

RESOLUCIONES: NÚMERO DE TRANSPORTE

Ejercicio 1.

$$D_{\text{NH}_4^+} = u_{\text{NH}_4^+} RT/zF = 1.954 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

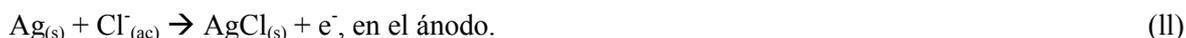
Ejercicio 2.

$$V_{\text{A-2}} = u_{\text{A-2}} dV/dx = 9.0 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$$

$$D_{\text{A-2}} = u_{\text{A-2}} RT/zF = 5.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Problema 1.

Como se trata de una celda constituida por dos electrodos de AgCl/Ag, las reacciones que debemos tener en cuenta son:



Se brindan datos de composición del compartimiento anodico (o anolito) antes y después de la electrolisis, debemos hacer entonces un balance de masa del anión Cl⁻ para el mismo.

$$n^{\circ}_{\text{Cl}^-} = n^{\circ}_{\text{Cl}^-} - n^{\circ}_{\text{Cl}^-} \text{ Perdidos por electrólisis} + n^{\circ}_{\text{Cl}^-} \text{ Ganados por migración} \quad (1)$$

luego podemos simplificar el balance en la siguiente ecuación:

$$\Delta n^{\circ}_{\text{Cl}^-} = \frac{Q}{F} (t_{\text{Cl}^-} - 1) \quad (2)$$

por otra parte, tenemos la información de la cantidad de plata que se deposito en el cátodo y por tanto mediante la ley de Faraday podemos obtener la carga acumulada en el sistema como:

$$n^{\circ}_{\text{moles Ag}^+} = Q/nF = m_{\text{Ag}^+}/PA_{\text{Ag}^+} \text{ con } n = 1. \quad (3)$$

Si sustituimos lo anterior en la ecuación para el balance de masas de los Cl⁻, obtenemos:

$$\Delta n^{\circ}_{\text{Cl}^-} = \frac{m_{\text{Ag}^+}}{PA_{\text{Ag}^+}} (t_{\text{Cl}^-} - 1), \quad (4)$$

y teniendo en cuenta la definición de número de transporte, se puede expresar que:

$$t_{\text{Cl}^-} + t_{\text{K}^+} = 1 \quad (5)$$

Finalmente expresando (5) para el número de transporte del ión Cl⁻ y sustituyendo en (4) se llega a:

$$t_{\text{K}^+} = -\Delta n_{\text{Cl}^-} (PA_{\text{Ag}^+}/m_{\text{Ag}^+}) = 0.394 \quad (6)$$

Problema 2.

El sistema se compone por dos alambres de Pt que se electrolizan en una solución de AgNO_3 , por lo cual las reacciones a tener en cuenta son:



a) Se desea determinar la masa depositada en el cátodo, se debe entonces tener en cuenta la reacción (I) y aplicar la Ley de Faraday, de la siguiente manera:

$$n^\circ_{\text{moles Ag}^+} = Q/nF = m_{\text{Ag}^+}/PA_{\text{Ag}^+} \rightarrow m_{\text{Ag}^+} = Q/nF \times PA_{\text{Ag}^+} = \mathbf{1.26 \text{ g}}, \text{ con } n = 1. \quad (1)$$

b) Para hallar el volumen de gas oxígeno desprendido debemos utilizar la ecuación para los gases ideales, $PV = n^\circ_{\text{moles}}RT$ (2)

y calcular el número de moles mediante la ley de Faraday, con un valor de $n = 4$ como puede verse en la reacción (II). $n^\circ_{\text{moles O}_2} = Q/nF$ (3)

luego (2) puede escribirse en función de (3) y entonces:

$$V = QRT/nFP = 7.54 \times 10^{-2} \text{ L} \quad (4)$$

Problema 3.

En este caso el sistema se compone por electrodos de cobre contenidos en una solución de CuSO_4 0.5M. Tenemos datos correspondientes al anolito de la celda y por tanto debemos desarrollar un balance de masa para el ión cúprico, teniendo en cuenta la siguiente reacción en el ánodo:



$$n^\circ_{\text{fCu}^{2+}} = n^\circ_{\text{iCu}^{2+}} + n^\circ_{\text{Cu}^{2+} \text{ Ganadosxelectr}} - n^\circ_{\text{Cu}^{2+} \text{ Perdidosxmig}} \quad (1)$$

luego podemos simplificar la ecuación anterior en la siguiente:

$$\Delta n^\circ_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{Q}{nF} (1 - t_{\text{Cu}^{2+}}) \text{ con } n = 2 \quad (2)$$

por otra parte la masa la calculamos mediante la ley de Faraday como:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = PA_{\text{Cu}^{2+}} \frac{Q}{2F} \quad (3)$$

y de (2) sabemos que:

$$\frac{Q}{2F} = \frac{\Delta n^\circ_{\text{Cu}^{2+}}}{(1 - t_{\text{Cu}^{2+}})} \quad (4)$$

si sustituimos (4) en (3) podemos obtener el valor de la masa de cobre:

$$m_{Cu^{2+}} = PA_{Cu^{2+}} \frac{\Delta n^{\circ}_{Cu^{2+}}}{(1 - t_{Cu^{2+}})} = \mathbf{0.2134g} \quad (5)$$

Problema 4.

Como se trata de una celda constituida por dos electrodos de AgCl/Ag, las reacciones que debemos tener en cuenta son:



Se brindan datos de composición del compartimiento catódico (o catolito) antes y después de la electrolisis, debemos hacer entonces un balance de masa del anión Cl⁻ para el mismo.

$$n^{\circ}_{Cl^{-}} = n^{\circ}_{iCl^{-}} + n^{\circ}_{Cl^{-} \text{ Ganados por electrólisis}} - n^{\circ}_{Cl^{-} \text{ Perdidos por migración}} \quad (1)$$

Luego podemos simplificar el balance en la siguiente ecuación:

$$\Delta n^{\circ}_{Cl^{-}} = \frac{Q}{F} (1 - t_{Cl^{-}}) \quad (2)$$

por otra parte, tenemos la información de la cantidad de plata que se depositó en el cátodo de la celda coulombimétrica, y por tanto mediante la ley de Faraday podemos obtener la carga acumulada en el sistema como:

$$n^{\circ}_{\text{molesAg}^{+}} = Q/nF = m_{Ag^{+}}/PA_{Ag^{+}} \text{ con } n = 1. \quad (3)$$

Si sustituimos lo anterior en la ecuación para el balance de masas de los Cl⁻, obtenemos:

$$\Delta n^{\circ}_{Cl^{-}} = \frac{m_{Ag^{+}}}{PA_{Ag^{+}}} (1 - t_{Cl^{-}}), \quad (4)$$

y teniendo en cuenta la definición de número de transporte, se puede expresar que:

$$t_{Cl^{-}} + t_{K^{+}} = 1 \quad (5)$$

Finalmente expresando (5) para el número de transporte del ión Cl⁻ y sustituyendo en (4) se llega a:

$$t_{K^{+}} = \Delta n^{\circ}_{Cl^{-}} \frac{PA_{Ag^{+}}}{m_{Ag^{+}}} = \mathbf{0.403} \quad (6)$$

y por tanto:

$$t_{Cl^{-}} = 1 - \Delta n^{\circ}_{Cl^{-}} \frac{PA_{Ag^{+}}}{m_{Ag^{+}}} = \mathbf{0.597} \quad (7)$$

Problema 5.

Si definimos el número de transporte para el ión K^+ podemos decir que:

$$t_{K^+} = \frac{I_i}{\sum_k I_k} \quad (1)$$

y si suponemos que la corriente no varía con el tiempo y tampoco varia el área del cilindro, se puede escribir la ecuación (1) como una relación de cargas o bien de densidades de corriente:

$$t_{K^+} = \frac{Q_i}{\sum_k Q_k} = \frac{J_i}{\sum_k j_k} \quad (2)$$

Por otra parte el flujo de transporte iónico se define según:

$$J = C_{K^+} * v_{K^+} \quad (3)$$

con la velocidad de transporte v_{K^+} definida como:

$$v_{K^+} = \mu_{K^+} \frac{dE}{dx} \quad (4)$$

donde μ_{K^+} es la movilidad del catión y $\frac{dE}{dx}$ el campo eléctrico.

Además la ley de Faraday se relaciona con el flujo J y la densidad de corriente j, según:

$$j = zFJ \quad (5)$$

y también por definición:

$$I = jxA \quad (6)$$

donde A es la sección del cilindro dada en cm^2 , e I la intensidad de corriente en Ampere.

Por lo tanto si sustituimos (4) en (3), el resultado lo incluimos en (5) y aplicamos la definición de transporte descrita en (2), así como la de intensidad de corriente descrita en (6) llegamos a la siguiente expresión:

$$t_{K^+} = \frac{zFC_{K^+}v_{K^+}At}{\sum_k I_k t} \quad (7)$$

De esta forma el número de transporte queda expresado como una relación de cargas, ya que por definición:

$$dQ = \int Idt \quad (8)$$

y el producto de la velocidad de transporte iónica y el tiempo t es equivalente a la distancia recorrida por el frente móvil.

La expresión final, toma la siguiente forma:

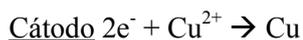
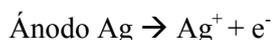
$$t_{K^+} = \frac{zFC_{K^+} \Delta x A}{\sum_k Q_k} \times 10^{-3} = 0.49 \quad (9)$$

donde 10^{-3} es el factor correspondiente al ajuste de las unidades de la concentración a mol cm^{-3} .

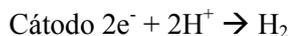
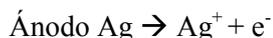
Problema 6.

En la **celda de transporte** el ánodo es un alambre de plata y el cátodo uno de cobre. En la **celda coulombimétrica** el ánodo es un alambre de plata y el cátodo uno de platino en una solución acuosa, por lo tanto las reacciones son:

CELDA DE TRANSPORTE:



CELDA COULOMBIMÉTRICA:



Se brindan datos de composición del compartimiento anódico (o anolito) antes y después de la electrolisis, debemos hacer entonces un balance de masa del catión Ag^+ para el mismo.

$$n^{\circ}_{\text{fAg}^+} = n^{\circ}_{\text{iAg}^+} + n^{\circ}_{\text{Ag}^+ \text{ Ganados por electrolisis}} - n^{\circ}_{\text{Ag}^+ \text{ Perdidos por migración}}, \quad (1)$$

Luego podemos simplificar el balance en la siguiente ecuación:

$$\Delta n^{\circ}_{\text{Ag}^+} = \frac{Q}{F} (1 - t_{\text{Ag}^+}) \quad (2)$$

por otra parte, tenemos la información del gasto de la valoración del anolito de la celda coulombimétrica, y por tanto mediante la ley de Faraday podemos obtener la carga acumulada en el sistema como:

$$n^{\circ}_{\text{molesAg}^+} = Q/nF = G_{\text{NaCl Anolito CC}} \cdot M_{\text{NaCl}}, \text{ con } n = 1. \quad (3)$$

Si sustituimos lo anterior en la ecuación para el balance de masas de los Ag^+ , obtenemos:

$$\Delta n^{\circ}_{\text{Ag}^+} = G_{\text{NaCl Anolito CC}} \cdot M_{\text{NaCl}} (1 - t_{\text{Ag}^+}), \quad (4)$$

La diferencia de moles de Ag^+ puede ser determinada a partir de los gastos de la solución original y la porción que se toma de la zona anódica. Hay que tener en cuenta que el valor del gasto de la solución original es por cada 20 g y no por cada 32 g como los otros gastos:

$$\Delta n_{Ag^+}^{\circ} = G_{NaClAnolitoCT} \cdot M_{NaCl} - G_{NaClSoluciónMadre} \cdot M_{NaCl} \cdot 32/20, \quad (5)$$

Sustituyendo en (4) obtenemos:

$$G_{NaClAnolitoCT} \cdot M_{NaCl} - G_{NaClSoluciónMadre} \cdot M_{NaCl} \cdot 32/20 = G_{NaClAnolitoCC} \cdot M_{NaCl} (1 - t_{Ag^+}), \quad (6)$$

y por tanto:

$$t_{Ag^+} = \mathbf{0.467}$$

Como se observa en la ecuación 6, la concentración de NaCl se encuentra en todos los términos y por lo cual no es necesaria conocerla exactamente.