

FACULTAD DE CIENCIAS

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL

Verificación de la Ley de Faraday y Determinación de los Números de Transporte para los iones del Ácido Sulfúrico por el Método de Hittorf.

Los sistemas biológicos utilizan en alguna medida el transporte activo de iones a través de una membrana para la generación de energía. Un caso de particular interés es la reducción de O_2 y síntesis de ATP acopladas al transporte de H^+ en la mitocondria.

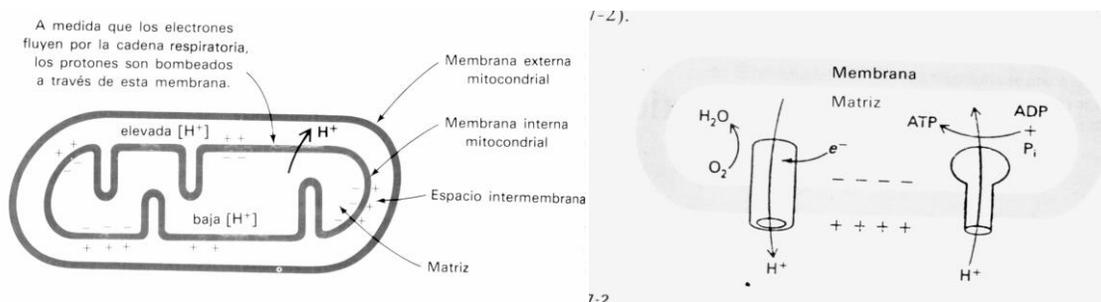


Figura 1.- Representación del transporte de protones a través de la membrana mitocondrial

Esta práctica pretende mostrar a nivel global dichos conceptos de transporte de iones, a partir de un símil físico de un sistema biológico, para una mejor comprensión del fenómeno.

1. Ley de Faraday

1.1. Introducción

Todos los conductores, ya sean metálicos o electrolíticos, poseen la capacidad de transportar electricidad mediante unidades llamadas *portadores de carga*. En el caso de los metales estos son electrones, mientras que en el caso de los conductores electrolíticos, son iones. Uno de los puntos de estudio de la Electroquímica es el cambio de la naturaleza de los portadores de un metal en contacto con un electrolito. En este caso, se observa una acumulación de carga de un lado y otro de la interfase metal/electrolito. Esta acumulación produce un pasaje de corriente a través de la interfase cambiando el tipo de portadores (de electrones a iones o viceversa). Este pasaje de corriente relacionado con el cambio en la naturaleza o tipo de portadores tiene lugar por medio de una *reacción electroquímica*. Una reacción electroquímica es aquella que permite el cambio del número de oxidación de una sustancia a nivel de una interfase conductor electrónico/conductor iónico. Por ejemplo; la transformación de ión Fe^{2+} en ión Fe^{3+} o de ión $Cr_2O_7^{2-}$ en ión Cr^{3+} en determinadas interfases. La sustancia transformable también puede ser el mismo conductor electrónico, como por ejemplo, la formación de Ag a partir de Ag^+ , o la formación de Cu^{2+} de Cu metálico. De la misma forma para el caso de metales inertes como por ejemplo Pt y Au , el contacto con un electrolito puede producir la formación de O_2 o H_2 , por descomposición del solvente.

1.2. Reacciones Electroquímicas

Las reacciones electroquímicas fueron estudiadas por primera vez por *Michael Faraday* en 1830, quien utilizó reacciones químicas ya conocidas en las que tenía lugar un cambio en el estado de oxidación de la especie reaccionante dentro de una solución electrolítica. Estas reacciones se conocen actualmente como reacciones *redox* (reacciones que tienen lugar en una misma fase). Faraday hizo circular una corriente conocida desde una fuente externa de poder a través de un circuito simple como el de la Figura 2.

En el circuito se indican dos vasijas equivalentes, ambas conteniendo una chapa de plata metálica en una solución de nitrato de plata. Las vasijas están unidas por un puente con la misma solución, de una longitud tal

que no tenga incidencia el campo eléctrico creado entre las dos chapas de plata. Faraday conocía muy bien los fenómenos eléctricos porque era físico y tenía conocimiento de los trabajos de Volta de 1799 con pilas de Ag/Zn. Le resulto interesante estudiar lo que sucedía cuando la corriente era impuesta desde el exterior.

Para racionalizar las observaciones experimentales denominó separadamente al electrolito y al polo eléctrico metálico. La solución en contacto con la chapa de plata unida al terminal negativo de la fuente fue denominada *catolito* y al polo correspondiente *cátodo*. De la misma manera *anolito* y *ánodo* al electrolito y metal unido al terminal positivo, respectivamente.

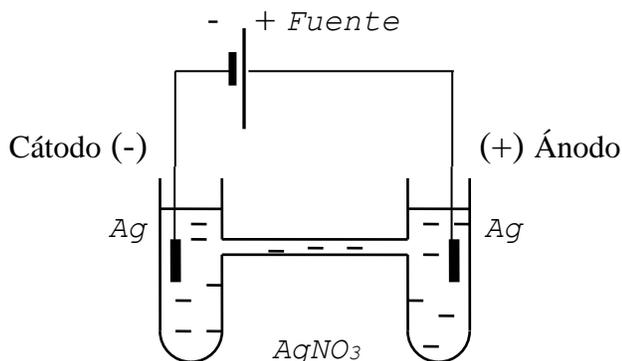


Figura 2.- Circuito eléctrico con una fuente de corriente continua (pila) y dos vasijas conteniendo nitrato de plata con chapas de plata unidas por un puente con el mismo electrolito.

Las celdas electroquímicas a través de las cuales fluyen corrientes netas son clasificadas como:

- Celdas Galvánicas:** en donde las reacciones ocurren espontáneamente en los electrodos cuando están conectados externamente por un conductor. Se emplean frecuentemente para convertir energía química en energía eléctrica. Ejemplos: pilas y celdas de combustible.
- Celdas Electrolíticas:** en donde las reacciones están afectadas por un potencial externo, mayor al potencial reversible de la celda. Se emplean frecuentemente para llevar a cabo reacciones químicas deseadas a expensas de energía eléctrica suministrada. Ejemplos: síntesis electroquímicas, producción de Cloro y Aluminio, electro-refinación de cobre, electroplatinación. En una celda electrolítica, el cátodo es negativo con respecto al ánodo, es decir, que se encuentra a menor potencial.

Cuando se trabaja con celdas electroquímicas, las variables a tener en cuenta pueden considerarse de la siguiente manera:

- Variables de electrodo: material, área de superficie, geometría, condición de la superficie.
- Variables de solución: concentración de las especies electroactivas en el seno de la solución, concentración de otras especies, solvente.
- Variables de transferencia de masa: modo (difusión, convección), concentraciones a nivel de la superficie, adsorción.
- Variables eléctricas: potencial (E), corriente (I), carga (Q).
- Variables externas: temperatura (T), presión (P), tiempo (t).

1. 3. Ley de Faraday

Las primeras experiencias de Faraday con electricidad fueron realizadas con el sistema de la Figura 2.

Los principales hechos experimentales encontrados fueron los siguientes:

- Luego de que circulara por un tiempo apreciable la intensidad de corriente impuesta, se observa un aumento del volumen de plata metálica del cátodo, conjuntamente con una disminución del tamaño de la chapa de plata del ánodo.

- ii) La valoración química de las soluciones luego de ese tiempo en el anolito y en el catolito eran diferentes entre sí y con respecto a la solución original.

Faraday analizó detenidamente dichas situaciones y encontró que:

- a) La diferencia entre la concentración de ión Ag^+ en el anolito y la inicial de la solución original era idéntica pero de signo opuesto a la diferencia en la concentración de ión Ag^+ entre el catolito y la inicial.
- b) La masa de plata metálica ganada en el cátodo era igual a la pérdida en el ánodo.

Evidentemente se había llegado a una conclusión interesante. Desde el punto de vista químico se conservaba la masa pero se transformaba en otra sustancia. Igualmente existían otras preguntas ¿qué sucedía desde el punto de vista eléctrico? y ¿cómo era posible dicha transformación?

El análisis desde el punto de vista eléctrico requiere del estudio físico de la transformación química que tuvo lugar en el sistema. En ambos casos existió un cambio de fase, de plata metálica a ión Ag^+ disuelto y viceversa. Ese tipo de reacción la podemos escribir como:



y



En las propias palabras de Faraday: “*el pasaje de una corriente eléctrica desde un metal a un electrolito, o viceversa, se encuentra acompañado por una reacción electroquímica*”. En el cátodo ocurre la reacción (I) que llamamos de *reducción o electronación* (ganancia de electrones) y en el ánodo la reacción (II) que llamamos de *oxidación de-electronación* (pérdida de electrones). En ambas reacciones se indica entre paréntesis que los electrones usados son los de la superficie del metal, que son aportados por la fuente de corriente continua. La energía eléctrica aportada desde el exterior fue utilizada por la celda para transformar sustancias, es decir, esta se transformó en energía química.

En estas condiciones es posible contestar la pregunta sobre las transformaciones eléctricas a nivel de la interfase metal/electrolito. Esto fue analizado por primera vez por el mismo Faraday en 1833. Se realizaron diferentes experiencias, siempre bajo intensidad de corriente constante, pero con circuitos diferentes. Haciendo pasar la misma intensidad de corriente sobre diferentes interfases metal/electrolito se observaban efectos similares, pero no se conseguía una relación eléctrica de equivalencia con las magnitudes químicas. Solamente cuando se mantenía fijo el tiempo de aplicación de la corriente era posible llegar a conclusiones razonables. En ese momento no existía una diferencia precisa entre el concepto de cantidad de electricidad y energía eléctrica por lo que la observación de Faraday indicaba que:

- i) Los efectos químicos del pasaje de una corriente eléctrica son directamente proporcionales a la cantidad de carga que se acumuló.
- ii) Estos efectos químicos tienen lugar de la misma manera en cualquier interfase metal/electrolito.

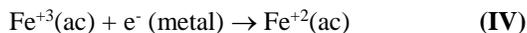
La magnitud que finalmente fue acordada como la responsable de estos hechos fue la *cantidad de electricidad o carga eléctrica*. Sin embargo, es bien sabido ahora que el potencial eléctrico también tiene incidencia en el avance de una reacción, por lo que la *energía eléctrica* (considerada como producto de esa cantidad de carga eléctrica y el potencial eléctrico) también deberá ser evaluada.

Faraday también analizó la magnitud química que permitía establecer esa equivalencia entre la carga eléctrica y la cantidad de sustancia química transformada. Se llamó a esa magnitud química “*equivalente químico de un elemento*”. Lo importante es que como en esa época no existía el concepto de mol, se estudió además, la dependencia del valor del equivalente químico con la naturaleza de la reacción.

Por ejemplo, si se estudia la reducción de iones ferroso, Fe^{+2} al Fe^0 :

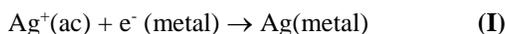


se observa que el cambio de electrones es igual a 2, por lo que el equivalente químico para el hierro en esta reacción es la mitad de su masa atómica (27.92 gramos). En cambio para la reducción del ión férrico, Fe^{+3} , a ferroso, Fe^{+2} :



El cambio de electrones es igual a 1, por lo que el equivalente químico para el hierro para esta reacción es igual a su masa atómica, 55.84 gramos.

Por otro lado, surge otra pregunta con respecto al valor de la cantidad de electricidad que equivale a la masa atómica de un elemento. En el mismo trabajo Faraday estableció el valor de esa carga eléctrica. Debido a la naturaleza física de esa magnitud se definió posteriormente como unidad de medida el *Coulomb* [C]. Como los primeros estudios que realizó Faraday fueron en la reacción de deposición de plata metálica, se utilizó la misma para analizar la equivalencia entre la cantidad eléctrica y la cantidad química.



En dichas experiencias se realizaba lo que se conoce como *electrogravimetría a corriente constante*, es decir, se hacía circular una corriente fija por un circuito que contenía una solución de iones Ag^{+} y se pesaba el cátodo de plata a diferentes tiempos. Cuanto mayor era la intensidad de corriente o mayor el tiempo de aplicación, la masa del depósito aumentaba. Cuando la masa depositada igualaba a la atómica de la plata, se observó un valor determinado de carga eléctrica, $96486,70 \text{ C}$. Ese valor era repetible con otras sustancias transformadas considerando su equivalente químico. Como dijimos anteriormente el aumento de la cantidad de plata metálica depositada en el electrodo era igual a la cantidad de iones Ag^{+} perdidos en la solución, por lo que el proceso podía ser seguido también mediante valoración química.

La vinculación entre la carga eléctrica acumulada (Q) y la intensidad de corriente (I) era simplemente el tiempo de aplicación. Sin embargo, es necesario recordar que para Faraday se cumplía esa simple relación debido a que trabajaba a corriente constante. En caso contrario es necesario considerar que:

$$Q = \int Idt \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde la unidad de intensidad de corriente fue tomada posteriormente como el *Ampere* [A].

En función de estas consideraciones podemos enunciar la *Ley de Faraday* como:

“La masa de un elemento o compuesto (m) que se descarga en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga acumulada (Q) en el mismo”.

La relación entre m y Q se mantenía, siempre y cuando se considerase el número de electrones requeridos para mantener la electroneutralidad en la reacción. Así Faraday enunció su segunda ley:

“Si la misma cantidad de electricidad (Q) se acumula en diferentes materiales metálicos, la masa del elemento o compuesto (m) que se descarga en el electrodo será directamente proporcional a la masa atómica-molecular de la especie y a el número de electrones requeridos para descargar una misma cantidad de la especie, independientemente del tipo de electrodo”.

1. 4. Valor de la Constante de Faraday

De acuerdo a lo que explicamos anteriormente, el valor de esa cantidad Q podría calcularse teóricamente. Un mol de electrones se genera por la acumulación de $F \cong 96486,70 \text{ C}$. Esa cantidad de carga a su vez se corresponde con un mol de sustancia transformada siempre que la estequiometría así lo indique. El valor de F puede calcularse estableciendo el producto de la carga del electrón ($e = 1.608 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) y el número de átomos o moléculas que estén contenidos en un mol de ellos, o sea, el *Número de Avogadro* ($N_{\text{Av}} = 6.022 \cdot 10^{23}$).

$$F = eN_{\text{Av}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Para una cantidad Q de carga se cumplirá que.

$$Q = sF \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde s es el número de moles de sustancia química transformada o generada.

Como un mol de sustancia contiene la masa equivalente a su masa atómica o molecular (PAM) podemos calcular la cantidad de sustancia (m) que fue transformada por el pasaje de la carga Q .

$$m = PAM \cdot \frac{Q}{F} \quad (\text{Ec. 4})$$

Si además se intercambian n electrones en la reacción la equivalencia eléctrica será:

$$m = PAM \cdot \frac{Q}{nF} \quad (\text{Ec. 5})$$

Una consecuencia de la naturaleza dual (eléctrica y química) de la *Ley de Faraday* es la posibilidad de aplicar las leyes que rigen a ambos campos de la ciencia. Es así que a título de ejemplo, una de las experiencias finales del trabajo de Faraday consistió en la demostración experimental de la equivalencia de transformaciones químicas en circuitos en serie. Se utilizó el circuito de la siguiente figura.

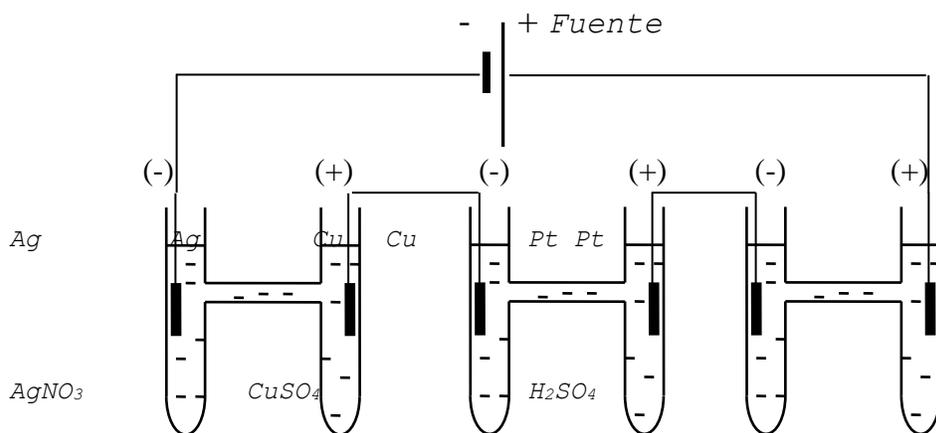
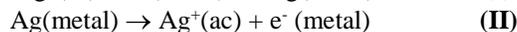
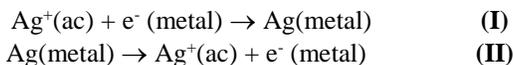


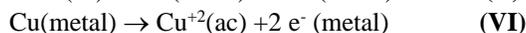
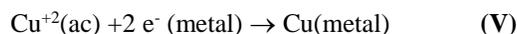
Figura 3.- Circuito eléctrico en serie con una fuente de corriente continua (pila) y tres sistemas (celdas) de diferente naturaleza. La primera corresponde al sistema plata/nitrato de plata, la segunda a cobre/sulfato de cobre y la tercera ácido sulfúrico entre alambres de platino.

Con un circuito como el de la Figura 3 Faraday demostró que la carga eléctrica acumulada en cada una de las celdas era la misma y quedaba determinada por la ecuación (3), con la transformación de una cantidad de moles equivalentes en cada celda. Esa cantidad de moles quedará balanceada con la reacción que requiera el mayor número de electrones para transformar una mínima cantidad de producto. Estas aseveraciones se pueden comprender mejor mediante la explicación de la experiencia de Faraday.

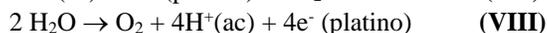
Las reacciones para un mol de Ag^+ transformada en la celda de plata son:



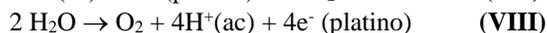
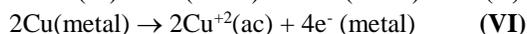
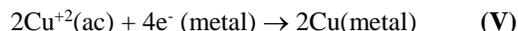
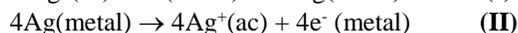
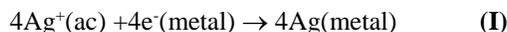
Las reacciones para un mol de Cu^{+2} en la celda de cobre son:



Y finalmente para la celda de ácido sulfúrico tenemos la descomposición del agua debido a que el ión sulfato no reacciona sobre el platino:

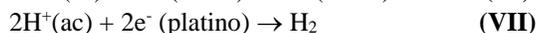
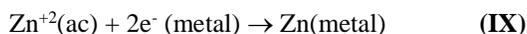


Así, el mayor número de electrones requeridos para lograr un mol de producto es para la celda de ácido sulfúrico. Debido a ello todas las reacciones quedarán balanceadas con ella.



De esta manera tendremos en cada punto del circuito la circulación de la misma intensidad de corriente con la consiguiente acumulación de la misma carga eléctrica en cada celda. Sin embargo, de acuerdo con la Ley de Faraday se transformará la cantidad de sustancia definida por la ecuación (5) a $n=4$.

Otra problemática importante es el caso en el que sobre una misma interfase metal/electrolito ocurre más de una reacción. Un ejemplo típico es la deposición de cinc de una solución ácida de iones cinc. En este caso se observa lo siguiente:



Lo que dice la Ley de Faraday para este caso es que la suma de los moles transformados (número total de moles) es proporcional a la carga eléctrica acumulada. No se cumple evidentemente la relación de proporcionalidad para cada reacción por separado. Es así que la ley de Faraday no nos brinda información de cada reacción por separado sino de la reacción global en su conjunto. Para el caso de la deposición de cinc, la carga acumulada será proporcional al número de moles depositados de cinc (s_{Zn}) y al número de moles de hidrógeno liberados (s_{H_2}):

$$Q = (s_{\text{Zn}} + s_{\text{H}_2})F \quad \text{(Ec. 6)}$$

En este caso se puede aplicar la ley de Faraday para cada reacción solamente si se conocen las eficiencias (porcentaje relativo) de corriente utilizado para cada reacción. Esos valores dependen mucho de las situaciones experimentales y muchas veces se debe recurrir a determinaciones previas. Por ejemplo para el caso del cinc desde soluciones de sulfato de cinc 0.10 M de pH = 4.0, la eficiencia de deposición de cinc es prácticamente 100 %. Si el pH se disminuye en dos órdenes (pH = 2.0) la eficiencia cae al 50 %, lo mismo cuando la concentración de cinc se disminuye en dos órdenes de magnitud (0.001 M).

1. 5. Determinación de la carga eléctrica

Como vimos anteriormente, las ecuaciones (3) y (4) permiten la determinación de la constante F . Sin embargo, en el siglo XIX no se disponía de instrumentos eléctricos de precisión para poder determinar cantidades de electricidad pequeña, por lo que Hittorf utilizó la ley de Faraday para calcular cargas eléctricas indirectamente por valoración química de las sustancias antes y después del pasaje de la corriente. A estos dispositivos se les llamó coulombímetros químicos o simplemente *coulombímetros*. La condición principal que debían cumplir era que las reacciones de oxidación y reducción en cada electrodo fueran únicas y conocidas de forma de poder aplicar la ley de Faraday sin tener que considerar la ecuación (6). La propiedad práctica requerida es que el reactivo o el producto sean estables y susceptibles de ser determinados con precisión por (electro) gravimetría o valoración química. En ese siglo, los coulombímetros que respondían a reacciones con una precisión del 0.01 % eran los de plata y yodo. En el *coulombímetro de plata*, la formación catódica de plata era determinada por electrogravimetría de chapas de plata (99.996 % pura) en nitrato de plata recristalizado y disuelto en agua de resistividad mayor que 8 MΩ cm (Agua de Kohlrausch). En el

coulombímetro de iodo, la formación y consumo de iodo de una solución de ioduro de potasio purísima en atmósfera libre de oxígeno tenía lugar sobre electrodos de platino (99.999 % puros). El iodo formado se valoraba con solución de óxido arsenioso en medio ácido.

Un coulombímetro se utiliza conectándolo en serie con la celda de nuestro interés. Si por ejemplo estamos investigando una reacción nueva y deseamos saber la cantidad de sustancia formada podemos aplicar la Ley de Faraday. Así, conoceremos la cantidad de carga eléctrica acumulada en el momento de la medida. Como el circuito está conectado en serie podemos usar esa misma carga para la celda con las reacciones nuevas de estudio.

La utilización de un coulombímetro tiene además otra ventaja. Como la carga eléctrica en un circuito en serie es la misma en todos sus puntos, se puede comprobar que la cantidad de sustancia transformada es la misma en la vasija anódica que en la catódica. Esta es una manera además, de verificar que la experiencia estuvo bien realizada y no hubo problemas de manipulación.

En muchos casos resulta sencillo utilizar el llamado *coulombímetro de agua*, siempre que se disponga de agua de muy alta resistividad. Aquí lo que se determina es tanto la cantidad de gases liberados (oxígeno e hidrógeno) como la acidez y/o basicidad de los electrolitos antes y después de la experiencia.

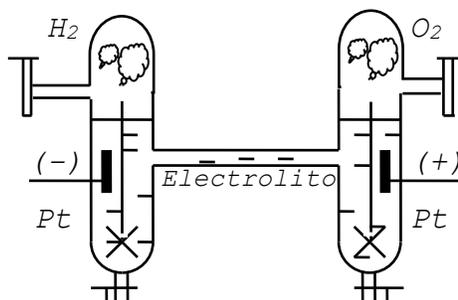
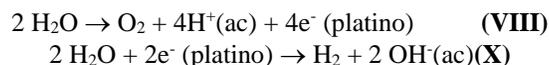


Figura 4.-Coulombímetro de agua y electrodos de platino. Cada una de las vasijas contiene dos válvulas, una de ellas sobrenadante al electrolito para recolectar el gas formado y la otra en el fondo de la vasija para extraer el electrolito a valorar.

Las siguientes soluciones acuosas pueden ser usadas como electrolitos en el coulombímetro de agua: sulfato de potasio o de sodio saturado, ácido sulfúrico al 10 %, hidróxido de sodio al 10 %, etc. El coulombímetro de agua más utilizado es el primero, el cual trabaja a pH neutro. Las reacciones electroquímicas en el ánodo y cátodo son respectivamente:



El coulombímetro de agua fue estudiado a principios de siglo determinándose los volúmenes de hidrógeno y oxígeno desprendidos en función de la carga eléctrica acumulada en la celda. Para una solución saturada de sal se puede calcular la carga eléctrica por valoración química del protón generado en el anolito y el oxhidrilo producido en el catolito. El valor de la carga eléctrica puede ser obtenido a partir de las ecuaciones (3) y (5).

2. Mecanismos de Transporte

Como se mencionó anteriormente, la interfase metal/electrolito está compuesta de un conductor electrónico y uno iónico. La circulación de corriente tiene lugar por electrones en el primero e iones en el segundo y la conversión de uno en otro se realiza por medio de la reacción electroquímica. La fase electrolítica está constituida principalmente por dos tipos de entidades; *soluta* y *solvente*. Las partículas de soluto de una solución constituyen especies cargadas, siendo generalmente iones, en el electrolito se pueden encontrar dos tipos de iones, los cargados positivamente (*cationes*) y los cargados negativamente (*aniones*). Al moverse, los iones tienen la propiedad de establecer fuerzas de interacción entre si (interacciones ión-ión) y con el solvente (interacciones ión-solvente) de naturaleza química y física diversa, que están básicamente regidas por fuerzas

electrostáticas y térmico-estadísticas. El balance de fuerzas entre ellas determina el movimiento de las partículas en el electrolito. En electroquímica existen tres tipos fundamentales de mecanismos de transporte.

2.1. Difusión

Se define como el transporte de materia que surge cuando una partícula se encuentra dentro de un gradiente de potencial químico. Esto significa que se origina una alta probabilidad de transporte de partículas desde el punto del electrolito donde hay mayor concentración al de menor concentración (o de mayor a menor coeficiente de actividad).

2.2. Convección

Se define como el proceso de transporte de masa resultante de la acción mecánica producida por el movimiento de una porción macroscópica del electrolito. Las fuerzas que pueden originar ese movimiento masivo pueden ser de naturaleza mecánica (*convección forzada*) y/u originada por la acción de la fuerza gravitatoria en porciones del electrolito con diferentes densidades (*convección natural o libre*). Esta misma se puede originar por transferencia de calor entre puntos diferentes del electrolito. La conducción térmica es un proceso de transferencia de calor que se realiza entre moléculas del electrolito a diferentes temperaturas.

2.3. Migración

Se conoce como el transporte de masa y carga debido la acción de un *campo eléctrico*. Generalmente, este campo eléctrico es aplicado externamente mediante una fuente de poder, aunque también puede ser el originado internamente por una pila. El fenómeno de migración provoca un movimiento cuya dirección queda prácticamente determinada por la geometría del electrodo. En el caso más común de un electrodo plano (chapa), las líneas de campo son perpendiculares a la superficie del mismo. Los iones se dirigirán al electrodo de polaridad opuesta siguiendo la misma dirección de las líneas de campo (cuando no se consideran efectos de borde).

Las reacciones electroquímicas afectan a los procesos de transporte, ya que resultan en la formación y desaparición de los componentes de una reacción, además en el aumento o consumo de energía eléctrica. Debido a ello es necesario establecer un balance de masas apropiado teniendo en cuenta dichas reacciones.

3. Migración Iónica.

Se conoce como *flujo de migración* para el componente i-simo de un electrolito (J_i) al producto de la concentración de la especie i en el seno de la solución (C_i) y su velocidad de transporte en ese medio (v_i). Tanto el flujo como la velocidad de transporte son vectores que están caracterizados por la misma dirección y sentido, definidos por el campo eléctrico.

$$J_i = C_i v_i \quad (\text{Ec. 7})$$

La velocidad del movimiento iónico, entonces, será proporcional a la intensidad del campo aplicado. Consideremos, como dijimos anteriormente, que los electrodos son planos y que la coordenada perpendicular a la superficie del metal es y. La intensidad del campo será:

$$E_y = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (\text{Ec. 8})$$

donde ϕ es el potencial en la solución electrolítica y el signo negativo indica que el ión se mueve en sentido contrario al del campo aplicado. La *velocidad de movimiento o transporte* del ión i será directamente proporcional a la intensidad del campo eléctrico ($v \propto E$):

$$v_i = -u_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (\text{Ec. 9})$$

donde el factor de proporcionalidad se define como u_i **movilidad iónica**, es decir, el factor que caracteriza la naturaleza de cada ión y sus propiedades conductoras. El significado formal de u_i corresponde a la velocidad de transporte por migración bajo campo eléctrico unidad. Esta magnitud se expresa en $[V^{-1}m^2s^{-1}]$. Sustituyendo:

$$J_{i,mig} = -u_i C_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (\text{Ec. 10})$$

Según la Ley de Faraday se puede vincular el flujo de transporte por migración ($J_{i,mig}$) con la intensidad de corriente que transporta dicho ión i (I_i) según:

$$I_i = Z_i F A J_i \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde A es el área del electrodo donde tiene lugar la reacción, F es la constante de Faraday y Z_i es el valor absoluto del número de oxidación del ión.

Para evitar problemas en la determinación del área del metal, se define una magnitud alternativa; la densidad de corriente, j_i del componente i -simo como el cociente entre la corriente transportada por el ion i y el área A del electrodo.

$$j_i = \frac{I_i}{A} = Z_i F J_i \quad (\text{Ec. 12})$$

Considerando que existen n iones en el electrolito, podemos calcular la densidad de corriente total circulante, \mathbf{j} , como:

$$\mathbf{j} = \sum_i^n j_i = F \sum_i^n Z_i J_i \quad (\text{Ec. 13})$$

Para el caso del flujo exclusivamente por migración, j_i será:

$$j_i = -Z_i F u_i C_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (\text{Ec. 14})$$

la cual representa la densidad de corriente de migración de i cuando se aplica un campo eléctrico de intensidad $(\partial \phi / \partial y)$. Entonces para la densidad total de migración:

$$j_i = -F \sum_i^n Z_i u_i C_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (\text{Ec. 15})$$

Es importante hacer notar que el cociente entre j_i y la intensidad del campo $(\partial \phi / \partial y)$ posee unidades de **conductividad**, χ [$S m^{-1}$], por lo tanto se cumplirá:

$$j_{mig} = -\chi \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (\text{Ec. 16})$$

Esta ley es análoga a una *Ley de Ohm* para soluciones electrolíticas ($I = V/R = VG$).

4. Número de Transporte.

Se define como **número de transporte de transferencia**, t_j , para un ión j a la fracción de corriente migratoria transportada por ese ión respecto de la total. Esta magnitud depende de la naturaleza del ión y del contraión, de la concentración del electrolito, de la naturaleza del disolvente y de la temperatura.

$$t_j = \frac{I_j}{\sum I_k} \quad (\text{Ec. 17})$$

Si la densidad de corriente es constante durante la experiencia, podemos establecer:

$$t_j = \frac{Q_j}{\sum Q_k} \quad (\text{Ec. 18})$$

Si la corriente no es constante debemos calcular la carga integrando la corriente medida en función del tiempo de experiencia.

Por otro lado, se puede utilizar la ley de Faraday y calcular el número de transporte simplemente dividiendo por ZF en ambos términos del cociente:

$$t_j = \frac{\frac{Q_j}{Z_j F}}{\sum \frac{Q_k}{Z_k F}} \quad (\text{Ec. 19})$$

donde Z_k es el estado de oxidación del resto de los iones del electrolito. Como 1 mol de iones se activa o descarga con una carga igual a $Z_j F$, para la carga Q_j tendremos n_j iones activados, entonces:

$$t_j = \frac{n_j}{\sum n_k} \quad (\text{Ec. 20})$$

En este caso pasamos de una relación de cargas a una relación de cantidad de sustancia que es justamente lo que se puede hacer aplicando la Ley de Faraday.

Como dijimos anteriormente **Hittorf** encaró el problema de determinar los valores de la carga eléctrica a través de la medida experimental del número de moles de las sustancias en cuestión (en esa época definidos como *equivalentes químicos*). La Figura 5 muestra un dispositivo electroquímico esquemático que permite la medida y el posterior cálculo del número de transporte de un ión por el llamado *Método Analítico de Hittorf*. Como se ve en la Figura 5, se separaron las porciones de electrolito cercanas a los polos eléctricos, es decir, cerca del polo positivo (*anolito*) el electrolito se transforma en forma diferente que la porción cercana al polo negativo (*catolito*). Estas porciones de electrolito se mantienen homogéneamente distribuidas por medio de las paletas de agitación indicadas en la Figura.

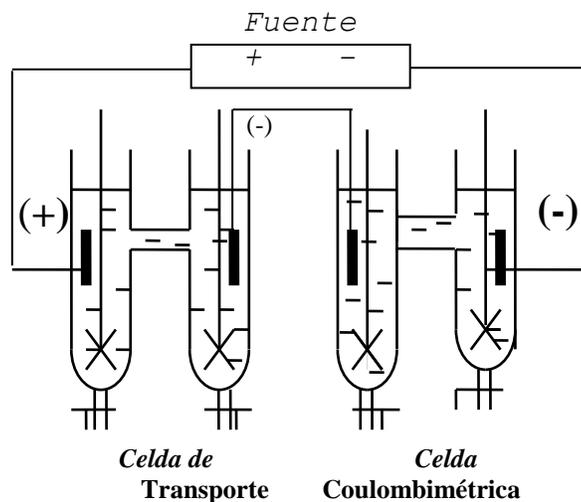


Figura 5.- Diseño esquemático de una celda de transporte y una coulombimétrica para la determinación del número de transporte (*Método Analítico de Hittorf*).

El número de transporte de varios cationes fue determinado mediante esta metodología, y los datos obtenidos

Así en el *catolito* tenemos la pérdida de protones para originar el H₂ y, debido a la polaridad impuesta la migración del protón desde el anolito al catolito. El balance de masas será entonces:

$$n_{H,elect} = \frac{-Q}{Z_{HF}} \quad (\text{Ec. 21})$$

donde $n_{H,elect}$ es el número de moles de protones que desaparecen por reacción electroquímica (el signo negativo indica consumo o desaparición).

$$n_{H,mig} = \frac{t_H Q}{Z_{HF}} \quad (\text{Ec. 22})$$

donde $n_{H,mig}$ es el número de moles de protones que aparecen (signo positivo indica su aparición o generación) por migración hacia el catolito.

Así, el número balanceado de moles de protones (moles finales) durante el transcurso de la electrólisis en el catolito ($n_{H,fin}$) será:

$$n_{H,fin} = n_H^o - (1 - t_H) \frac{Q}{Z_{HF}} \quad (\text{Ec. 23})$$

donde n_H^o es el número de moles de protones en la solución original. El valor de n_H^o es igual al producto del volumen del catolito y la concentración del H⁺ en el seno de la solución. El valor de la carga eléctrica Q indicada en la ecuación (23) puede ser determinada a través de la ley de Faraday y es la misma en todo el circuito.

Simultáneamente se puede realizar el mismo balance para el *anolito*. En él, se observan dos procesos diferentes; la reacción de electrooxidación de Cl⁻ a Cl₂ en la que se pierden iones cloruro para originar el gas correspondiente y, la migración del Cl⁻ desde el catolito al anolito. El balance de masas será entonces para el cloruro:

$$n_{Cl,elect} = \frac{-Q}{|Z_{Cl}|F} \quad (\text{Ec. 24})$$

$$n_{Cl,mig} = \frac{t_{Cl} Q}{|Z_{Cl}|F} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$n_{Cl,fin} = n_{Cl}^o - (1 - t_{Cl}) \frac{Q}{|Z_{Cl}|F} \quad (\text{Ec. 26})$$

donde n_{Cl}^o es el número de moles iniciales de Cl⁻ en la solución original, $n_{Cl,fin}$ es el número de moles de Cl⁻ balanceados en cualquier momento de la electrólisis, $n_{Cl,elect}$ es el número de moles de Cl⁻ que desaparecen por reacción electroquímica y $n_{Cl,mig}$ es el número de moles de Cl⁻ que aparecen por migración desde el catolito. Nuevamente el signo negativo indica el consumo, y el positivo indica generación. Es importante señalar que el valor de n_{Cl}^o es igual a n_H^o .

Tomando $|Z_{Cl}| = Z_H = 1$, tenemos que la variación en el número de moles de cloruro, Δn_{Cl} y protón, Δn_H , serán:

$$\Delta n_{Cl} = -(1 - t_{Cl}) \frac{Q}{F} \quad (\text{Ec. 27})$$

$$\Delta n_H = -(1 - t_H) \frac{Q}{F} \quad (\text{Ec. 28})$$

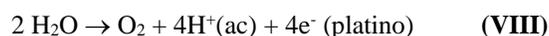
Ya que podemos valorar cuantitativamente la cantidad inicial y final de cloruro y protón, lo que queda del

problema es determinar el valor de Q para calcular t_{Cl} y t_H .

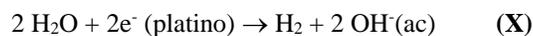
Para determinar la carga eléctrica por el método de Hittorf usamos la celda coulombimétrica de la Figura 5. Esta celda se conecta en serie a la celda de transporte, la cual permite en forma simple determinar el valor de Q , mediante la valoración del cambio químico producido y vinculando ese valor a la carga, mediante la ley de Faraday.

Para el caso del ácido clorhídrico nos conviene usar el *coulombímetro de agua*. Esta celda contiene una sal inerte como nitrato de potasio, sulfato de potasio o de amonio (electrolito inerte o soporte). Es necesario analizar las reacciones electroquímicas en el anolito y el catolito de esta nueva celda.

En el ánodo ocurrirá el desprendimiento de oxígeno:



En el cátodo ocurrirá el desprendimiento de hidrógeno desde el agua por estar en medio neutro.



Observar que estas reacciones establecen una alcalinización del catolito respecto de la solución original, y en el anolito una acidificación. Por lo tanto valorando tanto una porción como la otra antes y después de la experiencia podremos determinar el valor de la carga eléctrica acumulada hasta el tiempo final de experiencia.

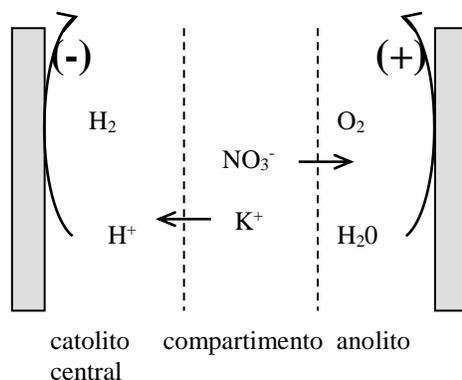


Figura 7.-Diagrama de flujos de migración iónica y reacciones electroquímicas en el anolito, catolito y compartimento central para el caso de un coulombímetro de nitrato de potasio saturado.

Analicemos el balance de masas en el coulombímetro de agua.

Los iones potasio y nitrato son los únicos que experimentan migración pues inicialmente la solución es neutra ($\text{pH} \sim 7$). Si además se supone que el tiempo de experiencia no es largo, no existirá migración de los protones y oxhidrilos generados por electrólisis, por lo que se cumplirá que:

$$n_{\text{H},\text{elect}} = \frac{Q}{Z_{\text{H}}F} \quad \text{(Ec. 29)}$$

y

$$n_{\text{OH},\text{elect}} = \frac{Q}{|Z_{\text{OH}}|F} \quad \text{(Ec. 30)}$$

Como $|Z_{\text{OH}}| = Z_{\text{H}} = 1$.

$$n_{\text{H},\text{elect}} = n_{\text{OH},\text{elect}} = \frac{Q}{F} \quad \text{(Ec. 31)}$$

O sea que tanto de uno como de otro compartimiento es posible determinar a través de la concentración de H^+ o de OH^- el valor de Q .

Tomando las ecuaciones (27) y (28) y sustituyendo en la (31), tendremos:

$$\Delta n_{Cl} = -(1 - t_{Cl})(n_{Cl,elect})_{coulomb} \quad (Ec. 32)$$

$$\Delta n_H = -(1 - t_H)(n_{H,elect})_{coulomb} \quad (Ec. 33)$$

Despejando:

$$t_{Cl} = 1 + \frac{\Delta n_{Cl}}{(n_{Cl,elect})_{coulomb}} \quad (Ec. 34)$$

$$t_H = 1 + \frac{\Delta n_H}{(n_{H,elect})_{coulomb}} \quad (Ec. 35)$$

Mediante estas ecuaciones es posible calcular los números de transporte de los dos iones del ácido clorhídrico.

Como la variación en el número de moles tanto para cloruro como para protón es menor que la generación de protones en el ánodo del coulombímetro, los valores de t_{Cl} y t_H serán menores que la unidad. Ya que la carga acumulada es la misma en ambas porciones de la celda, la suma de ambos números de transporte será:

$$t_H + t_{Cl} = 1 \quad (Ec. 36)$$

Esta propiedad aditiva y unitaria no es un caso particular del ácido clorhídrico, sino una propiedad general.

En este apartado vamos a generalizar dicha relación para el caso de un electrolito que contenga k iones diferentes.

$$\sum_k t_k = 1 \quad (Ec. 37)$$

5. Protocolo práctico

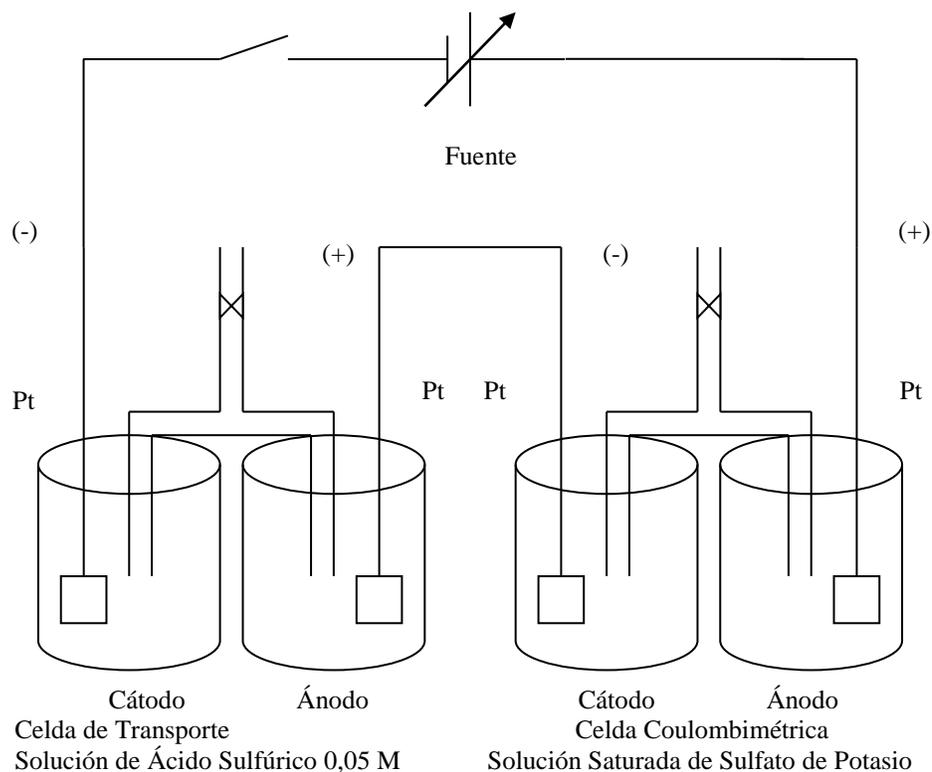
5.1. Objetivos

- Comprender los mecanismos de transporte iónico en una solución y el concepto de migración iónica.
- Relacionar la ley de Faraday con el número de transporte.
- Definir la relación entre cantidad de carga acumulada en un circuito y la transformación de una sustancia química (Ley de Faraday).
- Comprender el significado físico del número de transporte, determinar el mismo para H^+ y SO_4^{2-} en una solución de H_2SO_4 .

5.2. Materiales

- Fuente de Corriente Continua
- 4 Vasos de Bohemia de 250 cm³
- 4 puentes de vidrio con vástagos de goma y pinzas de Hoffmann
- 4 electrodos de platino
- 2 probetas de 100 cm³, una bureta de 25 cm³
- Solución de Ácido Sulfúrico aproximadamente 0,05 M
- Solución de Sulfato de Potasio Saturado
- Solución de Hidróxido de Sodio aproximadamente 0,5 M
- Solución de Fenolftaleína al 0,1%

5.3. Diagrama del circuito



5.4. Procedimiento experimental

- 1) Se transfiere a los vasos de la **Celda de Transporte**, 100 cm³ de solución de Ácido Sulfúrico 0,05 M medidos con probeta.

- 2) Se transfiere a los vasos del **Coulombímetro**, 100 cm³ de solución de Sulfato de Potasio Saturado medidos con otra probeta.
- 3) Se colocan dentro de los vasos los electrodos y los puentes, los cuales deben estar bien sumergidos en las soluciones.
- 4) Armar el circuito del diagrama, con el interruptor abierto
- 5) Rellenar los puentes con las soluciones, absorbiendo cuidadosamente con la pera de goma hasta que el nivel de la solución alcance el vástago superior, ajustando entonces las pinzas.
- 6) Verificar que los puentes no pierdan o bajen de nivel.
- 7) Se enciende la fuente y se aplican 100 mA durante 1 hora, teniendo en cuenta que los valores de potencial aplicado son de aproximadamente 100 V.
- 8) Controlar que la generación de burbujas no afecte los puentes.
- 9) Transcurrido el tiempo de la electrólisis, se interrumpe la corriente y se retiran los puentes y los electrodos.
- 10) Se valoran los dos vasos de la **Celda de Transporte**, el **Anolito del Coulombímetro** y 100 cm³ de la **solución madre** con Hidróxido de Sodio 0,5 M, empleando como indicador 2 gotas de Fenolftaleína, agitando siempre con varilla.

5.5. Conceptos generales y reacciones

En el **Coulombímetro** de Agua, con sulfato de potasio saturado:



Asumiendo la neutralidad de la solución inicial y en función de las reacciones que se producen con la electrólisis aplicada, en el Coulombímetro se obtendrá un medio básico en el Catolito y un medio ácido en el Anolito. Con respecto a la forma de la celda electrolítica es importante especificar que los compartimientos catódico y anódico están separados físicamente en dos recipientes diferentes unidos por un puente. Esto permite la valoración de ambos compartimientos, separadamente, luego de la electrólisis.

La valoración del Anolito del Coulombímetro nos indicara la carga que circuló por el sistema, independientemente de las variaciones de intensidad que ocurran y circulen por él.

En este caso no se considera el transporte aportado por los iones generados ya que la migración estará dada esencialmente por los iones de la sal en mayor concentración (solución de sulfato de potasio saturada) que no participa de las reacciones.

$$G_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = \text{moles de H}^+ \text{ generados en el Anolito} = \text{moles de e}^- \text{ que circularon} = Q/F$$

$$1 \text{ mol de e}^- = 96500 \text{ Coulomb}$$

En la **Celda de Transporte** de Ácido Sulfúrico 0,05 M:



En la Celda de Transporte el medio ácido inicial cambiara ligeramente en función de los iones generados en la electrólisis, su reacción o no en el medio y la migración de los mismos. Como en el Coulombímetro, los compartimientos catódico y anódico están separados físicamente en dos recipientes diferentes unidos por un puente. Esto permite la valoración de ambos compartimientos, separadamente, luego de la electrólisis. Los iones contribuyentes al transporte por migración serán los propios iones del soluto (ácido sulfúrico), por lo cual se podrá medir su número de transporte o a partir de datos teóricos del mismo calcular la constante de Faraday.

5.6. Balance de masa para el protón y cálculos

Balace de Masa en el Catolito de la Celda de Transporte

Gasto de NaOH (G_{NaOH}) x Concentración de NaOH(M_{NaOH}) = moles de H^+ remanentes (o finales)

moles H^+ finales = moles H^+ iniciales – moles H^+ perdidos Electrólisis + moles H^+ ganados Migración

moles H^+ perdidos por Electrólisis = Q/F

moles H^+ ganados por Migración = $t_{\text{H}^+} Q/F$

moles H^+ consumidos = moles H^+ iniciales - moles H^+ finales = $(1 - t_{\text{H}^+}) Q/F$

moles H^+ consumidos = moles OH^- generados

Balace de Masa en el Ánolito de la Celda de Transporte

$G_{\text{NaOH}}M_{\text{NaOH}}$ = moles de H^+ remanentes

moles H^+ finales = moles H^+ iniciales + moles H^+ generados Electrólisis - moles H^+ perdidos Migración

moles H^+ generados por Electrólisis = Q/F

moles H^+ perdidos por Migración = $t_{\text{H}^+} Q/F$

moles H^+ generados = moles H^+ finales - moles H^+ iniciales = $(1 - t_{\text{H}^+}) Q/F$

Balace de Masa General de la Celda de Transporte

moles H^+ generados en el Anolito = moles H^+ consumidos en el Catolito

moles H^+ finales Anolito - moles H^+ originales = moles H^+ originales – moles H^+ finales Catolito

$G_{\text{Anolito}}M_{\text{NaOH}} - G_{\text{Sol Madre}} M_{\text{NaOH}} = (1-t_{\text{H}^+}) Q/F = G_{\text{Sol Madre}} M_{\text{NaOH}} - G_{\text{Catolito}}M_{\text{NaOH}}$

Sabiendo del Coulombímetro que $Q/F = G_{\text{Coulomb}}M_{\text{NaOH}}$ y sustituyendo en la ecuación anterior obtenemos:

$G_{\text{Anolito}} - G_{\text{Sol.Madre}} = (1-t_{\text{H}^+}) G_{\text{Coulomb}} = G_{\text{Sol.Madre}} - G_{\text{Catolito}}$

Lo cual es independiente de la concentración de la soda utilizada

De esta forma evalúo los números de transporte como:

$(1-t_{\text{H}^+}) = t_{\text{SO}_4^{2-}} = (G_{\text{Anolito}} - G_{\text{Sol.Madre}}) / G_{\text{Coulomb}} = (G_{\text{Sol.Madre}} - G_{\text{Catolito}}) / G_{\text{Coulomb}}$

Se consideran a los volúmenes utilizados como exactos, por lo que pueden ser considerados para los cálculos de números de moles. Por lo tanto podremos calcular los números de transporte como:

$(1-t_{\text{H}^+}) = t_{\text{SO}_4^{2-}} = (G_{\text{Anolito}} - G_{\text{Sol.Madre}}) / G_{\text{Coulomb}} = (G_{\text{Sol.Madre}} - G_{\text{Catolito}}) / G_{\text{Coulomb}}$

Si la forma de trabajo fue adecuada y se cumple la Ley de Faraday, en ese caso también se cumplirá que:

$G_{\text{Anolito}} > G_{\text{Catolito}}$ y que $(G_{\text{Anolito}} - G_{\text{Sol.Madre}}) = (G_{\text{Sol.Madre}} - G_{\text{Catolito}})$

Número de Transporte Teórico de H^+ en solución de H_2SO_4 0,05M a 20 °C = 0,818

6. Bibliografía

- 1)F. Zinola, *Electroquímica Fundamental*, DIRAC, ROU, 1999.
- 2)D. A. Mac Innes, *The Principles of Electrochemistry*, Reinhold Publishing Corporation, USA, 1939

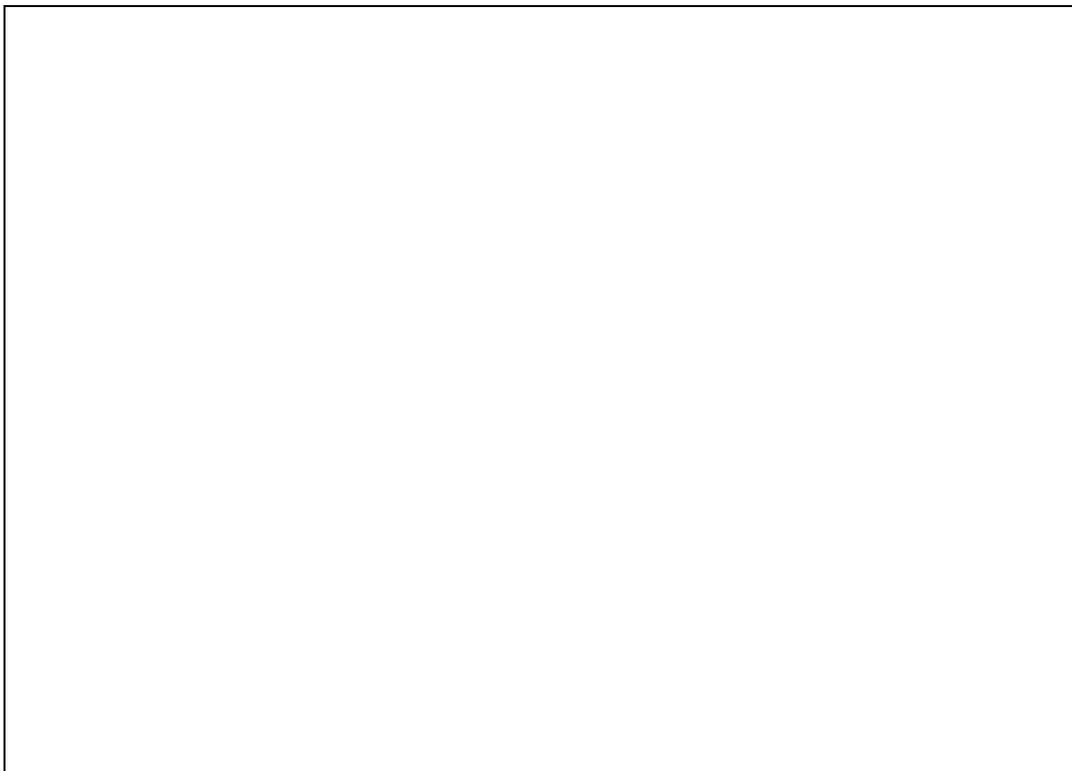
Práctica 3 – Número de Transporte

- 3) A.J. Bard & L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons, USA, 1980
- 4) J.O.M. Bockris & S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, USA, 1993
- 5) "Faraday's Experimental Researches in Electricity" Biblioteca Everyman de Londres 1833.
- 6) E.B. Rosa, G. W. Vinal, *Bur. Standrads Bull.* **13** (1916-17) 479.
- 7) E. W. Washburn, S. H. Bates, *J. Am. Chem. Soc.* **34** (1912) 1341.
- 8) R. A. Leffeldt, *Phil. Mag.* **15** (1908) 614.

Práctica 3: Número de Transporte

Objetivos: _____

Esquema del dispositivo experimental:



Escriba las reacciones electroquímicas que ocurren en el Coulombímetro de Agua:

Ánodo:

Cátodo:

Escriba las reacciones electroquímicas que ocurren en la Celda de Transporte:

Ánodo:

Cátodo:

¿Cuál es el valor aproximado de la carga acumulada en el sistema? Describa brevemente como la obtiene.

Complete la siguiente tabla con los valores obtenidos en la práctica:

Vaso N°/descripción	Gastos en ml NaOH (0,5 M)
Anolito Coulombímetro	
Anolito C. Transporte	
Catolito C. Transporte	
Solución Madre (H ₂ SO ₄ 0.05M)	

Formule el balance de masa para ambos compartimientos (catolito y anolito) de la Celda de Transporte para obtener t_{H^+} y $t_{SO_4^{2-}}$.

Los números de transporte obtenidos para los iones del H₂SO₄ son:

Balance de masa - CATOLITO CT

$t_{H^+} =$

$t_{SO_4^{2-}} =$

Balance de masa - ANOLITO CT

$t_{H^+} =$

$t_{SO_4^{2-}} =$

Luego de haber realizado la práctica, ¿podría decir que la ley de Faraday se cumple en las condiciones experimentales? Explique brevemente.

Bajo las condiciones experimentales, ¿cuál/es son los mecanismos de transporte que estamos suponiendo que transcurren? Justifique brevemente.

En el transcurso de la experiencia, usted observa que la corriente sufre variaciones en su valor. ¿Le afecta este hecho a efectos de la práctica? Explique brevemente.

Explique cómo podría obtener los números de transporte para los iones del ácido sulfúrico si el anolito de la Celda Coulombimétrica no pudiera ser valorado.
