

Estimación del factor e/k_B usando el proceso de electrólisis

Guillermo Erasmo Velazquez-Acosta^{1,*} and David Rogelio Márquez-Castillo^{1,†}

¹Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Ciudad de México 07360, México.

* guillermo.velazquez@cinvestav.mx

† david.marquez@cinvestav.mx

Resumen

La electrólisis es un proceso fisicoquímico por el cual ocurre la disociación de las moléculas que se encuentran en un compuesto. En esta práctica se emplea un circuito eléctrico sencillo para este proceso con el objetivo de separar la molécula de hidrógeno, H_2 , de la molécula de agua. El H_2 separado en estado gaseoso y modelado como gas ideal permitió encontrar una relación matemática entre: la presión, volumen, temperatura y la carga eléctrica involucrada para la disociación del $H_{2(g)}$ así como la carga del electrón, e , y la constante de Boltzmann, k_B . Al realizar cuarenta medidas del mencionado experimento se estimó el valor promedio del factor: $e/k_B = (11, 853.41 \pm 751.65) \text{ C / J} \cdot \text{K}^{-1}$, es decir un error relativo porcentual apenas del 6.34 %.

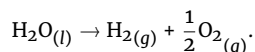
Palabras clave: carga del electrón; constante de Boltzmann; electrólisis.

Introducción

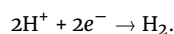
A pesar de que la electrólisis del agua es un proceso muy antiguo y estudiado desde hace cerca de dos siglos, y que esta tiene diversas formas de llevarse a cabo (algunas más complicadas que otras como la electrólisis alcalina o la electrólisis a altas temperaturas) [1], lo cierto es que es un proceso esencialmente sencillo desde el cual se pueden extraer algunos valores interesantes, como el objetivo de este proyecto, la determinación de la relación de dos constantes fundamentales en la física e/k_B .

Marco teórico

La electrólisis del agua consiste en separar los átomos que forman la molécula del agua haciendo circular a través de ella una corriente eléctrica.



Sin embargo, como es bien sabido, el agua por sí misma es una sustancia con una pésima conductividad, pero esto cambia si en ella disolvemos alguna sal, por ejemplo cloruro de sodio, la sal de mesa NaCl, incrementando sustancialmente su conductividad, sin afectar la reacción de semicelda que ocurre en el cátodo



A partir de esta última ecuación se puede ver que se cumple que por estequiometría por cada molécula de Hidrógeno se requieren

dos electrones, por lo tanto se puede establecer la relación

$$N_e = 2N_{H_2}, \quad (1)$$

con N_e el número de electrones requeridos para formar N_{H_2} moléculas de Hidrógeno.

Se puede expresar la cantidad de electrones que circulan gracias a una corriente variable en el tiempo $I(t)$ en un tiempo dt como

$$dN_e = \frac{dQ}{e} = \frac{I(t)dt}{e}, \quad (2)$$

siendo e la magnitud de la carga del electrón. Y dado que a temperatura y presión de ambiente es posible considerar al Hidrógeno como un gas ideal, dadas sus pocas interacciones intermoleculares, podemos encontrar con base en las ecuaciones (1) y (2) que se cumple la relación:

$$Q = \int_0^t I(t')dt' = \frac{e}{k_B} \frac{2 \cdot PV}{T}, \quad (3)$$

donde Q es la carga total que circuló luego de un intervalo de tiempo t en el circuito de electrólisis, P es la presión a la que se encuentra el Hidrógeno producido durante el intervalo de tiempo t , V el volumen de Hidrógeno producido y T la temperatura absoluta a la que se encuentra.

Por lo que si se puede medir Q , P , V y T , con buena precisión, se podrá determinar el valor de la relación e/k_B .

Desarrollo experimental

Equipo y sustancias

A continuación se enlista los materiales utilizados para la realización del proceso de electrólisis así como la toma de datos.

- 3 fuentes de alimentación D.C.: 1 Wanptek modelo KPS2003D, 0–200V/3A; 2 Matrix modelo MPS–3005D, 0–30V/0–5A.
- Refractario rectangular de vidrio (contenedor principal), capacidad 3.2 L.
- Protoboard solderless breadboard.
- 1 Amplificador operacional LM–741.
- 5 resistencias de:
 - 1 de 10 Ω , 5 %, tolerancia 1 W.
 - 2 de 10 k Ω , 5 %, tolerancia 0.5 W.
 - 1 de 820 Ω , 5 %, tolerancia 0.5 W.
 - 1 de 12 k Ω , 5 %, tolerancia 0.5 W.
- Agitador magnético IKA modelo C–MAG HS 7.
- Probeta de vidrio Pyrex clase A modelo 3022 de 10 mL, tolerancia ± 0.10 mL.
- Soporte universal, pinza y nuez.
- Multímetro Steren modelo MUL–500.
- Termopar.
- Osciloscopio Tektronix modelo TDS 2024C, 200MHz 2GS/s 4 canales.
- Cables de conexión: Dupont macho–macho, Banana–Banana, Caiman–Caiman, BNC con puntas caiman.
- Agua destilada.
- NaCl (Sal natural La Fina).
- Vaso de precipitado Pyrex de 100 mL.

Procedimiento experimental

El arreglo experimental (que se puede ver en la Figura 1), puede ser dividido en dos partes: la electrólisis y el circuito para medir la intensidad de corriente.

Para el arreglo de la electrólisis se colocó el recipiente principal limpio sobre la placa de agitación y se colocó el agitador magnético. En el vaso de precipitado se colocó una pequeña cantidad de NaCl, al rededor de 20 g, y de disuelve en agua destilada. Una vez disuelto se vierte en recipiente principal y se añade también un aproximado de medio galón de agua, con el fin de tener una suficiente profundidad para manipular con facilidad.

Una vez hecho lo anterior se llena con agua hasta el tope la probeta y se embroca sobre la superficie del agua en el recipiente principal (ver figura 1(6)) con el cuidado necesario sin que salga el líquido y se introduce el cátodo a la probeta (figura 1(4)). Se fija con las pinzas. Y el ánodo se coloca a una distancia pertinente y se sujeta. Finalmente se inicia con la agitación.

Con el fin de monitorear la temperatura del gas que se produce se adhiere el termopar a la pared de la probeta que esté más próxima al fondo de la misma.

Una vez construido el circuito de la figura 2, se encienden todos los equipos (fuentes, multímetro y osciloscopio). Se comienza a alimentar el circuito secundario con las fuentes secundarias (las Matrix modelo MPS–3005D, figura 1(2)) y se verifica que el osciloscopio esté recibiendo una señal de 0 Volts. Se establece las escalas de voltaje y tiempo adecuadas, se recomienda que estas sean de 2.0 Volts y de 5.0 s para que los cambios sean mejor apreciados.

Finalmente se enciende la fuente principal con los cuidados

mencionados en la siguiente sección y se deja operar por un tiempo arbitrario mientras este permanezca dentro de los límites del muestreo del osciloscopio.

Al finalizar este tiempo se apaga la fuente y se da un poco de tiempo para que el sistema alcance el equilibrio. Se apaga la agitación y se mide la temperatura, el volumen y la altura de la columna de agua que aún está dentro de la probeta.

Secciones del experimento y precauciones

En esta sección se hablará de cómo se plantea controlar las posibles fuentes de error y los principales cuidados que se deberá tener en cuenta durante la realización del experimento.

Intensidad de corriente y su obtención a través un osciloscopio

Dada por su naturaleza, la magnitud más difícil de medir en este experimento es la intensidad de corriente pues no es una constante en el tiempo y varía muy irregularmente, se optó por emplear un amplificador operacional para poder enviar una señal de voltaje a un osciloscopio proporcional a la corriente que pasa a través del circuito de electrólisis. Este circuito se muestra en la figura 2 donde a la izquierda se encuentra la fuente principal que alimenta al circuito de electrólisis y la derecha las fuentes secundarias que alimentan al amplificador; las resistencias involucradas tienen el propósito de moderar el voltaje y corriente variables que entran en él.

Este arreglo permitirá recolectar los datos de la corriente instantánea durante el periodo de tiempo que dure el experimento. Para que opere de forma adecuada y según la planeación del circuito, la fuente principal debe alcanzar su máximo (60 V), para que la señal recibida en osciloscopio pueda ser transformada correctamente a la intensidad de corriente a través de la electrólisis; y no superar en todo momento 0.5 A de corriente para proteger los componentes del circuito.

Ensamble del aparato de electrólisis

En cuestión de materiales se tuvieron en cuenta varias consideraciones, como el usar instrumentos de vidrio pues además de ser una mejor opción en general en tema de que es poco deformable, de más fácil lectura en las mediciones y con una mayor precisión en general, también se consideró su mayor facilidad de limpieza y resistencia a la posible abrasión durante la misma; pues es importante no estar acumulando productos indeseados en los instrumentos así como impedir que el gas de Hidrógeno se quede adherido a la superficie de los instrumentos. Y respecto al contenedor principal (refractario) se buscó que este tuviera una superficie amplia pues de esta forma el aumento del nivel del agua debido al desplazamiento del volumen que ocupará el Hidrógeno no presentará un cambio en la altura significativo.

Debido a que la electrólisis producirá un consumo de la sal disuelta que haya entre los electrodos generará un gradiente de concentración y que podrá ser notado como una disminución continua en la intensidad de corriente, se optó por emplear un agitador magnético que permitiera homogeneizar la concentración de sal disuelta durante el experimento.

Sobre la colocación de la probeta, lo más importante a destacar es que se debe estar completamente llena de agua antes de iniciar el experimento y se debe impedir que ingrese cualquier burbuja de aire durante su manipulación y durante el experimento. El cátodo debe estar completamente dentro de la probeta incluyendo cualquier posible punto de nucleación. Y finalmente una vez la probeta esté embrocada, con el cátodo dentro y sostenida por el

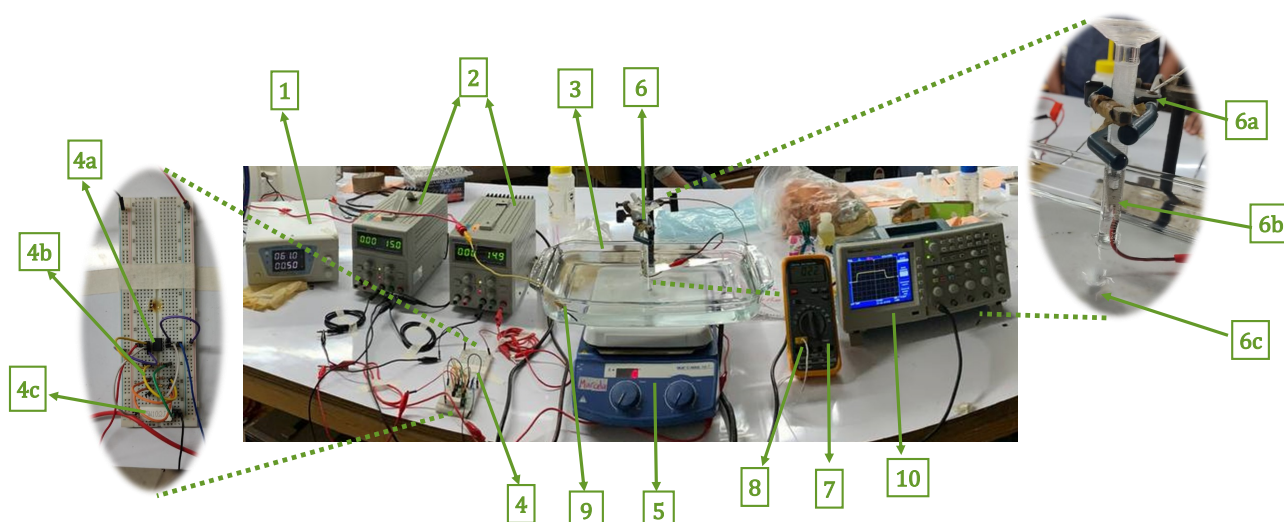


Figura 1. Arreglo experimental. Se muestran los elementos del montaje: (1) Fuente principal, Wanptek que alimenta al circuito de electrólisis. (2) Fuentes secundarias Matrix que alimentan al amplificador operacional. (3) Contenedor principal. (4) Circuito secundario. Protoboard donde se instaló el circuito que contiene el amplificador (4a), así como también las resistencias de $10\text{ k}\Omega$, $820\ \Omega$ y $12\text{ k}\Omega$ conectadas en serie (4b) y la de $10\ \Omega$ con tolerancia de 1 W (4c). (5) Base del agitador magnético. (6) Probeta; la cual se encuentra sostenida por el soporte universal, nuez y pinza (6a), en su interior se localiza el cátodo de la electrólisis (6b) y, debajo de este, se encuentra la pastilla giratoria del agitador magnético (6c). (7) Multímetro. (8) Termopar. (9) Ánodo de la electrólisis. (10) Osciloscopio.

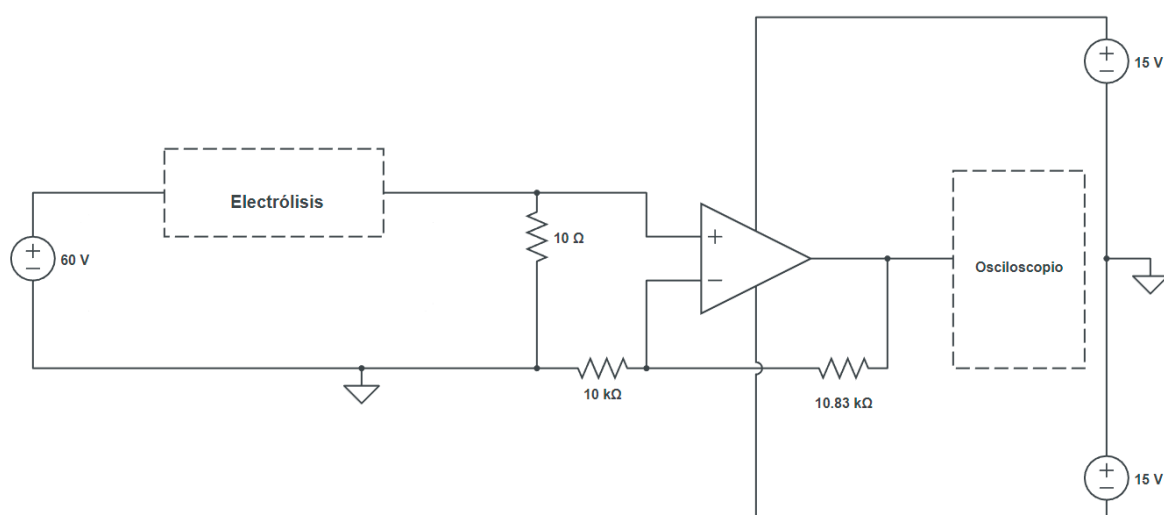


Figura 2. Circuito para el proceso de electrólisis.

soporte se debe asegurar que (i) la probeta esté completamente vertical (perpendicular a la superficie del agua y (ii) que la boca de la misma quede siempre por debajo de la superficie del agua, esto incluye a las, aunque débiles, oscilaciones sobre la superficie del agua debido a la agitación.

Y finalmente sobre los electrodos, como ya se dijo anteriormente algunas indicaciones sobre el cátodo, también hay una más sobre el ánodo, debido a que la corriente que fluye también depende de la cercanía que haya entre los electrodos es importante mantener fijo en alguna posición al ánodo y preferentemente en una posición alejada del cátodo, por lo que se recomienda fijarlo a la pared del recipiente principal.

Procesamiento de datos e incertidumbres

Con el registro de la variación del voltaje en función del tiempo hecha en el osciloscopio se estima numéricamente el valor de Q , presente en la ecuación (3). Para tal propósito primero se transforma la información de diferencia de potencia a intensidad de corriente eléctrica mediante el factor de conversión (computado en función del circuito secundario donde se localiza el amplificador operacional y las resistencias) de: $0.250\text{ A} / 5\text{ V}$. Después:

$$Q \approx \sum_{k=1}^n I_k \cdot \Delta t_k,$$

siendo n el número total de medidas registradas por el osciloscopio, I_k la k -ésima corriente, calculada a partir del factor de conversión,

medida en el k -ésimo tiempo t_k ; Δk es el intervalo de tiempo dado como $\Delta t_k = t_k - t_{k-1}$. Una vez teniendo Q junto con las demás magnitudes físicas descritas en la sección anterior: P , V y T se obtiene la evaluación del factor e/k_B de la ecuación (3). Este proceso se repitió 40 veces.

Para estimar la presión a la que se encuentra el hidrógeno molecular, $P_{H_2(g)}$, se empleó la siguiente relación hidrostática:

$$P_{H_2(g)} = P_{CDMX} - \rho(T)gh,$$

siendo P_{CDMX} la presión atmosférica en la Ciudad de México (CDMX)¹, $\rho(T)$ la densidad del agua a temperatura T , obtenida de [2], g la aceleración de la gravedad en la CDMX² y h la altura de la columna de agua restante en la probeta medida respecto a la superficie del agua del contenedor principal. Finalmente se mide T directamente del multímetro (acoplado a el termopar) y V del volumen en la probeta.

Con respecto a las incertidumbres involucradas en cada una de las variables: Q , P , V y T ; en relación con el error en la presión, δP , la página web de CONAGUA¹ muestra diariamente la presión atmosférica en la CDMX y, al día siguiente, detalla el histórico del máximo y mínimo en esta del día anterior que, en los días que se realizaron las mediciones, existió una variación entre 130 hPa hasta los 180 hPa, por lo que se tomó $\delta P = 200$ hPa. Después, la incertidumbre en la temperatura fue tomada como $\delta T = 1^\circ C$; el error en el volumen de la probeta se obtuvo de la tolerancia en mL que muestra el fabricante, $\delta V = 0.10$ mL; finalmente, referente a la incertidumbre en la carga total, se calculó de acuerdo a las tolerancias del 5 % en las resistencias y el amplificador localizados en el circuito secundario; a diferencia de las demás incertidumbres, esta no es un valor fijo, pues depende del valor propio de Q que es distinto a cada medición. Al recopilar los errores en las cinco magnitudes físicas involucradas y al hacer la respectiva propagación de incertidumbre [3], se evalúa el error en el factor e/k_B .

Resultados y discusión

Las 40 mediciones hechas se resumen en la figura 3, donde se visualizan los valores experimentales obtenidos para cada evento del factor carga electrón-constante de Boltzmann habiendo realizado el procesamiento de datos descrito en la sección previa. La gráfica muestra, además, el valor promedio de estas, el cual fue de:

$$e/k_B = (11, 853.41 \pm 751.65) \text{ C / J} \cdot K^{-1},$$

que representa un error porcentual del 6.34 % en nuestras mediciones, como comparación el valor de referencia $(e/k_B)_{ref}$, el cual se valoró en [4, 5]:

$$(e/k_B)_{ref} = (11, 604.60 \pm 0.03) \text{ C / J} \cdot K^{-1}.$$

Amén de lo anterior, del gráfico 3 se dictamina que las incertidumbres totales (sistemática y estadística) en las mediciones son uniformes, lo cual refleja un buen control tanto en el experimento como del procesamiento de datos. Cabe agregar que el error estadístico en los 40 eventos realizados puede disminuirse en función de $1/\sqrt{N}$ con N el número de mediciones hechas de e/k_B , no obstante, para fines prácticos, $N=40$ fue suficiente; el haber realizado más

estimaciones no contribuiría significativamente, puesto que para $N < 100$ aportan en la disminución de la incertidumbre del orden de 10^{-2} .

En consideración a los errores sistemáticos, el uso del agitador magnético favoreció la disminución en la incertidumbre de Q , aunque prevalece el hecho de que es la mayor participación del error total. Resalta, de igual forma, que δQ es la incertidumbre donde se dispone del mayor control y de la cual se puede reducir a voluntad a diferencia de δP , δV , δT que están vinculados a los instrumentos empleados.

Tomando en cuenta la incertidumbre del promedio, la dispersión de las mediciones alrededor de su media exhibe a la gran mayoría entrando dentro de esta, al mismo tiempo, salvo 8 eventos, el rango de todos los valores obtenidos tomando en cuenta su error total contienen en ellos el valor de referencia.

En este orden de ideas, del gráfico de mediciones expuesto, se advierte la presencia de dos valores *outliers*, cuya desviación alrededor del promedio y valor de referencia muestra una discrepancia mayor a los demás eventos. Habiendo tomado en cuenta el error sistemático y estadístico, estas diferencias se les atribuye al error humano, particularmente se reconoció un inadecuado manejo en el osciloscopio al momento de registrar la variación de voltaje, empero, la anomalía en sus valores van con un error del 11.9 % al 18.5 % respecto al de referencia.

Conclusiones

Este proyecto se llevo a grato éxito, pues se logró estimar la relación e/k_B , valiéndonos de la herramientas que se consideraron mas apropiadas, con una buena precisión, con un error menor al 7 %, y el cual no se aleja mucho del valor esperado que se obtiene con experimentos mucho más elaborados y complicados de realizar. Lo cual nos permite afirmar que aunque este experimento es más sencillo, es increíblemente útil en acercar a los estudiantes a reconocer su capacidad de medir cantidades importantes dentro de la física como lo son constantes fundamentales, siempre y cuando se puedan mantener bajo control las posibles fuentes de error y se busque su disminución.

Asimismo, el elaborar este proyecto nos permitió aplicar todos los conocimientos que teníamos, incluso más allá de la física, pues es por estos que se empezó a idear en el camino diversas formas de medir las magnitudes que intervenían evitando en la medida de lo posible situaciones en las que no pudiéramos ser capaces de estimar el error.

Además cabe destacar que los resultados presentados, hablando particularmente de los errores, fueron estimados en su mayoría de la forma más conservadora posible, por lo que aún con este mismo método se puede lograr a precisiones superiores si se logra encontrar una mejor forma de estimar exactamente dichos errores.

Destaca, finalmente, el hecho de que con un experimento de escala macroscópica, hemos sido capaces de estimar la relación entre dos constantes fundamentales en la física que representan en ellas partes de lo más pequeño que como ciencia hemos logrado dilucidar.

Agradecimientos

Se toma esta sección del reporte para agradecer al Ing. Damián Jacinto Méndez, técnico del Laboratorio de Enseñanza, quien proporcionó ayuda en cuanto a dudas, material y sustancias, así co-

¹ <https://smn.conagua.gob.mx/es/observando-el-tiempo/reporte-diario-del-observatorio-de-tacubaya>.

² <https://www.wolframalpha.com/input?i=gravity+in+mexico+city&lang=es>

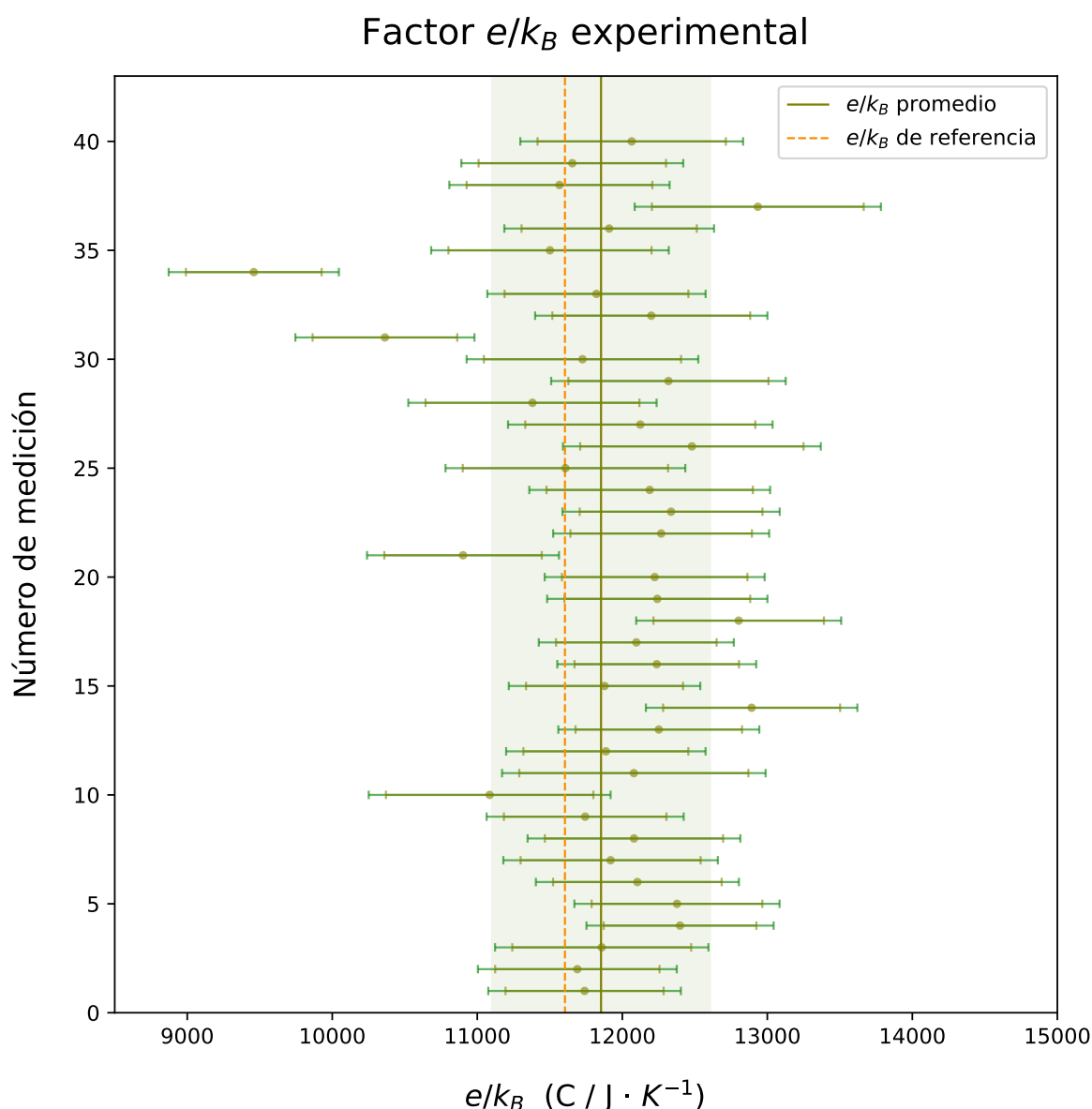


Figura 3. Mediciones realizadas así como su incertidumbre en el proceso de electrólisis. Se muestran los 40 valores de e/k_B obtenidos en el experimento. La franja color oliva es el error en el valor promedio. En las mediciones, individualmente, está impresa su incertidumbre sistemática (primera barra de error) en color oliva y, la contribución del error estadístico (segunda barra de error) en color verde.

mo también al doctor Mauricio Demetrio Carvajal Tinoco por los préstamos de material de su laboratorio. También, se agradece el préstamo de utensilios por parte del Departamento de Química en este mismo campus, en particular al doctor Osvaldo Javier Quintana Romero por su amable atención; a la química Marcela por el préstamo del agitador magnético y por último al M.I. Erasmo Velázquez Leyva por la asesoría proporcionada para el armado del circuito del proceso de electrólisis.

Referencias

1. Rashid M, Al Mesfer M, Naseem H, Danish M. Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. International Journal of Engineering and Advanced

Technology 2015 02;ISSN:2249–8958.

2. Sánchez Badorrey E, Densidad del Agua líquida entre 0 °C y 100 °C. Universidad de Granada; https://www.ugr.es/~elenasb/teaching/densidadtemperatura_agua_tabla.
3. Hughes I, A HTP. Error propagation. Oxford University Press; 2011.
4. Pitre L, Plimmer MD, Sparasci F, Himbert ME. Determinations of the Boltzmann constant. Comptes Rendus Physique 2019 jan;20(1-2):129–139. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631070518301348>.
5. Feltin N, Piquemal F. Determination of the elementary charge and the quantum metrological triangle experiment. European Physical Journal: Special Topics 2009 jun;172(1):267–296. <http://link.springer.com/10.1140/epjst/e2009-01054-2>.