

Electrólisis del agua

(Práctica nº 9 de 3º de la ESO – curso 2015 – 2016)

Objetivos:

- A).- Verificación de la transformación de energía eléctrica en energía química.
- B).- Observar las proporciones de los gases formados (el hidrógenos es el doble que el oxígeno).

Materiales : Dos tubos de ensayo, un recipiente amplio de vidrio (o plástico transparente) , una aguja de coser (o bien una barra pequeña de grafito, lo mejor sería de platino, pero este es muy caro) ,sosa cáustica, **par de guantes de goma**, pila de petaca de 4.5 V, 1 m cable fino, termocola, alambre de grosor medio, y el material de siempre: alambre, alicates . . . etc.

Observación.-

Los libros recomiendan hacer esta práctica con una disolución de ácido sulfúrico al 5 o 10% y con electrodos de platino; como el platino es muy caro y el ácido sulfúrico es muy peligroso, se ha modificado la disolución haciendo que esta sea de sosa cáustica que es algo menos peligrosa; y también se propone que uno los cables (electrodos) termine con una aguja de coser (también pueden ser los dos), para poder así observar un volumen doble del otro ; si esto no se hiciera así – dejando el extremo de cobre pelado libre - , la práctica funcionaría, pero aunque se observa que el volumen de hidrógeno es mayor que el de oxígeno, pero no justamente el doble).

Aunque la sosa cáustica es algo menos peligrosa que el ácido sulfúrico, se insiste en que deben ponerse guantes de goma, para la preparación del sistema. Si por algún motivo la disolución llegara a la piel, esta debe ser lavada rápidamente y con agua abundante.

PROCEDIMIENTO:

1.- Se prepara previamente medio litro de disolución con unas dos o tres cucharadas de cáustica en un recipiente de vidrio para después poder dejarla sobre el recipiente de plástico que soportará el sistema (esto es porque la sosa desprende calor al disolverse y podría perforar el plástico).

2.- Se sujetan por la mitad 2 tubos de ensayo con unos alambres de grosor mediano y sobre sus terminales se les da la forma necesaria para que encajen en los bordes del recipiente de plástico que soporta dicho sistema.

3.- Se sujetan una aguja de coser a un cable como si se fuese a coser, pero en vez de ello, se tapa la unión lo mejor posible con pegamento, termocola o silicona.

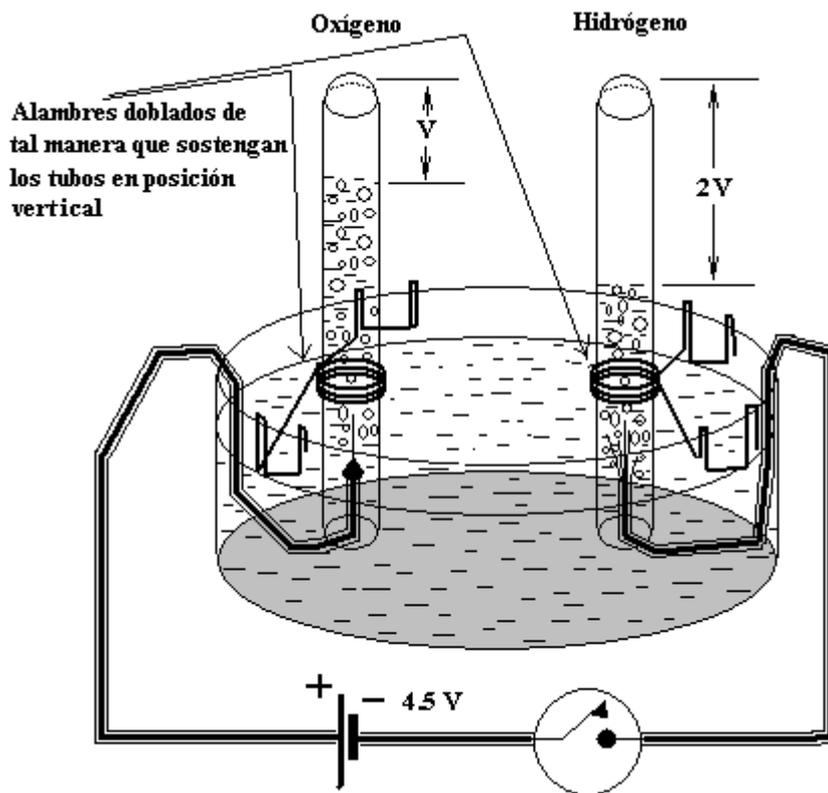
Este va a ser el electrodo que va a ser conectado al polo positivo.

(si esto no se hiciese parte del oxígeno se combinaría con el cobre y su volumen sería menos de la mitad respecto al de hidrógeno). Se tiene que el acero inoxidable resiste mejor que el cobre a la acción del oxígeno nascente.

4.- Una vez hecho esto, y con las manos dentro de los guantes de goma (la sosa cáustica corroe la piel, sobre todo si esta expuesta mas de 10 s), se introduce las agujas dentro de sendos tubos de ensayo, así como en la disolución y tapando con un dedo el extremo del tubo, se introduce dentro de la disolución dejando libre su extremo y se mantiene en vertical ajustando los alambres en el borde del recipiente que soporta el sistema.

5.-Se debe tener cuidado en el que los alambre de sujeción de los tubos de ensayo no toquen la disolución (debe quedar por encima de ella).

Al final se debe tener el sistema según la figura:



Observaciones:

1.- Se podría hacer con sal común (que mucho menos peligrosa que la sosa), pero en este caso aunque funciona, se tiene que la relación de volúmenes depende de la concentración de la disolución, entre otros factores; y a que también se podrían producirse otras reacciones secundarias que complicarían la observación del sistema.

2.- En vez de una aguja de coser, se podría sustituir esta por una barra de carbón (extraída de una pila convencional gastada), pero esto no es tan inmediato como en el caso anterior, (habría que extraerla, limpiarla bien y sujetar (o soldar un cable si se conserva el botón metálico de la barra); y además, sobre un extremo donde va sujeto el cable, habría que proteger totalmente el cobre con pegamento .

3.- Aunque el agua se disocia según:



Esto ocurre en una muy pequeña proporción. Si no se le añade un electrolito (en este caso: sosa cáustica), el agua se comportaría como casi un aislante y el proceso no tendría lugar.

Al disolverse, en este caso la sosa: NaOH, esta se disocia totalmente y proporciona iones que al poder moverse por la disolución, tienen la capacidad de conducir la corriente eléctrica.

4.- Justificación de resultados:

La sosa al disolverse en agua se disocia según: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Empezamos a considerar lo que sucede alrededor del polo positivo (se suele referir a esto como proceso anódico).

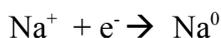
El OH^- se acerca al polo positivo (ya que cargas de distinto signo se atraen) y va a entregar el electrón que tiene en exceso (a cambio de la energía que le entrega el generador: la pila de 4.5 V).



Ajustando, para que se conserve la conservación de la materia (ley de Lavoisier), escribimos:



En el polo negativo (los libros se refieren a él como proceso catódico), se deberá tener:



Se tiene que el catión: Na^+ es atraído por el polo negativo (recordar que cargas de distinto signo se atraen), y lo que va a hacer es recoger el electrón que le va a entregar el polo negativo.

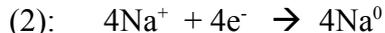
Pero se tiene que el sodio recién formado reacciona instantáneamente con el agua según:



Desde un punto de vista matemático, vamos a combinar (sumando o restando) las reacciones anteriores para llegar a la total:



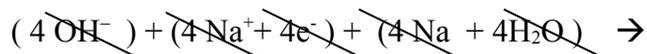
multiplicamos todo por 4, como se hace con las ecuaciones; y queda:



$2 \text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$, la multiplicamos por 2 y tenemos:



Ahora sumamos todo y simplificamos: (1) + (2) + (3)



Reescribiendo lo que ha quedado sin suprimir, nos queda la reacción global:



Para representar todo el proceso escribiremos:



5.- En general la electrolisis se puede realizar solo cuando existan iones que se puedan mover, y esto puede ocurrir cuando :

A).- Una sustancia que se disuelva en agua generando iones, (tanto aniones como cationes) , por ejemplo disolución de una sal (a las sustancias a las que le ocurre esto se llaman en general electrolitos; estos son los ácidos, las bases y las sales).

B) Fundiendo un compuesto iónico, por ejemplo sal común (NaCl).

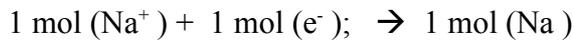
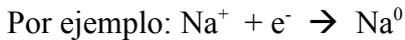
6.-

A).- Los iones que son atraídos por el polo positivo se llaman aniones (se acercan al punto de mayor potencial: ánodo). Ejemplos: Cl^- , NaOH^- ; SO_4^{-2} ; NO_3^{-1} , etc

B).- Los iones que son atraídos por el polo negativo se llaman cationes (se acercan al punto de menor potencial: cátodo); Por ejemplo: Na^+ ; H^+ ; NH_4^+ ; Ca^{+2} etc.

7.- Insertando un amperímetro, en el sistema, sería posible comprobar las leyes de Faraday de la electrólisis.

Se tendría que comprobar que la masa de la sustancia generada sobre cualquiera de los electrodos es directamente proporcional a la intensidad de corriente que pasa, al tiempo en que transcurre, la masa atómica de la sustancia e inversamente proporcional al número de electrones involucrados en el proceso [(valencia . 96500C), que es un mol de electrones].

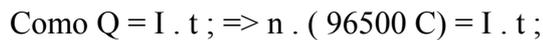
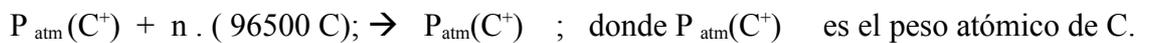
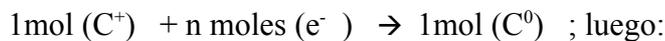
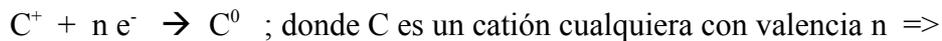


Además se tiene que: 1 mol (e^-) es 96500 C,

Según esto se puede escribir:



Vamos a generalizar y ponemos:



Amañamos la “de la regla de tres” siguiente:



Resolviéndola, se tiene:

$$x = P_{\text{atm}}(\text{C}^+) \cdot I \cdot t / (n \cdot 96500),$$

siendo la masa en gr, la intensidad en amperios, el tiempo en segundos y n la valencia.

8.- Reversibilidad del proceso.-

Una vez realizada la electrólisis, se desconecta del generador (pila) y se mide el potencial del conjunto restante, se observa que existe una diferencia de potencial residual que lentamente va desapareciendo, esto se debe a que la reversibilidad del proceso y la optimización de este dará lugar a los acumuladores de energía eléctrica.

Un acumulador almacena energía eléctrica cuando se hace la “electrólisis” con él; y la devuelve cuando funciona como si de una pila se tratara. Cuando esto último ocurre se dice que es una pila secundaria.

En resumen, se tiene: pilas primarias, como la de Daniell, que una vez descargadas, no se pueden cargar; las pilas secundarias, son las que se pueden cargar y descargar.

9.- Según lo anterior, en principio (teóricamente) implica que todas las pilas pueden ser recargadas, pero lo que se tiene es que el rendimiento para la mayoría de los casos es muy bajo, además de presentarse diversas complicaciones de orden práctico; solo para algunos casos dicho rendimiento es aceptable; estos son, entre otros, los siguientes:

-- Acumulador alcalino de Edison (KOH).- El acumulador alcalino de Edison: hidróxido de potasio y electrodo de hierro (como cátodo: -) y de níquel (como ánodo: +). Este sistema debe estar bien cerrado, ya que de lo contrario se carbonataría – absorbiendo anhídrido carbónico del aire y así puede ir deteriorándose con el tiempo; descendientes de él son los acumuladores de níquel – cadmio y los de metal-hidruro; tienen una curva de descarga bastante descendiente y su diferencia de potencial no es muy grande .

-- Acumulador plomo -ácido (H_2SO_4)de Planté (el de las “ baterías de coche”)

-- y actualmente acumuladores de litio en los que presentan la ventaja sobre los anteriores de que de que la cantidad de energía acumulada es muy grande y además son muy ligeros; el problema es que son tecnológicamente complicados es decir son muy sofisticados, implicando entre otras cosas solventes no acuosos.

En todos los casos, se tiene que siempre que nunca se va a devolver la misma energía con la que se ha cargado, ya que parte de ella se ha transformado en calor; el de mejor rendimiento es el de litio.

Otra propiedad a tener en cuenta es el número de ciclos carga – descarga que pueden soportar sin que el rendimiento caiga mucho. En este caso se tiene que el mejor es el de plomo- ácido, junto con el de litio.

Vamos a describir el otro acumulador clásico, que es el de plomo - ácido, en el que se tiene como electrolito una disolución algo concentrada de ácido sulfúrico (5 M) y como electrodos: son los dos de plomo; uno ellos debe tener gran superficie de contacto, que debe ser el ánodo (+).

Cuando se carga (“electrólisis”), un acumulador, - por ejemplo el de plomo- ácido, se tienen las reacciones:

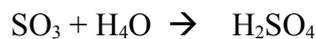


Polo (+)

$\text{SO}_4^{-2}(\text{anión sulfato}) \rightarrow \text{SO}_4^0 + 2 \text{e}^-$; Esto se produce cuando el potencial del ánodo (+) tiene potencial – energía – suficiente; es de esperar que ocurra lo siguiente:

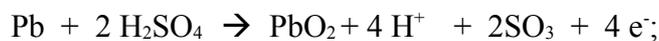
Se tiene que la especie formada SO_4^0 es muy inestable, e imaginamos que se descompone según: $\text{SO}_4^0 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$.

El átomo de oxígeno que formado atacará al plomo del que forma parte el electrodo y forma PbO_2 (que es un oxidante potente); este es de color marrón y se adhiere al electrodo. El SO_3 reacciona con el agua según:

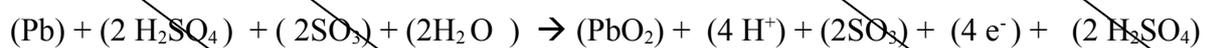
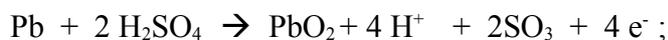


Se puede escribir un resumen - (y evitando reticencias sobre el SO_4^0) - de lo anterior haciendo:

Polo (+):



Combinándolas, se tiene:



Después de todo se tiene:



Polo (-)

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (de momento; según avance el proceso, en vez de H^+ , se descargará con preferencia el Pb^{+2} que se ira formando).

En el proceso de descarga se tiene (en este caso se comporta como si fuese una pila):

El PbO_2 formado es un oxidante fuerte, por lo que el potencial del electrodo del que forma parte es muy alto (atraerá mucho a los electrones).

Como el otro electrodo es de plomo y está a un potencial mas bajo, se tiene que los electrones salen de este electrodo, atraviesan una resistencia exterior y reducen al PbO_2 residente en su electrodo de referencia, se propone lo siguiente.



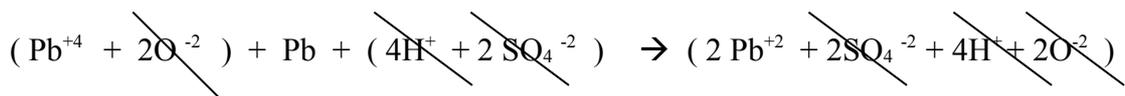
Multiplicando la última por 2 y combinando con la primera, queda:



poniéndola “a limpio” tenemos:



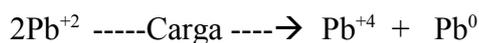
Desde un punto de vista matemático podemos “disociar” todas las especies, se tiene:



Simplificamos y reescribimos:



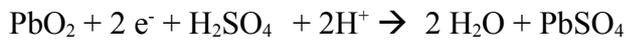
y luego para la carga se tiene:



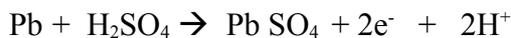
EN RESUMEN:

Proceso de descarga:

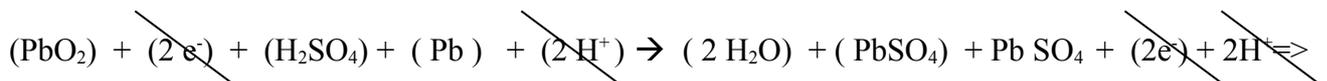
Polo (+)



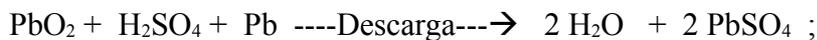
Polo (-)



Combinando, se tiene:



Y así podemos llegar a lo que suelen poner los libros:



En el proceso de descarga disminuye la concentración de ácido sulfúrico, aumenta la del sulfato plumboso y se consume plomo en el cátodo (-) .

En el proceso de carga (inverso), se genera dióxido de plomo en el ánodo (+), aumenta la cantidad de ácido sulfúrico, disminuye la concentración de sulfato plumboso y se acumula plomo en el cátodo.

El PbSO_4 es poco soluble y puede depositarse cristalino sobre los electrodos, pero en sucesivos ciclos carga – descarga se evita lo anterior.

Este acumulador tiene la ventaja de que su construcción y mantenimiento es muy fácil, puede dar grandes intensidades (pequeña resistencia interna), así como un potencial bastante constante – alrededor de los 2.2 V - , por eso se utiliza en los coches, pero el inconveniente es que es muy pesado, por eso se supone que en un futuro, únicamente solo serán desplazados por los de litio.

De lo mostrado anteriormente, en el proceso de carga se produce siempre algo de electrólisis del agua, por lo que esta se va gastando con el tiempo, y es por lo que es necesario reponerla de vez en cuando.

10.- Se han visto dos sistemas, que aunque parece que son parecidos, su naturaleza es muy distinta. Estos sistemas son el condensador y los acumuladores (o pilas secundarias).

Ambos sirven para acumular energía eléctrica , pero las diferencias son radicalmente distintas; esta son las siguientes:

1.- Para empezar, en un condensador acumula energía por un proceso físico (no hay cambios en las sustancias) y en el acumulador se tiene un proceso químico devuelve energía a través de una reacción química.

2.- Aunque esto no es fundamental, el acumulador suele almacenar mucha mas energía que un condensador.

3.- La curva de descarga de un condensador es según una exponencial decreciente y el acumulador es la de una recta con ligera pendiente negativa (horizontal si es ideal).

4.- La resistencia interna de un condensador es infinita (al menos si es ideal) y la resistencia de un acumulador es muy pequeña (cero si fuese ideal).

5.- El condensador es como agua contenida en un depósito dispuesta a salir desde lo alto a un nivel mas bajo, en cuanto se abra una abertura (se cierre el circuito) y en el acumulador se comporta mas bien como una bomba (reacción química) que esta impulsando la carga desde un nivel bajo hasta un nivel mas alto por medio de la energía asociada a un a reacción química, y dicha carga sale de ahí, según el generador la vaya situando sobre ese nivel.

Es decir: un condensador es un elemento pasivo de un circuito eléctrico y un acumulador es un elemento activo de un circuito.

Intuitivamente el condensador puede descargarse en un instante y en un acumulador (o pila) esto sucede mucho mas lentamente, pero en mayor cantidad.

Las imágenes reales de esta práctica son las siguientes:

