

FISICOQUIMICA

Guía de Trabajos Prácticos

NUMERO DE TRANSPORTE

1. INTRODUCCIÓN

Esencialmente existen tres métodos por medio de los cuales se pueden determinar **números de transporte**:

- a - Método de **Hittorf**.
- b - Método del **límite móvil**.
- c - Medidas de **FEM de pilas de concentración**.

En el presente T.P. se utilizará el método de Hittorf para la determinación del **número de transporte del ión Cu^{++}** en una solución de SO_4Cu .

2. CONSIDERACIONES PREVIAS

Determinar el número de transporte de un ión significa poder cuantificar la contribución del mismo a la corriente total que circula a través de una superficie de referencia, como consecuencia de la existencia de un gradiente de potencial eléctrico, pero en ausencia de un gradiente de potencial químico. Entonces el problema radica en el diseño de un dispositivo en el cual se pueda verificar este fenómeno y que a su vez permita la determinación cuantitativa del número de transporte.

Para generar un campo eléctrico dentro de un electrolito, se colocarán dos electrodos y se aplicará entre ellos una diferencia de potencial. Si los electrodos son, como en este caso, de Cu y el electrolito es CuSO_4 , se producirán las siguientes reacciones de electrodo como consecuencia de la diferencia de potencial aplicada:



Esto implicará el consumo (cátodo) y la producción (ánodo) de Cu^{++} , con lo cual se dará origen a un gradiente de concentración en las proximidades de los electrodos que en principio sería un obstáculo para la determinación que se pretende hacer. Sin embargo resultará útil, como se muestra a continuación.

3. DESCRIPCION DEL METODO

El **método de Hittorf** consiste en utilizar una celda de electrólisis en la que las zonas anódicas y catódicas están separadas por una región central en la que, si bien existe gradiente de potencial eléctrico, el gradiente de potencial químico es nulo.

Esquemáticamente:

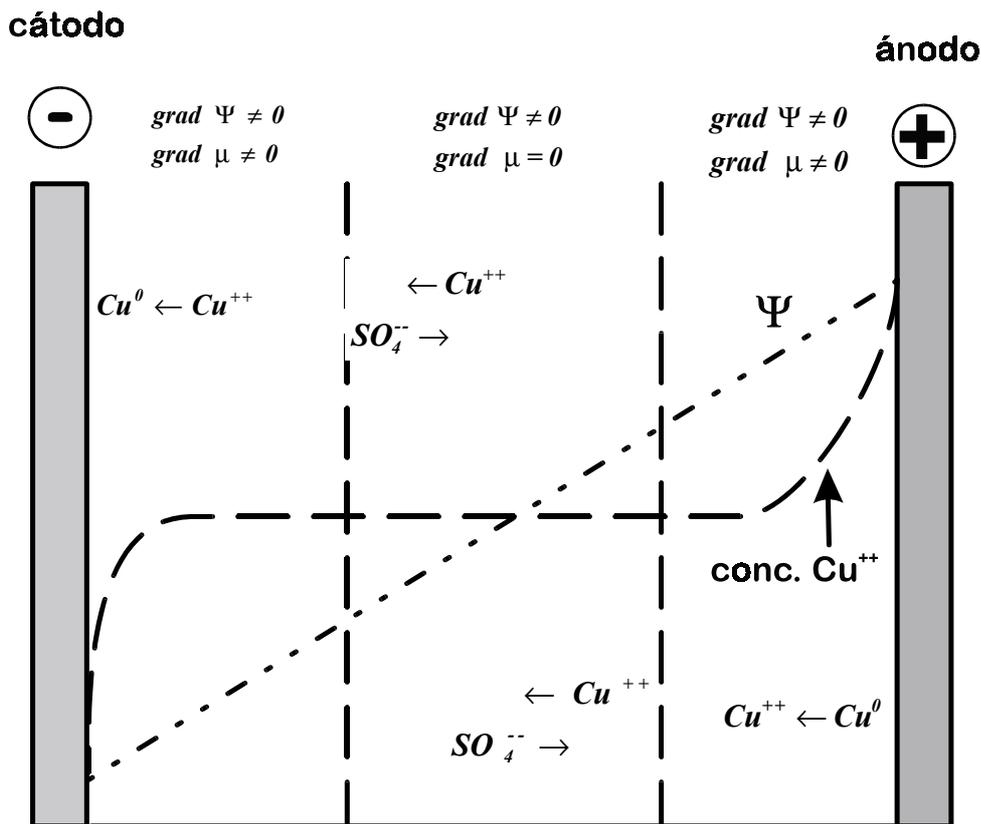


Fig. 1: Variación de potencial y concentración en la celda de electrólisis

Por lo tanto, en este método se aprovechan las tres regiones: la central; que cumple con las condiciones de la definición de número de transporte; y las regiones próximas a los electrodos (ánodo y cátodo) que permiten evaluar las cantidades acumuladas, mediante las cuales se accederá al valor del número de transporte.

Balance másico: cuando haya circulado por la celda de electrólisis una cantidad de carga eléctrica equivalente a 1 Faraday (96.484 culombios = carga de 1 mol de electrones = transformación de un equivalente de sustancia), se cumplirá el siguiente balance másico en los tres compartimientos:

Región anódica	Región catódica:
Reacción química:	Reacción química:
+ 1 eq. de Cu^{++} por disolución	- 1 eq. de Cu^{++} por deposición
Migración:	Migración:
- t^+ eq. de Cu^{++}	+ t^+ eq. de Cu^{++}
+ t^- eq. SO_4^{-2}	- t^- eq. de SO_4^{-2}
Ganancia neta de electrolito:	Pérdida neta de electrolito:
t^- eq. de SO_4Cu	t^- eq. de SO_4Cu

Región central: no hay pérdida ni ganancia neta de electrolito

Para cualquiera de las dos regiones; anódica o catódica; cuando haya circulado una cantidad de carga eléctrica igual a Q culombios, se cumplirá:

$$96.484 \text{ C} \text{ ----- } t^- \text{ eq. SO}_4\text{Cu}$$

$$Q \text{ C} \text{ ----- } \Delta \text{ eq. SO}_4\text{Cu}$$

Por lo tanto, se deberá determinar la cantidad de carga eléctrica circulada durante la electrólisis y los equivalentes de SO_4Cu involucrados, ganados o perdidos según se trate del compartimiento anódico o catódico respectivamente.

4. ESQUEMA DEL EQUIPO A UTILIZAR

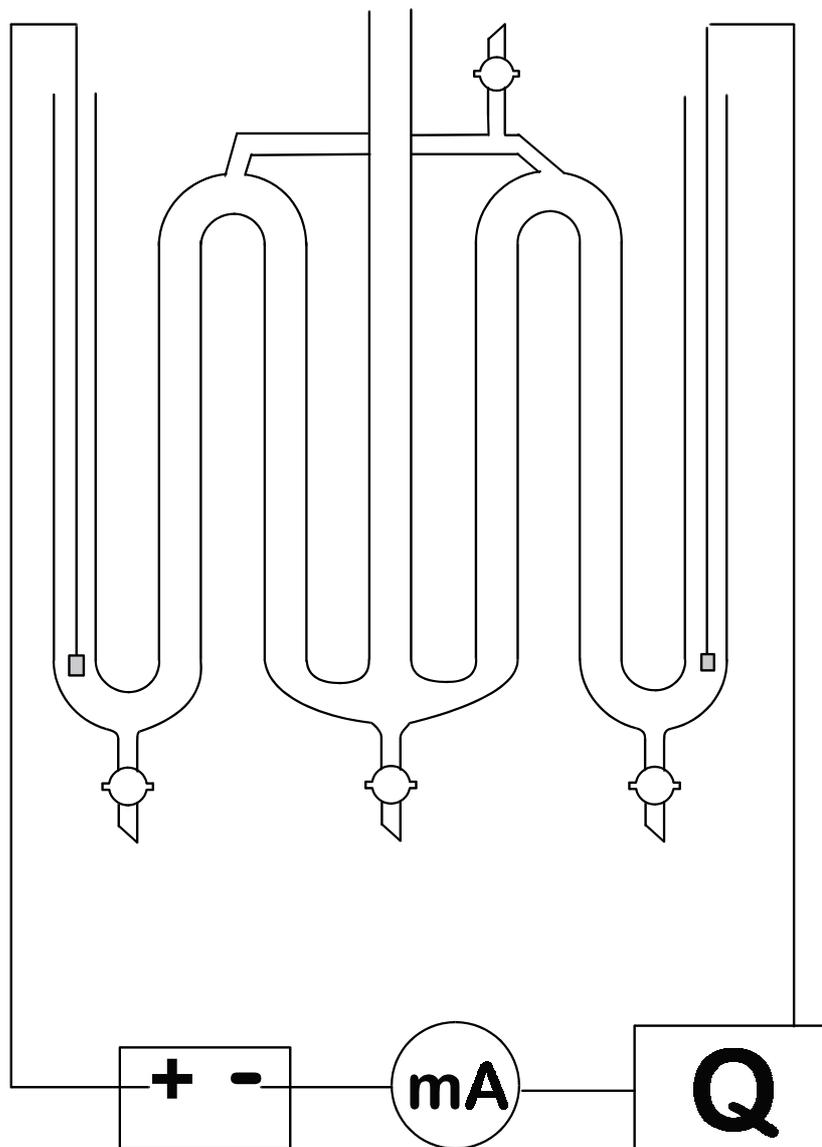


Fig. 2: Aparato de Hittorf

Determinación de ΔE_q :

Debido a que no es posible conocer con precisión el volumen de solución que contiene cada región del **aparato de Hittorf**; se debe suponer que el agua no participa del proceso migracional, y por lo tanto su cantidad permanece constante durante la electrólisis.

Esta suposición permitirá; pesando el compartimiento anódico después de la electrólisis y determinando la cantidad de SO_4Cu que contiene; calcular la cantidad de agua. Conocida la masa de SO_4Cu que contiene la solución original, se podrá determinar la variación de la masa de SO_4Cu , y por lo tanto el ΔE_q .

Procedimiento:

a - Tomar la totalidad de la solución contenida en el compartimiento anódico luego de la electrólisis y pesarla. Diluirla unas diez veces, dividirla en dos partes iguales y proceder a la titulación del Cu^{++} de acuerdo con la técnica descrita en la *Guía de Trabajos Prácticos de Volumetría*.

b - Realizar el mismo procedimiento con una alícuota de la solución original.

Obtener $R = \text{masa de SO}_4\text{Cu} / \text{masa de H}_2\text{O}$ en la solución original.

c - De la titulación del punto (**a**) obtener: masa de SO_4Cu después de la electrólisis (m_d) y masa de agua del compartimiento anódico (W_a). La masa de SO_4Cu que había originalmente en el compartimiento anódico (m_i) será entonces:

$$m_i = R \cdot W_a$$

y ΔE_q :

$$\Delta E_q = \frac{m_d - m_i}{P_{e_{\text{SO}_4\text{Cu}}}}$$

Determinación de Q:

Para determinar la cantidad de electricidad que ha circulado se utilizará un **culombímetro**, conectado en serie con el **aparato de Hittorf**. Los más comunes son los de **cobre**, de **plata** y de **gas detonante**. Se utilizará este último, dado la sencillez de su manejo y la exactitud de las medidas. El detalle de su construcción se puede apreciar en la **Fig.3**.

Su funcionamiento se basa en la determinación del volumen de gas producido por la electrólisis del agua. Consta de una celda con electrodos de platino y solución de dicromato de potasio, la que está conectada a una bureta y un manómetro. La bureta se va descargando de forma tal de mantener la presión en el culombímetro igual a la atmosférica. Una vez terminada la experiencia, se determina el volumen de agua recogido, que será igual al volumen de gas generado.

Por otra parte, un culombio produce 0.174 ml de gas en condiciones normales de presión y temperatura ($T = 0^\circ\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm}$). Por lo tanto, deberá corregirse el volumen obtenido llevándolo a condiciones normales y además tener en cuenta la corrección de la presión por la influencia de la presión de vapor del agua contenida en el culombímetro, según la temperatura ambiente. La determinación del volumen de agua se hará por pesada.

5. TÉCNICA OPERATORIA

Colocar los electrodos de cobre en HCl diluído durante 5 minutos y luego enjuagarlos bien con agua destilada. Lavar con agua destilada y luego con solución de **sulfato de cobre** el **aparato de Hittorf**. Llenar el equipo con la solución cuidando que no queden burbujas de aire sobre los electrodos ni en las paredes. Llenar la bureta y el manómetro del culombímetro con agua destilada. Verificar el cierre perfecto de los tapones del mismo.

Conectar los electrodos del culombímetro directamente a la fuente de corriente continua y hacer circular una corriente de 10 mA durante 5 minutos. Una vez saturada el agua con los gases que se desprenden, conectar convenientemente el equipo completo.

Realizar la electrólisis haciendo circular una corriente de 10 mA durante aproximadamente 45 minutos. A medida que las ramas del manómetro se desnivelan retirar agua de la bureta de modo de mantener la presión constante (no permitir nunca que el desnivel sea muy grande, tratando de mantener las ramas siempre equilibradas). Recoger el agua evacuada en un vaso de precipitados limpio y seco, previamente tarado.

Una vez terminada la electrólisis, nivelar las ramas del manómetro, abriendo la válvula superior, desconectar el equipo y separar las tres zonas de solución. Recoger la solución del compartimiento anódico en un vaso de precipitados limpio y seco, previamente tarado. Pesar y titular según lo indicado previamente.

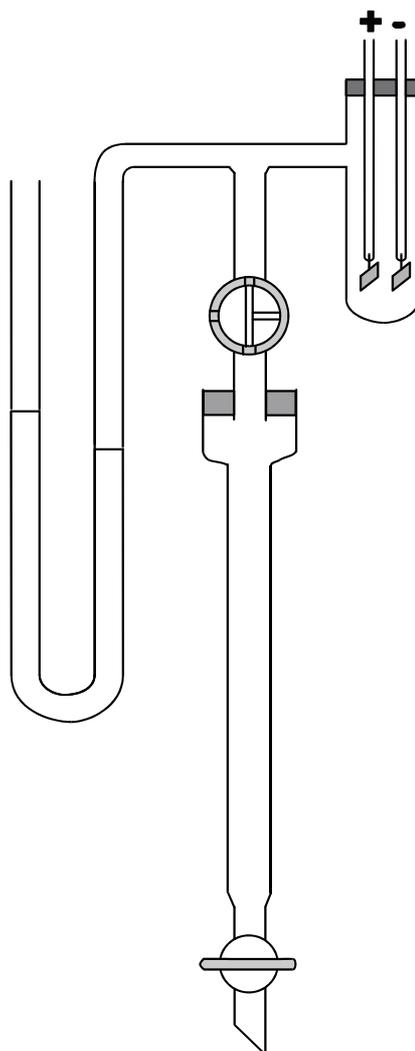


Fig. 3: Culombímetro de gas detonante

CUESTIONARIO

1. Definición de número de transporte. Dependencia con la concentración.
2. Qué limitaciones tienen las siguientes expresiones:

$$t_j = \frac{N_j \lambda_j}{\sum N_j \lambda_j}$$

$$\sum t_j = 1$$

$$t_j = \frac{\lambda_j}{\sum \lambda_j}$$

3. Cuáles son las posibles causas de error en la determinación del número de transporte por el método de Hittorf.
4. ¿Por este método puede llegar a calcularse un número de transporte negativo?. ¿Qué significado físico tendrá una respuesta afirmativa?.
5. Describa el método del límite móvil.

BIBLIOGRAFÍA

- *Prácticas de Fisicoquímica*. A. Findlay y J.A. Kitchener, Editorial Médico Quirúrgica, Buenos Aires, 1955.

Marzo, 2002