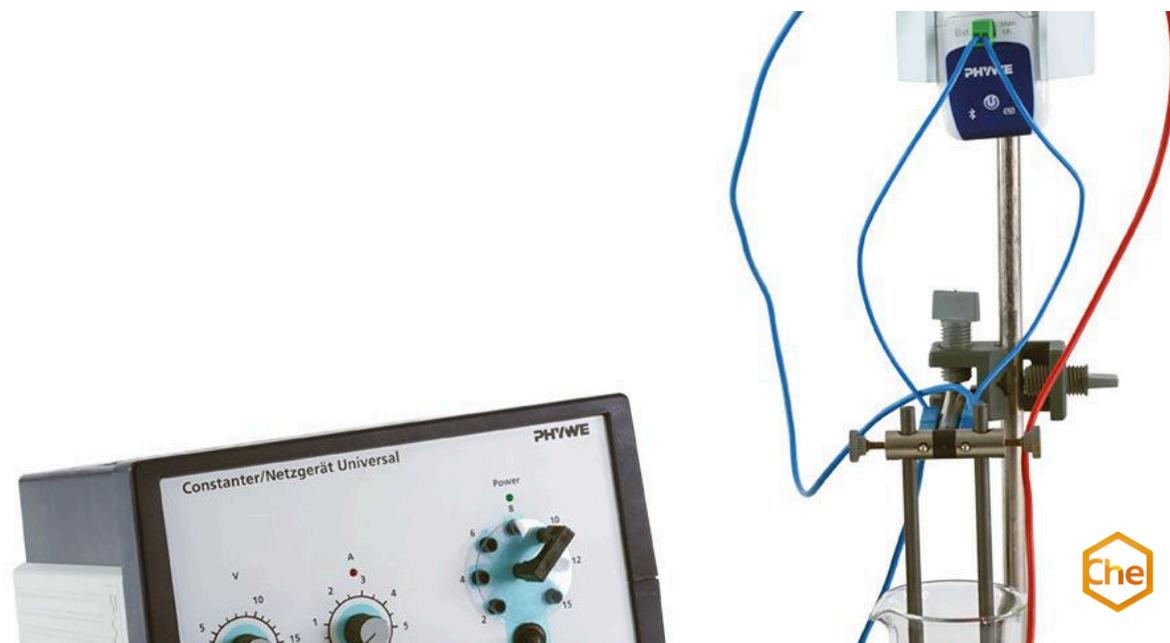


Cinética del electrodo: el sobrepotencial de hidrógeno de los metales- CobraSMARTsense



Química

Fisicoquímica

Electroquímica

Medición del pH y del potencial



Nivel de dificultad

medio



Tamaño del grupo

2



Tiempo de preparación

10 minutos



Tiempo de ejecución

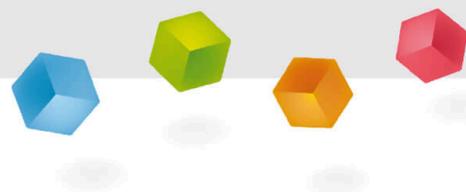
20 minutos

This content can also be found online at:

<http://localhost:1337/c/60da349a777e710004c2907b>

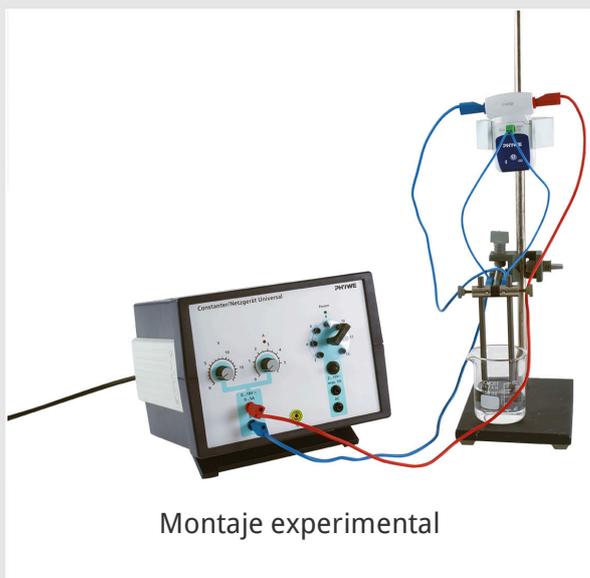
PHYWE

Información general



Ejecución

PHYWE



Montaje experimental

La polarización del electrodo y la presencia de sobrepotenciales son conceptos importantes para entender los procesos de los electrodos.

En este experimento, se presta especial atención a la sobretensión, que afecta al comportamiento de los sistemas redox durante la electrólisis y detiene los procesos, hasta que se dé una determinada tensión.

Más concretamente, se determinará cómo se relaciona la sobretensión del hidrógeno con los metales utilizados como electrodos y qué conclusiones se pueden extraer de ello.

Información Adicional (1/2)

PHYWE

Conocimientos

previos



Los alumnos deben conocer el concepto de electrólisis y su relación con el potencial eléctrico.

Principio
científico



Este experimento se basa en el principio de la electrólisis y demuestra los diferentes sobrepotenciales de hidrógeno de diferentes metales.

Para ello, se registran las magnitudes eléctricas tensión y corriente durante la electrólisis y se analiza su relación.

Información Adicional (2/2)

PHYWE

Objetivo de
aprendizaje



Los alumnos aprenderán cómo las sobretensiones de hidrógeno explican el curso de una electrólisis y cómo esta circunstancia está relacionada con los metales utilizados como electrodos.

Tareas



1. Registrar la curva corriente-potencial para la electrólisis de una solución de ácido clorhídrico 1 M utilizando electrodos de varilla de grafito y determinar la tensión de descomposición. Discutir los procesos físicos que determinan la forma de esta curva.
2. Sustituyendo el cátodo de varilla de grafito por una serie de electrodos de varillas metálicas diferentes, comparar el sobrepotencial de evolución del hidrógeno en estos metales.

Instrucciones de seguridad

PHYWE



Para este experimento aplican las reglas y medidas generales de seguridad para actividades experimentales en la enseñanza de ciencias naturales.

Para las frases H y P, consultar la ficha de datos de seguridad del producto químico correspondiente.

Teoría (1/2)

PHYWE

Si las etapas de oxidación y reducción de una reacción en el electrodo son rápidas (altas densidades de corriente de intercambio), el paso de la carga a través de la interfaz electrodo-solución apenas desplazará el equilibrio de la reacción. Se dice que un electrodo de este tipo es no polarizable en el sentido de que su potencial, para pequeñas corrientes, es estable e igual al potencial de equilibrio del electrodo.

Si, por el contrario, el equilibrio de la reacción se establece sólo lentamente debido a la inhibición cinética de un paso implicado en la reacción del electrodo, se dice que el electrodo es polarizable. Para inducir la reacción a proceder en una dirección determinada, la inhibición cinética de la reacción debe ser superada aplicando un alto sobrepotencial.

La polarización de los electrodos y la presencia de sobrepotenciales son conceptos importantes para entender los procesos de los electrodos. Subyacen al hecho de que las células galvánicas siempre suministran corriente menor que la fuerza electromotriz (emf) de equilibrio y que se requiere un potencial aplicado mayor que la emf de equilibrio para impulsar una reacción en una célula electrolítica.

Teoría (2/2)

PHYWE

Además, una serie de importantes dispositivos electroquímicos (por ejemplo, el acumulador de plomo-ácido) y técnicas electroanalíticas (por ejemplo, la polarografía) hacen uso de la inhibición (alto sobrepotencial) de ciertas reacciones del electrodo.

Las curvas corriente-potencial proporcionan un medio útil para discutir los procesos físico-químicos que ocurren en los electrodos. La característica más evidente al establecer y observar estas curvas es que existe un umbral de electrólisis. Por encima del voltaje umbral, la corriente de la célula aumenta rápidamente y va acompañada, en este caso, de la evolución de burbujas de gas en las superficies de los electrodos. Por debajo del umbral hay una corriente de célula pequeña, pero observable, que sólo aumenta muy lentamente con el aumento de la tensión aplicada.

Equipo

Posición	Material	Artículo No.	Cantidad
1	Cobra SMARTsense Energía (Bluetooth + USB)	12919-00	1
2	measureLAB, Software para mediciones y evaluaciones	14580-61	1
3	PHYWE Fuente de alimentación universal DC: 0...18 V, 0...5 A / AC: 2/4/6/8/10/12/15 V, 5 A	13504-93	1
4	Cable de conexión, 32 A, 500 mm, rojo	07361-01	1
5	Cable de conexión, 32 A, 500 mm, azul	07361-04	2
6	Soporte para mechero Bunsen 75 cm	37694-00	1
7	Doble nuez	37697-00	1
8	SOPORTE PARA 2 ELCTRODOS	45284-01	1
9	ELECTR.D.GRAFITO,D=7,L=150,6PZS	44512-00	1
10	ELECTRODO DE CU, D=8 MM, L=15 CM	45201-00	1
11	ELECTRODO DE HIERRO, D 8MM	45204-00	1
12	ELECTRODO DE PLOMO D 8MM,L 110MM	45203-01	1
13	ELECTRODO DE NIQUEL, D 8MM	45205-00	1
14	ELECTRODO DE CINC, d=6 mm, l=140 mm	45288-03	1
15	Termómetro de laboratorio, -10...+50°C	38034-00	1
16	CRONOMETRO DIGITAL, 24 h, 1/100 s y 1 s	24025-00	1
17	V.D.PRECIP.,BAJO, 150ml	46060-00	6
18	Ácido clorhídrico, 0,1 mol/l, 1000 ml	48454-70	1
19	AGUA DESTILADA, 5000ML	31246-81	1
20	Soporte para Cobra SMARTsense	12960-00	1

PHYWE

Montaje y Ejecución



Montaje (1/2)

PHYWE

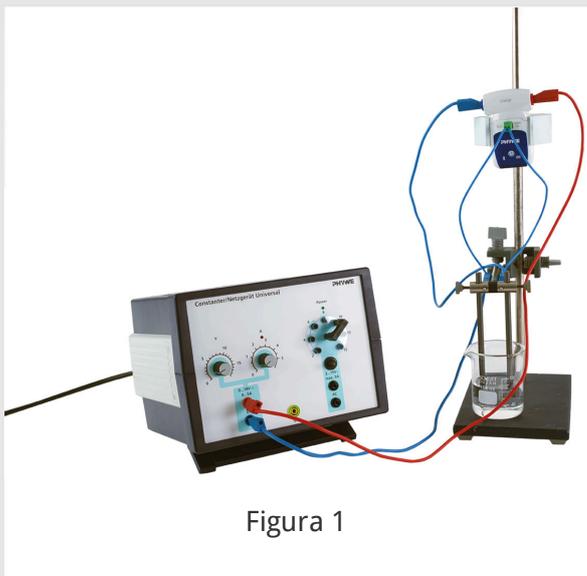


Figura 1

Antes de comenzar con el experimento, familiarizarse con el software PHYWE measureLab, utilizando el manual. Avanzar con el montaje experimental:

- 1.El montaje experimental se muestra en la Fig. 1.
- 2.Fijar el Cobra SmartSense Energy a la barra de soporte con el soporte para sensores SmartSense.
- 3.Fijar el portaelectrodos al soporte mediante una abrazadera en ángulo recto.
- 4.Conectar la toma "+" de la fuente de alimentación a la toma "+" de la unidad de sensor de energía SmartSense mediante un cable rojo.

Montaje (2/2)

PHYWE

5. Conectar la toma "-" del Cobra SmartSense Energy al portaelectrodos. La otra toma del portaelectrodos debe conectarse a la toma "-" de la fuente de alimentación mediante un cable azul.
6. Conectar los cables verdes en la toma de corriente del Cobra SmartSense Energy Exterior y conectarlos a las tomas del portaelectrodos.
7. Colocar dos electrodos de grafito en los agujeros del portaelectrodos.
8. Iniciar el PC y llamar al programa "measureLAB"  y arrancar el experimento P3061867: "Cinética de electrodos: El sobrepotencial de hidrógeno de los metales con SmartSense". Los parámetros de medición para este experimento deben ser cargados ahora. El modo de adquisición de datos está pre-configurado en "Medición simple".
9. Colocar un vaso de cristal de 150 ml que contenga aproximadamente 80 ml de la solución de HCl 1 M debajo de los electrodos de varilla de grafito y bajar los electrodos en la solución hasta una profundidad de aproximadamente 2 cm. El regulador de voltaje de la fuente de alimentación debe estar ajustado a cero.

Ejecución (1/2)

PHYWE

1. Iniciar la medición con el botón "start" . Registrar el primer punto medido pulsando el botón "record" (junto al botón de inicio, con el aspecto del símbolo de "play" ).
2. Aumentar ahora cuidadosamente la diferencia de potencial aplicada en pasos de 0,2 V hasta un máximo de 4,0 V. Después de cada aumento de tensión, esperar un minuto antes de adquirir el valor pulsando de nuevo el botón . Durante este tiempo, hay que vigilar las superficies de los electrodos para ver si hay indicios de evolución del gas.
3. Anotar la temperatura del electrolito ácido a intervalos durante la electrólisis.
4. Detener la medición pulsando el botón "stop" .

Procedimiento (2/2)

5. Retirar el cátodo de varilla de grafito y sustituirlo por uno de los electrodos metálicos limpios.

Dado que los electrodos tienen diámetros diferentes (C: $d = 7 \text{ mm}$; Cu, Fe, Ni, Zn: $d = 8 \text{ mm}$) es necesario sumergirlos a diferentes profundidades en la solución ácida para garantizar densidades de corriente iguales en las superficies del ánodo y del cátodo.

Para una superficie de electrodos de 5 cm^2 : C: 21 mm y Cu, Fe, Ni, Zn: 18 mm.

6. Utilizando esta marca como guía, bajar cada uno de los electrodos en una nueva muestra de 80 ml de solución ácida.

7. Aumentar cuidadosamente la tensión aplicada para registrar las tensiones necesarias para inducir corrientes de electrólisis de 120 mA, 180 mA, 240 mA, 300 mA y finalmente 360 mA.

8. Medir cada electrodo metálico de esta manera.

Evaluación (1/10)

PHYWE

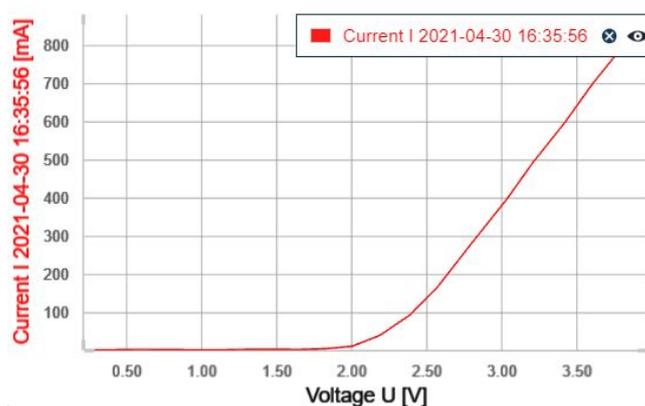


Fig. 2: **Ejemplo** para una curva corriente-potencial para la electrólisis de una solución de HCl 1,0 M utilizando electrodos de varilla de grafito (se trata tan sólo de un ejemplo, los resultados pueden ser diferentes).

Evaluación (2/10)

PHYWE

Las curvas corriente-potencial, como la de la Fig. 2, proporcionan un medio útil para discutir los procesos físico-químicos que ocurren en los electrodos. La característica más evidente de la Fig. 2 es que existe un umbral para la electrólisis.

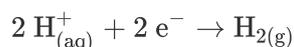
Por encima del voltaje umbral, la corriente de la célula aumenta rápidamente y va acompañada, en este caso, de la evolución de burbujas de gas en las superficies de los electrodos.

Por debajo del umbral hay una corriente de célula pequeña, pero observable, que sólo aumenta muy lentamente con el aumento de la tensión aplicada.

Evaluación (3/10)

PHYWE

En cuanto hay una tensión entre los electrodos, se deposita hidrógeno en el cátodo cargado negativamente y el cloro en el ánodo cargado positivamente.



Sin embargo, los gases no pueden salir de la solución, ya que sus presiones parciales están todavía por debajo de la presión atmosférica. Permanecen adsorbidos en los electrodos de grafito, que pueden considerarse ahora como electrodos de hidrógeno y cloro. Juntos forman la célula galvánica



cuya emf se opone a la tensión aplicada externamente.

Evaluación (4/10)

PHYWE

La magnitud de esta tensión opuesta E viene dada por la siguiente ecuación de Nernst

$$E = E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\pm, \text{HCl}}^2}{f_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{Cl}_2}} \right) \quad (1)$$

donde

$E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^\ominus$ Estándar $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ potencial de media célula = 1,36 V, R Constante universal de los gases, T Temperatura

F La constante de Faraday, n Número de electrones que participan en la reacción del electrodo ($n=2$), $a_{\pm, \text{I}}$ Actividad media del soluto I y f_i Fugacidad del gas I

Evaluación (5/10)

PHYWE

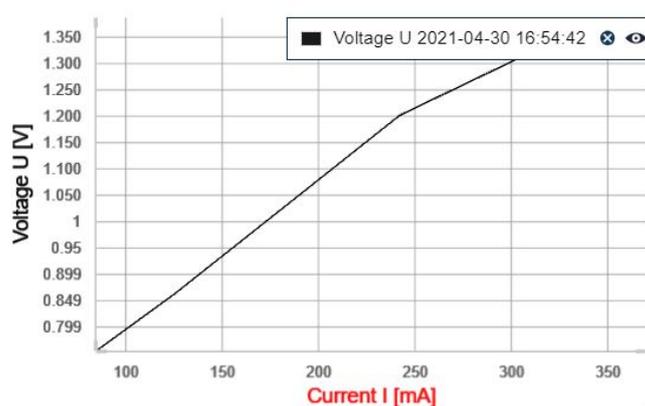


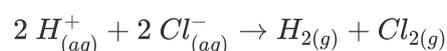
Fig. 3: **Ejemplo** para una curva corriente-potencial para una electrólisis de una solución de HCl 1,0 M utilizando un ánodo de varilla de grafito y un cátodo de varilla de hierro (este es sólo un ejemplo, los resultados pueden ser diferentes).

Evaluación (6/10)

PHYWE

Mientras la emf (Ecuación (1)) sólo compense la tensión aplicada, no fluye ninguna corriente a través de la célula (en caso de eliminar la tensión aplicada se podría medir la emf de la célula galvánica). De hecho, puede medirse una pequeña corriente (véase la Fig. 3), ya que pequeñas cantidades de hidrógeno y cloro gaseoso se desorben y difunden fuera de los electrodos, permitiendo que se depositen electrolíticamente cantidades equivalentes, lo que da lugar a una pequeña corriente en la célula.

A medida que aumenta la tensión aplicada externamente, las presiones parciales de los gases adsorbidos seguirán aumentando hasta que finalmente se alcance la presión atmosférica. En ese momento, el hidrógeno o el cloro gaseoso pueden salir de la solución y, como resultado de la polarización química, la emf alcanza su valor máximo. La tensión umbral por encima de la cual la reacción de electrólisis



se produce en una medida apreciable es la llamada tensión de descomposición V_d .

Evaluación (7/10)

PHYWE

Esta será igual en magnitud pero de signo contrario a la emf de la célula galvánica formada por los productos de la electrólisis. Para una solución de HCl 1 M, la actividad iónica media es $a = 0.810$. Suponiendo que los gases se comportan perfectamente, las fugacidades pueden ser sustituidas por presiones y un valor para V_d de -1,41 V se calcula a partir de la ecuación (1).

Sin embargo, el valor aproximado de la tensión de descomposición de -1,8 V, determinado a partir de la Fig. 3 mediante la extrapolación de la parte inicial de la porción ascendente de la curva de potencial de corriente hasta la corriente cero, es considerablemente mayor que el valor de equilibrio teórico. La diferencia entre ambos valores se denomina sobrepotencial de la célula.

Se considera que el sobrepotencial de la célula se compone de varias contribuciones independientes:

1. El sobrepotencial de resistencia derivada de la caída óhmica (IR) entre los electrodos debido a que la solución electrolítica no es de conductividad infinita, sino que presenta una resistencia R .

Evaluación (8/10)

PHYWE

2. El sobrepotencial de activación en uno o ambos electrodos que surge de la inhibición cinética de uno de los pasos implicados en la reacción del electrodo. Algunos ejemplos podrían ser la desolvatación del ion reactivo antes de la migración a través de la doble capa eléctrica, o la quimisorción del producto de la reacción en un lugar adecuado de la superficie del electrodo.

3. El sobrepotencial de concentración o difusión en uno o ambos electrodos debido a la presencia de gradientes de concentración en las proximidades de la superficie del electrodo. Como resultado de la reacción electroquímica, las concentraciones en la superficie del electrodo dejan de tener sus valores de equilibrio. Si la migración a través de la doble capa eléctrica es muy rápida, entonces, a altas corrientes de célula, la difusión desde el grueso de la solución hacia el electrodo será incapaz de reponer los iones en la doble capa con suficiente rapidez y se producirá un gradiente de concentración.

Evaluación (9/10)

PHYWE

La tensión de descomposición medida aquí no tiene un significado teórico fácil de definir, ya que se compone de dos potenciales de electrodo individuales y de la tensión óhmica (IR) caen entre ellos.

Cada electrodo mostrará también un sobrepotencial que depende de la temperatura, la concentración, la densidad de corriente del electrodo y la naturaleza física y química de la superficie del electrodo. Así,

$$V_d = E + \eta_A + \eta_C + IR \quad (2)$$

donde E es la magnitud de la contrafase de la célula galvánica formada (ver Ec. (1)) y η_A y η_C son los sobrepotenciales en el ánodo y el cátodo respectivamente.

Evaluación (10/10)

PHYWE

Manteniendo constantes el ánodo (grafito) y la solución electrolítica (1 M HCl), la variación de la tensión de descomposición con el material del cátodo puede utilizarse para proporcionar una indicación aproximada de los tamaños relativos del sobrepotencial catódico η_C necesario para generar hidrógeno.

Dado que los gradientes son todos similares, se puede ordenar inmediatamente el orden de los sobrepotenciales de hidrógeno en la electrólisis de ácido clorhídrico 1 M como sigue:

$$\text{Ni} \approx \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Zn}$$