

NÚMEROS DE TRANSFERENCIA

- **2.1** Definición
- **2.2** Determinación experimental del número de transferencia
 - **2.2.1** Frontera Móvil
 - 2.2.2 Método de Hittorf



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



Trabajo realizado con el apoyo de Programa UNAM-DGAPA-PAPIME, PE205917

AUTORES

Graciela Martínez Cruz Antonio García Osornio Victoria Oralia Hernández Palacios María del Rocio Ramírez Salgado

DIRECCIÓN DE ARTE

Veronica Piña Morales

DISEÑO EDITORIAL

Veronica Piña Morales Blanca Miriam Granados Acosta

ALUMNOS PARTICIPANTES

Marcos Osorio Rojas Vanessa Lucas Gil Diana Ramírez Cruz Luis Eliacim Rivera Cabrera

2.1 Definición

El número de transferencia, también conocido como número de transporte, está definido como la fracción de la corriente eléctrica transportada por un ión y se puede establecer matemáticamente por la ecuación:

$$t_{+} = \frac{\nu_{+} \, \lambda_{+}}{\nu_{+} \, \lambda_{+} + \nu_{-} \lambda_{-}} \tag{2.1}$$

Donde:

 $t_{\scriptscriptstyle \perp}$ número de transporte del catión

v subíndice del catión

v subíndice del anión

 $\lambda_{\scriptscriptstyle \perp}$ conductividad molar iónica del catión

 λ conductividad molar iónica del anión

Para un anión

$$t_{-} = \frac{\nu_{-} \lambda_{-}}{\nu_{+} \lambda_{+} + \nu_{-} \lambda_{-}}$$
 (2.2)

Las conductividades molar iónicas están dadas por:

$$\lambda_+ = z_+ F u_+ \tag{2.2 a}$$

$$\lambda_{-} = z_{-}F u_{-} \tag{2.2 b}$$

Donde:

 z_{+} , z_{-} cargas del catión y del anión F constante de Faraday $u_{+}y_{-}u_{-}$ movilidades del catión y del anión

Sustituyendo las ecuaciones (2.2 a) y (2.2 b) en 2.2, se obtiene:

$$t_{+} = \frac{v_{+} z_{+} F u_{+}}{v_{+} z_{+} F u_{+} + v_{-} z_{-} F u_{-}}$$
 (2.3)

Para todos los electrolitos, se cumple la siguiente expresión dado que son especies neutras

$$|v_{+}z_{+}| = |v_{-}z_{+}| \tag{2.4}$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación 2.3 y desarrollando la ecuación

$$t_{+} = \frac{u_{+}}{u_{+} + u} \tag{2.5}$$

Y para el anión

$$t_{-} = \frac{u_{-}}{u_{+} + u_{-}} \tag{2.6}$$

Definiendo

$$u_{\rm i} = \frac{v_{\rm i}}{E}$$
 (2.7)

Donde:

 v_i velocidad del ión E campo eléctrico

Sustituyendo en Ec. 2.5, se obtiene el número de transporte para el catión (Ec 2.8)

$$t_{+} = \frac{v_{+}/E}{v_{+}/E + v_{-}/E}$$
 (2.7 a)

$$t_{+} = \frac{v_{+}}{v_{+} + v_{-}} \tag{2.8}$$

Y análogamente el número de transporte para el anión será

$$t_{-} = \frac{v_{-}}{v_{+} + v_{-}} \tag{2.9}$$

Todas las ecuaciones anteriores se aplican para disoluciones que contiene un solo electrolito (Hamann, 2007). Para las disoluciones que contiene dos o más electrolitos se tiene la siguiente expresión:

$$t_i = \frac{C_i \, \lambda_i}{\sum C_i \, \lambda_i} \tag{2.10}$$

Donde:

 C_i concentración de cada ión

La sumatoria del número de transferencia de todos los iones debe ser la unidad

$$\Sigma t_i = 1 \tag{2.11}$$

Para disoluciones de un solo electrolito

$$t_{+} + t_{-} = 1 (2.12)$$

Ejemplo 2.1

Calcular el número de transferencia de cada ión, en una disolución de bromuro de magnesio (MgBr2).

Empleando la ecuación 2.1 para el catión $t_+ = \frac{\nu_+\, \lambda_+}{\nu_+\, \lambda_+ + \, \nu_- \lambda_-}$

$$t_+ = \frac{v_+ \, \lambda_+}{v_+ \, \lambda_+ + v_- \lambda_-}$$

Sustituyendo los valores de la tabla 1.1

$$t_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{(1)106.1x10^{-4}Sm^2m \ o \ l^{-1}}{[(1)106.1 + (2)78.14]x10^{-4}Sm^2m \ o \ l^{-1}}$$

Se obtiene

$$t_{\rm Mg^{2+}} = 0.404$$

Para el anión se utiliza la ecuación 2.2

$$t_{-} = \frac{v_{-} \lambda_{-}}{v_{+} \lambda_{+} + v_{-} \lambda_{-}}$$

Sustituyendo los valores de la tabla 1.1

$$t_{\rm Br} - = \frac{(2)78.14x10^{-4} \text{Sm}^2 m \, ol^{-1}}{[(1)106.1 + (2)78.14]x10^{-4} \text{Sm}^2 m \, ol^{-1}}$$

Resulta

$$t_{\rm Br} - = 0.596$$

Ejemplo 2.2

¿Cuál es el valor del número de transferencia de cada ión, de una disolución que contiene cloruro de sodio 0.1 M y cloruro de magnesio 0.05M?

Primero se determina las concentraciones de cada uno de los iones

$$C_{Na}^{+=0.1M}$$

 $C_{Mg}^{2+=0.05M}$
 $C_{CI}^{-=0.15M}$

Posteriormente usando la ecuación 2.10 para cada uno de los iones

$$t_i = \frac{C_i \lambda_i}{\sum C_i \lambda_i}$$

Sustituyendo los valores correspondientes de la tabla 1.1 y los valores de cada una de las concentraciones, se obtiene para el ión sodio.

$$t_{\text{Na}^{+}} = \frac{(0.1M\)\ 50.1x10^{-4}Sm^{2}m\ o\ l^{-1}}{[(0.1M)50.1\ + (0.05\text{M})\ 106.1\ + (0.15)76.35]x10^{-4}Sm^{2}m\ o\ l^{-1}}$$

$$t_{\text{Na}}^{+} = 0.230$$

Para el ión magnesio

$$t_{\text{mg}}^{2+} = \frac{(0.05M)106.1x10^{-4} S\text{m}^2 m \, ol^{-1}}{[(0.1M)50.1 + (0.05M)106.1 + (0.15)76.35]x10^{-4} S\text{m}^2 m \, ol^{-1}}$$

$$t_{\rm Mg^{2+}} = 0.244$$

Para el ión cloruro

$$t_{\rm Cl^-} = \frac{(0.15M)501.1x10^{-4}S{\rm m}^2m\,ol^{-1}}{[(0.1M)50.1 + (0.05M)106.1 + (0.15)76.35]x10^{-4}S{\rm m}^2m\,ol^{-1}}$$

$$t_{\rm Cl^-} = 0.526$$

2.2 Determinación experimental del número de transferencia

2.2.1 Frontera Móvil

En este método para medir el número de transferencia, se utiliza una celda vertical, (Figura 2.1.). Este dispositivo consta de un tubo cilíndrico con dos electrodos fijos, uno en cada extremo. Se colocan dos disoluciones de diferente electrolito, con un ión en común. Si se va a medir el número de transferencia del catión, el ión común debe de ser el anión y si va a medir el del anión, el ión común debe de ser el catión (Castellan, 1987).

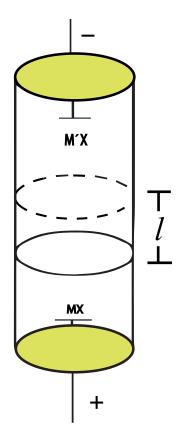


Figura 2.1 Frontera Móvil

El número de moles de M^{z+} producidos por la electrólisis y transferidos, es igual a

$$n = t_{+} \frac{Q}{\mathbf{z}_{+} F} \tag{2.13}$$

Donde:

 ${\it Q}\,$ es igual a la carga eléctrica

Ese número de moles transferidos, corresponden a los transportados, por lo tanto

$$n = \hat{c}\iota a \tag{2.13a}$$

Donde:

a área transversal de la celda l es la distancia recorrida por los iones \hat{c} es la concentración específica (mol/cm³ ó mol/m³)

Igualando las dos ecuaciones, resulta

$$t_{+}\frac{Q}{\mathbf{z}_{+}F} = \hat{\mathbf{c}}\imath a \tag{2.13b}$$

Despejando el número de transferencia

$$t_{+} = \frac{z_{+}F\hat{c}\iota a}{Q} \tag{2.14}$$

2.2.2 Método de Hittorf

La celda de este método de medición, físicamente es distinta a la celda electrolítica común, ya que posee tres compartimientos (figura 2.2), una región ánodica, una central y una catódica, mientras que la electrolítica es un solo recipiente. Las disoluciones que están presentes en las tres zonas, están conformadas por el mismo electrolito, las cuales se analizan después de haber ocurrido el proceso de electrólisis por un tiempo determinado (1-2 horas aproximadamente)

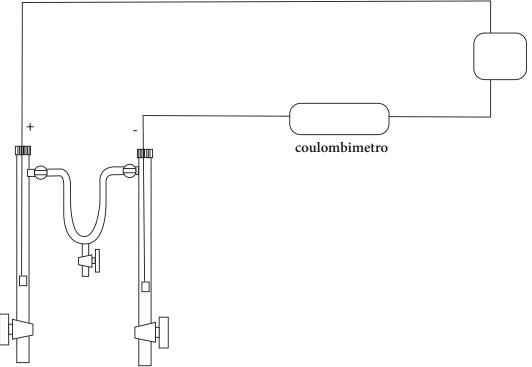


Figura 2.2 Esquema de la celda Hittorf (Castellan, 1987; Crow, 1988)

Las figuras 2.3 y 2.4 muestran el mecanismo propuesto por Hittorf para el proceso de electrólisis cuando los electrodos de trabajo están conformados con metales, cuyos cationes son componentes de la disolución electrolítica, y cuando una carga de Q coulombios pasan por ésta. Se observa que la concentración del electrolito en la región central de la celda electrolítica permanece sin cambios al final de la electrólisis.

Considere que un electrolito se representa por la fórmula MX y en disolución sus componentes son M^{Z^+} y X^{Z^-} , en donde el valor absoluto de las cargas es igual $|Z^+|=|Z^-|$ (un ejemplo es el electrolito $CuSO_4$, los iones en disolución son $|Cu^{Z^+}|=|SO_4^{Z^-}|$.

Durante el proceso de electrólisis los iones M^{Z^+} migran hacia el cátodo y se depositan de acuerdo a la semi reacción M^{Z^+} + $Ze^- \rightarrow M^o$, y el ánodo se disuelve en relación con: $M^0 \rightarrow M^{Z^+}$ + $2e^-$

Conforme a las leyes de Faraday, cuando fluye una carga de Q coulombios por la celda, se depositan en la superficie del cátodo Q / |Z⁺|F moles de M^{z+}.

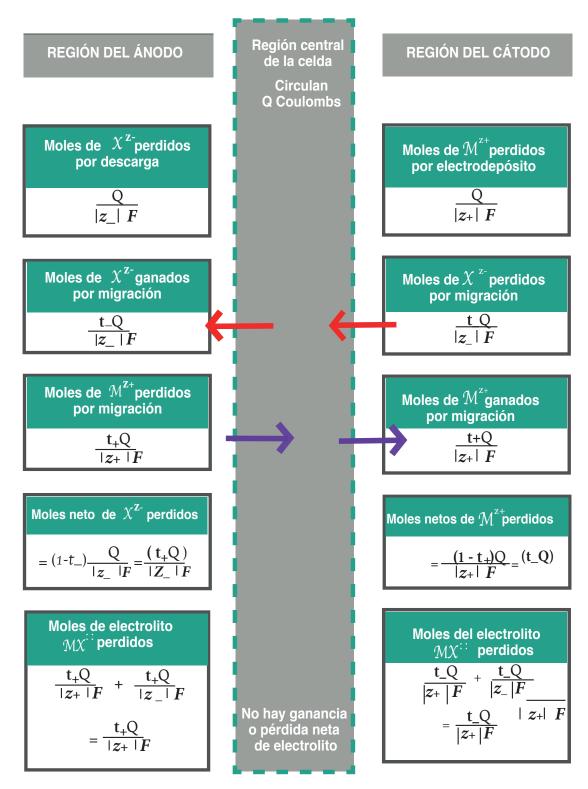


Figura 2.3 Mecanismo de electrólisis de la celda de Hittorf cuando los electrodos son del mismo metal que los cationes de la disolución electrolítica (Crow, 1988)

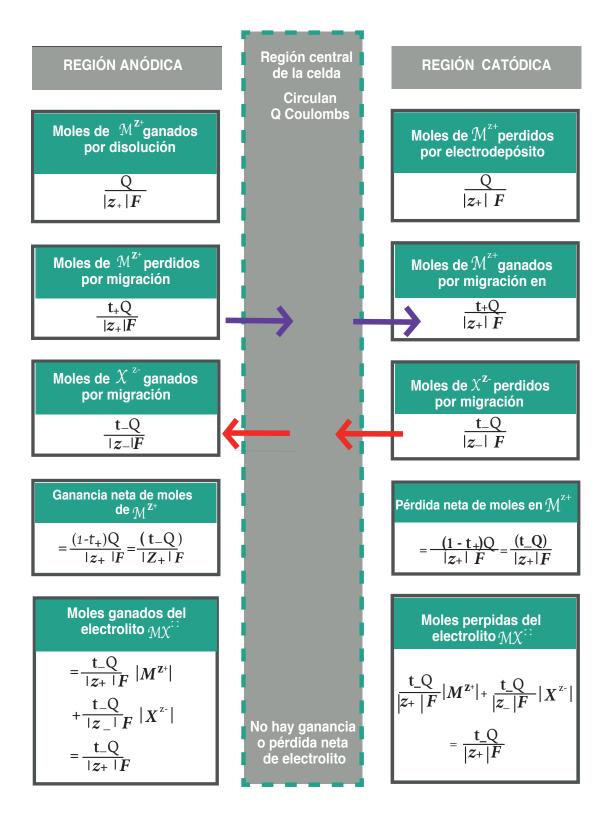


Figura 2.4 Mecanismo para el proceso de la electrólisis en la celda de Hittorf cuando el anión y el catión se descargan en electrodos inertes (Crow, 1988)

De este número de moles depositados Q / $|z_+|F$, sólo una cantidad de $(t_+Q / |z_+|F|$ la proporciona el proceso de migración. La cantidad restante debe ser proporcionada por el electrolito en las cercanías de la superficie del cátodo. La mayor parte de los iones M^{z_+} que se depositan son los de la superficie inmediata del electrodo en el momento de iniciar la electrólisis.

Durante el proceso de electrólisis se establece un gradiente de concentración entre la disolución en la superficie del cátodo y las regiones de la disolución más allá del electrodo.

A través de este gradiente, los iones M^{z^+} y X^{z^-} se van a difundir en un tiempo determinado cuando ha pasado una cantidad de Q coulombs, t^- Q / $|Z^+|$ F moles de M^{z^+} han viajado por efecto de la difusión y se han depositado como M^0 para establecer una cantidad total de Q / $|z_+|$ F moles de M^0 depositados.

Cuando fluye una cantidad de corriente estable, el gradiente de concentración en la superficie del electrodo se ajusta automáticamente para mantener la velocidad de la corriente de difusión. La difusión de ambos iones del electrolito permite sugerir que se proporcionan suficientes aniones en esta región y que la velocidad de migración del anión hacia el cátodo es constante. En la (Figura 2.3) se observa que hay una pérdida neta de (t Q) / $|z_+|$ F moles del catolito.

Este mismo fenómeno ocurre en la región anódica. Después de pasar una carga de Q coulombs Q / $|z_{+}|$ F moles de ión M^{Z+} que se han disuelto en el ánodo, de los cuales $t_{+}Q$ / $|z_{+}|$ F migran dejando una ganancia neta de $t_{-}Q$ / $|z_{+}|$ F moles de M^{Z+} en el anolito. Esto se complementa por la migración hacia el anolito de $t_{-}Q$ / $|z_{-}|$ F moles de X^{Z-} . Por lo tanto se presenta una ganancia neta de $t_{-}Q$ / $|z_{-}|$ F moles de electrolito en la disolución del anolito

En la región central de la celda se ha ganado, proveniente de la región del ánodo lo que ha donado a la región del cátodo y viceversa. En estos dos procesos no hay ganancia ni pérdida del electrolito durante el proceso de la electrólisis, a menos que el proceso de difusión sea muy prolongado (como se explicó anteriormente) y se extienda más allá de las superficies de los electrodos donde es significativa la migración y se invalidan los cálculos.

Es importante mencionar para el caso anterior, en donde los cationes son los que reaccionan en el cátodo y que la pérdida o ganancia en ambas regiones de los electrodos están en función de los números de transferencia de los iones. Es evidente que el número de trasporte del catión no puede determinarse independientemente y debe estimarse a partir de la expresión:

$$t_{\perp} + t = 1$$

Para el caso general, donde un electrolito cuyos iones se dispersan en disolución de acuerdo a la relación:

$$M_{\nu^+} X_{\nu^-} \rightarrow \nu_+ M^{z^+} + \nu_- X^{z^-}$$

Entonces la pérdida y ganancia respectiva en el anolito y catolito están dados por la ecuación

$$\frac{t_{-}Q}{|z_{+}|F}|M^{z+}| + \frac{t_{-}Q}{|z_{-}|F}|X^{z-}|$$

Donde: $|z_{\downarrow}| \neq |z_{\downarrow}|$

sin embargo, la relación siguiente se cumple

$$v_{_{+}}z_{_{+}}=v_{\underline{}}z_{\underline{}}$$

Con respecto a la ganancia y pérdida se expresa de acuerdo a la ecuación

$$\frac{t_{-}Q}{|z_{+}|F|} (M^{z+}) + (\frac{v}{v}) (\frac{t_{-}Q}{|z_{+}|F|}) = \frac{t_{-}Q}{|z_{+}|F|} \text{ moles de } M_{v_{+}} X_{v_{-}}$$

Por ejemplo, para el caso de los haluros de cobre (II) CuX_2 , en donde $z_+ = 2$, $z_- = -1$ y $v_+ = 1$, $v_- = 2$ la ganacia y pérdida está expresada por:

$$\frac{t_{-}Q}{2F} |Cu^{2+}| + \frac{2t_{-}Q}{2F} |X^{-}| = \frac{t_{-}Q}{2F} |C u X_{2}|$$

El proceso de electrólisis no siempre es tan simple y se debe tener precaución en el cálculo del número de transporte y establecer con precisión las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos. Para la electrólisis de sales de metales usando electrodos inertes como los de platino e hidrógeno que no poseen elementos relacionados con el catión pueden ser descartados (del cálculo del número de transporte); simultáneamente puede desprenderse oxígeno en lugar del anión. Aún si el anión del electrolito y el catión reaccionan en los electrodos, el resultado neto usando los electrodos inertes será diferente con respecto al caso mencionado anteriormente. El mecanismo se muestra en la figura 2.4. Aquí se observa que hay una pérdida neta de electrolito en las regiones del ánodo y cátodo. Nuevamente se observa que no hay ganancia o pérdida en la región central de la celda electrolítica.

Para este caso en el cátodo los cationes M^{Z^+} se depositan de acuerdo a la siguiente semi reacción $M^{Z^+} + ze^- \rightarrow M^0$ y los iones X^{Z^-} reaccionan de acuerdo a: $X^{Z^-} + \rightarrow X + ze^-$

El diagrama de este método experimental de Hittorf se presenta en la Figura 2.2.

Después de la electrólisis se analizan muestras de las disoluciones de los compartimentos del cátodo y ánodo. También se recomienda analizar una muestra de la disolución de la región central de la celda electroquímica para conocer su composición y saber si hubo cambio.

Es muy importante que las concentraciones de los compartimientos estén referidas a una masa de disolvente ya que los cambios de concentración en la disolución electrolítica están asociados a cambios de volumen. Esto se debe al hecho de que las especies iónicas están asociadas a una esfera de hidratación que transportan simultáneamente con ellos durante el proceso de electrólisis.

Suponga que una masa de disolvente contiene n_0 moles del catión inicialmente y n después de la electrólisis. Si n_e es el número de moles depositadas en el cátodo (determinadas con un coulombimetro), t_+ n_e es el número añadido a la región del cátodo debido a la migración.

Realizando un balance se tiene

$$n - n_0 = n_e - t_e$$

por lo tanto:

$$t_+ = \frac{n_e + n_0 - n}{n_e}$$

El método de Hittorf resulta ser un excelente ejemplo de la naturaleza del proceso de electrólisis. En la práctica, sin embargo, es obvio que hay algunos detalles que no permiten la estimación de pequeños cambios de concentración (Crow, 1988).

Ejemplo:

En una celda de Hittorf, se analizó inicialmente la disolución de nitrato de plata y contenía 0.2180 g de esta sal y 28.755 g de agua, después de la electrólisis, se encontró que había 0.2701 g de este electrolito en la misma cantidad de agua. Por otra parte, durante la electrólisis se depositaron de 0.06304 g plata. Estimar el número de transferencia de los iones plata y nitrato.

Primero se calcula el número de moles de cada etapa.

$$n_0 = \frac{0.218g}{169.86g \text{mol}^{-1}} = 1.2832x 10^{-3} mol$$

$$n = \frac{0.2701g}{169.86g \text{mol}^{-1}} = 1.5901x10^{-3} mol$$

$$n_{\rm e} = \frac{0.06304g}{107.86q\,{\rm mol}^{-1}} = 5.844 \ x10^{-4}mol$$

Aplicando la ecuación

$$t_+ = \frac{n_e + n_0 - n}{n_e}$$

Sustituyendo

$$t_{\rm Ag^+} = \frac{(0.5844 + 1.2832 - 1.5901)x10^{-3}m \ o \ l}{0.5844 \ x10^{-3}m \ o \ l}$$

$$t_{Ag} + 0.475$$

Aplicando la ecuación 2.12 y despejando el número de transferencia del anión

$$t_{+} + t_{-} = 1$$

Se tiene

$$t_{\text{NO}_3^-} = 1 - 0.475$$

$$t_{{
m NO}_{3}^{-}} = 0.525$$

Referencias bibliográficas

- 1. Castellan, G.W. (1987) Fisicoquímica. 2a Ed. Addisson Wesley, México.
- 2. Crow, D.R. (1988) **Principles and Applications of Electrochemistry**. 3a Ed. Chapman & Hall. Great Britain.
- 3. Hamann, C.H., Hamnett, A. (2007) Vielstich, W. **Electrochemistry**. 3a Ed. Wiley-VCH. Germany.

