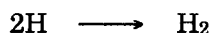
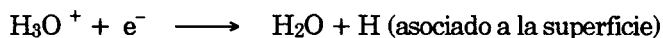


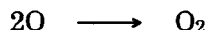
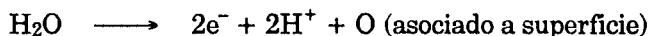
# Historia de la electrólisis\*

Keith J. Laidler\*\*

El mejor lineamiento para explicar a los estudiantes las ideas básicas de la física y la química es, indudablemente, trabajar sobre el conocimiento y comprensión de los conceptos científicos modernos que los estudiantes ya han adquirido. Cuando queremos referirnos a la electrólisis de una disolución de ácido sulfúrico, basamos nuestra explicación en la existencia de iones hidrógeno y sulfato libres. La corriente, les explicamos, es transportada a través de la disolución por estos iones. Cuando los iones hidrógeno alcanzan el electrodo negativo se combinan con electrones y se libera hidrógeno gaseoso.



Cuando los iones sulfato alcanzan el electrodo positivo no ceden sus electrones, ya que es más fácil que las moléculas de agua se involucren en el proceso



Estos procesos pueden ser discutidos a diferentes grados de profundidad, dependiendo del nivel de comprensión de nuestros estudiantes.

Con seguridad, ésta es la única aproximación inicial satisfactoria al problema. Sin embargo, tiene un importante inconveniente: no da a los estudiantes una idea de la forma en la que fueron obtenidos estos conceptos modernos. Los estudiantes fácilmente podrían pensar que cuando se descubrió por primera vez la electrólisis

del agua acidificada, la explicación fue obvia e inmediata. No se hace ninguna alusión a las confusiones y controversias que existieron alrededor del problema y que duraron más de un siglo. Los estudiantes podrían estar inclinados a aceptar los conceptos científicos como dogma, que se cree porque es lo que dicen los libros de texto y porque el maestro espera que sean repetidos en el examen. Se deja a los estudiantes sin sentido alguno del drama que representa el descubrimiento, de lo humana y, a veces excéntrica, que es la gente que está involucrada en el establecimiento de los conceptos que hoy aceptamos. Los estudiantes nunca podrían cuestionarse sobre los conceptos modernos y podrían no estar equipados para lograr aumentar más nuestra comprensión de los problemas científicos.

Obviamente no existe en ningún currículo el tiempo suficiente para ocuparse de la historia de la ciencia en muchos de sus aspectos, pero creo que sería útil para el maestro dedicar algo de su tiempo a considerar alguno de estos casos de la historia. James Bryant Conant ha manejado algunos de éstos (ver referencia al final del artículo), y en este artículo yo consideraré a la electrólisis.

## Electrólisis del agua

La primera evidencia clara de la electrólisis del agua fue publicada en 1800 por William Nicholson (1753-1815) que había hecho su trabajo en colaboración con Anthony Carlisle (1768-1840). Esta investigación tiene un trasfondo interesante. El 20 de marzo de 1800, Alessandro Volta (1749-1827) de la Universidad de Pavía, había enviado a Sir Joseph Banks (1743-1820), que era el presidente de la Royal Society, una carta describiendo las «pilas voltaicas» que acababa de construir. Cada una de ellas consistía de una serie de discos de dos metales diferentes, tales como plata o zinc, separados por papel humedecido con salmuera, y Volta encontró que se producía una corriente eléctrica. Banks presentó el

\* Tomado con autorización del autor, de *CHEM 13 NEWS*, noviembre de 1989.

Traducción: Irene María Artigas Albarelli.

\*\* Departamento de Química, Universidad de Ottawa, Ottawa ON K1N 6N5.

trabajo a la Royal Society el 26 de junio de 1800, y ese mismo año fue publicado en *Philosophical Transactions*.

Poco tiempo después de recibir la carta de Volta, Sir Joseph Banks la enseñó a varias personas, incluyendo a Carlisle, un hábil y elegante cirujano de Londres, a quien más adelante se le otorgaría un título de nobleza y nombrarían presidente del Colegio de Cirujanos. Carlisle informó a Nicholson de las pilas voltaicas; Nicholson era un científico aficionado y capaz que se había convertido en un exitoso escritor científico y fundado el *Nicholson's Journal*, la primera publicación científica independiente. Nicholson y Carlisle construyeron inmediatamente sus propias pilas voltaicas, utilizando a menudo medias coronas como discos de plata. Cuando sumergieron alambres de cobre de una pila en agua, se desprendía hidrógeno gaseoso de uno de los alambres y el otro se oxidaba. Encontraron que con los alambres de platino o de oro también se desprendía hidrógeno de uno de ellos y oxígeno del otro. Nicholson anunció estos resultados en su publicación, y el artículo apareció en julio de 1800, antes de que la contribución de Volta fuera publicada.

### El dilema

El descubrimiento de Nicholson y Carlisle de que la electricidad puede producir, a partir de agua, hidrógeno y oxígeno, ocasionó una revuelta que ningún otro descubrimiento científico había ocasionado. La sorpresa no era tanto el hecho de que los gases fueran producidos, sino en dónde eran producidos. El enigma era por qué los gases se producían por separado en los dos alambres; en palabras de Nicholson:

“Encontramos, con no poca sorpresa, que el hidrógeno se liberaba por el contacto con un alambre, mientras que el oxígeno (sic) se fijaba en combinación al otro alambre a una distancia de casi dos pulgadas.”

Podemos ver lo ocurrido de la siguiente manera: imagínense al agua en el alambre del cual se libera hidrógeno. ¿Por qué no se libera oxígeno, que supuestamente se formaba de la descomposición del agua, del mismo lugar? ¿Cómo y por qué se buscaba una forma de atravesar la disolución y aparecer únicamente en el otro alambre?

Para comprender este dilema debemos tratar de colocarnos en la posición de los investigadores de principios del siglo XIX. La «revolución química» era reciente y se debía en gran parte al gran químico francés Antoine Lavoisier (1743-1794). Lavoisier había desplazado la vieja teoría del flogisto por la idea de que el hidrógeno y el oxígeno eran elementos químicos, y que el agua era uno de sus compuestos. La teoría atómica de Dalton vino en 1803 y con más detalle en 1808, y no fue aceptada totalmente hasta un siglo después. Las

ideas con respecto a la electricidad eran también de controversia. Muchos creían que existían dos fluidos eléctricos, aunque Benjamín Franklin (1706-1790) había insistido en que sólo había uno, que se consideraba poseían los cuerpos no-electrizados en una cierta cantidad “normal”. Un cuerpo que tuviera una cantidad mayor era considerado cargado positivamente por Franklin, mientras que otro deficiente en este fluido estaba cargado negativamente.

### ¡El agua es un elemento!

Los experimentos de Nicholson y Carlisle fueron enseñados repetidos por muchos investigadores. Uno de ellos era Johann Ritter (1776-1810) de la Universidad de Jena, que utilizó sus resultados como base de un poderoso ataque a las teorías de Lavoisier. Como buen alemán estaba orgulloso de la teoría del flogisto de sus compatriotas Johann Becker (1635-1682) y George Ernst Stahl (1660-1734). Además, en el contexto filosófico, no estaba de acuerdo con la hipótesis de Lavoisier de que la química debía ser una ciencia cuantitativa basada en principios de la física. Algunos de los experimentos de Ritter fueron hechos en tubos en forma de V, conectados en serie, y aún así observó el desprendimiento separado del hidrógeno y el oxígeno en los alambres que estaban conectados a la pila voltaica. A partir de esos resultados concluyó, en un artículo aparecido en 1801, que no era posible que los gases se produjeran por la descomposición del agua, ya que no había forma de que viajaran a través de la disolución hasta los alambres; decía que la verdad —y para enfatizarla lo colocó en una línea completa de su artículo— era que

“El agua es un elemento”

Desde su punto de vista, el oxígeno era agua más electricidad positiva, mientras que el hidrógeno era agua más electricidad negativa.

### Otros puntos de vista

Las ideas de Ritter llamaron considerable e inmediatamente la atención, algunas veces favorablemente y algunas otras acompañadas de indignación. El físico danés Hans Christian Oersted (1777-1851), famoso después por sus trabajos sobre electricidad y magnetismo, aceptó con gran entusiasmo la hipótesis de Ritter. Muchos investigadores británicos también aceptaron sus conclusiones, y de 1803 a 1809 el *Nicholson's Journal* publicó una serie de artículos sobre el trabajo de Ritter, artículos que Faraday estudiaría cuidadosamente después. Naturalmente, los franceses no estaban de acuerdo con el ataque a Lavoisier, y el Institut de France formó un comité que trabajara el asunto. Su director era Georges Cuvier (1769-1832), famoso como zoólogo y paleontólogo, pero que también dominaba las ciencias físicas. Cuvier era un hombre con amplio criterio y, en su artículo que apareció más adelante en 1801, aceptó

que la teoría de Ritter era razonable. También sugirió otras dos posibilidades. Una decía que existía algún mecanismo todavía desconocido, por el cual los gases y otros materiales podían viajar de forma invisible a través de la disolución. La otra decía que el agua no tenía una composición constante, idea que había sido expuesta y mantenida fuertemente por el químico francés Claude-Louis Berthollet (1748-1822). Según este último punto de vista, la «acción galvánica» podía obtener hidrógeno y oxígeno a partir del agua en diferentes lugares de la disolución, sin descomponerla completamente, sino modificando simplemente su composición. Sin embargo, este argumento no convenció a muchos, ya que Lavoisier y otros científicos habían encontrado que el agua tiene una composición constante.

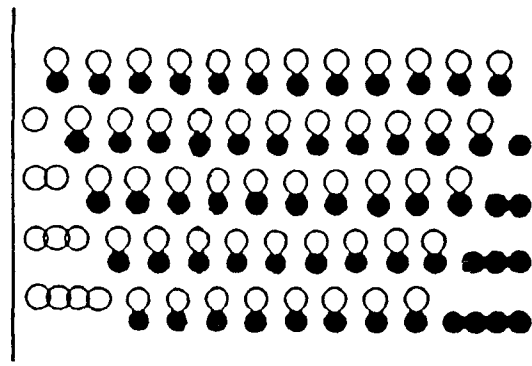
### El mecanismo de Grotthuss

En 1806, Theodor von Grotthuss sugirió una teoría que parecía proveer un mecanismo satisfactorio de transporte de materiales a través de disoluciones. Mientras era estudiante en Italia, postuló que la acción galvánica polariza las moléculas de agua a tal grado que los elementos pueden pasar a través de la disolución en direcciones opuestas, manteniéndose unidos siempre a un «compañero» hasta que son soltados en los polos.

El proceso, representado en la figura 1, es algo parecido a lo que ocurre en un “cuadrado de baile” en donde cada persona pasa a lo largo de una cadena de gente, tomando continuamente las manos de los que van moviéndose en la dirección opuesta. Sabemos ahora que la teoría de Grotthuss no se aplica totalmente; en vez de esto, la corriente es transportada por los iones, que pueden moverse sin estar completamente unidos a un compañero. Sin embargo, un mecanismo muy similar al de von Grotthuss es el que se piensa puede aplicarse al movimiento de iones hidrógeno o hidróxido a través de una disolución. En el caso de un ión hidrógeno, un protón es transferido de un  $\text{H}_3\text{O}^+$  a través de una cadena de moléculas de agua. Este mecanismo es actualmente conocido como mecanismo de Grotthuss.

El problema de la electrólisis fue también considerado por Humphry Davy (1778-1829), que en 1806 expuso una teoría similar a la de Grotthuss, pero más general, ya que consideraba la electrólisis de las sales. Davy no hizo ninguna referencia al trabajo de von Grotthuss y su propuesta bien pudo haber sido totalmente independiente. Davy, además, hizo un gran uso práctico de la electrólisis preparando por primera vez los metales sodio, potasio, bario, magnesio, calcio y estroncio.

Antes de pasar a considerar el importante trabajo de electrólisis de Michael Faraday (1791-1867) debemos notar que hasta aquí todos los investigadores habían visto a los alambres sumergidos en una disolución —o «polos» como fueron llamados normalmente— como ejerciendo una «acción a distancia», siguiendo una ley cuadrática inversa. Era natural que se pensara esto,



**Figura 1.** Diagrama adaptado de uno dado por Hittorf, que muestra el tipo de mecanismo imaginado por von Grotthuss, Davy, Faraday y él mismo. La especie representada por círculos vacíos se mueve a la izquierda, quedando unido, con cada salto, a algún compañero de la especie representada por círculos completos que se mueven a la derecha. Las especies siempre están unidas a algún compañero hasta que alcanzan los electrodos.

porque en 1784, el ingeniero militar francés Charles Augustin de Coulomb (1736-1806) había inventado una sensible balanza de torsión con la cual demostró que una esfera cargada con electricidad estática ejercía su acción siguiendo una ley cuadrática inversa. Sin embargo, una de las contribuciones de Faraday fue demostrar que la situación en la electrólisis es muy diferente.

### Faraday

El trabajo de Faraday fue llevado a cabo totalmente en la Royal Institution en Londres donde siguió a Davy. Su trabajo en electrólisis estuvo, por supuesto, muy relacionado con sus investigaciones anteriores de electricidad y magnetismo. Una de sus contribuciones más tempranas, hecha en 1833, fue el demostrar que la electrólisis puede ocurrir con electricidad producida en diferentes formas, como generadores electrostáticos, celdas voltaicas y peces eléctricos. Específicamente, demostró que la electrólisis puede ocurrir si se pasa una descarga eléctrica a través de la disolución, sin necesidad de introducir alambres a la misma. Algunos de los experimentos de Faraday lo convencieron de que si la electrólisis se producía por sumergir alambres a la disolución y haciendo pasar una corriente, el efecto no podía ser explicado en términos de una fuerza con ley cuadrática inversa entre los alambres y el material en la disolución. Desarrolló un experimento usando dos disoluciones separadas una de otra por un cordón, remojado en una disolución de cloruro de sodio, y que tenía 70 pies de largo. Se desprendían gases de los alambres, y Faraday no creyó poder explicar esto en términos de una ley cuadrática inversa. Faraday también llevó a cabo un experimento en el que colocaba una disolución cerca de una fuente de electricidad estática, para que así estuviera en un campo eléctrico intenso. No ocurrió ninguna

electrólisis; en otras palabras, era necesario que ocurriera una descarga, o que fluyera una corriente. Otro argumento usado por Faraday fue que los efectos de la electrólisis no siguen líneas rectas, que seguirían en el caso de que se tratara de una ley cuadrática inversa.

La conclusión de Faraday de que la acción a cierta distancia no se aplicaba, lo llevó a descartar la palabra «polos» que había sido usada para referirse a un alambre sumergido en una disolución en un experimento de electrólisis, porque pensó que este nombre implicaba un centro de fuerza. En su lugar, por sugerencia de su amigo y médico personal Whitlock Nicholl (1786-1838) introdujo la palabra «electrodo» que es la que usamos actualmente.

El punto de vista alternativo de Faraday fue el siguiente. Consideró que el efecto eléctrico era transmitido de molécula a molécula, ya que las afinidades de los componentes del agua, o de una sal disuelta, se verían debilitadas de tal forma que cada componente sería capaz de dejar a su compañero y saltar hacia otro que estuviera cerca. En este respecto, su teoría era similar a la de von Grotthuss y Davy, con excepción de que la acción a distancia no era tomada en cuenta. Después de consultar con William Whewell (1794-1866) el director del Trinity College, Cambridge, Faraday adoptó las palabras de «anión» y «catión» para referirse a los dos componentes de una sal. Estas palabras fueron derivadas del griego *ιον* y significan «algo que se mueve»; los aniones se mueven hacia el ánodo, o electrodo positivo, los cationes hacia el cátodo, o electrodo negativo. Según Faraday, estas especies no quedan libres sino que se mueven de un compañero a otro, y por ello, Faraday no vio la necesidad del término general «ión» que Whewell también había sugerido.

### Significado del trabajo de Faraday

Hoy en día tendemos a pensar que las dos leyes de la electrólisis de Faraday son sus contribuciones más importantes a ese campo, pero aún más importantes fueron sus experimentos fundamentales y conclusiones con respecto a la forma en la que la electrólisis ocurre. Sus dos leyes no fueron descubiertas empíricamente, sino que fueron deducidas y confirmadas más adelante por él mismo con base en sus ideas sobre cómo la electricidad interactúa con una disolución. Si la electrólisis era producida por una «acción a distancia», como investigadores anteriores habían pensado, la cantidad de material depositado o desprendido dependería del potencial eléctrico y del tamaño del recipiente utilizado. Sin embargo, según Faraday, esta cantidad dependería solamente del producto de la corriente y el tiempo, es decir, de la cantidad de electricidad que pasara a través de la disolución; Faraday confirmó que esto era lo que ocurría, y ésta fue su primera ley, y como, desde su punto de vista, la electricidad se relacionaba con el debilitamiento de las afinidades entre los constituyentes de la materia, la cantidad dependería del peso equivalente de

la sustancia desprendida o depositada. Faraday nunca expresó la segunda ley en la forma explícita utilizada hoy, pero sus experimentos demostraron obedecerla.

Es interesante el notar que Faraday dedujo sus dos leyes, que sin duda alguna son correctas, a partir de ideas sobre la electrólisis que eran de gran medida incorrectas. Sabemos ahora que el efecto del flujo de electricidad no es el de disociar las moléculas en iones; que, en lugar de esto, los iones ya están presentes y el efecto de la electricidad es moverlos hacia los electrodos, donde son neutralizados. La relación entre la cantidad de electricidad y la cantidad depositada surge, no porque la electricidad se relacione con la disociación, sino porque se relaciona con la neutralización.

Las leyes de Faraday de la electrólisis tienen un significado mucho mayor que el que seguramente él les atribuyó, ya que sugirieron que la electricidad por sí misma no era continua y que las partículas de electricidad fundamentales estaban asociadas con los átomos y las moléculas. El mismo Faraday sugirió esto, pero no fue hasta años después cuando se hicieron las formulaciones definitivas sobre las relaciones entre la electricidad y la materia. James Clerk Maxwell (1831-1879) formuló lo anterior en 1873, y Hermann von Helmholtz (1821-1894) en su conferencia sobre Faraday (Faraday Lecture) en 1881 señaló que con base en el trabajo de Faraday:

“nos es imposible evitar concluir que la electricidad ...se divide en porciones elementales definidas, que se comportan como átomos de electricidad”.

En 1891, el físico irlandés George Johnstone Stoney (1826-1911) sugirió por primera vez la palabra *electrón* para la unidad de electricidad.

### ¿Se encuentran los iones libres en una disolución?

A principios de la década de 1850 en la Real Academia de Münster, Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) empezó a investigar la conductividad de las disoluciones. Su enfoque particular al problema fue el de hacer medidas de los cambios de concentración que se llevan a cabo en las cercanías de los dos electrodos durante el paso de corriente, y para este propósito diseñó recipientes especiales. Se dio cuenta de que los cationes y los aniones se movían a diferentes velocidades e introdujo el concepto de “número de transporte”, que es la fracción de corriente transportada por un ión particular. Al principio, aceptó el punto de vista de Faraday y von Grotthuss de que los cationes y los aniones no están nunca completamente libres de sus compañeros (ver figura 1). Sin embargo, después de 1857, cambió su posición cuando el físico alemán Rudolf Clausius (1822-1888) sugirió que en una disolución existe un número pequeño de iones libres y que éstos son los que transportan la corriente. Clausius se vio impactado por el hecho

de que la ley de Ohm (la corriente es proporcional al voltaje) era aplicable a una disolución. En el caso de que fuera necesario que el potencial eléctrico debilitara las afinidades químicas para que ocurriera la electrólisis, uno esperaría que hubiera un voltaje «umbral» (tensión crítica) bajo el cual no habría flujo de corriente. Sin embargo, no parecía haber evidencia de tal umbral ni de la consecuente falla de la ley de Ohm; el mismo Hittorf buscó este umbral y no lo encontró. Entonces, la proposición de Clausius parecía razonable, y sólo había un paso para la sugerencia que Arrhenius haría después de que los iones libres existían en cantidades sustanciales.

Un poco después, al final de la década de 1860, Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840-1910) comenzó una importante serie de investigaciones sobre la conductividad de disoluciones; este trabajo fue iniciado en la Universidad de Göttingen y continuado durante la siguiente década en Zürich, Darmstadt y Würzburg. Kohlrausch estaba más interesado en experimentos que en teorías, y una de sus innovaciones más importantes fue el uso de corrientes alternas, utilizando un receptor de teléfono para responder a éstas. Las corrientes alternas, producidas por máquinas (llamadas después dinamos) basadas en el gran trabajo de electromagnetismo de Faraday, tienen la ventaja de eliminar la acumulación de materiales en los electrodos, lo que ocurre cuando se usan corrientes directas; esta complicación se conoce como polarización. Kohlrausch también redujo la polarización utilizando electrodos esponjosos de grandes áreas. Así fue capaz de obtener, por vez primera, medidas precisas de conductividad para una variedad de disoluciones, a lo largo de una amplia gama de concentraciones.

### Arrhenius

El escenario estaba entonces listo para el verdadero gran avance en este campo, la teoría de disociación electrolítica de Arrhenius. Svante August Arrhenius (1859-1927) la había sugerido, aunque no muy explícitamente, en su tesis de 1884 en la Universidad de Uppsala, y su proposición clara de la teoría apareció en 1887, en el primer volumen de *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Según Arrhenius, en disolución existe un equilibrio entre un electrolito AB y sus iones  $A^+$  y  $B^-$ :



La corriente es transportada casi totalmente por estos iones libres, que se mueven independientemente hacia los electrodos, en lugar de ser transportados de compañero a compañero como se pensaba anteriormente. Las variaciones de conductividad con respecto a la concentración eran explicadas satisfactoriamente en términos de este equilibrio.


Así que tuvieron que pasar ochenta años a partir de

la electrólisis del agua hecha por Nicholson y Carlisle para poder explicarla correctamente. Tuvo que pasar otro cuarto de siglo para que la revolucionaria idea de Arrhenius fuera aceptada generalmente. Existió una fuerte oposición de ciertas partes; algunos científicos prominentes preferían explicar los resultados en términos de una teoría que incluía a la hidratación de moléculas no-disociadas. Estos críticos encontraban cierto alivio en el hecho de que las sales y los ácidos y bases fuertes presentaban desviaciones a las predicciones de la teoría de Arrhenius. Sin embargo, esto no se debe a que Arrhenius estuviera mal al sugerir que ocurría una disociación en iones, sino porque no pensó que los electrolitos fuertes se disociaban completamente en disolución. Al final de su vida, Arrhenius se rehusó obstinada y, a veces hasta pedantemente, a modificar su teoría, y a aceptar que el comportamiento de los electrolitos fuertes debía explicarse no en términos de una disociación parcial sino en términos de las interacciones entre los iones. Sin embargo, la gran importancia de la teoría de Arrhenius se desprende de su osada sugerencia de que los iones, separados uno de otro, existen en disolución.

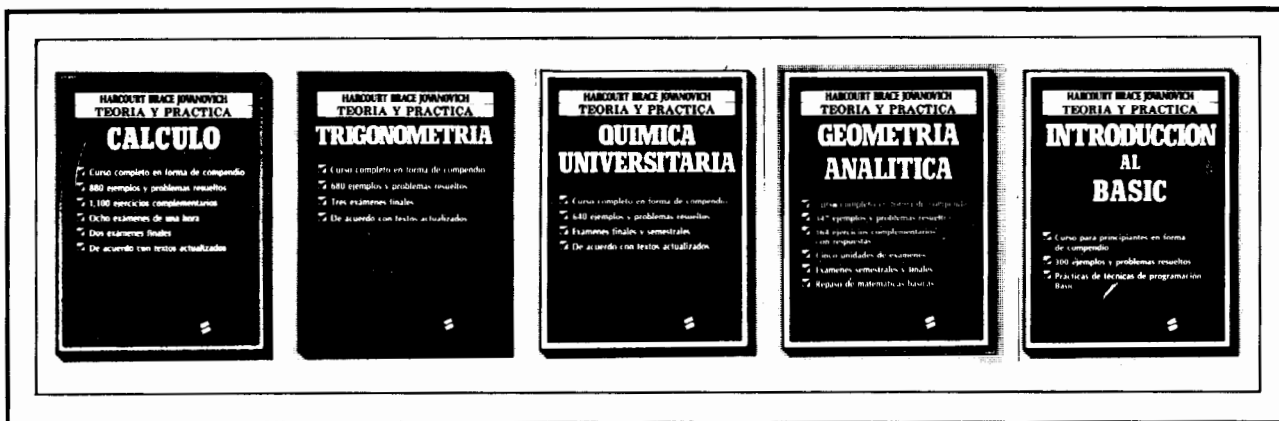
### Lecturas sugeridas

Los casos de la historia de Conant se pueden encontrar en J.B. Conant, *On Understanding Science*, Yale University Press, New Haven, 1947, y J.B. Conant (Ed.) *Harvard Case Histories in Experimental Science*, Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass., 1957. Algunos de los temas incluidos son: leyes de los gases, electricidad, combustión, la revolución química, temperatura y calor.

La mejor relación del trabajo de Faraday y sus predecesores en electrólisis se puede encontrar en L. Pearce Williams, *Michael Faraday: a Biography*, Chapman and Hall, London, 1965. Otra excelente, pero más corta relación del trabajo de Faraday es la biografía de Faraday en el *Dictionary of Scientific Biography*, hecha por Williams, (editor, C.C. Gillispie), Charles Scribner, New York, 1970-1976, 14 volúmenes. La nomenclatura electroquímica de Faraday se discute en mi artículo "What's in a name?", *CHEM 13 NEWS*, mayo 1988, pág. 10-13, en donde se hace referencia a otros trabajos más detallados.

El relato de cómo Arrhenius casi fracasó al obtener su grado en la Universidad y sus problemas con sus maestros, siempre resulta de interés para los alumnos, y se comentan brevemente en mi artículo "Chemical kinetics and the origins of physical chemistry" *Arch. Hist. Exact Sci.* **32**, 43-75 (1985), en donde se dan referencias de otros trabajos más detallados; si hay interés en este artículo, puede solicitarse una reimpresión. Un buen artículo sobre electrolitos fuertes se encuentra en J.H. Wolfenden, "The anomaly of strong electrolytes", *Ambix*, **19**, 175-196 (1972). 

SERIE  
**TEORIA Y PRACTICA**  
HARCOURT BRACE JOVANOVICH



Esta serie contiene puntos clave para el aprendizaje actualizado, conciso y completo para los primeros semestres de carreras de las áreas:

Económico Administrativa, Físico Matemática, Química y Computación.

En cada título se incluyen:

- Cursos para principiantes en forma de compendio
- Ejemplos y problemas resueltos
- Ejercicios complementarios
- Exámenes semestrales y finales
- Textos actualizados
- Repaso de conocimientos básicos



**SITESA**  
SISTEMAS TECNICOS  
DE EDICION, S.A. de C.V.

San Marcos 102, Col. Tlalpan  
Delegación Tlalpan  
Código postal 14000. México, D.F.  
Apartado Postal 22-311. México 14060 D.F.