

La electricidad transforma sustancias

El dominio fenomenológico de la electroquímica

Sandra Sandoval Osorio
José Francisco Malagón Sánchez
Marina Garzón Barrios
Liliana Tarazona Vargas
Compiladores



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA
NACIONAL

Educadora de educadores

La electricidad transforma sustancias

El dominio fenomenológico de la electroquímica

La electricidad transforma sustancias

El dominio fenomenológico de la electroquímica

Compiladores

Sandra Sandoval Osorio

José Francisco Malagón Sánchez

Marina Garzón Barrios

Liliana Tarazona Vargas



UNIVERSIDAD PEDAGOGICA
NACIONAL

Educadora de educadores

La electricidad transforma sustancias. El dominio fenomenológico de la electroquímica / Sandra Sandoval Osorio, José Francisco Malagón Sánchez, Marina Garzón Barrios, Liliana Tarazona Vargas, compiladores. – Primera edición. -- Bogotá: Universidad Pedagógica Nacional, 2022. 276 páginas. – Figuras y tablas.

Incluye: Referencias bibliográficas al final de cada capítulo

ISBN impreso: 978-628-7518-58-2

ISBN PDF: 978-628-7518-60-5

ISBN Epub: 978-628-7518-59-9

Electroquímica – Historia. 2. Electroquímica – Aplicaciones. 3. Análisis Electroquímico. 4. Enseñanza de la Química. 5. Electrónica. 6. Electricidad. 7. Fenómeno Voltaico. 8. Galvani, Luigi – 1737 - 1798. 9. Faraday, Michael – 1791 – 1867. I. Sandoval Osorio, Sandra. II. Malagón Sánchez, José Francisco. III. Garzón Barrios, Marina. IV. Tarazona Vargas, Liliana.

541.37. 21 ed.

La electricidad transforma sustancias
El dominio fenomenológico de la electroquímica

COMPILADORES Y AUTORES:

Sandra Sandoval Osorio,
José Francisco Malagón Sánchez,
Marina Garzón Barrios,
Liliana Tarazona Vargas,
Liliana Andrea Barragán G.,
María José Cortés Parra.

© Universidad Pedagógica Nacional

ISBN impreso: 978-628-7518-58-2

ISBN PDF: 978-628-7518-60-5

ISBN Epub: 978-628-7518-59-9

Primera edición, 2022

Alejandro Álvarez Gallego
RECTOR

Mireya González Lara
VICERRECTORA DE GESTIÓN UNIVERSITARIA

Yeimy Cárdenas Palermo
VICERRECTORA ACADÉMICA

Fernando Méndez Díaz
VICERRECTOR ADMINISTRATIVO Y FINANCIERO

Gina Paola Zambrano Ramírez
SECRETARIA GENERAL



UNIVERSIDAD PEDAGOGICA
NACIONAL

Educadora de educadores

PREPARACIÓN EDITORIAL

Universidad Pedagógica Nacional
Grupo Interno de Trabajo Editorial

Alba Lucía Bernal Cerquera
COORDINACIÓN

Maritza Ramírez Ramos
EDICIÓN

Martha Moreno Igua
CORRECCIÓN DE ESTILO

Fredy Johan Espitia Ballesteros
DIAGRAMACIÓN

Mauricio Esteban Suárez Barrera
DISEÑO DE CARÁTULA

Xpress Diseño Gráfico y Digital S. A. S.
Kimpres
IMPRESIÓN

Bogotá, D. C., 2022

Fechas de evaluación: 09-09-2020/14-09-2020/
12-11-2020

Fecha de aprobación: 30-11-2020

Hecho el depósito legal que ordena la Ley 44 de
1993 y el decreto reglamentario 460 de 1995.



Esta publicación puede ser distribuida, copiada y exhibida por terceros si se mencionan los créditos correspondientes. No se puede obtener ningún beneficio comercial. No se pueden realizar obras derivadas.

Contenido

Prólogo.....	13
<i>José Ramón Bertomeu Sánchez</i>	
Introducción	21
Capítulo 1.	
La pila voltaica: la electroquímica de Galvani a Faraday.....	29
<i>Marina Garzón Barrios</i>	
<i>Liliana Tarazona Vargas</i>	
<i>José Francisco Malagón Sánchez</i>	
<i>Sandra Sandoval Osorio</i>	
Capítulo 2.	
Estudio experimental de los fenómenos electroquímicos relacionados con la oxidación y la descomposición de sustancias.....	73
<i>Liliana Andrea Barragán Guerrero</i>	
<i>María José Cortés Parra</i>	
<i>Sandra Sandoval Osorio</i>	
<i>José Francisco Malagón Sánchez</i>	
<i>Marina Garzón Barrios</i>	
<i>Liliana Tarazona Vargas</i>	
Capítulo 3.	
El fenómeno voltaico y su relación con otros fenómenos.....	103
<i>José Francisco Malagón Sánchez</i>	
<i>Sandra Sandoval Osorio</i>	
<i>Liliana Tarazona Vargas</i>	
<i>Marina Garzón Barrios</i>	

Apéndice 1.	
Investigaciones experimentales en electricidad	
Séptima serie.....	161
<i>Michael Faraday</i>	
<i>Traducción de Juan Alberto Aldana González</i>	
Apéndice 2.	
Las fuerzas electromotrices.....	239
<i>Wilhelm Ostwald</i>	
<i>Traducción de Sandra Sandoval Osorio, José Francisco Malagón Sánchez,</i>	
<i>Marina Garzón Barrios, Liliana Tarazona Vargas en colaboración</i>	
<i>con Natalia María Campos Martín</i>	
Conclusión: construir un mundo para explorar.....	267
Los autores.....	273

Lista de figuras

Figura 1.1. <i>De viribus electricitatis in motu musculari commentarius</i>	31
Figura 1.2. Montaje para la recolección de gases producto de una pila voltaica.....	41
Figura 1.3. Voltaelectrómetro.....	59
Figuras 1.4 y 1.5. Teoría de la descomposición electroquímica según Faraday	67
Figura 2.1. Montaje para la oxidación de placas metálicas.....	77
Figura 2.2. Resultados de la lámina de cobre	77
Figura 2.3. Resultados de la lámina de zinc.....	78
Figura 2.4. Resultados de la lámina de hierro	79
Figura 2.5. Resultados de la lámina de aluminio.....	80
Figura 2.6. Resultados de la lámina de plata.....	81
Figura 2.7. Resultados de la lámina de carbón (grafito)	82
Figura 2.8. Montaje para medir la escala de tensiones	85
Figura 2.9. Montaje del proceso de electrólisis.....	90
Figura 2.10. Resultados del ensayo 1 de la electrólisis del agua: cantidad de sustancia vs. carga	91
Figura 2.11. Resultados del ensayo 2 de la electrólisis del agua: cantidad de sustancia vs. carga	92
Figura 2.12. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II con electrodos de estaño: cantidad de sustancia vs. carga.....	95

Figura 2.13. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II con electrodos de cobre: cantidad de sustancia vs. carga.....	96
Figura 2.14. Montaje del proceso de electrólisis del cloruro de estaño (II) para determinar la relación entre carga y concentración del electrolito	98
Figura 2.15. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II: concentración vs. carga	99
Figura 3.1. Pila de Volta (desde Ganot 1882)	105
Figura 3.2. Aparato de columna.....	107
Figura 3.3. Corona de tazas.....	108
Figura 3.4. Diseño de corona de tazas.....	114
Figura 3.5a. Construcción del soporte de la pila	115
Figura 3.5b. Distribución de metales.....	116
Figura 3.5c. Terminales de la pila	116
Figura 3.5d. Diseño de columna	116
Figura 3.5e. Diseño del montaje para las medidas y el registro de observaciones.....	117
Figura 3.6. Montajes de corona de tazas y de aparato de columna	120
Figura 3.7. Electrómetro de Volta	122
Figura 3.8. Montaje para la construcción de la escala de tensión.....	124
Figura 3.9. Montaje experimental.....	138
Figura 3.10. Electrólisis de Faraday.....	139
Figura 3.11. Electrólisis del agua	140
Figura 3.12. Montaje para la descomposición del cloruro de estaño diseñado por Faraday.....	146
Figura 3.13. Montaje de electrodescomposición	147
Figura 3.14. Montaje de la pila de Daniell.....	153
Figura 3.15. Medida de calor de la reacción de la pila de Daniell.....	154

Lista de tablas

Tabla 2.1. Resultados comportamiento de metales con ácido sulfúrico, ordenados de mayor a menor	83
Tabla 2.2. Montaje para medir la escala de tensiones	85
Tabla 2.3. Resultados del experimento 1: electrólisis del agua	91
Tabla 2.4. Resultados del experimento 2: electrólisis del agua	92
Tabla 2.5. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II con electrodos de estaño.....	95
Tabla 2.6. Resultados de la electrólisis de cloruro de estaño II con electrodos de cobre.....	96
Tabla 2.7. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II, concentración vs. carga	98
Tabla 3.1. Resultados de la capacidad calorífica del calorímetro	152
Tabla 3.2. Resultados de calor de reacción en la pila de Daniell	154
Tabla 3.3. Registro del trabajo efectuado en diferentes intervalos de tiempo	155
Tabla 3.4. Registro del trabajo medido en el calorímetro y en la pila	155

Prólogo

José Ramón Bertomeu Sánchez
Instituto Interuniversitario López Piñero
Universidad de Valencia

El libro que tengo el honor de prologar explora las fronteras entre historia y didáctica de las ciencias. Se trata de un tema interdisciplinario acerca del cual las personas que colaboran en esta obra tienen una larga experiencia, con lo que han podido conjugar líneas de trabajo complementarias para enriquecer el análisis y las propuestas. El libro se sitúa así dentro de líneas de largo aliento que han estado presentes tanto en las investigaciones didácticas como en el desarrollo de la historia de la ciencia como disciplina académica.

Los usos de la historia en la enseñanza de las ciencias son un campo privilegiado de investigación didáctica en la actualidad. Se trata de una sección habitual en muchas revistas dedicadas a la enseñanza de las ciencias y existen incluso revistas internacionales, como *Science & Education*, plenamente dedicadas a reunir trabajos de historia, filosofía y sociología de la ciencia con fines didácticos. Existen numerosos cursos de historia de la ciencia dentro de los programas de formación del profesorado de ciencias que han dado lugar a grupos interdisciplinarios de didactas e historiadores para desarrollar investigaciones conjuntas.

Uno de los cursos pioneros fue realizado por el químico James B. Conant en Harvard a mediados del siglo xx. Este fue el punto de partida de la famosa serie de *Case histories in experimental science*, de donde surgió el que puede

ser considerado el más famoso libro de historia y filosofía de la ciencia: *The Structure of Scientific Revolutions* de Thomas S. Kuhn. Consciente de las muchas investigaciones que todavía resultaba necesario desarrollar en este terreno, Conant convocó en 1946 a historiadores y didactas para unir sus esfuerzos en la producción de “pasajes de la historia de la ciencia que pudieran ser relevantes para el profesorado de secundaria”. En su pequeña, pero, difundida obra *On Understanding Science* ofreció ejemplos procedentes de la historia de la pneumática y de la electricidad para discutir en las aulas los métodos de trabajo de la ciencia (“The Tactics and Strategy of Science”), un asunto que consideraba crucial en la formación de la ciudadanía.

Después de estos y muchos otros trabajos pioneros, los usos de la historia han ido cambiando para enriquecerse con nuevas tendencias historiográficas en conjunción con proyectos de investigación didáctica y nuevas formas de enseñanza-aprendizaje. La formación de la ciudadanía en temas de ciencia sigue siendo uno de sus principales objetivos. La crisis sanitaria actual ha puesto de manifiesto, de forma clara y contundente, que tal formación resulta hoy en día más relevante que en la época de Conant y Kuhn, si bien los planteamientos son diferentes a los de la Guerra Fría. No se pretende alfabetizar a la población en ciencia para que siga a pies juntillas las indicaciones de políticos y expertos. Se trata más bien de construir una ciudadanía crítica con capacidad para pensar temas de ciencia, tecnología y medicina: las vacunas, el cambio climático, la crisis energética, los productos tóxicos, las tecnologías de vigilancia, el control de la información, etc.

Y, sobre todo, la historia permite pensar el gran problema de nuestro tiempo: la brutal desigualdad de las sociedades contemporáneas, también en el acceso a la ciencia, la tecnología y la medicina. En un artículo reciente publicado en la prestigiosa revista *Nature* se preguntaba si, dadas las circunstancias, se debería considerar a la ciencia como un patrimonio exclusivo de las personas ricas, una forma más de acrecentar las diferencias económicas mediante capital cultural adquirido en centros elitistas y prestigiosos (Lee, 2016). Se podrían multiplicar ejemplos e indicadores,

pero, por ceñirme a casos que mejor conozco, bastará con señalar que un estudio centrado en la población universitaria española del curso de 2015-2016 ha mostrado una tendencia creciente a la “segregación socioeconómica persistente en el ingreso a la universidad de los jóvenes españoles”. Nunca ha sido fácil, pero cada vez resulta más complicado desarrollar una carrera universitaria para personas procedentes de clases trabajadoras. En este contexto cada vez más desigual, resulta muy relevante un libro como el actual, realizado por profesores y estudiantes de la Universidad Pedagógica Nacional, una institución pública dedicada a los objetivos de igualdad y justicia en la educación.

Sus autores han elegido explorar las posibilidades didácticas del estudio y la reconstrucción de experimentos del pasado, una de las líneas más fructíferas del encuentro entre historia y didáctica. Los lectores podrán así gozar de la lectura de textos clásicos de autores como Volta o Faraday, reconocer las dificultades para reconstruir los experimentos correspondientes y, al mismo tiempo, reflexionar sobre sus aplicaciones didácticas a través de las experiencias diseñadas por los autores. Se siguen así, en el terreno de la historia de la electricidad, las líneas marcadas por proyectos como el de Michael Matthews en torno al péndulo. Fue un trabajo continuado y en equipo que permitió explorar las múltiples virtudes pedagógicas de la reconstrucción de los experimentos de Galileo y otros autores. A través de un grupo de experimentos selectos, los participantes en el proyecto del péndulo mostraron que mediante un simple péndulo se podía abordar una gran cantidad de temas: conceptos de la física (leyes del movimiento y caída de graves), aspectos de la metodología experimental (datos, experimentos, unidades de medida) y cuestiones de las relaciones entre la ciencia y la sociedad a través de, por ejemplo, los relojes de péndulo, su uso en la creación de unidades universales o, en otro terreno, los problemas de Galileo con la Iglesia. Siguiendo así una línea similar a la del libro aquí prologado, el proyecto del péndulo permitió crear materiales didácticos para ser adaptados a diversos contextos educativos y culturales.

En los últimos años, desde la historia de la ciencia, se ha renovado el interés por los instrumentos científicos, los cuales se han podido analizar desde nuevas perspectivas, superando las viejas recetas de coleccionismo de anticuarios. Los instrumentos se han convertido así en fuentes para la investigación histórica y herramientas para la innovación didáctica. Por otro lado, el interés se ha desplazado desde las piezas únicas, empleadas en experimentos clásicos por personajes famosos, hacia los instrumentos producidos en grandes cantidades y habituales en las aulas o en la vida cotidiana. De este modo, se ha estudiado la llegada de termómetros o barómetros a los hogares de familias pudientes de muchos lugares del mundo durante el siglo XVIII, al mismo tiempo que se incorporaban a las demostraciones públicas realizadas por experimentadores ambulantes en teatros y plazas, junto con otros aparatos como bombas de vacío, tubos de Newton, máquinas de Atwood y eudiómetros de Volta, todo ello junto con otros destinados a experimentos eléctricos que, con sus chispas y atracciones, hicieron las delicias del público durante las décadas anteriores a las obras de Michael Faraday comentadas en este libro.

También se ha discutido mucho en los últimos años acerca de las posibilidades, así como las dificultades y los retos, que ofrece la replicación de experimentos clásicos mediante el uso de textos de la época o de la información disponible en los archivos. Tal y como señala Peter Heering, uno de los máximos especialistas en estos temas, toda persona que ha intentado reproducir experimentos históricos se ha encontrado con varias sorpresas. La primera es la dificultad para tener resultados similares a los señalados en los textos originales. El problema no es solamente la obtención de los materiales e instrumentos. También se deben adquirir destrezas corporales para realizar adecuadamente los procedimientos necesarios, muchos de los cuales no suelen estar especificados con detalle en las publicaciones correspondientes. Se trata a menudo de saberes compartidos por las personas de la época o habilidades adquiridas tras una larga formación en el laboratorio. A pesar de estas dificultades, la replicación de experimentos

clásicos también proporciona muchas satisfacciones. Permite comprender los retos de las investigaciones y otorgar un nuevo significado a los resultados y sus interpretaciones. Esta clarificación tiene, como se demuestra en este libro, unas indudables ventajas pedagógicas.

Existen muchos proyectos similares a lo largo de todo el mundo. En la Universidad de Oldenburg se realizaron muchas actuaciones dirigidas a la formación del futuro profesorado de física. En el campo de la química también hay muchos ejemplos. Entre los más famosos se encuentran la reconstrucción del calorímetro de Lavosier-Laplace o del *Kaliapparat* de Justus Liebig. Este último fue desarrollado por un equipo de profesores de varias disciplinas con la ayuda de estudiantes de posgrado. Un equipo similar fue coordinado desde la Universidad de Cambridge por el profesor Hasok Chang en torno a los experimentos relacionados con el descubrimiento del cloro y las controversias asociadas. A partir de estos trabajos, y otros centrados en la termometría del siglo XVIII, él ha propuesto una ambiciosa mirada hacia los experimentos antiguos, particularmente aquellos que han quedado olvidados por la desaparición de las interpretaciones en las que se asentaban. Según Chang, estos experimentos permiten recuperar caminos no recorridos por la ciencia y apuntar a cuestiones dejadas en el tintero. Los experimentos antiguos pueden, por lo tanto, enriquecer la ciencia actual y mejorar la forma de su enseñanza.

Por lo que respecta a temas de electricidad, uno de los proyectos más famosos de los años noventa se centró en la balanza de Coulomb y las dificultades para obtener su famosa ley a partir de datos empíricos conseguidos mediante una replicación de este instrumento realizada en la Cité des Sciences de París. Fue uno de los trabajos pioneros al que siguieron otros con instrumentos y perspectivas diferentes, más o menos enmarcados en investigaciones históricas o didácticas. Un ejemplo reciente, diseñado desde planteamientos pedagógicos, es la replicación de la pila de Volta que desarrolló Pere Grapí con el fin de explorar un conjunto de objetivos variados: entender la dimensión fenomenológica de la ciencia y el sentido

de la experimentación en la formulación de saberes, pensar las destrezas prácticas asociadas y las dificultades para su adquisición en el proceso de enseñanza-aprendizaje o motivar entre el estudiantado el interés por emular experimentos clásicos.

Este libro se inserta, por lo tanto, en una larga tradición de investigaciones acerca de la historia de la ciencia y su empleo en las aulas. Sus autores han manejado fuentes primarias del siglo XIX para reproducir los experimentos y pensar sus dificultades y potencialidades. La obra se cierra con dos textos clásicos. El primero procede de *Experimental Researches in Electricity* de Michael Faraday con una traducción de Juan Alberto Aldana González, actualmente profesor de la Universidad Pedagógica Nacional. El segundo proviene del libro *L'évolution de l'électrochimie* de Wilhelm Ostwald, para lo cual se ha podido contar con la pericia lingüística de Natalia María Campos Martín, profesora de la Universidad de Valencia (España) e investigadora del grupo de investigación en Historia de la Traducción Científica y Técnica del Francés al Español (HISTRADCYT) del Instituto Interuniversitario López Piñero. Este equipo de trabajo, con sus diversas perspectivas y formaciones, permite asegurar la superación de los retos de un proyecto como el abordado aquí.

Quizá no sea en vano recordar que tanto Faraday como Ostwald se enfrentaron ya a estos retos pedagógicos cuando exploraron en su época diversos modos de enseñanza de las ciencias. El primero consiguió llevar hasta su máxima expresión la técnica de enseñanza mediante demostración a través de sus conocidas lecciones en la Royal Institution de Londres. El fragmento traducido evoca esa forma de enseñanza experimental desarrollada durante el siglo XVIII y convertida durante el siglo siguiente en la más habitual en aulas universitarias y en liceos. Ostwald también tuvo un gran interés por la enseñanza y la historia de la ciencia. Mucho antes de que lo popularizara la escuela de Piaget, autores como Ostwald y otros como Modesto Bargalló en España, comenzaron a establecer paralelismos entre

la evolución de las ciencias, en este caso, la electroquímica, y los desarrollos cognitivos de los estudiantes. También debatieron acerca de los espacios, las prácticas, los experimentos y la cultura material del aula, todo ello dentro de unas líneas de renovación que alteraron sustancialmente las formas de enseñar las ciencias durante el primer tercio del siglo xx. Estos textos, por lo tanto, constituyen un acervo de conocimientos y prácticas pedagógicas desde los cuales reflexionar acerca de la ciencia en las aulas del siglo xxi.

Los autores han recogido así un rico material para entender “los procesos de comprensión conceptual y estructuración teórica en ciencias en un despliegue de un conjunto de acciones que gradualmente se consolidan en sistemas más completos”, como lo afirman en las consideraciones finales del capítulo 1. Encuentran respaldo para sus afirmaciones en las ideas de Pierre Duhem, el gran filósofo e historiador de principios del siglo xx, contemporáneo de Ostwald y Bargalló. Duhem, que había estudiado la ciencia medieval, era consciente de la complejidad de la producción de saberes experimentales y, al igual que los autores de este libro, consideraba la historia como una poderosa arma pedagógica cargada de futuro. Un pequeño fragmento de su famoso libro *La théorie physique* (1906), también traducido por Natalia María Campos Martín, servirá de conclusión a este prólogo:

El camino más legítimo, fecundo, menos incierto para organizar una mente ante una hipótesis física, es el método histórico. Rastrear las transformaciones mediante las cuales la materia empírica aumentó, al mismo tiempo que se esbozaba su forma teórica; describir la extensa colaboración mediante la cual el sentido común y la lógica deductiva han analizado esta materia y modelado esa forma hasta que la una se adaptó exactamente a la otra [...] esa es la mejor, incluso se podría decir la única, manera de ofrecer a las personas que estudian física una noción exacta y una perspectiva clara de la tan compleja y ágil estructura de esta ciencia.

Referencias

Lee, J. J. (2016). Is science only for the rich? *Nature*, 537(7621), 466-470. <https://rdcu.be/cVXRq>

Introducción

El grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC[^]EC) ha profundizado en una perspectiva fenomenológica para la enseñanza de las ciencias. En ella, hemos construido como opción un proceso de análisis denominado *configuración de fenomenologías y dominios fenomenológicos*, que está vinculado tanto al papel que desempeñan las actividades experimentales como a los procesos de conceptualización o teorización que se pueden desarrollar.

El análisis de las actividades experimentales para la enseñanza de las ciencias realizado pone en consideración los elementos epistemológicos que están a la base de estas actividades y los elementos cognitivos activos en la construcción de fenomenologías. Nuestra propuesta de constitución de dominios fenomenológicos hace énfasis en los procesos que generamos para relacionar una clase de fenómenos conocidos, en este caso los electrostáticos, con otra clase de fenómenos que apenas vamos a empezar a estudiar, como los químicos que producen electricidad. De ahí nuestro interés por el campo de estudio de la electroquímica, en el cual los fenómenos eléctricos y químicos, además de ponerse en relación, conservan su autonomía, pero ambos son requeridos para el estudio de los efectos que se producen en su interrelación.

Los desarrollos en esta línea general se han fundamentado en los siguientes aspectos:

- ▶ La construcción de dominios fenomenológicos implica la generación de formas de organizar y ampliar la experiencia, de relacionar efectos o fenómenos ya organizados con otros apenas en el proceso de distinción o delimitación.
- ▶ La elaboración de constructos teóricos, magnitudes y aparatos de medida se constituyen en procesos de formalización implicados en la construcción del dominio fenomenológico.
- ▶ La selección de situaciones que permitan interrogar y problematizar los fenómenos organizados se configura en una ruta para los procesos de enseñanza de las ciencias.
- ▶ La actividad experimental se reconoce como eje que articula este proceso y que debe ser pensada para la enseñanza de las ciencias.

Un aspecto relevante en nuestro trabajo tiene que ver con la delimitación de la pregunta y el diálogo desde ella con los otros. Esos otros son, para nosotros, los científicos con los que encontramos resonancias de nuestras preocupaciones. De ahí que sea importante para nosotros abordar estudios histórico-críticos, en los cuales se recurre a los textos originales de los científicos con una intención pedagógica. Mediante el estudio de fuentes primarias, detallamos procesos de organización en campos específicos de interés, y de allí surge nuestra preocupación por la relación entre fenómenos eléctricos y químicos. Esta nos lleva a los trabajos de Volta y Galvani, que se encuentran en el proceso de constitución del dominio de la electricidad y posteriormente a los trabajos de Davy, Faraday y Ostwald, entre otros, que dan paso al análisis de ese dominio de la electroquímica.

En el primer capítulo, presentamos nuestra lectura de los textos de científicos, a fin de contribuir a una enseñanza de las ciencias centrada en la constitución de fenomenologías. Esto quiere decir que, como docentes

de ciencias, entramos en diálogo con las fuentes primarias para abordar problemáticas que son objeto de nuestro estudio y cuya lectura está direccionada por nuestras preguntas. Así, el trabajo alrededor de las pilas para estudiar el fenómeno voltaico nos condujo a la constitución del dominio fenomenológico de la electroquímica, y este a la relación de equivalencia entre el campo fenomenológico eléctrico y el campo de fenómenos de descomposición de sustancias. Entonces no hay duda, como afirma Faraday (1849), de que una cantidad definida de electricidad es equivalente a una cantidad definida de sustancia, y de ahí que en estos casos, la cantidad de sustancia y la cantidad de electricidad se expresan de manera similar. Y la expresión de esta equivalencia o de esta transformación entre lo químico y lo eléctrico hace emerger la idea de *ion* como centro de la estructura teórica en el estudio de estas transformaciones electroquímicas.

A partir de estos análisis, se han generado propuestas experimentales para la enseñanza, que hasta este momento nos permiten describir cómo se establece la equivalencia entre magnitudes como corriente eléctrica y cantidad de sustancia o entre tensión eléctrica y oxidación de las sustancias. En relación con esto, en el segundo capítulo, se presentan las actividades experimentales desarrolladas para trabajar algunos aspectos específicos de las relaciones que se señalaron, la forma de concretar dichas relaciones y el diseño que se ha considerado para la enseñanza de las ciencias. Contamos con la participación en esta publicación de las estudiantes de último año de la Licenciatura de Química: Liliana Andrea Barragán Guerrero y María José Cortés Parra.

Todo esto fortalece nuestra intención pedagógica por presentar en el tercer capítulo un material de trabajo dirigido a la exploración y organización de la electroquímica. En este material se expone la pertinencia de utilizar algunos fragmentos de textos que han sido estudiados por el grupo de investigación y que se ponen en diálogo con las concepciones de electricidad, materia y transformación química de nuestros estudiantes; además, se generan espacios para la realización de actividades experimentales que reconocen y

delimitan los efectos sensibles de las pilas que construyen los estudiantes. Surge entonces la pregunta por el papel de los electrolitos en estos montajes; por tanto, estudiamos la variación de las magnitudes como la diferencia de potencial y la intensidad de corriente, por la variación de electrolitos, donde se detectan diferentes transformaciones químicas en electrolitos y electrodos. Nos lleva esto a analizar de qué dependen estas transformaciones. Por último, la cuantificación de estas transformaciones también se pone en relación con la cuantificación del calor de la reacción generado o absorbido durante el proceso. Gran parte de estas actividades han sido diseñadas y estabilizadas por nuestros propios desarrollos en el laboratorio y puestas en escena con estudiantes de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad Pedagógica Nacional (UPN) en el espacio electivo Construcción de pilas.

En los apéndices 1 y 2, incluimos la traducción al español de dos textos que han sido de capital importancia para los desarrollos presentados en los capítulos anteriores. El primero, escrito originalmente en inglés, es la serie VII de los *Experimental Researches in Electricity* de Michael Faraday (1849). Esta es una contribución de Juan Alberto Aldana González, egresado de la Maestría en Docencia de la Química y hoy docente catedrático de la UPN. El segundo es el capítulo VI, “Las fuerzas electromotrices”, del libro *L'évolution de l'électrochimie* de Wilhelm Ostwald (1912), publicado en francés, para el cual hemos contado con la colaboración de la profesora Natalia María Campos Martín de la Facultad de Filología, Traducción y Comunicación de la Universidad de Valencia (España).

Por último, nos referiremos a lo que hemos denominado *estabilización del dominio fenomenológico*. De acuerdo con los trabajos relacionados, hemos allegado criterios de estabilización del fenómeno relacionados con las siguientes situaciones:

- ▶ Volta construye y explica el funcionamiento del aparato eléctrico artificial y observa los cambios químicos que se suceden en estos montajes tanto en el aparato de columna como en la disposición de tazas. En esta

etapa, sobresale la estabilización de la producción de fuerzas electromotrices por la organización de los pares de metales según los efectos que generan. Cuando se tiene estandarizado el proceso de construcción de la batería, se logran producir corrientes de diferentes intensidades y esta se convierte en uno de los instrumentos eléctricos que son usados para la descomposición de sustancias y la generación de un nuevo campo de investigación, como la descomposición del agua o de las bases, lo cual da condiciones de posibilidad para estudiar los diferentes procesos que se dan, lo que llamaremos *procesos electroquímicos*.

- ▶ Para Humphry Davy, es importante explicar lo que sucede a nivel de las reacciones químicas en las pilas y para ello establece condiciones de diferenciación entre clases de sustancias (álcalis, ácidos, metales y en estado gaseoso). Estas diferencias se establecen en relación con los cambios eléctricos y químicos que se evidencian en las pilas.
- ▶ Michael Faraday hace una revisión de las condiciones experimentales de las teorías existentes y de las nuevas leyes que establece para este campo.

La estabilización cobra importancia en el uso de las baterías en los procesos electroquímicos, en la asociación de aparatos de medida para la medición de los efectos químicos y eléctricos, así como en la elaboración de leyes y principios que estructuran las teorías en el campo electroquímico.

Después de esta dinámica de discusión y repetición de experimentos, se encuentra que con junturas de metales diversos se obtienen diferentes valores de fuerzas electromotrices en los montajes de tazas. Esta ordenación permite plantear lo que se conoce como las leyes de Volta. Estas observaciones y afirmaciones entran a hacer parte de la base de experiencias que conforman el dominio fenomenológico que hemos extendido. En este caso hemos estabilizado la construcción del instrumento.

El asunto que señalamos aquí, para efectos de la enseñanza de las ciencias, es que esta base experiencial tiene que ser puesta en cuestión y

constituida para el sujeto nuevamente. No basta con señalar las teorías o los instrumentos de medida, o con hacer uso de las pilas. Estos elementos que hemos allegado del estudio histórico nos sugieren preguntas, procedimientos posibles, montajes experimentales viables para nuestras clases, que son condición de posibilidad para que los sujetos se comprometan con el estudio de un dominio y que, al poner en juego sus saberes iniciales, se cuestionen, rectifiquen o amplíen su experiencia.

Todo lo anterior nos permite considerar que este texto puede llegar a ser una valiosa ayuda para profesores y estudiantes, a fin de empezar a plantear preguntas claves y avanzar en la comprensión argumentada y coherente de una teoría central en la enseñanza de las ciencias como la electricidad, y de su relación con las transformaciones de las sustancias, que se organiza y estructura en lo que hoy conocemos como electroquímica.

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento a la Subdivisión de Gestión de Proyectos-CIUP de la Universidad Pedagógica Nacional, por habernos brindado la oportunidad de consolidar y publicar estos materiales en forma de libro de carácter pedagógico mediante el fomento y la gestión de la investigación.

A Natalia María Campos Martín, profesora de la Facultad de Filología de la Universidad de Valencia, por la paciencia y el apoyo en la revisión y corrección del apéndice II, que constituye una invaluable contribución para nuestros lectores.

A Juan Alberto Aldana González, por las muchas horas que dedicó de su trabajo de tesis de la Maestría en Docencia de la Química (*El análisis histórico-crítico como eje en la construcción de fenomenologías: acerca de la magnitud cantidad de sustancia y mol*) a la traducción del texto de Faraday

que se encuentra en el apéndice I, ya que su inclusión complementa de manera importante el estudio que se emprende en esta obra.

A nuestros estudiantes María José Cortés, Liliana Andrea Barragán y Javier Alejandro Rodríguez, de la Licenciatura en Química, quienes participaron muy de cerca en las diversas versiones del documento y nos han ayudado con la corrección del material gráfico y otras revisiones formales que se hacen necesarias para el trabajo que estamos presentando.

Al profesor José Ramón Bertomeu Sánchez, del Instituto Interuniversitario López Piñero de la Universidad de Valencia, por ser nuestro primer lector; sus comentarios son un excelente referente para nosotros y nuestros lectores.

Un especial agradecimiento al profesor Marco Piccolino, docente de la Facultad de Ciencia de la Universidad de Ferrara hasta el 2010, y ahora especialmente dedicado a los estudios histórico-científicos. Su acompañamiento y apoyo permanente a nuestro trabajo y las pertinentes contribuciones a nuestros estudios son altamente significativas.

Sandra Sandoval Osorio
José Francisco Malagón Sánchez
Marina Garzón Barrios
Liliana Tarazona Vargas
Compiladores

Capítulo 1.

La pila voltaica: la electroquímica de Galvani a Faraday

Marina Garzón Barrios
Liliana Tarazona Vargas
José Francisco Malagón Sánchez
Sandra Sandoval Osorio

Introducción

Hacia finales del siglo XVIII algunos investigadores como Johann Wilhelm Ritter (1776-1810), John Frederic Daniell (1790-1845), Humphry Davy (1778-1829) y, posteriormente durante el siglo XIX, Michael Faraday (1791-1867), entre otros, encontraron diferentes procesos implicados en la relación entre los fenómenos eléctricos y los químicos. Estas relaciones dieron origen a un nuevo campo de estudio, la electroquímica, que investiga los efectos producidos sobre las sustancias durante la conducción eléctrica de corriente continua. En este capítulo se presentan algunos momentos centrales para la comprensión y organización teórica de este campo fenomenológico.

Preliminares al estudio de la electroquímica: las electricidades en el siglo XVIII

Uno de los momentos revolucionarios de la ciencia de la electricidad fue el invento de la pila voltaica (1799) realizada por Alessandro Volta (1745-1827). Con esta pila, órgano de electricidad artificial, se establece un antes y un después en relación con los estudios sobre la electricidad. Antes de ella,

los efectos ampliamente estudiados sobre la electricidad correspondían a la atracción y repulsión que se producen entre algunos materiales cuando son sometidos a la electrificación, el almacenamiento de carga eléctrica y la producción de chispa eléctrica. Estos estudios habían producido una serie de artefactos que Volta usó y modificó dentro de la amplia gama de experimentos que desarrolló con su órgano de electricidad artificial, tales como:

- ▶ El electroscopio: construido en 1660 por William Gilbert (1544-1603).
- ▶ El electróforo: inventado en 1762 por Johan Carl Wilcke (1732-1796).
- ▶ Las botellas de Leyden: creadas en 1746 por Ewald Georg von Keist (1700-1748) y Pieter van Musschenbroek (1692-1761).
- ▶ Los generadores de electricidad: construidos en 1670 por Otto van Guericke (1602-1686) y Francis Hauksbee (1660-1713).

Con estos, entre otros aparatos, se habían establecido términos como *fuerza eléctrica* o *tensión eléctrica*, que caracterizaba aquella fuerza presente en la atracción y repulsión; carga eléctrica o *electricidad positiva y negativa* que adquirirían los cuerpos mediante la frotación o triboelectricidad; *almacenamiento de carga* que se podía obtener mediante los electróforos o las botellas de Leyden y que se reconocía por la intensificación de los efectos; *descarga eléctrica* que ocurre entre elementos que han sido electrificados y al tener contacto con un conductor pueden producir chispa eléctrica quedando posteriormente descargados.

Cada uno de estos términos, asociados a efectos particulares, converge en lo que hoy día se denomina *electricidad estática*. Y cada uno de los efectos tiene la característica de ser momentáneo y de requerir un proceso arduo de electrificación para obtener grandes magnitudes en carga o descarga.

Gracias a los trabajos de Luigi Galvani (1737-1798), se conocía también la existencia de otro tipo de electricidad que se denominó *electricidad animal* porque era propia de los tejidos de animales como ranas y peces torpedos.

Este tipo de electricidad se consideró como propia de la acción muscular y de los seres vivos, que pasaba de los nervios a los músculos produciendo contracciones.

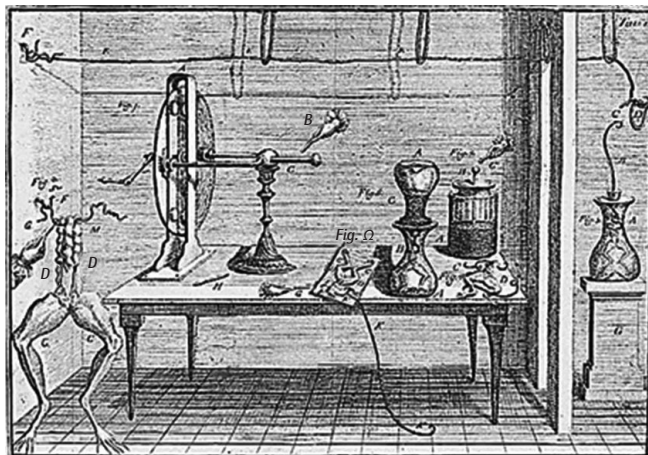


Figura 1.1. *De viribus electricitatis in motu muscolari commentarius*

Fuente: Galvani (1791, p. 364).

Galvani presentó el origen de sus experimentos de la siguiente manera:

Había diseccionado y preparado una rana como en la figura Ω de la Tabla 1, y, para un propósito completamente diferente, la había colocado sobre una mesa, donde había una máquina eléctrica (Fig. 1), pero dejándola completamente separada del conductor de esta [máquina], en lugar de colocarla a una corta distancia; tan pronto como uno de mis ayudantes, por casualidad, tocó con la punta de un bisturí, aunque ligeramente, los nervios cruales internos (DD) de la rana, los ayudantes vieron inmediatamente que todos los músculos de las extremidades se contraían de tal manera que parecían haber caído en violentas convulsiones tónicas. Otro de los que nos ayudó en estos experimentos eléctricos tuvo la impresión de que el fenómeno ocurrió cuando el operador de la máquina (Fig. 1, B) produjo una chispa. Sorprendido por la novedad de la observación, inmediatamente me advirtió, mientras pensaba en otra cosa y pensaba para mí.

Entonces, me sorprendió una increíble curiosidad y un deseo de probar el experimento yo mismo y de explicar el misterio del fenómeno. Por lo tanto, personalmente toqué uno u otro nervio crural con la punta del bisturí, mientras que uno de los presentes estaba provocando chispas.

El fenómeno se repitió exactamente de la misma manera: en el mismo instante en que se produjo la chispa, las contracciones realmente violentas se manifestaron en cada músculo de las extremidades, como si el animal preparado hubiera sido golpeado por el tétanos.¹ (Galvani, 1791, p. 364)

A partir de esta observación inicial, Galvani trabaja en el vínculo entre las conexiones nerviosas, las contracciones musculares y la electricidad, que lo llevan a experimentar con animales de sangre fría y sangre caliente, vivos y muertos, con el fin de indagar si se producen contracciones musculares con la acción de las chispas eléctricas, las fuerzas de la electricidad artificial en el movimiento muscular, o con la acción de los rayos, las fuerzas de la electricidad atmosférica en el movimiento muscular, y finalmente con lo que él denominó las fuerzas de la electricidad animal en el movimiento muscular.

Los experimentos, descritos de una manera muy general, consistían en conectar la médula espinal de las ranas a un gancho de cobre o estaño metálico y el nervio crural (nervio femoral de la rana) a otro gancho de plata o zinc; posteriormente se producía una descarga eléctrica (con un generador de chispas o expuestos a la electricidad atmosférica) en los extremos metálicos para cerrar el circuito y se observaba si se presentaban contracciones.

Galvani realizó muchas modificaciones para caracterizar los efectos producidos. Por eso, pudo encontrar similitudes con otros tipos de electricidad y establecer que existen diferencias entre los tejidos muscular y nervioso. En diferentes circunstancias, las conexiones se hacían en los músculos o en los nervios. Así encontró que las terminaciones musculares

¹ Todas las citas de Galvani (1791) mantienen la paginación de la obra original en latín, así como la numeración de tablas y figuras, y son traducción libre de los autores.

eran terminaciones nerviosas y que los nervios se conectaban al cerebro de los animales por su espina dorsal, lo que generaba allí mayores contracciones al ser excitadas por la electricidad.

Él realizó diversas descripciones de sus experimentos; por ejemplo:

[...] a menudo se observaba, especialmente si las fuerzas de los animales preparados eran débiles, una particularidad, digna de atención, con respecto a los arcos y las superficies conductoras: y eso es, que importa mucho, y da resultados mucho mayores, para obtener y para aumentar las contracciones musculares, el uso de varios y diferentes cuerpos metálicos, en lugar de uno solo y uniforme. Así, por ejemplo, si el arco es completamente de hierro, y el gancho y la superficie conductora también son de hierro, a menudo no habrá contracción o será muy débil. Si, por otro lado, un elemento, por ejemplo, está hecho de hierro, el otro de cobre o más plata (de hecho, nos parece que la plata es el mejor conductor de la electricidad animal), inmediatamente se producirán las contracciones y serán más notables, y mucho más duraderas. Los mismos efectos se producen con la misma superficie aislante, dividida en dos partes y cubiertas, en ambos lados, con una lámina metálica diferente: por ejemplo, en una parte con una lámina de hojalata, en la otra con una lámina de latón; es decir, en tal caso, que las contracciones se manifiestan mucho más fuertes que si ambas estuvieran cubiertas o armadas, como dicen, con el mismo metal o la misma lámina, incluso si era de plata.

Descubrí el circuito de tal fluido nervioso, por así decirlo, de este fuego eléctrico, se dedujo que este fenómeno tenía que producir una doble electricidad, o mejor que es de dos cualidades diferentes, al contrario que la doble electricidad en la botella de Leyden o en el cuadrado mágico, por lo que precisamente el fluido eléctrico contiene su propio circuito; de hecho, cuando los físicos realizan sus experimentos, no pueden obtener corrientes y circuitos de electricidad, a menos que se reestablezca un equilibrio, que ocurre solo, o sobre todo, entre electricidades contrarias. Que en un solo metal uniforme se encontrase electricidad latente, parecía

ser un fenómeno completamente alejado de la naturaleza y contrario a las observaciones: por lo tanto, era obvio que en el animal existían ambas cosas. (Galvani, 1791, p. 381)

De esta actividad experimental, Galvani obtiene algunas conclusiones muy importantes:

- ▶ Para que la electricidad animal se manifieste, es necesario establecer un circuito eléctrico cerrado constituido de metales diferentes puestos en contacto con el músculo o nervio de un animal, vivo o muerto.
- ▶ Las contracciones que se generan por la acción de la electricidad artificial (chispas eléctricas) y aquellas que se produce por la electricidad atmosférica son semejantes porque producen idénticas contracciones sobre los músculos de los animales.

Este variopinto conjunto entre metales, ranas, máquinas eléctricas, chispas y circuitos es el que se presentará a los ojos de Volta como el terreno propicio para dar origen al órgano eléctrico artificial o pila voltaica. En efecto, Volta lee con admiración los trabajos de Galvani y sus conclusiones:

- ▶ La acción eléctrica requiere de la interacción de metales diferentes: si se usan ganchos de materiales no conductores, no se presentan contracciones; si se usa un solo metal en todas las conexiones, tampoco se presentan contracciones.
- ▶ Las contracciones musculares de los animales son producto de una acción eléctrica sobre los nervios.
- ▶ Si no se establece un circuito mediante el cual fluya la electricidad, no se presentan contracciones.

Volta conoce el trabajo de Galvani y construye las pilas usando series de parejas de metales distintos (cobre-zinc o cualquier otra) y separa cada pareja mediante un cartón humedecido, une las parejas inicial y final con partes de su propio cuerpo, cerrando el circuito. Siguiendo el mismo

esquema, prepara tazas metálicas que contienen un líquido conductor y que se unen entre sí por medio de arcos metálicos de diferente material al de las tazas (Volta, 1800b).²

En el transcurso de su trabajo, Volta explica que el origen de la electricidad animal que señala Galvani se encuentra en la juntura de metales que se han utilizado en los diferentes experimentos galvánicos y difiere de la idea de que la electricidad animal sea algo propio de los animales. Así pues, se pone como objetivo mostrar que la electricidad animal, como las otras clases de electricidad, se produce por la configuración existente de pares bimetálicos que generan tensión eléctrica o fuerza electromotriz, debido a la cual la electricidad fluye dentro un círculo conductor. Volta, por su parte, a diferencia de Galvani, logra producir efectos más continuos cuanto mayor es el número de parejas de metales intervienen en su circuito.

Buena parte de su actividad experimental consistió en excitar eléctricamente los órganos del cuerpo, produciendo contracciones musculares, sensaciones de sabor, luz, ardor, etc., para determinar la intensidad, continuidad y dirección del fluido eléctrico en el uso de los emparejamientos metálicos y conductores húmedos. Por ejemplo, al poner metales diferentes sobre la lengua, es posible observar la producción de un sabor ácido o alcalino que permanece mientras se mantiene cerrado el circuito, lo que determina para él la dirección de entrada y salida de ese fluido eléctrico que allí se produce. Volta verifica que el origen del sabor no es el metal, interponiendo madera en ambos extremos de las conexiones metálicas y también nota que el sabor ácido siempre se encontrará ubicado en la región cercana al metal que él ha considerado positivo, mientras el sabor alcalino siempre aparece en aquel lado que ha considerado negativo; señala así que la dirección del fluido se dirige desde el metal positivo hacia el negativo (Volta, 1800b).³

2 Estos aspectos han sido objeto de discusión en los artículos de Sandoval et ál. (2018) y de Ayala et ál. (2014).

3 Estos aspectos han sido objeto de discusión en el artículo de Garzón et ál. (2020).

También es posible, para Volta, mostrar que la intensidad de las sensaciones aumenta si el número de emparejamientos metálicos se incrementa, y estos son ubicados uno tras otro manteniendo el orden de colocación de los metales, por ejemplo, plata-estaño-conductor húmedo-plata-estaño-conductor húmedo, etc. Identifica además que la intensidad se anula si el emparejamiento se invierte así: plata-estaño-conductor húmedo-estaño-plata.

De este modo, las pilas marcan un antes y un después en la producción de efectos eléctricos, porque después de la pila voltaica es posible obtener electricidad continua de diferentes cantidades, efectos más fuertes o más débiles según el tipo de apilamientos que se realicen con los metales.

Durante el periodo posterior a la invención de la pila, se unifican las características de la electricidad. Se encuentra que la electricidad: estática, atmosférica, animal, todas ellas son, en efecto, manifestaciones diferentes de una sola electricidad, aquella que se establece entre metales o tejidos o líquidos conductores que sean diferentes y que cierran un circuito cuyo primer elemento de la cadena se junta con el último elemento (Ayala et ál., 2018). Además, se establecen las reglas de funcionamiento del órgano eléctrico artificial, lo cual revoluciona la ciencia eléctrica del momento desde el punto de vista de la indagación teórica, experimental e instrumental. Basados en las experiencias relatadas por Volta, se podría llegar a las siguientes conclusiones en términos actuales:

- ▶ La diferencia de potencial o fuerza o acción electromotriz debida al contacto entre dos piezas metálicas de diferente clase es independiente de la forma de establecer el contacto entre ellas. Es decir, no importa si el contacto es directo entre las piezas metálicas, si se hace a través de otra pieza de metal intermediaria o si se establece a través de un conductor húmedo.
- ▶ A la fuerza electromotriz de cada celda unitaria de la pila voltaica, que corresponde a una sola juntura de pares bimetálicos, se le puede asociar un sentido (+ o -) según el orden en que estén dispuestas las piezas

metálicas; dependiendo del sentido, la fuerza de una celda se puede sumar con otra o contrarrestar.

- ▶ Si se hace un arreglo de celdas voltaicas unitarias compuestas de los mismos materiales, y manteniendo el orden de los emparejamientos, la fuerza electromotriz del arreglo es la suma algebraica de la fuerza electromotriz de cada celda componente.⁴

La relación de la electricidad con los cambios químicos

En el estudio de las pilas, la teoría voltaica explicó que la acción eléctrica era producto del contacto entre parejas de distintos metales. Sin embargo, la imposibilidad de generar electricidad únicamente por medio del contacto entre metales llevó a las preguntas sobre el papel que desempeña la solución acuosa en la pila: ¿acaso solo sirve para mejorar el contacto? Se llegó a considerar que dicha solución además de optimizar el contacto entre los metales, como insistió en algún momento Volta, también parecía tener un papel importante en la producción de electricidad, tal como lo había indicado Galvani en sus estudios.

Los diversos experimentos mostraron que cuando hay una disposición de metales y conductores húmedos, como en las pilas, ocurren transformaciones en sus elementos: los metales se desgastan, se generan gases, se agregan a los metales sustancias que cambian su coloración, el líquido también modifica su coloración según la pieza metálica con la que se establece el contacto, se reduce el líquido, disminuye su conductividad, etc.

Se observó que las transformaciones de estas sustancias son producto de la electricidad que allí circula, pero también son condición para que esta se origine. Por ejemplo, si los líquidos empleados no permiten la conducción de la electricidad, como los aceites, tampoco se evidencian transformaciones

4 Una descripción de estos montajes se encuentra en el capítulo 3.

en los metales. Y viceversa: si no ocurren transformaciones en el líquido es porque este no está siendo afectado por la electricidad.

De esto resulta, como lo señaló Wilhelm Ostwald (1853-1932) que “el origen de las tensiones está en las superficies de contacto de los metales con los conductores húmedos y, en las superficies de contacto de los conductores húmedos, los unos con los otros”⁵ (1912, p. 56).

El galvanismo, el movimiento que conformaron todos aquellos que se dedicaron a reproducir los experimentos de la electricidad por contacto entre metales, generó también diversas observaciones, algunas de orden fisiológico y médico que derivaron en hipótesis sobre el vínculo entre la electricidad y el funcionamiento de los órganos, entre la electricidad y la vida; otras que derivaron en hipótesis sobre la electricidad y los cambios físicos y químicos (Mellado, 1855).

Estas importantes observaciones conducen al desarrollo de experiencias en las que Wilhelm Ritter puede constatar, por una parte, que la electricidad galvánica es inorgánica, como señalaba Volta, y por otra, que los procesos de oxidación que se dan sobre los metales ocurren con mayor rapidez cuando se establece el contacto entre dos metales y un conductor húmedo. Esto lo narró Ostwald de la siguiente manera en su obra *L'évolution de l'électrochimie*:

Ritter hizo además una experiencia primordial, que se relaciona con los ensayos efectuados por Ash en Oxford, ensayos que Humboldt había dado a conocer, y cuyo resultado era que el zinc inmerso en el agua se oxidaba mucho más rápido que cuando este reposaba sobre una placa de plata. Él perfora una placa con cuatro agujeros, teniendo cuidado de que estuviesen dos a dos cerca el uno del otro, e introduce en cada par de agujeros una barra de zinc y una barra de bismuto. Cada pareja de metales estaba en contacto, por su parte inferior, con una gota de agua; también, las dos barras de una de

5 Todas las citas de Ostwald (1912) son traducción libre de los autores.

las parejas estaban unidas por un trozo de metal ubicado sobre su extremo superior. Ritter constata que la barra de zinc, que no estaba unida a la barra de bismuto vecina, se oxidaba de una manera apenas perceptible; y que el solo hecho de tener ubicado un trozo de metal sobre lo alto de la otra pareja era suficiente para determinar, en algunas horas, una oxidación muy considerable de la barra de zinc que sí estaba emparejada. El hidróxido de zinc así producido se dirigía hacia el bismuto bajo la forma de un precipitado blanco. Ritter hizo una variante de esta experiencia: sobre una placa de plata (un *thaler*⁶ usado), deposita una gota de agua, sobre el borde de la cual pone un pequeño trozo de vidrio; después, ubica uno de los extremos de una lámina de zinc sobre una placa de plata, y el otro sobre un trozo de vidrio, de tal manera que esta lámina de zinc toque la gota de agua. En estas condiciones, el zinc se oxidaba muy rápidamente. Una simple hoja de papel introducida entre el zinc y la plata, allí donde antes estos metales estaban en contacto, era suficiente para prevenir la oxidación del zinc. (1912, pp. 70-71)

Así, Ritter insinúa que la afinidad de los metales por el oxígeno se encuentra en correspondencia con aquella en la cual Volta ordenaba el poder de los metales en la producción de tensión eléctrica. Esta similitud, entre las series de afinidad por el oxígeno y las series de tensión eléctrica, vincula las acciones eléctricas con acciones químicas. Al respecto, Ritter lleva a cabo varios experimentos que se apoyan en la teoría de contacto de Volta, en los cuales observa que las sustancias acuosas sufrían descomposición a causa de la acción de los emparejamientos metálicos, la cual conocemos habitualmente como electrólisis.

En la electrólisis del agua nota cómo el hidrógeno se libera en uno de los electrodos mientras el oxígeno se libera en el otro. Cabe resaltar que en su tiempo el agua se consideraba un elemento sin descomposición, por lo cual la interpretación a tales observaciones era la siguiente: el hidrógeno es agua flogisticada, es decir, agua capaz de inflamarse, y el oxígeno agua

6 Moneda alemana antigua fabricada en plata.

desflogisticada,⁷ razón por la cual la electrólisis ocurre cuando el oxígeno se combina con el metal en el polo negativo.

Después de relacionar los metales con el oxígeno durante la electrólisis, Ritter compara sus resultados con la afinidad con el oxígeno establecida en las tablas ya conocidas que relacionaban el oxígeno con el potencial eléctrico generado. En este contexto, es plausible suponer que Ritter conoce bien las tablas de afinidad que se habían propuesto durante todo este periodo,⁸ entre las cuales se encuentran las series de actividad de los metales a causa de los ácidos, más o menos en este orden: zinc, estaño, antimonio, hierro, cobre, plata, mercurio y siempre el oro en el último lugar. Además, también se sabe que si se somete la sal de un metal a la acción de otro metal que está por encima de su nivel de afinidad, el metal reemplazará al que está inicialmente en la sal.

De experimentos como los de Ritter se derivan conclusiones muy importantes:

- ▶ Existe actividad entre los dos metales y el conductor húmedo y no solo entre los metales, como afirmaba Volta, sino que, en efecto, el conductor húmedo es activo eléctricamente.
- ▶ Esta combinación de metales y conductor húmedo es capaz de dar origen a fenómenos químicos de oxidación y de descomposición de sustancias.
- ▶ Las reacciones químicas pueden producir electricidad.
- ▶ Al interrumpir la actividad eléctrica, sucede lo mismo con algunas reacciones químicas.

7 De ahí que, según Chang (2010), Ritter haya sido considerado un nuevo antilavoiseriano.

8 Para químicos como Etienne François Geoffroy l'Ainé (1672-1731) en 1718 y Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) en 1783, los metales pueden clasificarse y ordenarse en función de su afinidad por el azufre o el principio del oxígeno:
- Según su afinidad decreciente con el azufre (Geoffroy): hierro, cobre, plomo, plata, antimonio, mercurio, oro.
- Según su afinidad decreciente con el oxígeno (Lavoisier): zinc, hierro, manganeso, cobalto, níquel, plomo, estaño, cobre, bismuto, antimonio, mercurio, plata, oro (Dumon, 2019).

De este modo se pone en completa evidencia que existe una profunda conexión entre los fenómenos químicos y eléctricos considerados inicialmente independientes. Esto posibilita señalar que las acciones químicas pueden ser medidas según las cantidades de electricidad o bien que las acciones eléctricas pueden ser medibles en términos de las actividades químicas.

La electrodescomposición de sustancias

En el planteamiento de la relación entre los fenómenos químicos y eléctricos, quienes se dedicaron al estudio de la electrólisis o descomposición de sustancias contribuyeron a la consolidación del nuevo campo fenomenológico de la electroquímica. El abordaje de la electrólisis condujo a preguntas como: ¿cuál es la causa de la descomposición eléctrica? o ¿cuál es la dirección de la corriente eléctrica?, cuyas respuestas establecen criterios para la comprensión de las propiedades de los conductores húmedos y de las acciones que estos generan para dar origen a la electricidad. Además, en su momento, descomponer las sustancias en solución posibilitó organizar su composición elemental o análisis químico.

Ya en los escritos de Volta se identificaban cambios químicos producidos por el paso de la electricidad (véase figura 1.2).

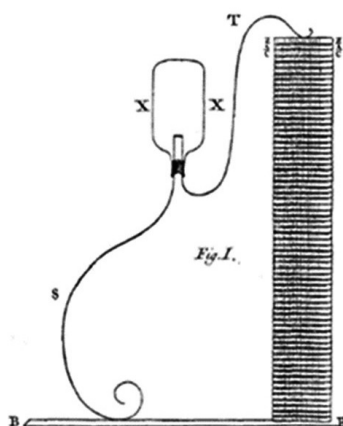


Figura 1.2. Montaje para la recolección de gases producto de una pila voltaica

Fuente: Volta (1800a, p. 4).

En la carta al profesor Brugnatelli, Volta escribe:

El recipiente x-x está lleno de agua destilada. A medida que el extremo del cable TT toca la superficie de la última lámina, las pequeñas burbujas de aire se forman sobre la superficie del cable ss en la parte sumergida en el agua, que crece gradualmente y se forma un chorro continuo de aire, que se recoge en la parte superior del tazón xx. Examinado este aire se encuentra que es aire inflamable. La superficie de los alambres metálicos en pocos minutos ya presenta formación de cales. En los experimentos que realizó el profesor JACQUIN esta mañana, se utilizaron cables de oro, plata, hierro, plomo y latón. Todos estos hilos han descompuesto el agua y han proporcionado una gran cantidad de gas inflamable.⁹ (1800a, p. 4).

Los trabajos desarrollados por Volta y William Nicholson (1753-1815) dejan claro que la acción de la pila se debía al contacto entre los dos metales y un conductor húmedo. En este trabajo ya se plantea la relación entre la tensión eléctrica producida por esta columna con la cantidad de agua descompuesta; también que al medir la cantidad de gas producido, esta es equivalente a la cantidad de agua descompuesta.

En este sentido, la invención y el perfeccionamiento de la pila fue fundamental para generar procesos electrolíticos y conseguir a voluntad el aumento de la tensión que permitía descomponer sustancias por medio de la corriente. Estos efectos no se habían logrado con el galvanismo pues, según Ostwald (1912), las tensiones producidas por un par de metales y un conductor húmedo no eran suficientes. Fueron William Nicholson y Anthony Carlisle (1768-1840) quienes aportaron elementos para profundizar en las relaciones entre los fenómenos físicos y químicos por medio de la descomposición del agua mediante la pila. Humphry Davy (1826) señala que fue este trabajo el que realmente estableció el inicio de la electroquímica en 1800. De hecho, se les atribuye a Nicholson y Carlisle haber obtenido el oxígeno y el hidrógeno,

9 Las citas de Volta (1800a) son traducción libre de los autores.

cada uno en una de las placas de la pila, y haberse percatado de que el agua era ácida en el lugar en el cual se liberaba el oxígeno y alcalina donde se liberaba el hidrógeno (Ostwald, 1912).

Estas observaciones van a adquirir una gran importancia en la constitución de la electroquímica a lo largo del siglo XIX, pues fueron base de los trabajos sobre la relación entre los fenómenos de electrodescomposición y de producción de corriente por efectos químicos, realizados por William Cruikshank (- - 1810), Humphry Davy (1778-1829), Wilhelm Hisinger (1766-1852), Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) y Michael Faraday (1791-1867).

Tal generación de científicos se propuso desarrollar pilas con tensiones cada vez mayores. Entonces se volvió necesario prestar atención tanto a los metales como a las soluciones que componen los conductores húmedos de la pila. Cruikshank, por ejemplo, observa que no es únicamente el agua la que se descompone en la pila: cualquier solución acuosa que se une a la pila formando un circuito por medio de dos alambres libera o disuelve gases alrededor de estos alambres. Se destaca que cuando las soluciones son de sales de plata, zinc, cobre, plomo u otros metales, los efectos observados al cerrar el circuito son precipitación de las sales, liberación de hidrógeno y transformaciones químicas diferentes. Los primeros efectos se observaban en el mismo alambre, mientras que en el otro se desarrollan las otras transformaciones químicas; en otras palabras, los efectos son localizados y no se desarrollan aleatoriamente en uno y otro alambre.

Mediante estos trabajos se concluye que el galvanismo descompone las sustancias presentes en sus elementos y los conduce hacia los alambres. La electricidad dirige en un sentido los componentes básicos de las sales y en el sentido opuesto los componentes ácidos; este fenómeno se produce en todas las partes del circuito. La dirección en la que migran los componentes y el carácter diferente de lo que sucede en cada solución acuosa serán observaciones importantes porque permiten caracterizar las

sustancias que se descomponen para implementar métodos de cuantificación de estas descomposiciones.¹⁰

Humphry Davy añade a estas observaciones nuevos términos que permiten describir con mayor precisión los efectos:

Mostré (en 1801) que el oxígeno y el hidrógeno son producidos de manera separada a partir de una proporción de agua, aunque intervinieron sustancias vegetales y animales; y concebí que todas las descomposiciones podían ser polares. Electricé diversos compuestos en las diferentes extremidades, y descubrí que el azufre y las sustancias metálicas aparecían en el polo negativo, y el oxígeno y el azoe en el polo positivo, aunque los cuerpos que las suministraban estaban separados entre sí.¹¹ (1826, p. 387)

La descomposición advertía una polarización de las sustancias. El hecho de que la materia alcalina (oxígeno y azoe)¹² siempre apareciera en el mismo polo y los ácidos (azufre y sustancias metálicas) en el otro daba cuenta de esta localización de efectos asociada a los polos de la batería de Volta. Davy continúa esta descripción:

He probado que las combinaciones galvánicas podrían estar formadas por metales simples o por carbón y diferentes fluidos principalmente ácidos y álcalis, y que el lado o polo de la sustancia conductora en contacto con el álcali será positiva y la que está en contacto con el ácido, negativa; y en ese mismo año publiqué que cuando dos porciones separadas de agua,

10 En los siguientes capítulos se presenta un método experimental para la recolección de los gases y de las sustancias que se producía en la electrodescomposición.

11 Todas las citas de Davy (1826) son traducción libre de los autores.

12 “Azoe. s.m. Quím. Sustancia simple que unida al calórico o a la materia del calor se reduce a fluido aeriforme o gas azoe, en el cual no pueden vivir los animales ni quemarse ningún cuerpo, y forma la parte no respirable que en cantidad de más de setenta por ciento se encuentra en el aire atmosférico.’ Real Academia Española (1817): Diccionario de la lengua castellana, 5.ª ed. Madrid: Imprenta Real. ‘Ázoe. m. Quím. Sustancia simple, aeriforme, en la cual no pueden vivir los animales, ni quemarse ningún cuerpo, y es uno de los principios constitutivos del aire, de las sustancias animales y de otros cuerpos.’ Real Academia Española (1832): Diccionario de la lengua castellana, 7.ª ed. Madrid: Imprenta Real.” Este vocablo es reemplazado en 1884 por el término Nitrógeno (citado en Gómez de Entrerriá, 2008, p. 159).

conectadas por una vejiga húmeda o fibra muscular, fueron electrificadas, el ácido nitromuriático aparece en el polo positivo y el álcali se fija en el negativo. (1826, p. 387)

La producción de ciertas sustancias en una y otra placa de la pila permitiría entonces determinar la polaridad de las placas tanto como de las sustancias. Algunas de las descripciones elaboradas por quienes estaban realizando electrólisis del agua daban cuenta de lo mismo que Davy: no solo se producía oxígeno e hidrógeno, sino que también aparecían otras sustancias por efecto de la electricidad, como óxidos de metales, azufre, nitrógeno, ácido nitromuriático. A partir de esto, la pregunta acerca de cómo la electricidad descompone sustancias o compone y genera otras sustancias se vuelve necesaria. Al avanzar al respecto Davy expone:

Yo concluí que las combinaciones y descomposiciones por electricidad eran atribuibles a la ley de atracciones y repulsiones eléctricas, y adelanté la hipótesis, “esas atracciones química y eléctrica fueron producidas por la misma causa, actuando en un caso sobre partículas, en el otro sobre las masas”; y que la misma propiedad, bajo diferentes modificaciones, fue la causa de todo el fenómeno exhibido en diferentes combinaciones voltaicas. (1826, pp. 389-390)

Davy atribuye, entonces, la ley de atracciones y repulsiones eléctricas a los efectos de la electrodescomposición, sin embargo, deja abiertas preguntas sobre cómo se producían esas atracciones y repulsiones, si era posible concebir el movimiento de esas sustancias mientras las soluciones eran afectadas por la electricidad y cuántos de esos efectos eran producidos por las acciones químicas entre sustancias. Todas estas preguntas impulsarían mayores observaciones sobre las transformaciones de las sustancias y los metales debido a la electricidad, y se haría necesario identificar los cambios en los metales y en los conductores húmedos bajo la acción de la electricidad.

Cambios en los metales y en las sustancias por el paso de electricidad

Para 1802, cuando Davy empieza su estudio sobre estos efectos, se concebía que solo los metales eran los elementos activos en la pila, pues en proporción a su superficie y número se conseguía mayor o menor acción en la circulación de electricidad. A pesar de esta mirada, Davy considera que la actividad de las soluciones involucradas se efectúa de la siguiente forma:

Cuando dos piezas del mismo cobre pulido, conectadas con los alambres de platino del multiplicador, se introdujeron al mismo tiempo en la misma solución de hidro-azufre de potasa, no hubo acción; pero cuando se introdujeron en sucesión, hubo un efecto eléctrico, a menudo violento si el intervalo de tiempo era considerable —la pieza de metal que se hundía primero sería negativa y la otra positiva. (1826, p. 393)

Su hipótesis para explicar el funcionamiento de la pila indicaba que cuando el contacto entre los metales y el fluido produce un desequilibrio eléctrico, la restauración del equilibrio se consigue a través de los cambios químicos en los elementos de la pila; entonces la circulación de electricidad y su dirección dependen de dichos cambios. En otras palabras, cuando estos cesan, también lo hace la electricidad:

Existen algunas circunstancias singulares relacionadas con la acción química violenta e intensa del cobre sobre las soluciones de hidrosulfuros, que son dignas de ser descritas. Cuando una pieza de cobre conectada con el multiplicador ha estado durante un minuto en una solución fuerte de hidroazufre de potasa, al introducir una pieza de cobre pulido conectada con el otro cable, a menudo se le comunica una carga negativa violenta y momentánea, que envía la aguja a través de una revolución completa:¹³ entonces oscila; y casi inmediatamente regresa, y toma la dirección que indica que la pieza que se hundió por primera vez es negativa. Este efecto continúa por algunos minutos, luego se debilita; finalmente, los dos lados están en equilibrio, y la

13 En esta cita, la aguja a la que se refiere Davy es una aguja imantada que se deflcta por el paso de la electricidad a través de los cables del multiplicador.

pieza que se hundió por primera vez ahora se vuelve positiva con respecto a la otra. (Davy, 1826, p. 394)

El uso de aparatos que daban cuenta de la dirección de la electricidad por la desviación de una aguja imantada, que fueron los detectores de acción eléctrica de la época, como el galvanómetro de Cumming o el multiplicador de Schweigger,¹⁴ permitieron identificar que las transformaciones que sufren las placas de cobre de la pila implican un cambio en la dirección de la electricidad y con ello un cambio en la polaridad (positiva o negativa) de las placas.

Davy añade a su hipótesis que la medida del poder eléctrico de la pila es o puede ser una medida de la intensidad de la unión química de los componentes de las sustancias utilizadas en la interacción:

Hay pocas acciones eléctricas más intensas que las producidas por la operación de los hidrosulfuros sobre el cobre en estas diferentes circunstancias; tanto así que he construido una batería voltaica que descompuso agua, por seis combinaciones consistentes solamente de delgados trozos de cobre, de los cuales una mitad ha sido expuesta a la solución cerca de un minuto antes de la otra mitad: por supuesto, la superficie oxidante estaba en el lado del metal limpio o más recientemente expuesto.

Con el plomo y aleaciones de estaño, plomo y hierro, se tiene el mismo fenómeno, aunque acciones eléctricas mucho más débiles, la superficie metálica que se introduce primero será la superficie negativa; y los principios de esta clase de acción son precisamente los mismos que los del cobre e hidrosulfuros.

14 En el caso del multiplicador de Schweigger, se coloca una aguja magnetizada para contrarrestar el efecto del campo magnético terrestre. El sistema de Schweigger logra amplificar o multiplicar el efecto de una corriente eléctrica sobre una aguja magnetizada. En la medida que se hicieran más giros del cable conductor alrededor del marco de madera se lograba un efecto magnético mayor sobre la aguja magnetizada, lo cual permitía medir y trabajar con corrientes débiles como las que ya habíamos descrito en los sistemas electroquímicos.

Zinc, platino y metales, que no tienen acción química sobre las soluciones de hidrosulfuros, no producen fenómenos de esta clase; plata y paladio, que actúan fuertemente con estas soluciones, generan efectos muy intensos; pero los compuestos que se forman en ellos son positivos con respecto a los metales puros, los fenómenos son al revés de los ofrecidos por los metales más oxidables: la superficie sumergida primero en la solución es la superficie positiva, y mantienen esta relación en soluciones alcalinas, ácidas y salinas, presentando peculiaridades que dependen del cambio de superficie sobre lo cual podría referirme de nuevo después de aquí. (Davy, 1826, p. 395)

Hay diferentes aspectos para destacar en estos fragmentos:

- ▶ La acción eléctrica generada por la batería depende de la acción química entre sustancias: el cobre, el plomo, la plata y el paladio, por ejemplo, tienen una acción fuerte con los hidrosulfuros, produciendo una fuerte acción eléctrica, mientras que en el caso del zinc y el platino no hay acción química con los hidrosulfuros, de modo que no hay acciones eléctricas.
- ▶ La actividad química se observa por las transformaciones que tienen las placas: oxidación y producción de otros compuestos. La superficie (si es de zinc, estaño, hierro o cobre) que primero se sumerge (en soluciones ácidas, salinas o alcalinas) se oxida.
- ▶ La magnitud de la acción eléctrica y su dirección están relacionadas con la acción química entre las sustancias. Así la superficie que se oxida es negativa y la que no lo hace es positiva.

Después de haber descrito algunas transformaciones ocasionadas por las acciones eléctricas y químicas, la pregunta que surge es: ¿cómo determinar la magnitud de estas acciones? Particularmente el trabajo de Michael Faraday sobre este asunto le permitió proponer una teoría general de los fenómenos de descomposición electroquímica. Ostwald la resume de la siguiente manera:

He aquí los resultados generales de esta teoría: los líquidos que conducen electricidad al descomponerse se llaman *electrolitos*. Los líquidos están lejos de ser todos electrolitos. Los líquidos más conductores son las soluciones acuosas ácidas, las bases y las sales; muchas sales son igualmente conductoras en estado de fusión. Al contrario, los cuerpos sólidos son malos conductores (Faraday creía que no eran del todo conductores). La descomposición química no aparece en los puntos donde la electricidad penetra en el electrolito y en los puntos donde la abandona; siguiendo lo habitual, se considera que la dirección de la electricidad es aquella en la cual *la tensión positiva disminuye*, y por la cual *la electricidad positiva se mueve*. Los puntos de entrada y de salida de la corriente son llamados *electrodos*: el punto de entrada es el *ánodo* y el punto de salida el *cátodo*. En el *ánodo* aparecen el oxígeno, los halógenos y los otros elementos no metálicos de los electrolitos; en el *cátodo* aparecen el hidrógeno, los metales y componentes similares a los metales.

Los componentes de las electrólisis conducen la electricidad (o son conducidos por ella) de manera tal que *viajan cantidades equivalentes de los elementos con cantidades equivalentes de electricidad*. Estos componentes son llamados *iones*: aquellos que aparecen en el *cátodo*, es decir, el hidrógeno y los metales, reciben el nombre de *cationes*; aquellos que aparecen en el *ánodo* son llamados *aniones* y son el oxígeno, los halógenos y otras sustancias que se encuentran en combinación con los metales y las sales. (1912, pp. 97-98; énfasis del original)

Estos efectos le permiten a Faraday enunciar las siguientes leyes que llevan su nombre:

- ▶ Las cantidades descompuestas de una sustancia determinada son siempre proporcionales a las cantidades de electricidad que han pasado.
- ▶ Los pesos de los elementos liberados de su combinación, en un tiempo dado, son proporcionales a los equivalentes químicos de estos elementos.

- Las cantidades de sustancias que viajan con cantidades iguales de electricidad son químicamente equivalentes (Ostwald, 1912).

También lo llevan a clasificar los efectos de la electrodescomposición de sustancias:

Cuando una sustancia en descomposición produce en los electrodos aquellos cuerpos no combinados e inalterados que la corriente eléctrica ha separado, entonces pueden ser considerados como resultados primarios, aunque sean ellos mismos compuestos. Así, el oxígeno y el hidrógeno del agua son los resultados primarios; y también lo son el ácido y el álcali (ellos mismos cuerpos compuestos) que se produjeron a partir del sulfato de sosa. [...] Pero cuando las sustancias separadas por la corriente son cambiadas en los electrodos antes de su aparición, entonces dan lugar a resultados secundarios, aunque en muchos casos los cuerpos producidos son elementales. (Faraday, 1849, p. 218).¹⁵

La clasificación se realiza en dos tipos de resultados producto de la electrólisis: los primarios y los secundarios, lo cual expondremos a profundidad en el siguiente apartado.

Efectos primarios y secundarios en la descomposición química de las sustancias por el paso de electricidad

Los efectos primarios suceden por la acción de la electricidad sobre las sustancias en la solución. Un ejemplo es la producción de oxígeno e hidrógeno en la electrólisis del agua. Los secundarios ocurren por las interacciones entre las sustancias que se producen y los electrodos o las sustancias del electrolito. Estos efectos son independientes de la corriente.

15 Todas las citas realizadas de la obra de Faraday (1849) mantienen la paginación del documento original.

Faraday establece dos casos de resultados secundarios:

- ▶ Las sustancias producidas en los efectos primarios originan cambios al interactuar con los electrodos.
- ▶ Las sustancias generadas en los efectos primarios ocasionan cambios sobre las sustancias contenidas en el electrolito.

El primer caso se puede ilustrar a partir de una situación como la siguiente: se realiza una electrólisis con un electrodo positivo de carbono y con un electrolito de ácido sulfúrico diluido. Después de un tiempo de hacer pasar electricidad, se encuentra que en este electrodo positivo hay óxido de carbono y ácido carbónico; sin embargo, no aparece la cantidad de oxígeno que se esperaba como resultado de la descomposición del agua. Esto sucede, según Faraday, porque el oxígeno (resultado primario) actúa sobre el carbono y produce estos resultados secundarios.

Un ejemplo del segundo caso de resultado secundario es el siguiente:

[...] si el electrodo positivo es platina, en una solución de nitrato o acetato de plomo, entonces el peróxido de plomo aparece allí, igualmente aparece un resultado secundario con el primero, pero ahora dependiente de una acción del oxígeno sobre una sustancia en la solución. De nuevo, cuando el amoníaco es descompuesto por los electrodos de platina, el nitrógeno aparece en el *ánodo*; pero, aunque es un *elemento*, también es un resultado *secundario* en este caso, se deriva de la acción química del oxígeno que se produce eléctricamente allí, sobre el amoníaco en la solución (554.). De la misma manera cuando soluciones acuosas de sales metálicas son descompuestas por la corriente, los metales producidos en el *cátodo*, aunque son elementos, también son *siempre* resultados secundarios, y no consecuencias inmediatas de la potencia de descomposición de la corriente eléctrica. (Faraday, 1849, pp. 218-219; énfasis del original)

Esta clasificación de los efectos ayuda a identificar cuáles son los componentes elementales afectados directamente por la electricidad y que migran entre los electrodos, y cuáles no son influenciados por la corriente y son resultado de la actividad química entre sustancias. Faraday encuentra algunos casos en los que el paso de la electricidad produce resultados secundarios, que fueron considerados por otros científicos como resultados primarios. También obtiene resultados que se produjeron en el polo opuesto al esperado. Por ejemplo: una solución de sulfato de amonio, al ser conductor, permite que la electricidad pase a través suyo y que se descomponga la sustancia: nitrógeno en el electrodo positivo (*ánodo*) e hidrógeno en el electrodo negativo (*cátodo*). Al medir los resultados de esta electrólisis encuentra:

Cuando, por múltiples experimentos, se encontró que, utilizando una solución más fuerte o más débil, o una batería más o menos potente, el gas producido en el *ánodo* era una mezcla de oxígeno y nitrógeno, que varía tanto en proporción como en cantidad absoluta, mientras que el hidrógeno en el *cátodo* permanecía constante, no había duda de que el nitrógeno en el *ánodo* era un resultado secundario, dependiendo de la acción química del oxígeno naciente, dirigido a esa superficie por la corriente eléctrica, sobre la solución del amoníaco. Fue el agua, por lo tanto, la que fue electrolizada, no el amoníaco. Además, el experimento no da ninguna indicación real de la tendencia del elemento nitrógeno a uno u otro electrodo; tampoco conozco ningún experimento con ácido nítrico, u otros compuestos de nitrógeno, que muestre la tendencia de este elemento bajo la influencia de la corriente eléctrica, a pasar en cualquier dirección a lo largo de su trayecto. (Faraday, 1849, pp. 220-221; énfasis del original)

Al hacer este análisis con electrolitos como acetato de potasa, ácido nítrico, nitrato de amoníaco, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, entre otros, encontró que, en estos casos, y muchos más, los resultados del paso de electricidad eran de carácter secundario y el agua era la única sustancia electrolizada (Faraday, 1849). En estos casos, el agua es influenciada por la electricidad, y lo que ocurre en los electrodos es el resultado de la acción química. Los elementos siempre se encontrarán en los electrodos.

La medida de la acción electroquímica

Faraday también propone establecer la relación entre los efectos causados en la electrólisis y las cantidades de electricidad involucradas en el proceso. Aborda la problemática de medición y establecimiento de equivalencias en las series V y VII de sus *Experimental Researches in Electricity*.

Reconoce, por una parte, la desviación de la aguja imantada del galvanómetro (recientemente inventado) y, por otra, la descomposición química. Cada uno de estos efectos está vinculado a una clase de fenómeno diferente: en el galvanómetro se produce una deflexión de una aguja imantada por el paso de una corriente eléctrica, por ello es un indicador de la cantidad de electricidad. Por su parte, la cantidad de sustancia descompuesta es indicador de la transformación química. Ambos aspectos son visibles en las electrólisis.

Estudia las condiciones de la descomposición que lo llevan a formular la ley de equivalencia entre cantidad de electricidad y cantidad de sustancia. Al respecto se destacan los siguientes aspectos:

1. La descomposición electroquímica de sustancias no depende de la distancia por la que pasa la electricidad en el electrolito, es decir, la distancia entre los polos por los que entra y sale la electricidad. Para esto, realiza varios experimentos en los que varía la longitud que separa a los polos para ver los efectos de descomposición. Acude a una máquina eléctrica¹⁶ para generar la electricidad que hace pasar por los electrodos a una solución:

[...] cuando un trozo de papel tornasol y un trozo de papel de cúrcuma se combinaban y humedecían en solución de sulfato de sodio, la punta del cable de la máquina (que representa el polo positivo) se coloca sobre el papel tornasol y el punto de recepción del tren de descarga, que representa

16 Faraday, en la serie III de sus *Experimental Researches in Electricity*, describe experimentos y mediciones para mostrar que la electricidad producida por diferentes fuentes es del mismo tipo. Compara la electricidad producida por inducción magnética (máquina eléctrica) y la electricidad generada en una batería voltaica. Sin embargo, encuentra que para efectos del estudio de la electrodeshcomposición es más efectiva la máquina por la intensidad de tensión producida.

el polo negativo, sobre el papel de cúrcuma, bastaron unas pocas vueltas de la máquina para mostrar la producción del ácido en el primero y el álcali en el último, exactamente de la manera efectuada por una corriente volta-eléctrica. (Faraday, 1849, p. 128)

Obtuvo el mismo resultado al conectar los papeles con una cuerda de 4 pies de longitud humedecida en sulfato de sodio (o en yoduro de potasio) y el mismo efecto con una producción de ácido en el polo positivo y de álcali en el polo negativo, con una longitud de 70 pies; aquí las cantidades tampoco se vieron afectadas. En todos los experimentos señala que daba un mismo número de giros a una máquina eléctrica, lo cual daba cuenta de transmitir la misma cantidad de electricidad al electrolito. De esta manera podía afirmar que la cantidad de sustancia descompuesta no depende de la distancia entre los polos siempre que pase la misma cantidad de electricidad:

[...] si el contacto del punto de descomposición conectado con el tren de descarga se hace con papel cúrcuma en contacto con el conductor principal, o con otro papel cúrcuma conectado con este a través de los setenta pies de cuerda, la mancha de álcali para un número igual de vueltas de la máquina tenía la misma intensidad de color. Los mismos resultados ocurrieron en el otro cable de descomposición, ya sea que se usara la sal o el yoduro; y se demostró completamente que esta gran extensión de la distancia entre los polos no produjo ningún efecto sobre la cantidad de descomposición, siempre que se pasara la misma *cantidad* de electricidad en ambos casos. (Faraday, 1849, p. 129; énfasis del original)

2. El contacto de los polos de la máquina con las sustancias en descomposición produce álcali en el polo negativo y ácido en el positivo. En unos casos dejó un solo polo conectado a la sustancia y el otro, por lo tanto, permanencia sin conexión. Aun así, en esta disposición encontró que la sustancia se descomponía en álcali si el polo negativo estaba conectado o ácido si el polo positivo era el que estaba conectado. La hipótesis de Faraday es que el aire actuaba como polo, es decir, es el agente que cierra el circuito:

Estos experimentos fueron variados para incluir la acción de un solo polo metálico, pero no el polo conectado con la máquina. El papel cúrcuma se humedeció en solución de sulfato de sosa, se colocó sobre vidrio y se conectó con el tren de descarga mediante un alambre de descomposición; se colgó un trozo de hilo húmedo, cuya extremidad inferior se colocó frente a un punto conectado con el conductor principal positivo de la máquina. La máquina se trabajó durante algunas vueltas, y el álcali apareció inmediatamente en el punto del tren de descarga que descansaba sobre el papel cúrcuma. Los efectos correspondientes tuvieron lugar en el conductor negativo de una máquina. (Faraday, 1849, p. 129)

Para otros estudiosos de la electrodescomposición, como Theodor Grotthuss (1785-1822), Jean-Baptiste Biot (1774-1862) y Auguste Arthur de la Rive (1801-1873), los polos ejercían acciones de atracción y repulsión sobre los componentes de las sustancias en descomposición, lo cual explicaba la producción de sustancias en los polos. Sus modelos respondían a la relación entre distancias y fuerzas definidas en la electrostática: la fuerza actúa proporcional al inverso del cuadrado de la distancia entre los polos. Sin embargo, para Faraday, la atracción y la repulsión entre los polos y las sustancias en contacto con estos no daban una respuesta satisfactoria al proceso de descomposición electroquímica. Con los experimentos en los que uno solo de los polos genera la descomposición, muestra que los electrolitos se descomponen y sus compuestos no necesariamente se acumulan sobre un polo. Lo que sí es imprescindible para que se produzca la descomposición es la conducción de la electricidad (como también lo describen los otros científicos):

Esta descomposición electroquímica no depende de ninguna atracción y repulsión directa de los polos (es decir, las terminaciones metálicas de la batería voltaica o de las disposiciones de la máquina eléctrica ordinaria) sobre los elementos en contacto con ellos o cerca de ellos, esto parecía muy evidente desde los experimentos realizados en el aire, cuando las sustancias producidas no se acumularon sobre ningún polo, pero, en obediencia a la

dirección de la corriente, fueron producidas, y diría que se expulsaron, en los extremos de la sustancia en descomposición. Pero a pesar de la extrema disparidad en el carácter del aire y los metales, y la diferencia casi total existente entre ellos en cuanto a su modo de conducir la electricidad y de cargarse con ella, tal vez aún se pueda afirmar, aunque hipotéticamente, que las porciones límite de aire eran ahora las superficies o lugares de atracción, como anteriormente se suponía que eran los metales. Para ilustrar este y otros puntos, traté de idear un arreglo mediante el cual pudiera descomponer un cuerpo contra una superficie de agua, así como contra el aire o el metal, y logré hacerlo de manera excepcional. (Faraday, 1849, p. 140)

Se evidencia que los polos pueden variar, cumpliendo este papel los alambres metálicos de la máquina eléctrica, o las placas metálicas de una batería, pero la sustancia en descomposición (o electrolito, como Faraday lo denomina en la serie VII) debe conducir la electricidad, y esta es una condición sin la cual no se produce descomposición.

3. El agua no es la única sustancia que permite la conducción de la electricidad y la descomposición electroquímica. Muchos científicos del momento suponían que el agua era la única sustancia que permite la conducción de la electricidad y la descomposición electroquímica. Sin embargo, al estudiar el trabajo de Davy sobre el funcionamiento de la pila, Faraday nota que la pila funciona con otras sustancias (en estado fluido) como el clorato de potasa, el sulfato de soda, el cloruro de plomo, que generan acciones voltaicas potentes, y por tanto, estas sustancias también se descomponen por el paso de electricidad:

La analogía de la celda de descomposición o experimental con las otras celdas de la batería voltaica hace que sea casi seguro que cualquiera de esas sustancias, que son descomponibles cuando están fluidas, [...] al ser introducida entre las placas metálicas de la batería, podría ser igualmente efectiva que, con agua, si no más. *Sir Humphry Davy* encontró que el litargirio y el clorato de potasa eran efectivos. He construido varios arreglos voltaicos,

y he encontrado que la conclusión anterior es válida. Cuando cualquiera de las siguientes sustancias fundidas se interpuso entre cobre y platina, se produjo una acción voltaica más o menos potente. Nitro; clorato de potasa; carbonato de potasa; sulfato de soda; cloruro de plomo, de sodio, de bismuto, de calcio; yoduro de plomo; óxido de bismuto; óxido de plomo: la corriente eléctrica estaba en la misma dirección que si los ácidos hubieran afectado los metales. (Faraday, 1849, p. 134)

De esta manera el estudio del electrolito cobró importancia en la descripción y explicación de la descomposición química.

4. Faraday acude al galvanómetro para mostrar que en cualquier parte del circuito formado para la descomposición se tiene la misma *influencia eléctrica* sobre la sustancia:

Si los cables de un galvanómetro se terminan en placas, y estos se sumergen en ácido diluido, contenido en un recipiente de vidrio rectangular, conectado en cada extremo con una batería voltaica por polos iguales a la sección del fluido, una parte de la electricidad pasará por el instrumento y provocará una cierta desviación. Y si las placas se mantienen siempre a la *misma distancia entre sí* y en ambos lados del recipiente, siempre paralelas entre sí y se colocan de manera uniforme en relación al fluido, entonces, si están sumergidas cerca del medio de la solución de descomposición, o en un extremo, todavía el instrumento indicará la misma desviación y, en consecuencia, la misma influencia eléctrica. (Faraday, 1849, p. 144; énfasis del original)

5. Considerar la influencia de los polos (la distancia entre ellos y su composición) le permite a Faraday concluir que para una cantidad constante de electricidad, la cantidad de actividad electroquímica también es constante, independientemente de la disposición de los polos:

[...] para una cantidad constante de electricidad, cualquiera que sea el conductor de descomposición, ya sea agua, soluciones salinas, ácidos, cuerpos fusionados, etc., la cantidad de acción electroquímica también es una

cantidad constante, es decir, siempre sería equivalente a un efecto químico estándar basado en la afinidad química ordinaria. (Faraday, 1849, p. 145)

En definitiva, para Faraday, los polos determinan el límite del electrolito y son las compuertas por donde entra y sale la electricidad, pero no ejercen otra acción. La electricidad, por su parte, es la causa de la descomposición de las sustancias que atraviesa y modifica la afinidad química entre los componentes del electrolito, y siempre que haya otros componentes con los cuales recombinarse se dará el proceso de descomposición. Así la producción de metales o sales en los polos se debe a la presencia de otras sustancias con las que son afines. Lo mismo sucede en el caso de los gases que se liberan, los ácidos y álcalis que quedan en el fluido que rodea los polos (la explicación de la descomposición por la atracción de los polos no da cuenta de estos casos en los que las sustancias no quedan unidas a los polos):

Supongo que los efectos se deben a una modificación, por la corriente eléctrica, de la afinidad química de las partículas a través de las cuales pasa esa corriente, lo que les da el poder de actuar con mayor fuerza en una dirección que en otra, y consecuentemente ellos viajan por una serie de descomposiciones y recomposiciones sucesivas en direcciones opuestas, y finalmente causan su expulsión o exclusión en los límites del cuerpo bajo descomposición [...]. No creo que una sustancia pueda transferirse en la corriente eléctrica más allá del punto donde deja de encontrar partículas con las que puede combinarse. (Faraday, 1849, p. 151)

Es notable que si la afinidad de los componentes de la sustancia es muy fuerte, la electricidad producida por la pila no podrá descomponerlo. En caso contrario, la capacidad de descomposición del electrolito está vinculada con la capacidad de conducir electricidad:

[...] la conclusión es casi irresistible, que en los electrolitos el poder de conducción de la electricidad a través de la sustancia depende de su capacidad para descomponerse; que tiene lugar solo mientras se están descomponiendo y que es proporcional a la cantidad de elementos separados. (Faraday, 1849, p. 201)

6. La relación entre cantidad de corriente y cantidad de sustancia descompuesta se establece así por Faraday: deflexiones iguales de la aguja corresponden a cantidades iguales de sustancias descompuestas, en tiempos iguales, sin que la fuente de electricidad tenga incidencia. De aquí que, según la ley de Faraday, cantidades descompuestas de una sustancia determinada son siempre proporcionales a las cantidades de electricidad que han pasado por esta. Y las cantidades de sustancias que viajan con cantidades iguales de electricidad son químicamente equivalentes. Para Ostwald, esta ley constituye “la primera concepción numérica, o cuantitativa, de un fenómeno electroquímico” (1912, p. 97).

Llegar a esta importante formulación sintética de los fenómenos electroquímicos implicó estudiar la dependencia de la transformación de las sustancias con respecto al tamaño de los electrodos, las concentraciones de las soluciones, la clase de sustancias en solución y la intensidad de la electricidad. Además, se diseñó el voltaelectrómetro (véase figura 1.3) como un instrumento de medida que pasó a ocupar un lugar destacado en las investigaciones para relacionar las cantidades de sustancia descompuestas con las cantidades de electricidad involucradas.

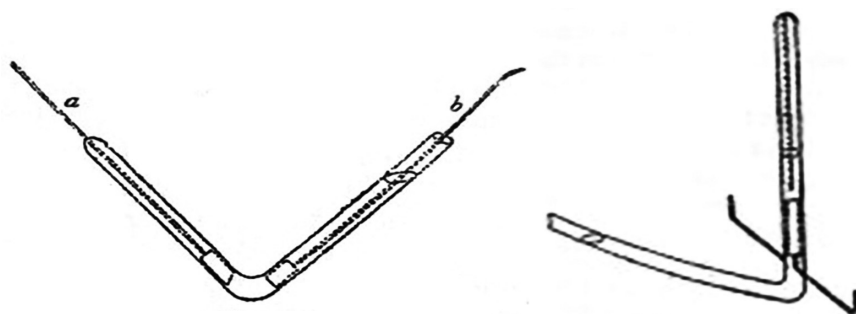


Figura 1.3. Voltaelectrómetro

Fuente: Faraday (1849, p. 208).

Faraday describe uno de los voltaelectrómetros diseñados de la siguiente manera:

El tubo se dobla en el centro; un extremo está cerrado; en ese extremo se fija un alambre y una placa “a”, introduciéndolo hacia abajo [como se muestra en la figura (fig. 23)],¹⁷ que cuando esté en la posición indicada, estará tan cerca del ángulo como sea posible, adecuado para la recolección de todo el gas que se produzca, en el extremo cerrado del tubo. El plano de esta placa también es perpendicular (720.). La otra terminación metálica “b”, se introduce en el momento en que se debe efectuar la descomposición, acercándose lo más posible al ángulo, sin que el gas pase de él hacia el extremo cerrado del instrumento. El gas que se produjo en este lugar se deja escapar. (Faraday, 1849, p. 208)

En la construcción de los voltaelectrómetros se deben tomar precauciones para que los gases, que se producen en los electrodos positivo y negativo, no se recombinen o se mezclen; además, los alambres o hilos metálicos deben ser aislados para no producir efectos colaterales en la solución, asegurándose así que “toda la electricidad que pasa a través de cada uno de ellos también será transmitida a otro” (Faraday, 1849, p. 209).

Faraday utiliza agua acidulada para evitar la producción de resultados secundarios en la descomposición y se obtienen con facilidad solo los gases, haciendo sencillo recolectarlos y tomarlos como referente para realizar otras mediciones.

También estudia los tamaños y las formas de las placas de los electrodos para determinar su efecto en la medida de la cantidad de electricidad que pasa en un tiempo determinado en el que es posible descomponer cantidades iguales de sustancia (tiene como referente la relación entre los gases de oxígeno y de hidrógeno resultado de la electrodescomposición del agua). De este trabajo deduce que la “variación en el tamaño de los electrodos no causa variación en la acción química de una cantidad dada de electricidad sobre el agua” (Faraday, 1849, p. 212).

17 Esta numeración de las figuras corresponde a la señalada en la obra de Faraday (1849).

Sucesivamente acude a diferentes montajes para estudiar la influencia de la solubilidad de los gases producidos en las soluciones, el efecto de la variación de la intensidad de la corriente eléctrica que atraviesa los conductores y el efecto de la variación de la fuerza de la solución que se utiliza, para lo cual se agregan varios ácidos fuertes, sales o hidróxidos:

El *tercer punto*, respecto al cual se probó el principio de igual acción electroquímica sobre el agua, fue la *variación de la fuerza de la solución utilizada*. Para convertir el agua en un conductor, se le había añadido ácido sulfúrico (707.); y no parecía improbable que esta sustancia, junto con muchas otras, pudiera hacer que el agua estuviera más sujeta a la descomposición y que la electricidad siguiera siendo la misma en cantidad. Pero tal no fue el caso. El ácido sulfúrico diluido, de diferentes concentraciones, fue introducido en diferentes aparatos de descomposición y sometido simultáneamente a la acción de la misma corriente eléctrica (714.). Se produjeron ligeras diferencias, como antes, a veces en una dirección, a veces en otra; pero el resultado final fue que se descompuso *exactamente la misma cantidad de agua en todas las soluciones con la misma cantidad de electricidad*, aunque el ácido sulfúrico en algunas de ellas era setenta veces mayor que en otras. (Faraday, 1849, p. 213; énfasis del original)

Al finalizar este proceso se consigue identificar condiciones experimentales en las cuales el tamaño de los electrodos o la concentración de las sustancias disueltas en el agua o la variación en la intensidad de la corriente eléctrica no son importantes, y esto permite afirmar que:

[...] el principio muy extraordinario e importante con respecto al AGUA, que cuando se somete a la influencia de la corriente eléctrica, una cantidad de la misma se descompone exactamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado, a pesar de las mil variaciones en las condiciones y circunstancias bajo las cuales puede ser colocada en ese momento; y más aún, cuando la interferencia de ciertos efectos secundarios (742. y ss.), junto con la solución o recombinación del gas y la producción del aire, se

protegen, los productos de la descomposición pueden ser recolectados con tal exactitud, que permiten una excelente y valiosa medición de la electricidad involucrada en su producción. (Faraday, 1849, p. 215; énfasis del original)

Con esto Faraday garantiza que el instrumento determina con exactitud la acción electroquímica que se ha generado.¹⁸ La recolección de los productos de la electrodescomposición y las relaciones que se puedan establecer en estos será importante para que el voltaelectrómetro sea un instrumento de medida.

En muchos casos, cuando el instrumento se utiliza como *norma comparativa*, o incluso como *medida*, puede ser deseable recoger solo el hidrógeno, ya que es menos susceptible de absorción o desaparición que el oxígeno, mientras que al mismo tiempo su volumen es tan grande que lo convierte en un indicador bueno y sensato. [...]

[...] cuando se usa como una *medida absoluta*, será necesario que la presión barométrica y la temperatura sean tomadas en cuenta, y que la graduación de los instrumentos sea a una escala; las centésimas y divisiones más pequeñas de una pulgada cúbica son bastante adecuadas para este propósito, y la centésima puede ser tomada muy convenientemente como una indicación de un grado de electricidad. (Faraday, 1849, p. 216; énfasis del original)

Estudiar los efectos de la electrodescomposición en los electrodos le permitió a Faraday estimar el volumen de hidrógeno producido en uno de los electrodos como referente de la acción electroquímica. Como se describió en el anterior apartado, los productos de la electrodescomposición no siempre son de la misma clase: se pueden encontrar resultados primarios en los electrodos, que darían cuenta de los componentes del electrolito; pero en otros casos, las sustancias que se producen se deben a

18 Nos detenemos en este aspecto para reiterar que los instrumentos son fruto de las concepciones, de las preguntas, de las formas de comprender y de mostrar los efectos que queremos caracterizar y cuantificar.

la interacción entre los productos de la electrólisis y los polos o de estas con las sustancias del electrolito.

En algunos de estos casos, solo se puede recolectar el hidrógeno porque no se produce oxígeno. De esta manera, es favorable establecer una escala de grados de electricidad a partir de la escala de volumen de hidrógeno producido. Teniendo en cuenta lo anterior, los trabajos experimentales de Faraday adquieren una especial riqueza en:

- ▶ La formulación final de las leyes de electrodescomposición, que son las que mejor expresan la equivalencia entre la cantidad de sustancia transformada y la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución en un tiempo determinado.¹⁹
- ▶ La comprensión y el desarrollo de una mirada conceptual sobre estos procesos y una formulación de la teoría de los *iones*, de la que hablaremos en el siguiente apartado.

Introducción a la idea de ion

En los trabajos que hemos analizado en los apartados anteriores se destaca cómo paulatinamente se establecen las condiciones en las cuales se presentan los cambios químicos asociados a la actividad eléctrica de metales y electrolitos. Se describe también cómo se cuantificaron estas acciones. En este apartado introduciremos algunos elementos que dan origen a la idea de *ion*.

Una de las preguntas importantes que aparece en estos estudios es: ¿qué hace que la solución electrolítica se descomponga? Es decir, ¿qué acción o fuerza induce a que el electrolito envíe algunos de sus componentes a un electrodo o a otro? Para un buen grupo de científicos del siglo XIX, la

19 Complementario a los desarrollos de Faraday, Gay-Lussac y Thenard (1811) publican en *Recherches Physico-chymiques* una memoria sobre la pila en la cual emplean la descomposición química como medida de la electricidad de la pila voltaica.

descomposición de sustancias podía ocurrir por la acción de las fuerzas eléctricas que se generan en los electrodos. Ellos pensaban que, como ocurre en el caso de fenómenos electrostáticos, materiales cargados positiva o negativamente podían ser repelidos o atraídos por los electrodos en relación con el signo de su carga. Esta teoría tuvo una gran acogida y fue muy defendida por los físicos de la época, en la medida en que ellos consideraban que estas fuerzas eléctricas de descomposición se comportarían como la fuerza de Coulomb, por lo tanto, se suponía que las fuerzas eléctricas causantes de la descomposición dependían de la distancia entre los electrodos y las sustancias separadas que viajaban de un lugar a otro dentro del electrolito.

Faraday, sin embargo, mostraba que había características distintas de estas acciones, por ejemplo: que cuando existe conducción eléctrica, se produce la descomposición, y cuando cesa la descomposición, se interrumpe también la conducción. Esta observación hace notar que la acción no ocurre únicamente en los polos o electrodos, sino también a causa de los electrolitos, en relación con lo cual surgen para él las siguientes preguntas:

- ¿Puede ser la conducción una consecuencia del acto de descomposición? [...]
- ¿La solidificación, al encadenar las partículas a sus lugares, impide la conducción bajo la influencia de la agregación, y evita su separación final de la forma que se necesita para la descomposición? (Faraday, 1849, pp. 118)

Supone entonces que:

[...] el poder conductor de los cuerpos en cuanto pasan del estado sólido al líquido, ofrece un carácter nuevo y extraordinario, cuya existencia, hasta donde yo sé, no se había sospechado antes; y parece estar relacionado, de manera importante, con algunas propiedades y relaciones de las partículas de materia que ahora puedo señalar brevemente... (Faraday, 1849, p. 117)

Así pues, para Faraday estos procesos podían ser explicados por una acción corpuscular interna, ejercida de acuerdo con la dirección de la corriente eléctrica y vinculada con la afinidad de los cuerpos presentes:

El cuerpo en descomposición puede considerarse como una masa de partículas actuantes, todas aquellas que están incluidas en el curso de la corriente eléctrica contribuyendo al efecto final; y es debido a que la afinidad química ordinaria se alivia, debilita o neutraliza parcialmente por la influencia de la corriente eléctrica en una dirección paralela al curso de esta última, y se fortalece o se agrega en la dirección opuesta, que las partículas combinadas tienen un efecto o tendencia a seguir direcciones contrarias. (Faraday, 1849, p. 120)

Esta masa de partículas actuantes puede ser positiva o negativa y se dirige hacia los polos no por atracción o repulsión sino por afinidad química. Faraday llamó *aniones* a aquellas que viajan al electrodo positivo y *cationes* a aquellas que se desplazan al electrodo negativo, y en general, denominó *iones* a cualquiera de estas migraciones de materia.

Esta idea de *ion*, vinculada a la de afinidad química, se fortalece en las relaciones de equivalencia de cantidad de sustancia descompuesta con las cantidades de electricidad involucrada en el proceso. Así, un *ion* puede identificarse como una unidad de electricidad en las sustancias descompuestas e implica que la descomposición solo depende de la cantidad de electricidad que circula por el electrolito. De modo que su teoría de la electrodescomposición a causa de la acción de fuerzas internas de la materia queda explicada así:

Yo supongo que los efectos [de descomposición] se deben a una modificación, producida por la corriente eléctrica, de la afinidad química de las partículas a través o por medio de las cuales la corriente está pasando, dándoles el poder de actuar con más fuerza en un sentido que en el otro y haciéndoles viajar consecuentemente por medio de una serie de sucesivas descomposiciones y recomposiciones en sentidos opuestos, [...] No creo que una sustancia pueda ser transportada en la corriente eléctrica, más allá del punto donde deja de encontrar partículas con las que pueda combinarse. (Faraday, 1849, p. 151)

Los efectos que tienen lugar cuando se colocan en el circuito eléctrico una sucesión de sustancias conductoras descomponibles y no descomponibles como, por ejemplo, cables y soluciones, o aire y soluciones, se explican en esta sección de la manera más simple posible por la visión teórica que he dado, como consecuencia de la reacción de los constituyentes de cada porción de materia descomponible, se afectan es por la acción de la corriente eléctrica; porciones de los elementos próximos o últimos proceden en la dirección de la corriente en la medida en que encuentren materia de tipo contrario capaz de efectuar su transferencia y ser igualmente afectados por ellos; y donde dejan de encontrar tal materia, evolucionan en su estado libre, por ejemplo, sobre las superficies de metal o aire limitando la extensión de la materia descomponible en la dirección de la corriente. (Faraday, 1849, p. 164)

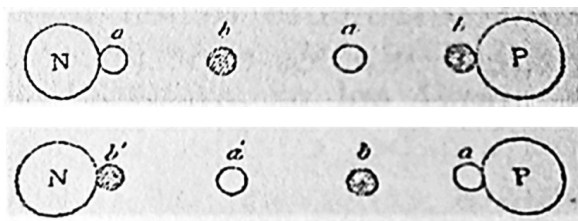
En síntesis, Faraday encuentra que los efectos de descomposición de sustancias electrolíticas se deben a la modificación por la corriente eléctrica y a la afinidad química de las partículas a través de la cual pasa esta corriente. La afinidad es la causa de la potencia para actuar más forzosamente en una dirección que en otra, y por lo tanto, hace migrar cantidades de sustancia a través de una serie de descomposiciones y recomposiciones sucesivas en direcciones opuestas, causando finalmente su expulsión o extrusión en los límites del cuerpo en descomposición (electrodos) y la cantidad de sustancia descompuesta es mayor o menor si la cantidad de corriente es mayor o menor. Si el efecto de descomposición se puede describir por la acción de la corriente que atraviesa el electrolito, entonces, el efecto no obedece a la acción de los polos. Estos se podrían pensar como puertas o superficies a través de las cuales la electricidad entra o sale de la sustancia en descomposición; limitan la extensión de esa sustancia por la que circula la corriente siendo la terminación en esa dirección.

Así, por primera vez, Faraday explica la descomposición química con precisión en términos de la corriente eléctrica que pasa a través del electrolito. Se empeña en mostrar que la suma de las descomposiciones químicas es constante para cualquier sección perpendicular del electrolito que se

descompone y es uniforme en su naturaleza. Encuentra que la distancia de los electrodos es independiente de las acciones electrolíticas, siempre y cuando la corriente sea constante. Rechaza, entonces, la teoría de las atracciones o repulsiones que le resultaba insuficiente para la descripción de estos procesos, y en su lugar, da origen a la teoría de los iones libres.

En síntesis, se puede pensar que las reacciones químicas ocurren por fuerzas de atracción que ejercen los polos sobre las sustancias que circulan en la solución de electrolitos, con lo cual se atribuye la acción de electrodescomposición a fuerzas externas; sin embargo, como mostramos anteriormente, Faraday la vincula con las fuerzas de afinidad. Así su teoría de la electrodescomposición sienta las bases para plantear que los efectos se deben a fuerzas internas de la materia.

En las figuras 1.4 y 1.5 se establece que un compuesto ab se separa en virtud del paso de la corriente eléctrica, en partículas a y b , pero las partículas a o b viajan hacia los polos porque pueden establecer de nuevo afinidades con otras partículas b o a , respectivamente. De modo que cuando a llega al polo positivo o negativo se libera.



Figuras 1.4 y 1.5. Teoría de la descomposición electroquímica según Faraday

Fuente: Faraday (1849, p. 149).

Nota: Figura 1.4. Las partículas a viajan de un polo al otro porque se encuentran con partículas de tipo opuesto b y en virtud de su afinidad son impulsadas hacia adelante.

Figura 1.5. Cuando la partícula a llega al polo, queda liberada ya que la partícula b con la cual estaba en combinación genera ahora mayor atracción por la partícula a' que está antes en el camino.

Con esto, la idea de los iones libres queda bastante consolidada y es utilizada por otros científicos en desarrollos posteriores de la electroquímica.

Consideraciones finales

A lo largo de este capítulo, se presentó el estudio histórico-crítico de los fenómenos que dieron origen al campo de la electroquímica y se mostró el proceso de consolidación conceptual alrededor de las acciones eléctricas en la pila voltaica, que se desarrolla con los procesos electrolíticos y que culmina con la idea de ion. Este tipo de estudios detallados, que habitualmente no aparece en los libros de texto, nos ha permitido identificar dos aspectos que consideramos importantes para la enseñanza de las ciencias:

1. Reconocer tanto las problemáticas como las diversas preguntas que surgen y se modifican en el contexto del progreso de un campo fenomenológico. En este caso, se destaca que en la historia de los fenómenos eléctricos existen etapas de unificación de efectos en apariencia distintos. En la primera, se consideran distintas clases de electricidad según si los efectos son atracciones o repulsiones entre cuerpos electrizados, chispas eléctricas o efectos de la electricidad animal. Después de un proceso arduo de comparación de estos efectos, diseño y uso de artefactos especiales, y comprensión conceptual de las manifestaciones de la electricidad, se pueden identificar como fenómenos de la misma clase. En la segunda etapa, campos de estudio inicialmente distintos como los procesos eléctricos que ocurren en las pilas voltaicas son asociados a los cambios químicos de las sustancias, lo cual genera un nuevo campo de estudio como la electroquímica, cuyos efectos son asociados a la descomposición de sustancias y a la acción de las corrientes eléctricas. Ese vínculo entre cambios eléctricos y cambios químicos y viceversa, deriva en la idea de ion, a través de la cual es posible dar explicación a las migraciones de sustancia que se observan en estos cambios. Estas etapas están enriquecidas por una serie de prácticas experimentales para la producción de efectos y explicaciones que, para nosotros, son un terreno fértil para abordar esta serie de asuntos en la enseñanza de fenómenos eléctricos, químicos y electroquímicos para una comprensión amplia de la electricidad.

2. Reconocer las dificultades de los procesos de organización conceptual. Estos estudios muestran cómo las problemáticas que se desarrollan en uno o diversos campos fenomenológicos no tienen una ruta de desarrollo única, simple y directa. En el análisis de estas series de fenómenos se tuvo que identificar si los efectos ocurridos en las composiciones de pilas se debían a los metales o a las soluciones o a ambos. Se notó la dificultad para describir o dar explicación a efectos que podían considerarse primarios, pero que resultaron en secundarios dentro de las acciones ocasionadas por el paso de corriente en la descomposición de sustancias. Fue necesario preguntar si las causas de las descomposiciones eran externas al electrolito o internas según el comportamiento de las sustancias, entre otros múltiples cuestionamientos. En la resolución de estas problemáticas, el ejercicio de desarrollo conceptual, de descripción, de argumentación, además del despliegue experimental señalado en el apartado anterior, llevan a los procesos de comprensión teórica que se van estructurando a medida que se va ampliando un dominio fenomenológico.

Así pues, se resalta que los estudios histórico-críticos muestran los procesos de comprensión conceptual y estructuración teórica en ciencias en un despliegue de un conjunto de acciones que gradualmente se consolidan en sistemas más completos. Estos estudios indican, como lo señala Pierre Duhem (1906), que a partir de los primeros esbozos, se van modificando y sustentando conceptualizaciones en íntima relación con la organización experiencial, sin que ello sea el producto repentino de una creación sino, por el contrario, el resultado lento y progresivo de una selección de hipótesis que se representan y se estructuran esquemáticamente en forma de símbolos y leyes. Tener este panorama en mente aporta a los docentes una visión clara del proceso constructivo de la ciencia, y se espera, que ello derive en prácticas de aula cargadas de sentido e intencionalidad cuando se abordan los procesos de enseñanza.

Referencias

- Ayala, M. M., Malagón, J. F., Sandoval, S. y Garzón, M. (2018). Constitución de un dominio fenomenológico para la enseñanza de las ciencias implicaciones desde el estudio del caso del fenómeno voltaico. *Revista Ensaio Pesquisa Em Educação Em Ciências*, 20, 1-23. <http://dx.doi.org/10.1590/1983-211720182001017>
- Ayala, M. M., Malagón, J. F. y Sandoval, S. (2014). El lenguaje y la construcción de fenomenologías: el caso del efecto Volta. *Revista Brasileira de História da Ciência*, 7(2), 203-213.
- Chang, H. (2010). The Hidden History of Phlogiston. How Philosophical Failure Can Generate Historiographical Refinement. *HYLE. International Journal for Philosophy of Chemistry*, 16(2), 47-79.
- Davy, H. (1826). The Bakerian Lecture. On the relations of electrical and chemical changes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 116, 383-422.
- Duhem, P. (1906). *La theorie physique, son objet et sa structure*. Chevalier et Rivière Éditeurs.
- Dumon, A. (2019). L'origine des concepts d'oxydation et de reduction. *L'Actualité Chimique*, (441), 63-70.
- Faraday, M. (1849). *Experimental Researches in Electricity* (vol. 1). University of London.
- Galvani, L. (1791). *De viribus electricitatis in motu musculari [Le forze elettriche nel movimento muscolare]* (E. Benassi, traducción al italiano). https://web.archive.org/web/20060508074349fw_/http://cis.alma.unibo.it/galvani/textus.html
- Garzón, M., Tarazona, L., Sandoval, S., Malagón, J. F., Ayala, M. M. (2020). El efecto Volta. Un caso de estudio sobre la producción de efectos sensibles y los procesos de teorización en ciencias. *Revista Ensaio Pesquisa Em Educação Em Ciências*, 22, 1-22. <http://dx.doi.org/10.1590/1983-21172020210113>
- Gay-Lussac, L. y Thenard, L. J. (1811). *Recherches physico-chimiques, Sur le pile* (t. 1) (pp. 1-73). Paris.

- Gómez de Entrerría, J. 2008. Ázoe, azote, nitrógeno. *Panace*, ix(28), 158-159. https://www.tremedica.org/wp-content/uploads/n28_entremeses-enterrria.pdf
- Mellado, F. (1855). *Enciclopedia moderna. Diccionario universal*. Establecimiento Tipográfico de Mellado.
- Ostwald, W. (1912). *L'évolution de l'électrochimie*. Librairie Félix Alcan.
- Sandoval, S., Malagón, J. F., Garzón, M., Ayala, M. M. y Tarazona, L. (2018). *Una perspectiva fenomenológica para la enseñanza de las ciencias*. Fondo Editorial Universidad Pedagógica Nacional.
- Volta, A. (1800a). Lettera del prof. Alessandro Volta al prof. Brugnatelli sopra alcuni fenomeni chimici ottenuti col nuovo apparecchio elettrico. *Opere* (vol. 2). Editore-Libraio della Real Casa Milano.
- Volta, A. (1800b). On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 90, 403-431. [Trad. E. Sallent del Colombo]. Volta, A. (2000). *Llull: Revista de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias y de las Técnicas*, 23(48).

Capítulo 2.

Estudio experimental de los fenómenos electroquímicos relacionados con la oxidación y la descomposición de sustancias

Liliana Andrea Barragán Guerrero
María José Cortés Parra
Sandra Sandoval Osorio
José Francisco Malagón Sánchez
Marina Garzón Barrios
Liliana Tarazona Vargas

Introducción

En el anterior capítulo se presentó el estudio histórico-crítico adelantado sobre algunos trabajos de científicos que contribuyen a establecer una relación experimental entre los fenómenos químicos y los eléctricos. Como parte de la actividad investigativa, las estudiantes auxiliares de investigación, vinculadas al grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC[^]EC), durante los años 2018 y 2019, realizaron algunas prácticas experimentales de los fenómenos relacionados con la oxidación y reducción de los metales, la construcción de una escala de oxidación de un grupo de metales y la descomposición de sustancias en la electrólisis del agua y del cloruro de estaño II con electrodos de estaño y cobre; prácticas que son descritas y analizadas en este capítulo.

Es de especial interés este trabajo porque para el diseño e interpretación de los resultados experimentales obtenidos se volvió al análisis de algunos textos: *Experimental Researches in Electricity* (Faraday, 1849) y *The Bakerian Lecture. On the relations of electrical and chemical changes*

(Davy, 1826), en los cuales estos autores estudian los efectos relacionados con la descomposición y conductividad de las sustancias.

El papel del electrolito en los procesos de generación de fluido eléctrico y descomposición de las sustancias

En el capítulo anterior, se presentó el estudio realizado por Galvani sobre los fenómenos de producción de electricidad en animales eléctricos, como el pez torpedo y no eléctricos como las ranas. Se mencionó que Galvani concluyó que las descargas eléctricas determinan las contracciones musculares; también que estos trabajos fueron la base de investigaciones posteriores de Ritter y Volta. En 1792, este último retomó el estudio de Galvani, iniciando su propia investigación acerca del efecto del fluido eléctrico sobre los músculos o tejidos sensibles. En ese contexto surgen nuevas preguntas en la investigación del fluido eléctrico y la importancia del contacto entre metales. Un primer acercamiento al análisis de los agentes de la circulación del fluido eléctrico indica que los metales, y no el conductor húmedo, son los que tienen un papel activo en la producción de electricidad. Inicialmente, Volta no se pregunta sobre el papel que cumple el conductor húmedo en la conducción del fluido eléctrico: supuso que este solo era un intermediario que mejoraba el contacto de los metales. Sin embargo, luego concluye que para generar electricidad se necesitan tres conductores, dos metales diferentes y un conductor húmedo, que llama conductor de segunda clase.

Ritter, en 1792, insinúa un papel activo para los conductores húmedos, al estudiar las reacciones de precipitación de los metales en soluciones de sales de estos mismos metales, y suponer “que la serie de los metales, tal como la que Volta había establecido, era idéntica a la serie donde los metales eran organizados en términos de su afinidad decreciente por el oxígeno” (Ostwald, 1912, p. 70). Sin embargo, el papel fundamental del conductor húmedo, según lo establece Davy (1826), solo va a ser verdaderamente estudiado hasta cuando Nicholson y Carlisle, en 1800, descomponen agua utilizando la pila de Volta.

De estos estudios y otros más realizados durante las tres primeras décadas del siglo XIX sobre el papel del electrolito —que no se abordan en este capítulo— surgen otras interpretaciones. Davy, por ejemplo, establece una relación entre la electricidad y la descomposición química de las sustancias y llega a la conclusión de que las descomposiciones de las sustancias (sales, ácidos o bases), por el paso de electricidad a través de las respectivas soluciones, se relacionan con la fuerza de atracción eléctrica. Él plantea entonces como hipótesis “que la atracción química y la eléctrica son producidas por la misma causa, actuando en un caso sobre las partículas, en el otro sobre las masas” (Davy, 1826, p. 389) y agrega que “la misma propiedad, bajo diferentes modificaciones, era la causa de todos los fenómenos exhibidos por las diferentes combinaciones voltaicas” (Davy, 1826, p. 390).

De acuerdo con Quintanilla et ál.,

Los aportes de otros científicos como Oersted, Ampère y Liebig van configurando la teoría electroquímica que posteriormente Berzelius logra interpretar en función de las proporciones de materia que se combina y de los flujos eléctricos que estaban implicados. “Es claro que la misma causa, que produce las combinaciones o las descomposiciones como la pila eléctrica, deben cooperar también en los mismos fenómenos fuera de esta” (Berzelius, 1811, p. 257). Así, él pretendía no solo explicar el cambio químico sino el carácter electropositivo o negativo que tenían las sustancias en relación a las otras sustancias con las cuales reaccionaba. (2010, p. 141)

Finalmente, Faraday, a pesar de que contradice las teorías que había propuesto Davy para comprender los procesos de descomposición por el paso de la electricidad, sí coincide con él en plantear relaciones entre la afinidad y la electricidad, lo cual expresa así:

[...] para una cantidad constante de electricidad, cualquiera sea el conductor en descomposición, agua, soluciones salinas, ácidos, cuerpos fundidos, etc., la cantidad de acción electroquímica es también una cantidad

constante, es decir, sería siempre equivalente a un efecto químico y patrón basado en la afinidad química común. (1849, p. 105)

Estudiar estas relaciones con fines pedagógicos es una de las principales intencionalidades del próximo apartado.

Construcción de una escala de oxidación y una de tensión eléctrica a partir del estudio de los fenómenos voltaicos

El electrolito no es un intermediario en la producción del fluido eléctrico, sino que es un importante objeto de estudio en el campo de la electroquímica. Por esta razón, se presentan algunas prácticas experimentales que tienen la intención de:

- ▶ Reconocer algunos efectos de las reacciones que producen los electrolitos sobre los metales, que hoy en día identificamos como procesos de oxidación. Estas actividades, a su vez, llevan a organizar las escalas de oxidación e insinuar el vínculo entre fenómenos eléctricos y químicos.
- ▶ Identificar y describir efectos que se producen en los electrolitos bajo la acción del fluido eléctrico, y que derivan en la descomposición de las sustancias.

Oxidación de metales sumergidos en soluciones de ácido sulfúrico

De acuerdo con los trabajos realizados por Volta, Ritter y Ostwald, entre otros, se propone una actividad experimental acerca de la ley de tensiones, teniendo en cuenta la importancia de los metales y la influencia del conductor húmedo.

Se realizó un montaje donde se pusieron 3 mililitros (mL) de una solución 1,0 molar (M) de ácido sulfúrico en frascos de vidrio; luego se depositó una lámina de cada metal, Cu, Zn, Al, Fe, y Ag, previamente pesada, como se muestra en la figura 2.1. Se registró el peso de la lámina cada día, durante

un periodo de siete días, con el fin de establecer su variación. Con los datos registrados se trazaron las figuras que se presentan a continuación, junto con la descripción de los cambios estudiados.



Figura 2.1. Montaje para la oxidación de placas metálicas

Fuente: elaboración propia.

Los resultados obtenidos para cada uno de los metales ayudan a reconocer si el metal empleado se oxidó o se redujo, lo cual se determina por la producción del óxido correspondiente y su efecto en la variación de la masa del metal. A continuación, se detallan estos resultados.

Cobre

La mayoría de los días, exceptuando el día 1, el cobre perdió peso y tomó una tonalidad oscura (véase figura 2.2).

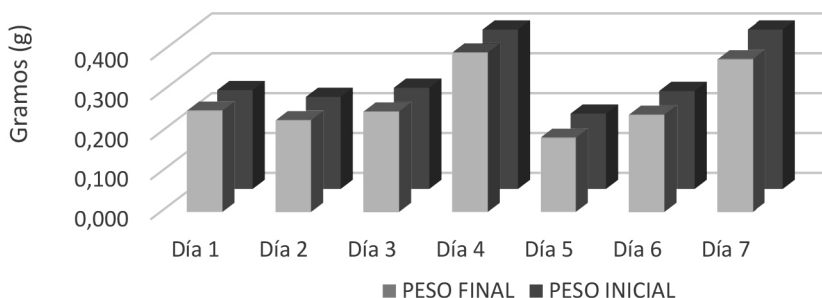
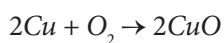


Figura 2.2. Resultados de la lámina de cobre

Fuente: elaboración propia.

El cobre en presencia de un ácido fuerte como el ácido sulfúrico puede reaccionar de la siguiente manera: $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O$; sin embargo, como no se observó la formación de un precipitado, y considerando las condiciones de temperatura y concentración 1,0 M del ácido sulfúrico, se puede establecer que no se presentó esta reacción. Al contrario, la coloración en el metal, los cambios de peso en las láminas y la aparición de manchas oscuras son efectos que se asocian a una reacción de oxidación debido a la presencia de un agente oxidante fuerte como el oxígeno, proveniente de la atmósfera. Se generó entonces la siguiente reacción general:



Zinc

Al entrar en contacto con el ácido sulfúrico, el zinc registra cambios como la presencia de burbujeo, la solución comienza a tornarse color gris y en el transcurso de los días la lámina presenta una tonalidad negra. Durante los siete días, las láminas de zinc perdieron peso (véase figura 2.3).

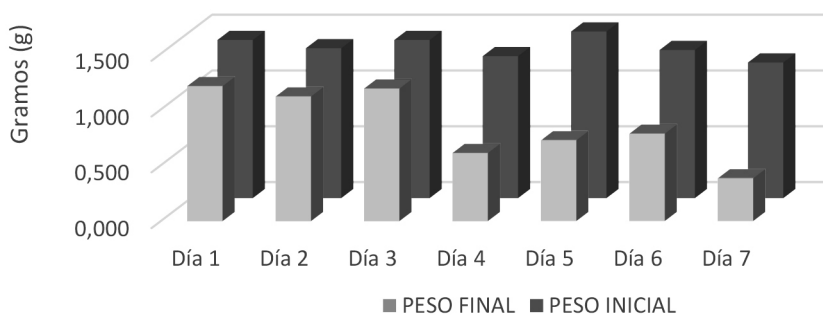
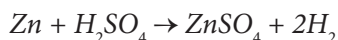


Figura 2.3. Resultados de la lámina de zinc

Fuente: elaboración propia.

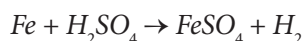
Esto se puede explicar porque el zinc tiende a actuar más rápido que el cobre, por lo que puede reaccionar con el ácido diluido, así:



El burbujeo que se generó se debe al desprendimiento del hidrógeno en forma de gas. En este caso, el H_2 del ácido sulfúrico con estado de oxidación 1 pasa a H_2 con estado de oxidación 0. Por lo tanto, el zinc aumenta su estado de oxidación de 0 a +2 $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+}$. Este fenómeno se describe en la carta que Daniell le dirige a Faraday en el año 1836, donde señala cómo el ácido sulfúrico reacciona sobre el zinc amalgamado. En este caso, cuando la placa fue totalmente sumergida en una solución ácida, después de un tiempo se observó que la cubrían burbujas de hidrógeno y después de 24 horas se observó que esta placa había perdido masa.

Hierro

En la lámina de hierro que interactúa con la solución del ácido sulfúrico se presentan burbujas que inicialmente se posan sobre el metal. El hierro se oxida al reaccionar con el ácido, que se comporta como agente reductor, lo cual provoca la formación de hidrógeno gaseoso y genera la siguiente reacción:



De esta manera, el hierro aumenta su estado de oxidación de 0 a +2 $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$ en esta reacción. Este experimento se realizó solo dos días, tiempo suficiente para que el hierro se desintegrara completamente en el ácido sulfúrico (véase figura 2.4).

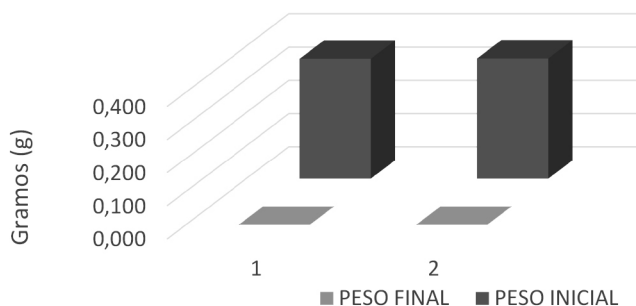


Figura 2.4. Resultados de la lámina de hierro

Fuente: elaboración propia.

En este caso se midió el pH. El primer día se registró 1,77 y 1,74 el segundo; por lo tanto, podemos inferir que el ácido sulfúrico se encuentra en exceso con respecto al hierro que ya se ha acabado.

Aluminio

En el aluminio se pudo observar la formación de pequeñas burbujas; la solución permaneció incolora. Al registrar los pesos, se observó que este no era estable; es decir, durante los días 2, 3, 4, 5 y 6, las placas disminuyeron su peso (entre 0,0012 y 0,005), mientras que el resto de días aumentó en una proporción pequeña (véase figura 2.5).

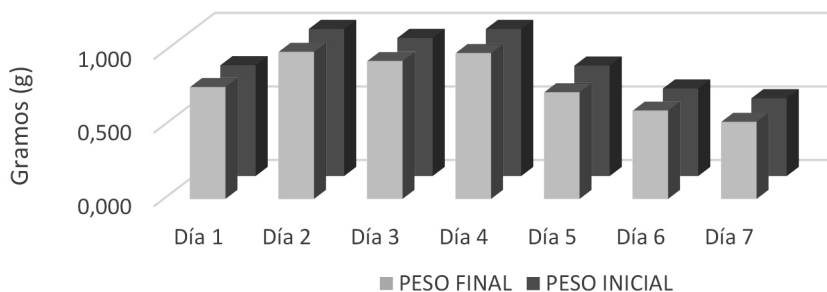
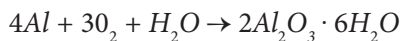


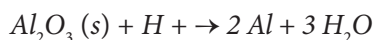
Figura 2.5. Resultados de la lámina de aluminio

Fuente: elaboración propia.

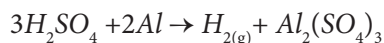
Esta variación se atribuye a lo que hemos denominado efectos secundarios, ya que el aluminio tiende a reaccionar con el agua y el oxígeno presente en la atmósfera, formando óxido de aluminio:



Se entiende que el aumento de peso del aluminio se debe a esta oxidación al pasar de 0 a +3; sin embargo, el óxido de aluminio puede reaccionar con el hidrógeno proveniente del medio ácido, lo que provoca la siguiente reacción secundaria:



En esta reacción, el aluminio se reduce pasando de un estado de oxidación de +3 a 0, lo cual explica la pérdida de peso en algunos casos. De igual manera, el aluminio reacciona con el ácido sulfúrico diluido desprendiendo hidrógeno en forma de gas, de la siguiente manera:



Esto es coherente con el registro de burbujeo, y en este caso, con la oxidación del metal.

Plata

En el caso de la plata, se puede afirmar que es el metal menos reactivo solo se registró aumento de peso de 0,001 g durante los días 2, 4 y 6, un valor no muy significativo que puede deberse a errores relacionados con el procedimiento en el momento de pesar las láminas (véase figura 2.6).

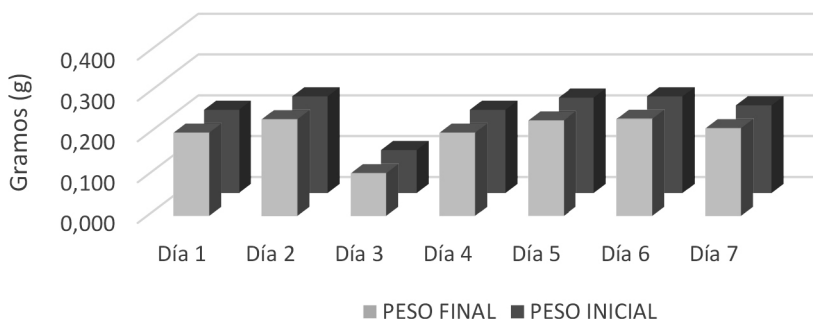


Figura 2.6. Resultados de la lámina de plata

Fuente: elaboración propia.

Este metal prácticamente no reacciona con la solución de ácido sulfúrico, y para que ocurra una reacción entre estas sustancias el ácido debe estar concentrado y caliente. En este caso, el aumento de peso no se puede relacionar con efectos secundarios causados por las sustancias intermedias como el agua y el oxígeno proveniente de la atmósfera, ya que la plata difícilmente es oxidada por el oxígeno de la atmósfera y no se observan cambios como

burbujeo o desprendimiento de un gas. Por este motivo, no se puede afirmar que reaccione con el agua de la disolución.

Carbón

Considerando que este es un material metaloide inerte, de difícil reacción en cualquier medio y semejante a los metales, se incluyó en la mayoría de los experimentos estudiados. Este se puso en contacto con el ácido diluido durante un periodo de siete días, en los que se registró su peso, el cual fue aumentando en mayor proporción que la plata.

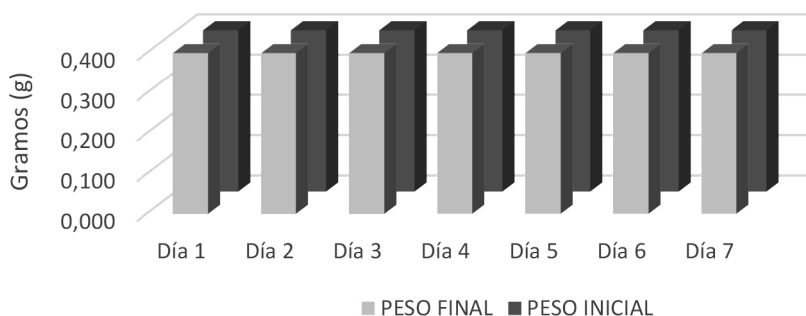


Figura 2.7. Resultados de la lámina de carbón (grafito)

Fuente: elaboración propia.

Teniendo en cuenta que el carbón no reacciona en estas condiciones con el ácido diluido o con las sustancias intermedias, no se podría establecer que la pérdida de peso se deba a efectos químicos. Por lo cual, se podría considerar que parte de la placa de carbón se pudo diluir con el agua, sin embargo, no se podría establecer esta afirmación con estos resultados. En consecuencia, se tendrían que realizar otros procedimientos experimentales de análisis químico con diferentes variables estudiadas para llegar a mejores conclusiones sobre este fenómeno.

Se pueden hacer variaciones en los anteriores experimentos y estudiar otros posibles procesos o reacciones secundarias para cada una de las placas metálicas y de los electrolitos; también se puede variar la concentración

de estos. Por ejemplo, se pueden utilizar electrolitos como sales, ácidos e hidróxidos a diferentes concentraciones, se pueden registrar reacciones del agua con los metales formando hidróxidos. Todo lo anterior para estudiar los efectos de la variación de las soluciones en los procesos de oxidación que estamos examinando, lo cual es un posible camino para establecer generalizaciones acerca de la oxidación de los metales.

En el caso estudiado del ácido sulfúrico, en concentraciones bajas, este actúa como un agente oxidante. Esta característica se reafirma cuando se registra que los metales como el zinc y el hierro reaccionan, y se generan hidrógeno y los correspondientes sulfatos. En cambio con el cobre y el aluminio, la reacción es leve, y con la plata y el grafito, prácticamente no se produce reacción. En el caso de acudir al ácido sulfúrico concentrado y caliente es probable que se observen otros efectos como la formación de precipitados, causados por la formación de sales (en este caso sulfatos) pues, como algunos autores afirman, a mayor concentración, las reacciones de este ácido son más notorias y rápidas, y además este reaccionaría con todos los metales utilizados en este montaje (Torres et ál., 2014).

De acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, la tabla 2.1 presenta la escala de oxidación teniendo en cuenta la magnitud o extensión de la oxidación sobre el metal.

Tabla 2.1. Resultados comportamiento de metales con ácido sulfúrico, ordenados de mayor a menor

Escala de oxidación
Fe
Zn
Al
Cu
C
Ag

Fuente: elaboración propia.

De estos experimentos se puede concluir que no todos los metales reaccionaron de la misma manera, lo cual se debe a que estos pueden sufrir reducción u oxidación dependiendo de su fuerza electromotriz. En estos casos, bajo las mismas condiciones, el hierro reaccionó de forma más rápida de acuerdo a sus propiedades químicas, oxidándose por el oxígeno atmosférico y reaccionando con la solución acuosa, formando productos secundarios como el sulfato de hierro. Mientras que en casos como el del cobre, el carbono y la plata, la afinidad con el oxígeno y el ácido sulfúrico proveniente de la solución es menor o prácticamente no se establece.

Como ya se mencionó, el estudio con otros medios podría establecer si estas ordenaciones se mantienen o entran a jugar nuevamente reacciones secundarias que obliguen a modificar tales escalas. Las reacciones entre los metales y la solución de ácido sulfúrico abordadas presentan diferentes efectos que son observados, registrados y medidos. Sin embargo, no es suficiente para dar una escala estandarizada de la oxidación, pues es necesario contemplar otras variables como la clase de electrolitos y sus concentraciones, lo cual se convierte en un elemento interesante para tomar en cuenta en las actividades que se planeen para las clases de ciencias. En adelante, se vinculan los procesos de oxidación con las medidas de tensión eléctrica, tal como queda insinuado en las referencias de los trabajos de Ritter.

Construcción de una escala de tensiones eléctricas

Para estudiar la intensidad de las tensiones eléctricas generadas por dos metales diferentes, se hace un montaje como el que se muestra en la figura 2.8. Se utilizan pares de placas de metales; una de ellas siempre es del mismo metal para que sirva de referente y la otra placa es variable. Las placas se sumergen en el mismo electrolito; las dos placas se conectan a un voltímetro que nos da la medida de la diferencia de potencial eléctrico.

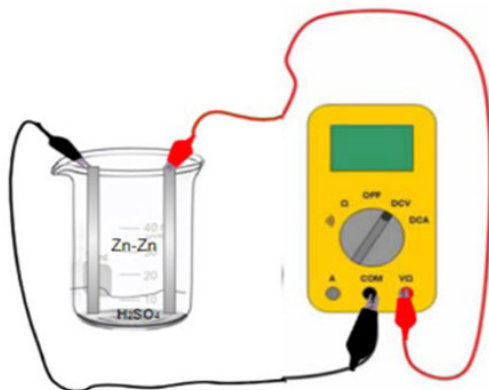


Figura 2.8. Montaje para medir la escala de tensiones

Fuente: elaboración propia.

Para organizar la escala de tensiones, se comparó el potencial eléctrico registrado cuando se utilizan los metales Zn, Ag, Al, Cu, C y Fe frente al zinc como referente. Un asunto que después resulta importante en el análisis es tener en cuenta que el zinc es corroído por el ácido sulfúrico. Al medir el valor de la tensión eléctrica en la pareja Zn-Zn se registra un valor de 0,0 voltios ya que, al ser el mismo metal y estar sumergidas las placas en la misma solución de electrolito, no se genera diferencia de potencial eléctrico. Se esperaba, entonces, que al combinar el zinc con cada metal se registraran valores diversos, y estos valores permitirían identificar con cuál de los otros metales el zinc estaba en capacidad de generar mayores o menores tensiones, y así construir una ordenación o escala de la tensión de los metales. La tabla 2.2 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 2.2. Montaje para medir la escala de tensiones

Tensión en metales	
Electrodos	Potencial (Voltios)
Zn-Zn	0,00
Zn-Ag	0,10
Zn-C	0,11

Tensión en metales	
Electrodos	Potencial (Voltios)
Zn-Fe	0,11
Zn-Al	0,30
Zn-Cu	0,40

Fuente: elaboración propia.

Se esperaba que la ordenación coincidiera con la presentada en el apartado anterior (véase tabla 2.1), pero no fue así. Al poner en contacto dos metales, tal como hemos aprendido con los trabajos de Volta, se genera una tensión o potencial eléctrico. En el caso de referencia, ese valor es igual a 0,0 porque tenemos la misma solución y el mismo metal en los dos electrodos, las condiciones de las sustancias son iguales y, por tanto, se tiene un estado de equilibrio. Cuando se cambia uno de los metales, se producen valores diferentes a 0,0, que son ordenados de forma creciente o decreciente respecto a este valor de tensión o potencial eléctrico.

Se puede notar que el hierro, el aluminio y el cobre tienen la misma ordenación en la escala de oxidación y en la escala de tensión, en tanto la plata y el carbono no, pero en todo caso son valores bajos. Las observaciones generales que se hacen en estos experimentos son las que llevan a pensar que, a pesar de la diferencia de los procedimientos para medir escalas de oxidación y escalas de tensión, los procesos electroquímicos que están sucediendo son de la misma clase, por cuanto se observan efectos similares. Por ejemplo, en pocos minutos, es posible darse cuenta de la aparición de burbujas sobre la mayoría de los metales utilizados, y en algunas parejas se perciben cambios de coloración de la superficie del metal. Se destaca que los metales hierro, aluminio y cobre, que mantienen el mismo orden en ambas escalas de ordenación, no presentaron cambios significativos en su peso o en su coloración durante el proceso de oxidación. En cambio, el carbono y la plata tuvieron un comportamiento menos regular. Por lo tanto, a este respecto se debe continuar indagando el efecto de las

clases de metales y los electrolitos utilizados en los montajes, así como la relación entre los valores de la tensión eléctrica y los cambios químicos que se producen durante los procesos electroquímicos.

Estudio de los fenómenos electroquímicos involucrados en la descomposición de las sustancias

Con el fin de estudiar los fenómenos electroquímicos implicados en la descomposición de las sustancias, se abordaron los textos de la serie v y la vii de *Experimental Researches in Electricity* de Faraday (1849), en los cuales, como se trató en el capítulo anterior, el autor describe y analiza la descomposición electroquímica de las diversas sustancias en condiciones generales. Una de las hipótesis que lo condujo a experimentar en este campo fue la siguiente: todos los cuerpos compuestos deberían descomponerse bajo la influencia de la corriente eléctrica, con una facilidad proporcional a la fuerza de la afinidad por la cual sus elementos se combinan.

Los experimentos desarrollados por Faraday buscaban comprender los efectos que se podían observar en la electrólisis, relacionados tanto con la presencia del agua, el estado y la naturaleza del electrolito, como con la cantidad de electrodos y su tamaño. Para esto, él construyó cinco voltaelectrómetros (véase apéndice I) que medían la cantidad de electricidad que atravesaba una solución acuosa. En todos los experimentos pasaba una corriente eléctrica a través del instrumento para descomponer las sustancias y se usó ácido sulfúrico diluido como electrolito. Cada uno de estos instrumentos tenía alambres de platina que se colocaban en recipientes de vidrio (tubos) cerrados herméticamente; los tubos y los alambres de platina eran de diferente forma y tamaño en cada montaje.

Con base en los experimentos realizados con estos montajes, Faraday afirma que la descomposición del agua se da fácilmente cuando es convertida en un mejor conductor con la adición de sales o ácidos y que este proceso es un buen estándar para la medición de la cantidad de electricidad en relación

con la cantidad de gases producidos de hidrógeno y de oxígeno. Los cambios en la medida de un experimento a otro variaban un poco, debido probablemente a la solubilidad de los gases en el agua, pero es una variación que se corrige con la toma de dos o tres medidas. Sin embargo, la proporción en la que se produce hidrógeno y oxígeno es siempre la misma.

Faraday escogió calcular la cantidad de gas hidrógeno como referente para la medida, ya que este no vuelve a reaccionar ni con el electrolito ni con el metal, mientras que probablemente el gas oxígeno sí produce estas reacciones secundarias. De esta manera los voltaelectrómetros registran la cantidad de electricidad necesaria para producir una medida de gas hidrógeno en la descomposición del agua acidulada dentro del tubo cuando se somete a la electricidad voltaica. Cuando estos aparatos son conectados a otra reacción de electrólisis, la cantidad de cada sustancia descompuesta por la misma cantidad de electricidad se puede dar en términos de la que se requirió para descomponer la medida de un volumen de hidrógeno. Esto más adelante recibe el nombre de peso electroquímico.

El trabajo de Faraday, particularmente cuando describe los efectos de experimentos similares a los aquí presentados, se sintetiza en las siguientes proposiciones:

- ▶ La variación en el tamaño de los electrodos no causa cambio en la corriente eléctrica.
- ▶ La acción de descomposición química de una corriente es constante para una cantidad constante de electricidad, a pesar de las variaciones en sus fuentes.
- ▶ La sustancia que mejor se adapta en circunstancias normales para la descomposición es el agua acidulada, ya que se descompone con facilidad. El agua se convierte en mejor conductor con la adición de sales o ácidos y sus elementos oxígeno e hidrógeno pueden recogerse y ser medidos sin presentar errores en la mayoría de los casos.

- El elemento que mejor funciona como indicador es el hidrógeno, ya que es poco soluble, debido a que la superficie de contacto de sus burbujas es mayor que las superficies de contacto de las de oxígeno, por lo cual se puede observar con facilidad y no se disolverá rápidamente en la solución.

Con base en estos experimentos y de otros que logró realizar, Faraday demuestra que el agua tiene propiedades conductoras y que cuando se somete a la influencia de la corriente eléctrica una cantidad de agua se descompone exactamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado, sin importar que se varíen las condiciones y circunstancias bajo las cuales puede ser colocada en ese momento, como se dijo antes.

Faraday (1849) resalta la importancia de controlar y tener en cuenta los efectos secundarios que se producen cuando el agua interactúa en su descomposición con la solución o recombinación del gas y la producción del aire. Señala que cuando se controlan estos efectos y variables, los productos de la descomposición pueden ser recolectados con tal exactitud que permiten una medición excelente y valiosa de la electricidad involucrada.

Para comprender de mejor forma estos fenómenos descritos por Faraday, se desarrollaron experimentalmente los procesos de electrólisis del agua y del cloruro de estaño bajo las consideraciones que se describen en los siguientes apartados.

Electrólisis del agua

Este proceso se llevó a cabo utilizando el voltámetro de Hoffman, instrumento que consta de dos tubos laterales con medidas volumétricas (véase figura 2.9). La parte superior de estos tubos se cierra por medio de unas válvulas, mientras que la parte inferior se cierra con dos tapones, que son atravesados por dos electrodos de grafito o de cobre, los cuales se conectan a la fuente de energía, y por acción de la corriente, el agua puede descomponerse; en un tubo se recolecta el gas hidrógeno y en el otro el gas oxígeno.

El volumen de estos gases queda atrapado en la parte superior, por lo cual causan un descenso en el volumen del agua, el cual equivale al volumen de gas producido.

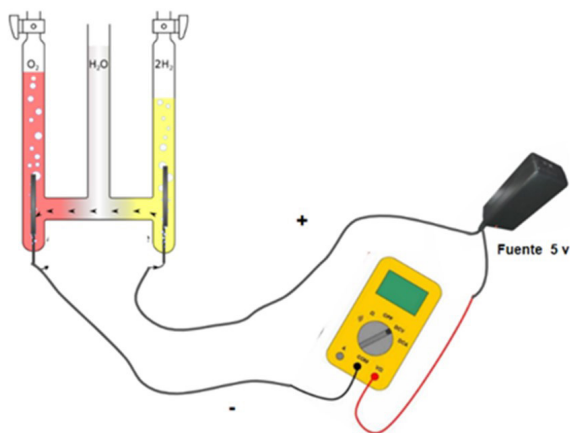


Figura 2.9. Montaje del proceso de electrólisis

Fuente: elaboración propia.

En este experimento, se usó como electrolito una solución de cloruro de sodio 0,002 M. Se determinaron las cantidades de oxígeno e hidrógeno producidas, así como de corriente en un periodo de 28 minutos en intervalos de 4 minutos con el fin de conocer la relación entre la cantidad de corriente y la cantidad de sustancia.

Una vez se conecta el voltímetro a la fuente, se observa que cuando la corriente eléctrica pasa, se genera un desprendimiento de gas en mayor proporción en el cátodo (-), es decir de gas hidrógeno, mientras que en el ánodo (+) se evidencia producción de gas oxígeno solo durante un punto de la medición.

El primer experimento se realizó bajo las siguientes condiciones:

- ▶ Temperatura: $16\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 289,15\text{ K}$
- ▶ Presión: $762\text{ mmHg} \rightarrow 0,9906\text{ atm}$
- ▶ Fuente de 10 V

La tabla 2.3 y la figura 2.10 presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2.3. Resultados del experimento 1: electrólisis del agua

Tiempo (s)	Intensidad de corriente (A)	Moles H ₂	Moles O ₂	Carga (C)
0	0,04	0	0	0
240	0,04	2,026E-05	0	9,6
480	0,04	8,104E-05	0	19,2
720	0,04	1,013E-04	0	28,8
960	0,04	1,013E-04	1,01295E-05	38,4
1200	0,04	1,114E-04	0	48
1440	0,04	1,175E-04	0	57,6
1680	0,04	1,317E-04	0	67,2

Fuente: elaboración propia.

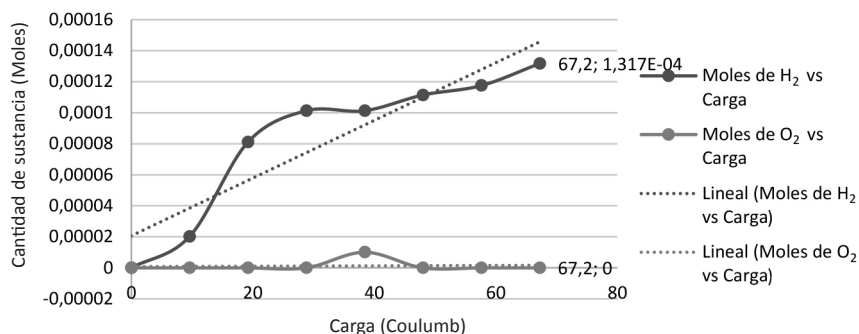


Figura 2.10. Resultados del ensayo 1 de la electrólisis del agua: cantidad de sustancia vs. carga

Fuente: elaboración propia.

El segundo experimento se realizó bajo las siguientes condiciones:

- ▶ Temperatura: 15,2 °C → 288,35 K
- ▶ Presión: 762 mmHg → 0,9906 atm
- ▶ Fuente de 10 V

La tabla 2.4 y la figura 2.11 presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2.4. Resultados del experimento 2: electrólisis del agua

Tiempo (s)	Intensidad de corriente (A)	Moles H ₂	Moles O ₂	Carga (C)
0	0,04	0	0	0
240	0,04	4,190E-05	0	9,6
480	0,04	9,426E-05	0	19,2
720	0,04	1,047E-04	0	28,8
960	0,04	1,152E-04	0	38,4
1200	0,04	1,152E-04	0	48
1440	0,04	1,257E-04	4,18952E-05	57,6
1680	0,04	1,362E-04	0	67,2

Fuente: elaboración propia.

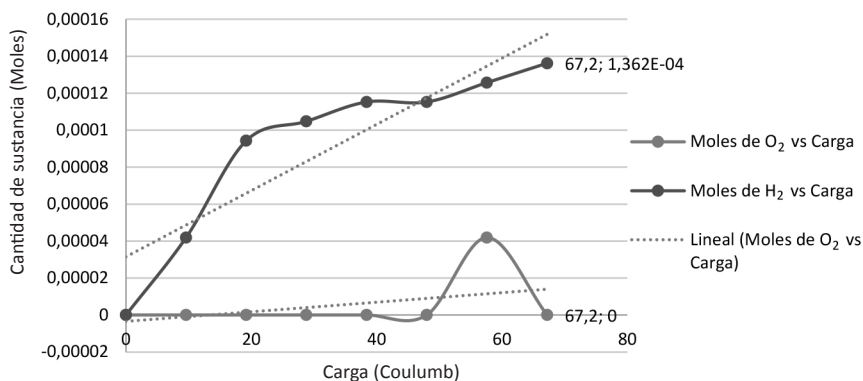


Figura 2.11. Resultados del ensayo 2 de la electrólisis del agua: cantidad de sustancia vs. carga

Fuente: elaboración propia.

En estos experimentos, se observó que en el caso del hidrógeno existe una relación directa entre la cantidad de sustancia y la carga:¹ a mayor carga,

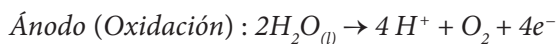
1 Nótese que hemos modificado el lenguaje: en vez de seguir hablando de *cantidad de electricidad*, se habla de carga eléctrica. Se introduce este lenguaje moderno de la electroquímica que, por una parte, conecta el concepto de cantidad de electricidad voltaica con el de carga electrostática y, por otro, ayuda a comprender las medidas que se hacen aquí utilizando modernos voltímetros.

mayor cantidad de moles de gas hidrógeno se producían en el cátodo (-). En el caso del oxígeno, esta relación no se logró observar; sin embargo, no se puede establecer que no exista, sino que el voltámetro empleado no contaba con las subdivisiones adecuadas para cuantificar la pequeña magnitud del gas liberado.

Faraday consideraba que todos los compuestos en estado sólido o con un elevado grado de pureza son malos conductores, incluso el agua, ya que esta se resiste al paso de la corriente sin la presencia de un electrolito. Por lo tanto, la descomposición de las sustancias es influida por la contaminación de elementos secundarios en el medio, los cuales permiten fácilmente el paso de la corriente, lo cual incrementa la potencia de transmisión de la electricidad y da como resultado la descomposición de las sustancias.

En este sentido, se puede decir que la intensidad de corriente durante el proceso de electrólisis fue constante (0,04 A), en tanto la cantidad de agua que se descompone es directamente proporcional a la cantidad de electricidad o carga que ha pasado por el electrolito. Se infiere que esta cantidad de carga está relacionada con la cantidad de sustancia (moles de hidrógeno) acumulada en el electrodo.

En términos modernos, se diría que en esta descomposición se genera una reacción de oxidorreducción que libera oxígeno e hidrógeno, como se comprobó experimentalmente. En el *ánodo* y en el *cátodo* se presentaron las siguientes reacciones:



En la electrólisis, la producción de oxígeno se da en menor proporción a la del hidrógeno, debido a que el primero se recombina con otras especies químicas presentes en la solución. Las burbujas producidas de este gas son

más pequeñas que las generadas por el hidrógeno. Faraday atribuía esta diferencia a que la superficie de contacto del oxígeno era mucho menor, por lo cual podía reaccionar rápidamente con los elementos producidos secundariamente para formar agua oxigenada. Debido a esto, recomendaba usar instrumentos cuya graduación fuera una escala de centésimas y cuyas divisiones fueran menores de una pulgada cúbica, para que pudieran ser susceptibles de medirse las cantidades de gas oxígeno producido.

Electrólisis del cloruro de estaño II

En este caso, se empleó una solución de cloruro de estaño (II) que se depositó en un vaso de precipitado en el cual se sumergían los extremos de los electrodos, los cuales se conectaban por el otro extremo a la fuente de 5 V. En esta experimentación, se determinó la cantidad de sustancia y la intensidad de corriente en un periodo de 15 minutos, en intervalos de 3 minutos.

La electrólisis del cloruro de estaño se realizó estudiando las variables Naturaleza del electrodo y Concentración del electrolito. En esta última se examinó la relación existente entre la concentración del cloruro de estaño y la carga.

Naturaleza del electrodo

Los siguientes datos corresponden al estudio de naturaleza del electrodo en la electrólisis del cloruro de estaño II. En un montaje se utilizaron electrodos de estaño y, en otro, electrodos de cobre. En cada caso se tuvo en cuenta la relación entre la cantidad de moles de estaño producto de la electrólisis y la carga.

La tabla 2.5 y la figura 2.12 presentan los resultados obtenidos en la descomposición del cloruro de estaño (II) empleando electrodos de estaño.

Tabla 2.5. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II con electrodos de estaño

Tiempo (s)	Intensidad eléctrica (A)	Carga (C)	Moles de estaño
180	0,04	7,2	0,000189
360	0,04	14,4	0,000195
540	0,04	21,6	0,000279
720	0,03	21,6	0,000427
900	0,03	27	0,000475

Fuente: elaboración propia.

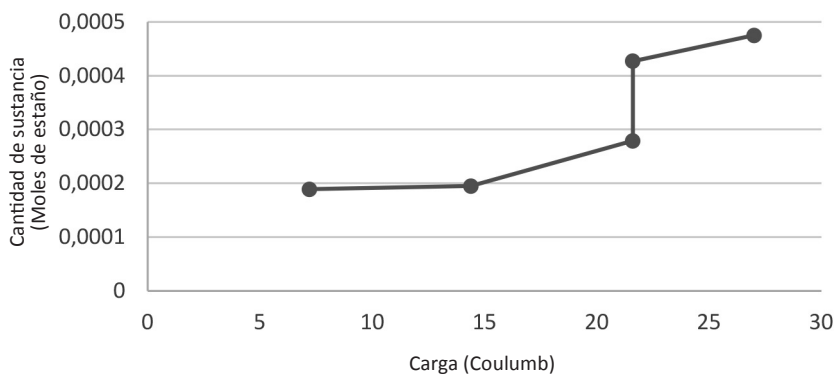
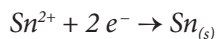
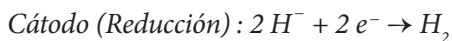
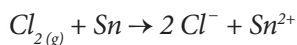
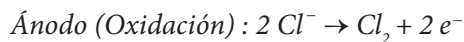


Figura 2.12. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II con electrodos de estaño: cantidad de sustancia vs. carga

Fuente: elaboración propia.

En la descomposición de esta sal, se da una reacción de oxidorreducción con las siguientes reacciones en los electrodos:



En este experimento, el estaño se precipitó en el electrodo negativo y se produjo gas hidrógeno, como se muestra en la reacción de reducción que se lleva a cabo en el cátodo, mientras que en el *ánodo* se obtiene gas cloro en forma de pequeñas burbujas. En este electrodo también se vuelve a producir cloruro de estaño, teniendo en cuenta que el electrodo al ser de estaño reacciona con el cloro producido para formar nuevamente la sal.

La tabla 2.6 y la figura 2.13 presentan los resultados obtenidos al realizar la electrólisis del cloruro de estaño (II) empleando electrodos de cobre.

Tabla 2.6. Resultados de la electrólisis de cloruro de estaño II con electrodos de cobre

Tiempo (s)	Intensidad eléctrica (A)	Carga (C)	Moles de estaño
180	0,07	12,6	0,000237
360	0,1	36	0,000353
540	0,11	59,4	0,000379
720	0,11	79,2	0,000427
900	0,13	117	0,00048

Fuente: elaboración propia.

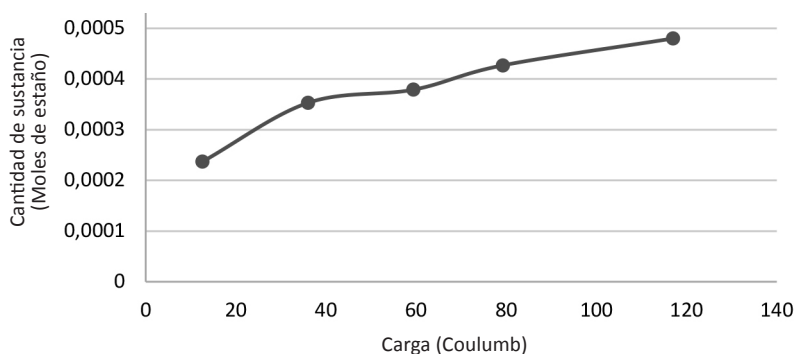
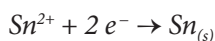
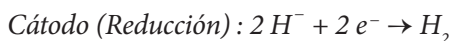
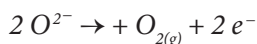
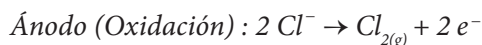


Figura 2.13. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II con electrodos de cobre: cantidad de sustancia vs. carga

Fuente: elaboración propia.

Al comparar la relación entre la cantidad de sustancia y la carga en ambas electrólisis se encuentra que esta fue directamente proporcional. Por tanto, se puede suponer que la naturaleza del electrodo no interviene en la relación entre estas dos variables debido a que, siempre que sea un conductor, no causa diferencia en la electrodescomposición: esto depende directamente de la cantidad de corriente que pasa a través del electrolito (Faraday, 1849). Sin embargo, los productos obtenidos sí varían en gran medida, como se muestra en la siguiente reacción dada en la electrólisis del cloruro de estaño con electrodos de cobre. En este caso, se libera oxígeno, producto de la descomposición del agua, y este tiende a unirse al cobre en el *ánodo*, produciendo óxidos, pero en poca cantidad, a lo cual se atribuye el opacamiento o pérdida de brillo que se produce sobre la lámina de cobre de este electrodo.



Mientras tanto en el otro electrodo se produce o deposita estaño metálico, producto de la reducción del cloruro de estaño y al mismo tiempo hay desprendimiento de gas hidrógeno en forma de burbujas, debido a la reducción del hidrógeno proveniente de la solución acuosa.

Relación entre concentración del electrolito y carga eléctrica

El siguiente experimento se diseñó para estudiar el comportamiento de la carga eléctrica frente a la variación de la concentración del electrolito en la descomposición de las sustancias. Se tuvieron en cuenta las variables Concentración de la solución de cloruro de estaño (II), Intensidad de corriente y Tiempo, estas dos últimas para determinar la carga eléctrica.

Se hicieron dos montajes, cada uno constituido por un vaso de precipitado de 100 mL, en el cual se introducía el electrolito y dos electrodos de la misma naturaleza (estaño o cobre) conectados a la fuente por medio de unos cables caimán (véase figura 2.14).

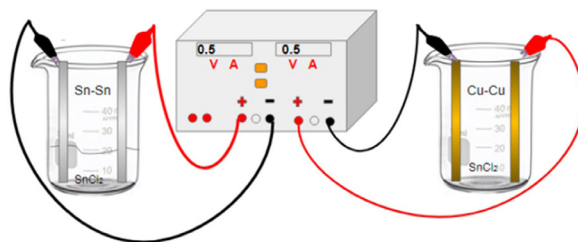


Figura 2.14. Montaje del proceso de electrólisis del cloruro de estaño (II) para determinar la relación entre carga y concentración del electrolito

Fuente: elaboración propia.

De estos experimentos se obtuvieron los resultados relacionados en la tabla 2.7 y representados en la figura 2.15.

Tabla 2.7. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño II, concentración vs. carga

Tiempo (s)	Concentración SnCl ₂ (M)	Electrodo de Cu		Electrodo de Sn	
		Intensidad de corriente (A)	Carga (Q)	Intensidad de corriente (A)	Carga (Q)
0	0,1	0,02	0	0,02	0
120	0,066	0,03	3,6	0,02	2,4
240	0,05	0,03	7,2	0,02	4,8
360	0,04	0,03	10,8	0,02	7,2
480	0,033	0,03	14,4	0,02	9,6
600	0,028	0,04	24	0,03	18
720	0,025	0,04	28,8	0,03	21,6
840	0,022	0,04	33,6	0,05	42
960	0,02	0,04	38,4	0,05	48
1080	0,028	0,04	43,2	0,05	54

Fuente: elaboración propia.

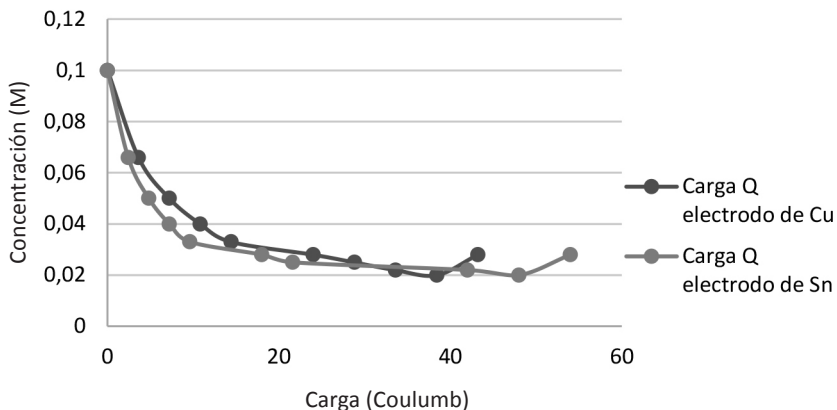


Figura 2.15. Resultados de la electrólisis del cloruro de estaño (II): concentración vs. carga

Fuente: elaboración propia.

Según estos resultados, la solución de cloruro de estaño (II) diluida en diferentes concentraciones permitía una mayor conducción de la corriente eléctrica y evidenciaba mayor carga eléctrica a menor concentración del electrolito. Para referirse a este fenómeno, Faraday (1849) indicaba que los ácidos, las bases y las sales en mayor concentración perdían el poder disolvente, y con este el poder de conducir la electricidad, dado en mayor medida por la presencia del agua en el medio. Esto se explica porque la fuerza de conducción de un electrolito está dada por la existencia del agua, la cual permite la descomposición de la sustancia por medio de la corriente eléctrica y causa una menor obstrucción al paso de la corriente, dada por las sustancias secundarias que puedan producirse.

Consideraciones finales

En el trabajo experimental desarrollado, se estudiaron diferentes fenómenos electroquímicos involucrados en la oxidación y la tensión eléctrica de metales de diferente naturaleza y en la descomposición de ciertas sustancias. A continuación se presentan las conclusiones derivadas de estos experimentos.

1. Los metales pueden sufrir reducción u oxidación de acuerdo con su respectiva fuerza electromotriz. El metal que se oxidó de manera más rápida bajo estas condiciones fue el hierro teniendo en cuenta sus propiedades químicas: puede reaccionar con los elementos intermedios formados en el proceso y oxidarse con el ácido diluido, siendo un agente reductor. Mientras que el elemento que mostró mayor resistencia a oxidarse fue la plata. No se observó cambio significativo en el peso de estas placas durante los siete días que estuvieron sumergidas en ácido sulfúrico, ni efectos secundarios, como desprendimiento de un gas, corrosión de la placa o cambio de color.
2. Aunque el agua es un compuesto formado por afinidades muy fuertes, es posible descomponerla en sus elementos gracias a la acción de la corriente eléctrica, ya que el estado líquido en el que se encuentra y la presencia de un electrolito permiten el paso de la corriente eléctrica. De esto se deriva que la cantidad de agua que se descompone es exactamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado por el electrolito. En esta descomposición se genera una reacción de oxidorreducción, en la cual se libera oxígeno en el *ánodo* e hidrógeno en el cátodo del voltámetro. En este caso, el oxígeno se produce en menores cantidades, debido a que su capacidad de recombinarse es mayor a la del hidrógeno, reaccionando con los elementos secundarios que se forman en la descomposición.
3. En la descomposición de sales como el cloruro de estaño, se pudo observar la relación directamente proporcional entre la cantidad de sustancia descompuesta y la carga eléctrica que pasa por el electrolito, proporcionalidad que no se vio afectada por la naturaleza del electrolito. Mientras que las reacciones que ocurren en los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la descomposición dependen de factores como la naturaleza de los electrodos y el grado de pureza del electrolito, entre otros, ya que se pueden formar diversos productos secundarios, observables en las sustancias electrodepositadas en el cátodo y el *ánodo*. En cuanto a la pureza del electrolito, es importante tener en cuenta que a

menor concentración del electrolito, la solución acuosa aumenta su poder de conducción debido a que la presencia del agua mejora el transporte de la corriente y con ella la descomposición de las sustancias. Por ello cuando se aumentaba la concentración del electrolito, la carga eléctrica tendía a disminuir, perdiendo el poder conductor de la solución.

4. Es importante destacar que en el estudio de estos fenómenos textos como *Experimental Researches in Electricity* (Faraday, 1849), *The Bakerian Lecture. On the relations of electrical and chemical changes* (Davy, 1826) y *L'évolution de l'électrochimie* (Ostwald, 1912) aportaron a un trabajo minucioso de diseño experimental y de comprensión de diferentes relaciones surgidas en el estudio de los fenómenos electroquímicos abordados, como la relación entre la concentración de los electrolitos y la carga eléctrica en la descomposición de las sustancias, la afinidad de los diferentes metales con el oxígeno en el proceso de oxidación, la naturaleza de los metales y el potencial eléctrico en la escala de tensiones, entre otros, para consolidar y estructurar estos nuevos dominios fenomenológicos.
5. Este trabajo de diseñar las actividades experimentales y lograr establecer las condiciones en las cuales los efectos son observables y repetibles es lo que reconocemos como *estabilizar el fenómeno*. Este proceso hace factible trabajar con las magnitudes que describen el fenómeno y expresar tanto las magnitudes como las relaciones entre magnitudes por medio de generalizaciones verbales, gráficas o algorítmicas. Estas acciones son necesarias para la construcción de un dominio fenomenológico como el campo de la electroquímica, que en los contextos de enseñanza muchas veces es puesto en términos de modelos no vinculados a algún tipo de experiencia o de actividad experimental en el aula o se concibe como problemáticas que no se suelen abordar. Es evidente cómo a través de estas actividades experimentales es posible configurar procesos de conceptualización que adquieren sentido para los profesores y estudiantes.

Referencias

- Daniell, J. F. (1836). On voltaic combinations. In a letter addressed to Michael Faraday. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 126, 107-124.
- Davy, H. (1826). The Bakerian Lecture. On the relations of electrical and chemical changes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 116, 383-422.
- Faraday, M. (1849). *Experimental Researches in Electricity* (vol. 1). University of London.
- Ostwald, W. (1912). *L'évolution de l'électrochimie*. Librairie Félix Alcan.
- Quintanilla, M., Merino, C. y Daza, S. (2010). Unidades didácticas en Química. Su contribución a la promoción de competencias de pensamiento científico. *Fondecyt*, (3), 2-157.
- Torres, E., Sierra, A., Peña, D., Uribe, I. y Estupiñán, H. (2014). Velocidad de corrosión de una aleación base plomo en una solución de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. *Matéria*, 19(2), 182-196. <https://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762014000200012>

Capítulo 3.

El fenómeno voltaico y su relación con otros fenómenos

Material de trabajo para el tratamiento experimental de la relación entre los fenómenos eléctricos y los químicos

José Francisco Malagón Sánchez
Sandra Sandoval Osorio
Liliana Tarazona Vargas
Marina Garzón Barrios

Introducción

En nuestra propuesta de trabajo para la enseñanza de las ciencias, el Experimento es nuclear y, en nuestro caso particular, le asignamos el papel que hemos llamado *construcción de un dominio fenomenológico*, lo que implica producir efectos y construir fenómenos en un proceso de ampliación de la experiencia sensible. Para esto, se acude a instrumentos, aparatos y desarrollos conceptuales sobre los cuales no se tiene una experiencia cercana en nuestra vida cotidiana.

Con base en lo presentado en los dos capítulos anteriores, podemos afirmar que para construir el fenómeno de los efectos electroquímicos, se ha tomado en cuenta que la construcción de la batería voltaica lleva a analizar de qué factores depende la producción de diferencias de potencial. Con esto, identificamos la necesidad de establecer un orden en los metales usando uno de ellos como referencia. También se ha requerido construir o adaptar instrumentos de medición (en general del campo de la electrostática). En la historia de la ciencia, estos trabajos son inicialmente adelantados por Alessandro Volta (1745-1827), y nosotros los estudiamos para diseñar algunas de nuestras actividades.

Del análisis histórico-crítico realizado se hace explícito que una vez se tienen las baterías funcionales que se pueden usar en los diferentes laboratorios, aparece una amplia gama de fenómenos generados por las corrientes eléctricas. Los trabajos de autores como Michael Faraday (1791-1867), Humphry Davy (1778-1829), Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) y Wilhelm Ostwald (1853-1932) logran caracterizar y estudiar los efectos que produce el paso de la corriente eléctrica por los circuitos eléctricos. Dichos efectos fueron totalmente inéditos, por lo cual se hizo necesario diseñar y construir instrumentos y montajes para profundizar en este estudio, como se describió en el primer capítulo.

El material de trabajo que se presenta en este capítulo está dirigido a profesores y estudiantes, con la intención de orientar la producción y organización de efectos para analizar la relación entre fenómenos eléctricos y químicos. Básicamente proponemos estudiar las relaciones que se pueden establecer entre las corrientes, las diferencias de potencial y los efectos químicos en tres casos:

1. Cómo es posible construir una escala análoga entre la obtenida por las diferencias de potencial eléctrico ΔV cuando se usa un metal de referencia y la afinidad química de diferentes metales en los procesos de oxidación y qué implicaciones se pueden derivar de este homomorfismo.
2. Cómo es posible, a partir de la cantidad de sustancia transformada, medir la cantidad de electricidad (en términos actuales $I \cdot \Delta \text{tiempo}$) y qué implicaciones tiene esto.
3. Cómo se debe distinguir entre dos cantidades de calor: el conocido efecto Joule, generado por el paso de la corriente a través de los conductores, y el que se debe a las transformaciones químicas que se producen por el paso de la corriente eléctrica a través de los electrolitos. Al medir los calores de estas transformaciones químicas, es posible dar cuenta de las energías químicas que se generan.

Esperamos que a partir de estas experiencias se puedan generar las preguntas cuyas respuestas dan origen a la construcción del dominio fenomenológico de la electroquímica.

Construcción de pilas, corona de tazas y aparato de columna (tensión eléctrica)

Electricidad voltaica

El trabajo de Volta alrededor de la construcción de pilas (como la que se muestra en la figura 3.1) se identifica como elemento primero para pensar la relación entre los fenómenos eléctricos y los químicos, así como la constitución del campo de *lo eléctrico*. En el momento en que Volta desarrolla su estudio, están vigentes al menos dos tipos de electricidad: el fluido eléctrico contenido en los animales y la electricidad que se descargaba de manera instantánea en la botella de Leyden. La primera explicaba las contracciones generadas en las patas de las ranas o las conmociones provocadas en las personas al recibir una descarga de la botella de Leyden; también el poder eléctrico de algunos animales acuáticos. Luigi Galvani (1737-1798) realizó diversos experimentos para sustentar la existencia de la electricidad animal, la cual era causa y efecto.

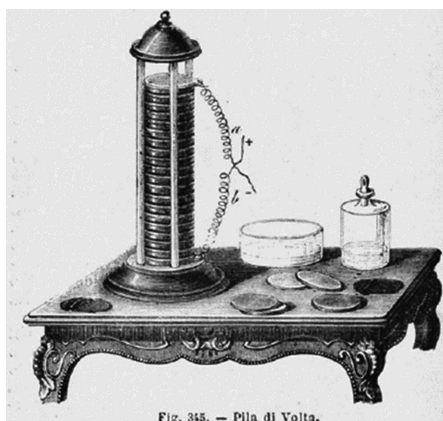


Figura 3.1. Pila de Volta (desde Ganot 1882)

Fuente: Finger y Piccolino (2011, p. 337).

Sin embargo, este trabajo tenía sus detractores. Volta era uno de ellos. Para él, las contracciones o conmociones eran respuesta a un estímulo externo. Consideraba que los experimentos de Galvani con las ranas eran muestra de los efectos que producía el contacto entre los metales utilizados. Posteriormente Volta generalizó su explicación: la electricidad que se manifestaba en las contracciones de las ranas se debía a un desequilibrio de fluido eléctrico derivado del contacto de dos conductores de distinta clase (Pancaldi, 1990).

La propuesta de Volta del desbalance de fluido eléctrico resalta el carácter de la electricidad en movimiento. Así, “Volta concibió la electricidad —observada en los experimentos de Galvani— como una corriente continua mantenida en movimiento a lo largo del círculo formado por los diferentes metales que están distribuidos sin interrupción” (Ayala et ál., 2018, p. 11).

El trabajo de Volta se vuelca a demostrar que la unión de conductores diferentes produce electricidad que se debe detectar por sus efectos. En consecuencia, lo primero que desarrolla es una descripción y organización de las conmociones que genera una disposición particular de metales (véase figura 3.2):

Los efectos sensibles a nuestros órganos que produce un aparato formado por 40 o 50 pares de platos (e incluso menor si uno de los metales es plata o cobre, el otro zinc), no se reducen simplemente a conmociones: la corriente del fluido eléctrico, movido y actuado, por un tal número y especies de conductores distintos, plata, zinc y agua, dispuestos alternativamente de la manera descrita, no provoca solo contracciones y espasmos en los músculos, convulsiones más o menos violentas en los miembros que atraviesa en su recorrido, sino que irrita también los órganos del gusto, de la vista, del oído y del tacto, propiamente dicho, produciendo sensaciones propias de cada uno. (Volta, 1800, p. 776)

Y continúa explicando:

Aplico [en la piel], como decía, con un poco de presión, alguna de estas partes delicadas [frente, punta de la nariz, parpados], bien humedecidas, contra la punta de un hilo metálico, que comunicará convenientemente con el otro extremo de dicho aparato, siento, en el momento en que se cierra el círculo conductor, en el lugar de la piel en el que se produce el contacto, y un poco más allá, un golpe y un pinchazo, que pasa rápidamente, y se repite tantas veces como se interrumpe y se restablece el círculo... Pero, si todas las comunicaciones continúan sin estas alternativas, sin la menor interrupción del círculo, por algunos instantes no siento nada; pasados los cuales, empieza a sentirse en la parte aplicada al final del hilo metálico otra sensación, un dolor agudo (sin sacudidas), limitado precisamente a los puntos de contacto, una abrasión, no solamente continua, sino que va constantemente en aumento, hasta el punto de convertirse en un corto espacio de tiempo insoportable, y que no cesa si no se interrumpe el círculo. ¿Existe prueba más evidente de la continuidad de la corriente eléctrica, durante todo el tiempo que las comunicaciones de los conductores que forman el círculo continúan y de que, solamente interrumpiendo el círculo, una tal corriente cesa de existir? Esta circulación sin fin del fluido eléctrico puede parecer una paradoja, puede no ser explicable; pero no es menos verdadero y real. (Volta, 1800, p. 776)

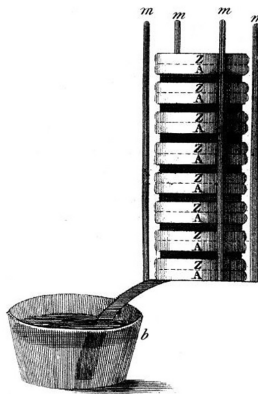


Figura 3.2. Aparato de columna

Fuente: Volta (1800, p. 774).

También obtuvo estos efectos con una disposición diferente de los conductores: conformó un circuito de tazas metálicas unidas a través de arcos metálicos, como se ilustra en la figura 3.3.

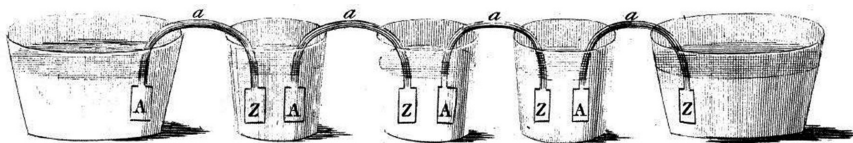


Figura 3.3. Corona de tazas

Fuente: Volta (1800, p. 770).

Si la cadena se interrumpe en alguna parte, sea porque falte agua en alguna de las tazas, sea porque uno de los arcos metálicos ha sido quitado o porque haya sido separado en las dos piezas [constituyentes], no tendrís ninguna conmoción sumergiendo un dedo en el agua del primero, y otro en la del último vaso; la tendrís sin embargo más fuerte o más débil, según las circunstancias (dejando estos dedos sumergidos), en el momento en que se restablezca la comunicación interrumpida, en el momento en que otra persona sumerja, en las dos tazas en la que falta el arco, dos de sus dedos (que sufrirán también una pequeña conmoción), o mejor, sumerja ese mismo arco que había sido quitado u otro cualquiera; y, en el caso del arco separado en dos piezas, en el momento en que se restablezca el contacto mutuo (así la conmoción será mayor que de otra manera) [...]. (Volta, 1800, p. 772)

Estas descripciones hacen suponer que la electricidad emerge de la interacción de metales distintos en una organización particular. El desequilibrio de fluido y la organización de un circuito son las condiciones en las que se originan las manifestaciones de un fluido eléctrico.

El trabajo con la pila de discos metálicos y con la corona de tazas también permitió que Volta reconociera que, a pesar de que se produjeran los mismos efectos que con la botella de Leyden, el fluido eléctrico tenía

características diferentes. En la botella de Leyden, los efectos eran transitorios e instantáneos, mientras que con la pila eran perdurables y reproducibles. Estos últimos, junto con la disposición para que se produjeran, lleva a la idea de electricidad como fluido en movimiento.

Volta dice:

Cada metal tiene un cierto poder, el cual es diferente de un metal a otro, de ajuste al fluido eléctrico en movimiento y también tiene el poder de conducirlo. Este poder es casi el mismo en todos los metales. Cuando los metales son puestos en contacto, estos poderes se combinan de modo que logran un cierto poder o tensión, propio de esta combinación de metales, y tal que puede preservarse debido a la conductividad de los metales. Esta conductividad, sin embargo, será reducida como un resultado del contraste (entre los metales cargados diferentemente) tal que ellos adquirirán un grado de poder aislado mayor que cuando no hay fuerzas motrices que los afectan. (Citado en Pancaldi, 1990, p. 138)¹

Pancaldi (1990) señala que el trabajo de Volta logra unificar dos campos fenomenológicos aparentemente sin relación: la electrostática y los efectos generados por las pilas porque en ambos casos se producían conmociones y espasmos similares en el cuerpo humano. Esto le permite a Volta que ideas y conceptos desarrollados en uno sirvan para dar cuenta de los efectos en el otro; es el caso de las ideas de la resistencia y de la tensión eléctrica. También, es posible explicar diferencias como la continuidad del flujo eléctrico en el caso de los circuitos con las pilas y las chispas de corta duración en el caso por ejemplo de las botellas de Leyden en la electrostática.

1 Todas las citas de Pancaldi (1990) son traducción libre de los autores.

Diseño del aparato de columna o de la corona de tazas

Diseñar la disposición experimental (bien sea el aparato de columna o la corona de tazas) para examinar los efectos eléctricos de los cuales habla Volta, utilizando metales como cobre, zinc, hierro, aluminio y diferentes soluciones de contacto.

- ▶ ¿Cuáles son las variables o condiciones que se analizarán? ¿Cuáles son las observaciones que el grupo recogerá de esta práctica?
- ▶ Si no perciben los efectos descritos por Volta, ¿qué otros efectos se esperarían si en la disposición diseñada se cumple con las condiciones descritas anteriormente?

¿Cuál es el origen de las tensiones que se producen dentro de las pilas voltaicas?

Cuando se produce la tensión en la pila, están en contacto dos metales diferentes y un conductor húmedo, ¿la magnitud del efecto de la tensión depende de los metales en contacto?, ¿del número de parejas apiladas o de tazas conectadas?, ¿de la disposición de metales y conductores húmedos en las pilas? Para Volta, la fuente de la tensión en la pila era el contacto entre los metales y el conductor húmedo no ejercía ninguna acción en el origen de la tensión sino solo en el mejoramiento del contacto entre metales diferentes. Según Ostwald (1912), en la práctica no fue posible, aun para Volta, construir una pila activa nada más que con metales, lo que generó dos posturas frente a la pregunta central que animaba la investigación sobre el fenómeno eléctrico en la época:

1. Ninguna tensión nace del contacto de metales entre sí. Estos producen tensiones con los conductores húmedos, y dos conductores húmedos producen tensiones el uno con el otro. Resulta de aquello que el origen de las tensiones está en las superficies de contacto de los metales con los conductores húmedos y en las superficies de contacto de los conductores húmedos, los unos con los otros.

2. Volta, por su parte, explica la imposibilidad de construir una pila activa solo con metales ya que considera que los efectos de tensión entre los dos metales se anulan entre sí, pero es importante que sea obligatorio emplear un conductor metálico para unir este ensamble al electrómetro por medio del cual se mide la tensión; el electrómetro debe indicar la tensión entre uno de los polos de la pila y él mismo. Según Volta, no existe tensión en el ensamblaje mismo; la tensión obtenida por el electrómetro se debe al empleo de un conductor metálico unido a este aparato y al ensamblaje.

Estas dos teorías responden al origen de la tensión de manera suficiente y en relación con los experimentos, de forma que en este momento es imposible optar por alguna de ellas, como lo señala Ostwald (1912).

Por otra parte, Volta observa que:

[...] si se construye una pila A F B F C y una pila A F C (F representa el conductor húmedo), ellas tendrán ambas la misma tensión. Al final, Volta observa, como ya hemos dicho, que se puede asociar entre sí tantos metales como se quiera, de todas las maneras posibles, sin obtener jamás la menor tensión.² (Ostwald, 1912, p. 66; traducción libre)

De acuerdo con esta postura:

[...] no se establecían tensiones (o se establecían tensiones infinitamente pequeñas) entre los metales y el líquido, y que las tensiones observadas provenían del contacto de los metales entre ellos. Así es como se explica la tensión que se produce en el ensamblaje A F B, donde no hay más contacto que entre metales y el líquido. Él hacía resaltar que es obligatorio emplear un conductor metálico para unir este ensamblaje al electrómetro por medio del cual se mide la tensión. Si este conductor está hecho de metal A, se obtiene una pila A F B A; por consiguiente, el electrómetro debe indicar

2 Todas las citas de Ostwald (1912) mantienen la paginación de la traducción del alemán al francés.

la tensión $B A$. Si el conductor está formado de metal B , se realiza una pila $B A F B$, y se tiene de nuevo el contacto $B A$. Por último, si se une el ensamblaje al electrómetro por medio de un conductor hecho de un tercer metal C , se obtiene la pila $C A F B C$; los dos contactos productores de las tensiones son $C A$ y $B C$; al sumar las tensiones CA y BC , se obtienen $CA + BC$; pero, después de la ley admitida por Volta, esta suma de tensiones es igual a la tensión BA : la tensión de esta tercera pila es ahora la misma que la de las pilas anteriores. Si $A F B F C$ dan la misma tensión, la causa de esto es, según Volta, que no existe tensión en el ensamblaje mismo; la tensión obtenida por el electrómetro es debida al empleo de un conductor metálico unido a este aparato y al ensamblaje. (Ostwald, 1912, p. 67; traducción libre)

Sin embargo, de acuerdo con la segunda postura se muestra que:

[...] en la pila $A F B F C$, el metal ubicado en el centro está en contacto por los dos lados con el mismo conductor húmedo, y da origen, por consiguiente, a dos tensiones iguales; pero estas tensiones, al estar en sentidos contrarios, se neutralizan. Quedan por considerar las superficies de contacto $A F$ y $F C$. Las tensiones de estas superficies de contacto están igualmente en sentidos contrarios; la tensión resultante es entonces igual a la diferencia de las tensiones provenientes del contacto de los metales A y C con el líquido. Generalmente, si se intercala en la pila un número cualquiera de metales, al ubicarse cada uno de ellos entre dos conductores húmedos, sus tensiones se anularán recíprocamente, como las de B ; la tensión de la pila no dependerá más que de los metales extremos A y C . (Ostwald, 1912, p. 67; traducción libre)

A continuación, presentamos detalladamente la disposición de tazas y de columna con algunas indicaciones útiles para el desarrollo de un taller al respecto.

La unión de los metales y la tensión eléctrica

Leamos con detenimiento la anterior cita. En la descripción que realiza Ostwald, además de explicar por qué es inútil más de dos clases de metales distintos en cada montaje para modificar la intensidad de la tensión eléctrica generada, también se presentan argumentos que llevan a cuestionar el papel del conductor húmedo.

- ▶ ¿Qué pasa cuando uso más de dos clases de metales distintos en la construcción de las baterías? (Se puede utilizar la disposición experimental de la actividad anterior.)
- ▶ ¿Qué papel le asigna al conductor húmedo en la batería?

Construcción de la pila – Disposición de tazas³

Los diseños experimentales que se proponen a continuación ponen en contacto dos metales diferentes, bajo el supuesto de que en este contacto se genera electricidad. La discusión entre Galvani y Volta que mencionamos antes termina mostrando que la electricidad se produce por el contacto entre dos metales y que este provoca espasmos y convulsiones sobre los tejidos animales, pero se requiere utilizar soluciones conductoras para asegurar el contacto entre los dos metales.

3 Materiales sugeridos: láminas de 3 cm x 2 cm de cada metal (cobre, zinc, hierro, aluminio, carbono, plata), lámina de 2 cm x 1 cm de cada metal (cobre, zinc, hierro, aluminio, carbono, plata), voltímetro, cables con pinza caimán, gotero, agitador de vidrio, *beakers* de 100 mL, soluciones de electrolitos de diferentes concentraciones, frasco lavador, agua desionizada.

Diseño de corona de tazas

En las disposiciones de tazas se va a unir cada una de las láminas de metales empleando cables caimán, en el siguiente orden: Zn-Cu-Zn-Cu-Zn-Cu... Cu-C-Cu-C-Cu-C... Fe-Al-Fe-Al-Fe-Al...

Se colocan los vasos precipitados en fila, y a cada uno se adicionan aproximadamente 30 mL de la solución conductora que se utilizará (NaCl 0,1 M; H₂SO₄ 0,1 M; NaOH 0,1 M o CH₃COOH 0,1 M). Se sumerge la conexión de las seis láminas de los metales realizada anteriormente y se conectan las láminas de los extremos por medio de cables caimán a los cables del bombillo o del multímetro, como se muestra en la figura 3.4.

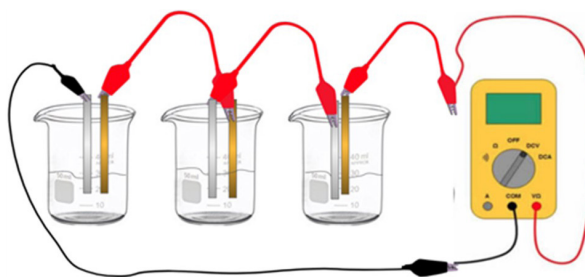


Figura 3.4. Diseño de corona de tazas

Fuente: elaboración propia.

Realizar las correspondientes lecturas en la escala de 2000 mV y hacer un registro con los datos.

Repetir el procedimiento con las otras soluciones.

Repetir el procedimiento con los otros pares de metales.

Revisar e interpretar los datos obtenidos.

Analizar: ¿Es posible organizar los pares de metales en términos de los efectos generados? ¿Qué relación se puede establecer entre la tensión generada y la concentración del electrolito?

Disposición de columna⁴

Al realizar la construcción de la pila en disposición de columna, se controlarán variables como los pares de metales, el número de pares que forman la pila, las concentraciones del electrolito utilizados en su construcción, entre otros.

Diseño de un aparato de columna

Hacer dos orificios a 0,5 cm de cada extremo de los dos palos de balsa, utilizando un cautín (véase figura 3.5a).



Figura 3.5a. Construcción del soporte de la pila

Fuente: elaboración propia.

Unir la lámina de cobre (o cualquier otro metal) de 1 cm x 1 cm a una de 2 cm x 2 cm del mismo metal por medio de una soldadura de punto. La lámina de menos área será una pestaña que sale del centro de la lámina mayor.

Realizar el mismo procedimiento con la lámina de 1 cm x 1 cm de zinc y una de 2 cm x 2 cm de zinc (o el otro metal utilizado).

En medio de los dos palos de balsa, puestos horizontalmente, colocar de manera intercalada las láminas de cobre, zinc y cartón: lámina de Cu-lámina de Zn-cartón. Inicialmente se construirá una pila con una lámina de cada una (véase figura 3.5b).

4 Materiales sugeridos: para sostener la estructura de la torre de metales se pueden utilizar palos de balsa de 7 cm y 4 cm de largo y dos tornillos de 1½ con tuerca, láminas de metal (zinc-cobre) y cartón. Cada una de 2 cm x 2 cm, voltímetro, cables con pinza caimán, gotero, solución de electrolitos de diferente concentración.

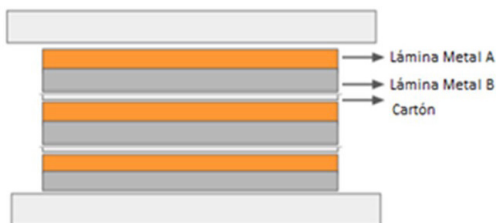


Figura 3.5b. Distribución de metales

Fuente: elaboración propia.

En cada extremo debe estar ubicada una de las láminas que se soldó, según corresponda la secuencia de la pila. Las pestañas deben apuntar en sentidos contrario, como se ilustra en la figura 3.5c.

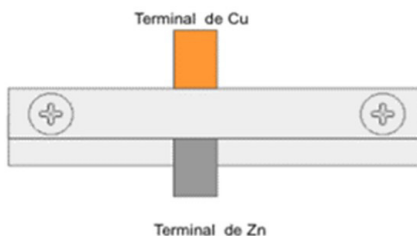


Figura 3.5c. Terminales de la pila

Fuente: elaboración propia.

Colocar los tornillos en los orificios abiertos con anterioridad y asegurar con sus respectivas tuercas. Los tornillos no deben tener contacto con las láminas (véase figura 3.5d).

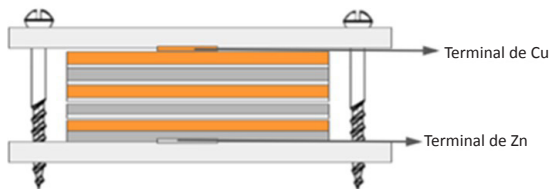


Figura 3.5d. Diseño de columna

Fuente: elaboración propia.

Con los cables de pinza caimán sujetar un extremo a la terminal de cobre y el otro al voltímetro. Con el otro caimán, conectar la terminal de zinc en un extremo y el otro al voltímetro, como se muestra en la figura 3.5e.

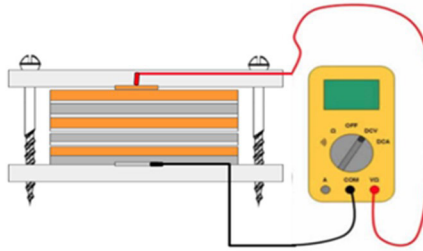


Figura 3.5e. Diseño del montaje para las medidas y el registro de observaciones

Fuente: elaboración propia.

Con ayuda del gotero, impregnar completamente todos los cartones del montaje con la solución conductora.

Se sugiere construir alguno de los dos montajes anteriores con metales específicos y considerar los siguientes interrogantes:

- ▶ ¿Cómo cambian las medidas cuando aumenta el número de *beakers* unidos (en el primer montaje) o el número de pares de metales (en el segundo montaje)?
- ▶ ¿Hay alguna relación con la clase de soluciones que se utilizan?
- ▶ ¿Cuál es el papel del conductor húmedo en estos montajes?
- ▶ ¿Hay alguna relación con las clases de metales o el número de metales que se utilicen en los montajes?

Con estas preguntas o las que han surgido proponemos que se identifiquen las condiciones en las que se producen efectos y las variables que inciden en la producción de tensión eléctrica.

¿Las placas de metal de las pilas generan los mismos efectos con diferentes conductores húmedos?

Si resumimos lo expuesto en los anteriores apartados, Volta suponía que el contacto entre dos metales distintos generaba un flujo eléctrico. Para cada par de metales, la tensión producida era diferente y, por tanto, la intensidad de sus efectos también. No importa cuántas clases de metales o sustancias se coloquen intermedias entre los metales considerados; lo importante es que al inicio y al final los metales sean diferentes y de estos, solo de estos, depende la tensión eléctrica generada. Además, la tensión es una propiedad sumativa, como se puede reconocer en las actividades propuestas y como lo identifica Volta en los siguientes fragmentos:

[...] no conseguirán jamás que se produzcan conmociones muy fuertes, mientras el aparato siga constando de una sola columna formada por 20 pares de platos solamente, aunque estos sean de los dos metales más idóneos para este experimento, es decir, plata y zinc; ya que, si fueran de plata y plomo, o de estaño, o de cobre y estaño, no se obtendría ni la mitad del efecto, a menos que un número mucho más grande de discos no compensara la menor fuerza de cada par. [...] Si a los 20 pares descritos más arriba se le añaden 20 o 30 más, dispuestos en el mismo orden, las conmociones que podrá dar la columna prolongada de esta manera serán ya bastante fuertes y se extenderán por los dos brazos hasta el hombre [...]. (1800, p. 769)

En el siguiente apartado, Volta registra este mismo experimento, pero acudiendo no a la disposición en columna sino a la disposición en tazas:

Sean tres veintenas de tazas o cubiletes, dispuestos y encadenados el uno al otro por los arcos metálicos, pero de manera que, para los primeros veinte, estos arcos estén girados en el mismo sentido, por ejemplo, el brazo de plata girado hacia la izquierda, el de zinc a la derecha; para los segundos veinte en sentido contrario, es decir, el de zinc a la izquierda y el de plata a la derecha; y por último, para la tercera veintena, de nuevo

la plata a la izquierda como para la primera. [...] empezaráis a notar una pequeña conmoción en el dedo, al tocar el 4° o el 5° arco; y pasando sucesivamente al 6°, 7°, etc., las sacudidas aumentarán gradualmente su intensidad, hasta el 20° arco [...] sin embargo, al pasar al siguiente, al 21°, 22°, 23°, en el cual están todos girados en el sentido contrario, las sacudidas se volverán a cada paso menos fuertes... y empezando la tercera veintena, las sacudidas serán todavía imperceptibles hasta el 44°, o 45° arco; pero volverán a hacerse sensibles, y a aumentar gradualmente, a medida que avanzáis hasta el 60°, donde tendrán la misma fuerza que en el 20° arco. (1800, pp. 769- 772)

Sin embargo, en sus investigaciones, Volta no se detiene a estudiar el papel del conductor húmedo, puede ser agua, y aunque acepta que también puede ser sal o lejía y que con ellos da un resultado mucho mejor, no le asigna un papel activo. La fuerza electromotriz solo proviene del contacto de los metales.

Las acciones químicas son estudiadas por Davy y Ritter, y son ellos quienes inicialmente resaltan una estrecha relación entre la electricidad que fluye y las reacciones que manifiestan las soluciones intercaladas. Y luego seguirán las investigaciones de científicos como Faraday, Daniell, Hittorf, entre otros.

Es así como Daniell se pregunta:

¿De qué proceso químico el zinc es sede en una pila zinc-cobre ordinaria, donde estos metales se sumergen en ácido sulfúrico diluido? Hay formación de sulfato de zinc. ¿Pero a dónde va el hidrógeno que se libera del ácido? Cuando se disuelve un pedazo de zinc en ácido sulfúrico, el hidrógeno se libera en diferentes puntos del zinc. Pero si se toca el zinc sumergido en el ácido con una pieza de cobre, de plata, de platino, o de otro metal noble, *el hidrógeno no aparece sobre el zinc, sino sobre el otro metal.* (citado en Ostwald, 1912, p. 123; énfasis del original; traducción tomada del apéndice 2 de esta obra)

Las placas metálicas y los conductores húmedos

A fin de abordar esta problemática y las distintas preguntas que hayan surgido hasta el momento, es posible realizar nuevamente pruebas con las láminas de metales que se han venido utilizando para identificar las condiciones en las que se producen efectos.

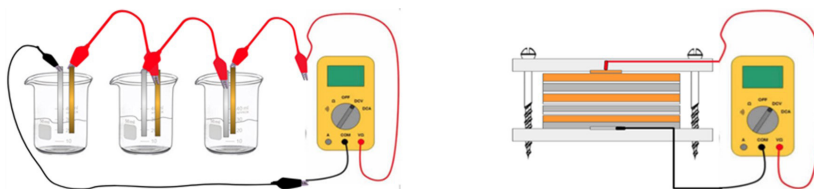


Figura 3.6. Montajes de corona de tazas y de aparato de columna

Fuente: elaboración propia.

Escribir la o las preguntas que han surgido a partir de las primeras experiencias y la manera como han sido resueltas:

Con cada uno de los montajes (corona de tazas y aparato de columna), registrar los cambios observados al utilizar diferentes soluciones conductoras (puede ser un ácido, una o dos sales diferentes). Examinar las diferentes medidas y cambios químicos que registra.

Estos registros se pueden organizar en una tabla que permita hacer comparaciones de los cambios.

Relación entre escalas de oxidación y de tensión con base en los desarrollos de Ritter

Inicialmente se puede considerar la tensión eléctrica (o diferencia de potencial eléctrico) como efecto de una polarización que genera una variación de estados entre los dos extremos de las baterías y que, según Volta, como hemos visto, era percibido por las sensaciones.

Volta explica que:

Cada metal tiene un cierto poder, que es diferente de un metal a otro, de poner en movimiento el fluido eléctrico, y tiene también el poder de conducirlo, siendo este poder casi el mismo en todos los metales. Cuando los metales se ponen en contacto, estos poderes se combinan de manera que la electricidad alcanza una cierta potencia o tensión, propia de esa combinación de metales, y de tal manera que puede conservarse gracias a la conductividad de los metales. Su conductividad, sin embargo, se reducirá como resultado del contraste (entre metales de diferente carga), de modo que adquirirán un grado de poder aislante mayor que cuando no les afecta ninguna fuerza motriz. (Citado en Pancaldi, 1990, p. 138)

En marzo de 1799, Volta ordena los resultados de sus mediciones y clasifica los diferentes motores de electricidad en cuatro clases según su potencia decreciente. Ubica primero los que consistían en dos metales diferentes; segundo, un metal y un conductor húmedo; tercero, dos conductores húmedos diferentes, y cuarto, dos conductores húmedos similares y hace las medidas utilizando el siguiente mecanismo:

Se atornilla una placa de latón de 2 o 3 pulgadas y se incrusta ligeramente con cera de sellado y se coloca encima de uno de los electrómetros de botella con el péndulo de paja o de pan de oro. Se dispone de un mango, para que pueda ser convenientemente removido o manipulado. Dos cables delgados sobresalen, uno de la placa inferior, el otro de la superior. Esto es conveniente para acumular electricidad a voluntad. La placa inferior se

comunica con el suelo por medio de un alambre metálico en el momento de tal acumulación. La figura 3.7 pone todo a la vista. A es el electrómetro; B es la placa incrustada, y atornillada en su cabeza; c es la otra placa superpuesta; b es el alambre de metal relacionado con la placa B; c es el otro alambre relacionado con la placa c, que se comunica con el suelo por medio del hilo curvo cuando se infunde y acumula electricidad en el disco B.⁵ (Volta, 1799, p. 440)

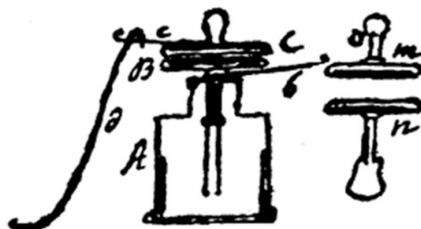


Figura 3.7. Electrómetro de Volta

Fuente: Volta (1799, p. 440).

En nuestras actividades se ha propuesto el voltímetro como el indicador de la electricidad que se produce por la disposición de metales y sustancias conductoras. Esa es la función que tendría el electrómetro de botella que utiliza Volta en la descripción anterior. Estos indicadores ayudan a organizar la intensidad de los efectos generados al utilizar diferentes pares de metales, número de parejas, sustancias conductoras y concentración de las sustancias.

¿Cómo construir una escala de tensión o de potencial eléctrico?

Ahora bien, los metales exponen diferentes grados de corrosión, es decir en interacción con el aire, se transforman en óxidos. El grado de mayor o menor oxidación se ordena en escalas de afinidad de los metales por el oxígeno, las cuales se recogen en diferentes manuales de química.

5 Esta es una adaptación de la descripción que se encuentra en el *Epistolario* de Volta (1799).

Hacer una escala es construir una ordenación de tal manera que sea posible tener una dimensión de la cualidad que se está examinando. Para ello, se escoge un referente con respecto al cual se toman diferentes valores.

A continuación se propone construir una escala de mayor a menor tensión eléctrica generada entre un metal con respecto a los otros y comparar estas dos escalas que terminan siendo equivalentes porque generan el mismo orden de los metales, lo que da origen a unas primeras maneras de vincular dos dominios inicialmente diferentes. Con estos talleres, pretendemos, entre otras cosas, explorar la riqueza conceptual de estos vínculos.

Escala de tensión eléctrica

Para esta actividad, se puede utilizar el diseño de aparato de columna construido en la actividad anterior (véase figura 3.5e).

Con los cables de pinza caimán, sujetar, como se hizo anteriormente, un extremo a la terminal de cobre y el otro al voltímetro. De la misma manera, con el otro caimán, conectar un extremo a la terminal de zinc y el otro al voltímetro.

Tomar aproximadamente 5 mL de la solución de NaCl y, con ayuda del gotero, impregnar completamente todos los cartones del montaje con la solución. Prender el voltímetro y realizar las lecturas correspondientes en 200 mV y 2 V.

Realizar mediciones con 2 pares de metales, 3 pares de metales y así sucesivamente; registre los datos.

Realizar mediciones con otras concentraciones.

Repetir el procedimiento con diferentes pares de metales.

A partir de esta actividad, es posible discutir la influencia de la clase y el número de metales en la magnitud de la diferencia de potencial registrado, pero esto ya había sido, al menos, admitido en la revisión del trabajo de Volta que se hizo anteriormente.

Ahora se propone volver a hacer mediciones de diferencia de potencial eléctrico. Para ello, elegir un metal o electrodo de referencia con respecto al cual medir la diferencia de potencial generada con los otros metales, utilizar como sustancia conductora agua acidulada con ácido sulfúrico y un montaje como el de la figura 3.8, que es análogo a las disposiciones de tazas que construía Volta.

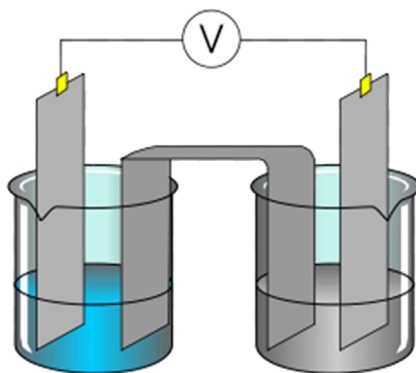


Figura 3.8. Montaje para la construcción de la escala de tensión

Fuente: elaboración propia.

Para hacer la escala, coloque en cada uno de los vasos de precipitado una misma solución en condiciones iguales de concentración y temperatura. Comuniquen los dos vasos a través de un puente que puede ser un tubo en U que contiene el mismo líquido que ha colocado en los vasos.

En uno de los vasos, ubique el metal de referencia y en el otro cada uno de los metales; una los dos metales por medio de los cables de conexión al multímetro. Registrar las medidas de ΔV .

6 Materiales sugeridos: *beakers* de 50 o 100 mL, tubo en U para la conexión entre los dos *beakers*, placas metálicas de diferentes metales, multímetro, solución de un electrolito.

En el fragmento que se revisó anteriormente de Volta, ¿cuáles son los fundamentos para la construcción de la escala de potenciales eléctricos? ¿Utiliza para su construcción algún referente? ¿Cuál?

En la escala que se va a construir se basa en la utilización del voltímetro como instrumento de medida. ¿Cuál va a ser su referente y qué criterio utiliza para seleccionarlo?

Probablemente pueda hacer una tabla como la que sigue.

Metal	ΔV
Referencia	
M1	
M2	
M3	

Puede ahora hacer una ordenación de menor a mayor valor.

- ▶ ¿Cambia la ordenación si ahora utilizamos otro metal de referencia?
- ▶ ¿Cómo modificarían el montaje para examinar la diferencia de potencial con respecto a distintos conductores húmedos o electrolitos y poderlos incluir en las ordenaciones?
- ▶ ¿Observó algún cambio sobre los metales utilizados en la experiencia? ¿Cómo podría esto afectar las medidas que ha hecho?

Construcción de una escala de afinidad de los metales con el oxígeno

Hasta este punto se reconoce que la tensión o diferencia de potencial eléctrico resultante en la pila depende de los pares de metales y del electrolito utilizado. ¿Cuáles son los efectos de la interacción entre el electrolito y los metales?

Los trabajos desarrollados por Ritter dan cuenta de que el electrolito es activo en la pila. Él observa, según Ostwald (1912), que la actividad de los metales señalada por Volta es similar a la serie que él ha organizado en

relación con la afinidad decreciente de los metales con el oxígeno, con lo cual se comienza a establecer una conexión entre lo eléctrico y lo químico. Esta observación ayuda a responder de la siguiente manera la pregunta por la interacción entre el electrolito y los metales: existe actividad entre los dos metales y el conductor húmedo, no solo entre los metales como afirmaba Volta, sino que en efecto el conductor húmedo es activo. Esto implicaría que a) esta combinación de metales y conductor húmedo es capaz de originar fenómenos químicos, b) se puede producir electricidad de las reacciones químicas, y c) al interrumpir la actividad eléctrica las reacciones químicas también se cesan.

Ostwald relata una interesante disposición experimental desarrollada por Ritter:

Ritter hizo además una experiencia capital, [...] y cuyo resultado era que el zinc inmerso en el agua se oxidaba mucho más rápido que cuando este reposaba sobre una placa de plata. Él perfora una placa con cuatro agujeros, teniendo cuidado de que estuviesen dos a dos cerca el uno del otro, e introduce en cada par de agujeros una barra de zinc y una barra de bismuto. Cada pareja de metales estaba en contacto, por su parte inferior, con una gota de agua; también, las dos barras de una de las parejas estaban unidas por un trozo de metal ubicado sobre su extremo superior. Ritter constata que la barra de zinc no unida a la barra de bismuto vecina no se oxidaba más que de una manera apenas perceptible, y que el solo hecho de tener ubicado un trozo de metal sobre lo alto de la otra pareja era suficiente para determinar, en algunas horas, una oxidación muy considerable de la barra de zinc que hacía parte de la pareja. El hidróxido de zinc así producido se dirigía hacia el bismuto bajo la forma de un precipitado blanco. Ritter hizo una variante de esta experiencia: sobre una placa de plata (un *thaler* usado, moneda de plata), él deposita una gota de agua, sobre el borde de la cual puso un pequeño trozo de vidrio; después, ubica uno de los extremos de una lámina de zinc sobre una placa de plata, y el otro sobre un trozo de vidrio, de tal manera que esta lámina de zinc tocara la gota de agua. En estas condiciones, el zinc se oxidaba muy

rápidamente. Una simple hoja de papel introducida entre el zinc y la plata, allí donde antes estos metales estaban en contacto, era suficiente para prevenir la oxidación del zinc. (Ostwald, 1912, p. 70; traducción libre)

De aquí que en la pila se den dos tipos distintos de efectos: eléctricos y químicos, los cuales están relacionados de tal manera que una transformación eléctrica provoca una transformación química y viceversa. Se plantea entonces la posibilidad de pensar que la convertibilidad permite relacionar fenómenos de distinta naturaleza, es decir, se logra hablar de un fenómeno en términos de otro.

Construcción de la escala de oxidación

A fin de que se pueda comparar las escalas de oxidación y las medidas de diferencia de potencial que se han realizado, se propone un sencillo experimento de oxidación donde se coloca cada metal (utilizado en la construcción de la anterior escala) en una pequeña cantidad de agua, solo en contacto con el aire o con agua acidulada (agua con un poco de ácido como el vinagre blanco o el zumo de limón) y se hace seguimiento durante varios días de los cambios que se pueden observar.⁷

Una vez ha introducido el metal en cada recipiente y agregado el agua o el agua con ácido, puede registrar diariamente por medio de fotografías y por escrito sus observaciones: cambios de color, aparición de precipitados, desprendimiento de burbujas, etc.

El periodo de observación es de aproximadamente 15 días.

Comparar las observaciones de oxidación de los metales que realizó durante la primera semana y las medidas de diferencia de potencial que hizo antes.

⁷ Materiales sugeridos: frascos o vasitos con tapa, metales (cobre, zinc, aluminio, plata, magnesio, estaño, plomo, hierro, carbono), agua y un ácido como ácido acético, clorhídrico o sulfúrico.

Preguntas orientadoras para el análisis de la afinidad y la tensión eléctrica

- ▶ De acuerdo con las observaciones de los metales dejados en agua y al aire, ordenar de mayor a menor afinidad con el oxígeno.
- ▶ Explicitar cuál es el criterio utilizado para establecer este orden y resume las principales observaciones y sus conclusiones al respecto.
- ▶ Realizar el mismo análisis para el caso de los metales sumergido en el agua acidulada.

¿Qué diferencias observa?

¿El orden cambia o coincide con el anterior?

¿Qué papel le atribuye al ácido agregado?

- ▶ Ordenar los metales de acuerdo con la diferencia potencial medida tomando como referencia uno de estos metales.

¿Cómo relacionan este orden con el obtenido en los dos casos anteriores?

Si hay correspondencia u ordenaciones similares, ¿qué implicaciones tiene esta correspondencia?

¿Ustedes esperaban que al hacer las experiencias con agua acidulada y con agua expuesta al aire diera el mismo orden?

- ▶ Usar las tablas de observaciones y datos que ha registrado para hacer el análisis.

Comparación de las escalas de oxidación y de tensión eléctrica

En las actividades propuestas se pretende mostrar cómo al poner en interacción materiales y sustancias distintas se evidencia la aparición de diferencias de potencial o tensión eléctrica (ΔV) y de corriente (I). El propósito de esta actividad es discutir qué y cómo se afectan las medidas de I y ΔV .

- ▶ Al poner metales en contacto aparece una diferencia de potencial. Describir qué condiciones cumplieron sus montajes y de qué factores depende las diferencias de potencial medido en cada caso.
- ▶ Si se tiene una serie de metales puestos en contacto, ¿de qué factores depende la diferencia de potencial en los extremos?
- ▶ Al establecer estas diferencias de potencial, ¿es necesario tener alguna referencia? ¿De qué orden de magnitud son las diferencias de potencial medidas?
- ▶ ¿Cómo se entiende que se pueda establecer una relación o una comparación entre la oxidación de los metales y la generación de electricidad por el contacto entre dos metales diferentes?

Consideramos importante recordar algunos puntos desarrollados por Volta. La revisión de su trabajo nos permite hoy comprender que su afirmación de que todos los procesos eléctricos que ocurren en las disposiciones experimentales que hemos estado trabajando se deben exclusivamente a los metales no es exacta, pero la fuerza electromotriz se debe al simple contacto entre los metales. A propósito del trabajo de Volta, Ostwald señala que:

Anteriormente, Volta había descubierto que los diferentes metales están lejos de ser igualmente activos, y que, en términos de actividad, uno puede clasificar en una serie tal que una pila compuesta por dos de ellos es más activa ya que estos dos metales están más separados el uno de otro en esta serie. Volta observó además esto: A, B y C son tres metales, que están

dispuestos en la serie, si, en la combinación dos por dos, con un conductor húmedo, las tensiones (A, B), (B, C), (A, C); siempre tenemos la relación: $(A, B) + (B, C) = (A, C)$; es decir, si se agrega a la tensión de A y B, asociada con el conductor húmedo, la de B y C asociada con el conductor, la suma obtenida es igual al voltaje de A y C asociado con este mismo conductor. Si, por lo tanto, construimos una batería A B B C y una batería A F C (F que representa el conductor húmedo), ambas tendrán la misma tensión. Finalmente observó, como ya dijimos, que podemos asociar tantos metales como quieras, de todas las elecciones posibles; sin obtener la menor tensión. (1912, p. 69; traducción libre)

<p><i>Para discutir</i></p> <p>En las actividades anteriores se propusieron uniones de dos metales y un conductor húmedo en montajes de:</p>
<p>Cu - Zn</p> <p>Zn - Al</p> <p>Al - Cu</p> <p>N.º de pares de metales utilizados en cada ocasión</p> <p>Conductor húmedo utilizado a distintas concentraciones.</p>
<p><i>Para discutir</i></p> <p>¿Qué pasa con la diferencia de potencial medida?, ¿se podría medir corriente? Si tienen medidas de corriente, ¿de qué factores dependería?</p>

Como bien señala Ostwald (1912), el motivo de estas dudas es que los fenómenos químicos se manifestaban claramente cada vez que se experimentaban el galvanismo y el voltaísmo. Sin embargo, esto no condujo a ninguna otra conclusión, excepto que la teoría de Volta debe haber sido inexacta. Ahora Johann Wilhelm Ritter había hecho en 1792, es decir, dos años antes de la invención de la pila, un descubrimiento fundamental, a saber, que la serie de tensiones metálicas, tal como Volta lo había establecido, era idéntica a la serie donde los metales están dispuestos en el orden

de su afinidad decreciente por el oxígeno. Para establecer esta última serie, se basó en un fenómeno conocido ya en el siglo XVIII, el de la precipitación de metales entre sí (plata por cobre, cobre por plomo, plomo por zinc, etc.).

Para discutir

En el estudio de cómo influyen los conductores húmedos y las clases de metales en los fenómenos eléctricos que se originan, en actividades anteriores se propuso tomar un mismo par de metales en diferentes conductores húmedos y hacer medidas de diferencia de potencial y corriente.

- ▶ ¿Se observaron cambios en los electrolitos y en los metales sumergidos? ¿Cuáles fueron?
- ▶ ¿Afectan estos cambios la diferencia de potencial o la corriente? ¿Cómo medirían la magnitud de esta afección? Justifique su forma de medir.

Davy⁸ se refiere a este tipo de hechos de la siguiente manera:

Yo concluyo que las combinaciones y descomposiciones por electricidad eran atribuibles a la ley de atracciones eléctricas, y avanzo la hipótesis, que esa atracción química y eléctrica producida por la misma causa, actuando en un caso sobre partículas, en el otro sobre las masas; y que la misma propiedad, bajo diferentes modificaciones, fue causa de todos los fenómenos exhibidos por diferentes combinaciones voltaicas.

[...] Cuando dos piezas del mismo cobre pulido, conectado con los alambres de platino del multiplicador, se introdujeron al mismo tiempo en la misma solución de hidrosulfato de potasio, allí no hay acción; pero si se introdujeron en serie, hay un distinto y frecuentemente violento efecto eléctrico, si el intervalo de tiempo fue considerable - la pieza de metal que se sumergió primero se polariza negativo, y la otra positivo.

8 El texto citado de Davy (1826) se presenta en una traducción libre de los autores.

[...] Hay pocas acciones eléctricas más intensas que las producidas por la operación de hidrosulfatos sobre el cobre en estas diferentes circunstancias; tanto, que he construido una batería voltaica que descompuso el agua, por seis combinaciones, solo de finas tiras de cobre, de las cuales una mitad había sido expuesta a la solución un minuto antes que la otra mitad: por supuesto, la superficie de oxidación fue sobre el lado del metal limpio o más recientemente expuesto.

Con plomo y aleaciones de plomo y hierro, hay los mismos fenómenos, pero una acción eléctrica mucho más débil, la superficie metálica que primero se introduce se presenta negativa; y los principios de este tipo de acción son precisamente los mismos que los de cobre e hidrosulfatos.

Zinc, platino y metales que no tienen acción química en soluciones de hidrosulfatos, no producen fenómenos de esta clase; plata y paladio, que actúan poderosamente con estos fluidos, producen efectos muy decididos; pero los compuestos están en una forma positiva con respecto a los metales puros, los fenómenos son los opuestos a los ofrecidos por los metales más oxidables: la superficie sumergida en la solución es la superficie positiva, y conserva esta relación en soluciones alcalinas, ácidas y salinas, presentando peculiaridades dependiendo del cambio de superficie, a la que me referiré de nuevo en el futuro.

[...] El zinc, que se disuelve en una solución fuerte de potasa, dando hidrógeno copiosamente, exhibe exactamente el mismo fenómeno en esta solución; el metal deslustrado, o el primero introducido, siendo negativo con respecto al otro. El estaño también en solución de potasa, habiendo sido introducido el tiempo suficiente para opacarlo, es muy negativo con respecto al estaño pulido.

Incluso los metales nobles obedecen la misma ley. La plata, que ha sido empañada por la acción del ácido nítrico, es negativa a plata pulida en ácido diluido; y el oro y el platino, que han sido afectados por agua regia, son negativos en ese ácido con respecto a los metales limpios. (Davy, 1826, pp. 389–396; énfasis del original)

Para discutir

En otra actividad se pidió sumergir cada uno de los metales en un electrolito diferente.

- ▶ ¿Qué se observa en relación con la diferencia de potencial medida y con las corrientes?
- ▶ ¿Qué cambios se observaron en los electrolitos y en los metales?
¿Cómo afecta esto la medida de corriente y de diferencia de potencial?

Más adelante, Daniell⁹ también describe y analiza estos fenómenos. Señala en uno de sus apartados:

Los elementos activos del circuito que adopté como estándares de comparación fueron, para los metales, platino y placas de zinc amalgamado de las dimensiones 3 pulgadas por 1 pulgada; y para el electrolito, agua acidulada con ácido sulfúrico en la relación de 100 partes en volumen de la primera a la de la última, proporciones que adopté con el propósito de conectar algunos de mis experimentos con los tuyos [se refiere a los experimentos realizados por Faraday].

Este ácido diluido estaba casi sin acción local sobre el zinc amalgamado. Cuando la placa estaba completamente sumergida, su superficie se volvió, después de algún tiempo, cubierta con burbujas de gas de hidrógeno, que se adhiere fuertemente a este; pero después de veinticuatro horas se descubrió que había perdido una fracción muy pequeña de un grano¹⁰ de su peso. La fuerza de adhesión heterogénea, por lo que el hidrógeno y otros gases se retienen en la superficie de los metales, estoy dispuesto a considerar que ejerce una influencia muy importante tanto sobre la afinidad local como sobre la afinidad común; y en el caso que nos ocupa, tengo pocas dudas de que es la afinidad del hidrógeno así atada, por así decirlo, a la superficie de la placa que pone fin a la descomposición del agua por el zinc. (Daniell, 1836, p. 112)

⁹ Todas las citas de Daniell (1836) se traducen en versión libre de los autores.

¹⁰ Unidad de medida de masa, que usa como referente la de un grano de semilla de un cereal, hoy se encuentra en algunas fuentes con una equivalencia de 49,92 mg (pesas y medidas españolas antiguas).

Estos fragmentos han sido traídos para la lectura con la intención de hacer claridad sobre:

- ▶ La diferencia entre potencial eléctrico y corriente eléctrica, ya que suelen ser conceptos que en el inicio de los estudios electroquímicos no se diferenciaban completamente y suele suceder lo mismo en los cursos iniciales de electroquímica y electromagnetismo.
- ▶ El significado de las expresiones de reacciones químicas de oxidorreducción, ya que en estos fragmentos se establece cómo se determina el positivo y el negativo en estos montajes.

Para finalizar

- ▶ ¿Qué conclusiones generales se pueden elaborar a partir del estudio de la fenomenología en relación con las diferencias de potencial y las corrientes generadas?
- ▶ ¿Cómo se relacionan las lecturas de los fragmentos de Ostwald, Davy y Daniell sugeridas y cómo aportan a las conclusiones?

La relación entre los efectos químicos y los eléctricos

La posibilidad de construir pilas o baterías no solo dio origen a la necesidad de explicar o fundamentar teóricamente su funcionamiento, sino que abrió un campo totalmente nuevo para la investigación. Las baterías mejoradas y ya estandarizadas pasaron a hacer parte de los nuevos elementos de los laboratorios y permitieron dar cuenta de nuevos fenómenos y transformaciones de compuestos en la química, que hasta el momento habían sido imposibles de pensar. Así fueron posibles procesos como la descomposición del agua. Por tanto, resulta relevante estudiar y comprender cómo una corriente producía estos cambios. A su vez, el análisis de estas transformaciones y cambios permitió simultáneamente empezar a cuantificar y definir magnitudes que hasta ahora empezaban a

estructurarse, como la corriente eléctrica. Hablamos, por ejemplo, de los estudios de la electrólisis en 1849.

Con las actividades que siguen, se propone estudiar en detalle cómo se establecen y construyen estas relaciones que, en su avance, estructuran cada vez más el campo de la electroquímica.

¿Las placas y las demás sustancias que intervienen en los montajes electroquímicos cambian químicamente?

En los procesos que se plantearon en los anteriores apartados, se propuso probar diferentes pares de metales como cobre, zinc, hierro, aluminio, plata e incluso carbono en la construcción de las pilas. Con esto se podría determinar la producción de diferentes medidas de tensión o de potencial eléctrico. Es posible que también se observe que no importa el líquido utilizado como electrolito para estas medidas, sin embargo, en algunas ocasiones se genera una mayor intensidad de corriente con unos electrolitos y no con otros.

Señalar las diferentes situaciones que le pueden ayudar a ejemplificar las anteriores observaciones.

En algunos de los procesos planteados también se pueden detectar efectos como manchas de oxidación sobre las placas de metales o cambios de coloración o de apariencia en los electrolitos utilizados.

- ▶ ¿Puede decir que otros cambios observó y en qué casos fueron más intensos los efectos observados?
- ▶ ¿Considera que estos efectos además de ser observados pueden ser medidos? ¿Cómo?

Algunos científicos como Davy decían que “Cuando una sustancia se somete, debido a la electricidad, a una transformación química, las

cantidades transformadas son proporcionales a las cantidades de electricidad involucradas” (1826, p. 407). Por ello, es importante estudiar cómo a medida que se genera una diferencia de potencial, por el contacto de dos metales, se producen cambios en las sustancias en solución (electrolito) o en las placas del metal (electrodos), cambios químicos que se explican por el paso de la corriente. O que, por el paso de una corriente eléctrica a través de un electrolito, se produzcan cambios químicos como la descomposición de estos electrolitos.

Cambios químicos generados por el paso de la corriente

En la siguiente actividad se propone trabajar con diferentes parejas de metales: Cu, Zn, Al, Mg, Fe, Pb. El objetivo es reconocer los cambios químicos producidos por el paso de la corriente.

- ▶ ¿Cómo se haría el montaje?
- ▶ ¿Qué se va a medir para saber la magnitud del cambio químico en relación con la corriente eléctrica generada?
- ▶ ¿Qué se utilizaría como referente para la medida?
- ▶ Posteriormente se abordarán los casos en los cuales se produce la descomposición de una sustancia por medio de la electricidad:
¿Qué electrólisis se puede hacer y cómo se medirá la relación entre la cantidad de electricidad y la magnitud de cambio químico producido?

Debe considerarse que el establecimiento de las cantidades que dan cuenta de los cambios químicos se resume en:

- ▶ Las cantidades descompuestas de una sustancia determinada son siempre proporcionales a las cantidades de electricidad que han pasado (por el electrolito); algunas diferencias que pudiesen tener se deben a las condiciones de la operación.

- ▶ Los pesos de los elementos liberados de su combinación, en un tiempo dado, son proporcionales a los equivalentes químicos de estos elementos.
- ▶ Las cantidades de sustancias que viajan con cantidades iguales de electricidad son químicamente equivalentes.

Estas afirmaciones, reconocidas como las leyes de Faraday, constituyen la primera concepción numérica, o cuantitativa, de un fenómeno electroquímico, como lo señala Ostwald (1912), y sobre todo fijan las bases para teorizar sobre un sinnúmero de experiencias que se formalizan al comparar, por una parte, cantidades de sustancias descompuestas en los experimentos y, por otra, las cantidades de sustancias descompuestas con las cantidades de electricidad necesarias para la descomposición.

¿Qué medir cuando la juntura de dos metales produce electricidad acompañada de cambios químicos?

A medida que se genera una diferencia de potencial eléctrico por el contacto de dos metales diferentes, se producen cambios en las sustancias en solución (electrolito) o en las placas del metal (electrodos), cambios químicos que se explican por el paso de la electricidad. Entonces se debe buscar establecer la cantidad de electricidad que pasa en el circuito y compararla con la medida directa o indirecta de la cantidad de sustancia del metal que se transforma.

¿Los procesos de electrólisis son iguales a los procesos de electrodescomposición?

En la pila se evidenció el efecto de la diferencia de potencial y la generación de corrientes eléctricas. También puede suponerse que ocurrió una transformación química que se observa en los metales utilizados como electrodos y en la producción de burbujeo (gases).

Cantidad de sustancia vs. cantidad de electricidad

Para analizar lo anterior, se sugiere un montaje como el siguiente:

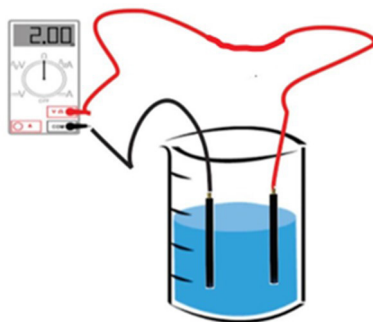


Figura 3.9. Montaje experimental

Fuente: elaboración propia.

Se utilizan electrodos distintos conectados a un multímetro y una solución diluida de H_2SO_4 . Observar qué cambios se evidencian.

Describir qué modificaciones ha incorporado a este montaje y para qué. ¿Qué reacción química ocurrió en su montaje y cómo se evidencia?

Registrar en una tabla de resultados el tiempo, la cantidad de sustancia que reaccionó o que se obtuvo, la intensidad de corriente y la diferencia de potencial eléctrico generado.

Realizar una gráfica que relacione cantidad de sustancia vs. cantidad de electricidad. ¿Qué conclusiones puede sacar a partir de las gráficas y tablas elaboradas?

Ahora, con esta experiencia, se puede cuantificar la cantidad de sustancia transformada debida al paso de la corriente eléctrica. Gracias a la estandarización que se ha logrado en la construcción de pilas, se puede disponer de cantidades constantes de diferencia de potencial eléctrico (más exactamente podemos hablar de fuerza electromotriz).

Recordemos que una de las maneras de descomponer el agua en sus elementos es por el paso de la electricidad. Esta forma es utilizada y analizada desde inicios del siglo XIX. Faraday estudia las condiciones de tal descomposición y establece que la cantidad de agua descompuesta es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del montaje, el cual ilustra del siguiente modo:

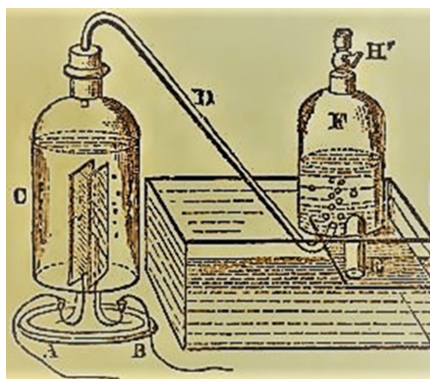


Figura 3.10. Electrólisis de Faraday

Fuente: Faraday (1860, p. 73).

El mismo Faraday concluye sus investigaciones de la siguiente manera:

Hay dos modos en los que estas sustancias pueden descomponerse, ya sea por la fuerza directa de la corriente eléctrica o por la acción en los cuerpos que esa corriente puede producir. Hay también dos modos por los cuales se pueden formar nuevos compuestos, es decir, por combinación de las sustancias mientras están en su estado incipiente, directamente con la materia del electrodo; o bien, su combinación con esos cuerpos, que están contenidos en, o asociados con, el cuerpo que sufre la descomposición, están necesariamente presentes en el *ánodo* y el *cátodo*. La complejidad es aún mayor porque dos o más de estas acciones pueden ocurrir simultáneamente, y también en proporciones variables entre sí. Pero se puede resolver en gran medida prestando atención a los principios ya establecidos. (1849, p. 229; traducción tomada del apéndice 1 de esta obra)

La actividad que se describe a continuación busca estudiar en detalle este fenómeno. Para ello, se hará pasar cantidades constantes de electricidad y se medirá la cantidad de sustancia que se descompone, usando como referencia la cantidad de gases producidos. Es necesario asegurarse de que estas mediciones se hagan en tiempos iguales y registrar para corregir los errores que se puedan cometer.

Descomposición del agua

Para la descomposición del agua se realizará el montaje ilustrado en la figura 3.11. Este puede tener algunas variaciones dependiendo de los materiales disponibles en el laboratorio. Por ejemplo, en vez de tubos de ensayo, se pueden utilizar buretas de 25 mL para facilitar la medición de los gases producidos en cada electrodo.

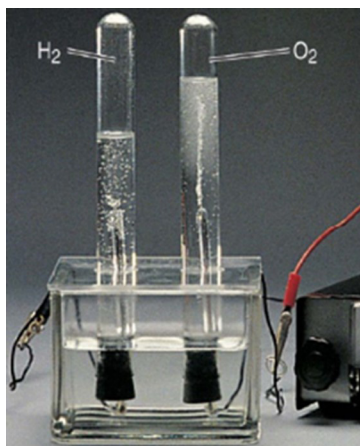


Figura 3.11. Electrólisis del agua

Fuente: <https://quimicaencasa.com/wp-content/uploads/2016/08/electrolisis-del-agua.jpg>

Los electrodos pueden ser de grafito o de cobre y el agua puede ser acidulada con ácido acético, pero también se puede utilizar como electrolito NaCl; en cualquiera de los dos casos, el electrolito agregado debe ser una pequeña cantidad.

Se propone disponer un montaje que contemple las características descritas, donde se conectan los electrodos a una fuente de electricidad o pila de 9 V; se utilizan electrodos de grafito.

Luego de hacer el montaje y revisar que todo funcione adecuadamente, se puede medir la intensidad de corriente y la diferencia de potencial cada 4 minutos durante 28 minutos. Se puede construir una tabla para registrar los resultados como la siguiente:

Tiempo (min)	Tiempo (seg)	Volumen O ₂ (mL)	Volumen H ₂ (mL)	N moles O ₂	N moles H ₂	I (amperios)	V (voltios)
-----------------	-----------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------	---------------------------	-----------------	----------------

Con estos resultados, se puede establecer la cantidad de sustancia que se transforma con respecto a la cantidad de la electricidad.

Analizar de qué depende dicha relación: ¿de la clase de electrodo, de la clase de electrolito, de la diferencia de potencial eléctrico, de la concentración de la solución utilizada? ¿Cómo se afecta el electrolito?

El estudio de los factores de los cuales depende la descomposición electroquímica

Es importante preguntarse si la descomposición electroquímica (en este caso del agua) depende de:

- ▶ La naturaleza de los electrolitos, para lo cual emplea diferentes sustancias como sales, álcalis (bases) y ácidos en soluciones acuosas.
- ▶ La influencia del tipo y del tamaño de los electrodos.
- ▶ La influencia de la concentración de los electrolitos, empleando diferentes concentraciones de soluciones acuosas de sales, álcalis y ácidos.

Para realizar estudios análogos a estos, Faraday construye diferentes instrumentos y realiza prácticas experimentales, que describe detalladamente en la serie VII de sus *Experimental Researches in Electricity*. Los resultados lo llevaron a concluir que las sustancias que pueden descomponerse bajo la influencia de la corriente eléctrica están formadas por cuerpos o sustancias simples, las cuales se encuentran en una proporción definida, que es la que siempre se genera en la acción electrolítica. Según la dirección en la que estos cuerpos se desprendan, les da el nombre de iones, o en particular aniones y cationes, según aparezcan en el *ánodo* o en el *cátodo*, y los números que representan las proporciones en las que se producen llevan a la idea de equivalentes electroquímicos (Faraday, 1849).

A fin de estudiar si existe alguna relación de equivalencia entre el tamaño de los electrodos y la descomposición de las sustancias por acción de la corriente eléctrica, se pueden usar pares de electrodos de carbono de diferente grosor, los cuales se sumergen en la solución del electrolito, que en este caso es cloruro de sodio 1 M. Cada uno de los electrodos debe conectarse por medio de cables caimán a una fuente o pila de 9 V durante 5 minutos. Esta actividad se deriva del estudio de la siguiente descripción realizada por Faraday:

§714 El primer punto investigado fue la influencia o indiferencia de amplias variaciones en el tamaño de los electrodos, para lo cual se utilizaron instrumentos como los descritos anteriormente (709. 710. 711.). Uno de ellos tenía placas de 0,7 pulgadas de ancho, y casi cuatro pulgadas de largo; otro tenía placas de solo 0,5 pulgadas de ancho y 0,8 pulgadas de largo; un tercero tenía alambres de 0,02 pulgadas de diámetro, y tres pulgadas de largo; y un cuarto, alambres similares de solo la mitad y una pulgada de largo. Sin embargo, cuando estos se llenaban con ácido sulfúrico diluido y, al ser colocados en sucesión, una corriente eléctrica común pasaba a través de ellos, casi la misma cantidad de gas se producía en todos ellos. La diferencia estaba a veces a favor de uno y a veces del otro; pero el resultado general fue que la mayor cantidad de gases se produjeron en los electrodos más pequeños,

es decir, los que consistían simplemente en alambres de platino. (1849, p. 209; traducción tomada del apéndice 1 de esta obra)

Una vez realizado este experimento, se propone anotar los cambios observados en cada uno de los electrodos en relación con la cantidad de gas generado y registrar los volúmenes en la siguiente tabla.

Electrolito: cloruro de sodio (NaCl) 1 M					
Fuente:					
Tiempo:					
Electrodo de grafito	Volumen inicial del electrolito	Volumen final del electrolito	Volumen de gas generado	Observaciones	
				Electrodo (+)	Electrodo (-)
Menor grosor					
Grosor medio					
Mayor grosor					

Para estudiar si existe alguna relación de equivalencia entre la descomposición de las sustancias y la clase de electrolitos, se utilizarán soluciones de ácido acético, ácido clorhídrico y cloruro de sodio, todos a una concentración de 1 M; como electrodos se pueden usar electrodos de carbono del mismo tamaño y una fuente de 9 V. Esta actividad se diseña con base en la siguiente descripción de Faraday:

§730 Cuando las soluciones de potasa o sosa cáustica, o sulfato de magnesia, o sulfato de sosa, fueron sometidos a la corriente eléctrica, tanto el oxígeno y el hidrógeno se produjeron de ellos como del ácido sulfúrico diluido, con el cual fueron comparados. Cuando se experimentaba con una solución de amoníaco, convertida en un mejor conductor por sulfato de amoníaco (554.), o una solución de subcarbonato de potasa, el hidrógeno producido estaba en la misma cantidad que el liberado del ácido sulfúrico diluido con el que se comparaban. Por lo tanto, los cambios en la naturaleza de la solución no alteran la constancia de la acción electrolítica sobre el agua. (1849, p. 214)

Inicialmente se sumergen los electrodos en la solución de ácido acético, los cuales se conectan a la fuente, por medio de los cables caimán, durante un periodo de 5 minutos y se anotan los cambios observados. Este procedimiento se realizará en cada solución de electrolitos. De lo observado en relación con la cantidad de gas generado, se sugiere completar la siguiente tabla.

Electrodo: grafito (mayor grosor)					
Fuente: 9 V					
Tiempo: 5 minutos					
Electrolito	Volumen inicial de la solución	Volumen final de la solución	Volumen de gas generado	Observaciones	
				Electrodo (+)	Electrodo (-)
Ácido acético 1 M					
Cloruro de sodio 1 M					
Ácido clorhídrico 1 M					

Estudiar si existe alguna relación de equivalencia entre la concentración del electrolito y la descomposición de las sustancias por acción de la corriente eléctrica se deriva de la siguiente descripción de Faraday:

§727 El *tercer punto* respecto al cual se probó el principio de igual acción electroquímica sobre el agua fue *variación de la fuerza de la solución utilizada*. Para convertir el agua en un conductor, se le había añadido ácido sulfúrico (707.); y no parecía improbable que esta sustancia, junto con muchas otras, pudiera hacer que el agua estuviera más sujeta a la descomposición y que la electricidad siguiera siendo la misma en cantidad. Pero tal no fue el caso. El ácido sulfúrico diluido, de distintas concentraciones, fue introducido en diferentes aparatos de descomposición y sometido simultáneamente a la acción de la misma corriente eléctrica (714.). Se produjeron ligeras diferencias, como antes, a veces en una dirección, a veces en otra; pero el resultado final fue que se descompuso *exactamente la misma cantidad de agua en todas las soluciones con la misma cantidad*

de electricidad, aunque el ácido sulfúrico en algunas de ellas era setenta veces mayor que en otras. Las fuerzas utilizadas fueron de gravedad específica 1,495, y menor. (1849, p. 213; énfasis del original; traducción tomada del apéndice 1 de esta obra)

Se emplea una solución de ácido clorhídrico de concentración 1 M, 0,5 M y 0,01 M; se usan electrodos de carbono de igual tamaño, los cuales se sumergen en cada solución de diferente concentración y se conectan a una fuente por un tiempo de 5 minutos. Se sugiere anotar los cambios observados en cada ensayo en la siguiente tabla.

Electrodo: grafito (mayor grosor)					
Fuente: 9 V					
Tiempo: 5 minutos					
Concentración de NaCl o HCl	Volumen inicial	Volumen final	Volumen de gas generado	Observaciones	
				Electrodo (+)	Electrodo (-)
0,01 M					
0,5 M					
1 M					

Con base en todas las actividades realizadas, ¿a qué conclusiones se puede llegar sobre la relación entre la corriente eléctrica y la descomposición de las sustancias?

La electrodescomposición del cloruro de estaño

Faraday también estudia la descomposición del estaño, que describe de la siguiente manera:

Un trozo de alambre de platino tenía una extremidad enrollada en una pequeña perilla, y, habiendo sido cuidadosamente pesado, fue sellado herméticamente en un trozo de tubo de vidrio de botella, de modo que la

perilla quedara dentro del fondo del tubo (fig. 28).¹¹ El tubo estaba suspendido por un trozo de alambre de platino, para que se le pudiera aplicar el calor de una lámpara de alcohol. El protocloruro de estaño recién fundido se introdujo en cantidad suficiente para ocupar, cuando se derritió, alrededor de la mitad del tubo; el alambre del tubo se conectó con un voltableómetro (711.), que a su vez se conectó con el extremo negativo de una pila voltaica; y un alambre de platino conectado con el extremo positivo de la misma pila se sumergió en el cloruro fundido en el tubo; sin embargo, se dobló de tal manera que no pudo, por ningún movimiento manual ni de aparatos, tocar el electrodo negativo en el fondo del recipiente. Toda la disposición se muestra en la fig. 29. (1849, p. 232; traducción tomada del apéndice 1 de esta obra)

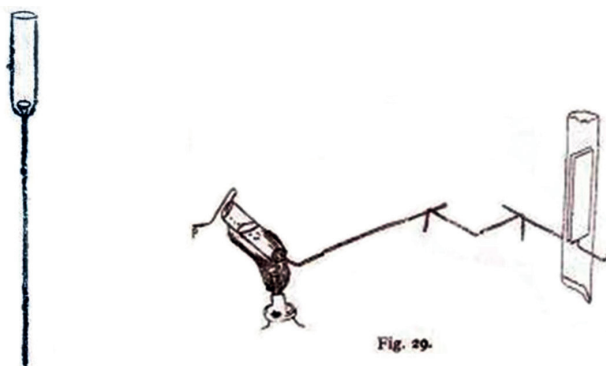


Figura 3.12. Montaje para la descomposición del cloruro de estaño diseñado por Faraday

Fuente: Faraday (1849, p. 232).

El cloruro de estaño II también se puede descomponer colocando en una solución de cloruro de estaño II electrodos de grafito envueltos en alambre de cobre o láminas de cobre, conectados a una fuente de electricidad o pila de 9 V. El montaje que se muestra en la figura 3.13 es similar al utilizado en la sesión anterior.

11 Esta numeración de las figuras corresponde a la señalada en la obra de Faraday (1849).

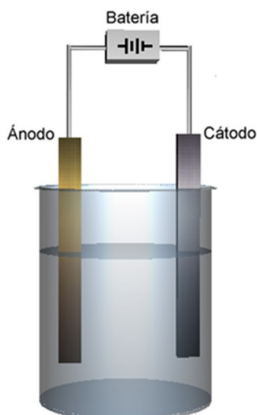


Figura 3.13. Montaje de electrodescomposición

Fuente: elaboración propia.

Una vez que haya obtenido los resultados y haya pesado la cantidad de estaño que se produce en la descomposición a diferentes tiempos, comparar el peso del agua descompuesta por una cantidad de electricidad con la cantidad de peso de cloruro de estaño que se descompone con esta misma cantidad.

Además de las tablas que se han diseñado, se puede trazar las gráficas respectivas propuestas en la sesión anterior para estos dos casos y comparar los resultados de las diferentes experiencias.

Para discutir

- ▶ Cuando se descomponen las sustancias, ¿es posible dar las relaciones o proporciones en que se encuentran los productos de la descomposición?
- ▶ ¿Es posible encontrar una relación entre la masa total de las sustancias descompuestas y la electricidad total o la carga total que pasa por el circuito eléctrico?
- ▶ Si es posible encontrar las relaciones de las dos preguntas anteriores, ¿qué puede concluir sobre el comportamiento de las sustancias?

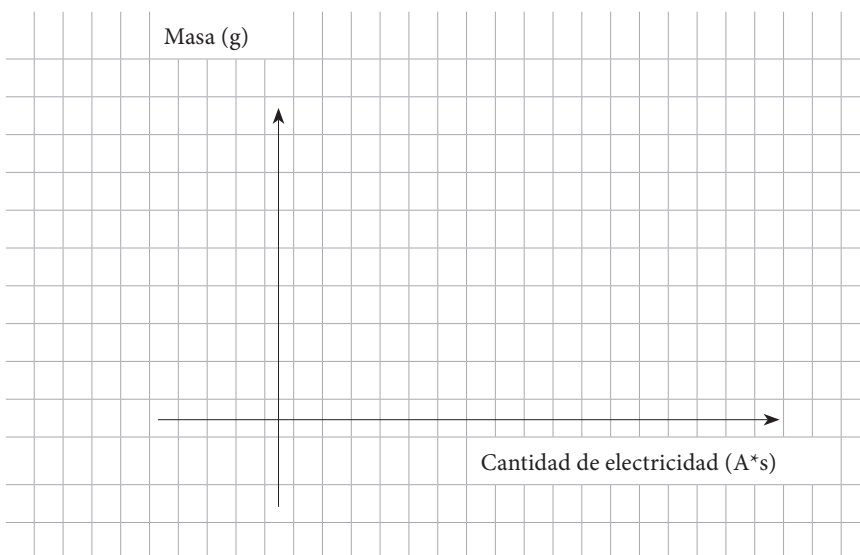
Para concluir

Se construyen tablas y gráficas del siguiente orden:

	Masa del metal al inicio	Masa del metal al final	Masa que obtuvo o que reaccionó	Tiempo	Intensidad de corriente	Cantidad de electricidad
Reacción del metal						
Electrólisis del agua						
Electrólisis del SnCl ₂						

Mediante asteriscos en las columnas o celdas específicas, se pueden hacer todas las aclaraciones que se requieran para la comprensión de los datos recogidos en sus actividades experimentales.

Ahora se pueden elaborar aquí las gráficas correspondientes:



Después de hacer las tres gráficas, puede comparar las cantidades de una sustancia con otra o, como se dijo en la anterior sesión, encontrar una relación entre la masa total de las sustancias descompuestas y la electricidad total o la carga total que pasa por el circuito eléctrico; y si toma como referente la cantidad de agua que se descompuso en la electrólisis, estará procediendo de tal manera que podrá tener una nueva concepción de equivalente electroquímico. Sintetice su análisis al respecto y qué conclusiones saca.

En las actividades realizadas en clase se estudiaron fenómenos que ponían en evidencia relaciones entre las transformaciones químicas y el efecto voltaico, así como entre magnitudes como equivalente químico, diferencia de potencial eléctrico e intensidad de corriente. Ahora haga un escrito en el cual muestre las relaciones más importantes que logró estructurar; argumentándolo con base en las lecturas y la discusión de las experiencias realizadas.

La relación entre las reacciones electroquímicas y los calores de reacción. Equivalencia entre el efecto Joule y el calor de reacción

En esta parte, se estudiarán los procedimientos experimentales llevados a cabo para establecer las relaciones de equivalencia entre el calor físico y el calor de reacción, en una pila de Daniell compuesta por sales de cobre y de zinc, para

lo cual se emplea el montaje propuestos por el químico Pierre Antoine Favre (1813-1880) (citado por Ostwald, 1912). En sus experimentos, Favre:

Investigó si todo el calor que se produce en el circuito de la pila y sus conductores depende solo de las resistencias. Se puede decir que el que se produce en el circuito metálico se debe casi exclusivamente a la resistencia de este circuito. De hecho, el calentamiento y el enfriamiento observados por Peltier en los puntos de contacto de dos metales diferentes son muy pequeños; son infinitamente pequeños. La ley de Joule se aplica también, como lo ha demostrado su autor, para un electrolito que no está polarizado (sulfato de cobre entre electrodos de cobre). No queda más que investigar si la acción térmica tenía lugar en los propios electrodos de la pila. (Ostwald, 1912, p. 136; traducción tomada del apéndice 2 de esta obra)

Cuando se habla de calor químico, nos referimos al calor generado en una transformación química. James Prescott Joule (1818-1889) realizó diversos experimentos para demostrar que el calor producido en un circuito conectado a una fuente era igual al cambio calórico de la celda en la que se daba una reacción química, con lo cual estableció la equivalencia de energía química, eléctrica, mecánica y calor.

En las siguientes experiencias se pretende estudiar la relación de equivalencia entre estos fenómenos electroquímicos mediante el desarrollo de una actividad experimental surgida a partir del estudio de la propuesta de Favre.

Procedimiento y montajes¹²

El siguiente procedimiento recopila los experimentos realizados por el francés Pierre Antoine Favre en los cuales estudió si todo el calor que se producía en el circuito de la batería y sus conductores dependía solo de la resistencia, para lo cual construyó un montaje que incluía dos calorímetros, una resistencia y una pila. Este montaje fue descrito por Ostwald de la siguiente forma:

12 Materiales sugeridos: 2 vasos de precipitado de 25 mL, 2 calorímetros, 1 espátula, 1 termómetro de precisión, 2 balones aforados de 100 mL, 2 vidrios de reloj, 2 agitadores de vidrio, 1 gotero, batería 7 V o 9 V, frasco lavador, sulfato de zinc, sulfato de cobre, cloruro de potasio.

Empezó colocando toda la pila, incluyendo los conductores externos, en su calorímetro y midió el calor generado, así como la cantidad de zinc disuelto. Esta cantidad de calor era igual, como lo exige la ley de conservación de la energía, a la cantidad de calor generada por el proceso químico que había tenido lugar en la pila, porque la cantidad total de energía no podía haber cambiado ya que parte de ella había estado momentáneamente en forma de energía eléctrica. Entonces transportó parte de la resistencia a otro calorímetro, y estableció que como resultado parte del calor se transportase del primer calorímetro al segundo de acuerdo con la ley de Joule. Al aumentar cada vez más la resistencia externa introducida en el segundo calorímetro, fue capaz de transportar mucho más calor químico del primer al segundo calorímetro, según la ley de Joule. Aumentando gradualmente la resistencia externa introducida en el segundo calorímetro, pudo transportar una mayor cantidad de calor químico. Aumentando, como lo hizo, esta resistencia hasta el punto que estaba desproporcionada con la resistencia interna de la pila, debería haber sido capaz de pasar todo el calor de la pila al segundo calorímetro; pero no pudo lograr este resultado (utilizó pilas de zinc, platino y ácido sulfúrico diluido): cierta parte del calor químico permaneció obstinadamente en la pila. Se trataba evidentemente de la parte de este calor que se produce en los electrodos de la pila; no se pudo transformar en energía eléctrica, de lo contrario se habría transportado al segundo calorímetro. (1912, p. 137; traducción tomada del apéndice 2 de esta obra)

En las siguientes experiencias, se utilizará la pila de Daniell para relacionar el trabajo eléctrico generado con el calor de reacción producido en el proceso químico que se estudia. Se van a plantear los dos montajes respectivos dentro de un calorímetro, pero con el fin de hacer uso de este aparato se debe calibrar el que se usará (es decir, medir su calor específico).

Calibración del calorímetro

Uno de los instrumentos que se utilizará es un calorímetro, el cual es un recipiente construido de tal forma que impide la conducción de calor a través de sus paredes que son aislantes. En la mayoría de los casos, suele tener dobles

paredes entre las que se ha hecho el vacío o lleva un material aislante térmico, que impide o minimiza la conducción de calor, y por ello la cantidad de calor dentro del recipiente no se pierde o disipa fuera del sistema. En su tapa tiene orificios para introducir el termómetro, el agitador o un resistor.

La calibración del calorímetro consiste en determinar la capacidad calorífica que denotamos κ , y que es el producto de la masa total m del calorímetro, por el calor específico promedio de sus componentes en el interior. Como el calor específico del agua es $1 \text{ cal} / ^\circ\text{C g}$, esto equivale a considerar una masa de κ gramos de agua, que absorbería (o cedería) la misma cantidad de calor que el calorímetro, para la misma variación de temperatura. Por eso a κ se le llama también equivalente en agua del calorímetro. El valor de κ se refiere tanto al recipiente como a sus accesorios: el termómetro, el agitador y la resistencia.

En la tabla 3.1 se ubican los datos necesarios para realizar esta operación, donde se podrán evaluar los cambios energéticos de un proceso o las capacidades caloríficas de los sistemas, toda vez que los cambios de temperatura asociados a los procesos vendrán determinados por la naturaleza y cantidad de materia. En efecto, si un proceso exotérmico tiene lugar en un calorímetro adiabático, la energía cedida se utilizará en aumentar la temperatura de la masa del sistema y la de los materiales que componen el dispositivo experimental del calorímetro.

Tabla 3.1. Resultados de la capacidad calorífica del calorímetro

Calorímetro	Volumen agua a temperatura ambiente	Volumen agua fría	Temperatura agua fría	Temperatura agua caliente	Temperatura final
1					
2					
Calorímetro	Capacidad calorífica $J / g ^\circ\text{C}$				
1					

Calor de reacción en la pila de Daniell

El primer paso es hacer el montaje de la pila de Daniell dentro de un calorímetro, el cual pretende identificar la cantidad de calor y la cantidad de zinc disuelto o que han reaccionado. Los pasos para hacer el montaje se describen a continuación.

Preparar las soluciones de sulfato de cobre y sulfato de zinc 1 M en un balón aforado de 100 mL; luego, una solución saturada de cloruro de potasio para realizar el puente salino.

Construcción de la pila de Daniell

En los dos vasos de precipitado de 25 mL, adicionar 15 mL de las soluciones de sulfato de zinc y de cobre, respectivamente.

Introducir los electrodos de zinc y cobre (previamente pesados) en sus correspondientes sales. Una cada vaso mediante un puente salino de cloruro de potasio, como se muestra en la figura 3.14.

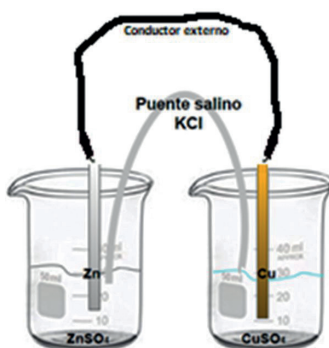


Figura 3.14. Montaje de la pila de Daniell

Fuente: elaboración propia.

Conectar un conductor eléctrico a los bornes de la pila de Daniell. Introducir este montaje en el calorímetro (véase figura 3.15). Una vez puesta la pila de Daniell en el calorímetro, llenar de agua según indicaciones, mida el calor producido y la cantidad de zinc disuelto.

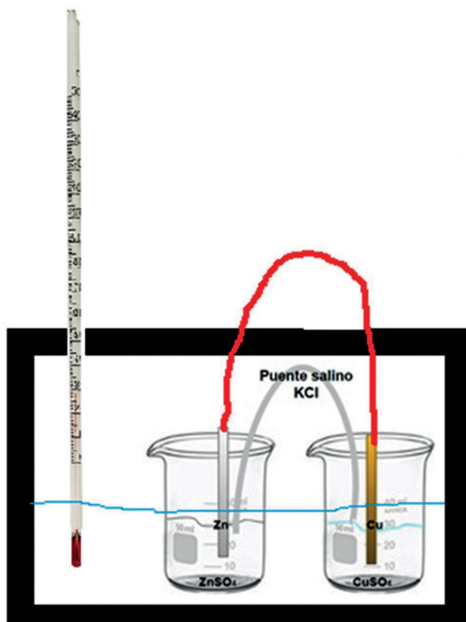


Figura 3.15. Medida de calor de la reacción de la pila de Daniell

Fuente: elaboración propia.

En este montaje experimental, calcular la cantidad de calor, teniendo en cuenta las diferencias de temperatura para varios intervalos de tiempo. Registrar el peso del electrodo de zinc de la pila de Daniell en tres intervalos de tiempo, cada uno de cinco minutos. Puede usarse la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados de calor de reacción en la pila de Daniell

Tiempo (minutos)	mZn	Δ Temperatura	$\Delta Q = \Delta Q_{mZn} - \Delta \text{Calorímetro}$
5			
10			
15			

Dar los valores de calor de reacción en unidades de joules, teniendo en cuenta que 1 joule equivale a 4,18 calorías.

Trabajo eléctrico de la reacción en la pila de Daniell

Para este paso también se requiere construir una pila de Daniell como se hizo en la sección anterior. Introducir este montaje en un vaso hermético o en el mismo calorímetro, con los dos orificios que permitan la salida de los conductores y que van cada uno conectado a una salida del multímetro para poder hacer las medidas de ΔV y de I .

En la tabla 3.3 se registra la cantidad de zinc disuelto o que ha reaccionado, la diferencia de potencial y corriente. Con esto se puede determinar el trabajo efectuado en diferentes intervalos de tiempo:

Tabla 3.3. Registro del trabajo efectuado en diferentes intervalos de tiempo

Tiempo (minutos)	M Zn disuelto o que ha reaccionado	ΔV	I	Potencia I^* ΔV	Trabajo Potencia*tiempo
5					
10					
15					

Para comparar estos dos procedimientos, se puede analizar los datos obtenidos en esta tabla:

Tabla 3.4. Registro del trabajo medido en el calorímetro y en la pila

Tiempo (minutos)	ΔQ^* tiempo (trabajo medido en el calorímetro)	Trabajo Potencia*tiempo (trabajo eléctrico medido en la pila)
5		
10		
15		

Como se ha visto de las actividades anteriores, las reacciones químicas producen o absorben calor. A su vez uno de los efectos de las corrientes eléctricas es producir calor, fenómeno conocido como *efecto Joule*.

Con las experiencias realizadas se busca establecer en los cambios químicos originados por las corrientes eléctricas qué parte de ese calor se debe a la producción o absorción de calor por la reacción química y qué parte corresponde al efecto Joule. Este análisis permite establecer relaciones energéticas entre lo eléctrico y lo químico, lo cual solo es posible haciendo uso de las baterías.

¿Qué relaciones pueden plantear entre estas dos magnitudes después de las actividades realizadas?

Consideraciones finales

Las consideraciones que se presentan en este capítulo son una reflexión sobre las actividades que han sido diseñadas y desarrolladas por el grupo de investigación y que se han asentado en un conjunto de criterios relacionados con la construcción de una base fenomenológica de la clase de objetos de estudio en los cuales centramos nuestro trabajo, la organización de escalas, los instrumentos y las magnitudes de medida que se vinculan con la producción de generalizaciones y formas de comprensión teórica. Destacamos en este balance:

- ▶ La importancia de la construcción de la pila voltaica y el campo de posibilidades experimentales y teóricas que abre, entre las cuales se distinguen: los efectos que se producen por el contacto entre pares de metales y la forma de ordenar y de medir estos efectos. La construcción del dominio fenomenológico de la electroquímica requiere que se caractericen los efectos que se producen en la construcción y el funcionamiento de las pilas voltaicas: al poner en contacto dos metales por medio de un conductor húmedo, tal como trabajamos en la primera parte, en la corona de tazas o en el aparato de columna, los efectos producidos son mayores en tanto se haga uso de un mayor número de pares de metales, es decir esta es una propiedad aditiva. El valor de la tensión eléctrica producida se debe

particularmente a cuáles son los metales que se ponen en contacto y al número de ellos.

- ▶ La pregunta por el papel del conductor húmedo tanto en un circuito abierto como en un circuito cerrado, es decir el estudio de la manera en que estos (los conductores húmedos) afectan el paso de la electricidad es un punto clave en el proceso, ya que nos lleva a explorar los cambios químicos observables como el desprendimiento de gases o la formación de sales o de óxidos sobre la superficie de algunos de los metales utilizados como electrodos o sobre ambos.

Los efectos observados son diferentes si modificamos el conductor húmedo y también si cambiamos los metales utilizados como electrodos. Sistematizar estas observaciones exige distinguir las condiciones o variables que intervienen y explicar la relación entre los procesos químicos analizados y la electricidad que circula. Así se puede comprender que la actividad de las pilas construidas está estrechamente relacionada con los procesos químicos producidos.

Esto nos lleva a insistir en que la diferenciación entre tensión y corriente eléctrica no es fácil ni precisa para los estudiantes de ciencias, ni lo fue para algunos científicos implicados en la organización conceptual de estos fenómenos. Es algo fundamental en la teorización y explicación de lo observado.

- ▶ La conceptualización precisa de la tensión se aborda desde la organización de las escalas. Las variaciones de tensión entre pares de metales tienen una forma análoga o isomorfa a las escalas de afinidad, lo que nos sugiere una relación entre estos dos tipos de fenómenos. En el aula, esto permite proponer algunos montajes sencillos para organizar escalas de tensión y valores de referencia de la escala.
- ▶ Para el estudio de los efectos que se producen en los electrolitos por el paso de la electricidad, se requiere afianzar las ideas de circuito cerrado y de una magnitud como la de corriente eléctrica. Vemos aparecer

burbujas, o sólidos de color blanco o negro o verde sobre las placas de metal, o también cambios de coloración de las soluciones utilizadas, todo ello producto de transformaciones químicas asociadas a la corriente eléctrica.

En todo este proceso hay una comprensión de doble vía entre los fenómenos químicos y eléctricos que allí ocurren, porque en algunos momentos se aclaran los procesos químicos involucrados y en otros se da forma o definición a magnitudes como la corriente eléctrica en términos de cantidad de sustancia transformada por unidad de tiempo.

No podemos olvidar el interés que despierta el estudio de las interacciones entre pilas y transformaciones de las sustancias en relación con los calores involucrados en esas transformaciones, pues se plantea que las medidas de las transformaciones químicas se pueden hacer en términos de las medidas de transformaciones energéticas. Hacemos una introducción a estas relaciones, se ha hecho énfasis en la medida de la cantidad de sustancia que se descompone con el paso de una determinada cantidad de electricidad en un tiempo dado, y se ha establecido una equivalencia entre lo eléctrico y lo químico. Sin embargo, también se abre la posibilidad de cuantificar la cantidad de calor producido por una pila y compararlo con la cantidad de trabajo eléctrico generado en esta, y así se deja planteada la relación de los fenómenos químicos con los eléctricos y con los térmicos.

Por último, todos los aspectos estudiados cobran vigencia ante la pregunta por cuál es la dinámica de conducción a través del electrolito. Estamos lejos de haber planteado una respuesta final, pero el vínculo establecido entre lo eléctrico y lo químico se consolida con la estructuración teórica y el surgimiento de las ideas de ion. Se hace necesario avanzar en el estudio para producir nuevas propuestas en torno a la disociación electrolítica, a la velocidad de migración y a la determinación de la carga eléctrica asociada a estos procesos electroquímicos, para ampliar la comprensión de estas teorizaciones y que no aparecen con frecuencia en los currículos escolares.

Referencias

- Ayala, M. M., Malagón, J. F., Sandoval, S. y Garzón, M. (2018). Constitución de un dominio fenomenológico para la enseñanza de las ciencias implicaciones desde el estudio del caso del fenómeno voltaico. *Revista Ensaio Pesquisa Em Educação Em Ciências*, 20, 1-23. <http://dx.doi.org/10.1590/1983-211720182001017>
- Daniell, J. F. (1836). On voltaic combinations. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 126, 107-124.
- Davy, H. (1826). The Bakerian Lecture. On the relations of electrical and chemical changes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 116, 383-422.
- Faraday, M. (1849). *Experimental Researches in Electricity* (vol. 1). University of London.
- Faraday, M. (1860). *Course of six lectures on the various forces of matter and their relations to each other*. Richard Griffin and Company.
- Finger, S. y Piccolino, M. (2011) *The shocking history of electric fishes: From ancient epochs to the birth of modern neurophysiology*. Oxford University Press, Inc.
- Ostwald, W. (1912). *L'évolution de l'électrochimie*. Librairie Félix Alcan.
- Pancaldi, G. (1990). Electricity and life. Volta's path to the battery. *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 21(1), 123-160.
- Volta, A. (1799). Carta de Volta a Lorenzo Mascheroni. *Epistolario* (vol. 3), 437-442.
- Volta, A. (1800). On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 90, 403-431. [Trad. E. Sallent del Colombo]. Volta, A. (2000). *Llull: Revista de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias y de las Técnicas*, 23(48).

Apéndice 1.

Investigaciones experimentales en electricidad

Séptima serie¹

Michael Faraday²
Traducción de Juan Alberto Aldana González³

§ 11. Sobre la descomposición electroquímica, continuación.⁴ iv. Sobre algunas condiciones generales de electrodescomposición. v. Sobre un nuevo medidor de voltaelectricidad. vi. Sobre el carácter primario o secundario de los cuerpos producidos en la electrodescomposición. vii. Sobre la naturaleza y el alcance de las descomposiciones electroquímicas. §13. Sobre la cantidad absoluta de electricidad asociada con las partículas o átomos de materia.

Recibido el 9 de enero. Leído el 23 de enero, 6 y 13 de febrero de 1834.

Preliminar

661. La teoría que creo que es una verdadera expresión de los hechos de la descomposición electroquímica, y que por lo tanto he detallado en una

1 Título original *Experimental Researches in Electricity*. Nota del autor: la traducción conserva del texto original tanto la puntuación y la numeración de figuras como el manejo de citas y referencias.

2 *Experimental Researches in Electricity*. London. Richard and John Edward Taylor, Printers and Publishers to the University of London, 1849.

3 Magíster en Docencia de la Química. Docente catedrático Universidad Pedagógica Nacional. jaaldanag@pedagogica.edu.co

4 Refiérase a la nota después de 1047, Serie VIII. – Diciembre de 1838.

serie anterior de estas Investigaciones, está tan en desacuerdo con las que ya se han avanzado, que encuentro la mayor dificultad a la hora de establecer resultados, como creo, correctamente, mientras que se limita al uso de términos que son actuales con un cierto significado aceptado. De este tipo es el término *polo*, con sus prefijos de positivo y negativo, y las ideas adjuntas de atracción y repulsión. La fraseología general es que el polo positivo *atrae* oxígeno, ácidos, etc., o con más cuidado, que *determina* su producción sobre su superficie; y que el polo negativo actúa de igual manera sobre hidrógeno, combustibles, metales y bases. Según mi punto de vista, la fuerza determinante *no* está en los polos, sino *dentro* del cuerpo en descomposición; y el oxígeno y los ácidos se producen en el extremo *negativo* de ese cuerpo, mientras que el hidrógeno, los metales, etc., se generan en el extremo *positivo* (518. 524.).

662. Por lo tanto, para evitar la confusión y circunloquio, y en aras de una mayor precisión en la expresión, he considerado deliberadamente el tema con dos amigos, y con su ayuda y concurrencia, de ahora en adelante me propongo utilizar otros términos, que ahora voy a definir. Los *polos*, como se les llama habitualmente, son solo las puertas o vías por las que la corriente eléctrica entra y sale del cuerpo en descomposición (556.); y ellos, por supuesto, cuando están en contacto con ese cuerpo, son los límites de su extensión en la dirección de la corriente. El término se ha aplicado generalmente a las superficies metálicas en contacto con la sustancia en descomposición; pero está sujeto a dudas si los filósofos también lo aplican de manera general a las superficies de aire (465. 471.) y de agua (493.), contra las cuales se lleva a cabo la descomposición electroquímica. En lugar del término polo, propongo utilizar el de *electrodo*,⁵ y me refiero a esa sustancia, o mejor dicho superficie, ya sea de aire, agua, metal o cualquier otro cuerpo, que limita la extensión de la materia en descomposición en la dirección de la corriente eléctrica.

5 ήλεκτρον (ámbar, electricidad) y οδός (camino). Un camino.

663. Según el lenguaje conocido, las superficies por las que la corriente eléctrica entra y sale de un cuerpo en descomposición, son los lugares de acción más importantes, y requieren ser distinguidos de los polos, y los electrodos, con los que están en contacto. Deseando un estándar natural de dirección eléctrica al que pudiera referirme, que exprese su diferencia y al mismo tiempo libre de toda teoría, he pensado que podría encontrarse en la tierra. Si el magnetismo de la tierra se debe a las corrientes eléctricas que la rodean, esta debe estar en una dirección constante, que, según el lenguaje actual, sería de este a oeste, o, lo que ayuda a la memoria, aquella en la que el sol parece moverse. Si en cualquier caso de electrodescomposición consideramos que el cuerpo en descomposición está colocado de tal manera que la corriente lo atraviesa en la misma dirección y que es paralela a la que supuestamente existe en la tierra, entonces las superficies en las que la electricidad está entrando y saliendo de la sustancia tendrían una referencia invariable, y exhibirían constantemente las mismas relaciones de poder. Sobre esta noción nos proponemos llamar que hacia el este el *ánodo*,⁶ y que hacia el oeste el *cátodo*⁷ y cualquier cambio que pueda producirse en nuestras opiniones sobre la naturaleza de la electricidad y la acción eléctrica, tales que puedan afectar a la *norma estándar* a la que hace referencia, en la misma dirección y en la misma cantidad con cualquier sustancia en descomposición a la que pueda aplicarse estos términos en cualquier momento, no parece haber motivos para esperar que lleven a confusión o que tiendan de alguna manera a apoyar opiniones falsas. El *ánodo* es por lo tanto esa superficie en la cual la corriente eléctrica, según nuestra expresión actual, entra: es la extremidad negativa del cuerpo en descomposición; es donde el oxígeno, el cloro, los ácidos, etc., se producen; y está en contra o enfrente del electrodo positivo. El *cátodo* es la superficie en la que la corriente sale del cuerpo en descomposición, y es su extremidad *positiva*; los cuerpos combustibles, metales, álcalis y bases, se producen allí, y está en contacto con el electrodo negativo.

6 $\acute{\alpha}\nu\omega$ (hacia arriba) y $\omicron\delta\omicron\varsigma$ (camino). Ἀνίωv . El camino por el que sale el sol.

7 Proviene del griego $\kappa\acute{\alpha}\tau\omega$ (hacia abajo) y $\omicron\delta\omicron\varsigma$ (camino). El camino por donde se pone el sol.

664. Tendré ocasión en estas Investigaciones, también, de clasificar a los cuerpos de acuerdo con ciertas relaciones derivadas de sus acciones eléctricas (822.); dispuesto a expresar esas relaciones sin que al mismo tiempo implique la expresión de cualquier punto de vista hipotético, pretendo usar los siguientes nombres y términos. Muchos cuerpos se descomponen directamente por la corriente eléctrica, sus elementos son liberados; a estos me propongo llamar *electrolitos*.⁸ El agua, por lo tanto, es un electrolito. Los cuerpos que, como los ácidos nítrico o sulfúrico, se descomponen de manera secundaria (752. 757.), no se incluyen en este término. Entonces para la *descomposición electroquímica*, a menudo usaré el término *electrolizado*, derivado de la misma manera, e implica que el cuerpo del que se habla está separado en sus componentes bajo la influencia de la electricidad: es análogo en su sentido y sonido a *analizar*, lo cual se deriva de una manera similar. El término *electrolítico* se entenderá de inmediato: el ácido muriático es electrolítico, el ácido borácico no lo es.

665. Finalmente, requiero un término para expresar aquellos cuerpos que pueden pasar a los *electrodos* o, como se les suele llamar, a los polos. Con frecuencia se habla de las sustancias como *electronegativas*, o *electropositivas*, ya que están bajo la supuesta influencia de una atracción directa al polo positivo o negativo. Pero estos términos son demasiado significativos para el uso que debería darles; porque, aunque los significados quizás sean correctos, son solo hipotéticos y pueden estar equivocados, entonces, a través de una muy imperceptible, pero a la vez muy peligrosa influencia, hacen un gran daño a la ciencia, al constreñir y limitar los puntos de vista usuales de los que se dedican a ello. Propongo distinguir tales cuerpos llamando *aniones*⁹ a los que van al *ánodo* del cuerpo en descomposición; y a los que pasan al *cátodo*, *cationes*;¹⁰ y cuando tenga ocasión de hablar de ellos juntos, los llamaré *iones*. Así, el cloruro de plomo es un electrolito, y

8 Del griego ἤλεκτρον (ámbar) y λύω (liberar). N. Electrolito, V. Electrolizar.

9 Del griego ἀνιών, lo que asciende.

10 Del griego κατιών, lo que descende.

cuando se electroliza produce los dos iones, cloro y plomo, siendo el primero un anión y el segundo un catión.

666. Una vez que estos términos estén bien definidos, espero que su uso me permita evitar muchas periferias y ambigüedades de expresión. No es mi intención presionarlos para que entren en servicio con más frecuencia de la necesaria, porque soy plenamente consciente de que los nombres son una cosa y la ciencia otra.^{11,12}

667. Se entenderá bien que no estoy dando ninguna opinión respecto a la naturaleza de la corriente eléctrica ahora, más allá de lo que he hecho en ocasiones anteriores (283.¹³ 517.); y que aunque hablo de la corriente como procedente de las partes que son positivas a las que son negativas (663.), es en cierto grado por el acuerdo convencional celebrado por los hombres científicos, para tener un medio de referirse a la dirección de las fuerzas de esa corriente, constante, cierto y definido.

iv. Sobre algunas condiciones generales de descomposición electroquímica

669. Desde el periodo en que se efectuó la descomposición electroquímica por primera vez hasta el presente, se ha observado que los elementos que, en los fenómenos ordinarios de afinidad química, eran los más directamente opuestos entre sí, y combinados con la mayor fuerza atractiva, eran los que se producían más fácilmente en los extremos opuestos de los cuerpos en descomposición (549.).

11 Desde que se leyó este documento, he cambiado algunos de los términos que se propusieron por primera vez, para poder emplear solo los que eran al mismo tiempo simples en su naturaleza, claros en su referencia y libres de hipótesis.

12 Es interesante cómo los términos introducidos por Faraday resuelven su preocupación en cuanto a las confusiones que se podían presentar en ese momento, a la vez que resaltan su interés por hacerse entender de manera clara y precisa. Este esfuerzo es recompensado por la comunidad científica al aceptar esta terminología y articularla hasta la actualidad. (N. de T.)

13 Faraday explica a qué se refiere con el término *corriente*, relacionándolo con un fluido eléctrico, pero que de manera general lo explica como un conjunto de fuerzas progresivas. (N. de T.)

670. Si este resultado era evidente cuando se suponía que el agua era esencial y estaba presente en casi todos los casos de este tipo de descomposición (472.),¹⁴ es mucho más evidente ahora que se ha demostrado y probado que el agua no está necesariamente involucrada en el fenómeno (474.), y que otros cuerpos lo superan con creces en algunos de los efectos que se supone son peculiares de esa sustancia.

671. El agua, por su constitución y la naturaleza de sus elementos, y por su frecuente presencia en casos de acción electrolítica, ha sido hasta ahora el elemento más destacado en este sentido. Aunque es un compuesto formado por una afinidad muy poderosa, cede sus elementos bajo la influencia de una corriente eléctrica muy débil; y es dudoso que pueda ocurrir un caso de electrolización, donde, estando presente, no se resuelve en sus primeros principios.

672. Los diversos óxidos, cloruros, yoduros y sales, que he mostrado son descomponibles por la corriente eléctrica cuando están en estado líquido, bajo la misma ley general con agua (402.),¹⁵ ilustran de manera igualmente llamativa la actividad, en tales descomposiciones, de elementos directa y poderosamente opuestos entre sí por sus relaciones químicas.

673. Por otro lado, los cuerpos que dependen de afinidades débiles muy raramente cambian. Tomemos, por ejemplo, los vidrios: muchos de ellos formados de sílice, cal, álcali y óxido de plomo, pueden ser considerados como poco más que soluciones de sustancias entre sí.¹⁶ Si el vidrio de botella se funde y se somete a la pila voltaica, no parece estar en absoluto descompuesto (408.). Si se opera sobre el vidrio de pedernal, que contiene sustancias más directamente opuestas, este sufre cierta descomposición;

14 Faraday se refiere en particular a Humphry Davy, quien argumentó en la publicación *Elements of Chemical Philosophy*, que no se conocían fluidos diferentes al agua capaces de descomponerse, al menos que estuvieran en solución acuosa. (N. de T.)

15 En la serie IV, Faraday identifica varias sustancias que se descomponen por la acción de la electricidad. El listado es encabezado por el agua, después aparecen algunos compuestos binarios como óxidos, cloruros, yoduros, sulfuros y algunas sales como cloratos, nitratos, fosfatos, entre otras.

16 *Philosophical Transactions*, 1830, p. 49.

y si se experimenta con el vidrio de borato de plomo, que es un compuesto químico definido, fácilmente cede sus elementos (408.).

674. Sin embargo, el resultado que se encuentra tan sorprendente en los casos citados no se ve en absoluto confirmado por la referencia a otros casos en los que cabría esperar una consecuencia similar. Se puede decir que mi propia teoría de la descomposición electroquímica llevaría a la expectativa de que todos los cuerpos compuestos deberían cambiar bajo la influencia de la corriente eléctrica con una facilidad proporcional a la fuerza de la afinidad con la cual se combinan sus elementos. No estoy seguro de que esto sea consecuencia de la teoría; pero si se supone que la objeción es presentada por los hechos, no tengo ninguna duda de que será eliminada cuando obtengamos un conocimiento más profundo y una idea más precisa de la naturaleza de la afinidad química y del modo de acción de una corriente eléctrica sobre ella (518.¹⁷ 524.). Además, esto es directamente opuesto a cualquier otra teoría de la descomposición electroquímica como la que he propuesto, pues si se admite, como suele ocurrir, que cuanto más se oponen los cuerpos en sus fuerzas atractivas más poderosamente se combinan, entonces la objeción se aplica con igual fuerza a cualquiera de las teorías de la electrolización que se han considerado, y se suma a las que he expresado en su contra.

675. Entre los compuestos poderosos que no se descomponen, se destacan los ácidos borácicos (408.). Por otra parte, el yoduro de azufre y los cloruros de azufre, fósforo y carbono no se descomponen en circunstancias comunes, aunque se tendría la expectativa contraria por la naturaleza de sus elementos. El cloruro de antimonio (402. 690.), los hidrocarburos, el ácido acético, el amoniaco y muchos otros cuerpos no se descomponen por la pila voltaica, pareciera que están formados por una afinidad lo

17 Faraday considera que la descomposición electroquímica es producida por el efecto de la actividad de los corpúsculos, en este sentido menciona que “*el efecto es ejercido de acuerdo con la dirección de la corriente y que se debe a una fuerza superpuesta o que da dirección a la afinidad química de los cuerpos presentes*” (énfasis del original). Allí esboza la afinidad y la dirección de esta como un criterio importante para analizar. (N. de T.)

suficientemente fuerte que indica que los elementos son de naturaleza tan contraria como para avalar la expectativa de que la pila los separaría, y en particular en algunos casos de mera solución (530. 544.), en los que, en comparación, la afinidad debe ser muy débil, y se produce la separación.¹⁸

676. No hay que olvidar, sin embargo, que gran parte de esta dificultad, y quizás la totalidad, puede depender de la ausencia de potencia conductora, lo que, al evitar la transmisión de la corriente, impide, por supuesto, los efectos debidos a ella. Todos los compuestos conocidos que no son conductores cuando son sólidos, pero sí lo son cuando son líquidos, se descomponen, tal vez con la única excepción que se conoce actualmente del perioduro¹⁹ de mercurio (679. 691.)²⁰ e incluso del agua misma, que tan fácilmente cede sus elementos cuando la corriente pasa, si es que se vuelve bastante pura, apenas sufre cambios, porque entonces se convierte en un conductor muy malo.

677. Si en lo sucesivo se demuestra que la falta de descomposición en aquellos casos en que, por consideraciones químicas, pueda esperarse con mayor fuerza (669. 672. 674.), se debe a la poca o ausente conductividad, también se probaría al mismo tiempo que la descomposición *depende* de la conducción, y no que la conducción depende de la descomposición (413.);²¹ y en el caso del agua, esto parece estar muy cerca de decidirse. Por otra parte, la conclusión es casi irresistible, que en los electrolitos el poder de conducción de la electricidad a través de la sustancia depende de su capacidad para descomponerse; que tiene lugar solo mientras se están

18 En cuanto a la solución, me he encontrado con algunas razones para suponer que probablemente desaparecerá como causa de la transferencia, y tengo la intención de reanudar la consideración en una oportunidad conveniente.

19 Este es un término en desuso en la actual nomenclatura química. Faraday está hablando del yoduro de mercurio (HgI). (N. de T.)

20 Véase ahora, 1340, 1341 - Diciembre de 1838.

21 Faraday determinó que algunos cuerpos al pasar del estado sólido a líquido experimentan un aumento en lo que él llama la fuerza conductora. Así mismo, observó que mientras estos cuerpos conducían electricidad se descomponían y cuando dejaban de conducir, también dejaban de descomponerse. Estas observaciones le permiten preguntarse si se puede establecer una relación entre la capacidad de conducción de estas sustancias y su composición. (N. de T.)

descomponiendo, y que es proporcional a la cantidad de elementos separados (821.).²² Sin embargo, no puedo detenerme a discutir este punto de forma experimental en estos momentos.

678. Cuando un compuesto contiene elementos que se sabe que van hacia los lados opuestos de la pila voltaica, las proporciones en las que están presentes parecen estar íntimamente relacionadas con la capacidad del compuesto de sufrir o resistir la descomposición. Así, el protocloruro²³ de estaño conduce fácilmente y se descompone (402.), mientras que el percloruro no conduce ni se descompone (406.). El protioduro de estaño se descompone cuando es líquido (402.); el perioduro no lo es (405.). El perioduro de mercurio cuando se funde no se descompone (691.), aunque sí conduce. No pude contrastarlo con el protioduro, que se convierte en mercurio y perioduro por el calor.

679. Estas importantes diferencias me indujeron a mirar más de cerca a ciertos compuestos binarios, con el fin de determinar si se podía descubrir una ley que regulara la *descomponibilidad* según alguna *relación de proporciones o equivalentes* de los elementos. Solo los protocompuestos, como los que se acaban de mencionar, eran descomponibles; y al referirse a las sustancias citadas para ilustrar la fuerza y la generalidad de la ley de conducción y descomposición que descubrí (402.), se encontrará que todos los óxidos, cloruros y yoduros sujetos a él, excepto el cloruro de antimonio y el perioduro de mercurio, (a los que ahora tal vez se les pueda añadir sublimado corrosivo) también son descomponibles, mientras que muchos percompuestos de los mismos elementos, no sujetos a la ley, no lo eran (405. 406.).

680. Las sustancias que parecían constituir las mayores excepciones a este resultado general eran los cuerpos sulfúricos, fosfóricos, nítricos, de arsénico y otros ácidos.

22 Esta idea direcciona sus experiencias posteriormente, hasta establecerla como un principio. (N. de T.)

23 Los protocloruros son ahora conocidos como las sales de cloruro donde el cloro está unido a un radical en la proporción menor en que aquel puede combinarse con estos. Los percloruros hacen también referencia a sales de cloruro unidas en la proporción mayor. Lo mismo aplica para los protioduros y los perioduros que serán las sales de yoduro con la menor o mayor proporción, respectivamente, del radical con el cual se une. (N. de T.)

681. Al experimentar con el ácido sulfúrico, no encontré ninguna razón para creer que era por sí mismo un conductor de electricidad o que se descomponía por sí mismo, aunque yo había estado previamente de acuerdo con esa opinión (552.). Cuando es muy fuerte es mucho peor conductor que si se diluye.²⁴ Si entonces se somete a la acción de una pila potente, aparece oxígeno en el *ánodo*, o electrodo positivo, aunque se absorbe mucho (728.),²⁵ y aparecen hidrógeno y azufre en el *cátodo*, o electrodo negativo. Ahora bien, el hidrógeno siempre ha sido puro, no sulfurado, y ha sido deficiente en proporción al azufre presente, de modo que es evidente que cuando se produjo la descomposición, el agua debe haberse descompuesto. Me esforcé por hacer el experimento con ácido sulfúrico anhidro; y me pareció que, al fundirse, dicho ácido no era un conductor, ni se descomponía; sin embargo no tenía suficiente ácido seco en mi poder para poder determinar el punto satisfactoriamente. Mi creencia es que cuando el azufre aparece durante la acción de la pila sobre el ácido sulfúrico, es el resultado de una acción secundaria, y que el ácido en sí no es electrolizable (757.).

682. El ácido fosfórico está, creo, también en la misma condición; pero me ha resultado imposible decidir el punto, debido a la dificultad de operar con ácido fosfórico anhidro fundido. El ácido fosfórico que una vez ha obtenido agua no puede ser privado de ella solo por el calor. Cuando se calienta, el ácido hidratado se volatiliza. Al someter el ácido fosfórico, fundido en el extremo de un alambre (401.), a la acción del aparato voltaico, lo condujo y se descompuso; pero el gas, que es hidrógeno, creo, siempre se produjo en el electrodo negativo, y el alambre no se vio afectado como habría ocurrido si se hubiera separado el fósforo. El gas también se produjo en el electrodo positivo. De todos los hechos, concluyo que fue el agua y no el ácido lo que se descompuso.

24 De La Rive.

25 Faraday realizó varias electrólisis donde observó que las proporciones de oxígeno recogido dependía de la fuerza del ácido y en particular con el ácido sulfúrico estas eran menores, considerando que el oxígeno y el agua formaban peróxido (*oxiagua*, que se ha traducido como *agua oxigenada*). (N. de T.)

683. *Ácido arsénico*. Esta sustancia conducía y se descomponía, pero contenía agua, y en ese momento no pude presionar la investigación para determinar si se podía obtener un ácido de arsénico anhídrico fusible. Por lo tanto, actualmente no constituye una excepción al resultado general.

684. Se encontró que el ácido nitroso, obtenido por destilación del nitrato de plomo, y manteniéndolo en contacto con ácido sulfúrico fuerte, se conduce y descompone lentamente. Pero al examinarlos, había fuertes razones para creer que el agua estaba presente, y que la descomposición y la conducción dependían de ella. Me esforcé por preparar una porción perfectamente anhídrica, pero no pude dedicar el tiempo necesario para obtener un resultado inmejorable.

685. El ácido nítrico es una sustancia que creo que no se descompone directamente por la corriente eléctrica. Como quiero los hechos para ilustrar la distinción existente entre descomposición primaria y secundaria, me limitaré a referirme a ellos en este lugar (752.).

686. El hecho de que estos ácidos minerales confieran facilidad de conducción y descomposición al agua, no es prueba de que sean competentes para favorecer y sufrir estas acciones en sí mismas. El ácido borácico hace lo mismo, aunque no es descomponible. M. de la Rive ha señalado que el cloro también tiene este poder; pero siendo para nosotros una sustancia elemental, no puede ser debido a su capacidad de sufrir descomposición.

687. El *cloruro de azufre* no conduce ni se descompone. Consiste en proporciones únicas de sus elementos, pero no es por ello una excepción a la regla (679.), que no afirma que todos los compuestos de proporciones únicas de elementos son descomponibles, sino que los que son descomponibles están así constituidos.

688. El *protocloruro de fósforo* no conduce ni se descompone.

689. *El protocloruro de carbono* no conduce ni sufre descomposición. En asociación con esta sustancia, sometí el *clorhidrato de carbono* del gas olefiante²⁶ y el cloro a la acción de la corriente eléctrica; pero también se negó a conducir o ceder sus elementos.

690. En cuanto a las excepciones (679.), tras un examen más detenido, algunas de ellas desaparecen. El cloruro de antimonio (un compuesto de una proporción de antimonio y una y media de cloro) de reciente preparación se colocó en un tubo (fig. 28.) (789.), y se sometió cuando se fusionó a la acción de la corriente, siendo el electrodo positivo de grafito. Al principio no pasaba la electricidad y no se veía ninguna apariencia de descomposición; pero cuando los electrodos positivos y negativos se acercaban mucho entre sí en el cloruro, entonces se producía una acción débil y pasaba una corriente débil. El efecto en conjunto fue tan pequeño (aunque bastante susceptible a la ley dada antes (394.),²⁷ y tan diferente a la descomposición y conducción que ocurre en todos los demás casos, que lo atribuyo a la presencia de una pequeña cantidad de agua (por la cual este y muchos otros cloruros tienen atracciones fuertes, produciendo cloruros hidratados) o tal vez, un verdadero protocloruro que consiste en proporciones simples (695. 796.).

691. El *perioduro de mercurio* que se examina de la misma manera, se encontró más claramente aislado mientras que es sólido, pero conductor cuando es fluido, de acuerdo con la ley de la *conducción de líquidos* (402.), pero no hubo apariencia de descomposición. No apareció yodo en el *ánodo*, ni mercurio u otra sustancia en el *cátodo*. El caso no es, por lo tanto, una excepción a la regla de que solo los compuestos de proporciones simples son descomponibles; pero es una excepción, y creo que la única, a la afirmación de que todos los cuerpos sujetos a la ley de conducción de líquidos

26 Etileno. (N. de T.)

27 Cuando Faraday experimentaba con soluciones congeladas encontró que finas películas de hielo evitaban la conducción de electricidad. Estas experiencias fueron publicadas en la cuarta serie y condujeron a establecer lo que llama la ley del aumento de la potencia conductora durante la licuefacción y su pérdida durante la congelación. (N. de T.)

son descomponibles. Me inclino, sin embargo, a creer, que una porción de protioduro de mercurio permanece disuelto en el perioduro, y que a su lenta descomposición se debe el débil poder conductor. El perioduro se formaría como resultado secundario en el *ánodo*; y el mercurio en el *cátodo* también se formaría, como resultado secundario, protioduro. Ambos cuerpos se mezclarían con la masa fluida, por lo que no aparece ninguna separación final, a pesar de la descomposición continua.

692. Cuando el *percloruro de mercurio* se sometió a la corriente voltaica, no condujo en estado sólido, pero sí en estado líquido. Creo, además, que en este último caso se descompuso, pero hay muchas circunstancias de interferencia que requieren ser examinadas antes de que se pueda llegar a una conclusión positiva.²⁸

693. Cuando el protóxido de antimonio ordinario se somete a la corriente voltaica en estado fundido, también se descompone, aunque el efecto de otras causas cesa pronto (402. 801.). Este óxido consiste en una proporción de antimonio y una y media de oxígeno, y es por lo tanto una excepción a la ley general asumida. Pero al trabajar con este óxido y el cloruro, observé hechos que me llevan a dudar de que los compuestos habitualmente llamados protóxido y protocloruro no contengan a menudo otros compuestos, consistentes en proporciones únicas, que son los verdaderos protocompuestos, y que, en el caso del óxido, podrían dar lugar a la descomposición antes descrita.

694. El sulfuro de antimonio ordinario se considera como el compuesto con la menor cantidad de azufre y análogo en sus proporciones al protóxido ordinario. Pero encuentro que si se fusiona con antimonio metálico, se forma un nuevo sulfuro, que contiene mucho más del metal que el anterior, y que, cuando se fusiona, se separa claramente en el metal puro por un lado y en el sulfuro gris ordinario por el otro. En algunos experimentos aproximados, el metal así absorbido por el sulfuro ordinario de antimonio

28 Con respecto al percloruro y perioduro de mercurio, véase 1340. 1341 - Diciembre de 1838.

era igual a la mitad de la proporción del anterior en el sulfuro, en cuyo caso el nuevo sulfuro consta de proporciones simples.

695. Cuando este nuevo sulfuro se disolvió en ácido muriático, aunque un poco de antimonio se separó, me pareció que se formó un verdadero protocloruro, consistente en proporciones simples, y de ahí, por medio de álcalis, etc., se pudo obtener un verdadero protóxido, consistente también en proporciones simples. Pero no pude detenerme a determinar este asunto estrictamente por medio del análisis.

696. Creo, sin embargo, que existe tal óxido; que a menudo está presente en proporciones variables en lo que comúnmente se llama protóxido, lo que arroja incertidumbre sobre los resultados de su análisis, y causa la descomposición electrolítica descrita anteriormente.²⁹

697. En general, parece probable que todos esos compuestos binarios de cuerpos elementales que son capaces de ser electrolizados cuando son fluidos, pero no sólidos, según la ley de la conducción de los líquidos (394.), consisten en proporciones únicas de sus principios elementales; y puede ser debido a su desviación de esta simplicidad de composición, que el ácido bórico, el amoniaco, los percloruros, los perioduros, y muchos otros compuestos directos de elementos, no se descompongan.

698. Con respecto a las sales y combinaciones de cuerpos compuestos, la misma relación simple no parece ser válida. No podía decidir esto por los bisulfatos de los álcalis, pues mientras la segunda proporción de ácido permanecía, el agua se retenía con ella. Las sales fundidas conducían y se descomponían; pero el hidrógeno siempre aparecía en el electrodo negativo.

699. Un difosfato de sosa se preparó calentando, y finalmente fundiendo, el fosfato de sodio y amonio. En este caso, el bisulfato fundido conducía

²⁹ En relación con esto y a los tres párrafos anteriores, y también al párrafo 801, véase la corrección de Berzelius de la naturaleza del supuesto nuevo sulfuro y óxido, *Philosophical Magazine*, 1836, vol. VIII. 476; y para la explicación probable de los efectos obtenidos con el protóxido, véase 1340, 1341 - Diciembre de 1838.

y se descomponía; pero apareció un poco de gas en el electrodo negativo; y aunque creo que la sal en sí fue electrolizada, no estoy completamente seguro de que el agua estuviera ausente.

700. Entonces se preparó un biborato de sodio; y este, creo, es un caso inobjetable. La sal, cuando se fundía, conducía y se descomponía, y el gas aparecía en ambos electrodos: incluso cuando el ácido borácico se aumentaba en tres porciones, se producía el mismo efecto.

701. Por lo tanto, esta clase de combinaciones compuestas no parece estar sujeta a la misma ley simple que la antigua clase de combinaciones binarias. Si podemos encontrar razones para considerarlas solo como soluciones del compuesto de proporciones simples en exceso de ácido, es un asunto que, con algunas excepciones aparentes que ocurren entre los sulfuros, debe dejarse para la decisión de un examen futuro.

702. En cualquier investigación de estos puntos, se debe tener mucho cuidado para excluir el agua; porque si está presente, los efectos secundarios se producen con tanta frecuencia que parecen indicar una electrodescomposición de sustancias, cuando no se ha producido un resultado verdadero de este tipo (742. y otros.).

703. Es evidente que todos los casos en los que no se produce descomposición *pueden depender de la falta de conducción* (677. 413); pero eso no disminuye en absoluto el interés que suscita ver la gran diferencia de efecto debido a un cambio, no de la naturaleza de los elementos, sino solamente en sus proporciones; especialmente en cualquier intento que se pueda hacer para dilucidar y exponer la bella teoría presentada por *sir Humphry Davy*,³⁰ e ilustrada por Berzelius y otros filósofos eminentes, de

30 *Philosophical Transactions*, 1807, pp. 32, 39; también 1826, p. 387, 389. Davy, en sus investigaciones electroquímicas sobre la descomposición de las tierras plantea una relación entre los estados eléctricos de las sustancias y los estados químicos. Así, por ejemplo, reconoció en los ácidos características negativas y en los álcalis características positivas, aspecto que infiere una afinidad entre estas sustancias. En esta hipótesis menciona: “*En estos casos, las cualidades químicas se muestran en función de las potencias eléctricas; y no es imposible que materia de la misma clase, poseída de diferentes potencias eléctricas, pueda exhibir formas químicas diferentes*”. (N de T.)

que la afinidad química ordinaria es solo un resultado de las atracciones eléctricas de las partículas de la materia.

v. Sobre un nuevo medidor de la voltaelectricidad

704. Ya lo he dicho, cuando me dediqué a reducir la electricidad común y voltaica a un estándar de medida (377.), y de nuevo cuando introduzco en mi teoría de la descomposición electroquímica (504, 505, 510.) que la acción de descomposición química de una corriente es constante para una *cantidad constante de electricidad*, a pesar de las mayores variaciones en sus fuentes, en su intensidad, en el tamaño de los *electrodos* utilizados, en la naturaleza de los conductores o no conductores (307.) a través de los cuales se pasa, o en otras circunstancias. Las pruebas concluyentes de la veracidad de estas declaraciones se darán casi inmediatamente (783. y otros).

705. Me esforcé en esta ley para construir un instrumento que midiera la electricidad que pasa a través de ella, y que, interpuesta en el curso de la corriente utilizada en cualquier experimento en particular, sirviera a placer, ya sea como un *estándar comparativo* de efecto o como un *medidor positivo* de este agente sutil.³¹

706. No hay ninguna sustancia mejor adaptada, en circunstancias normales, para ser el cuerpo indicador de un instrumento de este tipo que el agua; pues se descompone con facilidad cuando se convierte en un mejor conductor mediante la adición de ácidos o sales; sus elementos pueden, en muchos casos, obtenerse y recogerse sin ninguna equivocación de la acción secundaria y, al ser gaseosos, se encuentran en las mejores condiciones físicas para la separación y la medición. El agua, por lo tanto, acidulada por el ácido sulfúrico, es la sustancia a la que me referiré generalmente,

31 Es de resaltar la capacidad creativa en Faraday, quien se caracterizó por diseñar y construir instrumentos que le permitieran acercarse a la comprensión del fenómeno eléctrico en sus aspectos generales, pero especialmente en los aspectos cuantitativos. Su intención de medir la cantidad de electricidad utilizada para descomponer una cantidad de sustancia aporta significativamente a una perspectiva de afinidad química. (N. de T.)

aunque puede resultar conveniente en casos particulares o formas de experimentación utilizar otros cuerpos (843.).

707. La primera precaución necesaria en la construcción del instrumento fue evitar la recombinación de los gases producidos, ya se ha encontrado que el electrodo positivo es capaz de producir este efecto (571.).³² Para ello se utilizaron diversas formas de aparatos de descomposición. El primero consistía en tubos rectos, cada uno de los cuales contenía una placa y un alambre de platino soldados entre sí por oro, y fijados herméticamente en el extremo cerrado del tubo de vidrio (Placa V. véase figura 20.). Los tubos graduados eran de unas 8 pulgadas de largo y 0,7 pulgadas de diámetro. Las placas de platino medían alrededor de una pulgada de largo, tan anchas como los tubos lo permitieran, y se ajustaban tan cerca de las bocas de los tubos como fuera posible para la recolección segura de los gases producidos. En algunos casos, cuando era necesario para producir los elementos sobre una superficie lo más pequeña posible, la extremidad metálica, en lugar de ser una placa, consistía en el alambre doblado en forma de anillo (véase figura 21.). Cuando estos tubos se utilizaron como medida, se llenaron con ácido sulfúrico diluido, se invirtieron en un recipiente del mismo líquido (véase figura 22.), y se colocaron en posición inclinada, con sus bocas lo más cerca una de la otra, para que interviniera la menor cantidad posible de materia en descomposición; y también, en tal dirección que las placas de platino quedaran en planos verticales (720.).



32 Faraday encontró que cuando introdujo una placa, que previamente había sido conectada al extremo positivo de la pila, a un tubo que contenía una mezcla de gases oxígeno e hidrógeno hubo una disminución en el volumen de la mezcla de gases que se combinaban por la acción de la platina para formar agua. Este tipo de interacción podía ahora afectar la precisión de la medición que buscaba. (N. de T.)



Fig. 22.

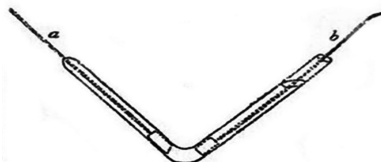


Fig. 23.

708. Otra forma de aparato es la ilustrada en la figura 23. El tubo se dobla en el centro; un extremo está cerrado; en ese extremo se fija un alambre y una placa, *a*, introduciéndolo tanto hacia abajo, que, cuando esté en la posición indicada, estará tan cerca del ángulo como sea posible, adecuado para la recolección de todo el gas que se produzca en el extremo cerrado del tubo. El plano de esta placa también es perpendicular (720.). La otra terminación metálica, *b*, se introduce en el momento en que se debe efectuar la descomposición, acercándola lo más posible al ángulo, sin que el gas pase de él hacia el extremo cerrado del instrumento. El gas que se produjo en este lugar se deja escapar.

709. La tercera forma de aparato contiene ambos electrodos en el mismo tubo; la transmisión, por lo tanto, de la electricidad, y la consiguiente descomposición, es mucho más rápida que en los tubos separados. El gas resultante es la suma de las porciones producidas en los dos electrodos, y el instrumento está mejor adaptado que cualquiera de los dos como medidor de la cantidad de electricidad voltaica transmitida en casos ordinarios.

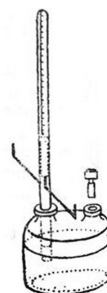
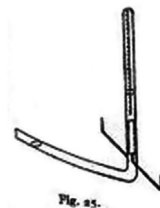


Fig. 24.

Consiste en un tubo recto (véase figura 24.) cerrado en el extremo superior, y graduado, por cuyos lados pasan alambres de platino (que se funden en el vidrio), que están conectados con dos placas en su interior. El tubo se encaja en una de las bocas de una botella de doble boca. Si este último está lleno de la mitad o dos tercios del ácido sulfúrico diluido (706.), al inclinarse el conjunto, fluirán en el tubo y lo llenará. Cuando se pasa una corriente eléctrica a través del instrumento, los gases que se desprenden en las placas se acumulan en la parte superior del tubo, y no están sujetos al poder re-combinante del platino.

710. En la figura 25 se muestra otra forma del instrumento.

711. Se muestra una quinta forma (véase figura 26.). Esto lo he encontrado sumamente útil en experimentos que continuaron en sucesión durante días y en los que se recogieron grandes cantidades de gas indicador. Se fija sobre una base pesada y tiene la forma de una pequeña retorta que contiene los dos electrodos: el cuello es estrecho y lo suficientemente largo como para entregar el gas que sale de él en un frasco colocado en un pequeño canal neumático. La cámara del electrodo, sellada herméticamente en la parte sostenida en el soporte, tiene 5 pulgadas de largo, y 0,6 pulgadas de diámetro; el cuello alrededor de 9 pulgadas de largo, y 0,4 pulgadas de diámetro internamente. La figura 26 muestra por completo la construcción.



712. Difícilmente puede ser necesario señalar que, en la disposición de cualquiera de estos aparatos, ellos y los cables que los conectan con la sustancia, que está colateralmente sujeta a la acción de la misma corriente eléctrica, deben estar aislados hasta el punto de asegurar la certeza de que toda la electricidad que pasa a través de uno de ellos también será transmitida a través del otro.

713. Junto a la precaución de recoger los gases, si se mezclan, fuera de contacto con el platino, estaba la necesidad de probar la ley de una acción *electrolítica definida*, al menos sobre el agua, bajo todas las variedades de condiciones; que, con la convicción de su certeza, también podría obtenerse un conocimiento de esas circunstancias que interfieren y contra las que habría que estar prácticamente prevenido.

714. El primer punto investigado fue la influencia o indiferencia de amplias variaciones en el tamaño de los electrodos, para lo cual se utilizaron instrumentos como los descritos anteriormente (709. 710. 711.). Uno de ellos tenía placas de 0,7 pulgadas de ancho, y casi 4 pulgadas de largo; otro tenía placas de solo 0,5 pulgadas de ancho, y 0,8 pulgadas de largo; un tercero

tenía alambres de 0,02 pulgadas de diámetro, y 3 pulgadas de largo; y un cuarto, alambres similares de solo la mitad y una pulgada de largo. Sin embargo, cuando estos se llenaban con ácido sulfúrico diluido y, al ser colocados en sucesión, una corriente eléctrica común pasaba a través de ellos, casi la misma cantidad de gas se producía en todos ellos. La diferencia estaba a veces a favor de uno y a veces del otro; pero el resultado general fue que la mayor cantidad de gases se produjo en los electrodos más pequeños, es decir, los que consistían simplemente en alambres de platino.

715. Se hicieron experimentos similares con la placa simple, tubos rectos (707.), y también con los tubos curvos (708.), con consecuencias similares; y cuando estos, con los primeros tubos, se organizaron de diversas maneras, el resultado, en cuanto a la igualdad de acción de grandes y pequeñas superficies metálicas al entregar y recibir la misma corriente de electricidad, fue constantemente el mismo. A modo de ejemplo, se dan los siguientes números. Un instrumento con dos hilos produjo 74,3 volúmenes de gases mezclados; otro con placas 73,25 volúmenes; mientras que la suma de oxígeno e hidrógeno en dos tubos separados ascendió a 73,65 volúmenes. En otro experimento los volúmenes fueron 55,3, 55,3 y 54,4.

716. Pero se observó en estos experimentos que en los tubos de placa simple (707.) se produjo más hidrógeno en el electrodo negativo que lo que era proporcional al oxígeno en el electrodo positivo; y generalmente, también, más de lo que era producido al oxígeno y al hidrógeno en un tubo de placa doble. Al examinar más minuciosamente estos efectos, fui llevado a referirme a ellos, y también a las diferencias entre alambres y placas (714.), a la solubilidad de los gases producidos, especialmente en el electrodo positivo.

717. Cuando los electrodos positivo y negativo son iguales en superficie, las burbujas que surgen de ellos en ácido sulfúrico diluido son siempre diferentes en carácter. Los de la placa positiva son extremadamente pequeños, y se separan instantáneamente de cada parte de la superficie del metal, como consecuencia de su perfecta limpieza (633.); mientras que en el líquido le

dan un aspecto nebuloso, por su número y tamaño diminuto; son fácilmente arrastrados por las corrientes; y por lo tanto no solo presentan una mayor superficie de contacto con el líquido, más de lo que lo harían las burbujas más grandes, sino que son retenidos durante un tiempo mucho más largo en la mezcla con él. Pero las burbujas en la superficie negativa, aunque constituyen el doble del volumen del gas en el electrodo positivo, son sin embargo muy inferiores en número. No se elevan tan universalmente de cada parte de la superficie, sino que parecen haberse producido en diferentes puntos; y aunque mucho más grandes, parecen aferrarse al metal, separándose con dificultad de él, y cuando se separan, elevándose instantáneamente a la parte superior del líquido. Si, por lo tanto, el oxígeno y el hidrógeno tuvieran la misma solubilidad en el agua o la misma capacidad de combinación con el agua en circunstancias similares, aún en las condiciones actuales, el oxígeno sería con mucho el más propenso a la solución; pero cuando a esto se añade su conocido poder de formar un compuesto con agua, ya no es de extrañar que tal compuesto se produzca en pequeñas cantidades en el electrodo positivo; y de hecho el poder blanqueador, que algunos filósofos han observado en una solución en este electrodo, cuando se han extraído cuidadosamente el cloro y cuerpos similares, se debe probablemente a la formación allí, de esta manera, de agua oxigenada.³³

718. Que se haya recogido más gas de los alambres que de las placas, lo atribuyo a la circunstancia de que tales cantidades iguales se generaron en tiempos iguales, las burbujas en los alambres que se produjeron más rápidamente, en relación a cualquier parte de la superficie, deben haber sido mucho más grandes; por lo tanto, han estado en contacto con el fluido por una

33 Una de las características de Faraday en sus memorias es la minuciosidad con la que realiza las descripciones de los eventos que percibe en las experiencias. En este caso en particular, utiliza las diferencias en el tamaño de las burbujas que se generan en cada uno de los electrodos y la turbidez en nebulosa que se presenta en uno de ellos, para explicar tanto la solubilidad del oxígeno en el agua, como la probable formación de un compuesto al que denomina *oxy-water* (que se ha traducido como agua oxigenada). El aspecto del *ánodo* al final del proceso sería la evidencia de la formación de este compuesto con propiedades similares al que se conoce actualmente como peróxido de hidrógeno. (N. del T.)

superficie mucho más pequeña, y por un tiempo mucho más corto que los de las placas; por lo tanto, menos solución y una mayor cantidad recogida.

719. También se produjo otro efecto, especialmente por el uso de electrodos grandes, que fue a la vez una consecuencia y una prueba de la solución de parte del gas producido allí. Se encontró que el gas recolectado, cuando fue examinado, contenía pequeñas porciones de nitrógeno. Esto lo atribuyo a la presencia de aire disuelto en el ácido utilizado para la descomposición. Es un hecho bien conocido que cuando burbujas de un gas ligeramente solubles en agua o soluciones pasan a través de ellas, la porción de este gas que se disuelve desplaza una porción de la que previamente estaba en unión con el líquido: y así, en las descomposiciones consideradas, a medida que el oxígeno se disuelve, desplaza una parte del aire, o al menos del nitrógeno, previamente unido al ácido; y este efecto se genera más tempranamente con grandes placas, porque el gas que se produce en ellas se encuentra en la condición más favorable para la solución.

720. Con la intención de evitar al máximo esta solubilidad de los gases, dispuse las placas en descomposición en posición vertical (707. 708.), para que las burbujas pudieran escapar rápidamente hacia arriba, y para que las corrientes descendentes en el fluido no se encontraran con corrientes ascendentes de gas. Esta precaución me pareció muy útil para producir resultados constantes, y especialmente en experimentos a los que se hará referencia más adelante, en los que se utilizaron otros líquidos distintos del ácido sulfúrico diluido, como por ejemplo una solución de potasa.

721. Las irregularidades en las indicaciones del medidor propuesto, derivadas de la solubilidad a la que se acaba de hacer referencia, son más que pequeñas, y tal vez casi se corrigen comparando los resultados de dos o tres experimentos. También pueden evitarse casi totalmente seleccionando la solución que se encuentra que los favorece en el menor grado (728.); y aún más recolectando el hidrógeno solamente, y usándolo como gas indicador; por ser mucho menos soluble que el oxígeno, al producirse con el doble de

rapidez y en burbujas más grandes (717.), puede recolectarse más perfectamente y con mayor pureza.

722. De lo anterior y muchos otros experimentos, resulta que la *variación en el tamaño de los electrodos no causa variación en la acción química de una cantidad dada de electricidad sobre el agua.*³⁴

723. El siguiente punto en el que se probó el principio de la acción electroquímica constante fue la *variación de la intensidad*. En primer lugar, se repitieron los experimentos anteriores, utilizando pilas de *igual* número de placas, *fuerte y débilmente* cargadas; pero los resultados fueron similares. Luego se repitieron, usando pilas que a veces contenían cuarenta, y en otras ocasiones solo cinco pares de placas; pero los resultados fueron los mismos. Por lo tanto, las *variaciones en la intensidad*, causadas por la diferencia en la fuerza de carga, o en el número de alterancias utilizadas, *no produjeron diferencias en cuanto a la acción igual de los electrodos grandes y pequeños.*

724. Aun así, estos resultados no demostraron que la variación en la intensidad de la corriente no estuviera acompañada de una variación correspondiente en los efectos electroquímicos, ya que las acciones en todas las superficies podrían haber aumentado o disminuido juntas. Sin embargo, la deficiencia en la evidencia es completamente suministrada por los experimentos anteriores en electrodos de diferentes tamaños; ya que, con la variación en el tamaño de estos, una variación en la intensidad debe haber ocurrido. La intensidad de una corriente eléctrica que atraviesa conductores por igual en su naturaleza, calidad y longitud, es probablemente la cantidad de electricidad que pasa a través de un área seccional dada

34 La variedad de instrumentos contruidos y las diferentes formas y tamaños de los electrodos utilizados le permiten a Faraday encontrar una regularidad entre la cantidad de electricidad que se hace pasar por una cantidad de agua y la cantidad de agua que se descompone. Sin embargo, esta regularidad en sí no representa hasta este momento un principio, por lo se encamina a realizar otros montajes experimentales que le permitan consolidarlo o descartarlo. (N. de T.)

perpendicular a la corriente, dividida por el tiempo (360.);³⁵ y por lo tanto, cuando se contrastan grandes placas con cables separados por una longitud igual del mismo conductor en descomposición (714.), mientras que una corriente de electricidad pasó a través de ambos sistemas, esa electricidad debe encontrarse en un estado muy diferente, en cuanto a la *tensión*, entre las placas y entre los cables; sin embargo, los resultados químicos fueron los mismos.

725. La diferencia de intensidad, bajo las circunstancias descritas, se demuestra fácilmente en la práctica disponiendo dos aparatos de descomposición como en la figura 27, donde el mismo fluido es sometido a la potencia de descomposición de la misma corriente de electricidad, que pasa en el recipiente A

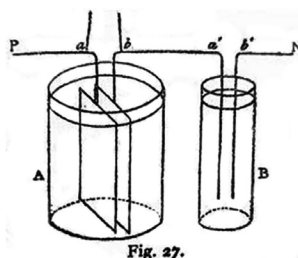


Fig. 27.

entre placas de platino grandes, y en el recipiente B entre alambres pequeños. Si un tercer aparato de descomposición, como el de la figura 26. (711.), se conecta con los alambres *a b*, figura 27, servirá suficientemente bien, por el grado de descomposición que ocurra en este, para indicar el estado relativo de las dos placas en cuanto a la intensidad; y si luego se aplica de la misma manera, como prueba del estado de los alambres *a' b'*, mostrará, por el aumento de la descomposición en el interior, cuán mayor es la intensidad que en los puntos anteriores. Las conexiones de P y N con la pila voltaica deben ser continuas todo el tiempo.

726. Una tercera forma de experimento en la que se obtuvo la diferencia de intensidad, con el fin de probar el principio de igual acción química, consistió en disponer tres voltaelectrómetros, de modo que después de que la corriente eléctrica hubiera pasado a través de uno de ellos, se dividiera en dos partes, cada una de las cuales debía atravesar uno de los instrumentos restantes, y luego se reuniera. La suma de la descomposición en

35 El término *cantidad* de electricidad es quizás suficientemente definido en cuanto a su sentido; el término *intensidad* es más difícil de definir de modo estricto. Estoy usando los términos en su significado ordinario y aceptado.

los dos últimos vasos siempre fue igual a la descomposición en el primer vaso. Pero la *intensidad* de la corriente dividida no puede ser la misma que la que tenía en su estado original y, por lo tanto, *la variación de la intensidad no influye en los resultados si la cantidad de electricidad sigue siendo la misma*. El experimento, de hecho, se resuelve simplemente en un aumento del tamaño de los electrodos (725.).

727. El *tercer punto*, respecto al cual se probó el principio de igual acción electroquímica sobre el agua, fue la *variación de la fuerza de la solución utilizada*. Para convertir el agua en un conductor, se le había añadido ácido sulfúrico (707.); y no parecía improbable que esta sustancia, junto con muchas otras, pudiera hacer que el agua estuviera más sujeta a la descomposición y que la electricidad siguiera siendo la misma en cantidad. Pero tal no fue el caso. El ácido sulfúrico diluido, de diferentes concentraciones, fue introducido en varios aparatos de descomposición y sometido simultáneamente a la acción de la misma corriente eléctrica (714.). Se produjeron ligeras diferencias, como antes, a veces en una dirección, a veces, en otra; pero el resultado final fue que se descompuso *exactamente la misma cantidad de agua en todas las soluciones con la misma cantidad de electricidad*, aunque el ácido sulfúrico en algunas de ellas era setenta veces mayor que en otras. Las fuerzas utilizadas fueron de gravedad específica 1,495, y menor.

728. Cuando se empleó un ácido con una gravedad específica de aproximadamente 1,336, los resultados fueron más uniformes, y el oxígeno y el hidrógeno (716.) más constantes en la proporción correcta entre sí. Un ácido así daba más gas que uno mucho más débil al que se le aplica la misma corriente, aparentemente porque tenía menos poder disolvente. Si el ácido era muy fuerte, entonces tenía lugar una notable desaparición de oxígeno; así, un ácido que se prepara con dos medidas de aceite fuerte de vitriolo con una de agua, da cuarenta y dos volúmenes de hidrógeno, pero solo doce de oxígeno. El hidrógeno era casi el mismo que se produjo a partir del ácido de gravedad específica 1,232. Todavía no he tenido tiempo de examinar minuciosamente las circunstancias de la desaparición del oxígeno en este

caso, pero imagino que se debe a la formación de agua oxigenada, que Thenard ha demostrado que se ve favorecida por la presencia de ácido.

729. Aunque no es necesario para el uso práctico del instrumento que estoy describiendo, pero si relacionado con el importante punto de acción electroquímica constante sobre el agua, investigué los efectos producidos por una corriente eléctrica que pasa a través de soluciones acuosas de ácidos, sales y compuestos, muy diferentes entre sí en su naturaleza, y encontré que producen resultados asombrosamente uniformes. Pero muchos de ellos, que están relacionados con una acción secundaria, se describirán de manera más útil a continuación (778.).

730. Cuando las soluciones de potasa o sosa cáustica, o sulfato de magnesia, o sulfato de sosa, fueron sometidos a la corriente eléctrica, tanto el oxígeno y el hidrógeno se produjeron de ellos como del ácido sulfúrico diluido, con el cual fueron comparados. Cuando se experimentaba con una solución de amoníaco, convertida en un mejor conductor por sulfato de amoníaco (554.), o una solución de subcarbonato de potasa,³⁶ el hidrógeno producido estaba en la misma cantidad que el liberado del ácido sulfúrico diluido con el que se comparaba. Por lo tanto, los *cambios en la naturaleza de la solución no alteran la constancia de la acción electrolítica sobre el agua.*

731. Ya he dicho, respecto a los electrodos grandes y pequeños, que el cambio de orden no causó ninguna modificación en el efecto general (715.). Lo mismo ocurría con soluciones distintas, o con intensidades diferentes; y aunque las circunstancias de un experimento pudieran ser variadas, los resultados fueron excesivamente consistentes y demostraron que la acción electroquímica seguía siendo la misma.

732. Considero que la investigación anterior es suficiente para demostrar el principio muy extraordinario e importante con respecto al AGUA, *que cuando se somete a la influencia de la corriente eléctrica, una cantidad*

36 Bicarbonato de potássio. (N. de T.)

*de la misma se descompone exactamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado, a pesar de las mil variaciones en las condiciones y circunstancias bajo las cuales puede ser colocada en ese momento; y más aun, cuando la interferencia de ciertos efectos secundarios (742. y otros), junto con la solución o recombinación del gas y la producción del aire, se protegen, los productos de la descomposición pueden ser recolectados con tal exactitud, que permiten una excelente y valiosa medición de la electricidad involucrada en su producción.*³⁷

733. Las formas de instrumento que he dado, figuras 24, 25, 26. (709. 710. 711.) son probablemente las que se encontrarán más útiles, ya que indican la cantidad de electricidad por el mayor volumen de gases, y causan la menor obstrucción al paso de la corriente. El fluido que mi experiencia actual me lleva a preferir es una solución de ácido sulfúrico de gravedad específica alrededor de 1,336, o de este a 1,25, pero es esencial que no haya ninguna sustancia orgánica, ni ningún ácido vegetal, ni ningún otro cuerpo, que, al estar sujeto a la acción del oxígeno o hidrógeno producido en los electrodos (773. y otros), disminuya su cantidad, o añada otros gases a ellos.

734. En muchos casos, cuando el instrumento se utiliza como *norma comparativa*, o incluso como *medida*, puede ser deseable recoger solo el hidrógeno, ya que es menos susceptible de absorción o desaparición que el oxígeno, mientras que al mismo tiempo su volumen es tan grande que lo convierte en un indicador bueno y sensato. En tales casos se han utilizado la primera y segunda forma de aparatos, figuras 22, 23. (707. 708.). Las indicaciones obtenidas fueron muy constantes, siendo las variaciones mucho

³⁷ Después de demostrar el principio que establece un comportamiento de proporcionalidad entre la cantidad de agua que se descompone y la cantidad de electricidad utilizada en su electrólisis, ¿será posible que este principio sea aplicable a otras sustancias? Descartar los efectos secundarios que se presentan en la electrólisis de sustancias diferentes al agua es primordial para poder ampliar el efecto de esta ley; por ello Faraday se dispone a construir un instrumento que le permita medir cantidades de electricidad con precisión. La relativa facilidad con la que a través de sus instrumentos pudo capturar y medir la cantidad de los gases producidos en la electrólisis del agua le hace pensar utilizar uno de estos montajes. Con la invención de un instrumento de medida de precisión con estas características, Faraday puede extender a otras sustancias este principio hasta ahora vinculado únicamente al agua. (N. de T.)

menores que en aquellas formas de aparatos que recogen ambos gases; y también se pueden obtener cuando se utilizan soluciones en experimentos comparativos, que, al no producir oxígeno o solo resultados secundarios de su acción, no pueden dar indicaciones de si se recogen los eductos en ambos electrodos. Tal es el caso cuando se emplean soluciones de amoníaco, ácido muriático, cloruros, yoduros, acetatos u otras sales vegetales.

735. En algunos casos, como cuando se actúa sobre soluciones de sales metálicas susceptibles de reducirse en el electrodo negativo, el oxígeno puede utilizarse ventajosamente como sustancia de medición. Este es el caso, por ejemplo, del sulfato de cobre.

736. Hay por lo tanto dos formas generales del instrumento que presento como medidor de electricidad; una, en la que se recogen los dos gases del agua descompuesta (709. 710. 711.); y la otra, en la que se utiliza un solo gas, como el hidrógeno solamente (707. 708.). Cuando se refiere a un *instrumento comparativo*, (un uso que ahora voy a hacer de él muy extensamente) no requerirá a menudo una precaución particular en la observación, pero cuando se emplea como una *medida absoluta*, será necesario que la presión barométrica y la temperatura sean tomadas en cuenta, y que la graduación de los instrumentos sea a una escala; las centésimas y divisiones más pequeñas de una pulgada cúbica son bastante adecuadas para este propósito, y la centésima puede ser tomada muy convenientemente como una indicación de un grado de electricidad.

737. Apenas puede ser necesario señalar más allá de lo que se ha hecho cómo se va a utilizar este instrumento. Debe introducirse en el curso de la corriente eléctrica, cuya acción debe ejercerse en cualquier otro lugar, y si se quiere medir 60° o 70° de electricidad, ya sea en una o varias porciones, la corriente, ya sea fuerte o débil, debe continuar hasta que el gas en el tubo ocupe ese número de divisiones o centésimas de pulgada cúbica o si se quiere medir una cantidad competente para producir un determinado efecto, se debe obtener el efecto y luego se debe leer la indicación.

En experimentos exactos es necesario corregir el volumen de gas para los cambios de temperatura y presión, y especialmente para la humedad.³⁸ Para este último objetivo, el voltaelectrómetro (véase figura 26.) (711.) es el más exacto, ya que su gas puede medirse sobre agua, mientras que los otros lo retienen sobre soluciones ácidas o salinas.

738. No he dudado en aplicar el término *grado* (736.) en analogía con el uso que se hace de él con respecto a otro agente imponderable más importante, a saber, el calor; y como la expansión definida del aire, el agua, el mercurio, etc., se utiliza para medir el calor, por lo que la producción igualmente definida de los gases tiene aquí un uso similar para la electricidad.

739. El instrumento ofrece el único *medidor real* de electricidad voltaica que poseemos actualmente. Porque sin verse afectado en absoluto por variaciones en el tiempo o intensidad, o alteraciones en la corriente misma, de cualquier tipo, o por cualquier causa, o incluso de pausas de acción, toma nota con exactitud de la cantidad de electricidad que ha pasado a través de ella, y revela esa cantidad mediante inspección; por lo tanto, lo he denominado un VOLTAELECTRÓMETRO.

740. Otro modo de medir la voltaelectricidad puede ser adoptado con ventaja en muchos casos, dependiendo de las cantidades de metales u otras sustancias que se producen como resultados primarios o secundarios; pero me abstengo de ampliar este uso de los productos, hasta que los principios de los que depende su constancia hayan sido plenamente establecidos (791. 843.).

741. Con la ayuda de este instrumento he podido establecer el carácter definido de la acción electroquímica en su sentido más general; y estoy convencido de que será de la mayor utilidad en las extensiones de la ciencia que estos puntos de vista ofrecen. No pretendo haber logrado su perfecto

38 Para una simple tabla de corrección de la humedad, puedo tomarme la libertad de remitirme a mi *Chemical manipulation*, edición de 1830, p. 376.

detalle, sino haber demostrado la verdad del principio y la utilidad de la aplicación.³⁹

vi. Sobre el carácter primario o secundario de los cuerpos producidos en los electrodos

742. Antes de que el *voltaelectrómetro* pudiera ser utilizado para determinar, como *ley general*, la constancia de la electrodescomposición, se hizo necesario examinar una distinción, ya reconocida entre los hombres científicos, relativa a los productos de esa acción, a saber, su carácter primario o secundario; y, de ser posible, por alguna regla o principio general, decidir cuándo eran de uno u otro tipo. De aquí en adelante parecerá que grandes errores en cuanto a la acción electroquímica y sus consecuencias han surgido de confundir estas dos clases de resultados juntos.

743. Cuando una sustancia en descomposición produce en los electrodos aquellos cuerpos no combinados e inalterados que la corriente eléctrica ha separado, entonces pueden ser considerados como resultados primarios, aunque sean ellos mismos compuestos. Así, el oxígeno y el hidrógeno del agua son los resultados primarios; y también lo son el ácido y el álcali (ellos mismos cuerpos compuestos) que se produjeron a partir del sulfato de sosa. Pero cuando las sustancias separadas por la corriente son cambiadas en los electrodos antes de su aparición, entonces dan lugar a resultados secundarios, aunque en muchos casos los cuerpos producidos son elementales.

744. Estos resultados secundarios se generan de dos maneras, a veces debido a la acción mutua de la sustancia producida y la materia del electrodo, y a veces a su acción sobre las sustancias contenidas en el propio cuerpo en descomposición. Así, cuando el carbono se hace el electrodo positivo en ácido sulfúrico diluido, el óxido de carbono y el ácido carbónico aparecen

39 Ya en el año 1811, los señores Gay-Lussac y Thenard emplearon la descomposición química como medida de la electricidad de la pila voltaica. Véase *Recherches Physico-chymiques*, p. 12. Los principios y precauciones por los que se convierte en una medida exacta no se conocían entonces.
- Diciembre de 1838.

ocasionalmente en lugar de oxígeno, ya que este último, actuando sobre la materia del electrodo, produce estos resultados secundarios. O si el electrodo positivo es platina, en una solución de nitrato o acetato de plomo, entonces el peróxido de plomo aparece allí, igualmente un resultado secundario con el primero, pero ahora dependiendo de una acción del oxígeno sobre una sustancia en la solución. De nuevo, cuando el amoníaco es descompuesto con electrodos de platina, el nitrógeno aparece en el *ánodo*;⁴⁰ pero, aunque un cuerpo *elemental*, es un resultado *secundario* en este caso, se deriva de la acción química del oxígeno producido eléctricamente allí, sobre el amoníaco de la solución (554.). De la misma manera cuando soluciones acuosas de sales metálicas son descompuestas por la corriente, los metales producidos en el *cátodo*, aunque elementos, son *siempre* resultados secundarios, y no consecuencias inmediatas de la potencia de descomposición de la corriente eléctrica.

745. Muchos de estos resultados secundarios son extremadamente valiosos; por ejemplo, todos los compuestos interesantes que M. Becquerel ha obtenido por corrientes eléctricas débiles son de esta naturaleza; pero son esencialmente químicos, y deben, en la teoría de la acción electrolítica, ser distinguidos con cuidado de aquellos que son directamente debidos a la acción de la corriente eléctrica.

746. La naturaleza de las sustancias producidas a menudo conduce a un juicio correcto de su carácter primario o secundario, pero no es suficiente por sí sola para establecer ese punto. Así, se dice que el nitrógeno es atraído a veces por el electrodo positivo y a veces por el negativo, según los cuerpos con los que puede combinarse (554. 555.),⁴¹ y en tales ocasiones evidentemente es

40 *Annales de Chimie*, 1804, t. II, p. 167.

41 En sus experiencias de descomposición del amoníaco puro, notó que no es un buen conductor, aspecto que mejora sustancialmente si se disuelve sulfato de amonio. En este caso particular el amoníaco se descompone, acumulándose el nitrógeno en el *ánodo* y el hidrógeno en el *cátodo*. Por otro lado, cuando descompone nitrato de amonio concentrado, aparece el oxígeno en el *ánodo* e hidrógeno y trazas de nitrógeno en el *cátodo*. Ocurre un comportamiento similar cuando se descompone una solución en la que se disuelve nitrato de amonio en ácido nítrico concentrado. En estas experiencias no se había utilizado el volteelectrómetro para medir la cantidad de electricidad utilizada en la descomposición. (N. de T.)

visto como un resultado primario;⁴² pero creo que mostraré que, cuando aparece en el electrodo positivo, o más bien en el *ánodo*, es un resultado secundario (748.). Así, también, *sir* Humphry Davy,⁴³ y junto con un gran número de filósofos químicos (incluyéndome a mí mismo.) han producido cobre, plomo, estaño, plata, oro, etc. en el electrodo negativo, cuando sus soluciones acuosas se sometieron a la corriente voltaica, como prueba de que los metales, como clase, son atraídos a esa superficie; entonces el metal, en cada caso, es un resultado primario. Estos, sin embargo, espero demostrar, son todos resultados secundarios; la mera consecuencia de la acción química, y no hay pruebas ni de la atracción ni de la ley anunciada respecto a sus lugares.⁴⁴

747. Pero cuando nos apoyamos en la ley de la *acción electroquímica constante* ya probada con respecto al agua (732.), y que espero que se extienda satisfactoriamente a todos los cuerpos (821.), y teniendo en cuenta las *cantidades* y la *naturaleza* de las sustancias liberadas, puede formarse un juicio generalmente exacto del carácter primario o secundario de los resultados: y este importante punto, tan esencial para la teoría de la electrolización, ya que decide cuáles son las partículas directamente bajo la influencia de la corriente (distinguiéndolas de las que no se ven afectadas) y cuáles son los resultados esperados, puede establecerse con un grado de certeza tal que elimine innumerables ambigüedades y consideraciones dudosas de esta rama de la ciencia.

748. Apliquemos estos principios al caso del amoniaco y a la supuesta determinación del nitrógeno en uno u otro *electrodo* (554. 555.). Una solución fuerte y pura de amoniaco es tan mala conductora, y por lo tanto tan poco susceptible de electrolización, como el agua pura; pero cuando el sulfato

42 *Annales de Chimie*, 1804, t. II., p. 172.

43 *Elements of Chemical Philosophy*, pp. 144. 161.

44 Es notable que hasta 1804 se considerara que los metales eran reducidos por el hidrógeno naciente. En esa fecha la opinión general fue revocada por Hisinger y Berzelius (*Annales de Chimie*, 1804, tom. II. p. 174.), quienes afirmaron que los metales fueron producidos directamente por la electricidad: parece que Davy coincidió, a partir de ese momento, con esta opinión (*Philosophical Transactions*, 1826, p. 388).

de amoniaco se disuelve en ella, el conjunto se convierte en conductor; el nitrógeno *casi* y ocasionalmente bastante puro se producía en el *ánodo*, y el hidrógeno en el *cátodo*; la relación entre el volumen de la primera y el de la segunda varía, pero es de 1 a aproximadamente 3 o 4. Este resultado parecería al principio implicar que la corriente eléctrica había descompuesto el amoniaco, y que el nitrógeno se había dirigido hacia el electrodo positivo. Pero cuando la electricidad utilizada fue medida por el voltaelectrómetro (707. 736.), se encontró que el hidrógeno obtenido estaba exactamente en la proporción que habría sido suministrada por el agua descompuesta, mientras que el nitrógeno no tenía ninguna relación segura o constante. Cuando, por múltiples experimentos, se encontró que, utilizando una solución fuerte o débil, o una pila más o menos potente, el gas producido en el *ánodo* era una mezcla de oxígeno y nitrógeno, que varía tanto en proporción como en cantidad absoluta, mientras que el hidrógeno en el *cátodo* permanecía constante, no había duda de que el nitrógeno en el *ánodo* era un resultado secundario, dependiendo de la acción química del oxígeno naciente, dirigido a esa superficie por la corriente eléctrica, sobre la solución de amoniaco. Fue el agua, por lo tanto, la que fue electrolizada, no el amoniaco. Además, el experimento no da ninguna indicación real de la tendencia del elemento nitrógeno a uno u otro electrodo; tampoco conozco ningún experimento con ácido nítrico, u otros compuestos de nitrógeno, que muestre la tendencia de este elemento, bajo la influencia de la corriente eléctrica, a pasar en cualquier dirección a lo largo de su trayecto.

749. Se pueden citar los efectos sobre una solución de acetato de potasa como otra ilustración de los resultados secundarios. Cuando se utilizó una solución muy fuerte, se produjo más gas en el *ánodo* que en el *cátodo*, en la proporción de 4 a 3 aproximadamente: en el *ánodo* había una mezcla de óxido carbónico y ácido carbónico; en el *cátodo* había hidrógeno puro. Cuando se utilizó una solución mucho más débil, se produjo menos gas en el *ánodo* que en el *cátodo*; y ahora contenía hidrógeno carburado, así como óxido de carbono y ácido carbónico. Este resultado de hidrógeno carburado en el electrodo positivo tiene una apariencia muy anómala, si se considera

como una consecuencia inmediata de la potencia de descomposición de la corriente. Sin embargo, al igual que el óxido carbónico y el ácido, es solo un *resultado secundario*; pues es el agua sola la que sufre electrodescomposición, y es el oxígeno eliminado en el *ánodo* el que, reaccionando sobre el ácido acético del medio, produce aquellas sustancias que finalmente aparecen allí. Esto se demuestra plenamente mediante experimentos con el voltaelectrómetro (707.); para entonces el hidrógeno producido a partir del acetato en el *cátodo* siempre se encuentra definido, siendo exactamente proporcional a la electricidad que ha pasado a través de la solución, y, en cantidad, la misma que el hidrógeno producido en el voltaelectrómetro. La aparición del carbono en combinación con el hidrógeno en el electrodo positivo, y su no aparición en el electrodo negativo, contrastan curiosamente con los resultados que cabría esperar de la ley generalmente aceptada respecto a los lugares finales de los elementos.

750. Si la sal en solución es un acetato de plomo, entonces los resultados en ambos electrodos son secundarios, y no pueden ser usados para estimar o expresar la cantidad de acción electroquímica, excepto por un proceso tortuoso (843.). En lugar de oxígeno o incluso de los gases ya descritos (749.), el peróxido de plomo aparece ahora en el positivo y el plomo en el electrodo negativo. Cuando se utilizan otras soluciones metálicas que contienen, por ejemplo, peróxidos, como el de cobre, combinado con este o cualquier otro ácido descomponible, se obtienen resultados aún más complicados; que, vistos como resultados directos de la acción electroquímica, no presentarán más que confusión en sus proporciones, pero parecerán perfectamente armoniosos y sencillos si se les considera como resultados secundarios, y corresponderán en sus proporciones con el oxígeno y el hidrógeno desarrollados a partir del agua por la acción de una cantidad definida de electricidad.

751. He experimentado con muchos cuerpos, con el fin de determinar si los resultados eran primarios o secundarios. Me ha sorprendido descubrir cuántos de ellos, en casos normales, son de esta última clase, y con qué

frecuencia el agua es el único cuerpo electrolizado en los casos en que se supone que otras sustancias han cedido. Resumiré algunos de estos resultados como sea posible.

752. *Ácido nítrico*. Cuando era muy fuerte, conducía bien y producía oxígeno en el electrodo positivo. No apareció ningún gas en el electrodo negativo; pero allí se formó ácido nitroso, y aparentemente óxido nítrico, que, al disolverse, hizo que el ácido se volviera amarillo o rojo, y por fin incluso efervescente, de la separación espontánea del óxido nítrico. Al diluir el ácido con su volumen o más de agua, apareció gas en el electrodo negativo. Su cantidad podía ser modificada por variaciones, ya sea en la fuerza del ácido o de la corriente voltaica: para ese ácido del cual ningún gas es separado en el *cátodo*, con una pila voltaica débil, se produjo gas allí con una pila más potente; y esa pila que no produjo gas allí con un ácido fuerte, sí causó su producción con un ácido más diluido. El gas en el *ánodo* siempre fue oxígeno; el del *cátodo* hidrógeno. Cuando la cantidad de productos fue examinada por el voltaelectrómetro (707.), el oxígeno, ya sea de ácido fuerte o débil, demostró estar en la misma proporción que el del agua. Cuando el ácido se diluyó a la gravedad específica 1,24, o menos, el hidrógeno también demostró ser el mismo en cantidad que el agua. Por lo tanto, concluyo que el ácido nítrico no sufre electrólisis, sino solo el agua; que el oxígeno en el *ánodo* es siempre un resultado primario, pero que los productos en el *cátodo* son a menudo secundarios y debidos a la reacción del hidrógeno sobre el ácido nítrico.

753. *Nitro*. Una solución de esta sal produce resultados muy variables, según se utilice una u otra forma de tubo, o según los electrodos sean grandes o pequeños. A veces todo el hidrógeno del agua descompuesto puede obtenerse en el electrodo negativo; en otras ocasiones, solo una parte del mismo, debido a la rápida formación de resultados secundarios. La solución es un excelente conductor de electricidad.

754. El *nitrato de amoniaco*, en solución acuosa, da lugar a resultados secundarios muy variados e inciertos en sus proporciones.

755. *Ácido sulfuroso*. El ácido sulfuroso líquido puro no conduce ni sufre descomposición por la corriente voltaica,⁴⁵ pero, cuando se disuelve en agua, la solución adquiere poder conductor y se descompone, produciendo oxígeno en el *ánodo* e hidrógeno y azufre en el *cátodo*.

756. Una solución que contenía ácido sulfúrico además del ácido sulfuroso era un mejor conductor. Dio muy poco gas en cualquiera de los electrodos: en el *ánodo* había oxígeno, en el *cátodo* había hidrógeno puro. Del *cátodo* también surgió una corriente blanca turbia, consistente en azufre difuso, que pronto hizo que toda la solución se volviera lechosa. Los volúmenes de gases no estaban en una proporción regular con respecto a las cantidades que se desprendían del agua en el voltímetro. Concluyo que el ácido sulfuroso no fue afectado por la corriente eléctrica en ninguno de estos casos, y que el agua presente fue el único cuerpo electroquímicamente descompuesto; que, en el *ánodo*, el oxígeno del agua convirtió el ácido sulfuroso en ácido sulfúrico, y que, en el *cátodo*, el hidrógeno eléctricamente producido descompuso el ácido sulfuroso, combinándolo con su oxígeno, y liberándolo de azufre. Concluyo que el azufre en el electrodo negativo fue solo un resultado secundario; y, de hecho, no se encontró ninguna parte combinada con la pequeña porción de hidrógeno que escapó cuando se usaron soluciones débiles de *ácido sulfuroso*.

757. *Ácido sulfúrico*. Ya he dado mis razones para concluir que el ácido sulfúrico no es electrolizable, es decir, no se descompone directamente por la corriente eléctrica, sino que ocasionalmente sufre una acción secundaria en el *cátodo* por el hidrógeno que allí se produce (681.). En el año 1800, Davy consideró el azufre del ácido sulfúrico como resultado de la acción del hidrógeno naciente.⁴⁶ En 1804, Hisinger y Berzelius declararon que era el resultado directo de la acción de la pila voltaica,⁴⁷ una opinión

45 Véase también De la Rive, *Bibliothèque Universelle*, t. xi, p. 205, o *Quarterly Journal of Science*, vol. xxvii, p. 407.

46 *Nicholson's Quarterly Journal*, vol. iv, pp. 280, 281.

47 *Annales de Chimie*, 1804, t. ii, p. 173.

que desde entonces Davy parece haber adoptado y que ha sido comúnmente admitida por todos. El cambio de opinión requiere que corrija lo que ya he dicho sobre la descomposición del ácido sulfúrico en una serie anterior de estas investigaciones (552.): no creo que la aparición del azufre en el electrodo negativo sea una consecuencia inmediata de la acción electrolítica.

758. *Ácido muriático*. Una solución fuerte daba hidrógeno en el electrodo negativo, y cloro solo en el electrodo positivo; de este último, una parte actuaba sobre la platina y una parte se disolvía. Una burbuja de gas diminuta permanecía; no era oxígeno, sino probablemente aire previamente retenido en la solución.

759. Era importante determinar si el cloro era un resultado primario, o solo un producto secundario, debido a la acción del oxígeno producido a partir del agua en el *ánodo* sobre el ácido muriático; es decir, si el ácido muriático se electrolizaba y, de ser así, si la descomposición era *definitiva*.

760. El ácido muriático se diluyó gradualmente. Una parte con seis de agua solo contenía cloro en el *ánodo*. Una parte con ocho de agua daba solo cloro; con nueve de agua, un poco de oxígeno aparecía con el cloro; pero la aparición o no de oxígeno a estas concentraciones dependía, en parte, de la fuerza de la pila voltaica utilizada. Con quince partes de agua, un poco de oxígeno, con mucho cloro, se produjo en el *ánodo*. Como la solución se estaba convirtiendo en un mal conductor de electricidad, se le agregó ácido sulfúrico: esto causó una descomposición más rápida, pero sensiblemente no alteró la proporción de cloro y oxígeno.

761. El ácido muriático se diluía ahora con 100 veces su volumen de ácido sulfúrico diluido. El resultado fue el mismo, ya sea que se utilizara una pila voltaica de 40 pares de placas o una que contenía solo 5 pares. Con ácido de esta fuerza, el oxígeno producido en el *ánodo* era al hidrógeno en el *cátodo*, en volumen, como 17 es a 64 y por lo tanto se tendrían 30 volúmenes de cloro, si no se hubiera disuelto en el fluido.

762. A continuación, con respecto a la cantidad de elementos producidos. Al usar el voltaelectrómetro, se encontró que, ya sea que se usará el ácido muriático más fuerte o el más débil, ya sea que el cloro solo o el cloro mezclado con oxígeno apareciera en el *ánodo*, es decir, exactamente la misma cantidad de hidrógeno que la *misma cantidad de electricidad* podría generar a partir del agua.

763. Esta constancia no decide si el ácido muriático es electrolítico o no, aunque prueba que, de ser así, debe estar en proporciones definidas con respecto a la cantidad de electricidad utilizada. Sin embargo, se puede permitir que otras consideraciones decidan el punto. La analogía entre el cloro y el oxígeno, en sus relaciones con el hidrógeno, es tan fuerte que casi lleva a la certeza de que, cuando se combinan con ese elemento, llevarían a partes similares en el proceso de electrodescomposición. Ambos se unen a él en cantidades proporcionales o equivalentes; y el número de proporciones parecen tener una relación íntima e importante con la descomponibilidad de un cuerpo (697.), las del ácido muriático, así como las del agua, son las más favorables, o quizás incluso las necesarias, para la descomposición. También en otros compuestos binarios de cloro, en los que no hay nada ambiguo en cuanto a su presencia simultánea con el oxígeno, el cloro es eliminado directamente en el *ánodo* por la corriente eléctrica. Tal es el caso del cloruro de plomo (395.), que puede compararse justamente con el protóxido de plomo (402.), y tiene la misma relación con él que el ácido muriático con el agua. Los cloruros de potasio, sodio, bario, etc. están en la misma relación con los protóxidos de los mismos metales y presentan los mismos resultados bajo la influencia de la corriente eléctrica (402.).

764. De todos los experimentos, combinados con estas consideraciones, concluyo que el ácido muriático se descompone por la influencia directa de la corriente eléctrica, y que las cantidades producidas son, y por lo tanto la acción química es, *definida para una cantidad definida de electricidad*. Porque, aunque no he recogido y medido el cloro en su estado separado en el *ánodo*, no puede haber duda de que es proporcional al hidrógeno en

el *cátodo*; y los resultados son por tanto suficientes para establecer la ley general de acción electroquímica constante en el caso del ácido muriático.

765. En el ácido diluido (761.), concluyo que una parte del agua se descompone electroquímicamente, dando origen al oxígeno, que aparece mezclado con el cloro en el *ánodo*. El oxígeno *puede* ser visto como un resultado secundario; pero me inclino a creer que no es así: porque, si lo fuera, podría esperarse en mayor proporción del ácido más fuerte, mientras que el hecho es lo contrario. Esta consideración, junto con otras, también me lleva a concluir que el ácido muriático se descompone más fácilmente por la corriente eléctrica que el agua; ya que, incluso cuando se diluye con ocho o nueve veces su cantidad de este último fluido, es el único que cede, sin que el agua se vea afectada.

766. *Cloruros*. Al utilizar soluciones de cloruros en el agua —por ejemplo, los cloruros de sodio o de calcio— se produjo una liberación de cloro solo en el electrodo positivo, y del hidrógeno, con el óxido de la base, como la sosa o la cal, en el electrodo negativo. El proceso de descomposición puede ser visto como un proceso de dos o tres maneras, todas terminando en los mismos resultados. Tal vez lo más sencillo sea considerar el cloruro como la sustancia electrolizada, determinando y liberando su cloro en el *ánodo*, y su metal pasando al *cátodo*, donde, al no encontrar más cloro, actúa sobre el agua, produciendo hidrógeno y un óxido como resultados secundarios. Como el debate me impediría tratar un asunto más importante, y no tiene consecuencias inmediatas, lo aplazaré por el momento. Es, sin embargo, de *gran importancia* afirmar que, al usar el voltableómetro, el hidrógeno en ambos casos era definitivo y si los resultados no prueban la descomposición definitiva de los cloruros, (que será probada en otra parte, - 789. 794. 814.,) no se oponen en el más mínimo grado a tal conclusión, y apoyan la *ley general*.

767. *Ácido yodhídrico*. Una solución de ácido yodhídrico fue afectada exactamente de la misma manera que el ácido muriático. Cuando era fuerte,

el hidrógeno se producía en el electrodo negativo, en proporción definida a la cantidad de electricidad que había pasado, es decir, en la misma proporción en que lo hacía la misma corriente del agua; y el yodo sin oxígeno se producía en el electrodo positivo. Pero cuando se diluye, aparecen pequeñas cantidades de oxígeno con el yodo en el *ánodo*, la proporción de hidrógeno en el *cátodo* permanece inalterada.

768. Creo que la descomposición del ácido yodhídrico en este caso es directa, por las razones ya dadas con respecto al ácido muriático (763. 764.).

769. *Yoduros*. En una solución de yoduro de potasio que se somete a la corriente voltaica, aparece yodo en el electrodo positivo (sin oxígeno) e hidrógeno con álcali libre en el electrodo negativo. Las mismas observaciones en cuanto al modo de descomposición son aplicables aquí cómo se hicieron en relación con los cloruros cuando están en solución (766.).

770. *Ácido fluorhídrico y fluoruros*. La solución del *ácido fluorhídrico* no parecía descomponerse bajo la influencia de la corriente eléctrica: fue el agua la que aparentemente cedió. Los fluoruros fundidos fueron electrolizados (417.);⁴⁸; pero teniendo en cuenta que durante estas acciones se obtuvo *flúor* libre, creo que es mejor referirse a esto con propiedad en una serie futura de estas Investigaciones, en la que me propongo dar una explicación más completa de los resultados.⁴⁹

771. El *ácido cianhídrico* en solución se comporta muy mal. La proporción definida de hidrógeno (igual a la del agua) fue liberada en el *cátodo*,

48 Allí relata las condiciones por las cuales se pueden descomponer algunas sales, una de ellas relacionada con los fluoruros. Las experiencias previas con respecto a la conductividad y descomposición de las sales intentan establecer una relación entre el calor y la electricidad. Según su análisis en la medida que la sustancia cambiaba de estado, perdía "poder de conducción del calor" y ganaba el de conducción de electricidad. Esta inquietud la hace evidente cuando afirma: "Esperamos, tal vez, comprender en lo sucesivo la razón física de esta relación tan extraordinaria de las dos potencias conductoras, que parecen estar directamente relacionadas con el estado corpuscular de las sustancias". (N. de T.)

49 No he obtenido flúor: mis expectativas, que equivalen a convicción, fueron desapareciendo una por una al ser sometidas a un examen riguroso; se obtuvieron algunos resultados muy singulares; y a uno de ellos me refiero en 1340 (Diciembre de 1838).

mientras que en el *ánodo* se produjo una pequeña cantidad de oxígeno y aparentemente se formó una solución de cianógeno. La acción en conjunto correspondía a la de un ácido muriático o yodhídrico diluido. Cuando el ácido cianhídrico se convirtió en un mejor conductor por el ácido sulfúrico, los mismos resultados ocurrieron.

Cianuros. Con una solución de cianuro de potasio, el resultado fue exactamente el mismo que con un cloruro o yoduro. No se desarrolló oxígeno en el electrodo positivo, pero se formó una solución marrón. Por las razones dadas al hablar de los cloruros (766.), y porque un cianuro fundido de potasio produjo cianógeno en el electrodo positivo,⁵⁰ me inclino a creer que el cianuro en solución se descompone *directamente*.

772. El *ácido ferrocianhídrico* y los *ferrocianuros*, así como el *ácido sulfocianhídrico* y los *sulfocianuros* presentaron resultados correspondientes a los que se acaban de describir (771.).

773. *Ácido acético.* El ácido acético glacial, cuando se funde (405.),⁵¹ no se descompone ni conduce la electricidad. Al agregarle un poco de agua, todavía no había señales de acción; al añadir más agua, actuaba lentamente como si fuera agua pura. Se le adicionó ácido sulfúrico diluido para hacerlo un mejor conductor; entonces la proporción definida de hidrógeno se produjo en el *cátodo*, y una mezcla de oxígeno en cantidad muy deficiente, con ácido carbónico, y un poco de óxido carbónico, en el *ánodo*. Por lo tanto, parece que el ácido acético no se electroliza, sino que una parte de él se descompone por el oxígeno que se produce en el *ánodo*, dando resultados secundarios, que varían con la fuerza del ácido, la intensidad de la corriente y otras circunstancias.

50 Es algo muy notable ver el carbono y el nitrógeno en este caso determinados poderosamente hacia la superficie positiva de la pila voltaica, pero está perfectamente en armonía con la teoría de la descomposición electroquímica que he avanzado.

51 Un conjunto de sustancias en estado líquido no conduce la electricidad y, por ende, Faraday no obtuvo su descomposición. Entre ellos, el ácido acético glacial, también otros como azufre, fósforo, yoduro de azufre, yoduro de estaño (iv), azúcar, cafeína. (N. de T.)

774. *Acetatos*. Ya se ha hecho referencia a uno de ellos, ya que solo ofrece resultados secundarios en relación con el ácido acético (749.). Con muchos de los acetatos metálicos los resultados en ambos electrodos son secundarios (746. 750.).

El acetato de sodio fundido y anhidro se descompone directamente, siendo, como creo, un verdadero electrolito, y produciendo la sosa y el ácido acético en el *cátodo* y el *ánodo*. Estos, sin embargo, no tienen una duración razonable, sino que se transforman inmediatamente en otras sustancias: carbón vegetal, hidrógeno sodiuretato, etc., que se liberan en el primero y, por lo que puedo juzgar bajo las circunstancias, el ácido acético mezclado con el óxido carbónico, el ácido carbónico, etc., en el segundo, ácido acético mezclado con óxido de carbono, ácido carbónico, etc. en este último.

775. *Ácido tartárico*. La solución pura de ácido tartárico es casi tan mal conductor como el agua pura. Al añadir ácido sulfúrico, conducía bien, siendo los resultados en los electrodos positivos primarios o secundarios en diferentes proporciones, según las variaciones en la fuerza del ácido y la potencia de la corriente eléctrica (752.). Los tartratos alcalinos dieron una gran proporción de resultados secundarios en el electrodo positivo. El hidrógeno en el electrodo negativo permaneció constante a menos que se utilizaran ciertas sales metálicas triples.

776. Las soluciones de sales que contienen otros ácidos vegetales, como los benzoatos de azúcar, goma, etc., disueltos en ácido sulfúrico diluido; o de resina, albúmina, etc., disueltos en álcalis, se sometieron a su vez al poder electrolítico de la corriente voltaica. En todos estos casos, se produjeron resultados secundarios en mayor o menor medida en el electrodo positivo.

777. Para terminar esta parte de estas investigaciones, no puede sino pensar que el resultado final de la acción de la corriente eléctrica sobre las sustancias colocadas entre los electrodos, en lugar de ser simple puede ser muy complicado. Hay dos modos en los que estas sustancias pueden

descomponerse, ya sea por la fuerza directa de la corriente eléctrica o por la acción de los cuerpos que esa corriente puede producir. Hay también dos modos por los cuales se pueden formar nuevos compuestos, es decir, por combinación de las sustancias mientras están en su estado incipiente (658.), directamente con la materia del electrodo; o bien, su combinación con esos cuerpos, que están contenidos en, o asociados con, el cuerpo que sufre la descomposición, están necesariamente presentes en el *ánodo* y el *cátodo*. La complejidad es aún mayor porque dos o más de estas acciones pueden ocurrir simultáneamente, y también en proporciones variables entre sí. Pero se puede resolver en gran medida prestando atención a los principios ya establecidos (747.).

778. Cuando se utilizan soluciones *acuosas*, los resultados secundarios son extremadamente frecuentes. Incluso cuando el agua no está presente en gran cantidad, sino que es meramente de combinación, a menudo se producen resultados secundarios: por ejemplo, es muy posible que en la descomposición de los hidratos de potasio y sosa de *sir* Humphry Davy, una parte del potasio producido fuera el resultado de una acción secundaria. Por lo tanto, también, una causa frecuente para la desaparición del oxígeno y del hidrógeno que de otra manera se produciría; y cuando el hidrógeno no aparece en el *cátodo* en una *solución acuosa*, tal vez siempre indica que una acción secundaria ha tenido lugar allí. Hasta ahora no se ha producido ninguna excepción a esta regla en mi observación.

779. Las acciones secundarias *no se limitan a soluciones acuosas*, o casos en los que hay agua. Por ejemplo, varios cloruros cuando se funden (402.), por electrodos de platina hacen que el cloro se fije eléctricamente al *ánodo*. En muchos casos, al igual que con los cloruros de plomo, potasio, bario, etc., el cloro actúa sobre la platina y forma un compuesto con él, que se disuelve; pero cuando se utiliza el protocloruro de estaño, el cloro del *ánodo* no actúa sobre la platina, sino sobre el cloruro ya existente, formando un percloruro que se desprende en vapor (790. 804.). Se trata, por tanto, de acciones secundarias de ambos tipos, producidas en cuerpos que no contienen agua.

780. La producción de boro a partir del bórax fundido (402. 417.) es también un caso de acción secundaria; pues el ácido bórico no es descomponible por la electricidad (408.),⁵² y fue el sodio producido en el *cátodo* el que le quitó el oxígeno y liberó el boro, reaccionando con el ácido bórico que lo rodea, en los experimentos descritos anteriormente.

781. Las acciones secundarias ya han producido, en manos del señor Becquerel, muchos resultados interesantes en la formación de compuestos; algunos de ellos nuevos, otros imitaciones de los que ocurren naturalmente.⁵³ Es probable que puedan resultar igualmente interesantes en sentido contrario, es decir, como casos de descomposición analítica. Mucha información sobre la composición, y quizás incluso la disposición, de las partículas de cuerpos tales como los ácidos y álcalis vegetales, y los compuestos orgánicos en general, probablemente se obtendrán sometiéndolas a la acción del oxígeno nascente, hidrógeno, cloro, etc. en los electrodos; y la acción parece la más prometedora, debido al exhaustivo dominio que poseemos sobre las tendencias, tales como la fuerza de la corriente, el tamaño de los electrodos, la naturaleza del conductor en descomposición, su fuerza, etc., todo lo cual puede esperarse que ejerza su correspondiente influencia sobre el resultado final.

782. Es para mí una gran satisfacción que la extrema variedad de resultados secundarios no haya presentado nada que se oponga a la doctrina de una acción electroquímica constante y definida, a cuya particular consideración procederé ahora.

52 Para tratar el ácido bórico, Faraday elevó lo más posible la temperatura con un soplete de oxihidrógeno, pero no obtuvo resultados de conductividad; en sus palabras, "parecía ser un conductor tan malo como el aire". (N. de T.)

53 *Annales de Chimie*, t. xxxv, p. 113.

VII. Sobre la naturaleza y el alcance de la descomposición electroquímica

783. En la tercera serie de estas investigaciones, después de probar la identidad de la electricidad derivada de diferentes fuentes, y mostrar, por la medición real, la extraordinaria cantidad de electricidad producida por un arreglo voltaico muy débil (371. 376.),⁵⁴ anuncié una ley, derivada del experimento, que me pareció de la mayor importancia para la ciencia de la electricidad en general, y a esa rama de ella denominada electroquímica en particular. La ley se expresó así: *La potencia química de una corriente eléctrica es directamente proporcional a la cantidad absoluta de electricidad que pasa* (377.).

784. En el curso de las investigaciones sucesivas, he tenido frecuentes ocasiones de referirme a la misma ley, a veces en circunstancias que ofrecen una poderosa corroboración de su verdad (456. 504. 505.); y la presente serie ya suministra numerosos casos nuevos en los que se mantiene vigente (704. 722. 722. 726. 732.). Ahora mi objetivo es considerar más de cerca este gran principio y desarrollar algunas de las consecuencias a las que conduce. Para que las pruebas de ello puedan ser más claras y aplicables, citaré los casos de descomposición sujetos a la menor interferencia posible de los resultados secundarios, efectuados en cuerpos muy simples, pero de naturaleza muy definida.

785. En primer lugar, considero que la ley está tan plenamente establecida con respecto a la descomposición del *agua*, y en tantas circunstancias que se podría suponer, si acaso, que podría ejercer una influencia sobre ella, que se me puede excusar de entrar en más detalles con respecto a esa

54 Faraday encontró que la cantidad de electricidad producida por una pila química en un tiempo determinado es igual a la cantidad de electricidad producida por una pila eléctrica en un mismo tiempo. De igual forma, se tenía el mismo efecto al comparar la desviación magnética producida por las pilas bajo las mismas condiciones. La pila química descrita por Faraday consta de “dos alambres, uno de platino y otro de zinc, cada uno de un dieciochoavo de pulgada de diámetro, colocados a cinco dieciseisavos de pulgada de distancia y sumergidos a la profundidad de cinco octavos de pulgada en ácido, consistentes en una gota de aceite de vitriolo y cuatro onzas de agua destilada, a una temperatura de unos 60°”. (N. de T.)

sustancia, o incluso de resumir los resultados aquí (732.). Me refiero, por lo tanto, al conjunto de la subdivisión de esta serie de Investigaciones que contiene el relato de *voltaelectrómetro* (704. y otros).

786. En segundo lugar, también considero que la ley establecida con respecto al ácido muriático por los experimentos y razonamientos ya avanzados, al hablar de esa sustancia, en la subdivisión que respeta los resultados primarios y secundarios (758. y otros).

787. Considero la ley como establecida también con respecto al *ácido hidriódico* por los experimentos y las consideraciones ya avanzadas en la división precedente de esta serie de investigaciones (767. 768.).

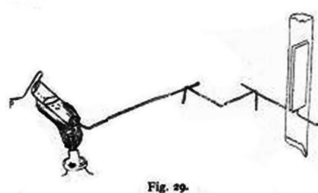
788. Sin hablar con la misma confianza, sin embargo, de los experimentos descritos, y muchos otros no descritos, relacionados con los ácidos fluorhídrico, ciánico, ferrocianico y sulfocianico (770. 771. 772.), y de la estrecha analogía que existe entre estos cuerpos y los hidrácidos de cloro, yodo, bromo, etc., considero que estos también están sometidos a la ley, y que ayudan a probar su verdad.

789. En los casos anteriores, excepto en el primero, se cree que el agua está inactiva, pero para evitar cualquier ambigüedad que surgiera de su presencia, busqué sustancias de las que debería estar ausente por completo; y, aprovechando la ley de conducción ya desarrollada (380. y otros), pronto encontré abundancia, entre las cuales el *protocloruro de estaño* fue sometido primero a descomposición de la siguiente manera. Un trozo de alambre de platino tenía una extremidad enrollada en una pequeña perilla, y, habiendo sido cuidadosamente pesado, fue sellado herméticamente en un trozo de tubo de vidrio de botella, de modo que la perilla quedara dentro del fondo del tubo (véase figura 28.). El tubo estaba suspendido por un trozo de alambre de platino, para que se le pudiera aplicar el calor de una lámpara de alcohol. El protocloruro de estaño recién fundido se introdujo en cantidad suficiente para ocupar, cuando se



Fig. 28.

derritió, alrededor de la mitad del tubo; el alambre del tubo se conectó con un voltaelectrómetro (711.), que a su vez se conectó con el extremo negativo de una pila voltaica; y un alambre de platino conectado con el extremo positivo de la misma pila se sumergió en el cloruro fundido en el tubo; sin embargo, se dobló de tal manera, que no pudo, por ningún movimiento manual ni de aparatos, tocar el electrodo negativo en el fondo del recipiente. Toda la disposición se muestra en la figura 29.



790. En estas circunstancias el cloruro de estaño se descompuso: el cloro producido en el electrodo positivo formado por bicloruro de estaño (779.) pasó a formar vapores, y el estaño producido en el electrodo negativo se combinó con el platino, formando una aleación fundible a la temperatura a la que se sometía el tubo, y por lo tanto no se dio comunicación metálica a través del cloruro en descomposición. Cuando el experimento continuó hasta que se obtuvo una cantidad razonable de gas en el voltaelectrómetro, se rompió la conexión de la pila, se quitó el electrodo positivo y se dejó enfriar el tubo y el cloruro restante. En frío, el tubo se rompió y el resto del cloruro y el vidrio se separó fácilmente del alambre de platino y de su aleación. Este último, una vez lavado, se pesaba de nuevo, y el aumento daba el peso del estaño reducido.

791. Daré los resultados particulares de un experimento, para ilustrar el modo adoptado en este y otros, cuyos resultados tendré ocasión de citar. El electrodo negativo pesaba al principio 20 granos;⁵⁵ después del experimento, con su aleación, pesaba 23,2 granos. El estaño producido por la corriente eléctrica en el *cátodo* pesaba por lo tanto 3,2 granos. La cantidad de oxígeno e hidrógeno recogida en el voltaelectrómetro es de 385 pulgadas cúbicas. Como puede considerarse que 100 pulgadas cúbicas de oxígeno e hidrógeno, en las proporciones para formar agua, pueden pesar 12,92 granos, las 3,85 pulgadas cúbicas pesarían 0,49742 de un grano; eso siendo, por lo tanto, el peso del agua descompuesta por la misma corriente

55 Ver nota 10, capítulo 3, p. 133.

eléctrica que fue capaz de descomponer el peso del protocloruro de estaño que podría producir 3,2 granos de metal. Ahora 0,49742: 3,2 :: 9 el equivalente de agua es a 57,9, que por lo tanto debería ser el equivalente de estaño, si el experimento se hubiera realizado sin error, y si la descomposición electroquímica *en este caso fuera también definida*. En algunos trabajos químicos se da 58 como el equivalente químico del estaño, en otros 57,9. Ambos están tan cerca del resultado del experimento, y el experimento en sí mismo está tan sujeto a ligeras causas de variación (como la absorción de gas en el voltaelectrómetro (716. y otros) que los números dejan pocas dudas sobre la aplicabilidad de la ley de acción definida en este y todos los casos similares de electrodescomposición.

792. No es frecuente que haya obtenido una concordancia en números tan cercana como la que acabo de citar. Se realizaron cuatro experimentos con el protocloruro de estaño, siendo las cantidades de gas producidas en el voltaelectrómetro de 2,05 a 10,29 pulgadas cúbicas. El promedio de los cuatro experimentos dio 58,53 como el equivalente electroquímico del estaño.

793. El cloruro que quedaba después del experimento era protocloruro puro de estaño; y nadie puede dudar por un momento que había desaparecido el equivalente de cloro que se había producido en el *ánodo*, y, había bicloruro de estaño como resultado secundario.

794. El *cloruro de plomo* se experimentó de una manera exactamente similar, excepto que se hizo un cambio en la naturaleza del electrodo positivo; porque el cloro producido en el *ánodo* no forma percloruro de plomo, sino que actúa directamente sobre el platino y produce una solución de cloruro de platino en cloruro de plomo; como consecuencia de lo cual una parte del platino puede pasar al *cátodo*, y entonces produciría un resultado viciado. Por lo tanto, busqué, y encontré en el grafito, otra sustancia, que podría ser usada con seguridad como electrodo positivo en cuerpos tales como cloruros, yoduros, etc. El cloro o yodo no actúa sobre él, sino que se libera en estado libre; y el grafito no tiene reacción, bajo las circunstancias, sobre el cloruro o yodo fundido en el que se sumerge. Incluso si unas pocas

partículas de grafito se separan por el calor o la acción mecánica del gas producido, no pueden hacer daño en el cloruro.

795. La media de tres experimentos dio el número de 100,85 como equivalente para el plomo. El equivalente químico es 103,5. La deficiencia en mis experimentos la atribuyó a la solución de parte del gas (716.) en el voltaelectrómetro; pero los resultados no dejan duda en mi mente que tanto el plomo como el cloro están, en este caso, producidos en *cantidades definidas* por la acción de una cantidad dada de electricidad (814. y otros).

796. *Cloruro de antimonio*. Fue en un esfuerzo por obtener el equivalente electroquímico del antimonio del cloruro, que encontré razones para declarar qué he hecho respecto a la presencia de agua en él en una parte anterior de estas investigaciones (690. 693. y otros).

797. Me esforcé por experimentar con el óxido de plomo obtenido por fusión e ignición del nitrato en un crisol de platino, pero encontré una gran dificultad, debido a la alta temperatura requerida para una fusión perfecta y a las potentes cualidades del fluido. Los tubos de vidrio verde fallaron repetidamente. Por fin fundí el óxido en un pequeño crisol de porcelana, calentado completamente en un fuego de carbón y, como era esencial que la producción del plomo en el cátodo se produjera bajo la superficie, el electrodo negativo estaba protegido por un tubo de vidrio verde, fundido alrededor de él de tal manera que solo quedará expuesto el pomo de platino en el extremo inferior (véase figura 30.), de modo que pudiera sumergirse por debajo de la superficie y, por lo tanto, se excluyera el contacto del aire o del oxígeno con el plomo allí reducido. Se empleó un alambre de platino para el electrodo positivo, ese metal no estaba sujeto a ninguna acción del oxígeno que se produjo sobre él. La disposición se muestra en la figura 31.



Fig. 30.



Fig. 31.

798. En un experimento de este tipo el equivalente para el plomo fue 93,17, que es muy pequeño. Esto, creo, se debió al pequeño intervalo entre los electrodos positivos y negativos en el óxido de plomo; por lo que era probable que parte de la espuma y las burbujas formadas por el oxígeno en el *ánodo* tocará ocasionalmente el plomo reducido en el *cátodo* y lo volviera a oxidar. Cuando me esforcé por corregir esto teniendo más litargirio, el mayor calor requerido para mantenerlo todo fluido causó una acción más rápida sobre el crisol, que pronto fue consumido, y el experimento se detuvo.

799. En un experimento de este tipo usé borato de plomo (408. 673.). Bajo la influencia de la corriente eléctrica, se produce plomo en el *ánodo* y oxígeno en el *cátodo*; y como el ácido bórico no se descompone directamente (408.) o lo hace incidentalmente, esperaba un resultado dependiente del óxido de plomo. El borato no es un fluido tan violento como el óxido, pero requiere una temperatura más alta para hacerlo bastante líquido; y si no es muy caliente, las burbujas de oxígeno se adhieren al electrodo positivo, y retardan la transferencia de electricidad. El número de plomo salió 101,29, que está tan cerca de 103,5 como para mostrar que la acción de la corriente había sido definida.

800. *Óxido de bismuto*. Encontré que esta sustancia requería una temperatura demasiado alta, y actuaba poderosamente como fluido, para permitir que se hiciera cualquier experimento sobre ella, sin la aplicación de más tiempo y cuidado del que podría dar en la actualidad.

801. El ordinario *protóxido de antimonio*, que consiste en una proporción de metal y una y media de oxígeno, fue sometido a la acción de la corriente eléctrica en un tubo de vidrio verde (789.), rodeado por una envoltura de lámina de platino, y calentado en un fuego de carbón. La descomposición comenzó y procedió muy bien al principio, aparentemente indicando, de acuerdo con la ley general (679. 697.), que esta sustancia contenía tales elementos y en tales proporciones que la hacían susceptible a la potencia de la corriente eléctrica. Ya he dado razones para suponer que este efecto puede

deberse a la presencia de un verdadero protóxido, consistente en proporciones simples (696. 693.). La acción pronto disminuyó, y finalmente cesó, debido a la formación de un óxido con mayor proporción del metal en el electrodo positivo. Este compuesto, que probablemente era el peróxido, al no fundirse y ser insoluble en el protóxido, formó una cubierta cristalina alrededor del electrodo positivo; y así lo aisló, impidiendo la transmisión de la electricidad. Es dudoso que si se pudiera fundir y todavía fuera inmiscible, se hubiera descompuesto, debido a que se aparta de la composición requerida (697.). Era un producto secundario muy natural en el electrodo positivo (779.). Al abrir el tubo se descubrió que se había separado un poco de antimonio en el electrodo negativo, pero la cantidad era demasiado pequeña para permitir la obtención de cualquier resultado cuantitativo.⁵⁶

802. *Yoduro de plomo*. Esta sustancia puede ser experimentada en tubos calentados por una lámpara de alcohol (789.); pero no obtuve buenos resultados de ella, ya sea que usara electrodos positivos de platino o de grafito. En dos experimentos los números para el plomo salieron solo 75,46 y 73,45, en lugar de 103,5. Esto lo atribuyo a la formación de un perioduro en el electrodo positivo, el cual, disolviéndose en la masa de yoduro líquido, entró en contacto con el plomo, producido en el electrodo negativo, y disolvió parte del mismo, convirtiéndose de nuevo en protioduro. Tal perioduro existe; y es muy raro que el yoduro de plomo formado por precipitación, y bien lavado, pueda fundirse sin producir mucho yodo, por la presencia de este percompuesto; ni la cristalización de su solución acuosa caliente la libera de esta sustancia. Incluso cuando un poco de protioduro y yodo se frota en un mortero, se forma una porción del perioduro. Y aunque se descompone al fundirse y calentarse hasta quedar opaco y enrojecido durante unos minutos, y todo reducido a protioduro, esto no se opone en absoluto a la posibilidad de que un poco de lo que se forma en gran exceso de yodo en el *ánodo* sea transportado por las rápidas corrientes en el líquido hasta entrar en contacto con el *cátodo*.

56 Este párrafo está sujeto a la nota correctiva que se adjunta al párrafo 690. - Diciembre de 1838.

803. Esta visión del resultado se fortaleció por un tercer experimento, donde se incrementó el espacio entre los electrodos a un tercio de pulgada; por ahora los efectos de interferencia estaban muy disminuidos, y el número del plomo fue 89,04; y fue plenamente confirmado por los resultados obtenidos en los casos de transferencia que se describieron inmediatamente (818.). Los experimentos sobre el yoduro de plomo, por lo tanto, no ofrecen ninguna excepción a la ley general que se está considerando, pero pueden, a partir de consideraciones generales, ser admitidos como incluidos en ella.

804. *Protioduro de estaño*. Esta sustancia, cuando se fusiona (402.), conduce y se descompone por la corriente eléctrica, el estaño se produce en el *ánodo*, y el perioduro de estaño como resultado secundario (779. 790.) en el *cátodo*. La temperatura requerida para su fusión es demasiado alta para permitir la producción de cualquier resultado apto para ser pesado.

805. *El yoduro de potasio* fue sometido a la acción electrolítica en un tubo, como el de la figura 28. (789.). El electrodo negativo era un glóbulo de plomo, y esperaba de esta manera retener el potasio, y obtener resultados que pudieran ser pesados y comparados con la indicación del voltaelectrómetro; pero las dificultades por la alta temperatura requerida, la acción sobre el vidrio, la fusibilidad de platino inducida por la presencia del plomo, y otras circunstancias, me impidieron obtener tales resultados. El yoduro se descompuso con la liberación del yodo en el *ánodo* y del potasio en el *cátodo*, como en los casos anteriores.

806. En algunos de estos experimentos varias sustancias fueron colocadas en sucesión, y descompuestas simultáneamente por la misma corriente eléctrica: así, el protocloruro de estaño, el cloruro de plomo y el agua actuaron de inmediato. No hace falta decir que los resultados fueron comparables, ya que el estaño, el plomo, el cloro, el oxígeno y el hidrógeno se produjeron siendo definidos en cantidad y equivalentes electroquímicos entre sí.

807. Pasemos a otro tipo de prueba de *la acción química definitiva de la electricidad*. Si se pudiera suponer que alguna circunstancia puede ejercer una influencia sobre la cantidad de materia que se produce durante la acción electrolítica, se esperaría que estuvieran presentes cuando se utilizan electrodos de diferentes sustancias, y que poseen afinidades químicas muy diferentes para tales materias. El platino en el ácido sulfúrico diluido no se combina con el oxígeno en el *ánodo*, aunque este último se produzca en él. El cobre, por otro lado, se une inmediatamente con el oxígeno, ya que la corriente eléctrica lo libera del hidrógeno; y el zinc no solo es capaz de combinarse con él, sino que puede, sin ninguna ayuda de la electricidad, extraerlo directamente del agua, al mismo tiempo que establece torrentes de hidrógeno libres. Sin embargo, en los casos en que estas tres sustancias se utilizaron como electrodos positivos en tres porciones similares del mismo ácido sulfúrico diluido, gravedad específica 1,336, exactamente la misma cantidad de agua se descompuso por la corriente eléctrica, y exactamente la misma cantidad de hidrógeno se liberó en los *cátodos* de las tres soluciones.

808. El experimento se hizo así. Porciones del ácido sulfúrico diluido se colocaron en tres tazones. Tres tubos de voltaelectrómetros, como se muestra en las figuras 20 y 22., se llenaron con el mismo ácido, y uno invertido en cada tazón (707.). Una placa de zinc, conectada con el extremo positivo de una pila voltaica, se sumergió en el primer tazón, formando allí el electrodo positivo, el hidrógeno, que fue abundantemente producido desde este por la acción directa del ácido, se le permite escapar. Una placa de cobre, que se sumergía en el ácido del segundo tazón, se conectaba con el electrodo negativo del *primero*; y una placa de platino, que se sumergía en el ácido del tercer tazón, se conectaba con el electrodo negativo del segundo tazón. El electrodo negativo del tercer tazón se conectó con un voltaelectrómetro (711.), y con el extremo negativo de la pila voltaica.

809. Inmediatamente después de completarse el circuito, se inició la *acción electroquímica* en todos los vasos. El hidrógeno se incrementó, aparentemente, sin disminuir las cantidades en el electrodo positivo de zinc en el primer tazón.

No se produjo oxígeno en el electrodo de cobre positivo en el segundo tazón, pero allí se formó un sulfato de cobre; mientras que en el tercer tazón el electrodo de platino positivo produjo gas de oxígeno puro, y no se vio afectado. Pero en todos los tazones el hidrógeno liberado en los electrodos *negativos* de platino era el *mismo en cantidad*, y lo mismo con el volumen de hidrógeno producido en el voltableómetro, lo cual muestra que en todos los vasos la corriente había descompuesto una cantidad igual de agua. En este caso tan difícil, por lo tanto, *la acción química de la electricidad demostró ser perfectamente definitiva*.

810. Un experimento similar se realizó con ácido muriático diluido en una gran cantidad de agua. Los tres electrodos positivos eran zinc, plata y platino; el primero podía separarse y combinarse con el cloro *sin* la ayuda de la corriente; el segundo, combinarse con el cloro solo después de que la corriente lo había liberado; y el tercero, rechazaba casi la totalidad de este. Los tres electrodos negativos eran, como antes, placas de platino fijadas dentro de tubos de vidrio. En este experimento, al igual que en el primero, la cantidad de hidrógeno que se produjo en los *cátodos* fue la misma para todos, y la misma que generó el hidrógeno en el voltableómetro. Ya he dado mis razones para creer que en estos experimentos es el ácido muriático el que se descompone directamente por la electricidad (764.); y los resultados demuestran que las cantidades así descompuestas son *perfectamente definidas* y proporcionales a la cantidad de electricidad que ha pasado.

811. En este experimento el cloruro de plata formado en el segundo tazón retrasó el paso de la corriente eléctrica, en virtud de la ley de conducción antes descrita (394.), de modo que tuvo que ser limpiado cuatro o cinco veces durante el curso del experimento; pero esto no causó ninguna diferencia entre los resultados de ese recipiente y los otros.

812. Se utilizó carbón vegetal como electrodo positivo tanto en el ácido sulfúrico como en el muriático (808. 810.); pero este cambio no produjo ninguna variación de los resultados. Un electrodo positivo de zinc, en sulfato de sosa o solución de sal común, dio el mismo funcionamiento constante.

813. Luego se realizaron experimentos similares con cuerpos en un estado completamente diferente, es decir, con cloruros *fundidos*, yoduros, etc. Ya he descrito un experimento con cloruro de plata fundido, en el que los electrodos eran de plata metálica, uno de los cuales se volvía negativo y se incrementaba con la adición de metal, mientras que el otro se disolvía y se consumía por su propia acción. Este experimento se repitió, utilizando dos piezas de alambre de plata como electrodos y un volteelectrómetro incluido en el circuito. Se tuvo mucho cuidado de retirar el electrodo negativo de forma regular y constante tal que los cristales de plata reducida no deberían formar una comunicación *metálica* bajo la superficie del cloruro fundido. Al finalizar el experimento se volvió a pesar el electrodo positivo y se determinó su pérdida. La mezcla de cloruro de plata y metal, retirada en porciones sucesivas en el electrodo negativo, fue digerida en solución de amoníaco, para eliminar el cloruro, y también se pesó la plata *metálica* que quedaba: la reducción en el *cátodo* igualaba exactamente a la solución en el *ánodo*; y cada porción era lo más cercana posible al equivalente del agua descompuesta en el volteelectrómetro.

814. La condición insoluble de la plata a la temperatura utilizada, y la longitud y el carácter ramificado de sus cristales, hacen que el experimento anterior sea difícil de realizar e incierto en sus resultados.

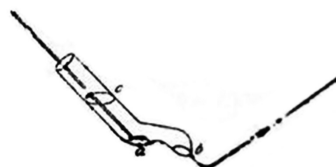


Fig. 32.

Por lo tanto, trabajé con cloruro de plomo, utilizando un tubo de vidrio verde, formado como en la figura 32. Un alambre de platino grueso fue fundido en el fondo de un pequeño tubo, como se describió anteriormente (789.). El tubo fue entonces doblado en ángulo, a una distancia de aproximadamente media pulgada del extremo cerrado; y la parte entre el ángulo y la extremidad que estaba siendo ablandada, fue llevada hacia arriba, como en la figura, para formar un puente, o más bien una separación, produciendo dos pequeñas depresiones o depósitos *a*, *b*, dentro del tubo. Este arreglo fue suspendido por un alambre de platino, como antes, para que se le pudiera aplicar el calor de una lámpara

de alcohol, dándole una inclinación tal que permitiera que todo el aire escapara durante la fusión del cloruro de plomo. Un electrodo positivo se proporcionó entonces, doblando el extremo de un alambre de platino en un nudo, y cerca de veinte granos de plomo metálico se fundieron en él, en un pequeño tubo cerrado de vidrio, que luego se rompió. Al estar tan equipado, se pesó el alambre con su plomo y se registró el peso.

815. El *cloruro de plomo* se depositó en el tubo y se fundió cuidadosamente. También se introdujo el electrodo de plomo; después de lo cual el metal, en su extremidad, pronto se derritió. En este estado de cosas, el tubo se llenó hasta *c* con cloruro de plomo fundido; el extremo del electrodo que se iba a convertir en negativo estaba en el depósito *b*, y el electrodo de plomo fundido se retuvo en el depósito *a*, y, por conexión con el cable conductor apropiado de una pila voltaica, se convirtió en positivo. Se incluyó un voltaelectrómetro en el circuito.

816. Inmediatamente después de interrumpir la comunicación con la pila voltaica, la corriente pasó y procedió la descomposición. No se produjo cloro en el electrodo positivo; pero como el cloruro fundido era transparente, se pudo observar una aleación que se formaba gradualmente y aumentaba en tamaño en *b*, mientras se podía ver que el plomo en *a* también disminuía gradualmente. Después de un tiempo, el experimento se detuvo; el tubo se dejó enfriar y se abrió; los cables, con sus aleaciones, se limpiaron y se pesaron; y su cambio de peso se comparó con la indicación del voltaelectrómetro.

817. En este experimento, el electrodo positivo había perdido tanto plomo como el negativo lo había ganado (795.), y la pérdida y ganancia fueron muy similares a los equivalentes del agua descompuesta en el voltaelectrómetro, dando para el plomo el número 101,5. Es evidente, por lo tanto, en este caso, que una *fuerte afinidad*, o *ninguna afinidad*, por la sustancia producida en el *ánodo*, activa durante el experimento (807.), no produce variación en la acción definida de la corriente eléctrica.

818. Un experimento similar se hizo entonces con yoduro de plomo, y de esta manera se evitó toda confusión de la formación de un perioduro (803.). No se produjo yodo durante toda la acción, y finalmente la pérdida de plomo en el *ánodo* fue la misma que la ganancia en el *cátodo*, y con el resultado en el voltaelectrómetro, el número equivalente es 103,5.

819. Luego el protocloruro de estaño se sometió a la corriente eléctrica de la misma manera, utilizando, por supuesto, un electrodo positivo de estaño. No se formó bicloruro de estaño (779. 790.). Al examinar los dos electrodos, el positivo había perdido precisamente tanto como el negativo había ganado; y con el voltaelectrómetro, el número del estaño fue 59.

820. En estos y otros experimentos similares fue necesario examinar el interior de los bulbos de aleación en los extremos de los alambres conductores; ya que ocasionalmente, y especialmente con los que han sido positivos, son cavernosos, y contienen porciones del cloruro o yoduro utilizado, que deben ser removidos antes de que se determine el peso final. Esto es más común en el caso del plomo que en el del estaño.

821. En mi opinión, todos estos hechos se combinan en un irresistible conjunto de pruebas de la importante proposición que en un principio establecí, a saber, que *el poder químico de una corriente de electricidad está en proporción directa a la cantidad absoluta de electricidad que pasa* (377. 783.). Demuestran también que esto no solo es cierto con *una sustancia*, como el agua, sino en general con todos los cuerpos electrolíticos; y, además, que los resultados obtenidos con cualquier sustancia no solo coinciden entre sí, sino también con los alcanzados con *otras sustancias*, combinadas todas ellas en *una serie de acciones electroquímicas definidas* (505.). No quiero decir que no aparecerán excepciones: tal vez surjan algunas, especialmente entre las sustancias que presentan afinidad débil; pero no espero que alguna perturbe seriamente el resultado anunciado. Si en las doctrinas de la naturaleza definida de la afinidad química ordinaria, bien consideradas, bien examinadas y, con toda seguridad, bien conocidas, tales excepciones

ocurren en abundancia, y sin embargo, no perturban nuestras mentes en cuanto a la conclusión general, también debería permitirse en esto, si se presenta, la apertura de una nueva visión de la acción electroquímica; no siendo considerada como obstrucciones para aquellos que pueden estar comprometidos en hacer que esa visión sea cada vez más perfecta, sino que se dejen de lado por un tiempo, con la esperanza de que su explicación perfecta y consistente aparezca finalmente.

822. La doctrina de la *acción electroquímica definida* que se acaba de establecer, y creo que se ha consolidado, conduce a algunas nuevas visiones de las relaciones y clasificaciones de los cuerpos asociados a esta acción o sujetos a ella. Pasaré a considerar algunas de ellas.

823. En primer lugar, los cuerpos compuestos pueden separarse en dos grandes clases, a saber, los que son descomponibles por la corriente eléctrica y los que no lo son: de estos últimos, algunos son conductores, otros no conductores, de la electricidad voltaica.⁵⁷ Los primeros no dependen para su descomposición de la naturaleza de sus elementos solamente; pues, de los mismos dos elementos, se pueden formar cuerpos, de los cuales uno pertenecerá a una clase y otro a la otra clase; pero probablemente también de las proporciones (697.). Es además notable que, con muy pocas excepciones, si es que hay alguna (414. 691.), estos cuerpos descomponibles son exactamente aquellos gobernados por la notable ley de conducción que he descrito anteriormente (394.);⁵⁸ porque esa ley no se extiende a las muchas sustancias fundibles compuestas que están excluidas de esta clase. Propongo llamar a los cuerpos de esto, la clase descomponible, *electrolitos* (664.).

824. Por otra parte, las sustancias que se dividen, bajo la influencia de la corriente eléctrica, forman una clase general sumamente importante. Son cuerpos combinados; están directamente asociados a las partes

57 Me refiero aquí a la electricidad voltaica, meramente electricidad de una fuente muy abundante, pero que tiene una intensidad muy pequeña.

58 Ley del aumento de la potencia conductora durante la licuefacción y su pérdida durante la congelación. (N. de T.)

fundamentales de la doctrina de la afinidad química; y tienen cada uno una proporción definida, en la que siempre se produjeron durante la acción electrolítica. He propuesto llamar a estos cuerpos generalmente *iones*, o particularmente *aniones* y *cationes*, de acuerdo a si aparecen en el *ánodo* o el *cátodo* (665.); y los números que representan las proporciones en las cuales son *equivalentes electroquímicos* producidos. Así, el hidrógeno, el oxígeno, el cloro, el yodo, el plomo, el estaño son *iones*; los tres primeros son aniones, los dos metales son *cationes*, y 1, 8, 36, 125, 104, 58 son aproximadamente sus *equivalentes electroquímicos*.

825. Un resumen de ciertos puntos ya comprobados con respecto a los *electrolitos*, *iones* y *equivalentes electroquímicos*, se puede dar en la siguiente forma general de proposiciones, sin incluir, espero, ningún error grave.

826. I. Un solo *ion*, es decir, uno no combinado con otro, no tendrá ninguna tendencia a pasar a cualquiera de los electrodos, y será perfectamente indiferente al paso de la corriente, a menos que sea él mismo un compuesto de *iones* más elementales, y así sujeto a la descomposición real. Sobre este hecho se fundamenta gran parte de las pruebas presentadas a favor de la nueva teoría de la descomposición electroquímica, que expuse en una serie anterior de estas Investigaciones (518.⁵⁹ y otros).

827. II. Si un *ion* se combina en proporciones correctas (697) con otro fuertemente opuesto a él en sus relaciones químicas ordinarias, es decir, si un *anión* se combina con un *cación*, entonces ambos viajarán, el uno al *ánodo*, el otro al *cátodo*, del cuerpo en descomposición (530. 542. 547.).

59 Faraday presenta una visión de las teorías corpusculares para explicar el efecto de descomposición de las sustancias. Explica que tal efecto se presenta por la acción de corpúsculos con la corriente eléctrica: "me parece que el efecto se produce por una acción corpuscular interna, ejercida según la dirección de la corriente eléctrica, y que se debe a una fuerza superpuesta, o que da dirección a la afinidad química ordinaria de los cuerpos presentes". Faraday considera que las sustancias que se descomponen por efecto de la electricidad se deben considerar como partículas activas que se relacionan con la corriente eléctrica favoreciendo el efecto de descomposición debido al efecto de la corriente eléctrica en la afinidad característica entre estas partículas. Las descripciones que presenta en adelante estarán marcadas por esta perspectiva corpuscular. (N. de T.)

828. III. Si, por lo tanto, un *ion* pasa hacia uno de los electrodos, otro ion también debe pasar simultáneamente al otro electrodo, aunque, por acción secundaria, puede no aparecer (743.).

829. IV. Un cuerpo descomponible directamente por la corriente eléctrica, es decir, un electrolito, debe estar formado por dos *iones*, y también debe descomponerse durante el acto de descomposición.

830. v. Hay un solo *electrolito* compuesto de los mismos dos *iones* elementales; al menos parece ser el hecho (697.), dependiente de una ley, de que *solo los equivalentes electroquímicos de los iones elementales pueden ir a los electrodos, y no los múltiples.*

831. VI. Un cuerpo no es descomponible cuando está solo, como el ácido bórico, ni es directamente descomponible por la corriente eléctrica cuando está en combinación (780.). Puede actuar como un ion que va totalmente al *ánodo* o al *cátodo*, pero no cede sus elementos, excepto ocasionalmente por una acción secundaria. Quizás sea superfluo para mí señalar que esta propuesta *no tiene relación* con casos como el del agua, que, por la presencia de otros cuerpos, se convierte en un mejor conductor de electricidad y, *por lo tanto*, se descompone más libremente.

832. VII. La naturaleza de la sustancia de la que se forma el electrodo, siempre que sea un conductor, no causa ninguna diferencia en la electrodescomposición, ni en especie ni en grado (807. 813.): pero influye seriamente, por acción secundaria (744.), en el estado en que finalmente aparecen los *iones*. Se puede aprovechar este principio para combinar y recoger los *iones* que, de producirse en su estado libre, serían inmanejables.⁶⁰

60 A menudo ocurrirá que los electrodos utilizados pueden ser de tal naturaleza que, con el fluido en el que están inmersos, pueden producir una corriente eléctrica, ya sea de acuerdo o en oposición a la de la disposición voltaica utilizada, y de esta manera, o por acción química directa, tristemente puedan perturbar los resultados. Sin embargo, en medio de todos estos efectos confusos, la corriente eléctrica, que en realidad pasa en cualquier dirección a través del cuerpo que sufre descomposición, producirá su propia acción electrolítica definida.

833. VIII. Una sustancia que, siendo usada como electrodo, puede combinarse con el ion producido sobre ella, es también, creo, un ion, y se combina, en tales casos, en la cantidad representada por su *equivalente electroquímico*. Todos los experimentos que he realizado concuerdan con esta visión y me parece que, en este momento, el resultado es una consecuencia necesaria. Si, en las acciones secundarias que tienen lugar, donde el ion actúa, no sobre la materia del electrodo, sino sobre lo que está a su alrededor en el líquido (744.), la misma consecuencia sigue, requerirá una investigación más extensa para determinarlo.

834. IX. Los *iones* compuestos no están necesariamente conformados de equivalentes electroquímicos de *iones* simples. Por ejemplo, el ácido sulfúrico, el ácido bórico y el ácido fosfórico son *iones*, pero no *electrolitos*, es decir, no están compuestos de equivalentes electroquímicos de *iones* simples.

835. X. Los equivalentes electroquímicos son siempre consistentes; es decir, el mismo número que representa el equivalente de una sustancia A cuando se separa de una sustancia B, también representará A cuando se separa de una tercera sustancia C. Por lo tanto, 8 es el equivalente electroquímico del oxígeno, ya sea que se separe del hidrógeno, o del estaño, o del plomo; y 103,5 es el equivalente electroquímico del plomo, ya sea que se separe del oxígeno, o del cloro, o del yodo.

836. XI. Los equivalentes electroquímicos coinciden, y son los mismos, con los equivalentes químicos ordinarios.

837. Por medio del experimento y las proposiciones precedentes, se puede obtener un conocimiento de los *iones* y sus equivalentes electroquímicos de varias maneras.

838. En primer lugar, pueden determinarse directamente, como se ha hecho con el hidrógeno, el oxígeno, el plomo y el estaño en los numerosos experimentos ya citados.

839. En segundo lugar, de las proposiciones II. y III., se puede deducir el conocimiento de muchos otros *iones*, y también sus equivalentes. Cuando se descomponía el cloruro de plomo, utilizando platino para ambos electrodos (395.), no quedaba ninguna duda de que el cloro pasaba al *ánodo*, aunque allí se combinaba con el platino, pero cuando el electrodo positivo, era de grafito (794.), permitía su liberación en estado libre; tampoco quedaba duda de que por cada 103,5 partes de plomo que se producían en el *cátodo*, se producían 36 partes de cloro en el *ánodo*, ya que el resto de cloruro de plomo no cambiaba. Así también, cuando en una solución metálica aparecía en el *ánodo* un volumen de oxígeno, o un compuesto secundario que contenía esa proporción, sin duda el hidrógeno equivalente a dos volúmenes, se había producido en el *cátodo*, aunque, por una acción secundaria, había sido empleado en la reducción de óxidos de plomo, cobre, u otros metales al estado metálico. De esta manera, entonces, aprendemos de los experimentos ya descritos en estas investigaciones, que el cloro, el yodo, el bromo, el flúor, el calcio, el potasio, el estroncio, el magnesio, el manganeso, etc., son iones, y que sus *equivalentes electroquímicos son los mismos que sus equivalentes químicos ordinarios*.

840. Las proposiciones IV. y V. extienden nuestros medios para obtener información. Porque si un cuerpo de composición química conocida se encuentra descomponible, y la naturaleza de la sustancia se produjo como resultado primario o incluso secundario (743. 777.) en uno de los electrodos, se puede determinar el equivalente electroquímico de ese cuerpo a partir de la composición constante conocida de la sustancia producida. Así, cuando el protioduro fundido de estaño es descompuesto por la corriente voltaica (804.), se puede llegar a la conclusión de que tanto el yodo como el estaño son *iones*, y que las proporciones en las que se combinan en el compuesto fundido expresan sus equivalentes electroquímicos. De nuevo, con respecto al yoduro fundido de potasio (805.), es un electrolito, y los equivalentes químicos también serán los equivalentes electroquímicos.

841. Si la proposición VIII. sostiene una investigación experimental extensa, entonces no solo ayudará a confirmar los resultados obtenidos por el uso de las otras proposiciones, sino que dará abundante información original propia.

842. En muchos casos, los *resultados secundarios* obtenidos por la acción del *ion* producido sobre las sustancias presentes en el líquido o solución circundante, darán el equivalente electroquímico. Así, en la solución de acetato de plomo, y, hasta donde yo he llegado, en otras protosales sometidas a la acción reductora del hidrógeno naciente en el *cátodo*, el metal precipitado ha estado en la misma cantidad que si hubiera sido un producto primario (siempre y cuando no haya escapado allí ningún hidrógeno libre) y por lo tanto ha dado con precisión el número que representa su equivalente electroquímico.

843. Sobre este principio es que los resultados secundarios pueden ser usados ocasionalmente como medidores de la corriente voltaeléctrica (706. 740.); pero no hay muchas soluciones metálicas que respondan bien a este propósito: porque a menos que el metal sea fácilmente precipitado, el hidrógeno será producido en el *cátodo* y viciará el resultado. Si se forma un peróxido soluble en el *ánodo*, o si el metal precipitado se cristaliza a través de la solución y toca el electrodo positivo, se obtienen resultados viciados similares. Espero encontrar en algunas sales, como los acetatos de mercurio y zinc, soluciones favorables para este uso.

844. Después de las primeras investigaciones experimentales para establecer la acción química definida de la electricidad, no he dudado en aplicar los resultados más estrictos del análisis químico para corregir los números obtenidos como resultados electrolíticos. Evidentemente, esto puede hacerse en un gran número de casos, sin utilizar demasiada libertad en cuanto a la debida rigurosidad de la investigación científica. Las series de números que representan equivalentes electroquímicos, al igual que las que expresan los equivalentes ordinarios de los cuerpos que actúan

químicamente, deben estar sujetas a la corrección continua de los experimentos y del razonamiento sólido.

845. Presento la siguiente tabla breve de *iones* y sus equivalentes electroquímicos como muestra de un primer intento de un recuento tabular completo y exhaustivo de esta clase de cuerpos, más que como algo que puede suplir su necesidad. A futuro tal tabla es de extrema utilidad (si está bien construida) en el campo de la íntima relación de la afinidad química ordinaria con las acciones eléctricas, e identificando las dos, no solo con la imaginación, sino con la convicción de los sentidos y el buen juicio, se me puede permitir expresar la esperanza de que el esfuerzo será siempre hacer de ella una tabla de equivalentes electroquímicos reales y no *hipotéticos*; pues de lo contrario, superaremos los hechos y perderemos toda la visión y la conciencia del conocimiento que yace directamente en nuestro camino.

846. Los números equivalentes no pretenden ser exactos, y se toman casi enteramente de los resultados químicos de otros filósofos en los que podía confiar más en estos puntos que en mí mismo.

847. *Tabla de iones.*

Aniones

Oxígeno.....8	Ácido selénico.....64	Ácido tartárico.....66
Cloro.....35,5	Ácido nítrico.....54	Ácido cítrico.....58
Iodo.....126	Ácido clorhídrico.....75,5	Ácido oxálico.....36
Bromo.....78,3	Ácido fosfórico.....35,7	Azufre (?).....16
Flúor.....26	Ácido carbónico.....22	Selenio (?).....
Cianuro.....2	Ácido bórico.....24	Sulfocianuro.....
Ácido sulfúrico.....40	Ácido acético.....51	

Cationes

Hidrógeno.....1	Cadmio.....55,8	Soda.....31,3
Potasio.....39,2	Cerio.....46	Lithia ⁶¹18
Sodio.....23,3	Cobalto.....29,5	Barita ⁶²76,7
Litio.....10	Níquel.....29,5	Estroncia ⁶³51,8
Bario.....68,7	Antimonio.....64,6?	Lyme ⁶⁴28,5
Estroncio.....43,8	Bismuto.....71	Magnesia ⁶⁵20,7
Calcio.....20,5	Mercurio.....200	Alúmina ⁶⁶(?)
Magnesio.....12,7	Plata.....108	Protóxidos en general.....
Manganeso.....27,7	Platino.....98,6?	Quinina ⁶⁷171,6
Zinc.....32,5	Oro.....?	Cinchona ⁶⁸160
Estaño.....57,9	Amoniaco.....17	Morfina.....290
Plomo.....103,5	Potasa.....47,2	Álcalis vegetales en general
Hierro.....28		
Cobre.....31,6		

848. Este cuadro puede organizarse en grupos de sustancias que actúan o se sustituyen entre sí. Así, por ejemplo, los ácidos y las bases actúan en relación unos con otros; pero no actúan en asociación con oxígeno, hidrógeno o sustancias elementales. De hecho, hay poca o ninguna duda de que esta división debe ser hecha cuando se examinan las relaciones eléctricas

61 Óxido de litio. (N. de T.)

62 Óxido de bario. (N. de T.)

63 Óxido de estroncio. (N. de T.)

64 Cal. (N. de T.)

65 Óxido de magnesio. (N. de T.)

66 Óxido de aluminio. (N. de T.)

67 Quinina (alcaloide). (N. de T.)

68 Quina (alcaloide). (N. de T.)

de las partículas de materia. Las sustancias simples, como cianógeno, sulfocianógeno, y uno o dos cuerpos compuestos más, probablemente formarán el primer grupo; y los ácidos y las bases, con los compuestos análogos que puedan resultar ser *iones*, el segundo grupo. Si estos incluirán todos los *iones*, o si se requerirá una tercera clase de resultados más complicados, debe decidirse en futuros experimentos.

849. Es *probable* que todos nuestros cuerpos elementales actuales sean *iones*, pero eso aún no es seguro. Hay algunos, como el carbono, el fósforo, el nitrógeno, el silicio, el boro, el aluminio, cuyo título de *ion* es deseable decidir lo antes posible. También hay muchos cuerpos compuestos, y entre ellos la alúmina y la sílice, que es deseable clasificar inmediatamente mediante experimentos ineludibles. También es posible que todos los cuerpos combinables, tanto compuestos como simples, puedan entrar en la clase de *iones*; pero por el momento no me parece probable. Sin embargo, la evidencia experimental que tengo es tan pequeña en proporción a lo que debe acumularse gradualmente en torno a este punto, que me abstengo de dar una opinión firme al respecto.

850. Creo que no puedo engañarme a mí mismo al considerar que la doctrina de la acción electroquímica definida es de suma importancia. Es un hecho que concierne, más directa y cercanamente que cualquier hecho o conjunto de hechos anteriores, a la bella idea de la afinidad química ordinaria como una mera consecuencia de las atracciones eléctricas de las partículas de diferentes tipos de materia; y probablemente nos llevará a los métodos por los cuales podemos esclarecer lo que actualmente es tan desconocido, o bien demostrar completamente la verdad de la idea, o bien desarrollar lo que debería reemplazarla.

851. Un uso muy valioso de los equivalentes electroquímicos será decidir, en casos de duda, cuál es el verdadero equivalente químico, o el número proporcional o atómico definitivo de un cuerpo; porque tengo la convicción de que el poder que gobierna la electrodescomposición y las

atracciones químicas ordinarias es el mismo; y tal confianza en la influencia de las leyes naturales que hacen que la primera sea definida [la electrodecomposición], y las últimas [atracciones químicas] deben someterse a ella también. Siendo así, no puedo tener ninguna duda de que, asumiendo el hidrógeno como 1, y desechando pequeñas fracciones por la simplicidad de expresión, el número equivalente o peso atómico del oxígeno es 8, del cloro 36, del bromo 78,4, del plomo 103,5, del estaño 59, etc., a pesar de que una gran autoridad duplica varios de estos números.

§13. Sobre la cantidad absoluta de electricidad asociada con las partículas o átomos de materia

852. La teoría de la acción electrolítica o electroquímica definida me parece que se asocia inmediatamente la *cantidad absoluta* de electricidad o poder eléctrico que pertenece a diferentes cuerpos. Es imposible, tal vez, hablar de este punto sin comprometerse más allá de lo que los hechos actuales sostendrán; y sin embargo es igualmente imposible, y tal vez sería imprudente, no razonar sobre el tema. Aunque no sabemos nada de lo que es un átomo, no podemos resistirnos a formar alguna idea de una partícula pequeña, que lo representa en la mente; y aunque estamos en igual, si no mayor, ignorancia sobre la electricidad, de modo que no podemos decir si es un materia o materias particulares, o mero movimiento de la materia ordinaria, o algún tercer tipo de poder o agente, aun así, hay una inmensidad de hechos que nos justifican al creer que los átomos de la materia están dotados de alguna manera o asociados con los poderes eléctricos, a los que deben sus cualidades más llamativas, y entre ellas su afinidad química mutua. Tan pronto como percibimos, a través de la enseñanza de Dalton, que los poderes químicos son, por variadas que sean las circunstancias en las que se ejercen, definidos para cada cuerpo, aprendemos a estimar el grado relativo de fuerza que reside en tales cuerpos: y cuando sobre ese conocimiento viene el hecho de que la electricidad, que parece ser capaz de abandonar su lugar por un momento, y transmitirse de un

lugar a otro, *mientras retiene su fuerza química*, puede ser medida, y siendo medida se encuentra que *su acción es definida* como cualquiera de esas porciones que, permanecen asociadas con las partículas de materia, dando ellas su *relación química*; parece que hemos encontrado el vínculo que conecta la proporción de lo que hemos producido con la proporción de lo que pertenece a las partículas en su estado natural.

853. Ahora es maravilloso observar cómo una pequeña cantidad de un cuerpo compuesto se descompone por una cierta porción de electricidad. Consideremos, por ejemplo, este y otros puntos en relación con el agua. Un *grano* de agua, acidulado para facilitar la conducción, requerirá que una corriente eléctrica continúe durante tres minutos y tres cuartos de tiempo para efectuar su descomposición, la cual debe ser lo suficientemente poderosa como para retener un alambre de platina de 1/104 pulgadas de grosor,⁶⁹ al rojo vivo, en el aire durante todo el tiempo; y si se interrumpe en cualquier parte por puntos de carbón, producirá una estrella de luz muy brillante y constante. Si se presta atención a la descarga instantánea de la tensión eléctrica, como lo ilustran los maravillosos experimentos del señor Wheatstone⁷⁰ y lo que he afirmado en otra parte sobre la relación de la electricidad común y voltaica (371. 375.), no será demasiado decir que esta cantidad necesaria de electricidad es igual a un relámpago muy poderoso. Sin embargo, lo tenemos bajo perfecto control; puede producirse, dirigir y emplearlo a placer; y cuando ha realizado su trabajo completo de electrolización, solo ha separado los elementos de *un solo grano de agua*.

69 No he dicho la longitud del alambre utilizado, porque encuentro que, para el experimento, como podría esperarse de la teoría, es indiferente. La misma cantidad de electricidad que, pasado un tiempo dado, puede calentar una pulgada de alambre de platino de un cierto diámetro al rojo vivo, también puede calentar cien, mil, o cualquier longitud del mismo alambre en el mismo grado, siempre que las circunstancias de enfriamiento sean las mismas para cada parte en todos los casos. Esto lo he comprobado con el volteelectrómetro. Encontré que si media pulgada u ocho pulgadas se sometían a una temperatura constante de rojez opaca, se descomponían cantidades iguales de agua en tiempos iguales. Cuando se utilizó la media pulgada, solo se encendió la parte central del alambre. Un alambre fino puede incluso ser usado como un regulador aproximado pero fácil de una corriente voltaica, porque si se hace parte del circuito, y los alambres más grandes que se comunican con él se mueven más cerca o más lejos para mantener la porción de alambre en el circuito sensiblemente a la misma temperatura, la corriente que pasa a través de él será casi uniforme.

70 *Gaceta Literaria*, 1 y 8 de marzo. *Philosophical Magazine*, 1833, p. 204. *L'Institute*, 1833, p. 261.

854. Por otro lado, la relación entre la conducción de la electricidad y la descomposición del agua es tan estrecha que una cosa no puede tener lugar sin la otra. Si el agua se altera solo en ese pequeño grado que consiste en que tenga el estado sólido en lugar del estado fluido, la conducción se interrumpe, y la descomposición se detiene con ella. Ya sea que se considere que la conducción depende de la descomposición o no (413. 703.), aun así, la relación de las dos funciones es igualmente íntima e inseparable.

855. Considerando esta relación estrecha y doble, a saber, que sin descomposición no se produce la transmisión de electricidad; y que por una determinada cantidad de electricidad se descompone una cantidad igualmente definida y constante de agua u otra materia; considerando también que el agente, que es la electricidad, simplemente se emplea para vencer los poderes eléctricos en el cuerpo sometido a su acción; parece probable, y casi una consecuencia natural, que la cantidad que pasa sea el *equivalente*,⁷¹ y por lo tanto igual, a aquel de las partículas separadas; es decir, que si el poder eléctrico que mantiene los elementos de un grano de agua combinados, o que hace que se unan oxígeno e hidrógeno en las proporciones correctas en un grano de agua, se pusiera como corriente, sería exactamente igual a la *corriente* requerida para la separación de ese grano de agua en sus elementos de nuevo.

856. Esta visión del tema da una idea casi abrumadora de la extraordinaria cantidad o grado de poder eléctrico que pertenece naturalmente a las partículas de materia; pero no es inconsistente en el más mínimo grado con los

71 El sentido de equivalente que presenta aquí Faraday, dista un poco del uso hecho hasta el momento. Aunque él guarda un poco de recelo hacia la idea de átomo desarrollada en la época, se aproxima a estas corrientes al establecer una relación entre la descomposición que sufrirían los corpúsculos que componen las sustancias por efecto de la corriente eléctrica, con los equivalentes electroquímicos y los equivalentes químicos. Plantear esta relación de equivalencia, permitiría a través de los equivalentes eléctricos medir, no solo la cantidad de sustancia equivalente que se descompone, sino la cantidad de los corpúsculos producto de esa descomposición. (N. de T.)

hechos que pueden ser llevados a este punto. Para ilustrar esto, debo decir unas pocas palabras sobre la pila voltaica.⁷²

857. Con la intención de aplicar de aquí en adelante los resultados dados en esta y en la serie anterior de Investigaciones a un estudio minucioso de la fuente de electricidad en el instrumento voltaico, me he abstenido de formar una opinión decidida sobre el tema; y sin ninguna intención de descartar el contacto metálico, o el contacto de sustancias disímiles, siendo conductores, pero no metálicos, como si no tuvieran nada que ver con el origen de la corriente, sigo considerando al igual que Davy que, al menos, continúa con la acción química y que el suministro que constituye la corriente procede casi en su totalidad de esa fuente.

858. Aquellos cuerpos que, interponiéndose entre los metales de la pila voltaica, la hacen activa, *son todos ellos electrolitos* (476.); y aquellos que se dedican a considerar este tema, no podrían dejar de poner atención a que en esos cuerpos (tan esenciales para la pila) la descomposición y la transmisión de una corriente están tan íntimamente conectadas, que una cosa no puede suceder sin la otra. Esto lo he mostrado abundantemente en el agua, y en muchos otros casos (402. 476.). Si, entonces, un canal voltaico tiene sus extremidades conectadas por un cuerpo capaz de descomponerse, como el agua, tendremos una corriente continua a través del aparato; y mientras permanezca en este estado podremos ver la parte donde el ácido está actuando sobre las placas, y aquella donde la corriente está actuando sobre el agua, como los recíprocos entre sí. En ambas partes tenemos las dos condiciones *inseparables en cuerpos como estos*, a saber, el paso de una corriente y la descomposición; y esto es tan cierto de las celdas en la pila como de una celda de agua; porque todavía no se ha construido ninguna pila voltaica en la que

72 Por el término *pila voltaica*, quiero decir tales aparatos o arreglos de metales que hasta este momento se han llamado así, y que contienen agua, salmuera, ácidos u otras soluciones acuosas o sustancias descomponibles (476.) entre sus placas. Otros tipos de aparatos eléctricos pueden ser inventados más adelante y espero construir algunos que no pertenezcan a la clase de instrumentos descubiertos por Volta.

la acción química sea solo la de la combinación: *la descomposición siempre está incluida*, y considero que es una parte química esencial.

859. Sin embargo, la diferencia entre las dos partes de la pila conectada, es decir, la celda de descomposición o experimental, y las celdas activas, es simplemente esta. En la primera, la corriente se hace pasar, pero al parecer obligatoriamente, va acompañada de descomposición: en la segunda, causamos descomposiciones por acciones químicas ordinarias (que son, sin embargo, eléctricas) y, como consecuencia, tenemos la corriente eléctrica; y como la descomposición dependiente de la corriente es definida en la primera celda, también es definida la corriente asociada a la descomposición en la segunda (862. y otros).

860. Apliquemos esto como argumento de lo que he conjeturado respecto a la enorme potencia eléctrica de cada partícula o átomo de materia (856.). Mostré en una serie anterior de estas Investigaciones sobre la relación por la medición de la electricidad común y voltaica que dos alambres, uno de platino y otro de zinc, cada uno de un dieciochoavo de pulgada de diámetro, colocados a cinco décimas y dieciséis de una pulgada de distancia, y sumergidos a la profundidad de cinco octavos de pulgada en ácido, consistente en una gota de aceite de vitriolo y cuatro onzas de agua destilada a una temperatura de aproximadamente 60 °F y conectada en las otras extremidades por un alambre de cobre de dieciocho pies de largo, y un dieciochoavo de pulgada de espesor, produjo tanta electricidad en poco más de tres segundos como una pila de Leyden cargada por treinta vueltas de la placa de una máquina eléctrica muy grande y poderosa en plena acción (371.). Esta cantidad, aunque suficiente si se pasa de inmediato por la cabeza de una rata o de un gato para causar la muerte, como por un relámpago, fue producida por la acción mutua de una porción tan pequeña del alambre de zinc y del agua en contacto con él, que la pérdida de peso sufrida por cualquiera de los dos sería inapreciable por nuestros instrumentos más delicados; y en cuanto al agua que podría ser descompuesta por esa corriente, debe haber sido insensible en cantidad, ya que no

apareció ningún rastro de hidrógeno en la superficie de la platina durante esos tres segundos.

861. ¡Qué enorme cantidad de electricidad, por lo tanto, se requiere para la descomposición de un solo grano de agua! Ya hemos visto que debe ser en cantidad suficiente para sostener un alambre de platino de una pulgada de espesor, al rojo vivo, en contacto con el aire, durante tres minutos y tres cuartos (853.), una cantidad que es casi infinitamente mayor que la que podría producirse por el pequeño arreglo voltaico estándar al que acabo de referirme (860. 371.). Me he esforzado por hacer una comparación de la pérdida de peso de tal alambre en un tiempo dado en tal ácido, según un principio y experimento que se describe casi inmediatamente (862.); pero la proporción es tan alta que casi me abstengo de mencionarlo. Parecería que 800 000 cargas de la pila de Leyden, como he mencionado anteriormente, serían necesarias para suministrar electricidad suficiente para descomponer un solo grano de agua; o, si estoy en lo cierto, para igualar la cantidad de electricidad que se asocia naturalmente con los elementos de ese grano de agua, dotándolos de su afinidad química mutua.

862. En otra prueba de esta alta condición eléctrica de las partículas de materia, y de *la identidad en cuanto a la cantidad de lo que les pertenece con lo necesario para su separación*, describiré un experimento de gran simplicidad pero de extrema belleza, visto en relación con la producción de una corriente eléctrica y sus poderes de descomposición.

863. Ácido sulfúrico diluido, hecho por adición de aproximadamente una parte de aceite de vitriolo a treinta partes de agua, actuará energéticamente sobre un trozo de lámina de zinc en su estado ordinario y simple: pero, como ha demostrado el señor Sturgeon,⁷³ no lo hará en absoluto, o apenas lo hará, si la superficie del metal se ha amalgamado en primer lugar; sin embargo, el zinc amalgamado actuará poderosamente con el platino como electromotor, produciendo hidrógeno sobre la superficie de este último metal, a medida

73 Recientes *Experimental Researches*, etc., 1830, p. 74, etc.

que el zinc se oxida y se disuelve. La mejor manera de realizar la amalgama es rociando unas pocas gotas de mercurio sobre la superficie del zinc, humedeciéndolo con el ácido diluido y frotándolo con los dedos o esparciéndolo para que el metal líquido se extienda por toda la superficie. Cualquier exceso de mercurio que forme gotas líquidas sobre el zinc debe ser limpiado.⁷⁴

864. Dos placas de zinc así amalgamadas fueron secadas y pesadas con precisión; una, que llamaremos A, pesaba 163,1 granos; la otra, que se llamará B, pesaba 148,3 granos. Eran de unas cinco pulgadas de largo y 0,4 de ancho. Se llenó un canal neumático de barro con ácido sulfúrico diluido, de la fuerza recién descrita (863.), y un frasco de gas, también lleno de ácido, invertido en él.⁷⁵ En este frasco se colocó una placa de platino de casi la misma longitud, pero aproximadamente tres veces más ancha que las placas de zinc. La placa de zinc A también se introdujo en el frasco y entró en contacto con el platino, y al mismo tiempo la placa B se puso en el ácido de la canaleta, pero sin contacto con otras materias metálicas.

865. Inmediatamente se produjo una fuerte acción en el frasco al entrar en contacto con las placas de zinc y platino. El gas hidrógeno se desprendió del platino, y fue recogido en el frasco, pero no se desprendió hidrógeno u otro gas de ninguna de las dos placas de zinc. En aproximadamente diez o doce minutos, habiendo sido recolectado suficiente hidrógeno, el experimento se detuvo; durante su progreso, algunas pequeñas burbujas habían aparecido en la placa B, pero ninguna en la placa A. Las placas se lavaron en agua destilada, se secaron y se volvieron a pesar. La placa B pesaba 148,3 granos, como antes, sin haber perdido nada por la acción química directa del ácido. La placa A pesaba 154,65 granos, de los cuales 8,45 granos habían sido oxidados y disueltos durante el experimento.

74 El experimento puede realizarse con zinc puro, que, como bien saben los químicos, actúa ligeramente sobre el ácido sulfúrico diluido en comparación con el zinc ordinario, que durante la acción está sujeto a una infinidad de acciones voltaicas. Véase De la Rive sobre este tema, *Bibliothèque Universelle*, 1830, p. 391.

75 El ácido dejaba durante una noche con un pequeño trozo de zinc sin amalgamar, con el propósito de producir el aire que podría tratar de separarse y llevar el conjunto a un estado constante.

866. El gas de hidrógeno fue transferido a un depósito de agua y medido; ascendía a 12,5 pulgadas cúbicas, la temperatura era de 52°, y el barómetro de 29,2 pulgadas. Esta cantidad, corregida por temperatura, presión y humedad, se convierte en 12,15453 pulgadas cúbicas de hidrógeno seco a temperatura y presión medias; el cual, supera en un medio al oxígeno que debe haber ido al *ánodo*, es decir, al zinc, da 18,232 pulgadas cúbicas a medida que la cantidad de oxígeno e hidrógeno se produce a partir del agua descompuesta por la corriente eléctrica. Según la estimación del peso del gas mixto antes de ser adoptado (791.), este volumen es igual a 2,3535544 granos que, por lo tanto, es el peso del agua descompuesta; y esta cantidad es a 8,45, la cantidad de zinc oxidado, como 9 es a 32,31. Ahora tomando 9 como el número equivalente del agua, el número 32,5 se da como el número equivalente de zinc; una coincidencia lo suficientemente cercana como para mostrar lo que de hecho no pudo sino suceder, que para un equivalente de zinc oxidado un equivalente de agua debe ser descompuesto.⁷⁶

867. Pero observemos *cómo* se descompone el agua. Se electroliza, es decir, se descompone voltaicamente, y no de la manera ordinaria (en apariencia) de las descomposiciones químicas; pues el oxígeno aparece en el *ánodo* y el hidrógeno en el *cátodo* del cuerpo en descomposición, y estos estaban en muchas partes del experimento por encima de una pulgada. Una vez más, la afinidad química ordinaria no era suficiente bajo las circunstancias para efectuar la descomposición del agua, como lo demostró abundantemente la inacción en la placa B; la corriente voltaica era esencial. A fin de evitar cualquier idea de que la afinidad química era casi suficiente para descomponer el agua, y que una corriente más pequeña de electricidad podría hacer, bajo las circunstancias, que el hidrógeno pasara al *cátodo*, solo necesito referirme a los resultados que he dado (807. 813.) para demostrar que la acción química en los electrodos no tiene la más mínima influencia sobre las cantidades de agua u otras sustancias descompuestas entre ellos, pero que dependen totalmente de la cantidad de electricidad que pasa.

76 El experimento se repitió varias veces con los mismos resultados.

868. ¿Qué sigue, entonces, como consecuencia necesaria de todo el experimento? Por qué esto: que la acción química sobre el 32,31 partes, o un equivalente de zinc, en este simple círculo voltaico, fue capaz de producir tal cantidad de electricidad en la forma de una corriente que, al pasar a través del agua, debería descomponer 9 partes, o un equivalente de esa sustancia: y considerando las relaciones definidas de la electricidad desarrolladas en las partes precedentes del presente documento, los resultados demuestran que la cantidad de electricidad que, al estar naturalmente asociada con las partículas de la materia, les da su poder de combinación, es capaz, al ser sometida a una corriente, de separar esas partículas de su estado de combinación; o, en otras palabras, que *la electricidad que se descompone, y la que se produce por la descomposición de una cierta cantidad de materia, son similares.*

869. Es muy grande la armonía entre esta teoría de la descomposición definida y la acción definida del equivalente de electricidad introducido en las teorías asociadas de proporciones definidas y afinidad electroquímica. De acuerdo con esto, los pesos equivalentes de los cuerpos son simplemente aquellas cantidades que contienen cantidades iguales de electricidad o que tienen naturalmente los mismos poderes eléctricos; siendo la ELECTRICIDAD la que *determina* el número equivalente, *porque* establece la fuerza de combinación. O, si adoptamos la teoría o fraseología atómica, entonces los átomos de los cuerpos que son equivalentes entre sí en su acción química ordinaria tienen cantidades iguales de electricidad naturalmente asociadas con ellos. Pero debo confesar que estoy celoso del término *átomo*; pues aunque es muy fácil hablar de átomos, es muy difícil tener una idea clara de su naturaleza, especialmente cuando se están considerando los cuerpos compuestos.

870. No puedo dejar de recordar aquí la idea de Berzelius (703.) en el desarrollo de su visión de la teoría electroquímica de la afinidad, de que el calor y la luz que se liberan en los casos de poderosa combinación son consecuencia de la descarga eléctrica que se está produciendo en este momento. La idea está en perfecta sintonía con la visión que he tenido de la *cantidad* de electricidad asociada a las partículas de materia.

871. En esta exposición de la ley de la acción definida de la electricidad, y su correspondiente proporción definida en las partículas de los cuerpos, no pretendo haber puesto, hasta ahora, cada caso de acción química o electroquímica bajo su dominio. Existen numerosas consideraciones de carácter teórico, especialmente en lo que se refiere al respeto de las partículas compuestas de la materia y de las fuerzas eléctricas resultantes que deberían poseer, que espero que se desarrollen gradualmente, y existen numerosos casos experimentales, como, por ejemplo, los de compuestos formados por afinidades débiles, la descomposición simultánea del agua y de las sales, etc., que todavía requieren investigación. Pero cualesquiera que sean los resultados sobre estos y muchos otros puntos, no creo que los hechos que he presentado, o incluso las leyes generales que de ellos se deducen, sufran ningún cambio serio; y son de suficiente importancia como para justificar su publicación, aunque muchas cosas puedan quedar imperfectas o sin hacer. En efecto, es la gran belleza de nuestra ciencia, la QUÍMICA, que el avance en ella, ya sea en un grado grande o pequeño, en lugar de agotar los temas de investigación, abre las puertas a un conocimiento más amplio y abundante, desbordante de belleza y utilidad para aquellos que se encuentran en el momento de emprender su investigación experimental.

872. Yo pienso que la producción definida de electricidad (868.) en asociación con su acción definida demuestra que la corriente de electricidad en la pila voltaica es sostenida por la descomposición química, o más bien por la acción química, y no solo por el contacto. Pero aquí, como en otras partes (857.), me reservo mi opinión sobre la acción real del contacto, sin haber podido todavía decidir si es una causa excitante de la corriente o simplemente necesaria para permitir la conducción de electricidad, generada de otro modo, de un metal al otro.

873. Pero al admitir que la acción química es la fuente de electricidad, nosotros obtenemos y empleamos en nuestras pilas voltaicas una fracción infinitamente pequeña de lo que es activo! Los alambres de zinc y platino, de una dieciochoava parte de una pulgada de diámetro y cerca de media pulgada

de largo, sumergidos en ácido sulfúrico diluido, tan débil que no es sensiblemente ácido a la lengua, o apenas a nuestros papeles de prueba más delicados, producirán más electricidad en una vigésima parte de un minuto (860.) de lo que cualquier hombre permitiría voluntariamente que pasará a través de su cuerpo de una sola vez. La acción química de un grano de agua sobre cuatro granos de zinc puede producir electricidad tan poderosa como una tormenta eléctrica (868. 861.). Tampoco es simplemente cierto que la cantidad esté activa; puede ser dirigida para actuar sobre su completo equivalente (867. y otros). ¿No hay, entonces, grandes razones para esperar y creer que, mediante una investigación *experimental* más profunda de los principios que rigen el desarrollo y la acción de este agente sutil, seremos capaces de aumentar la potencia de nuestras pilas o inventar nuevos instrumentos que superarán en energía mil veces a los que actualmente poseemos?

874. Aquí por un tiempo debo dejar la consideración de la *acción química definida de la electricidad*. Pero antes de terminar esta serie de *investigaciones experimentales*, quisiera recordar que, en una serie anterior, mostré que la corriente de la electricidad era también definida en su acción magnética (216. 366. 367. 376. 377.); y, aunque este resultado no se continuó en ninguna medida, no tengo ninguna duda de que el éxito que ha asistido al desarrollo de los efectos químicos no es mayor que el que acompañaría a una investigación de los fenómenos magnéticos.

Royal Institution
31 de diciembre de 1833

Apéndice 2.

Las fuerzas electromotrices

Wilhelm Ostwald¹

Traducción realizada por Sandra Sandoval Osorio, José Francisco Malagón Sánchez,
Marina Garzón Barrios, Liliana Tarazona Vargas en colaboración
con Natalia María Campos Martín²

Ya se ha hablado de la teoría en las que Volta se basó para construir su teoría del contacto. También se comentó que la teoría química sobre los fenómenos galvánicos se desarrolló en oposición a ella. Sin embargo, ya desde el principio, fue demasiado imprecisa y poco esclarecedora para poder prosperar sobre la teoría del contacto, que formaba un conjunto compacto. Sus adeptos, aun teniendo una idea precisa, no supieron desarrollarla porque desconocían sus auténticas bases.

Al ingenio investigador de Ritter no se le pasó por alto que el proceso químico debía llevarse a cabo en unas determinadas condiciones para que pudiera desarrollarse una fuerza electromotriz. Este físico vaticinó que la condición indispensable para que una pila esté activa es la de que solo se convierta en la sede de las reacciones cuando se cierre el circuito. De no poder indicar el medio para crear esta circunstancia, al menos se habrá dado a conocer el hecho de que las reacciones químicas entre las sustancias

1 Esta traducción corresponde al capítulo vi de *L'évolution de l'électrochimie* de W. Ostwald, pp. 113-151. Traducido del alemán al francés por E. Philippi. Fuente: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5727728w?rk=21459;2> nationale de France, 1912. Se conserva la puntuación del original.

2 Profesora contratada doctora del Departamento de Filología Francesa i Italiana. Grupo de Investigación Histradcyt GIUV2013-151 Historia de la traducción científica y técnica del francés al español. Institut Interuniversitari López Piñero. Facultat de Filologia, Traducció i Comunicació, Universitat de València.

de una pila no producen necesariamente una fuerza electromotriz; ciertamente no se genera si la condición señalada por Ritter no se cumple.

Pero Ritter había hablado inútilmente. Los defensores de la teoría química admitían de manera tácita que todo proceso químico que tiene lugar en la pila necesariamente tiene su expresión electromotriz. Ahora bien, como se podía probar que no era así, para los oponentes de la teoría química resultó muy fácil demolerla. Sin embargo, a pesar de todos los ataques que esta sufrió, mantuvo suficiente vitalidad para ganar constantemente nuevos adeptos.

Se hicieron muchos experimentos para poner a prueba la teoría química. El siguiente, imaginado por Berzelius, quien naturalmente comenzó como partidario de la teoría química, lo llevó a adoptar la teoría de contacto. Los elementos de la pila se llenan de la siguiente manera: la capa líquida inferior se forma de una solución concentrada de sulfato de zinc, y la capa superior, de una solución diluida de ácido nítrico; esta capa, al ser más densa, descansa sobre la capa inferior sin mezclarse con ella. En el sulfato de zinc se ubican láminas de zinc, en el ácido nítrico láminas de cobre. Las primeras no se encuentran “en absoluto” afectadas, mientras que el ácido nítrico ejerce una fuerte acción en las láminas de cobre. A pesar de eso, la corriente es igual de fuerte y tiene la misma dirección que cuando el dispositivo se llena solamente de ácido sulfúrico diluido, en el cual el zinc es atacado, pero no el cobre.

Si uno se refiere al principio enunciado por Ritter, vemos inmediatamente que este experimento no demuestra nada: el ataque del cobre por el ácido nítrico no tiene nada que ver con la producción de la corriente, ya que igualmente el cobre es atacado por este ácido en ausencia de cualquier corriente. Además, no es exacto que el zinc no sea atacado. Se disuelve en una cantidad proporcional a la cantidad de electricidad que fluye a través de la pila; pero esta disolución se produce solo mientras la corriente fluya. Si en este experimento, Berzelius hubiera reemplazado el ácido nítrico por

la solución de una sal de cobre, se habría logrado hacer un aparato electro-motriz de una actividad durable, en el cual no habría un proceso químico cuando la corriente fuera interrumpida. La condición indicada por Ritter se habría cumplido así de forma más satisfactoria. De hecho, este dispositivo fue inventado más tarde (por Daniell) y desempeñó un papel clave en el desarrollo de la teoría química.

Lo que los adversarios de la teoría de Volta no dejaban de objetar en su contra era que esta implicara que la pila constituyera un dispositivo de movimiento perpetuo. Se había reconocido a raíz del experimento, y luego, como consecuencia de los principios de la mecánica racional, que es imposible construir un dispositivo mecánico de movimiento perpetuo; y la decisión tomada en 1775 por la Academia de Ciencias de París de no aceptar, para su revisión, pretendidas soluciones referentes al problema del movimiento perpetuo, es la expresión práctica de tener la certeza de que la construcción de tal dispositivo es imposible. Sin embargo, no se había resuelto la cuestión de si era posible conocer otra forma de solucionar este problema que no fuera a través de la mecánica; y Volta estimaba que el haber encontrado la solución no era gratificante para él. Pero la teoría mecánica de los fenómenos físicos, teoría que floreció precisamente en la época de Volta, y según la cual todo lo que sucede puede reducirse a la atracción, el movimiento y el choque de átomos, necesariamente conduce a la conclusión de que el movimiento perpetuo es imposible, puesto que todos los fenómenos son mecánicos, y no puede tratarse de un dispositivo mecánico en movimiento perpetuo.

Aunque todavía no se hubiera llegado a una conclusión definitiva, la inmensa mayoría de los sabios de esta época tenían presentimientos bastante marcados por la ley de la conservación de la energía (que es la forma positiva de la imposibilidad del movimiento perpetuo) por lo que toda concepción que implicaba infringir esta ley se ponía en cuestión. Del mismo modo, en Alemania, C. H. Pfaff, para hacer prevalecer el voltaísmo, del que era un gran admirador, declaró que la ley de la conservación de la

energía era falsa. El azar quiso que se publicara una crítica de la memoria original de Robert Mayer, donde la ley de la conservación de la energía se estableció, por primera vez, con un gran rigor científico.

Para tratar de demostrar la falsedad de esta ley, convertida hoy en base de la ciencia entera, Pfaff se sirvió del argumento de que toda verdadera fuerza es inagotable. Claramente todas sus ideas científicas fueron determinadas por su idea de la pila voltaica.

Pero antes de que la ley de la conservación de la energía fuera conocida, ni los partidarios ni los adversarios de la teoría de Volta tenían argumentos decisivos en pro o en contra de esta; de modo que la lucha entre ambos campos continuó sin dar resultados. Sin embargo, Faraday había hecho grandes avances en la teoría química. Según su ley, no se puede producir corriente en un electrólito sin que un proceso químico correspondiente tenga lugar en los electrodos. Naturalmente, esta ley se aplica también dentro de la pila; como consecuencia *ninguna pila puede funcionar sin que se produzca un proceso químico*. Si bien esta ley refuta lo que es esencial en las investigaciones de Volta, a saber, que los líquidos solo actúan como conductores indiferentes; no indica sin embargo la causa que origina la corriente.

Convencidos de su intuición, los defensores de la teoría de Volta comprendieron que la ley de Faraday la dañaba mucho. También se esforzaron en probar su falsedad. Como el argumento empleado para este efecto por Berzelius aún se reproduce a veces en nuestros días (aunque hubiera desaparecido, en realidad, de la ciencia), diremos sobre esto algunas palabras. Berzelius razonaba aproximadamente de la siguiente manera. Si hiciese falta, como Faraday supone, cantidades iguales de electricidad para separar cantidades químicas equivalentes de diferentes sustancias, estaría en contradicción con el hecho de que los componentes de distintas combinaciones se mantienen juntas por afinidades completamente diversas. Es absurdo suponer que haga falta la misma cantidad de electricidad para separar cantidades iguales de cloro o cantidades equivalentes de metales

del cloruro de potasio, donde el potasio está fuertemente unido al cloro, o de cloruro de plata, donde la plata se une a él ligeramente.

Nosotros sabemos hoy que lo que Berzelius tenía por imposible es la expresión de la verdad, que la ley de Faraday es completamente general y absolutamente independiente del valor de la afinidad química que opera en los electrolitos. Pero sabemos también que esta ley no se refiere a la afinidad. La ley de Faraday es comparable con la de Gay-Lussac, según la cual volúmenes iguales de gases diferentes contienen masas químicas equivalentes de esos gases (aquí hace falta dar a la palabra “equivalente” un sentido más amplio). Porque *la cantidad de electricidad* no representa ni un trabajo, ni una fuerza; no constituye más que uno de los factores de la energía eléctrica, donde el otro factor se llama *tensión*. La diferencia de las afinidades se manifiesta en la diferencia de las tensiones que se deben emplear para vencerlas. Se necesita mucha mayor tensión (con una cantidad de electricidad dada) para descomponer el cloruro de potasio que para descomponer el cloruro de plata. Berzelius había confundido (no podemos culparlo mucho, dado el estado de la ciencia en este momento) la cantidad de electricidad con trabajo o energía eléctrica. El solo sentimiento de lo verdadero o lo útil, que lo había guiado tan bien, particularmente cuando era más joven, podría haber sido suficiente para esclarecer esta cuestión, si ya no hubiera tomado una posición en la polémica y hubiera sido, como consecuencia, menos accesible a un sentimiento igual.

Faraday, como hemos dicho, era entusiasta defensor de la teoría química; no podía ser de otra manera, dada la ley que había descubierto. En las investigaciones que publicó sobre la electricidad, dedicó innumerables párrafos a la defensa de la teoría química y describió numerosos experimentos que había imaginado para mostrar su precisión. Al no haber logrado convencer a sus adversarios, él recurrió a un argumento teórico que, estaba convencido, debía producir un mayor efecto que todos sus experimentos. Al ser un punto de inflexión en la historia de la electroquímica, reproduciremos textualmente la exposición que hace de este

argumento. Esta exposición forma los tres últimos párrafos de la decimosexta serie de sus investigaciones experimentales sobre la electricidad, que aparecieron en 1839. Tres años después, en 1842, fue impresa la primera memoria de Robert Mayer, donde fue enunciado el principio de la energía. Cuatro años más tarde, Joule, compatriota de Faraday, dio a conocer sus experimentos sobre la transformación del trabajo en calor. De modo que las ideas en cuestión fueron concebidas casi al mismo tiempo por varios pensadores, adelantándose a su tiempo. No obstante, fue por grandes esfuerzos intelectuales que logramos darle su expresión exacta; expresión que nos es familiar hoy día, pero que el mismo Faraday no comprendió.

2071. De hecho, la teoría del contacto supone que una fuerza que es capaz de vencer poderosas resistencias, por ejemplo, de buenos o malos conductores atravesados por la corriente, al igual que las acciones electrolíticas, donde cuerpos son descompuestos por ella, puede provenir *ex nihilo* [de la nada]; sin ningún cambio en la materia actuante y sin ningún consumo de una fuerza generatriz, se puede generar una corriente que circula sin tregua al vencer una resistencia constante y que no se puede detener (en la pila de Volta, por ejemplo) más que por los restos que su propia acción ha acumulado en su camino. Esto sería en realidad una creación de fuerza, lo que no vemos en ninguna parte de la naturaleza. Conocemos muchos procesos por los cuales la forma de una fuerza cambia de tal manera que se produce una conversión aparente de una fuerza en otra. Así podemos transformar una fuerza química en una corriente eléctrica y la corriente en una fuerza eléctrica. Los fantásticos experimentos de Seebeck y de Peltier muestran que el calor y la electricidad se pueden transformar el uno en el otro; de otros experimentos efectuados por Oersted y por mí se ha probado que sucede lo mismo con la electricidad y el magnetismo. Pero en ninguna parte, ni siquiera en el gymnote³ y en el torpedo (1790), hay creación de fuerza; jamás una fuerza es producida sin el consumo de alguna cosa que la alimente.

3 El gymnote es conocido como un pez sudamericano que parece una anguila grande y produce fuertes descargas eléctricas. (N. del T.)

2072. Debemos recordar siempre que la teoría química toma como punto de partida una fuerza cuya existencia ha sido previamente demostrada, y que ella sigue variaciones, que raramente se apoya en un hecho químico simple. Al contrario, la teoría del contacto parte de una hipótesis, a la cual se le añaden otras, relacionadas con los casos contemplados, tanto que la fuerza de contacto, en lugar de ser una entidad estable e invariable, como Volta la suponía al principio, es tan variable como la fuerza química misma.

2073. Si fuera de otro modo, si la teoría del contacto fuera verdadera, entonces, a mi parecer, habría que negar la igualdad de la causa y del efecto (2069). Entonces el movimiento perpetuo sería posible, y no sería difícil, dada una corriente eléctrica producida por el solo contacto, construir un aparato electromagnético que podría ser accionado por esta corriente; según el principio, este aparato podría producir a perpetuidad efectos mecánicos.

Nota marzo 29 de 1840. Lamento no haber conocido antes la opinión del doctor Roget sobre este tema, porque esta opinión, que es de gran peso, corrobora el argumento filosófico que acabo de desarrollar. Se encuentra expresado en su *Treatise on galvanism*, que apareció en enero de 1829 en la Library of Useful Knowledge. El doctor Roget es partidario de la teoría química, a la que le llevó el estudio de hechos científicos, pero la parte más notable de su obra es el siguiente párrafo del artículo “Galvanismo”. Hablando de la teoría del contacto de Volta, se expresa así. “Aunque se necesitara otro razonamiento para arruinarla, encontraríamos un argumento poderoso en las reflexiones siguientes. Si pudiera existir una fuerza que posea la propiedad que esta hipótesis le atribuye, a saber, la de comunicar un impulso ininterrumpido en una dirección constante a un líquido, sin agotarse por su propia acción, sería esencialmente diferente de todas las fuerzas conocidas de la naturaleza. Todas las fuerzas y todas las fuentes de movimiento cuyo modo de acción conocemos se agotan, cuando producen sus efectos propios, en la proporción en que actúan; de ahí la imposibilidad de determinar por su medio un efecto perpetuo, es decir, un movimiento perpetuo. Solo la fuerza electromotriz que Volta atribuye a los metales en contacto es una fuerza que, mientras la electricidad puesta en movimiento

por ella circule sin obstáculos, jamás disminuye y nace de modo continuo con una intensidad siempre igual, para producir a perpetuidad el mismo efecto. Todas las probabilidades están contra la exactitud de una hipótesis parecida. ROGET.”

Como sucedió tras haber admitido la existencia de los iones, Faraday no supo elaborar este concepto de modo totalmente satisfactorio, que fue obra de su compatriota Daniell, quien asimismo no elucidó completamente la cuestión de saber cuál es el mejor tipo de aparato electromotor. Investigó en profundidad sobre este tema, pero, contrariamente a sus otros trabajos, en este caso acabó en un resultado mediocre, en un resultado que no constituía un progreso fundamental.

El progreso que Faraday fue incapaz de lograr fue llevado a término por Daniell, gracias, sin duda, a la visión clara que tenía sobre la conducción electrolítica. ¿De qué proceso químico el zinc es el origen en una pila ordinaria zinc-cobre, donde estos metales se sumergen en ácido sulfúrico diluido? Hay formación de sulfato de zinc. ¿Pero a dónde va el hidrógeno que se libera del ácido? Cuando se disuelve una pieza de zinc en ácido sulfúrico, el hidrógeno se libera en diferentes puntos del zinc. Pero si se toca el zinc sumergido en el ácido con una pieza de cobre, de plata, de platino, o de otro metal noble, *el hidrógeno no aparece sobre el zinc, sino sobre el otro metal*. Este fenómeno se conoce desde hace tiempo; es en él que reposaba, por ejemplo, la tentativa hecha por Davy de proteger contra la oxidación el revestimiento de cobre de los buques (p. 82). Daniell conocía este proceso mejor que sus predecesores, que es análogo a aquel en el que, durante la electrólisis, los componentes de un electrolito aparecen en dos puntos diferentes; él vio que el sulfato⁴ (SO⁴) se combina con zinc para formar sulfato de zinc, y que los dos iones de hidrógeno del ácido sulfúrico se depositan en el cobre para ser liberados. Es eso lo que pasa cuando el cobre se encuentra en *ácido sulfúrico* diluido. En cambio, cuando se rodea un cátodo de cobre con una *sal de cobre*, se precipita cobre

4 En esta traducción se utiliza la misma escritura que presenta Ostwald. Los iones son escritos sin utilizar las cargas como se empezó a hacer posteriormente. (N. de T.)

metálico sobre este cátodo. ¿Por qué no sucede lo mismo en la pila? Se evitaría así la liberación de hidrógeno, que determina la desafortunada “polarización”, causa de un debilitamiento considerable de la corriente, y se obtendría una tensión más fuerte. Los primeros investigadores ya habían observado que, si bien era necesario limpiar bien las láminas de zinc, por el contrario, una capa de sales de cobre sobre las láminas de cobre mejoraba la pila. Así tuvo origen la *pila de Daniell*, porque, para que todo fuera perfecto, no había más que separar mediante una división porosa el ácido sulfúrico diluido de la solución de la sal de cobre. Daniell empleó con este fin primero mollejas de buey; más tarde encontró en la loza no esmaltada una materia más adecuada y de una más larga duración.

Es interesante dar a conocer que no fue este erudito quien le dio a la pila su último retoque, aunque ya estaba en el camino que le podría haber conducido a ello. En primer lugar, pensando que siempre se necesitaría ácido sulfúrico libre en la pila para que el zinc pudiera disolverse, y temiendo que la conducción fuera entorpecida por la formación de óxido en la superficie del zinc, él imaginó un dispositivo por medio del cual hacía pasar constantemente ácido sulfúrico en la pila, de modo que el ácido que ya se había utilizado fuera remplazado por ácido nuevo. Más tarde, observó que esta operación era superflua, y que su pila podía funcionar mucho tiempo con la misma cantidad de ácido sulfúrico. Pero no hizo el último paso; no descubrió que *la presencia de ácido sulfúrico libre no era necesaria*. Si hubiera tenido la idea de sustituir al ácido sulfúrico libre por el ácido completamente saturado de zinc, es decir por sulfato de zinc, habría podido comprobar que esta sal cumple en su pila la misma función que el ácido, y habría podido razonar mejor su teoría sobre el desplazamiento de los iones en dos sentidos opuestos, teoría que había contribuido tanto a la comprensión de la conducción electrolítica. En efecto, como el cobre metálico se separa del sulfato en el cátodo, una cantidad equivalente del sulfato es liberada; entonces esta cantidad de sulfato es exactamente suficiente para formar sulfato de zinc con el zinc que se disuelve al mismo tiempo. Y este

sulfato, cargado de electricidad negativa, va al *ánodo*, es decir al zinc, con el que se puede unir. La solución que rodea al zinc no participa en el proceso químico que tiene lugar; solo es necesaria para permitir desde el principio la conducción suficiente de electricidad, y puede formarse a partir de cualquier sal, por ejemplo, sulfato de zinc. Si, en lugar de sulfato de zinc, ella contiene cualquier otra sal, el zinc se disolvería de igual manera. Solamente que formaría entonces una sal de zinc con el anión de esa sal en lugar de formar una con el sulfato, porque el sulfato que proviene de la descomposición del sulfato de cobre tarda un cierto tiempo en llegar al *ánodo*. Si se pone el zinc en una solución de cloruro de sodio, por ejemplo, se formaría cloruro de zinc con el ion cloro del cloruro de sodio.

El descubrimiento de que se puede y se debe añadir zinc en una solución de sal neutra la realizó el físico M. H. Jakobi, de San Petersburgo, al mismo tiempo que Daniell estaba construyendo su pila. Más adelante durante el progreso tecnológico de la electroquímica, tendremos la ocasión de conocer más de cerca a este notable. Baste decir aquí que Jakobi profundiza en la cuestión de cómo se pueden producir fuertes corrientes de manera segura y económica. Así llegó a imaginar una pila que era muy similar a la de Daniell, excepto que en lugar de sumergir el zinc en ácido sulfúrico se sumergía en solución de cloruro de amonio. Tal solución funciona igual que una solución de sal de cocina; esta última tiene la ventaja de ser más conductora, porque el ion amonio se desplaza más rápido que el ion sodio. Para mantener la resistencia interior lo más pequeña posible, Jakobi usó un vaso de poca altura; las dos láminas metálicas, dispuestas horizontalmente, cada una de las dos soluciones que acabamos de mencionar, estaban lo más cerca posible una de la otra. Como pared porosa utilizó una vejiga de buey estirada sobre un marco de madera.

El tipo normal de pila galvánica se realizó así. No es que se hubiera precisamente tenido este objetivo a la vista. Se había propuesto el objetivo práctico de construir una pila que pudiera funcionar sin perder su fuerza, y fue tratando de alcanzarlo como llegó, a costa de una larga investigación,

como hemos visto, a obtener una pila simple y cuya marcha es regular. Pero *la mejor solución desde el punto de vista práctico también resultó ser la mejor desde el punto de vista científico*. Esta es la razón por la cual la celda de Daniell no solo se ha utilizado en telegrafía durante medio siglo, sino que, apenas inventada, se ha empleado en las investigaciones profundas sobre la naturaleza de la pila.

Ella debe estas ventajas al hecho de que cumple la condición indicada por Ritter (p. 113), que solo tiene lugar un proceso químico cuando el circuito está cerrado. En efecto, en el circuito abierto, no se produce la reacción entre la solución de sulfato de zinc (o la solución de cualquier otra sal) y el zinc, o entre la solución de sulfato de cobre y el cobre, ni finalmente entre las dos soluciones. Pero si conectamos los dos metales con un conductor, el zinc se disuelve para formar el sulfato de zinc, y una cantidad equivalente de sulfato de cobre produce cobre metálico. ¿Cuál es el proceso químico que genera la corriente aquí? Para darse cuenta de esto, solo tenemos que reunir las sustancias que, en la pila, tenemos cuidadosamente separadas. Una pieza de zinc colocada en una solución de sulfato de cobre precipita el cobre de esta solución y transforma el sulfato de cobre en sulfato de zinc. Eso es exactamente lo que pasa en la pila de Daniell, excepto que la disolución de zinc y el precipitado de cobre suceden en lugares separados. La causa de las reacciones es la corriente, y, dado que solo puede producirse en tales condiciones, la pila de Daniell pone en movimiento la electricidad y genera corriente.

Aun debemos indicar otra ventaja de esta pila. Su tensión es tan constante que durante mucho tiempo ha servido como referencia en la ciencia y la industria. Los estándares modernos, a saber, los elementos estándar de Clark y de Weston, son construidos exactamente sobre el elemento de la pila de Daniell, excepto que el primero contiene mercurio y sulfato de mercurio en lugar de cobre y sulfato de cobre, y que, en el segundo, se reemplaza el zinc por el cadmio. Son razones secundarias las que conducen a hacer estas sustituciones; el principio fundamental que debe guiar la construcción de

una pila es la colocación de los reactivos en lugares adecuados para que el paso de la corriente solo modifique las cantidades de estas sustancias, sin cambiar la naturaleza del proceso químico, tal y como sucedía constantemente en las antiguas pilas.

Esta pila de Daniell perfeccionada permite relacionar los cálculos y las medidas para establecer la *teoría relativa al trabajo de una pila galvánica*. Daniell había inventado su pila en 1839. En 1841, es decir un año antes de la publicación de la primera memoria de [Julius von] Mayer y dos años antes de su propia comunicación sobre la transformación del trabajo en calor, James Prescott Joule publicó un estudio de gran importancia para dar forma al concepto general moderno de la producción de la electricidad por vía química.

Joule nació en 1818, en la provincia de Manchester. Propietario de una gran cervecería situada en Salford, cerca de Manchester, encontró tiempo para realizar experimentos de orden técnico y científico, que le sirvieron para ser considerado un gran físico. Es uno de esos hombres, tan numerosos en Inglaterra, que, apasionado por la ciencia, sin pertenecer a una universidad, sin ocuparse de la enseñanza, participa en investigaciones y realiza trabajos originales. Recordemos que Charles Darwin jamás estuvo adscrito a una institución educativa. Joule había partido de un problema técnico. En esta época, se acababan de descubrir las enormes fuerzas producidas por los electroimanes, es decir, por núcleos de hierro dulce rodeados de espiras de hilos metálicos aislados por las cuales pasa una corriente eléctrica. Parecía que estos electroimanes permitirían mejorar el motor mecánico con base eléctrica. Joule estaba buscando construir motores electromagnéticos, es decir, aparatos semejantes a los que tienen un rol importante en la industria hoy en día, y que sirven, por ejemplo, para garantizar el funcionamiento de los tranvías eléctricos. Con las fuertes corrientes en juego, se calientan mucho sus hilos. Joule entendió que había un problema en este punto, y, para poder evitarlo, investigó las leyes que regulan estos desprendimientos de calor, unas leyes que finalmente logró

descubrir. En este ejemplo anterior se vislumbra el alto valor industrial de la ciencia, en medida similar al valor científico de la industria practicada con juicio reflexivo. Pues a través del estudio científico del desprendimiento de calor se logró construir el motor deseado y, además, este problema técnico le brindó la oportunidad a Joule de descubrir la ley que ahora lleva su nombre, a saber, que *la cantidad de calor desprendido es proporcional a la resistencia del conductor multiplicada por el cuadrado de la intensidad de la corriente.*

Esta ley, que hemos comprobado con perfecta precisión, a pesar de que las medidas iniciales de Joule dejaban bastante que desear, es aplicable a cualquier conductor intercalado en cualquier punto del circuito. Por lo tanto, es aplicable al circuito entero. Si es así, *la cantidad total de calor del circuito debe considerarse como resultado del proceso químico producido en la pila*, de modo que la corriente se limita a transportar el calor desde la fuente de la reacción y lo deposita en todas partes del circuito en cantidades proporcionales a las resistencias. En un principio, Joule se había limitado a afirmar que el calor total es proporcional a la cantidad de zinc disuelto.

Se puede ver en qué medida Joule, para la época en la que estableció estos hechos, estuvo cerca de descubrir el equivalente mecánico del calor. Estas son las observaciones que realizó acerca del desprendimiento de calor producido por la corriente eléctrica, en sus pilas galvánicas y en sus aparatos electromagnéticos, que lo llevaron a emprender investigaciones sobre el calor desprendido por fricción. Es digno de destacar que, para dilucidar una cuestión técnica, Joule abordó su estudio desde un punto de vista científico, en su forma más general y más simple.

Del principio de Joule indicado más atrás, sobre la relación que existe entre el calor producido por la corriente y la intensidad de esta corriente, uno puede sacar una conclusión muy precisa con respecto a la fuerza electromotriz de una pila voltaica. No es Joule quien llega a esta conclusión, sino Helmholtz. En su memoria fundamental sobre *La conservación de la*

fuerza, publicada en 1847, él utiliza la ley de Joule, que Lenz había descubierto por su lado un poco después de Joule; gracias a algunas transformaciones simples, operadas por medio de la ley de Ohm, él llega a establecer este principio de que *la cantidad total del calor de la corriente es igual al producto de la tensión de la pila por la cantidad de electricidad que la atraviesa*.⁵ O si se admite que el “calor químico”, es decir la cantidad de calor producido por el proceso químico inmediato, es igual al calor eléctrico. De ahí se deriva que el calor químico es igual al producto de la tensión por la cantidad de electricidad. Si se hacen entrar en reacción solo las cantidades equivalentes de sustancias que corresponden a la unidad de cantidad de electricidad, la fuerza electromotriz de la pila será numéricamente igual a la cantidad de calor producido por estas cantidades de sustancias.

William Thomson publicó, algunos años más tarde, todas estas operaciones en conjunto, pero mucho más completas, ya que albergaban los valores numéricos de todas las magnitudes que se tenían en consideración. William Thomson nació en 1824 en Belfast. Al igual que su hermano, fue educado e instruido por su padre, eminente profesor de matemáticas y física, y, a la edad de 10 años, estuvo preparado para seguir los cursos de la Universidad de Glasgow, donde su padre había sido nombrado profesor. Después de haber frecuentado esta universidad durante seis años, se trasladó a Cambridge, donde inmediatamente se destaca por sus extraordinarias aptitudes para las matemáticas, aunque consagraba mucho más tiempo a los deportes y a las artes que al estudio. Antes de cumplir 20 años, era ya conocido por un cierto número de trabajos originales e ingeniosos; de tal suerte que tuvo la ocasión, sobradamente justificada, de ser nombrado

5 En la memoria de Helmholtz, la ecuación no tiene una forma simple, porque, en lugar de la cantidad de electricidad, usa el producto de la intensidad de corriente por el tiempo. Pero como la intensidad de corriente es igual a la cantidad de electricidad que pasa durante la unidad de tiempo, el producto de la intensidad de la corriente por el tiempo es igual a la cantidad de electricidad que pasa durante ese tiempo. No hay lugar de tener en cuenta aquí el tiempo durante el cual este proceso se realiza. Si aparece en la ecuación de Helmholtz es quizá porque en su época no había la costumbre de medir inmediatamente (por medio del galvanómetro) las intensidades de corriente, y no de las cantidades de electricidad, y que, por lo tanto, la intensidad de la corriente era la que se hacía entrar en los cálculos

profesor de la Universidad de Glasgow, aunque con solo 22 años. Él sostuvo ampliamente las promesas de su juventud; así, en 1896, en la celebración del quincuagésimo aniversario de su nominación a la Universidad de Glasgow, que él jamás había abandonado, sabios llegados de todos los países del mundo lo felicitaron por sus trabajos vanguardistas.

En 1851, a la edad de 27 años, William Thomson publicó la memoria de la que vamos a tratar aquí. Imaginando que una corriente producida por un aparato electroquímico es compensada por una máquina electrodinámica, cuyo cálculo del trabajo se fundamenta en la ley de la conservación de la energía, obtiene el equivalente *mecánico* del proceso *químico* correspondiente; por medio de este equivalente mecánico y el equivalente mecánico del calor, calcula el equivalente *térmico*. Esto lo lleva pues a formular el principio siguiente: “la intensidad de un aparato electroquímico es igual, en medidas absolutas, al equivalente mecánico de la acción química, cuando se trata de una corriente de una unidad de intensidad actuando durante la unidad de tiempo”. Aquí la palabra intensidad designa la fuerza electromotriz.

Calculando por medio de los datos de Joule la fuerza electromotriz del elemento de Daniell, William Thomson encuentra un número que concordaba muy bien con los proporcionados gracias a la observación. Eso fue “una clara confirmación” de su teoría; por tanto, esta fue universalmente aceptada. Sin embargo, más tarde otros físicos, haciendo usos de datos más precisos, aplicando el mismo cálculo a otras pilas, se dieron cuenta de que había diferencias más o menos grandes entre los números observados y los números calculados. La mayor parte del tiempo, la fuerza electromotriz observada era más pequeña que la que calculaba la teoría; en algunos casos muy raros, sucedía lo contrario.

Naturalmente los investigadores que constataron estos desacuerdos entre la realidad y la teoría no concluyeron que fuese falsa. Esta teoría tenía una forma matemática tan complicada que se podría haber dicho lo mismo que una vez afirmó Lichtenberg de la filosofía de Kant, que era tan

difícil de entender que quien finalmente la había comprendido creía firmemente que era verdad, porque estaba demasiado agotado para poder criticarla. La historia de las ciencias nos muestra que los resultados obtenidos por medio de complicadas operaciones pasan por más seguros que los que se deben a reflexiones simples e inmediatas. Lo inverso es verdad, porque, cuanto más complicada es una operación, con más facilidad se pueden introducir errores, sin contar las cantidades que se descartan necesariamente, porque es complicado llegar a una teoría matemática desde las hipótesis hasta los resultados sin obviar algunas cantidades. La causa de este recelo reside, por un lado, en la dificultad porque no es de matemático controlar el resultado de los cálculos abstrusos, y, por otro lado, en el hecho de que muchos de los eminentes matemáticos fueran, al mismo tiempo, físicos hábiles y juiciosos. William Thomson era uno de ellos y como hacía fácilmente operaciones que parecían muy difíciles para la mayor parte de los físicos, podía también consagrar toda su inteligencia a la obtención de resultados que fuesen más reales. Pero se encontró con distinguidos matemáticos que no comprendían muy bien el lado físico de los problemas que trataban y que, a partir de hipótesis falsas, llegaban a resultados erróneos a pesar de la exactitud de sus cálculos.

No estudiaremos a los científicos que en sus investigaciones sobre la relación entre la fuerza electromotriz y la cantidad de calor desarrollada, o en términos más modernos, sobre la transformación de la energía química en energía eléctrica, admiten que la fórmula de Helmholtz y Thomson era correcta, y que las diferencias entre las operaciones numéricas, por un lado, y la observación, por otro lado, tenían que ser interpretadas por medio de algunas suposiciones *ad hoc*. Nos dirigiremos a un investigador que se propuso resolver el problema de una manera más eficaz.

Este investigador fue el químico francés Pierre Antoine Favre que nació en Lyon en 1815, ocupó varios cargos en París, fue más tarde profesor y decano de la Facultad de Marsella, y murió en 1880. Antes de abordar el problema en cuestión, ya se había dado a conocer a través de las investigaciones

termoquímicas llevadas a cabo en colaboración con su amigo el físico Silbermann. Así es como trató de resolver este problema. Investigó si todo el calor que se produce en el circuito de la pila y sus conductores depende solo de las resistencias. Se puede decir que el que se produce en el circuito metálico se debe casi exclusivamente a la resistencia de este circuito. De hecho, el calentamiento y el enfriamiento observados por Peltier en los puntos de contacto de dos metales diferentes son muy pequeños; son infinitamente pequeños. La ley de Joule se aplica también, como lo ha demostrado su autor, para un electrolito que no está polarizado (sulfato de cobre entre electrodos de cobre). No queda más que investigar si la acción térmica tenía lugar en los propios electrodos de la pila.

Favre aclara esta cuestión de la siguiente manera. Empezó colocando toda la pila, incluyendo los conductores externos, en su calorímetro y midió el calor generado, así como la cantidad de zinc disuelto. Esta cantidad de calor era igual, como lo exige la ley de conservación de la energía, a la cantidad de calor generada por el proceso químico que había tenido lugar en la pila, porque la cantidad total de energía no podía haber cambiado ya que parte de ella había estado momentáneamente en forma de energía eléctrica. Entonces transportó parte de la resistencia a otro calorímetro y estableció que como resultado parte del calor se transportaba del primer calorímetro al segundo de acuerdo con la ley de Joule. Al aumentar cada vez más la resistencia externa introducida en el segundo calorímetro, fue capaz de transportar mucho más calor químico del primer calorímetro al segundo calorímetro según la ley de Joule. Incrementando gradualmente la resistencia externa introducida en el segundo calorímetro, pudo transportar una mayor cantidad de calor químico. Aumentando, como lo hizo, esta resistencia hasta el punto que estaba desproporcionada con la resistencia interna de la pila, debería haber sido capaz de pasar todo el calor de la pila al segundo calorímetro; pero no pudo lograr este resultado (utilizó pilas de zinc, platino y ácido sulfúrico diluido): *cierta parte del calor químico permaneció de modo obstinado en la pila*. Se trataba evidentemente de la parte de este calor que se produce en los electrodos de la pila; no se pudo

transformar en energía eléctrica, pues de lo contrario se habría transportado al segundo calorímetro.

Se obtuvieron otros resultados cuando se estudiaron otras pilas por este método, que, como se puede ver, se basa en mediciones inmediatas de la energía y no en cálculos que abarcan mediciones de otras cantidades. En particular, todo el calor químico de la pila de Daniell se podría transportar al exterior, de modo que no se produzca ningún calor en el interior de la pila que no sea el correspondiente a su resistencia.

En la pila que Favre estudió en detalle, la cantidad de calor que no le fue posible transportar fuera de la pila constituía alrededor de una sexta parte del calor total producido; esta parte se genera, por lo tanto, en el propio elemento, independientemente de su resistencia; también se produciría en un elemento de resistencia nula. Favre trató en vano de encontrar una explicación de este fenómeno. François Marie Raoult retomó los experimentos de Favre en la pila, mientras que este investigaba la producción de calor químico en general, y así pudo ver que la pila de Daniell, donde se había encontrado que hay la misma cantidad de energía química y de energía eléctrica, es casi la única donde se produce esta similitud. Algunas de las pilas constantes estudiadas por él dieron, como la que había estudiado Favre, más calor químico que eléctrico; para muchos otros, el resultado fue a la inversa. Estas últimas pilas se enfrían con el paso de la corriente (a excepción del “calor de Joule”, es decir, el calor producido por las resistencias según la ley de Joule). Dado que según la ley de conservación de la energía, es necesario que tomen de alguna parte el exceso de energía que emiten en forma eléctrica, y como el proceso químico no se la suministra, la toman prestada en forma de calor de lo que las rodea.

Raoult nació en 1830 en Fournes (Nord). Comienza su carrera científica en París. Las investigaciones que acabamos de exponer aparecieron en 1865. Poco después de su publicación, fue nombrado profesor de la Facultad de Grenoble, donde permaneció hasta su muerte. Estos trabajos

fueron poco apreciados, sin duda porque sus resultados contradecían las ideas aceptadas por la inmensa mayoría. Realizó, seguidamente, otros muchos estudios que no le reportaron ningún éxito. Ya estaba en su vejez cuando, abordando temas muy diferentes, descubrió las leyes simples que relacionan la disminución del punto de congelación y el aumento del punto de ebullición con los pesos moleculares de las sustancias disueltas. Cuando más tarde Van't Hoff estableció la teoría de las soluciones, se vislumbró una estrecha relación entre esta teoría y estas leyes, que de hecho, adquirieron una gran importancia. Igualmente, el nombre Raoult se hizo famoso en todo el mundo.

Retomando los experimentos que había dejado de lado, Favre logró resultados similares a los obtenidos por Raoult. Pero no supo defenderse de las ideas preconcebidas. Raoult se limitó a extraer los hechos que había observado de que en las pilas la energía química y la eléctrica simplemente no se transforman la una en la otra, sino que el calor siempre interviene en estas transformaciones. Favre, por el contrario, continuó considerando que el principio de igualdad de las cantidades de energía química y eléctrica era correcto, e interpretó como pudo las discrepancias que encontró en este principio. Apoyándole en este sentido, no se obtendría nada en claro; pero su único interés era exponer la fascinación que puede despertar una ocurente teoría de corte matemático.

El problema permaneció en ese estado durante mucho tiempo. La teoría de William Thomson y Helmholtz, tal como la expusieron dichos académicos, se presentó en obras didácticas y de otro tipo, y las discrepancias se explicaron a través de “reacciones secundarias” al nombrarse. Pero no se encontraba forma de definir estas reacciones secundarias, más allá de afirmar que representaban la parte de la reacción total que no obedecía a dicha teoría. Cuando una teoría recurre a tal justificación, se puede tener la certeza de que algo esencial le falta. Este ingrediente esencial es obligatoriamente una relación con alguna otra magnitud que pueda ser determinada de modo independiente. El segundo principio de la energética ha permitido

reconocer aquí cuál es esta magnitud, completando así la teoría de William Thomson y Helmholtz, que se basa en el primer principio.⁶

Así es como se aplica aquí el segundo principio. Para que cualquier sistema esté en equilibrio, es decir, en un estado que cumple las condiciones de duración (estado que se establece espontáneamente allí donde existen las condiciones necesarias para que se produzcan los procesos deseados), es necesario que, en virtud de una propiedad especial que posee dicho sistema, se manifiesten fuerzas (tomando esta palabra en su sentido más general) o tendencias que lo devuelvan a la posición de equilibrio cada vez que se aleje de ella. El ejemplo más simple de un sistema en equilibrio está dado por un peso suspendido de un hilo e inmóvil. Cada posible movimiento del peso lo lleva a una posición desde la que se le devuelve a la posición de equilibrio. Ya que todos los puntos de la superficie esférica dentro de los cuales puede moverse están situados por encima del polo inferior, donde está en equilibrio, y por lo tanto, cada vez que se aleja de este polo, se desarrollan fuerzas que lo traen de vuelta a él.

En el campo del calor, hay ejemplos similares, y por otra parte muy conocidos, de sistemas en equilibrio. Puede haber equilibrio entre el agua líquida y su vapor, ya que a una temperatura determinada el vapor tiene una presión muy específica. Si se eleva la temperatura, se altera el equilibrio, y el sistema reacciona contra esta perturbación por medio de un proceso que tiende a restaurar el equilibrio. En efecto, una parte del agua se evapora; de esa manera, la mayor parte del calor suministrado al sistema se moviliza. Si, por el contrario, se intenta disminuir la temperatura del sistema, parte del vapor se condensa, y el calor de la condensación que se libera actúa contra el cambio impuesto. El hecho de que, al aumentar la temperatura, la presión de vapor aumente a medida que la cantidad de vapor aumenta (se supone en un espacio cerrado) se relaciona de forma más directa con este otro hecho de que la transformación del agua en vapor

⁶ El lector encontrará la exposición detallada de la historia y el contenido de estos dos principios en *L'Énergie* de W. Ostwald (F. Alcan).

requiere la absorción de calor. En efecto, si la transformación del agua en vapor se acompaña de liberación de calor, no puede haber equilibrio. Porque si, en esta hipótesis, se aumenta un poco la cantidad de vapor, el agua se calienta; así que se produciría más vapor, y eso sería una razón para que la cantidad de vapor aumentara aún más. En otros términos, el agua se transformaría en vapor con una explosión si el calor de la evaporación se comportara de manera opuesta a como realmente lo hace. Ahora supongamos que la presión de vapor disminuye a medida que la temperatura aumenta, y que la evaporación no sigue absorbiendo calor, como lo hace en realidad. Entonces el inicio de la condensación, que disminuye un poco la presión de vapor, elevaría la temperatura del líquido, lo que llevaría a una nueva condensación, y estos fenómenos se repetirían hasta que todo el vapor de agua se condensara. Por lo tanto, se volvería a tener un estado inestable, lo opuesto de un equilibrio.

Apliquemos estas consideraciones a las pilas que, cuando la corriente pasa a través de ellas, liberan o absorben calor “local” (este es el caso de la mayoría de las pilas). Cuando se provoca en una de estas pilas un cambio de temperatura, la fuerza electromotriz o tensión de esta pila se comportará del mismo modo, en igual situación, que la presión de vapor de agua en el sistema que hemos considerado, es decir, se opondrá a este cambio. Supongamos primero que cuando la corriente fluye, hay absorción de calor, como cuando el agua pasa a un estado de vapor. Para tener un estado de equilibrio, imaginemos que los dos electrodos de la pila están conectados a un gran condensador, que se carga hasta que tiene la misma tensión que la pila, y que a la inversa puede enviar una corriente en sentido contrario a la pila, en los casos en que la tensión de la pila disminuya. Entonces, cuando se eleva la temperatura, la tensión también debe subir, para que se produzca el enfriamiento y se compense la adición de calor. Si, por el contrario, la pila funciona con liberación de calor, la tensión debe disminuir cuando se eleva la temperatura, sin que se produzca espontáneamente un nuevo aumento de la temperatura, y tendríamos lo contrario a un equilibrio.

Un tercer caso se debe tomar en consideración: cuando la pila está funcionando no hay consumo ni liberación de calor local, y como resultado, la energía química se transforma completamente en energía eléctrica. *En este caso, la tensión no cambia con la temperatura ya que, cuando la corriente fluye, no se produce ninguna acción calórica que deba ser compensada.*

Porque, como ya se sabe, la energía química de la pila de Daniell se transforma completamente en energía eléctrica. Por lo tanto, su tensión o fuerza electromotriz no cambia con la temperatura. La experimentación había revelado este hecho mucho antes de que se dedujera de la teoría. El hecho de que la energía química de la pila de Daniell se transforme integralmente en energía eléctrica y de que su tensión no varíe con la temperatura se conocía desde hace mucho tiempo, pero nadie entendía la relación, porque aún no se habían incorporado a la ciencia estimaciones del tipo que acabamos de desarrollar.

De lo anterior resulta que por medio del calor de la reacción química de los procesos que tienen lugar en la pila, se puede calcular el término principal de la expresión de la fuerza electromotriz, tal y como han indicado Helmholtz y Thomson. El valor encontrado representa la totalidad de la fuerza electromotriz cuando, en la pila en cuestión, la tensión no cambia con la temperatura. Pero si sucede de otra manera, este valor debe reducirse en el caso en que la tensión de la pila disminuya cuando la temperatura aumente, y se acrecienta en el caso en que la tensión aumenta cuando la temperatura se incrementa; en este último caso, su verdadera tensión es mayor que la que se deduce de su calor químico.

Gracias a las investigaciones de muchos científicos hemos podido ver con claridad el asunto que nos ocupa. Estas investigaciones no podrían ser expuestas aquí; habríamos tenido que entrar en demasiados detalles. Pero es importante decir algunas palabras sobre el trabajo que se ha hecho para dilucidar este asunto. Estos trabajos se deben a dos científicos de primer orden, uno de los cuales, Helmholtz, nos es ya conocido.

Hermann Helmholtz nació en 1821 en Potsdam, donde su padre era profesor de gimnasia. Era un niño delicado, pero de una gran madurez; jugando con bloques de construcción, pudo comprender las principales leyes de la geometría, y se sorprendió cuando, en el instituto, se las enseñaron de nuevo. A pesar de la influencia “humanista” del instituto y de la casa paterna, encontraba a Cicerón y a Virgilio extremadamente aburridos; por el contrario, tenía mucho interés por la óptica. Debido al modesto salario de su padre, solo pudo satisfacer su gusto por las ciencias físicas y naturales al entrar en la Escuela Médica Militar (el “Vivero”). El bibliotecario de esa escuela se hizo amigo de él, y puso a su disposición todos los libros que necesitaba para sus estudios personales. El gran fisiólogo Johannes Müller, a quien presentó su primer trabajo científico (sobre la anatomía de los nervios), reconoció inmediatamente su excepcional talento y le concedió su protección. Los estudios relacionados con el desarrollo del calor en los cuerpos de los animales lo condujeron a la generalización a la cual Robert Mayer había llegado de la misma manera unos años antes; pero mientras Mayer, por su insuficiente conocimiento de las matemáticas, tuvo que hacer grandes esfuerzos para poder expresar sus nuevas ideas, Helmholtz, gracias a su gran talento para las matemáticas, logró relacionar todos los fenómenos físicos entonces conocidos en torno a la ley de conservación de la energía. Tomó prestada la expresión de Mayer “conservación de la fuerza”.

El estudio de Helmholtz sobre la conservación de la “fuerza” no fue bien recibido. Sin embargo, se distinguió muy pronto por inventar el oftalmoscopio y por descubrir la velocidad de propagación de la acción nerviosa, de forma que la administración militar prusiana lo liberó de sus compromisos, para que pudiera dedicarse a la investigación científica. Fue sucesivamente profesor en las Universidades de Königsberg, Bonn, Heidelberg y Berlín y, tras realizar trabajos fundamentales en el campo de la fisiología de los sentidos, se dedicó a la física pura y a la física matemática. Cuando la enseñanza, por la que nunca había tenido mucho aprecio, se había convertido en algo insoportable, su amigo Werner Siemens lo nombró director del

centro imperial científico y técnico que había fundado. Murió en 1894, a los 73 años, como resultado de una fuerte hemorragia por una caída. Su capacidad de trabajo había permanecido casi intacta hasta sus últimos años.

Regresemos a la cuestión de la relación existente entre la energía química y la energía eléctrica. La fórmula simple de Helmholtz, que hemos indicado anteriormente, figura aún en un estudio que este autor había publicado en su juventud sobre “la conservación de la fuerza”. Cuando más tarde se convirtió en profesor de física en la Universidad de Berlín, emprendió sus investigaciones sobre la electrólisis y observó ciertos hechos que mostraban que esta fórmula no era exacta; para poderla modificar, hizo un estudio profundo de la cuestión. Pero como, sin su conocimiento, la fórmula exacta ya había sido encontrada por otro científico, el americano Willard Gibbs, dejaremos este estudio para más adelante. Las investigaciones de Willard Gibbs no estaban dirigidas a este tema en concreto; tenían un carácter mucho más general; se relacionan con *el equilibrio de las sustancias heterogéneas*. Estas investigaciones le han proporcionado innumerables fórmulas, entre ellas la que abordaremos aquí. Después de analizar las condiciones de equilibrio de las sustancias que sufren cambios químicos, en su dependencia respecto a la presión y la temperatura (o el equilibrio entre la energía química, la energía del volumen y la energía térmica), estudio que proporcionó la base teórica de la química general o la química física, y que consideró otras energías (elástica, energía superficial) para examinar finalmente cuáles son las condiciones de equilibrio en presencia de la energía eléctrica. La última parte de estas investigaciones le proporciona una fórmula que le permite calcular la fuerza electromotriz por medio del calor de la reacción y de los cambios de tensión provocados por los cambios de temperatura; la única otra cantidad que entra en esta fórmula es la temperatura.

La mayoría de los círculos científicos no tuvieron conocimiento de las memorias de Willard Gibbs hasta mucho después de su publicación. Esto se debe a que se incluyó en una colección muy poco conocida, en las actas

de una academia estadounidense.⁷ El hecho de que una obra tan notable haya sido incluida en una colección tan poco conocida es un indicio de la modestia de este gran hombre. Claramente pertenece al tipo de científicos circunspectos, de conciencia tímida, que producen lentamente, pero hacen obras tan perfectas como la mano del hombre puede lograr. Su memoria contiene no menos de 700 ecuaciones, y hasta ahora no hay ni una sola en la que se haya descubierto un error.

Willard Gibbs nació en 1839. Su padre era profesor de la Universidad de Yale, en New Haven, en Connecticut. Él mismo estudió allí, pasó unos años en Europa para completar su educación, luego regresó a su país y pronto obtuvo una cátedra en la universidad donde había sido estudiante. En New Haven pasa toda su vida enteramente consagrada a su trabajo. No se distinguió especialmente como profesor y su valía era prácticamente desconocida para los que lo rodeaban. Es en Europa donde se reconoció por primera vez el interés excepcional hacia su investigación. Señalemos un hecho que contribuye a retratar su carácter: cuando se le pidió que enviara su imagen para la edición alemana, se negó, diciendo que la reproducción de esta estampa aumentaría innecesariamente el precio de la obra. Murió en 1902.

Helmholtz había conseguido la fórmula exacta un poco más tarde que Gibbs, pero por otra vía y de forma independiente. Es el resultado de algunas de las publicaciones de este maestro que, en 1877, mientras emprendía los trabajos de investigación en electroquímica, se limitó, en un primer momento, a las ideas que había desarrollado en sus trabajos de juventud. Fue entonces cuando descubrió que algunos de los hechos observados por él no encajaban con estas ideas y, tras haber estudiado la cuestión a fondo, llegó a la convicción de que eran tan insatisfactorias desde el punto de vista teórico que había que volver a revisarlas completamente. Es lo que hizo y así llegó a los siguientes resultados.

7 Lo di a conocer en 1892 con una traducción al alemán. Durante mucho tiempo los científicos ingleses estudiaron las memorias de Willard Gibbs en esta traducción por la dificultad que suponía acceder al texto original.

Por los procesos que se efectúan en determinadas condiciones (a temperatura constante, por ejemplo) se puede dividir la energía total involucrada en dos partes, una de las cuales está formada por *energía libre* y la otra por *energía ligada*. La primera de estas energías se puede convertir de modo ilimitado en otras formas de energía; la segunda, por el contrario, no puede tomar otras formas. La cantidad de energía libre no depende del modo en que se transforma; se trata, pues, de encontrar su valor para cualquier transformación; el número que se obtenga se aplicará a todas las demás posibles transformaciones. Helmholtz indica diferentes formas de transformación que pueden servir para determinar la energía libre, en particular aquellas basadas en la vaporización y la fluidificación; también demuestra que la conversión en energía eléctrica proporciona un medio fiable para medir la energía libre. Así, en particular, la fuerza electromotriz no es la medida de la energía total de la reacción examinada, como se admitió anteriormente; es la medida de su energía libre. La cantidad de energía libre no es necesariamente menor que la cantidad total de energía. Puede ser igual en procesos puramente mecánicos, incluso puede ser mayor. Lo que explicaría los casos donde una pila funciona tomando prestado el calor de lo que la rodea.

Se expresan estos hechos de forma matemática con ayuda de las leyes de la energía, se constata que la cantidad de energía libre depende estrictamente de la influencia de la temperatura en el proceso estudiado, y finalmente nos conduce a una fórmula que relaciona la producción de calor con la fuerza electromotriz y los cambios que experimenta como resultado de las modificaciones de temperatura; esta fórmula es idéntica a la que W. Gibbs había encontrado por otra vía.

Gracias a estas investigaciones se pueden afirmar las siguientes proposiciones sobre la fuerza electromotriz de una pila galvánica. A cero absoluto —es decir, a -273° — se aplica la antigua ecuación de Thomson y Helmholtz. Porque como el segundo término, que expresa la influencia de la temperatura, es proporcional a la temperatura absoluta, es nulo cuando ella es -273° . Cuando la temperatura se eleva, aparece el término que depende

de la temperatura, y en general su signo es tal que la fuerza electromotriz disminuye. Si este término conserva su signo mientras la temperatura sigue subiendo, hay obligatoriamente un punto donde la fuerza electromotriz se vuelve igual a cero; más allá de este punto los electrodos cambian de signo, la reacción cambia de sentido, el *ánodo* se convierte en el cátodo, y viceversa. Por supuesto, después la fuerza electromotriz aumenta con la temperatura, y a una temperatura muy elevada, como resultado de la influencia del segundo término, depende principalmente de esta temperatura. Pero todo esto no es más que los estudios superficiales del fenómeno que no han hecho más que comenzar.

Conclusión: construir un mundo para explorar

Este libro surge del interés del grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC[^]EC) por profundizar en nuestra perspectiva para la enseñanza de las ciencias íntimamente ligada al papel que desempeñan las actividades experimentales y los procesos de conceptualización o teorización en la construcción de descripciones y explicaciones para la comprensión de fenomenologías de estudio. Resultado de las investigaciones de los últimos cuatro años, hemos consolidado un análisis de las actividades experimentales para la enseñanza de las ciencias que pone en consideración elementos epistemológicos y cognitivos para ampliar los modos de percepción de los sujetos y en estrecho vínculo con el despliegue de formas de hablar sobre el mundo. A este proceso lo hemos denominado *configuración de fenomenologías y dominios fenomenológicos*.

Es de resaltar entonces que esta perspectiva en enseñanza de las ciencias es fenomenológica, porque se releva que la percepción se va configurando en la medida en la que se van encontrando redes de significación sobre lo observado. Allí la actividad experimental supera su dimensión netamente procedimental y actúa en la producción de ese mundo sensible que se analiza, reproduce e interroga. Se ha centrado la mirada en el análisis

de las operaciones de clasificación, ordenación, construcción de aparatos de medida, producción de magnitudes y formas de medir, relaciones y correlaciones entre las magnitudes involucradas en la comprensión de una fenomenología, acciones que es posible desarrollar en un aula.

En estos procesos se privilegia una visión según la cual la experiencia que los sujetos tienen es reflexionada, organizada, ampliada e incluso rectificada. Esto implica la configuración de modos de referirse al mundo que, en términos generales, hemos denominado *procesos de conceptualización o formalización*. Así, entendemos que el análisis y la caracterización de los procesos de conceptualización, síntesis y teorización —implicados en la constitución de fenómenos y conformación de nuevos dominios fenomenológicos— son un importante planteamiento para brindar alternativas de trabajo para el aula.

Guiados por esta intencionalidad pedagógica, analizamos textos científicos que abordan problemas de nuestro interés alrededor del campo de la electroquímica, en el cual los fenómenos eléctricos y químicos, además de ponerse en relación, conservan su autonomía, pero ambos son requeridos para el estudio de los efectos que se producen. Las relaciones establecidas dan lugar a formulaciones conceptuales, delimitaciones de variables, puesta en escena de disposiciones experimentales, abandono de unas formas de relaciones entre variables para probar otras, hasta llegar a miradas más modernas como las que tenemos a principios de siglo xx y más recientes.

Para dar cuenta de estos procesos, hemos acudido al estudio del trabajo sobre la pila voltaica y de los circuitos eléctricos que construyó Alessandro Volta (1745-1827). En el capítulo 1 describimos en detalle la producción de ciertos efectos que lo llevan a establecer una forma particular de percibir el fluido eléctrico e introducir una nueva terminología para expresarlo. Analizamos algunos fragmentos de los escritos de Volta donde presenta su *aparato electromotor* e identificamos el lenguaje utilizado en ello, sin dejar de lado que se ha precisado el principio del funcionamiento de este aparato, sus características, reglas de funcionamiento, y los efectos que produce.

Nos interesa insistir, también, en cómo la invención del aparato electro-motor va acompañado de la introducción de nuevos términos y conceptos para pensarlo y describirlo, utilizando términos y formas de lenguaje que son conocidas en la sociedad científica del momento, teniendo entonces pleno significado para todos, y haciendo explícito en sus escritos el uso que hace de estos términos escogidos: carga, descarga, chispa, generadores de electricidad; luego, contacto entre superficies metálicas de diferente clase, fluido eléctrico, acción continua, fuerza o acción electromotriz (fuerza con la que el fluido eléctrico es empujado).

Ese ejercicio nos da elementos valiosos para desarrollar en los capítulos 2 y 3 la primera parte de las actividades propuestas para trabajar en el aula, donde la distinción entre magnitudes como corriente y tensión tiene un papel crucial. En ese contexto, identificamos rutas de trabajo experimental que vinculan los fenómenos químicos y eléctricos; además, estudiamos la correlación entre la conducción eléctrica y la descomposición de sustancias, vínculos que solo pueden establecerse cuando se pone de presente que al interrumpir la acción eléctrica cesan las acciones químicas, y viceversa.

Una de las rutas del trabajo experimental que señalamos gira alrededor de los procesos de electrólisis: la caracterización de las sustancias para generar corriente eléctrica y los efectos que esta produce sobre las sustancias condujeron a científicos como Faraday a organizar una teoría general de los fenómenos de descomposición electroquímica, cruzada por una gran variedad de disposiciones experimentales. Estudiamos también cómo se pasa de tratar de cuantificar la cantidad de electricidad necesaria para descomponer una determinada cantidad de sustancia, midiendo la acción magnética generada en un galvanómetro, a la definición de equivalentes electroquímicos que tienen como referente la cantidad de hidrógeno que se descompone durante la electrólisis del agua, por medio una cantidad siempre igual de electricidad. En todos estos casos, la actividad experimental orienta la concreción de planteamientos teóricos en términos de la cuantificación de la cantidad de sustancias que se producen en relación

con las cantidades de corriente necesarias para producir el efecto de la conducción electrolítica. Estas relaciones fijan las bases para teorizar sobre un sinnúmero de experiencias diversas.

La relación entre fenómenos, como los eléctricos y químicos, no siempre es de la misma clase, pero es nuestro interés seguir profundizando la forma que tienen estas relaciones para el campo de la lógica, de lo experimental y de la enseñanza de las ciencias. Esto quiere decir que esta idea de construcción de dominios fenomenológicos nos invita a reflexionar de nuevo sobre el papel de las actividades experimentales y su relación con los procesos de formalización o síntesis teórica.

Por ejemplo, las indagaciones de Volta se centran en el contacto de los metales para producir fluido eléctrico. Davy emprende las indagaciones sobre los procesos químicos asociados a la utilización de diferentes soluciones acuosas. La relación entre los procesos de oxidación y los de electrodescomposición van a acompañar las observaciones de Daniell y de Faraday. El estudio de las descomposiciones y los factores que influyen en ellas constituyen gran parte de los desarrollos presentados por Faraday. Por su parte, Favre intenta relacionar los fenómenos electroquímicos y los termodinámicos. Hasta aquí, apenas hemos tocado los primeros momentos de la electroquímica y apenas se avizoran las fundamentaciones más fuertes en este campo como la disociación electrolítica y las relaciones con la carga eléctrica.

Como se puede leer en cada uno de los capítulos, se trata siempre de establecer comparaciones desde las cuales se derivan *relaciones de equivalencia y proporcionalidad*. Esto nos invita a pensar que el establecimiento de tales relaciones y *la posibilidad de conversión entre los fenómenos químicos y eléctricos pueden considerarse criterios que organizan la actividad de síntesis teórica en este caso*, en tanto es la cuantificación de estos diversos efectos la que permite establecer relaciones o relaciones entre relaciones. Este tipo de síntesis son, sin duda, una posibilidad para abordar la búsqueda

de significados en la enseñanza de las ciencias y para fortalecer diversos procesos de orden cognitivo.

¿Cuáles son las posibilidades para la enseñanza de las ciencias? Sin la pretensión de dar respuesta unívoca, en este libro procuramos resaltar las preguntas de los científicos que hemos estudiado y presentar que estas no son estables, como tampoco lo son las preguntas que un docente de ciencias se haga frente al saber que enseña. En esta línea, la producción de efectos sensibles y su organización también da cuenta del carácter dinámico de constitución de los fenómenos de estudio, magnitudes y aparatos de medida. Visto así, si la enseñanza de las ciencias se centra en la actividad científica más que en los productos de esta, el docente de ciencias está involucrado en el rol de productor de procesos de configuración de los fenómenos de estudio y no en el rol de simple espectador o reproductor de metodologías para enseñar el estado actual de las teorías científicas. Esto hace parte de pensar la enseñanza de la ciencia como un ejercicio colectivo de construcción de conocimiento científico.

Los autores

Sandra Sandoval Osorio

Licenciada en Química, especialista en Docencia de las Ciencias para Nivel Básico, magíster en Educación. Profesora asistente, Departamento de Química de la Universidad Pedagógica Nacional. Miembro del grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC^{EC}).

Correo electrónico: ssandoval@pedagogica.edu.co

José Francisco Malagón Sánchez

Licenciado en Física, magíster en Docencia de la Física. Profesor asistente, Departamento de Física de la Universidad Pedagógica Nacional. Miembro del grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC^{EC}).

Correo electrónico: jmalagon@pedagogica.edu.co

Marina Garzón Barrios

Licenciada en Física, magíster en Historia de las Ciencias: Ciencia, Historia y Sociedad. Profesora asistente, Departamento de Física de la Universidad Pedagógica Nacional. Miembro del grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC[^]EC).

Correo electrónico: mgarzonb@pedagogica.edu.co

Liliana Tarazona Vargas

Licenciada en Física, especialista en Docencia de las Ciencias para Nivel Básico, magíster en Ciencias en Metodología de la Ciencia, doctora en Ciencias - Especialidad Investigaciones Educativas. Profesora asistente, Departamento de Física de la Universidad Pedagógica Nacional. Miembro del grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC[^]EC).

Correo electrónico: ltarazonav@pedagogica.edu.co

María José Cortes Parra

Licenciada en Química, técnica superior en Química Aplicada a la Industria. Auxiliar de investigación del grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC[^]EC).

Correo electrónico: dqu_mjcortesp747@pedagogica.edu.co

Liliana Andrea Barragán Guerrero

Licenciada en Química. Auxiliar de investigación del grupo de investigación Estudios Histórico-Críticos y Enseñanza de las Ciencias (EHC[^]EC).

Correo electrónico: dqu_labarragang290@pedagogica.edu.co

Traductores

Juan Alberto Aldana González

Licenciado en Química, magíster en Docencia de la Química. Profesor catedrático, Departamento de Física de la Universidad Pedagógica Nacional.

Correo electrónico: jaaldanag@pedagogica.edu.co

Natalia María Campos Martín

Doctora en Traducción e Interpretación por la Universidad de Málaga, licenciada en Filología Francesa por la Universidad de Castilla-La Mancha. Profesora de la Facultad de Filología, Traducción y Comunicación, Departamento de Filología Francesa e Italiana de la Universidad de Valencia.

Correo electrónico: natalia.campos@uv.es

La electricidad transforma sustancias
El dominio fenomenológico de la electroquímica,
editado por la Universidad Pedagógica Nacional,
fue compuesto en caracteres de la fuente y familia Minion pro.

Bogotá, D. C., Colombia, 2022

Este texto es una ayuda significativa para empezar a plantear preguntas detonadoras y avanzar en la comprensión argumentada y coherente de una teoría central en la enseñanza de las ciencias como la electricidad, así como su relación con las transformaciones de las sustancias que se organizan y estructuran en lo que hoy conocemos como electroquímica. El asunto que resaltan los autores es que no basta con señalar las teorías, los instrumentos de medida o hacer uso de las pilas para efectos de la enseñanza de las ciencias, sino que esta base experiencial tiene que ser puesta en cuestión y constituida para el sujeto nuevamente.

De este modo, los elementos que han allegado del estudio histórico sugieren preguntas, procedimientos posibles o montajes experimentales viables para sus clases, que presentan condiciones de posibilidad para que los sujetos se comprometan con el estudio de un dominio y que, al poner en juego sus saberes iniciales, se cuestionen, rectifiquen o amplíen su experiencia.

Los autores

Los lectores podrán gozar de la lectura de textos clásicos de autores como Volta o Faraday, reconocer las dificultades para la reconstrucción de los experimentos correspondientes y, al mismo tiempo, reflexionar sobre sus aplicaciones didácticas a través de las experiencias realizadas por las personas autoras del libro.

José Ramón Bertomeu Sánchez
Instituto Interuniversitario López Piñero
Universidad de Valencia

Colección Perspectivas Didácticas

ISBN: 978-628-7518-58-2

