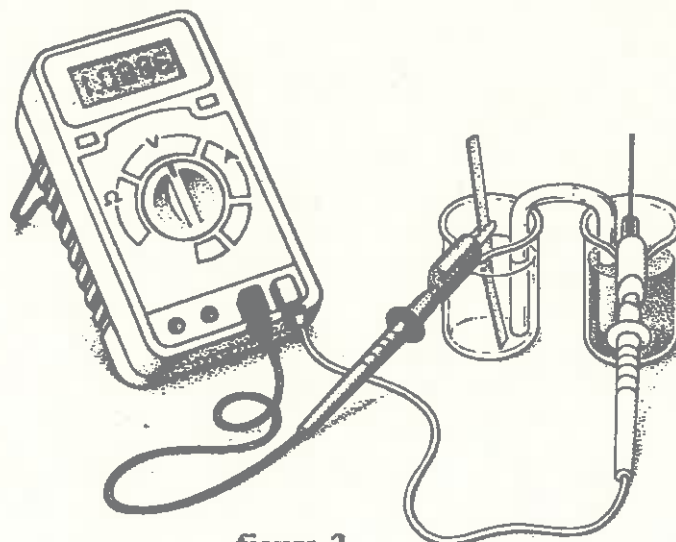


figura 3



Apart dels mètodes tradicionals que s'han exposat, el més ràpid i senzill és el següent (figura 4) que a més té l'avantatge de necessitar molt poca quantitat de cada dissolució:

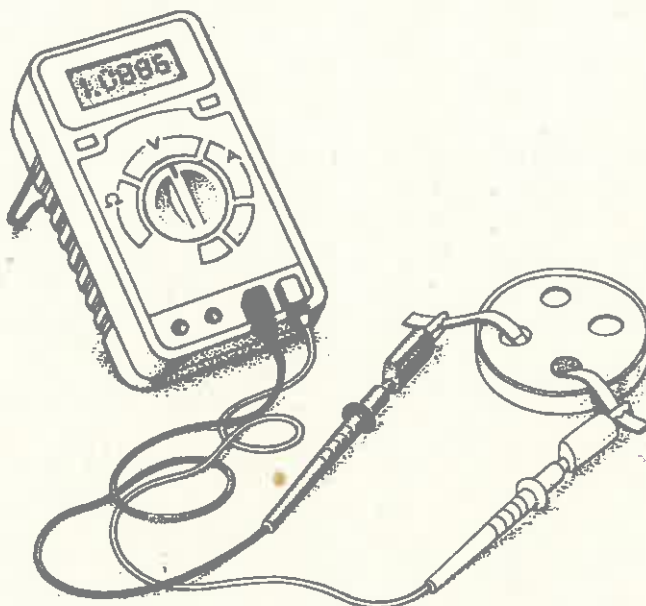


figura 4

Procediment:

Comencem pel **pont salí**: es prepara al **bany maria**, una dissolució d'agar-agar al 3% (pot variar entre l'1% i el 4%) amb un 10% de nitrat d'amoni. Cal escalfar fins que s'hagi dissolt tot l'agar-agar, moment en el qual la dissolució serà completament transparent. S'aboca la dissolució en una càpsula de Petri i es deixa reposar tapada fins que solidifiqui (d'una a 3 hores, segons la temperatura ambient: a més temperatura més temps). Es necessiten uns 40 cm³ de dissolució per a cada càpsula.

Caldrà preparar dissolucions 1M de: sulfat de coure(II) (escalfant), sulfat de zinc, sulfat de ferro(II) (aquesta no es conserva i convé preparar-la al mateix dia) i de nitrat de plom(II). Com a elèctrodes s'utilitzen fils o tires de planxa estretes, prèviament rascats amb paper de vidre o un "cutter", de: coure (es pot utilitzar fil elèctric), zinc, filferro (prèviament submergit en àcid clorhídric per a eliminar el recobriment de zinc) i plom.

Quan el pont salí de la càpsula està solidificat es fan quatre forats amb un tub d'assaig, es treu l'agar-agar tallat, s'omplen els quatre forats amb cadascuna de les dissolucions 1M (utilitzant comptagotes), es posen un parell d'elèctrodes a les pinces d'un polímetre digital (posat en l'escala de 2V), se submergeixen en les dissolucions respectives dels seus ions i es mesura la força-electromotriu, la qual correspondrà aproximadament al potencial estàndard de la pila (el potencial és estàndard a 25 °C i 1 atm, suposant que els elèctrodes són purs i les dissolucions 1M estan ben preparades). Es repeteix amb tots els elèctrodes fins que s'hagin fet totes les possibilitats (tots els parells diferents possibles que són 6). No s'ha de tardar massa temps per tal d'evitar la difusió dels diferents ions pel pont salí.



Si el potencial indicat pel polímetre és positiu, l'elèctrode connectat al cable roig és el positiu. Si el potencial indicat és negatiu, l'elèctrode del cable roig és el negatiu.

Els resultats es poden posar en una taula com la següent, escrivint el potencial en la casella que tingui la combinació correcta de signes:

		Cu	Fe	Pb	Zn
+	Cu				
	Fe				
	Pb				
	Zn				

En aquesta altra taula hi figuren els potencials de reducció estàndard dels diferents elèctrodes i les forces electromotrius de les diferents piles (en V), per tal de que es puguin comparar amb els resultats experimentals de la taula anterior:

		Cu	Fe	Pb	Zn
			-0,4402	-0,126	-0,7628
+	Cu 0,337		0,7772	0,463	1,0998
	Fe				0,3226
	Pb		0,3142		0,6368
	Zn				

Cal recordar que la reacció en el pol positiu és una reducció i en el pol negatiu una oxidació. Les reaccions anteriors són espontànies, això vol dir que s'han d'escriure de manera que el potencial sigui positiu.

Seguretat i residus.

Tots els ions dels metalls pesats són tòxics. Les úniques precaucions en quant a la seguretat són rentar-se les mans després de fer les manipulacions corresponents i evidentment no ingerir les dissolucions, especialment la de plom(II). Pel que fa referència als residus, les dissolucions emprades, es poden afegir a una dissolució de carbonat de sodi on els metalls



pesats precipitaran en forma de carbonats. Aquests es filtren i es llancen en un recipient per a recollir les deixalles de productes sòlids. L'agar-agar amb nitat d'amoni es pot llançar a les escombraries.

Qüestions.

1) A partir de les mesures efectuades justifica si la reacció següent, és espontània cap a la "dreta" o cap a l'"esquerra" en condicions estàndard (25°C, 1 atm i concentració 1M):



2) Seria adequat un pont salí de clorur de potassi si hagués d'estar en contacte amb una dissolució d'ions plom(II)?

3) Suposant que es coneix el potencial de reducció estàndard del zinc que és -0,7628 V, com es pot calcular el potencial estàndard de reducció del plom a partir de les mesures efectuades?

4) Si vulguéssim mesurar la força electromotriu estàndard de la reacció:



ens trobaríem amb el problema de que mentre el zinc és un metall i per tant es pot utilitzar d'elèctrode, el clor és un gas i no pot fer d'elèctrode. Com es podria fer aquesta pila?

Bibliografia.

Selley, N.J. Experimental Approach to Electrochemistry. Edward Arnold. 1976.

Respostes a les qüestions.

1) Fent les mesures corresponents s'haurà vist que el ferro és l'elèctrode positiu i el zinc el negatiu, per tant el ferro s'ha de reduir i el zinc oxidar, això vol dir que la reacció és espontània cap a l'esquerra.

2) No, els ions clorur reaccionarien amb els ions plom(II) i precipitaria clorur de plom(II).

3) Experimentalment s'haurà obtingut la força electromotriu estàndard E^0 de la reacció (escrita de manera que sigui espontània d'esquerra a dreta): $\text{Pb}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Pb} + \text{Zn}^{2+}$
 $E^0 = E^0(\text{Pb}) - E^0(\text{Zn})$, i per tant $E^0(\text{Pb}) = E^0 + E^0(\text{Zn})$.

3) S'hauria d'introduir un metall inert (per exemple platí) en una dissolució 1M d'ions clorur i fer bombollear pel seu voltant gas clor a una pressió d'1 atm, de manera semblant a com es fa l'elèctrode d'hidrogen. No seria convenient utilitzar clorur de potassi en el pont salí pel fet de que podria introduir ions clorur en la dissolució d'ions clorur (i llavors ja no seria 1M), però sí que es podria utilitzar nitrat de potassi.