

## PRÁCTICA 20

### CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE LOS GASES: VOLUMEN MOLAR DEL HIDRÓGENO. COMPARACIÓN CON EL MÉTODO HOFFMAN

#### OBJETIVOS

- Discernir entre un proceso redox que es espontáneo y otro que no lo es.
- Obtener, por reacción química, un número determinado de moles de hidrógeno y medir cuantitativamente su volumen para calcular la constante de los gases.
- Determinar el volumen molar del hidrógeno en condiciones normales utilizando la ley de presiones parciales de Dalton y la de los gases ideales.
- Emplear la electrolisis del agua acidulada para determinar, nuevamente, la constante de los gases.

#### FUNDAMENTO TEÓRICO

La **Ley de los gases ideales** es una ecuación de estado que relaciona la presión, volumen, temperatura y número de moles de un gas. Es de gran utilidad en el estudio de los gases dado que se ha observado experimentalmente que todos ellos, en condiciones de presión y temperatura próximas a las del ambiente, la obedecen con una exactitud considerable. Aunque, ningún gas real la cumple exactamente su expresión es:

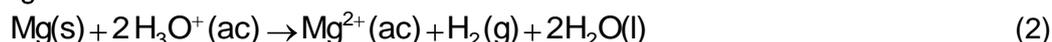
$$P V = n R T \quad (1)$$

Siendo: **P** la presión ejercida por el gas, **V** el volumen que ocupa, **n** el número de moles de gas en la muestra, **R** la constante de los gases y **T** la temperatura absoluta a la que se encuentra la muestra.

Una característica interesante del comportamiento ideal de los gases, evidente en la ecuación **1**, es su universalidad; en efecto, en dicha expresión no aparece ningún parámetro que dependa de la naturaleza química del gas. Por ello, la constante de proporcionalidad **R** que aparece en la ley puede calcularse para cualquier muestra gaseosa, siendo solamente necesario trabajar en condiciones de presión y temperatura en las cuales el gas se comporte idealmente. La determinación experimental de **R** será uno de los objetivos de esta práctica.

#### PROCESO ESPONTÁNEO: REACCIÓN DE UN METAL CON UN ÁCIDO

En el primer experimento, se va a obtener un número de moles conocido de hidrógeno y a medir el volumen que ocupa en condiciones de presión y temperatura conocidas. Un método de obtención de hidrógeno simple consiste en hacer reaccionar un metal activo con un ácido (por ejemplo, zinc, hierro, aluminio, magnesio, etc); en este caso se va a utilizar magnesio, que reacciona rápida y espontáneamente con ácidos fuertes con arreglo a la siguiente reacción:



En el sistema utilizado, ver Figura 1, el hidrógeno desprendido desplaza un volumen igual de agua, **V**, el cual puede medirse. Los datos **n**, **P**, **V** y **T** del experimento se utilizan para calcular la constante **R**. Finalmente, con el valor de **R** obtenido, se determina el volumen que ocupa un mol de hidrógeno (volumen molar) en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm, 0 °C).

Al inicio del experimento el erlenmeyer recolector de hidrógeno se encuentra completamente lleno de agua. A medida que el hidrógeno se libera, las burbujas del gas se

elevan hacia la parte superior y el agua es empujada hacia fuera del mismo. Finalizada la reacción, en el erlenmeyer quedará una fase líquida formada por el agua que no ha sido desplazada y una fase gaseosa formada por una mezcla de hidrógeno y vapor de agua. Según la ley de Dalton, la presión total ( $P_T$ ) del gas es igual a la suma de las presiones ejercidas por el hidrógeno gaseoso  $P_{H_2}$  y el vapor de agua  $P_{H_2O}$

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (3)$$

La presión del  $H_2O(g)$  en equilibrio con el  $H_2O(l)$  (llamada presión de vapor), depende únicamente de la temperatura, por lo cual el dato  $P_{H_2O}$  de la ecuación 3 se encuentra tabulado.

Este método de desplazamiento de agua para recoger un gas es viable en este caso porque el hidrógeno no reacciona con el agua y no se disuelve apreciablemente en ella.

## ELECTROLISIS

Realizaremos otro experimento distinto para estudiar el desprendimiento de gases mediante una electrolisis del agua.

El agua a temperatura y presión estándar no se descompone espontáneamente en hidrógeno y oxígeno gaseosos, porque el cambio de energía de Gibbs estándar para esta reacción es una magnitud grande y positiva.

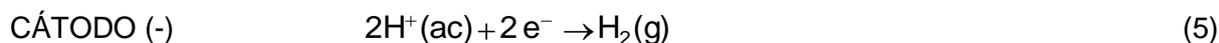


Sin embargo, esta reacción puede inducirse por medio de una electrolisis en un aparato como el de la figura 2 (aparato de Hoffman).

Esta célula electrolítica consiste en un par de electrodos de un metal no reactivo, como el platino, introducidos en agua. Cuando los electrodos se conectan a una fuente de corriente continua no sucede nada porque el agua pura no tiene suficientes iones para transportar la corriente eléctrica a través de la disolución (recuérdese que a 25 °C el agua sólo tiene  $10^{-7}$  mol/L de iones  $H^+$  y  $OH^-$ , respectivamente)

Con objeto de solucionar este problema se añade un electrolito fuerte, como el ácido sulfúrico, para conducir la electricidad; en esta disolución están presentes los iones  $SO_4^{2-}$  y  $H^+$  procedentes del ácido y los  $OH^-$  y  $H^+$  aportados por el agua.

Durante la electrolisis los protones se reducen en el cátodo



Debido al bajo potencial de deposición del agua comparado con el sulfato, esta se oxida en el ánodo formando  $O_2$  y generando protones.



Se desprende el doble de volumen de gas en el cátodo que en el ánodo y que no hay consumo neto de protones.

Los experimentos que se van a realizar en esta parte de la práctica sólo se utilizará la primera ley de Faraday, que dice: la cantidad de un elemento liberado en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del circuito. Se van a calcular los moles de gas desprendidos teniendo en cuenta que la carga total que pasa a través del circuito es:

$$Q = z n F \quad (7)$$

Siendo: **z** el número de electrones que se intercambian en la reacción electroquímica, **n** el número de moles de gas desprendido y **F** la constante de Faraday, que representa el valor absoluto de la carga de un mol de electrones.

Dicha carga está relacionada con la intensidad eléctrica (**I**) y el tiempo (**t**), mediante la expresión:

$$Q = I t \quad (8)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta las condiciones de presión y temperatura en el laboratorio se puede considerar que los gases desprendidos en los electrodos tienen un comportamiento ideal.

Despejando el valor de **n** de dicha ecuación de estado y comparándolo con el obtenido de la 1ª Ley de Faraday se obtiene la expresión:

$$\frac{I t}{z F} = \frac{P V}{R T} \quad (9)$$

Despejando el volumen de gas desprendido obtenemos:

$$V = \frac{R T I}{z P F} t \quad (10)$$

Se mide simultáneamente el volumen de uno de los gases desprendidos y el tiempo, haciendo una representación de **V** frente a **t**. De la representación se obtiene una línea recta de cuya pendiente se puede obtener el valor experimental de la constante de los gases, ya que la presión y la temperatura se pueden leer en el barómetro en un termómetro colocados en el laboratorio. La intensidad se obtiene de un multímetro usado como amperímetro colocado en serie en el circuito y el valor de **z** viene implícito en el proceso estudiado.

## MATERIAL Y REACTIVOS

### Material

Codo de varilla de vidrio  
Cubeta de plástico de 15x200x70 mm  
Matraces erlenmeyer  
Tapón horadado con varilla de vidrio  
Vaso de plástico de 1000 mL  
Tubo de goma de unos 50 cm de longitud  
Probeta de 250 mL  
Pinza y soporte

### Reactivos

Mg(s) en alambre o en limaduras  
HCl 6 M  
Cápsulas de gelatina

### Material

Aparato de Hoffman  
Fuente de corriente continua  
Multímetro y cables  
Cronómetro  
Termómetro  
Embudo

### Reactivo

Disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1% en volumen)

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Primer experimento

En la Figura 1 se muestra el montaje que se va a utilizar en el primer experimento, que consta de las siguientes partes (de izquierda a derecha en la figura):

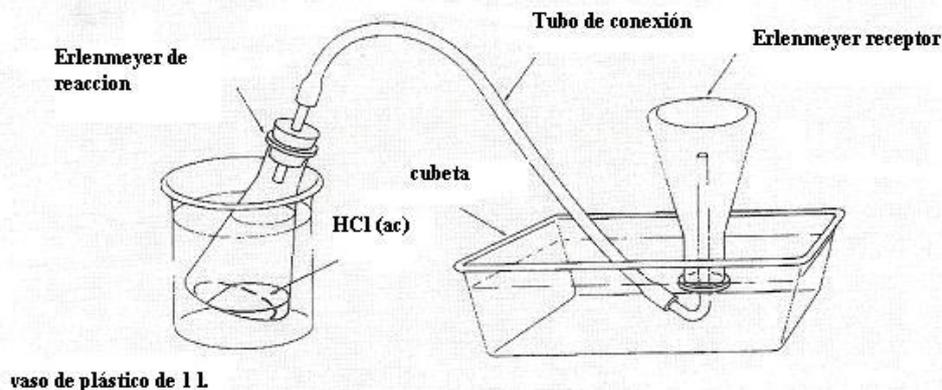


Figura 1.

**Zona de reacción:** Consta de un erlenmeyer de reacción y un vaso de plástico de 1 L. Añadir agua del grifo al vaso de plástico de forma que metiendo en él el erlenmeyer de reacción el agua no rebose; este agua servirá para regular la temperatura de la mezcla de reacción que es bastante exotérmica.

**Conexión con tubo de goma:** Para preparar la conexión entre el erlenmeyer de reacción y el de recogida, conectar con el tubo de goma la varilla que está encajada en el tapón del matraz de reacción y el codo de vidrio por su parte más corta. Asegurarse de que no hay holguras y, si es necesario, untar una pequeña cantidad de pasta de silicona en el extremo de la goma (después de haber insertado el vidrio) para impedir el escape de gas. Dejarlo preparado para ser usado más adelante.

**Dispositivo para recogida de hidrógeno:** A la derecha de la Figura 1 puede verse el montaje necesario para recoger el hidrógeno producido en el matraz de reacción. Consiste en una cubeta y un erlenmeyer. Echar agua del grifo en la cubeta pero sin llenarla ya que, en cada experimento, el hidrógeno producido desplaza entre 150 y 250 mL de agua que se recogen en la cubeta. Seguidamente, llenar completamente el erlenmeyer con agua del grifo, esto es, hasta la boca. Poner un cuadrado de silicona en la boca del erlenmeyer, apretando fuertemente para que no salga agua ni entre ninguna burbuja de aire, darle la vuelta y meterlo en la cubeta (si entra aire, hacerlo de nuevo). Una vez dentro del agua de la cubeta, se puede retirar el cuadrado y dejar el erlenmeyer invertido.

Pesar en la balanza la muestra de magnesio, que es el reactivo limitante tomando entre 0,18 y 0,20 g.

Llevar a la vitrina el matraz de reacción y echar en él unos 25 mL de disolución de HCl 6 M midiéndolos con el dosificador colocado allí para tal efecto.

**Proceso de reacción:** Antes de mezclar los reactivos, meter el extremo más largo del codo de vidrio en el interior del erlenmeyer invertido con mucho cuidado (sin levantar apenas el erlenmeyer) para que no entren burbujas de aire y fijarlo al soporte metálico pinzando el cuello con la llave del mismo. A continuación, poner la muestra de magnesio en una cápsula de gelatina de forma que quede perfectamente cerrada. En el momento en el que el magnesio y el ácido entren en contacto, la reacción procederá rápidamente y con desprendimiento de hidrógeno. Por este motivo, es necesario meter el metal en la cápsula

de gelatina ya que mientras el ácido la disuelve, hay tiempo de colocar el tapón en el matraz de reacción como indica la Figura 1. De esta forma, cuando el HCl alcance la muestra de Mg, ya estará el conducto del gas preparado para conducirlo al erlenmeyer de recogida. Asegurarse de que la zona del matraz donde transcurre la reacción está rodeada del agua de refrigeración del vaso. Al cabo de un minuto, más o menos, empezará el proceso y aparecerá una gran cantidad de burbujas de hidrógeno en el matraz de reacción. El hidrógeno sube a través de la conexión de goma y se puede observar cómo desplaza agua del erlenmeyer receptor. La reacción ha terminado cuando el magnesio se ha consumido completamente debido a que la reacción es irreversible.

**Determinación del volumen del gas:** Dejar reposar el sistema por lo menos 5 minutos a fin de que se alcance el equilibrio térmico. Después de este tiempo, retirar con mucho cuidado el codo del erlenmeyer manipulándolo siempre sumergido en el agua de la cubeta con el fin de que no entre aire ni se escape hidrógeno. Se observa que el nivel del agua fuera del erlenmeyer y dentro no coinciden, lo que hay que tener en cuenta a la hora de calcular la presión parcial del hidrógeno. Dos puntos colocados en una misma horizontal uno en la superficie del agua y otro dentro del erlenmeyer receptor tendrán la misma presión, lo cual permite hacer el siguiente balance:

$$P_1 \equiv P(\text{fuera}) = P(\text{dentro}) \equiv P_2$$

$$P(\text{fuera}) = \text{presión atmosférica}$$

$$P(\text{dentro}) = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_h$$

donde  $P_h$  es la presión debida a la altura del agua dentro del erlenmeyer.

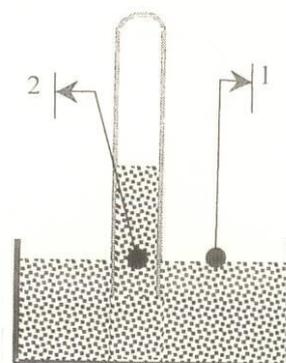
Este término hidrostático puede ser eliminado procediendo como sigue: en la pila habrá un vaso de plástico de 5 L con agua. Volver a tapar el erlenmeyer sumergido en el agua con el cuadrado de silicona sujetándolo firmemente. Sacar el erlenmeyer tapado y, sin darle la vuelta, llevarlo al vaso de 5 L e introducirlo en el agua (siempre invertido). Retirar el cuadrado de silicona y mover el erlenmeyer hacia abajo o arriba con cuidado hasta que el nivel de agua dentro y fuera sea el mismo, quedando así anulada la componente de presión hidrostática. De esta forma la presión atmosférica es igual a la presión del hidrógeno más la del vapor de agua dentro del matraz.

Para medir el volumen que ocupa el hidrógeno, tapar el erlenmeyer (sin alterar los niveles) con el cuadrado de silicona, sacarlo del vaso y llevarlo cerca de una ventana abierta. Darle la vuelta y destaparlo para que se escape el hidrógeno. El volumen que ocupaba el hidrógeno es el que queda libre en el erlenmeyer. Utilizando la probeta, medir el volumen de agua necesario para llenar completamente dicho matraz. Anotar su valor, V.

Leer la presión atmosférica, P, y la temperatura, T, que hay en el laboratorio en ese momento.

Repetir nuevamente esta experiencia, en caso de que los resultados no sean satisfactorios.

Dado que para la reacción se ha usado HCl en exceso, en el erlenmeyer de reacción habrá una disolución fuertemente ácida de  $\text{MgCl}_2$ . Echar esa disolución en un envase rotulado "Residuos ácidos de  $\text{MgCl}_2$ " que se encuentra en el laboratorio.



## Segundo experimento

Para la electrolisis del agua se emplea el ácido sulfúrico diluido y se monta un sencillo circuito en el que el polo negativo de la fuente se conecta un multímetro, que hará las veces de amperímetro (procurando mantenerlo en un valor constante y próximo a 50 mA) y que se une al cátodo del voltámetro de Hoffman. El ánodo se conecta directamente al polo positivo de la fuente continua.

Este montaje eléctrico y el voltámetro se encuentran reflejados en la Figura 2.

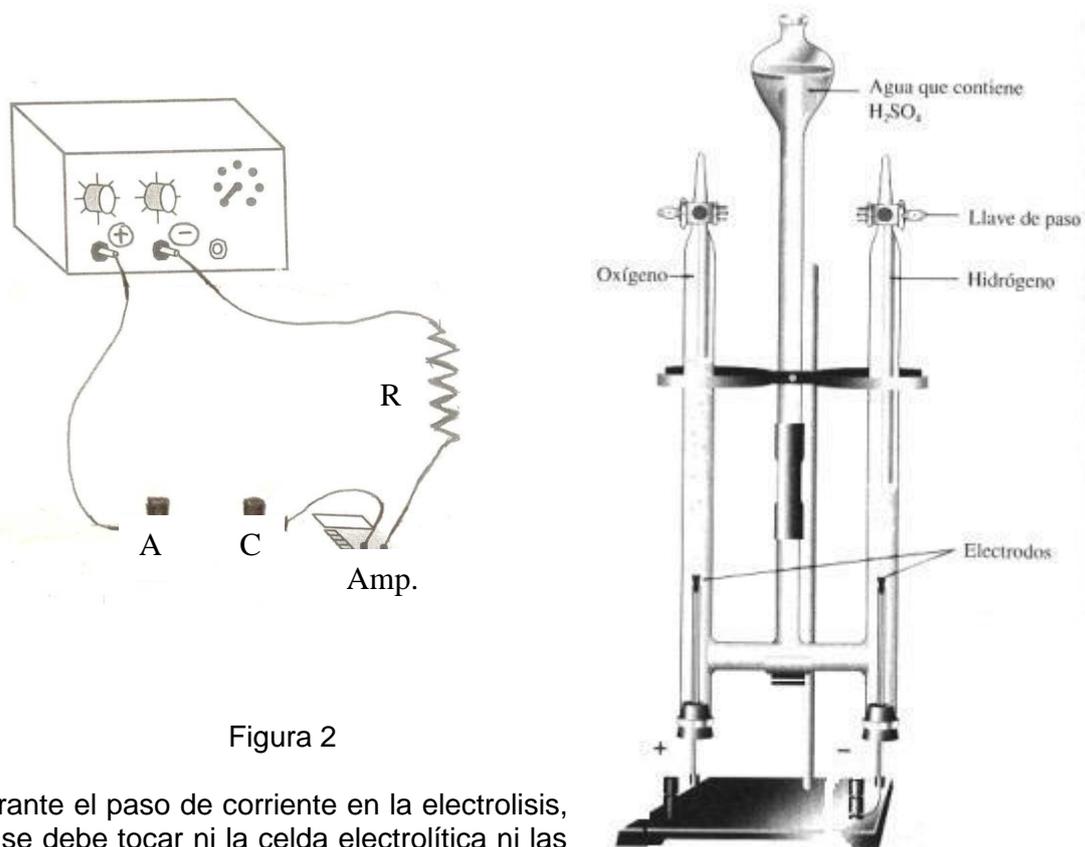


Figura 2

Durante el paso de corriente en la electrolisis, no se debe tocar ni la celda electrolítica ni las conexiones. Es muy importante, también, evitar el vertido del ácido en la zona exterior de los electrodos para lo cual se debe observar cuidadosamente el cierre correcto del sistema antes de comenzar el experimento.

Para el acondicionamiento del voltámetro se deben seguir los siguientes pasos:

- 1.- Sujetar el aparato al soporte y abrir las dos llaves superiores.
- 2.- Verter la disolución de ácido sulfúrico por el tubo central hasta que los niveles de los tubos laterales alcancen las llaves de las buretas invertidas (procurando que el líquido no salga al exterior). Finalmente cerrar las llaves.
- 3.- Conectar los electrodos al circuito anteriormente citado y dejar que la corriente circule, observándose un desprendimiento de gases en ambos electrodos de platino y que se mantiene estable la intensidad de corriente.
- 4.- Cuando se hayan desprendido 2 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> en el cátodo se dispara el cronómetro y se va apuntando el tiempo necesario para que se produzca el desprendimiento de un nuevo centímetro cúbico de H<sub>2</sub>. Esta operación se realiza hasta obtener diez valores de volumen de hidrógeno frente al tiempo; a continuación se apaga la fuente de alimentación.



Donde **P** es la presión leída en el barómetro (expresada en atmósferas), **T** es la temperatura (expresada en K), **F** es la constante de Faraday (con un valor de 96500 culombios), **I** es la intensidad que circula en el circuito (expresada en amperios) y **z** el número de electrones transferidos en el proceso.

8. Si colocásemos un indicador ácido-base en la disolución del voltámetro de Hoffman, ¿qué cambios obtendríamos en los alrededores del cátodo y el ánodo de esta experiencia?

9. En los manuales se aconseja mover el recipiente del nivelación del voltámetro, ¿cuál es el motivo de esta sugerencia?

## **BIBLIOGRAFIA**

- González, C. *Manual de prácticas de laboratorio de Química General*. Experimento 9. Ed. Universidad de Salamanca, 1985.
- Gómez, M; Matesanz, A.I; Sánchez, A; Souza, P. *Laboratorio de Química*. 2ª ed. Experimento 1. Ed. Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- Fernández, M. *Operaciones de laboratorio en Química*. Práctica 40. Ed. Anaya, 2004.