

Electrólisis

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE FARADAY.

- Generación de hidrógeno por electrólisis y determinación de su volumen recolectado V .
- Determinación de la carga Q a partir de la medición de la corriente en el tiempo $I(t)$.
- Cálculo de la constante de Faraday F .

UE3020700

07/15 UD

FUNDAMENTOS GENERALES

Bajo el concepto de electrólisis se entiende la disociación de un anlace químico bajo la acción de la corriente eléctrica. Es decir, que el proceso de conducción eléctrica está ligado a una deposición de material, en el cual el transporte de carga Q y la cantidad de material depositado n son proporcionales entre sí. La constante de proporcionalidad se denomina Constante de Faraday y es una constante natural universal.

Exactamente, es la proporcionalidad entre la carga Q y el número molar n de la cantidad de material depositada, es necesario considerar además la valencia z de los iones depositados. Se establece:

$$(1) \quad Q = F \cdot n \cdot z$$

Es decir, que la constante de Faraday se puede determinar midiendo la carga Q y el número molar n , conociendo la valencia z .

En el experimento, se determina una cantidad de hidrógeno y una de oxígeno por medio de la electrólisis del agua. Para la determinación de la carga Q transportada en este proceso se mide el curso temporal $I(t)$ de la corriente eléctrica y se determina Q por medio de la integración:

$$(2) \quad Q = \int I(t) dt.$$

El número molar n_H de los iones de hidrógeno depositados se determina en base a la temperatura ambiente θ y a la presión externa p del volumen total de hidrógeno recolectado V_{H_2} . En este proceso es necesario tener en cuenta que en cada molécula de hidrógeno recogida se depositan dos iones de hidrógeno. De la ecuación de estado del gas ideal se concluye por lo tanto que:

$$(3) \quad n_H = 2 \cdot \frac{p \cdot V_{H_2}}{R \cdot T}$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} : \text{Constante universal de los gases.}$$

Debido a la muy baja conductividad del agua destilada, se agrega ácido sulfúrico diluido en una concentración de 1 mol/l para realizar la electrólisis del agua.

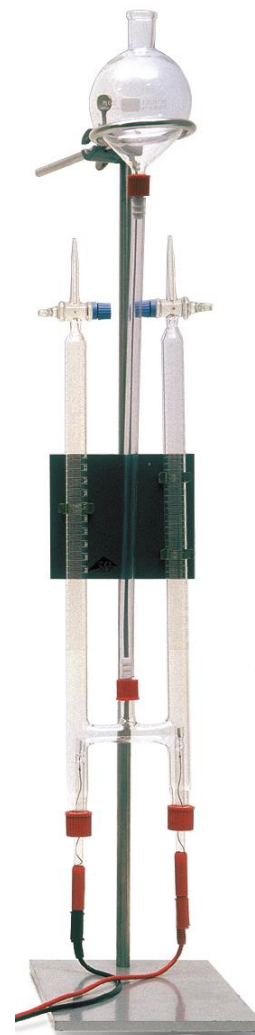


Fig. 1: Aparato de Hofmann para la descomposición del agua.

LISTA DE APARATOS

1 Aparato de Hofmann para la descomposición del agua	U14332	1002899
1 Fuente de alimentación CC 20 V, 5 A	U33020	1003311/2
1 Multímetro digital con memoria	U118241	1008631
1 Juego de 15 cables de experimentación, 75 cm	U13800	1002840

Se requiere adicionalmente:

1 Termómetro de barra estable	U16115	1003013
1 Barómetro aneroide F	U29948	1010232

Ácido sulfúrico, 1 mol/l

ADVERTENCIAS DE SEGURIDAD



El ácido sulfúrico diluido irrita los ojos y la piel.

- Se deben usar, gafas de protección (protección total), guantes de protección de neopreno o de vinilo y bata de laboratorio.
- En caso de contacto con los ojos resp. con la piel, se lava y se enjuaga bien con agua y se consulta a un médico.

MONTAJE

Puesta en funcionamiento del aparato de Hofmann para la descomposición del agua.

- El aparato de Hofmann para la descomposición del agua se monta siguiendo las instrucciones uso del mismo y si es necesario se erige en una cuba de recolección.
- El recipiente de nivelación se fija con la varilla soporte en el punto más alto posible (Fig. 1). El anillo soporte se hace salir lo más posible de la nuez hacia adelante.
- Se abre la llave esmerilada de cada uno de los tubos de recolección de los gases.
- Aprox. 200 ml de ácido sulfúrico diluido (1 mol/l) se extraen del recipiente de almacenamiento y se llevan un vaso de precipitados.
- Tomando el vaso de precipitados se llena ahora con cuidado el ácido sulfúrico diluido en el recipiente de nivelación. Para ello, el labio del vaso de precipitados se introduce en la apertura del recipiente de nivelación. Al llenar el recipiente de nivelación se reduce la altura del mismo paso a paso hasta que los tubos recolectores de los gases queden completamente llenos. Al final del proceso de llenado el nivel del líquido del recipiente de nivelación debe ser tal que sea el mismo que en los tubos de recolección de los gases, primero, a la misma altura y se encuentren a la altura de los llaves esmeriladas (Fig. 2 arriba).
- El polo negativo de la fuente de alimentación de CC se conecta en el electrodo del tubo recolector de gas de la izquierda y se intercala el multímetro digital en serie para la medición de la corriente (Fig. 2, arriba). El polo positivo de la fuente de alimentación se conecta en el electrodo del recolector de gas de la derecha.

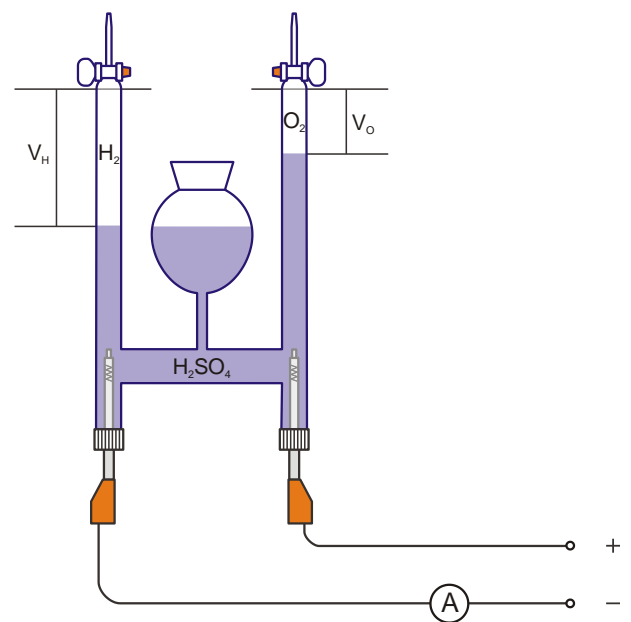
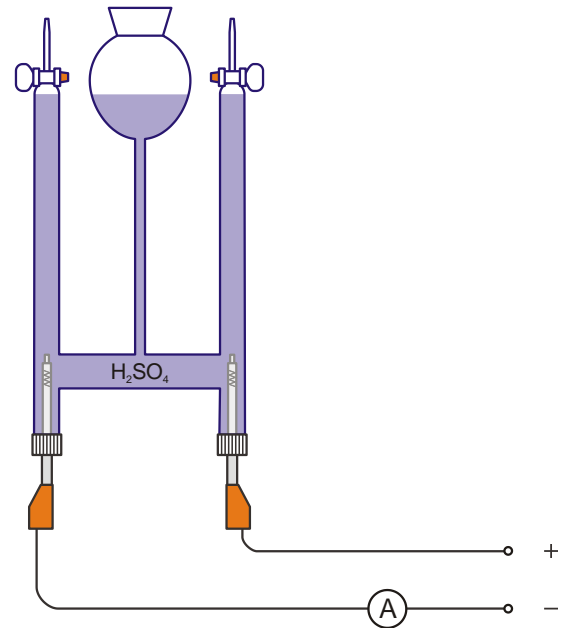


Fig. 2: Representación esquemática de la ordenación de medición, al inicio de la medición (arriba) y al final de la medición (abajo).

Instalación del software de multímetro digital

No se trabaja con el software que se entrega con el multímetro digital sino con una versión más actual.

- El multímetro digital *no se conecta todavía* al computador.
- De aquí se baja el software (un archivo -rar):
www.3bscientific.de/datenbank/download/Software-for-1008631.zip

- El archivo -rar se extrae en una carpeta propia separada.
- Se realiza el "setup.exe" y se siguen las indicaciones.

Puesta en funcionamiento del multímetro digital

- Se conecta el multímetro digital con computador, utilizando el cable USB óptico que se entrega.
- Se enciende el multímetro digital pulsando al mismo tiempo la tecla "PC-LINK". En el display del multímetro digital aparece "PC-LINK" arriba a la izquierda. Al poner el multímetro digital en funcionamiento por primera vez, el computador debe reconocerlo automáticamente como nueva hardware e instalarlo.
- Se inicia el software. En la barra de menú se pulsa "Pausa". A la izquierda abajo aparece el mensaje "Registro detenido – pulse sobre "Pausa" para continuar".

En la barra de menú se pulsa sobre "Enlace", bajo "Aparato" se elige el multímetro manual 3415 y pulsando "OK" se confirma.

- En la barra de menú se vuelve otra vez a pulsar sobre "Enlace" y bajo "enlazar" se selecciona el puerto-COM correspondiente. Como "Pausa" está activado (ver arriba) el multímetro digital no inicia todavía con el registro de los valores de medida.
- En la barra de menú se pulsa sobre "Ampliado" y se elige "Intervalo...". En la ventana Pop-Up que se abre ("Fijar intervalo") se anota bajo "Valor" 00:00:001, es decir, que se toma 1 valor de medida por segundo.

REALIZACIÓN

Preparación

- Se cierran las dos llaves esmeriladas.
- Se enciende la fuente de alimentación de CC, se ajusta la tensión máxima $U_0 = 20\text{ V}$ ($I \approx 0,75\text{ A}$) se deja correr la electrólisis, durante 5 minutos, sin tomar valores de medida, para saturar el líquido con gas.
- Se apaga la tensión U_0 .
- Se abren con cuidado las llaves esmeriladas, así que el H_2 pueda escapar del tubo recolector de la izquierda y el O_2 del tubo recolector de la derecha, y se vuelva a llegar al nivel de líquido original.

Medición

- Se vuelven a cerrar las llaves esmeriladas.
- Se ajusta la tensión en $U_0 = 20\text{ V}$.
- Se observa la formación de gas en el tubo receptor de gas de H_2 (polo negativo) del aparato de descomposición del agua y este se desplaza hacia abajo con el recipiente de nivelación, así que el nivel de líquido en el recipiente de nivelación y el nivel del tubo de recolección de H_2 permanezcan a la misma altura (Fig. 2).

En el momento en que el nivel del líquido haya llegado a la marca de 5-ml:

- En la barra de menú del software se pulsa sobre "Pausa", para iniciar la anotación de los valores de medida. La corriente aumenta lentamente con aprox. 5 mA / min.

En el momento en que el nivel de líquido haya llegado a la marca de 25 ml:

- En la barra de menú del software se vuelve a pulsar nuevamente sobre "Pausa" para interrumpir la anotación de valores de medida, se apaga la tensión U_0 .
- En la barra de menú del software se pulsa sobre "Archivo" y bajo "Guardar ..." se guardan los datos de medida en formato "csv" (para Excel®).
- Se miden y se anotan, la temperatura ambiente θ y la presión atmosférica p .

EJEMPLO DE MEDICIÓN

Volumen inicial V_1 : 5 cm³
 Volumen final V_2 : 25 cm³
 Temperatura del medio ambiente θ : 27,5°C
 Presión atmosférica p : 1012 hPa

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	06.07.2015 17:56:11	0,757	A	0,757	A
1	06.07.2015 17:56:13	0,757	A	0,757	A
2	06.07.2015 17:56:14	0,757	A	0,757	A
3	06.07.2015 17:56:15	0,757	A	0,757	A
4	06.07.2015 17:56:16	0,757	A	0,757	A
5	06.07.2015 17:56:17	0,757	A	0,757	A
6	06.07.2015 17:56:18	0,757	A	0,757	A
7	06.07.2015 17:56:19	0,757	A	0,757	A
8	06.07.2015 17:56:20	0,757	A	0,757	A
9	06.07.2015 17:56:21	0,757	A	0,757	A
10	06.07.2015 17:56:22	0,757	A	0,757	A
11	06.07.2015 17:56:23	0,757	A	0,757	A
12	06.07.2015 17:56:24	0,757	A	0,757	A
13	06.07.2015 17:56:25	0,757	A	0,757	A
14	06.07.2015 17:56:27	0,757	A	0,757	A
15	06.07.2015 17:56:28	0,757	A	0,757	A
16	06.07.2015 17:56:29	0,757	A	0,757	A
17	06.07.2015 17:56:30	0,757	A	0,757	A
18	06.07.2015 17:56:31	0,757	A	0,757	A
19	06.07.2015 17:56:32	0,757	A	0,757	A
20	06.07.2015 17:56:33	0,757	A	0,757	A
21	06.07.2015 17:56:34	0,757	A	0,757	A
22	06.07.2015 17:56:35	0,757	A	0,757	A
23	06.07.2015 17:56:36	0,757	A	0,757	A
24	06.07.2015 17:56:37	0,757	A	0,757	A
25	06.07.2015 17:56:38	0,757	A	0,757	A
26	06.07.2015 17:56:40	0,757	A	0,757	A
27	06.07.2015 17:56:41	0,757	A	0,757	A
28	06.07.2015 17:56:42	0,757	A	0,757	A
29	06.07.2015 17:56:43	0,757	A	0,757	A
30	06.07.2015 17:56:44	0,757	A	0,757	A
31	06.07.2015 17:56:45	0,759	A	0,759	A
32	06.07.2015 17:56:46	0,759	A	0,759	A
33	06.07.2015 17:56:47	0,759	A	0,759	A
34	06.07.2015 17:56:48	0,759	A	0,759	A
35	06.07.2015 17:56:49	0,759	A	0,759	A
36	06.07.2015 17:56:50	0,759	A	0,759	A
37	06.07.2015 17:56:51	0,759	A	0,759	A
38	06.07.2015 17:56:53	0,759	A	0,759	A
39	06.07.2015 17:56:54	0,757	A	0,757	A
40	06.07.2015 17:56:55	0,757	A	0,757	A
41	06.07.2015 17:56:56	0,757	A	0,757	A
42	06.07.2015 17:56:57	0,759	A	0,759	A
43	06.07.2015 17:56:58	0,757	A	0,757	A
44	06.07.2015 17:56:59	0,759	A	0,759	A
...
198	06.07.2015 17:59:45	0,769	A	0,769	A

Fig. 3: Representación de los valores de medida tomados con el multímetro digital en Excel® (Detalle del archivo csv).

EVALUACIÓN

- El archivo csv con los valores de medida para la corriente en dependencia con el tiempo se abre, por ejemplo, en Excel® (Fig. 3).
- Los valores para el tiempo en la columna "DateTime" se convierten en el formato "Número" con 5 cifras decimales.
- De todos los valores en la columna "DateTime" se sustrae el valor de la primera casilla.
- Todos los valores en la columna "DateTime" se multiplican por 86400 y a continuación se convierten en el formato "Número" con 0 decimales. Los valores para el tiempo se encuentran ahora en segundos (Fig. 4).

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	0	0,757	A	0,757	A
1	2	0,757	A	0,757	A
2	3	0,757	A	0,757	A
3	4	0,757	A	0,757	A
4	5	0,757	A	0,757	A
5	6	0,757	A	0,757	A
6	7	0,757	A	0,757	A
7	8	0,757	A	0,757	A
8	9	0,757	A	0,757	A
9	10	0,757	A	0,757	A
10	11	0,757	A	0,757	A
11	12	0,757	A	0,757	A
12	13	0,757	A	0,757	A
13	14	0,757	A	0,757	A
14	16	0,757	A	0,757	A
15	17	0,757	A	0,757	A
16	18	0,757	A	0,757	A
17	19	0,757	A	0,757	A
18	20	0,757	A	0,757	A
19	21	0,757	A	0,757	A
20	22	0,757	A	0,757	A
21	23	0,757	A	0,757	A
22	24	0,757	A	0,757	A
23	25	0,757	A	0,757	A
24	26	0,757	A	0,757	A
25	27	0,757	A	0,757	A
26	29	0,757	A	0,757	A
27	30	0,757	A	0,757	A
28	31	0,759	A	0,759	A
29	32	0,759	A	0,759	A
30	33	0,759	A	0,759	A
31	34	0,759	A	0,759	A
32	35	0,759	A	0,759	A
33	36	0,759	A	0,759	A
34	37	0,759	A	0,759	A
35	38	0,759	A	0,759	A
36	39	0,759	A	0,759	A
37	40	0,759	A	0,759	A
38	42	0,759	A	0,759	A
39	43	0,757	A	0,757	A
40	44	0,757	A	0,757	A
41	45	0,757	A	0,757	A
42	46	0,759	A	0,759	A
43	47	0,757	A	0,757	A
44	48	0,759	A	0,759	A
...
198	214	0,769	A	0,769	A

Fig. 4: Representación en Excel® de los valores de medida tomados con el multímetro digital / detalle del archivo-csv) después de la adaptación del formato Fecha-Tiempo.

- Valores de medida para la corriente (Columna "Value") contra el tiempo en segundos (Columna "DateTime") aplicación gráfica (Fig. 5).

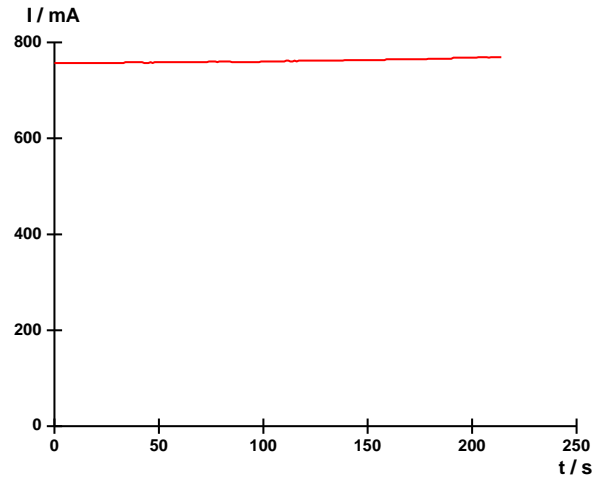


Fig. 5: Dependencia en el tiempo de la corriente.

La corriente aumenta en el tiempo casi linealmente.

- Se adapta una recta $I(t) = m \cdot t + k$ en los puntos de medida:

$$(4) \quad m = 6,0 \cdot 10^{-5} \frac{A}{s} \\ k = 0,7554 A$$

- Se determina la carga Q de acuerdo con (2), como sigue ($t_{max} = 214$ s, véase Fig. 4):

$$(5) \quad Q = \int_0^{t_{max}} I(t) dt = \int_0^{t_{max}} (m \cdot t + k) dt \\ = \int_0^{t_{max}} m \cdot t dt + \int_0^{t_{max}} k dt = \frac{1}{2} \cdot m \cdot t_{max}^2 + k \cdot t_{max} \\ = 163 As$$

- Se calcula el volumen de hidrógeno:

$$(6) \quad V_{H_2} = V_2 - V_1 = 20 cm^3$$

- Se calcula la temperatura absoluta:

$$(7) \quad T = \theta + 273K = 300,5K$$

Para la valencia de los iones de hidrógeno se tiene que $z_H = 1$. De las ecuaciones (1) y (3) se tiene por lo tanto la ecuación de determinación de la constante de Faraday

$$(8) \quad F = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2} \cdot n_H} = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2}}$$

Con las magnitudes calculadas en (5), (6) y (7) y la presión atmosférica p medida, se obtiene al final el valor:

$$(9) \quad F = 163 As \cdot \frac{8,324 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 300,5K}{2 \cdot 1012hPa \cdot 20cm^3} = 10,1 \cdot 10^4 \frac{As}{mol}$$

El valor determinado en la medición concuerda en un 5% con respecto al valor bibliográfico de $F = 9,6 \cdot 10^4$ As/mol.

Para comparar también se puede determinar el volumen V_{O_2} del oxígeno recolectado. Este es tan sólo la mitad del volumen de hidrógeno, porque por cada molécula de agua que se disocia se separan dos iones de hidrógeno y sólo uno de oxígeno. Sin embargo, la valencia de los iones de oxígeno es de $z_O = 2$.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Errores sistemáticos tienen lugar por la disolución, especialmente del oxígeno, en el electrolito, por adhesión de burbujas de gas en las paredes de vidrio, por aumento de la temperatura del electrolito y del gas debido al aumento de la temperatura por el paso de la corriente.

El oxígeno atómico separado del electrolito reacciona parcialmente creando un peróxido de ácido sulfúrico. La cantidad de oxígeno recolectada es menor que la cantidad de oxígeno separada. Por ello se toma la cantidad de hidrógeno recolectada para realizar la evaluación.

