

LA ELECTRÓLISIS DE DISOLUCIONES SALINAS (I)

Se va a emplear la fotografía digital, para estudiar la electrólisis de disoluciones salinas y la migración de iones a los electrodos.

Se necesita una fuente de corriente continua, que podemos montar con dos pilas de 4,5 voltios conectadas en serie, dos electrodos inertes de grafito o acero, o simplemente unos clips, que se pueden enganchar en las cubetas o dos minas de lápices negros, cables de conexión, unas cajas petri o cubetitas, tal como muestra la foto (fig.1).

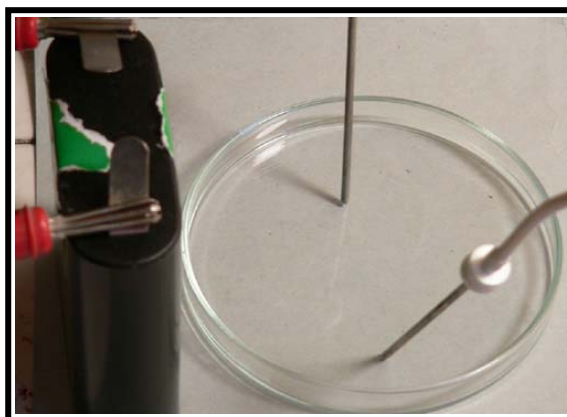
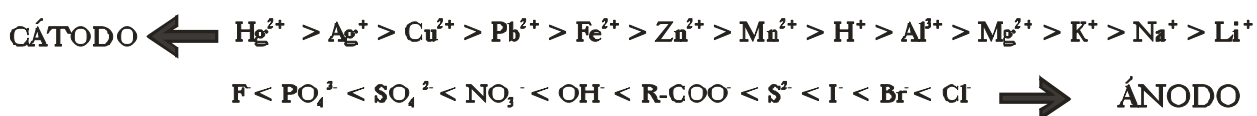


Fig.1

Dado que en el proceso electroquímico se produce la migración de iones H^+ y OH^- y su posible descarga en los electrodos, para poner de manifiesto, la mayor concentración de alguno de ellos en la disolución, necesitaremos un indicador ácido base. Los aquí empleados, para el reconocimiento en pantalla, son la fenolftaleína, si debemos identificar una mayor concentración de iones OH^- y el azul de bromotimol, para reseñar la mayor concentración de H^+ . Pero si no disponemos de ellos también se pueden usar indicadores naturales (véase el tema Indicadores ácido –base I), o rojo de metilo, verde de metilo y violeta de metilo.

Se va a utilizar en este primer trabajo disoluciones de yoduro potásico, yodato potásico y bromuro sódico.

En las disoluciones aparecerán los iones de la sal, así como los iones H^+ y OH^- . El que se descarguen unos u otros en los electrodos, dependerá del trabajo útil necesario para hacerlo; siempre se descargará primero, el que necesite menos trabajo, lo cual, dejando aparte fenómenos secundarios (sobretensiones¹, solvataciones, reacciones anómalas etc), que afectan fundamentalmente a los iones H^+ y OH^- , dependerá de los potenciales normales de reducción de las distintas formas y será regulado por la ecuación de Nernst. De esta manera se pueden ordenar los iones en sus respectivas carreras hacia los electrodos, por su mayor facilidad de descarga.



Si cubrimos unos milímetros del fondo de la caja Petri con una disolución diluida de KI, en la disolución aparecerán los iones K^+ , H^+ , I^- y OH^- . De acuerdo con lo enunciado antes, en el ánodo, se descarga primero el ion yoduro, según el proceso:



¹ El aumento de tensión depende también de los electrodos empleados, de la densidad de corriente, y es muy sensible especialmente a la producción de gases.

En el cátodo (-): $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2(\text{g})$

El K^+ no se descarga, por lo que en disolución surge un exceso de OH^- respecto de los iones H^+ , que se puede caracterizar por un aumento del pH, lo cual podrá provocar la aparición del color rojo violáceo de la fenolftaleína.

En el entorno de los electrodos, se modifica instantáneamente la concentración de H^+ y OH^- (inicialmente el pH sería 7). La desaparición de H^+ al descargarse en el cátodo hace que en esa zona aumente especialmente la concentración de iones OH^-

Los procesos se podrían explicar, a un nivel elemental, con el dibujo de la figura 2, que corresponde al esquema a los iones que existen al principio en la disolución, indicando las flechas, aquéllos, que según los procesos redox, se descargarán. El indicador fenolftaleína, actuará como “chivato”, en aquellas zonas cuyo pH suba de 10 (vira de incoloro a rojizo-violáceo a $\text{pH} > 10$).

Los procesos que tienen lugar, sin embargo, son más complicados, como lo demuestra la fotografía digital.

En la primera foto del proceso (fig.3) se observa el desprendimiento de burbujas de hidrógeno en el electrodo negativo, a partir de la reducción del H^+ . Este hecho provoca la disminución de concentración de iones H^+ . Por ese motivo la disolución con una gota de fenolftaleína, comienza en esta zona a tomar color rojizo-violeta (fig.4)².

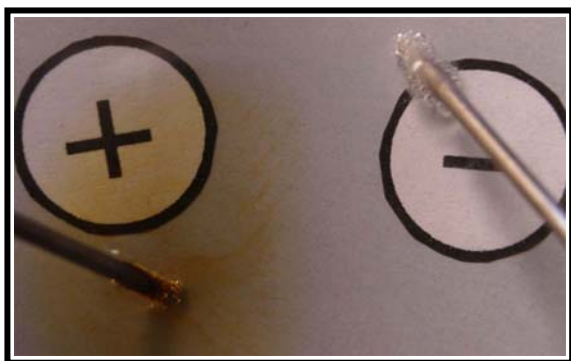
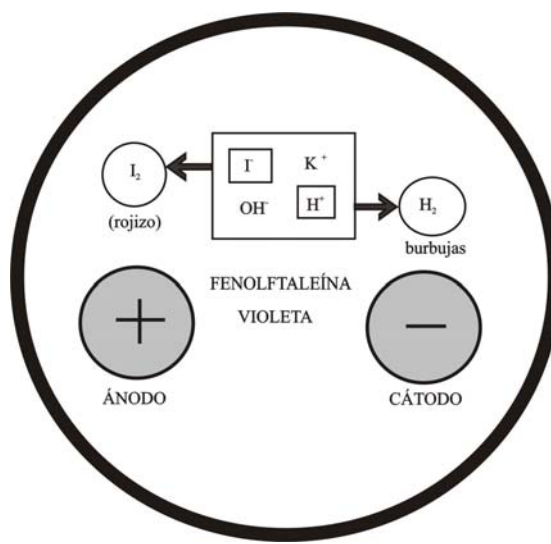


Fig.3



Fig.4

En el ánodo, se formará yodo molecular, pero realmente no se encuentra en esta disposición, ya que se vería su color pardo violeta característico. Como es muy soluble en KI, forma en esa disolución complejos KI_3 y KI_5 (este último se podría reconocer con disolución de almidón, ya que se introduce en el hueco helicoidal que forma la amilosa, produciendo un complejo con un color azul oscuro), pero realmente no lo hacemos porque su color y olor son característicos por si mismos.

² Las figuras 3 y 4, son sucesivas, aunque se hayan movido los terminales de los electrodos, y no lo parezcan

El detalle de los procesos en el cátodo y en el ánodo (sin indicador), están recogidos en las fotos siguientes (fig.5 y 6). Estas fotos están hechas con electrodos de grafito en un montaje de mayor precisión.

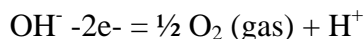


Fig.5



Fig.6

En el detalle de la figura 6, se observa en el ánodo, aparte de la formación del yodo, el desprendimiento de burbujas. Una posible interpretación de la aparición de esas burbujas podría ser a que con posterioridad a la aparición del yodo, también se produce O_2 , lo que supondría la realización del siguiente proceso:



El cual a su vez provocará un aumento de la concentración de H^+ , en dicha zona, que posteriormente se verá neutralizada por el mayor aumento de la concentración de OH^- .

La difusión de los iones OH^- , hace que el color de la fenoltaleína se extienda por toda la disolución (fig.7 y 8)

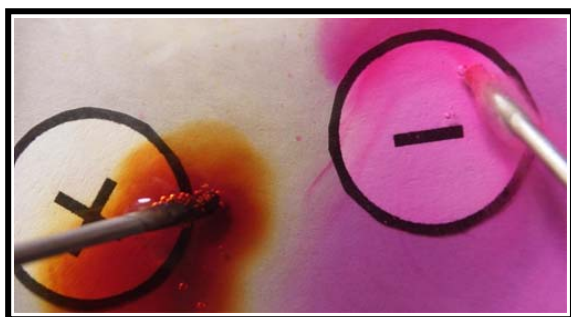


Fig.7



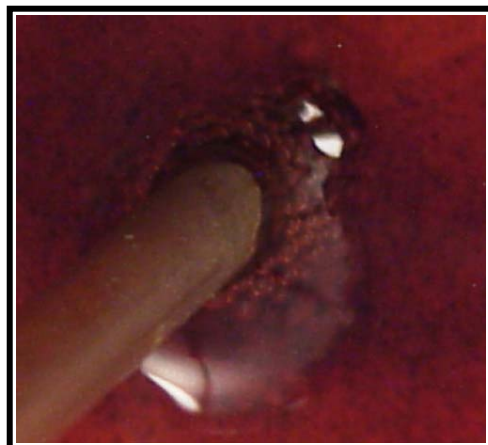
Fig.8

Finalmente la zona de los electrodos (cátodo y ánodo) queda conforme a los detalles que aparecen en las figuras 9 y 10, (hechas con electrodos de grafito) y después de homogenizar ligeramente la disolución.

Fig.9



Fig.10



Naturalmente el color del indicador (fenolftaleína), con el propio color del KI_3 al mezclarse, enmascara muchos procesos secundarios, por eso, se ha realizado una nueva electrolisis sin indicador, y además se reduce a 4,5V la diferencia de potencial entre los electrodos. Los resultados se observan en los detalles de la figura 11 (cátodo) y en la 12 (ánodo). En esta nueva electrolisis se ha empleado un cátodo de acero inoxidable.



Fig.11

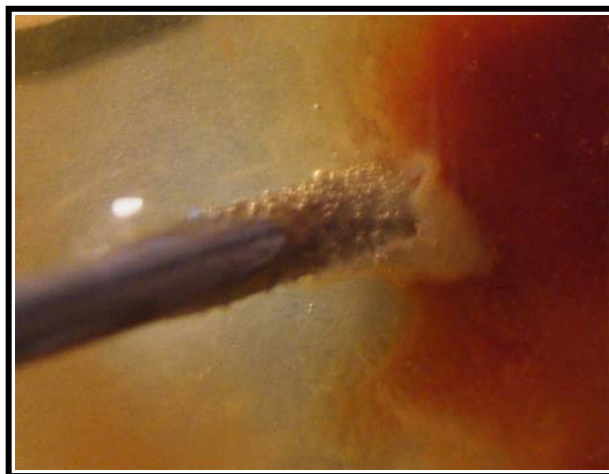


Fig.12

Se aprecia, una pérdida de color en marrón rojizo del KI_3 , debido a que este compuesto en medio básico, experimenta un proceso redox de desproporción:



Tanto el yodato como el yoduro son incoloros, por eso el marrón rojizo, amarillea.

Si se emplea azul de bromotimol como indicador (vira del amarillo al azul a pH básico), los resultados son muy espectaculares, porque no domina tanto una tonalidad como cuando se usaba la fenolftaleína (fig 13 y 14)



Fig.13

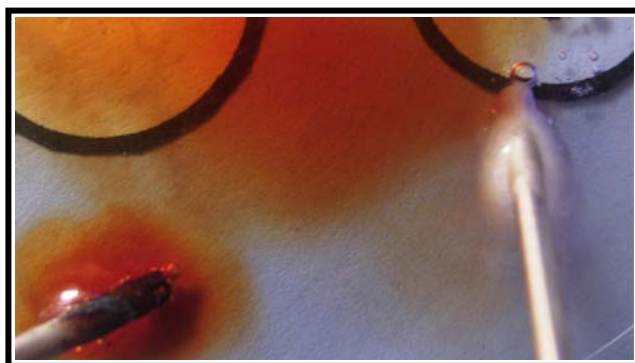
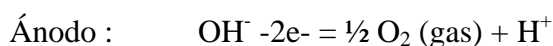


Fig.14

ELECTRÓLISIS DEL YODATO POTÁSICO

Si el mismo proceso lo efectuamos con una disolución de yodato potásico, el yodato, que es un ion muy voluminoso no se descarga tan fácilmente como ocurría con el yoduro; así que en el ánodo lo hace el ion OH^- , en el cátodo se descarga el ion H^+ , tal como ocurría antes, según los procesos:



Por lo tanto mientras que en el ánodo disminuye la concentración de OH^- (pH ácido), en el cátodo aumenta dicha concentración (pH básico), por lo que la fenolftaleína sólo virará en el entorno del cátodo.

Las fotos que reflejan los procesos son las siguientes (fig.15 y 16)

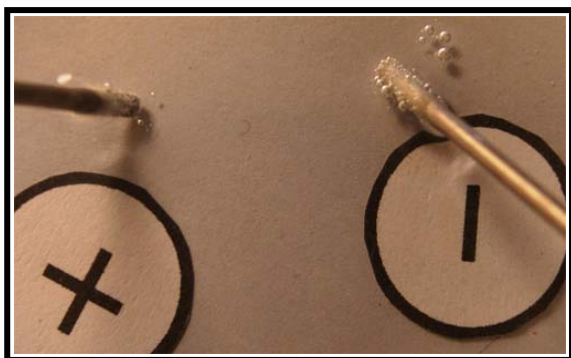


Fig.15



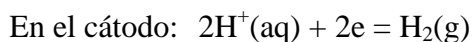
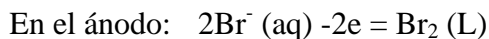
Fig.16

Se puede comparar y ver las diferencias entre la electrólisis del yoduro potásico y la del yodato potásico. En ésta se desprenden en los electrodos inicialmente hidrógeno y oxígeno, mientras que en la anterior el desprendimiento de oxígeno era anómalo. Igualmente en ésta, el medio básico se circunscribe al entorno del cátodo, mientras que en aquella la disolución final era marcadamente básica.

ELECTRÓLISIS DEL BROMURO SÓDICO

La electrólisis del bromuro sódico es similar a la del yoduro, con la salvedad de que el bromuro al descargarse y producir bromo, su aparición es menos llamativa que la del yodo. El proceso se esquematiza en el dibujo de la figura 17.

Los procesos redox serían:



En la disolución quedarían los iones Na^+ y OH^- . Para determinar la variación del pH en las inmediaciones del ánodo se puede emplear la fenolftaleína (las fotos digitales que siguen el proceso, serían las de las figuras 18 y 19, por este orden) o el azul de bromotimol que vira a azul en medio básico (fotos 20, 21 y 22).

En esta última se aprecia un cambio de color a verde, posiblemente por reacción del bromo con el propio indicador o por combinación de sus colores característicos según el pH.

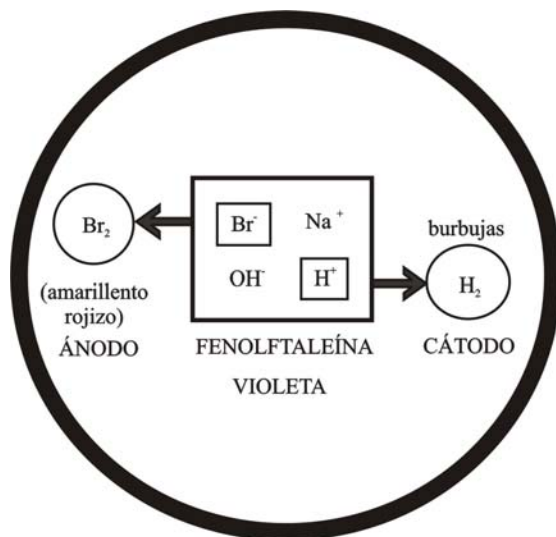


Fig.17

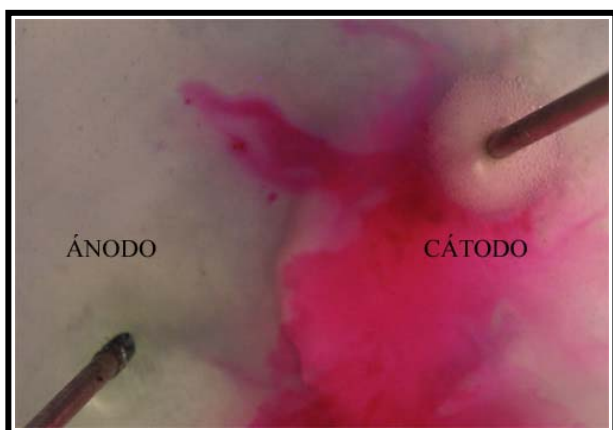


Fig.18

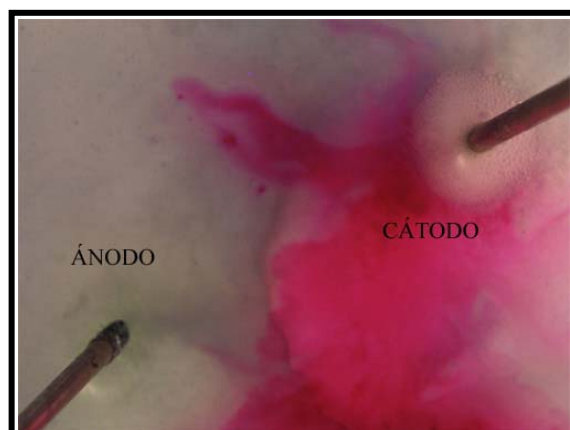


Fig.19

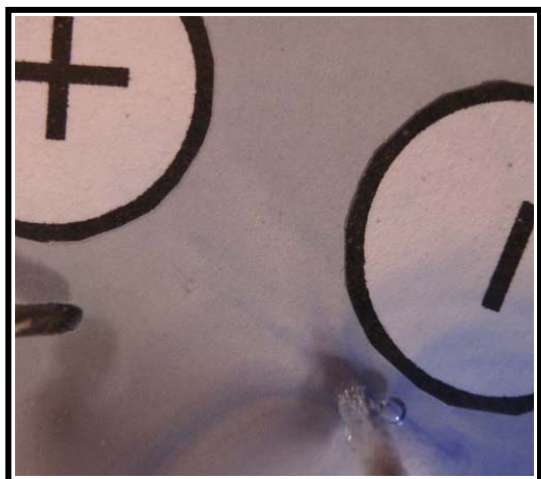


Fig.20

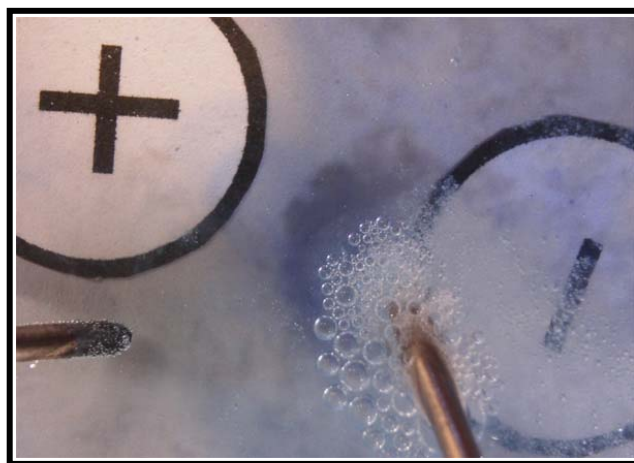


Fig.21

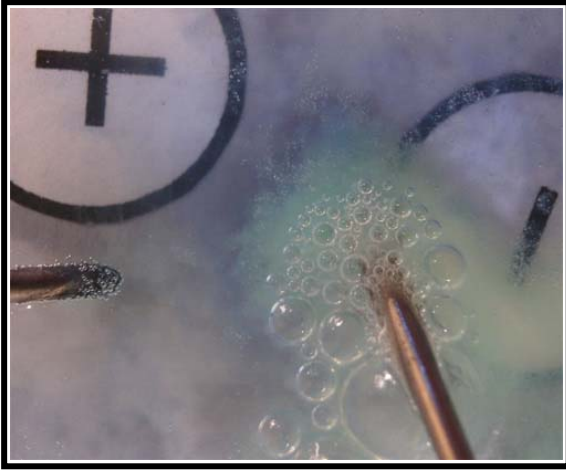


Fig.22

También se observa en el ánodo, el desprendimiento de burbujas, como ocurría en le caso del KI, y que atribuimos a la formación de O_2