

MIGRACION PURA. NUMERO DE TRANSPORTE

Definición. t_j^α es la fracción de la corriente (o densidad de corriente) migratoria transportada por el ion con respecto a la corriente total. Depende de la naturaleza del ion, del contraion, la concentración del electrolito (**fase α**), la naturaleza del disolvente y la temperatura.

$$t_j^\alpha = \frac{j_j}{\sum_k j_k}$$

→
multiplicando y
dividiendo por el
área

$$t_j^\alpha = \frac{I_j}{\sum_k I_k}$$

→
Si la densidad
de corriente es
constante durante
el tiempo de
experiencia

$$t_j^\alpha = \frac{Q_j}{\sum_k Q_k}$$

La sumatoria de todos los números de transporte de los iones constituyentes de un electrolito es la unidad.

$$\sum_k t_k^\alpha = 1$$

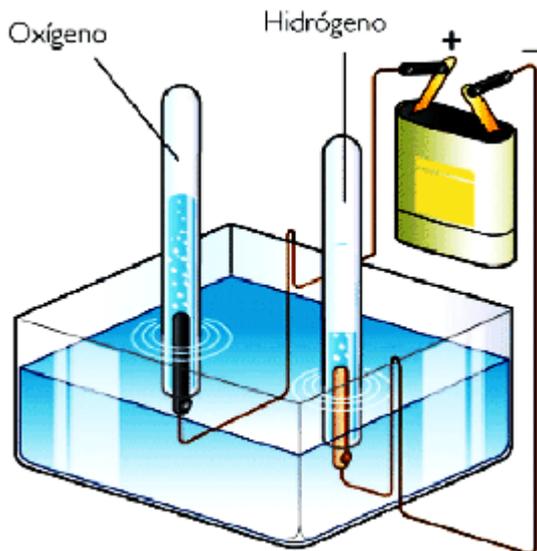
Como vimos anteriormente la manera de desplazar iones por migración es aplicar un campo eléctrico uniforme, esto es una diferencia de potencial entre los extremos de 2 electrodos de geometría conocida y determinada.

Para lograr ello se debe aplicar entonces con una fuente de poder externa esta perturbación y se observará el desplazamiento de iones positivos al polo negativo y *viceversa*. Este proceso en forma continua produce cambios en la naturaleza del electrolito; **electrólisis**.

ELECTROLISIS

La **electrólisis** es un proceso irreversible donde se separan cualitativa y cuantitativamente mediante la aplicación de corriente y potencial eléctrico continuo elementos de compuestos o transformaciones de ellos. En ella ocurre la liberación de electrones hacia el polo negativo (llamado por Faraday, **cátodo**) produciéndose una reacción de electroreducción en el electrodo **catódico**. Los iones que migran en la solución hacia ese polo los llamó **cationes** (carga positiva) mientras que los **aniones** (carga negativa) migran hacia el **ánodo** donde ocurre una electrooxidación y la captura de esos electrones en el electrodo anódico.

Fue descubierta accidentalmente en 1800 por **William Nicholson** mientras estudiaba el funcionamiento de las baterías. En 1834 **Michael Faraday** desarrolló las leyes que rigen la electrólisis y acuñó los términos.



Michael Faraday

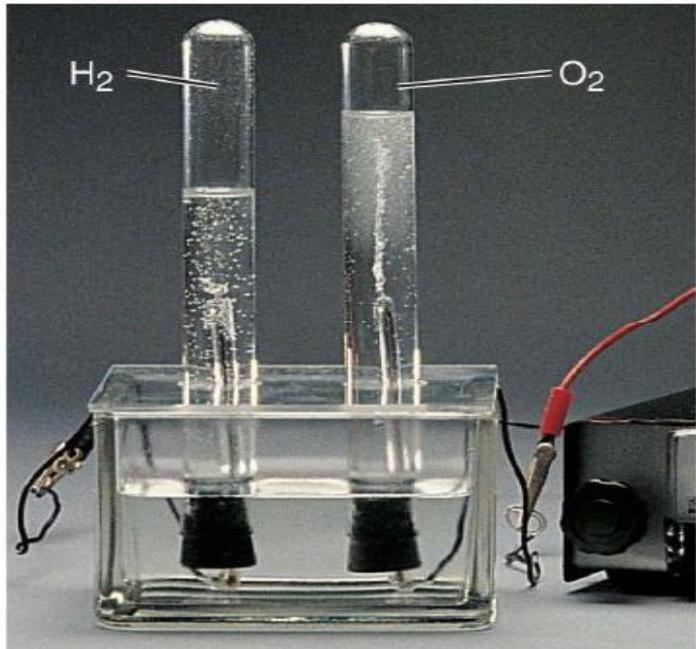
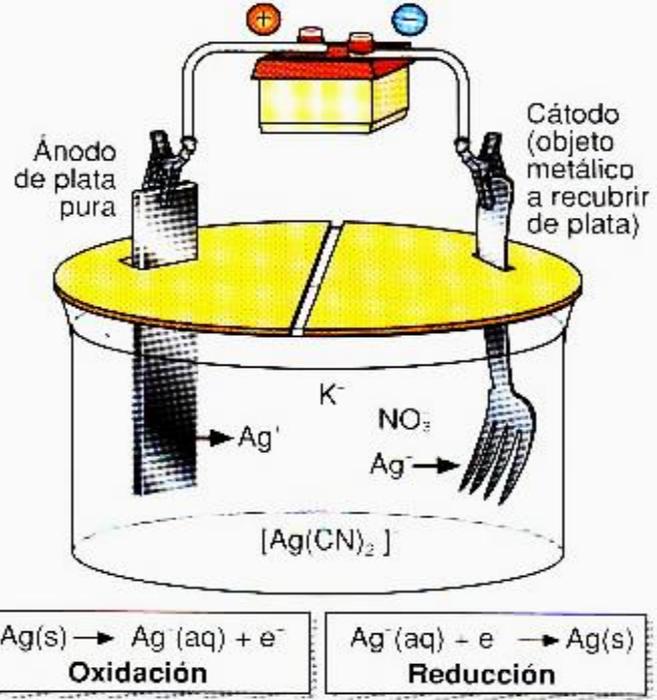
22 de Setiembre de 1791 –
25 de Agosto de 1867

Enunciado de las leyes de Faraday:

Primera ley de Faraday de la electrólisis: La masa depositada, liberada o transformada en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad transferida. La cantidad de electricidad se refiere a la cantidad de carga eléctrica, medida en coulombs.

Segunda ley de Faraday de la electrólisis: Para una determinada cantidad de electricidad (carga eléctrica), la masa depositada de una especie química en un electrodo, es directamente proporcional al peso equivalente del elemento. El peso equivalente de una sustancia es el número de moles dividido el número de electrones de la reacción que tiene lugar (oxidación o reducción).

Tercera ley de Faraday de la electrólisis: La cantidad de electricidad necesaria para depositar, liberar o transformar 1 mol de cualquier sustancia es el número de electrones en la reacción multiplicado por la constante de Faraday = 96487 C/mol.

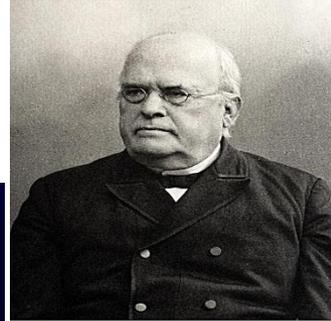
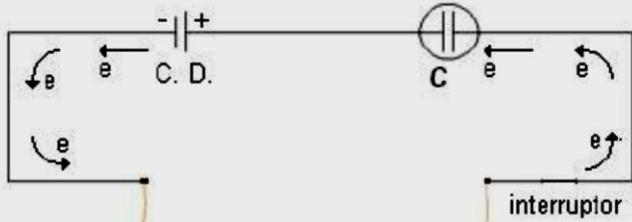


$$moles = \frac{Q}{nF} = \frac{It}{96487 n}$$

MÉTODOS PARA LA DETERMINACION DEL NUMERO DE TRANSPORTE

METODO DEL LIMITE MOVIL

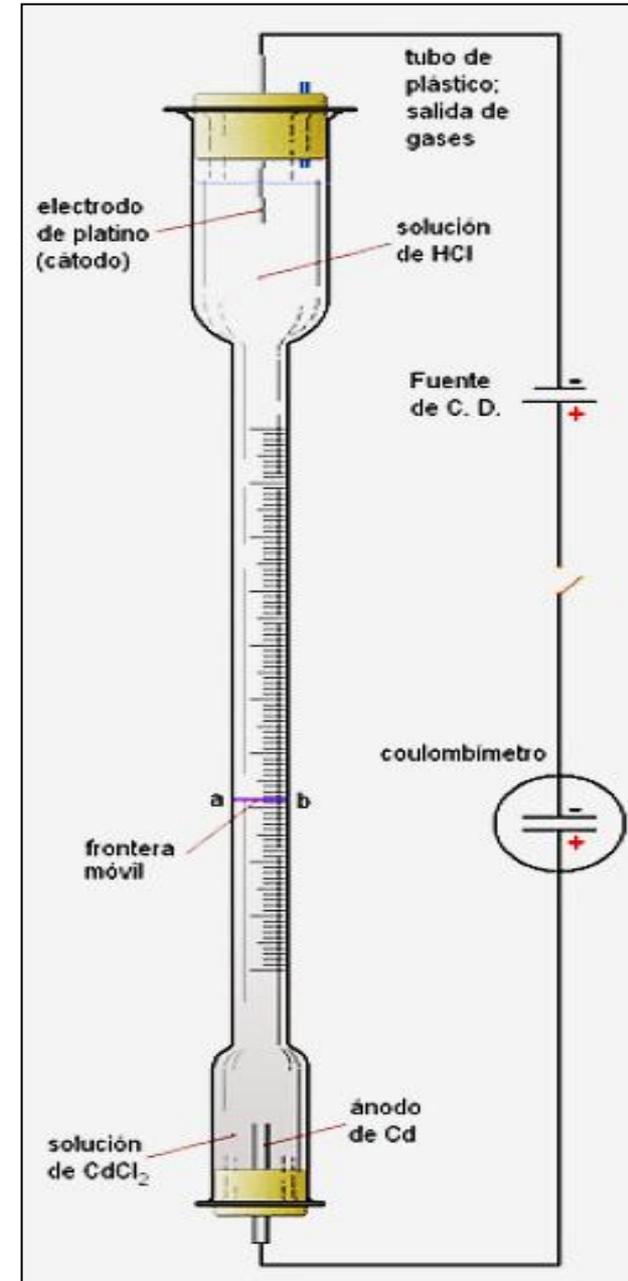
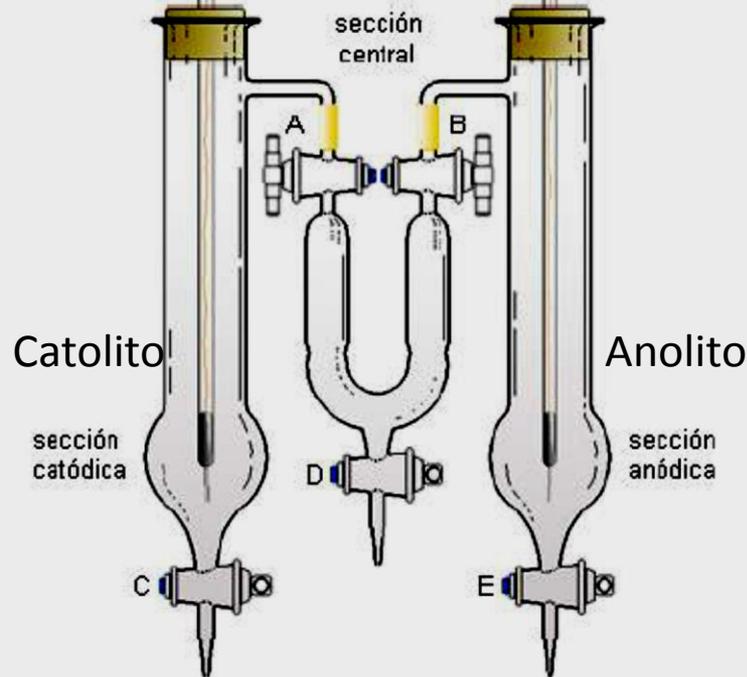
METODO DE HITTORF



J. W. Hittorf

Johann Wilhelm Hittorf
27 de marzo de 1824-
28 de noviembre de 1914

Celda de Findlay
3 compartimentos



NUMERO DE TRANSPORTE

Utilizando la Ley de Faraday puedo vincular la carga con la cantidad de sustancia:

$$t_j^\alpha = \frac{\frac{Q_j}{Z_j F}}{\sum_k \left(\frac{Q_k}{Z_k F} \right)} \longrightarrow t_j^\alpha = \frac{n_j}{\sum_k n_k} \longrightarrow t_j^\alpha = \frac{C_j}{\sum_k C_k}$$

multiplicando y dividiendo por el volumen de electrolito

Número de moles de iones

Para lograr este movimiento se introduce una fuente de poder externa que provoca el movimiento en la celda que separa el electrolito (**anolito**) del lado del polo positivo (**ánodo**) del lado (**catolito**) del polo negativo (**cátodo**).

El n° de moles es el estrictamente transportado por migración, debemos conocer el valor de cada corriente involucrada, o conocer las concentraciones de cada especie que transporta la corriente por migración.

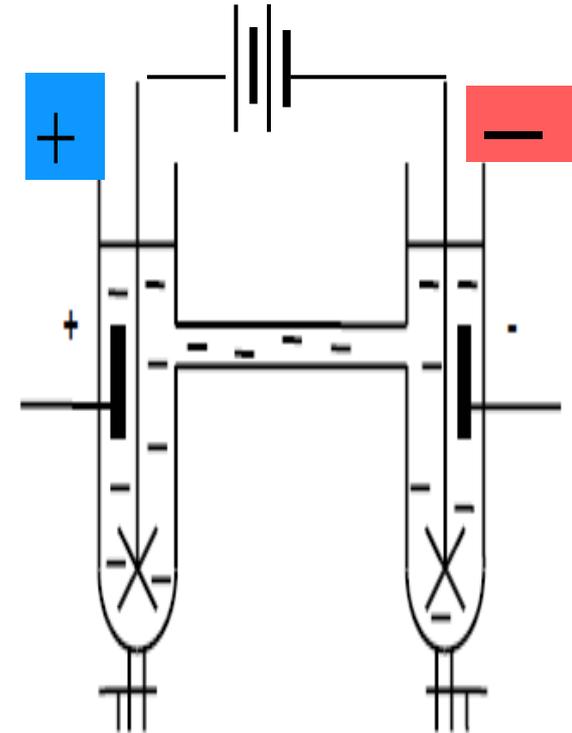
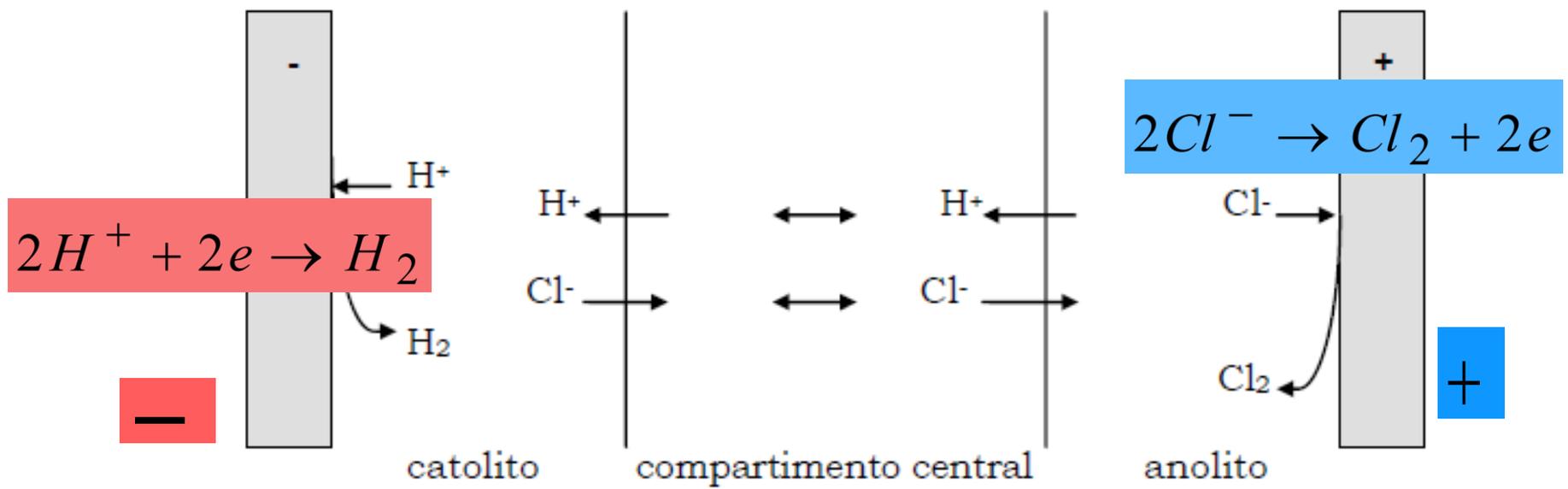


TABLA Número de transporte del catión

Concentración/mol dm⁻³

Electrolito	0	0.01	0.05	0.10	0.20
HCl	0.8209	0.8251	0.8292	0.8314	0.8337
CH ₃ COONa	0.5507	0.5537	0.5573	0.5594	0.5610
CH ₃ COOK	0.6427	0.6498	0.6569	0.6609	-----
KNO ₃	0.5072	0.5084	0.5093	0.5103	0.5120
NH ₄ Cl	0.4909	0.4907	0.4905	0.4907	0.4911
KCl	0.4906	0.4902	0.4899	0.4898	0.4894
KBr	0.4849	0.4833	0.4831	0.4833	0.4841
KI	0.4892	0.4884	0.4882	0.4883	0.4887
½Na ₂ SO ₄	0.386	0.3848	0.3829	0.3828	0.3828
½K ₂ SO ₄	0.479	0.4829	0.4870	0.4890	0.4910



Se debe realizar un **balance de masas** (en moles o concentración) en cada región de interés; o sea cada ión en el **catolito** y en el **anolito**, evaluando las cantidades iniciales y finales de cada ión en cada región.

El balance involucra primero el movimiento por **migración** definido por la carga positiva o negativa de cada ión. Tendrá **signo negativo** si se mueve **hacia afuera** de la zona de evaluación. Tendrá signo positivo si se mueve **hacia** la zona evaluada.

El segundo elemento del balance es la posible **transformación electroquímica** del ión al aproximarse a cada polo, **ánodo** o **cátodo**. Si la especie se **pierde** por reacción (sea reducción u oxidación) se coloca un signo **negativo**. Si se **gana** mas especie por la reacción, se coloca un signo **positivo**.

$$n_{H,elect} = - Q_H / Z_H F$$

$$n_{Cl,elect} = - Q_{Cl} / | Z_{Cl} | F$$

$$n_{H,mig} = t_H Q_H / Z_H F$$

$$n_{Cl,mig} = t_{Cl} Q_{Cl} / | Z_{Cl} | F$$

$$n_{H,final} = n_H^0 - (1 - t_H) Q_H / Z_H F$$

$$n_{Cl,final} = n_{Cl}^0 - (1 - t_{Cl}) Q_{Cl} / | Z_{Cl} | F$$

Determinación de las cargas **Q**:

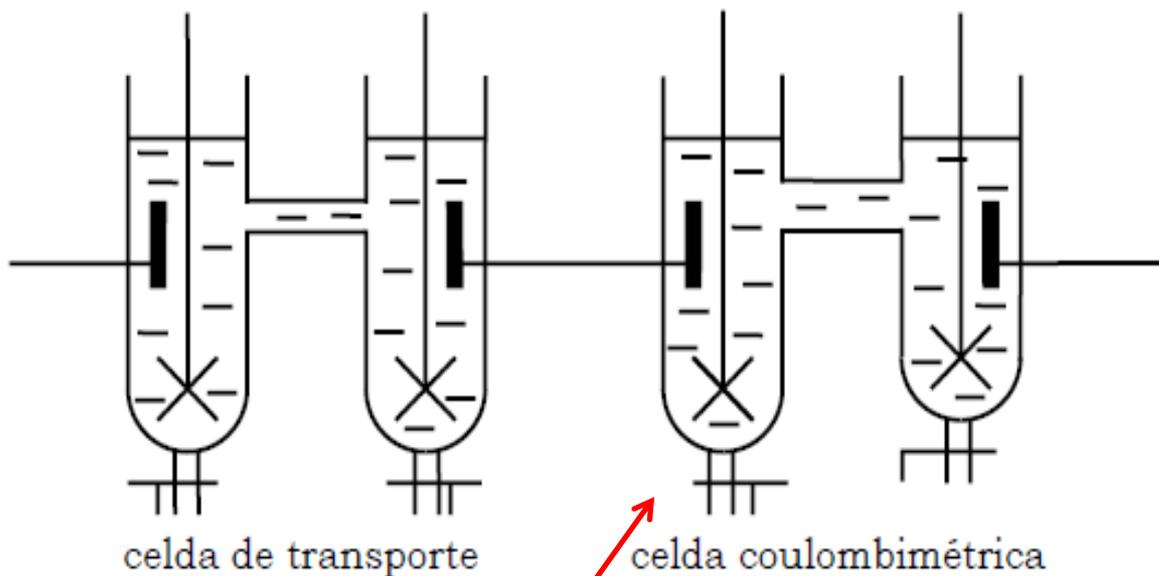
1) Galvanostáticamente $Q = I \times t$

2) Graficamente $Q = \int I dt$

3) Coulombimétricamente (Hittorf) por valoración química

Circuito en serie $Q_H = Q_{Cl}$

COULOMBÍMETRO Químico



La manera más certera de determinar Q es colocar otra celda en serie a la de transporte que no experimente migración o que la misma cancele la migración entre el catión y el anión.

Las reacciones, una de reducción y otra de oxidación, generarán alguna especie que casi no migra en el tiempo de experiencia.

Coulombímetro de agua (contiene una sal como KNO_3 saturada y reacciona el agua)



No hay migración de H^+ y OH^- porque la cantidad formada es muy pequeña en todo el volumen de solución

$$n_{\text{H,elect}} = Q_{\text{H}} / Z_{\text{H}} F \quad | Z_{\text{OH}} | = Z_{\text{H}} = 1$$

$$n_{\text{OH,elect}} = Q_{\text{OH}} / | Z_{\text{OH}} | F$$

$$n_{\text{H,elect}} = Q / F$$

$$n_{\text{K,mig}} = t_{\text{K}} Q_{\text{K}} / Z_{\text{K}} F \quad n_{\text{NO}_3,\text{mig}} = t_{\text{NO}_3} Q_{\text{NO}_3} / | Z_{\text{NO}_3} | F$$

$$n_{\text{OH,elect}} = Q / F$$

Ejemplo, número de transporte

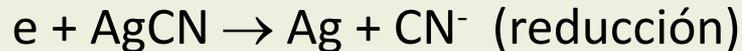
Una celda de electrólisis se construye para determinar el número de transporte del ión cianuro utilizando dos electrodos idénticos de Ag(s)/AgCN(s) en una solución de composición 3.6540 g en KCN.

Después de la electrólisis, se depositaron 2.3344 g de plata. Si el anolito contiene 3.1151 g de KCN. Indicar el valor del número de transporte del CN⁻

DATOS: $PA_{Ag} = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ $PM_{KCN} = 65.01 \text{ g mol}^{-1}$

$F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Las reacciones catódicas y anódicas son idénticas pues ambos electrodos son de la misma naturaleza:



En el cátodo se depositó Ag metálica. A partir de la Ley de Faraday podemos calcular la cantidad de metal depositado;

1 mol e --- 1 mol Ag ---- 96500 C --- 107.87 g Ag

Q ----- 2.3344 g Ag

$Q = 2088 \text{ C}$ que representa la carga acumulada en la celda.

En el ánodo se produce la formación de AgCN a partir de Ag.

El balance para el ión CN⁻ en el anolito es:

$$n_{\text{CN}^-}(\text{finales}) = n_{\text{CN}^-}(\text{iniciales}) - n_{\text{CN}^-}(\text{consumidos por electrólisis}) + n_{\text{CN}^-}(\text{que migraron al ánodo})$$

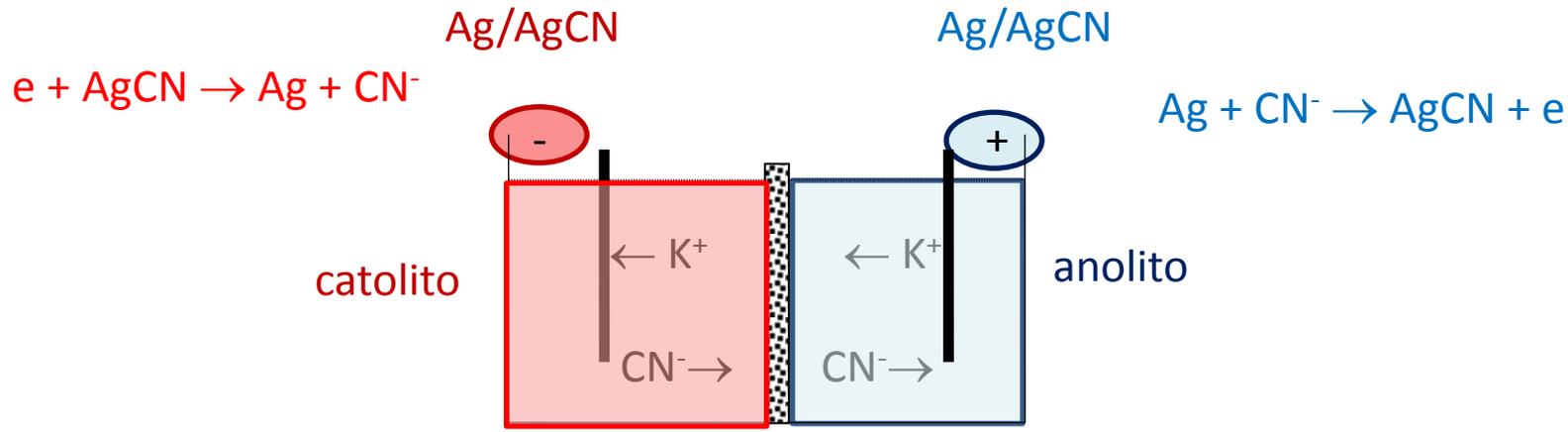
$$n_{\text{CN}^-}(\text{finales}) = n_{\text{CN}^-}(\text{iniciales}) - Q/F + t_-(Q/F) = n_{\text{CN}^-}(\text{iniciales}) - (1 - t_-)Q/F$$

$$n_{\text{CN}^-}(\text{finales}) = 3.1151 \text{ g} / (65.01) = 0.0479 \text{ moles de KCN al final de la electrólisis}$$

$$n_{\text{CN}^-}(\text{iniciales}) = 3.6540 \text{ g} / (65.01) = 0.0562 \text{ moles de KCN al inicio de la electrólisis}$$

$$0.0479 = 0.0562 - t_+ (2088/96500) \rightarrow 8.3 \cdot 10^{-3} = t_+ \cdot 0.0216$$

$$t_+ = 0.38 \quad t_+ + t_- = 1 \quad \rightarrow \quad t_{\text{CN}^-} = \mathbf{0.62}$$



Expresión del número de transporte en base a conductancias

Utilizando la Ley de Ohm también podemos obtener otro tipo de definición del número de transporte. Si la diferencia de potencial aplicada es V :

$$t_j^\alpha = \frac{I_j}{\sum_k I_k} = \frac{I_j / V}{\sum_k I_k / V} \longrightarrow t_j^\alpha = \frac{G_j}{\sum_k G_k}$$

Pero la conductancia G_k de cada ión no existe así que la transformaremos con la cte de celda de conductividad

Pero la relación entre la conductancia, G y la conductividad es la constante de celda L/A : $\chi = G L/A$

$$t_j^\alpha = \frac{G_j (L/A)}{\sum_k G_k (L/A)} \longrightarrow t_j^\alpha = \frac{n_j |Z_j| u_j e}{\chi} \longrightarrow t_j^\alpha = \frac{n_j |Z_j| u_j e / C_j}{\chi / C}$$

$\chi = \sum_k n_k |Z_k| u_k e$

* y % por C

Recordando que: $A \equiv \frac{\chi}{C} \longrightarrow t_j^\alpha = \frac{n_j |Z_j| u_j e / C_j}{\Lambda}$

Expresión en conductancias del número de transporte

$$t_j^\alpha = \frac{n_j |Z_j| u_j e / C_j}{\Lambda} \xrightarrow{F = eN_A} t_j^\alpha = \frac{n_j |Z_j| u_j F / N_A C_j}{\Lambda} \xrightarrow{C_j = n_j / N_A} t_j^\alpha = \frac{|Z_j| u_j F}{\Lambda}$$

Recordando que $\lambda_k \equiv F |Z_k| u_k \longrightarrow t_j^\alpha = \frac{\lambda_j}{\Lambda}$

Para el caso de un electrolito binario $Z^+ Z^-$ valente:

$$t_+^\alpha = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$



$$t_+^\alpha = \frac{F Z_+ u_+}{F Z_+ u_+ + F |Z_-| u_-}$$



$$t_+^\alpha = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

$$Z_+ = |Z_-| = 1$$

$$t_-^\alpha = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$



$$t_-^\alpha = \frac{F |Z_-| u_-}{F Z_+ u_+ + F |Z_-| u_-}$$



$$t_-^\alpha = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$



$$t_-^\alpha + t_+^\alpha = 1$$