

COMPORTAMIENTO SINGULAR DEL COBRE EN LAS DISOLUCIONES QUE CONTIENEN CATIONES EXTRAÑOS

por JULIO PALACIOS

Catedrático de la Universidad de Madrid

Director del Centro de Estudios de Física de la Universidad de Lisboa

(Recibido el 5 de abril 1950)

ABSTRACT. — The author describes the phenomena owing in galvanic cells consisting of copper and zinc electrodes submerged in a concentrated solution of $ZnSO_4$. The observed e. m. f. raises and oscillate rapidly depending on different factors.

A theoretical explanation of the observed facts is offered, which is based on the author's theory of galvanic elements.

Cuantos han tratado de medir el potencial de un metal sumergido en una disolución que contiene iones de otro hacen notar lo difícil que es obtener resultados fidedignos. El propio Nernst, fundador de la Electroquímica, afirma que tal potencial no tiene valor fijo, sino que depende de circunstancias fortuitas de las que no es posible tomar cuenta. Sin embargo, aparte del interés teórico que puedan tener tales potenciales, es seguro que desempeñan papel importante en fenómeno de tanta trascendencia y actualidad como el de la corrosión. En este trabajo vamos a describir un experimento que quizá sirva para descubrir una de las causas por las que dichos potenciales parecen no tener valor fijo.

Sumérjase en una disolución concentrada de SO_4Zn , por ejemplo 1 molar, un electrodo de zinc y otro de cobre, y trátese de medir la f. e. m. de la pila así formada mediante un potenciómetro (fig. 1), con un galvanómetro que tenga poca inercia. Sirve muy bien el galvanómetro de Baldwin con mancha luminosa, eje con un solo gozne (unipivot) y con una sensibilidad aproximada de 10 cm por cada microamperio. Cuando se

haya conseguido aproximadamente el ajuste del potenciómetro, manténgase cerrados los interruptores 1 y 2. Se notará un movimiento continuo de la mancha luminosa indicador de que la f.e.m. crece paulatinamente y, al cabo de algunos minutos se verá que la mancha ejecuta rapidísimas excursiones, a modo de sacu-

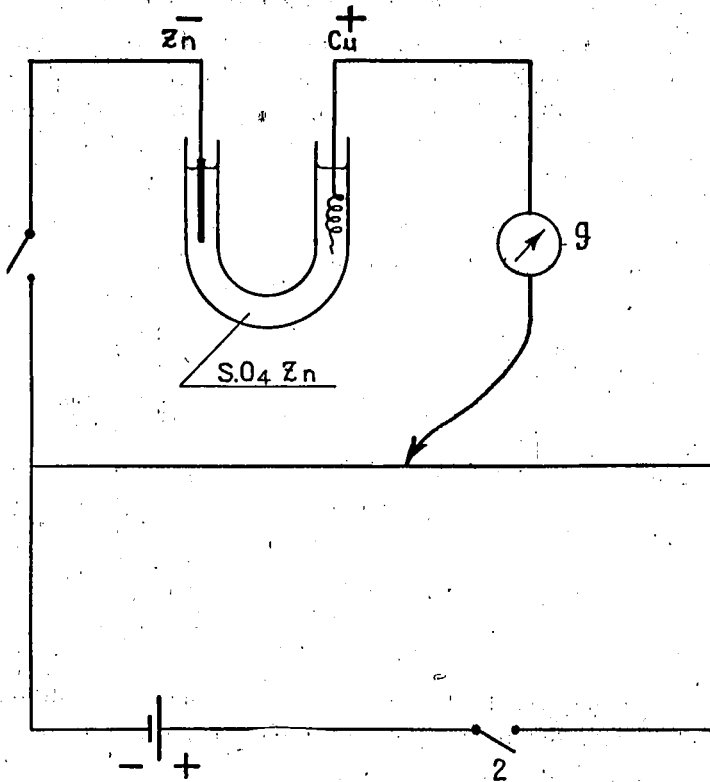


Fig. 1

didadas que se suceden sin ritmo ni regularidad ninguna y que indican que la f.e.m. experimenta disminuciones bruscas. La amplitud de las sacudidas es muy variada; tan pronto hacen que la mancha luminosa salga de la escala como se reducen a una pequeña guiñada de algunos milímetros. Si se registrara el fenómeno con un oscilógrafo se obtendría una curva que tendría el aspecto de la figura 2.

He aquí algunos hechos que habrá que tener en cuenta al tratar de explicar el fenómeno que nos ocupa.

Con el transcurso del tiempo van siendo las sacudidas menos violentas y menos frecuentes, hasta que al cabo de algunas horas cesan totalmente. Basta sacar el cobre y frotarlo suavemente con un papel de filtro para que reaparezcan. Otro tanto ocurre si se permutan los electrodos, esto es, si se coloca cada uno en la rama del tubo en U ocupada por el otro.

Dejando los metales sumergidos en la disolución durante varios días, quedan recubiertos de una capa negruzca y, para que vuelvan las sacudidas hay que limpiar el cobre con papel de esmeril.

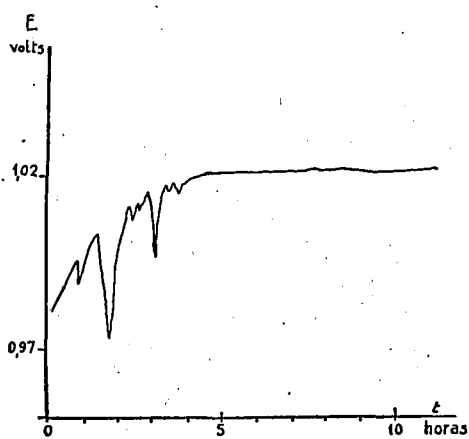


Fig. 2

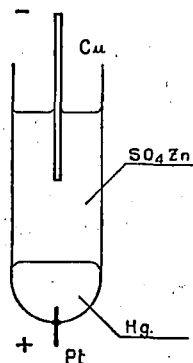


Fig. 3

Sustituyendo la disolución 1 molar por otra más diluída, tal como la 0,005 molar, no hay sacudidas. En cambio, con la 2 molar son violentísimas.

Si, desajustando ligeramente el potenciómetro, se deja pasar por la pila una corriente muy débil que la atraviese desde el Zn al Cu, se observa un hecho extraordinario; la f. e. m. crece, como si se hubiera producido una polarización al revés. Dicha corriente deposita Zn sobre el Cu, y por tanto resulta este metal ennoblecido cuando se le incorpora Zn.

El aumento de f. e. m. se nota también aun con el circuito abierto. Empieza valiendo 0,97 volts y alcanza pronto un valor de 1,01, que parece ser ya estacionario. Si se depositan pequeñas cantidades de cinc sobre el cobre, sube también la f. e. m., como ya se ha dicho, pero pasa por un máximo que coincide

sensiblemente con el referido valor estacionario, y luego disminuye.

Sustituyendo el electrodo de Zn por otro de mercurio, como indica la figura 3, se observan también las sacudidas, pero su sentido es contrario al anterior, esto es, corresponden a un aumento de la f. e. m., al revés de lo que ocurría en el caso anterior. Hay que tener presente, sin embargo, que ahora el cobre actúa de electrodo negativo.

Sin hacer ninguna hipótesis, las sacudidas en cuestión revelan que en la pila ocurren procesos que, una vez iniciados, se desarrollan rapidísimamente, a modo de pequeñas explosiones. Por otra parte, hay motivo para pensar que tales procesos tienen lugar entre el cobre y la disolución, pues nada parecido sucede si se sustituye el Cu por platino o por carbón. Siendo así, el sentido de dislocaciones de la mancha indica que, en los dos casos mencionados, *el potencial* del cobre experimenta disminuciones bruscas y recobra inmediatamente su valor normal.

Vamos a proponer una explicación de los fenómenos que acabamos de describir basándonos en la teoría de las pilas galvánicas que hemos desarrollado en otro lugar⁽¹⁾.

Según nuestra hipótesis, todo metal sumergido en una disolución electrolítica atrae los cationes disueltos, sea cual fuere su naturaleza, hasta que las fuerzas atractivas son equilibradas por la repulsión electrostática. En consecuencia, el metal adsorbe cationes y se cargará positivamente, originándose así un salto galvánico, E , para cuyo valor dedujimos la fórmula:

$$E = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{E - E_0}{E_i - E_0} = \frac{RT}{nF} \ln c$$

donde E_1 y E_0 son los valores que toma E para $c=1$ y $c=0$, respectivamente.

Sea ahora un metal, por ejemplo el cobre, sumergido en una disolución que contiene cationes extraños, por ejemplo, de cinc. Tal puede ser el salto de potencial producido por la adsorción

(1) J. PALACIOS, *La absorción como origen de fuerzas electromotrices*. Cuadernos de Ciencia Española, Buenos Aires, 1945. La teoría corregida se publicará en el próximo número de la Revista da Faculdade de Ciências de Lisboa.

de estos cationes que provoque la salida de los propios cationes de cobre. Esto hace que el electrodo pierda cargas positivas con el consiguiente descenso de potencial, con lo que disminuirá el campo electrostático y podrán llegar al electrodo nuevos iones de cinc. Hay, pues, un canje de cationes entre el metal y la disolución, y como esto sucede aunque no circule corriente por la pila, habrá de perder el electrodo un catión de cobre por cada catión de cinc que se le adhiere. En consecuencia, aumentará la concentración $[\text{Cu}^{2+}]$ y disminuirá la $[\text{Zn}^{2+}]$. El primer proceso hace subir el potencial correspondiente a los cationes de cobre, mientras que el segundo hace bajar el debido a los de cinc. Como al principio era menor el primer salto que el segundo, llegará un momento en que se igualen, y cesará el fenómeno.

Con las precedentes consideraciones, es fácil explicar las sacudidas objeto de este trabajo. Basta admitir que la salida de iones de cobre se produce de modo discontinuo, por procesos aislados que se inician y terminan en dominios limitados, por ejemplo, en cada uno de los cristales que forman la masa metálica.

Hemos dicho que, al cabo de cierto tiempo, toma el cobre un aspecto negruzco. Además, si se deja expuesto al aire, aparece un polvillo blanco de óxido de cinc. Es de suponer que la oxidación se produzca también en el seno del líquido y que la capa así formada dificulte la salida de los cationes de cinc. Así se explicaría el que las sacudidas recobren su violencia sin más que frotar el cobre suavemente con papel de filtro.

Una vez que las concentraciones de los cationes de cinc y de cobre han alcanzado los valores correspondientes al equilibrio, cesan totalmente las sacudidas. Por la lentitud con que se difunden los cationes, ocurrirá que en puntos alejados del electrodo de cobre no tengan todavía dichas concentraciones los valores correspondientes al estado de equilibrio y, por eso, basta poner el cobre en la otra rama del tubo para que reaparezcan las sacudidas.

Parece plausible que, en ausencia de oxígeno, quede el cinc incorporado al cobre formando una capa superficial de cristales mixtos. En tal caso, el hecho de que la f. e. m. pase por un máximo al aumentar la cantidad de cinc, puede ponerse en parangón con aquella proposición termodinámica que dice que en la solidificación de las mezclas binarias, siempre que al variar la concentración de la fase líquida pasa la temperatura por un

máximo o por un mínimo, las concentraciones de ambas fases son iguales. En nuestro caso, sucedería que, una vez alcanzado el equilibrio, los cristales mixtos formados sobre el cobre deberían tener la misma proporción de cobre y de cinc que la existente en la disolución.

Para terminar, diremos que los cambios bruscos de potencial se observan también, aunque no con tanta intensidad, en otros metales, como por ejemplo hierro.

CENTRO DE ESTUDIOS DE FÍSICA
LISBOA, MARZO 1950.