

LABORATORIO DE FÍSICO-QUÍMICA

Prof. Francisco Yáñez

Prep. Daniela Márquez

PRACTICA Nº 4

**DETERMINACION DEL NUMERO DE TRANSPORTE POR EL
METODO DE HITTORF**

Elaborado por:

- Chen, William C.I: 16.113.714
- Díaz, Jennifer C.I: 15.518.763

Caracas, Mayo del 2004.

INDICE

SUMARIO.....	3
INTRODUCCION.....	5
TABLAS DE DATOS EXPERIMENTALES.....	6
TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	7
ANALISIS DE RESULTADOS.....	8
CONCLUSIONES.....	11
RECOMENDACIONES.....	12
CALCULOS TIPICOS.....	13
BIBLIOGRAFIA.....	19

SUMARIO

La finalidad principal de la aplicación del método de Hittorf, experiencia realizada en el Laboratorio de Fisicoquímica, es la de determinar el número de transporte de los iones H^+ y SO_4^{-2} en una solución acuosa de H_2SO_4 (0.015N) y comprobar si se verifica que su suma es igual a uno.

La experiencia se realiza a partir del montaje de un circuito en serie, el cual consta de una celda de Findlay, un columbímetro y una fuente de poder. La celda de Findlay, utilizada, está formada por tres compartimientos (central, catódico y anódico), en los que se deposita la solución de Ácido Sulfúrico 0.05N (solución que se deseaba electrolizar), los electrodos (ánodo y cátodo) colocados en sus compartimientos respectivos (anódico y catódico) son de acero, material utilizado con el fin de que no se produjera reacción entre la solución y estos. El columbímetro, antes mencionado, consta de dos electrodos de cobre y un electrolito llamado, también, solución columbimétrica, la cual está formada además de por muchas otras sustancias, por Sulfato de Cobre, la cual reacciona con los electrodos. Este equipo se emplea para medir el paso de corriente efectiva que pasa por el circuito, con la ayuda de las Leyes de Faraday.

Luego de concluida la electrólisis, se determina la concentración del ácido sulfúrico en cada compartimiento a través de una titulación con Hidróxido de Sodio (titulación ácido-base) y fenolftaleína como indicador.

Con la variación de la concentración y el volumen total se calcula la variación de moles de cada compartimiento.

Con los datos recogidos a partir del columbómetro se calculan los equivalentes totales que pasan por el sistema, tanto los reales como los ideales. Estos cálculos se realizan a partir de las leyes de Faraday.

Con los datos experimentales obtenidos, se determinan los números de transporte t^+ y t^- y a partir de ellos, se calculan los porcentajes de desviación con respecto a los valores teóricos.

Empleando los datos generados por el columbómetro y la utilización de las leyes de Faraday se comprobó que la cantidad de equivalentes reales que pasan por el circuito es la que viene dada por la variación de la masa en el cátodo del mencionado equipo.

La importancia principal de esta práctica está en la familiarización de los estudiantes con la aplicación del método de Hittorf, y con la comprobación de las leyes de Faraday.

En el columbómetro se pudo evidenciar el transporte de los iones Cu^{+2} desde el ánodo al cátodo cumpliéndose así otro de los objetivos de esta práctica. Y aunque se evidenciaron aspectos negativos se puede decir que los objetivos principales de esta práctica fueron cumplidos en cuanto se logró estudiar más a fondo los procesos que ocurren en las celdas electrolíticas y el transporte de carga por medio de iones, que representan una gran importancia a nivel industrial

INTRODUCCION

A continuación se presenta un informe acerca de la aplicación del método de Hittorf, experiencia realizada en el Laboratorio de Fisicoquímica, en la que principalmente se buscó la determinación del número de transporte de los iones H^+ y SO_4^{-2} en una solución acuosa de H_2SO_4 (0.05N). La información que se presenta se obtuvo, como se dijo anteriormente, a través de la aplicación del método de Hittorf, este se llevó a cabo haciendo pasar una corriente, con una intensidad y un tiempo determinado, por medio de una sistema conectado en serie, el cual constaba de una celda de Findlay, un columbímetro y una fuente de poder (generador de corriente). La celda de Findlay, utilizada, consta de tres compartimientos (central, catódico y anódico), en los que se depositó la solución de Ácido Sulfúrico 0.05N, los electrodos (ánodo y cátodo) colocados en sus compartimientos respectivos (anódico y catódico) son de acero, material utilizado con el fin de que no se produjera reacción entre la solución y estos. El columbímetro, antes mencionado, consta de dos electrodos de cobre y un electrolito llamado, también, solución columbimétrica, la cual está formada además de por muchas otras sustancias, por Sulfato de Cobre, la cual reacciona con los electrodos. Este equipo se utiliza para medir el paso de corriente efectiva que pasa por el circuito, con la ayuda de las Leyes de Faraday. A través de la realización de este experimento se podrá comprobar la validez y aplicabilidad del método de Hittorf, para la determinación de números de transporte. Además, se podrán ampliar y entender mejor conocimientos tales como las Leyes de Faraday, los procesos que ocurren en las celdas electrolíticas con reacción en sus electrodos y las aplicaciones que se le pueden dar a los mismos.

TABLAS DE DATOS EXPERIMENTALES

Tabla N° 1: Masa de los electrodos antes de la electrólisis.

Electrodo	Cátodo	Ánodo
Masa	36,5742 ±0,0001 g	36,6964 ±0,0001 g

Tabla N° 2: Masa de los electrodos después de la electrólisis.

Electrodo	Cátodo	Ánodo
Masa	36,5770 ±0,0001 g	36,6776 ±0,0001 g

Tabla N° 3: Volumen de los compartimientos de la celda de Findlay después de la electrólisis.

Compartimiento de la celda	Volumen Final
Anódico	27±0,1 ml
Catódico	40±0,1 ml
Central	12±0,1 ml

Tabla N° 4: Volumen de NaOH utilizado para titular 10 ml de las soluciones de los compartimientos de la celda de Findlay.

Compartimiento de la celda	Volumen NaOH
Anódico	24±0,1 ml
Catódico	19,9±0,1 ml
Central	22±0,1 ml

Tabla N° 5: Concentración de las soluciones empleadas.

Solución	H ₂ SO ₄	NaOH
Concentración	0,05 N	0,025 N

TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla N° 6: Concentración final y variación del número de moles de la solución de cada compartimiento de la celda de Findlay.

Compartimiento de la celda	Catódico	Anódico	Central
Concentración	0.02487M	0.03M	0.055N
Δ Moles (moles)	5.2×10^{-6}	1.35×10^{-4}	3×10^{-5}

Tabla N° 7: Variación de la masa de los electrodos del coulombímetro.

Electrodo	Cátodo	Ánodo
Δ Masa	$0.028 \pm 0,0001 \text{ g}$	$0.0188 \pm 0,0001 \text{ g}$

Tabla N° 7: Números de transporte.

Compartimiento de la celda	Catódico	Anódico
t^+	0.11818	-----
t^-	-----	3.068
$t^+ + t^-$	3.18618	

ANALISIS DE RESULTADOS

Generalmente las discusiones de resultados están orientadas a comparar los valores experimentales con los teóricos. El experimento de Hittorf tiene como objetivo principal determinar el número de transporte de los iones H^+ y SO_4^{-2} y comparar los resultados obtenidos con los valores experimentales. Además de lo antes mencionado, se busca, también con la realización de esta práctica comprobar las leyes de Faraday, utilizando el coulombímetro como medio para ejecutarlo.

Se sabe, gracias a información obtenida por la bibliografía, que el número de transporte es la fracción de corriente transportada por los iones positivos y negativos según sea el caso y que la suma de ambos debe ser igual a 1.

Se comenzará con el análisis de los valores obtenidos para los números de transporte (t^+ y t^-), el valor de t^- es mayor a la unidad, y por ende la suma de ellos es mayor a uno, observando estos resultados, se calculó la desviación relativa a los valores teóricos, ya que intuitivamente se sabe que el porcentaje de error entre ambos será bastante grande, y esto no suministrará información importante. La desviación obtenida es de 218,6%, lo que indica que el experimento se realizó con algunos errores que pudieron ser causadas por las mediciones de los volúmenes contenidos en los compartimientos o en el proceso de titulación.

Ahora se analizarán las razones por las que los valores experimentales de t^+ y t^- resultaron incorrectos. La irregularidad de los resultados, podía anticiparse, ya que ciertos valores intermedios lo reflejaban, como es el caso de las concentraciones finales del Ácido Sulfúrico en el compartimiento anódico, el cual aumentó desde 0,05N hasta 0,06.

La variación de concentración observada en el compartimiento central, es apreciable, lo cual no se comprueba la teoría de que el compartimiento central no es afectado desde el punto de vista de concentración. Esta pasó de 0.05N a 0.055N; esto puede atribuirse al hecho de que la solución depositada en los brazos que unen este compartimiento con los compartimientos anódico y catódico, cayó en el mismo, justificando así la variación de la concentración del compartimiento central.

La disminución de la concentración en el compartimiento catódico, era de esperarse que ocurriera ya que en los mismos se producía una pérdida de masa notable, debido al desprendimiento de hidrógeno gaseoso, además de esto, dicha disminución, se debe también a la pérdida de iones sulfato por transporte.

La falsedad de los resultados de t^+ y t^- obtenidos no puede atribuirse completamente al hecho de considerar que los compartimientos no fueron aislados completamente y en forma simultánea al apagar el paso de la corriente, ya que un error de este tipo podría generar diferencias en las concentraciones finales de Ácido Sulfúrico en cada compartimiento ocasionadas por el regreso de los iones al compartimiento de donde salieron en el tiempo transcurrido desde que se apagó el paso de corriente hasta que se aislaron completamente los compartimientos, pero estas diferencias no son causa de tan altos errores como los observados en los resultados de esta experiencia.

Ahora se analizarán los resultados obtenidos referentes a la comprobación de las leyes de Faraday.

Se sabe por leyes de Faraday que la cantidad de corriente continua que pasa por un circuito, en un tiempo determinado, expresada para 1 Faradio, representa el equivalente de carga que circula por el sistema. Para la experiencia realizada en el laboratorio se calcula el número de equivalentes teórico, en base a lo antes mencionado y se compara con el experimental, el

cual se calcula por la variación de masa en el cátodo dividido entre su peso equivalente.

El número de equivalentes, calculado por las leyes de Faraday, fue de $5.59 \cdot 10^{-5} \text{eq}$ para el teórico y de $8.8 \cdot 10^{-5} \text{eq}$ para el experimental, la diferencia entre ellos generó un error del 57,42%.

La diferencia entre los resultados obtenidos por la aplicación de las leyes de Faraday, se debe, entre otras cosas, a que el cálculo del valor teórico se realiza asumiendo que la intensidad de la corriente se mantiene totalmente constante durante toda la experiencia, suposición que no es totalmente cierta ya que la misma varía en proporciones muy pequeñas pero apreciables.

El cálculo del número de equivalentes, viene acompañado con el hecho de que los iones no transportan igual cantidad de corriente, de manera que en la solución se produce un gradiente de concentración, hecho que puede afectar los resultados experimentales.

CONCLUSIONES

Los resultados que se obtienen del experimento de Hittorf dependen esencialmente del manejo apropiado del sistema, al momento de vaciar los compartimientos y la buena aplicación de la técnica de titulación.

Cuando se trabaja con datos sujetos a errores experimentales, no es suficiente conocer el comportamiento teórico de las variables que intervienen en el experimento de Hittorf para el cálculo del número de transporte, también se deben conocer los detalles que pudieron afectar los datos recolectados, para poder hacer una buena estimación del error. Se cumplió en forma parcial el objetivo principal de esta práctica, el cual es la determinación de los números de transporte de los iones H^+ y SO_4^{-2} a partir de la electrólisis de una solución de ácido sulfúrico 0.05N, debido a que los valores obtenidos experimentalmente para estos números de transporte presentan un alto porcentaje de desviación con respecto a los valores teóricos.

Analizando todas las posibles fuentes que podían generar error en la variación de resultados obtenidos para la concentración del compartimiento anódico y en consecuencia para los valores de t^+ y t^- experimentales, se llegó a la conclusión de que el error estuvo en el hecho de que los electrodos no eran totalmente inertes, en la titulación hecha a la solución contenida en el compartimiento.

Se demostró que la cantidad de equivalentes que pasan por el sistema, calculado a partir de la intensidad de la corriente y el tiempo del paso de la misma por el circuito, no es la cantidad de equivalentes reales. La cantidad real de equivalentes que pasan por el circuito, es la que se calcula a partir de la variación de masa en el cátodo del columbímetro.

RECOMENDACIONES

- ✓ Limpiar bien los electrodos del columbímetro antes de utilizarlos en el experimento.
- ✓ Señalar muy bien cuales el cátodo y cuál el ánodo cuando se monte el circuito entre la celda de Findlay y el columbímetro para evitar tener confusiones luego de abrir el circuito.
- ✓ Mejorar el método de aislamiento de los compartimientos en el momento de suspender el paso de la corriente, ya que las pinzas utilizadas para tal fin, proporcionan lentitud al proceso, y esto puede producir alteraciones en la concentración final de cada compartimiento.
- ✓ Promover la realización de una práctica con electrodos que reaccionen con la solución utilizada, con el fin de marcar diferencias entre este proceso y el realizado en el caso en que no existe reacción entre los electrodos y la solución, como es el caso de la práctica realizada por nosotros.
- ✓ Verificar que los electrodos utilizados en la celda de Findlay sean totalmente inertes, ya que la presencia de otro ión que pueda generar transporte, reacción y en consecuencia la pérdida de equivalentes, produce la no aplicabilidad del método de Hittorf.
- ✓ Asegurar que se realice la conexión en serie del sistema, conformado por la celda de Findlay, columbímetro y el generador de voltaje, de forma correcta.

CALCULOS TIPICOS

A. Cálculo de la concentración de H_2SO_4 en cada compartimiento.

Se emplea la relación de normalidad:

$$N = \frac{N_{eq}}{V_{sol}}$$

N= Normalidad
 N_{eq} = Cantidad de soluto (eq)
 V_{sol} = Volumen de la solución

Se conoce que la cantidad de equivalentes en la base y en el ácido es la misma se llega a la siguiente expresión:

$$Na_i * Va_i = Nb_i * Vb_i$$

Donde:

Na_i : Concentración del Ácido Sulfúrico (ácido), en el compartimiento i (eq/litros)

Nb_i : Concentración del Hidróxido de Sodio (base), utilizado para la titulación, en el compartimiento i (eq/litros) = 0.025N

Va_i : Volumen del Ácido Sulfúrico, en el compartimiento i (litros) = 0.01l

Vb_i : Volumen del Hidróxido de Sodio, utilizado para la titulación, en el compartimiento i (litros)

Y despejando Na_i se puede obtener la concentración de Ácido Sulfúrico en compartimiento i, a partir del volumen de Hidróxido de Sodio utilizado en cada titulación.

$$Na_i = Nb_i * Vb_i / Va_i$$

La concentración del Ácido Sulfúrico en:

a) Compartimiento Catódico:

$$Na_{CAT} = \frac{0.025N * 0.0199l}{0.01l} = 0.04975N = 0.02487M$$

b) Compartimiento anódico:

$$Na_{ANO} = \frac{0.025N * 0.024l}{0.01l} = 0.06N = 0.03M$$

b) Compartimiento Central:

$$N_{CEN} = \frac{0.025N * 0.022l}{0.01l} = 0.055N = 0.0275M$$

B. Cálculo de la variación del Número de moles en cada compartimiento.

El cálculo se realiza aplicando la siguiente ecuación a cada compartimiento:

$$\Delta n_i = I(C_{(final)i} - C_{(inicial)i}) * V_i$$

Donde:

Δn_i = Variación del Número de moles en la solución i (mol)

Ca_i = Concentración del Ácido Sulfúrico, en el compartimiento i
(Ma_i = mol/litros)

V_i = volumen de la solución en el compartimiento i.

a) Compartimiento Catódico:

$$\Delta n_{CA} = |(0.02487 - 0.025)| \frac{mol}{lt} * 0.04lt = 5.2 \times 10^{-6} mol$$

b) Compartimiento Anódico:

$$\Delta n_{ANO} = |(0.03 - 0.025)| \frac{mol}{lt} * 0.027lt = 1.35 \times 10^{-4} mol$$

b) Compartimiento Central:

$$\Delta n_{CEN} = |(0.0275 - 0.025)| \frac{mol}{lt} * 0.012lt = 3 \times 10^{-5} mol$$

C. Cálculo de los equivalentes de Corriente que circularon por el sistema:

La corriente que circula por el sistema en serie Columbímetro- celda de Findlay se calcula como el Número de equivalentes de carga que pasan a través de las celdas de la siguiente forma:

La ley de Faraday expresa que los equivalentes de carga que circulan por una celda electrolítica se pueden calcular como:

$$N_{eq} = \Delta m / M * z_i = I * t / F$$

Donde:

F = número de Faraday (96487 coul/mol)

I = intensidad de corriente aplicada al circuito (amp)

Δm = variación de la masa en el electrodo de la celda (columbímetro) luego de finalizada la electrólisis (g)

M = Peso molecular del ión Cu^{+2} (g/mol) = 63,57

N_{eq} = equivalentes de carga que circulan por la celda (eq)

t = tiempo de la electrólisis (s)

z_i = equivalentes de carga que posee el ión Cu^{+2} (eq/mol) = 2

Entonces, se calculará N_{eq} a partir de la variación de la masa en el cátodo porque al utilizar este electrodo para el cálculo se verifica que son iones Cu^{+2} los que se están depositando. Sin embargo, en el ánodo se pueden desprender impurezas durante la electrólisis, además del Cu^{+2} , que proporcionen resultados menos precisos de calcular el N_{eq} con su Δm .

$$Neq_{TEÓRICO} = \frac{i * t}{F} = \frac{1.5mAmp * \frac{0.001(coul / seg)}{1mAmp} * 3600seg}{96500(coul / eq)} = 5.59 * 10^{-5} eq$$

$$Neq_{EXPERIMENTAL} = \frac{\Delta m}{PM_{Cu}} * z = \frac{(36.577 - 36.5742)gr}{63.57 \frac{gr}{mol}} * 2 \frac{eq}{mol} = 8.8 * 10^{-5} eq$$

D. Cálculo de los números de transporte:

- o COMPARTIMIENTO ANÓDICO : en este compartimiento se calcula el t^- con la siguiente ecuación:

$$t^- = \frac{\Delta n_{CA} * Z_a * F}{i * t}$$

Donde:

F = número de Faraday (96487 coul/eq)

i = intensidad de corriente aplicada al circuito (amp)

t = tiempo de la electrólisis (s)

Za = equivalentes de carga del Ácido Sulfúrico (eq/mol) = 2
eq/mol

t^- = número de transporte negativo

Δn_{CA} = variación de moles en el compartimiento anódico (mol)

$$t^- = \frac{1.35 * 10^{-4} mol * 2 \frac{eq}{mol} * 96500 \frac{coul}{eq}}{0.015amp * 3600seg} = 3.068$$

o **COMPARTIMIENTO CATÓDICO** : en este compartimiento se calcula el t^+ con la siguiente ecuación:

$$t^+ = \frac{\Delta n_{CCa} * Z_a * F}{i * t} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

F = número de Faraday (96487 coul/eq)

i = intensidad de corriente aplicada al circuito (amp)

t = tiempo de la electrólisis (s)

Za = equivalentes de carga del Ácido Sulfúrico (eq/mol) = 2
eq/mol

t^+ = número de transporte positivo

Δn_{CCa} = variación de moles en el compartimiento catódico (mol)

$$t^+ = \frac{5.2 * 10^{-6} \text{ mol} * 2 \frac{\text{eq}}{\text{mol}} * 96500 \frac{\text{coul}}{\text{eq}}}{0.02 \text{ amp} * 4800 \text{ seg}} = 0.11818$$

E. Cálculo del porcentaje de desviación: Se calcula en cualquiera de los casos con la siguiente ecuación:

$$\% \text{Desviación} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{teórico}} - \text{Valor}_{\text{experimental}}}{\text{Valor}_{\text{teórico}}} \right| * 100 \quad (\text{Ec. 9})$$

DONDE:

Valor teórico para :

1. Es la cantidad de corriente que circula por el sistema, la cual se calcula con las leyes de Faraday.
(I(amp)*t(seg)/F(coul/eq))

2. Es la suma de los números de transporte, la cual debe ser igual a 1
3. Son los valores de t^+ y t^- obtenidos a través de la bibliografía

1. DE LA CARGA TOTAL QUE PASA POR EL SISTEMA (EQUIVALENTES):

$$\%Desviación = \left| \frac{5.59 \cdot 10^{-5} eq - 8.8 \cdot 10^{-5} eq}{5.59 \cdot 10^{-5} eq} \right| * 100 = 57.42\%$$

2. DE LA SUMA DE LOS NÚMEROS DE TRANSPORTE

$$\%Desviación = \left| \frac{1 - (3.068 + 0.11818)}{1} \right| * 100 = 218.6\%$$

BIBLIOGRAFIA

- BROWN, T. ***CHEMISTRY the Central Science***. Ed. Prentice-Hall 7th edición, 1997. p.p 131, 723-761.
- DANIELS, F. ***PHYSICAL CHEMISTRY***. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2nd edition, 1961. p.p 380-440.
- GLASSTONE, S. ***Tratado de QUÍMICA FÍSICA***. Ed. Aguilar 7^a edición, 1976. p.p 909-922.
- GONZALEZ, C. ***Guía de Practicas del Laboratorio de Física General***. Departamento de Física General, Escuela Básica, Facultad de Ingeniería, Inédita, 1999. p.p 3-76.

Referencias Adicionales:

- Barrow, Gordon. ***Química Física***.
- Castellan, Gilbert. ***Físico-Química***.
- Levine, I. ***Físico-Química***.
- Chang, R. ***Química General***.