

## CAPÍTULO VII

ELECTROQUÍMICA.—CORRIENTES TERMO-ELÉCTRICAS Y SECUNDARIAS

## I

FENÓMENOS ELECTROQUÍMICOS.—ELECTROLISIS

Cuando la corriente de la pila atraviesa un compuesto químico en estado líquido ó en disolución, por lo regular lo descompone en dos elementos constitutivos, uno de los cuales aparece del lado del polo positivo y el otro del lado del negativo, es decir, en los dos puntos en que la corriente penetra en el líquido y sale de él. Los efectos químicos de la electricidad voltaica han adquirido tal importancia, que su estudio constituye toda una rama de la ciencia, á la cual se da el nombre de *Electroquímica*.

El primer fenómeno de descomposición conocida es el del agua, descubierto por Carlisle y Nicholson en 1800. Habiendo hecho pasar por el agua la corriente de una

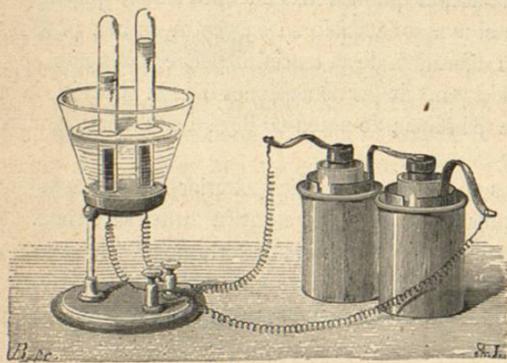


Fig. 163.—Descomposición del agua por la pila

pila de columna, formada de discos de plata y zinc, vieron que del extremo del alambre de cobre que partía del polo negativo de la pila se desprendían burbujas gaseosas que, según reconocieron, eran de hidrógeno; el otro alambre se oxidaba rápidamente. Reemplazando el cobre por el platino, que no se deja atacar por el oxígeno, aparecían también burbujas de este gas en el polo positivo.

Para efectuar esta descomposición, se hace uso de un aparato al que Faraday ha dado el nombre de *voltámetro*, y se hace la operación como se representa en la figura 163. Dicho aparato consiste en un vaso de forma cónica con dos agujeros en el fondo por los cuales pasan dos alambres de platino que van unidos á los reóforos de una pila; para tapar los intersticios se echa un poco de almáciga en el fondo del vaso.

Se llena el vaso de agua, en la cual se echan unas cuantas gotas de ácido sulfúrico para hacerla mejor conductora. Para cubrir las planchas de platino se introducen en el vaso dos fanales de vidrio llenos de agua. Apenas pasa la corriente, desprendense burbujas de gas alrededor de las placas, subiendo á la parte superior de cada fanal. Uno de estos gases es hidrógeno y el otro oxígeno (1), y el volumen del primero es siempre

(1) Ya es sabido que es fácil distinguir estos dos gases: un fósforo recién apagado se vuelve á encender casi al punto en la probeta de oxígeno; si se le acerca encendido á la probeta de hidrógeno en la que se ha dejado penetrar un poco de aire, al instante estalla una ligera explosión que es característica de la presencia del hidrógeno.

El primer fenómeno de descomposición conocida es el del agua, descubierto por Carlisle y Nicholson en 1800. Habiendo hecho pasar por el agua la corriente de una pila de columna, formada de discos de plata y zinc, vieron que del extremo del alambre de cobre que partía del polo negativo de la pila se desprendían burbujas gaseosas que, según reconocieron, eran de hidrógeno; el otro alambre se oxidaba rápidamente. Reemplazando el cobre por el platino, que no se deja atacar por el oxígeno, aparecían también burbujas de este gas en el polo positivo.

Para efectuar esta descomposición, se hace uso de un aparato

175 LA ELECTRICIDAD

doble del volumen del segundo. Además, el desprendimiento de oxígeno se efectúa siempre alrededor de la plancha unida al reóforo del polo positivo, al paso que el hidrógeno se desprende en el negativo.

Dase el nombre de *electrolisis* ó *electrolización* á la operación mediante la cual se resuelve con la pila un compuesto químico en sus cuerpos constitutivos, llamándose *electrolito* al cuerpo sometido á la electrolisis. Los *electrodos* son las porciones de los hilos de los reóforos en que tiene efecto la descomposición (1).

Algunos años después del experimento de la descomposición del agua por la corriente voltaica, este nuevo método de análisis dió ocasión al ilustre Davy para hacer muchos y brillantes descubrimientos. Hasta entonces se había considerado la potasa, la sosa, etc., como cuerpos simples, y Lavoisier, que sospechaba que estos álcalis eran compuestos, no había podido probarlo. El químico inglés consiguió hacer esta descomposición, y en un mismo año, el de 1807, descubrió los cinco metales siguientes: potasio, sodio, bario, estroncio y calcio. He aquí en qué términos describe el experimento que le condujo al descubrimiento del primero de ellos:



Fig. 164.—Descomposición de los metales alcalinos por la pila.

“Coloqué, dice, un pequeño fragmento de potasa en un disco aislador de platino que comunicaba con el lado negativo de una pila eléctrica de 250 elementos (cobre y zinc) en plena actividad, y puse luego en contacto con la cara superior de la potasa un alambre de platino que comunicaba á su vez con el lado positivo. Todo el aparato funcionaba al aire libre. En tales circunstancias manifestóse una acción muy viva, y la potasa empezó á derretirse en sus dos puntos de electrización. En la cara superior (positiva) sobrevino una gran efervescencia, producida por el desprendimiento de un fluido elástico; de la inferior (negativa) no se desprendía ningún fluido elástico, pero aparecieron en ella *globulillos de un fuerte brillo metálico, muy parecidos á los globulillos de azogue*. Conforme se iban formando algunos de ellos, ardían con explosión y con llama intensa; otros perdían poco á poco su brillo, quedando por fin cubiertos de una capa blanca. Estos globulos formaban la substancia que yo buscaba; era un principio combustible particular, *la base de la potasa, el potasio.*”

Véase cómo se reproduce hoy el memorable experimento de sir Humphry Davy: Sobre una plancha de platino empalmada al polo positivo de una pila (fig. 164) se pone un fragmento de potasa, en cuya cara superior, ahuecada convenientemente, se echa un glóbulo de azogue. El reóforo negativo de la pila penetra en éste. Cerrado así el circuito, da principio la electrolisis; sobre el platino aparecen burbujas gaseosas de mercurio, y pasa potasio al azogue disolviéndose en él y formando una amalgama que lo subtrae al contacto del aire. En seguida se expulsa el mercurio de la amalgama por el calor que le comunica una corriente de gas hidrógeno seco, y se recoge el potasio puro.

La electrolisis de la sosa, de la barita y de la cal se efectúa del mismo modo. La magnesia y la alúmina resisten á la descomposición electrolítica; pero si, en vez de emplear estas bases, se someten á la pila los cloruros de magnesio y de aluminio en es-

(1) Faraday, que ideó estas expresiones, ha dado también el nombre de *catodo* al electrodo unido con el polo negativo de la pila, y el de *anodo* al electrodo positivo. Los productos de la descomposición eléctrica se llaman *iones*; la palabra *caciones* designa á los que van á parar al *catodo* y *aniones* á los que se dirigen al *anodo*. El agua es un *electrolito*, puesto que la pila separa sus dos *iones*, el oxígeno y el hidrógeno; éste es el *cación* y aquél el *anión*.

tado de fusión por el calor, se obtienen también ambos metales, que se dirigen al polo negativo.

En todos los compuestos binarios conductores que se han sometido á la acción electrolítica, el metal es el que se dirige siempre al electrodo negativo y el metaloide al positivo. Todos los yoduros, bromuros y cloruros descompuestos por la pila se hallan en este caso, siendo el yodo, el bromo y el cloro los que se dirigen al polo positivo, es decir, que hacen las veces del elemento *electro-negativo*, mientras que el metal hace las del *electro-positivo*.

La electrolisis de las sales produce fenómenos más complejos. Si se trata de una sal metálica diluida en agua, por ejemplo de una disolución de sulfato de cobre, el metal pasa al polo negativo; el oxígeno del óxido y el ácido libre se dirigen juntos al electrodo positivo. Fácilmente se comprueba esto con un tubo en forma de U en el cual se echa la disolución y cada uno de cuyos brazos se pone en comunicación por medio de un alambre de platino con uno de los polos de una pila. Entonces se ve cómo aparecen burbujas de oxígeno sobre el hilo positivo, y cómo se cubre el otro hilo de un depósito rojo de cobre. Si se hace este experimento empleando como reóforos alambres ó planchas de cobre, el oxígeno desprendido forma con el metal del electrodo positivo óxido de cobre, que combinándose con el ácido sulfúrico libre, forma de nuevo sulfato de cobre, de modo que la disolución subsiste siempre en el mismo estado de saturación (1).

La electrolisis de una sal alcalina no difiere de la de las sales metálicas sino por una reacción química secundaria, fácil de explicar. Consideremos una sal de sosa, el sulfato, y echemos su disolución en el tubo en forma de U, después de colorarla con jarabe de violeta. Tan luego como pasa la corriente, la disolución se colora de rojo en el polo positivo y de verde alrededor del electrodo negativo, desprendiéndose burbujas de oxígeno é hidrógeno de los dos polos como en la descomposición del agua. Y es que, en efecto, el metal pasa al polo negativo, pero el sodio descompone el agua, forma sosa con su oxígeno y deja en libertad al hidrógeno. Por lo que hace al ácido, pasa con el oxígeno del óxido al polo positivo.

En la electrolisis del agua ó de cualquier otro compuesto binario ocurre una circunstancia digna de mención, y es que la descomposición parece ocurrir únicamente alrededor de los dos electrodos ó en su contacto; tan sólo en estos puntos aparecen burbujas gaseosas, ya de oxígeno ó bien de hidrógeno, no pareciendo sino que en el resto de la masa la corriente permanezca inactiva. He aquí cómo se explica esta aparente anomalía. Sea 1, 2, 3, 4, 5, 6 (fig. 166) una fila de moléculas de agua situadas entre los electrodos: cuando pasa la corriente, todas estas moléculas sin excepción se descomponen en sus dos elementos O, H, oxígeno é hidrógeno. Todos los átomos de oxígeno se di-

(1) Veremos utilizada esta propiedad en *galvanoplastia*, en la que importa mucho mantener constante la composición de los baños metálicos. Dase el nombre de *electrodos solubles* á los que se forman con el metal que entra en la disolución salina sometida á la acción electrolítica.

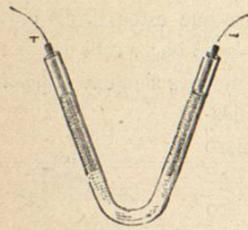


Fig. 165.—Electrolisis de una sal metálica

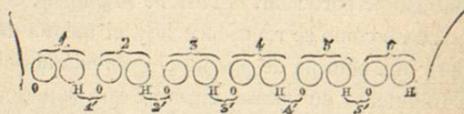
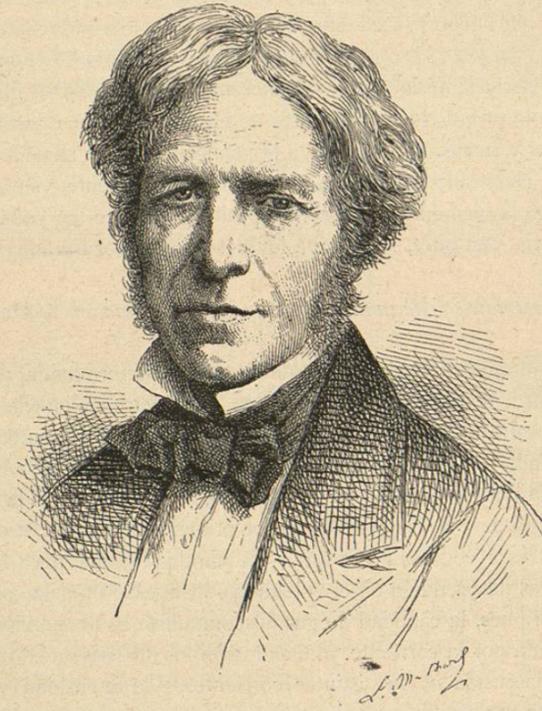


Fig. 166.—Transporte de las moléculas descompuestas en la electrolisis del agua

rigen hacia el electrodo positivo, y los del hidrógeno al negativo; pero en esta marcha incesante el átomo de oxígeno de la molécula 1 encuentra al átomo de oxígeno de la molécula 2 y se combina de nuevo, y así sucesivamente, de suerte que cada molécula de agua descompuesta se reforma, por decirlo así, no exceptuándose más que los átomos extremos O de la molécula 1 que se desprende en el polo positivo, y H de la molécula 6 que se desprende del mismo modo en el negativo.

Esta teoría, discurrida por el físico sueco Grotthuss, basada en la movilidad ó libre



MIGUEL FARADAY

transporte de las moléculas de los electrolitos, concuerda con el hecho general de que no hay electrolisis si el cuerpo no se halla en estado líquido; ó bien, si á veces se manifiesta en los líquidos pastosos, es únicamente en razón de su fluidez (1).

## II

### LEYES DE FARADAY

El nombre de *voltámetro* dado por Faraday al aparato que sirve para descomponer el agua ú otros compuestos binarios, indica claramente que, entre los fenómenos de electrolisis y la corriente de pila que los da origen, existe una relación constante que puede servir para medir esta corriente. Y en efecto, el ilustre físico inglés ha descubierto

(1) Es interesante citar aquí la opinión del sabio Clausius, resumida por Maxwell en su obra *Electricity*: "Clausius, que ha estudiado detenidamente la teoría de la agitación molecular de los cuerpos, supone que las moléculas de todos ellos se hallan en constante estado de agitación, pero que en los sólidos cada molécula

las leyes que rigen á estos fenómenos, justificando, como veremos, el nombre arriba citado. Estas leyes son tres: al enunciarlas, nos limitaremos á decir sucintamente cómo se las comprueba por la práctica.

La primera ley es relativa á la igualdad de la acción química en todas las partes del circuito. Para comprobarla, basta intercalar en el circuito cierto número de voltímetros y recoger los gases que se desprenden en cada uno de ellos midiéndolos separadamente. Otro tanto se hace con el gas que procede de la reacción química efectuada en el seno de cada molécula de la pila. De este modo se ve que, en un tiempo dado, las cantidades de hidrógeno procedentes de cada voltímetro intercalado en el circuito son iguales, y que sucede lo propio con el hidrógeno recogido en cada elemento de la pila. El resultado sería el mismo si en los diferentes voltímetros se hiciese conductora al agua añadiéndole proporciones diferentes de un mismo ácido, ó distintas sustancias, como sales, ácidos y álcalis. Por último, la ley enunciada sigue siendo verdadera, cualquiera que sea el electrolito sometido á la acción de la corriente, viéndose que en cada voltímetro ó en cada elemento de pila se deposita ó aparece en cada polo la misma cantidad de materia. Así pues, la primera ley descubierta por Faraday se puede formular de este modo:

*La acción electrolítica de una corriente es la misma en todas las partes del circuito.*

Supongamos ahora que una corriente de intensidad determinada, después de atravesar un voltímetro, se bifurca y pasa por dos voltímetros idénticos al primero. He aquí lo que demuestra la experiencia en este caso: Si los dos voltímetros que reciben la corriente bifurcada presentan la misma resistencia al paso de la corriente y reciben por consiguiente la misma cantidad de electricidad, se hallará en cada uno de ellos la mitad de la cantidad de gas desprendida en el primer voltímetro; si ofrecen desigual resistencia, los gases recogidos no lo serán en cantidad igual, pero su suma lo será siempre á la del gas desprendido en el voltímetro atravesado por la corriente antes de su bifurcación. Así pues, la cantidad de gas descompuesto es proporcional á la de electricidad suministrada por la corriente. Midiendo con los instrumentos que más adelante describiremos las intensidades de distintas corrientes, ó la intensidad variable de una misma, Faraday ha reconocido que las cantidades de gas desprendidas durante un tiempo determinado son proporcionales á las intensidades de las corrientes.

no excede jamás de cierta distancia de su posición primitiva, al paso que cualquier molécula de los fluidos, después de desviarse á cierta distancia de su posición primitiva, es tan libre de alejarse aún más como de retroceder. De aquí resulta que las moléculas de un fluido en reposo aparente cambian continuamente de posición, y pasan sin regularidad alguna de una parte del fluido á otra. Clausius supone que en un fluido compuesto no tan sólo se desvían de este modo las moléculas compuestas, sino que, en las colisiones que ocurren entre ellas, se separan con frecuencia y cambian de compañeras, de suerte que el mismo átomo individual está asociado en cierto momento con un átomo de especie opuesta, y en otro momento con un nuevo átomo.

„Clausius supone que siempre existe en los líquidos esta manera de ser, pero que cuando una fuerza electromotriz actúa sobre el líquido, los movimientos que antes efectuaban las moléculas indiferentemente en todos sentidos, sufren entonces la influencia de la fuerza electromotriz, de suerte que las que se cargan positivamente tienen mayor propensión á dirigirse hacia el cátodo que hacia el ánodo, y las cargadas negativamente siguen opuesto camino. Por consiguiente, las moléculas del cation se precipitarán hacia el cátodo en sus intervalos de libertad; pero se detendrán continuamente en su camino porque se juntan por un momento con las moléculas del anión, que se precipitan también á través de la masa, aunque en dirección contraria.“

Fácilmente se ve la analogía que existe entre este modo de ver de Clausius y la teoría de Grotthuss que dejamos someramente expuesta.

Por lo tanto, se puede formular en los siguientes términos la segunda ley de los fenómenos de electrolisis:

*La cantidad de gas desprendida por minuto es una medida absoluta de la intensidad media de la corriente durante este minuto; y la cantidad total de gas es la medida de la intensidad total de la corriente.*

La tercera ley descubierta por Faraday determina la proporción de las cantidades electrolizadas por una misma corriente, cuando se someten á su acción sustancias químicamente distintas. Supongamos, por ejemplo, que se hace atravesar á la corriente de una pila una serie de vasos que contengan los electrolitos siguientes: agua, yoduro de plomo fundido, cloruro de estaño fundido y cloruro de plata; entonces se advierte que por cada 32'5 miligramos de zinc disueltos en cualquiera de los elementos de la pila se produce

1	miligramo de hidrógeno
8	— de oxígeno
103'5	— de plomo
127	— de yodo
59	— de estaño
35'5	— de cloro
108	— de plata

Ahora bien, 32'5, 1, 8, 103'5, 127, 59, 35'5 no son otra cosa sino los equivalentes químicos de los elementos. De donde se desprende esta ley, cuya importancia no necesitamos encarecer:

*Cuando una misma corriente actúa químicamente sobre muchos electrolitos, los pesos de los elementos separados por la electrolisis son proporcionales á los equivalentes químicos de estos elementos.*

En resumen, las cantidades de electricidad que están en movimiento en la corriente de una pila están en relación constante con las cantidades de acción química; y según lo ha dicho Tyndall al mencionar estos descubrimientos de su compatriota: „Las descomposiciones de la corriente voltaica están tan definidas en su naturaleza como las combinaciones químicas que han dado origen á la teoría atónica. Esta ley de las descomposiciones químicas figura por su importancia en la misma categoría que la ley de las proporciones definidas de la química.“

## III

## CORRIENTES Y PILAS TERMO-ELECTRICAS

Cuando se hace variar entre 10° y 150° la temperatura de una turmalina, ésta se electriza; las dos mitades del cristal adquieren electricidades contrarias, quedando en medio un espacio neutro. Pero es de notar que no subsiste este estado sino mientras la temperatura varía; pues tan luego como se fija, desaparecen las señales de electrización. Esta propiedad, ha largo tiempo conocida, no es solamente peculiar de la turmalina, sino también de algunas otras sustancias cristalinas, como el topacio, el silicato de zinc, el espato, el cristal de roca, el azúcar, etc., por cuya razón les ha dado Bréwster el nombre de *piro-eléctricas*. Gauguin, uno de nuestros más ilustrados electricistas contemporáneos, reunió por los polos del mismo nombre una serie de turmalinas electrizadas de tal suerte, y reconoció que el efecto producido era mucho mayor; pero po-

niéndolas punta con punta y por sus polos opuestos, vió que la especie de pila así formada daba tan poca electricidad como cada uno de estos elementos de por sí.

De todos modos, estos experimentos prueban que el calor es un generador de electricidad, lo mismo que el frotamiento, que las acciones químicas, etc. Vamos á ver que puede servir para engendrar corrientes eléctricas y para construir verdaderas pilas. El descubrimiento de esta clase de corrientes, llamadas por tal causa *corrientes termo-eléctricas*, data de unos sesenta años. Seebeck, físico de Berlín, hizo en 1821 el siguiente

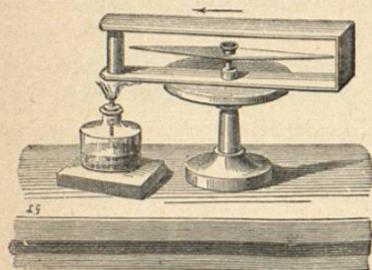


Fig. 167.—Experimento de Seebeck

experimento: Dobló una tira de cobre formando con ella los tres lados de un rectángulo, cuyo cuarto lado era un cilindro de bismuto soldado al cobre: calentando entonces una de las soldaduras con la llama de una lámpara de alcohol, reconoció que esta operación producía una corriente eléctrica que iba, como lo indica la flecha de la figura 167, de la soldadura caliente á la fría pasando por la tira de cobre. Enfriando la misma soldadura, se obtiene también una corriente, pero de dirección contraria, dependiendo en ambos casos su intensidad de la diferencia de temperatura de la soldadura de ambos metales. El físico berlinés aprovechó, para reconocer la existencia de las corrientes de tal modo engendradas, el descubrimiento, reciente á la sazón, de la influencia de las corrientes eléctricas sobre la aguja imanada, hecho por Ørstedt. Entre los dos lados paralelos del rectángulo de cobre se ve una aguja de éstas puesta sobre un eje vertical. Apenas cambia la temperatura de las soldaduras, la aguja imanada denota con su desviación el nacimiento de la corriente.

Desde 1821 se han hecho importantes trabajos sobre las corrientes termo-eléctricas, habiéndose reconocido desde luego que se las podía producir con metales distintos, pero que su dirección é intensidad dependen de la clase de los metales soldados. Por ejemplo, la corriente que en el experimento de Seebeck va de la soldadura caliente á la fría por el cobre, iría en sentido contrario si se sustituyera el bismuto con antimonio. He aquí, según los experimentos de Becquerel, una serie de metales colocados en tal orden, que la corriente, al atravesar la soldadura calentada, va del metal que sigue al que le precede en la serie y con el cual está asociado:

*Antimonio, hierro, zinc, plata, oro, cobre, estaño, plomo, platino y bismuto.*

El antimonio y el bismuto son los que dan las corrientes termo-eléctricas más intensas; según Becquerel, cuando una de las soldaduras está á 0° y la temperatura de la otra comprendida entre 40° y 50°, la intensidad de la corriente es proporcional á la temperatura; pasando de 50°, crece cada vez menos hasta ser insensible en un punto que depende del par de metales asociados, ó sea hacia los 300° en un par cobre-hierro, hacia los 225° en un zinc-plata, algo más de 150° en uno oro-zinc, etc.

Las corrientes termo-eléctricas se engendran también cuando, en lugar de formarse el circuito con dos metales diferentes, no comprende más que un solo metal. Seebeck lo había comprobado ya así con respecto á los metales de estructura cristalina, como el

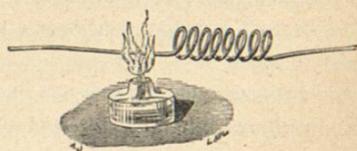


Fig. 168.—Corriente termo-eléctrica en un alambre de metal homogéneo

antimonio y el bismuto. Pero Becquerel ha obtenido también corrientes con metales homogéneos; sólo que es menester que la propagación del calor en el metal no se haga del mismo modo á una parte y otra del punto calentado, á consecuencia de alguna diferencia en la estructura del metal. Así por ejemplo, cuando se coge un alambre de platino y se hace en él un nudo, ó se enrolla una parte de él en hélice (fig. 168), nace una corriente cuando se calienta una porción del alambre inmediato á la hélice ó al nudo. Strugeon y Magnus han observado el mismo fenómeno en un hilo continuo, por ejemplo en una barra de acero, que tenga una parte templada y la otra recocida.

¿Cuál es la causa de este modo de producirse la electricidad? ¿Cómo actúa el calor para descomponer la electricidad neutra del cuerpo, para establecer entre las dos par-

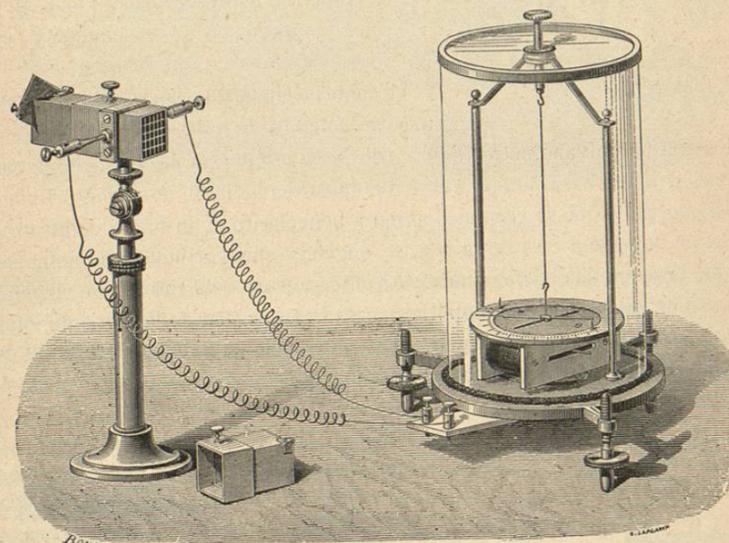


Fig. 169.—Pila termo-eléctrica ó termo-multiplicador de Nobili

tes de los circuitos diferencias de potencial que son causa de la producción de corrientes constantes? Según Becquerel, la propagación del calor en un conductor cualquiera debe de ir acompañada constantemente de un movimiento de electricidad. Cuando el circuito es homogéneo á una y otra parte del punto calentado, las corrientes obtenidas son de sentido contrario y de la misma intensidad y se destruyen mutuamente; si hay alguna diferencia de estructura, una de las corrientes prevalece sobre la otra, y así se conoce por la acción de la aguja en el galvanómetro.

En concepto de Le Roux, la causa de los fenómenos termo-eléctricos es la fuerza electro-motriz que se desarrolla al ponerse en contacto dos substancias heterogéneas, fuerza que aumenta con la temperatura, contribuyendo también á los efectos termo-eléctricos otras fuerzas electro-motrices que residen en la masa de cada substancia, cuando su temperatura no es uniforme.

Se han utilizado los fenómenos que acabamos de describir para construir pilas especiales, á las cuales se ha dado el nombre de *pilas termo-eléctricas*. Describamos algunos de estos aparatos, que casi no se usan sino para el estudio de los efectos del calor radiante, ó de diferencias de temperatura en circunstancias particulares.

La pila termo-eléctrica de Nobili (fig. 169) está formada de este modo: Una serie de