

LA FUERZA ELECTROMOTRIZ DE POLARIZACION

Y EL POTENCIAL QUIMICO DEL HIDROGENO Y DEL OXIGENO ATOMICOS

POR VIRGILIO TEDESCHI

Si en un circuito recorrido por una corriente está intercalado un electrólito o un sistema de electrólitos entre dos electrodos, el sistema gastará o engendrará energía eléctrica, según se manifieste en él una fuerza electromotriz contraria o dirigida en el mismo sentido de la corriente. La energía eléctrica gastada es igual al producto de la fuerza electromotriz por la cantidad de electricidad que pasa, y suponiendo que la energía eléctrica se convierta totalmente en energía química, o viceversa, tendremos:

$$eq = JC \quad \text{y} \quad e = \frac{JC}{q}$$

representando q la cantidad de electricidad expresada en coulomb, J la relación entre la pequeña caloría y el joule y C las «calorías de constitución» o, si se quiere, «de ionización» absorbidas o producidas en la transformación química.

Es ésta la ecuación establecida por Lord Kelvin, la cual expresa solamente una aproximación.

Aplicando la ecuación a la transformación de un equivalente-gramo obtenemos:

$$e = \frac{JC}{F} \quad \text{o sea} \quad e = \frac{4,186 C \times}{96540} = \frac{C}{23062}$$

representando F el número de Faraday.

En el caso del elemento Daniell, por ejemplo, las calorías de substitución de un equivalente-gramo de zinc a un equivalente-gramo de cobre son 25050, y resulta $e = 1,086$ volt, valor que coincide casi exactamente con las medidas galvanométricas.

Sin embargo, Fabre, Braun y otros demostraron que una pequeña parte de la energía química puede transformarse directamente en calor, y en tal caso, la energía eléctrica es inferior a la energía química, y en otros casos, la energía eléctrica es superior, y la pila se enfría y absorbe calor del exterior. La pila Daniell pertenece a esta última categoría, o sea la energía libre que se manifiesta en el proceso de transformación que en ella se cumple, es superior al calor en el cual podría transformarse directamente la energía química.

A una conclusión idéntica a la de los autores citados, llegó teóricamente Helmholtz, basándose en el segundo principio de la termodinámica. Su ecuación final aplicable a todas las pilas reversibles es la siguiente :

$$e = \frac{JC}{F} + T \frac{\partial e}{\partial T}. \quad (1)$$

Es claro que el término de corrección es $T \frac{\partial e}{\partial T}$, que puede ser positivo (caso de la pila Daniell) o negativo, lo que sucede en la mayoría de los elementos reversibles.

De la fórmula precedente deducimos :

$$C = \frac{Fe}{J} - \frac{F}{J} T \frac{\partial e}{\partial T}.$$

Que nos dice que el calor secundario, o sea el que es absorbido o desarrollado en el proceso, es proporcional al valor del coeficiente de temperatura $\frac{\partial e}{\partial T}$, y es negativo si tal coeficiente es positivo, o viceversa. En otras palabras, si el coeficiente es positivo, o sea e aumenta con la temperatura, la pila (haciendo abstracción del calor de Joule) se enfría, y si es negativo, se calienta. Por lo demás tal coeficiente tiene, en general, valores

muy pequeños ($+ 0,000034$ en la Daniell) y, por consiguiente, no se incurre en grave error, si se calcula la fuerza electromotriz teniendo en cuenta únicamente el primer término de la fórmula de Helmholtz, o sea aplicando la ecuación de Lord Kelvin.

Esta ecuación, llamada comúnmente fórmula de Thompson (Lord Kelvin)-Helmholtz, ha sido comprobada por numerosos investigadores, principalmente por Bouty y Jahns, y puede también deducirse, siempre aplicando los principios de la termodinámica y la ecuación de Clapeyron, de la fórmula fundamental de la teoría de Nernst :

$$e = \frac{RT}{F} \log n \frac{P}{p}$$

en la cual P es la tensión de disolución del metal y p la presión osmótica de los iones del mismo metal.

¿Es la ecuación de Thompson-Helmholtz aplicable al voltámetro común, en el cual O_2 y H_2 son los productos finales de la electrólisis? Es probable, puesto que si el voltámetro en la práctica no constituye un sistema perfectamente reversible, lo es en teoría, aunque no haya sido determinado su coeficiente de temperatura. Por este último motivo, nos contentaremos con aplicar la ecuación de Lord Kelvin, o sea despreciaremos el segundo término :

$$e = \frac{4,186 \times 34000}{96540} = 1,474 \text{ volt,}$$

valor éste que coincide bastante con la fuerza electromotriz máxima de la pila de gas de Grove.

Si la fuerza electromotriz de polarización se determina durante la electrólisis, o en el primer instante después de interrumpida la corriente que ha causado el proceso electrolítico, los resultados son muy distintos.

Innumerables son las investigaciones sobre polarización a partir de las más antiguas y clásicas de Fechner, Poggendorf y Lenz (1831-1843). Según Crova y Exner, la fuerza electro-

electromotriz de polarización se mantiene igual a la corriente polarizante a medida que ésta aumenta, pero hasta cierto valor, después del cual su aumento se hace más lento, llegando a un máximo según Crova, de 2,7 volt y según Exner de 2,23 volt. Sauwinoff da valores distintos según el electrólito empleado, y Tafel y otros encuentran que la fuerza electromotriz de polarización depende también de la naturaleza de los electrodos, habiendo Koch y Wüllner obtenido hasta 3,5 volt con electrodos de platino. En general todos los investigadores están de acuerdo con Lenz, en considerar la fuerza electromotriz del voltámetro como la suma de dos fuerzas electromotrices: la del anodo y la del catodo. Así Sauwinoff para el H_2SO_4 da 2,31 volt valor que resulta de la suma de 1,20 volt al anodo y 1,11 al catodo, mientras para otros electrólitos la fuerza electromotriz de polarización resulta bastante distinta, llegando a un máximo de 2,93 volt (1,42 an. + 1,47 cat.) para el Na_2SO_4 . Según varios investigadores, la fuerza electromotriz depende no solamente del material que constituye los electrodos, sino también de sus dimensiones, y Max Le Blanc, que ha efectuado numerosas investigaciones sobre polarización con diferentes electrólitos, mediante un procedimiento que consiste en disminuir la fuerza electromotriz de la corriente que atraviesa el voltámetro provocando la electrólisis, hasta que su intensidad se anule (como es notorio tal corriente nunca se anula completamente), encontró en el caso del H_2SO_4 una fuerza electromotriz de polarización de 1,67 volt, y valores muy cercanos en el caso de otros ácidos, bases y sales alcalinas, valores, como se ve, bastante próximos al calculado mediante la fórmula de Lord Kelvin, y próximos también a la fuerza electromotriz de la pila de gas.

Los resultados obtenidos por los investigadores difieren entre sí, como se ve, lo suficiente para justificar nuevas determinaciones, al resultado de las cuales, como veremos, puede atribuirse una notable importancia teórica.

Los procedimientos que he empleado son un poco distintos

de los de otros investigadores, y están basados la mayoría de ellos en una medición de la fuerza electromotriz en el primer instante después de interrumpida la corriente polarizante.

La figura 1 es un esquema de uno de los dispositivos :

La corriente polarizante pasa por una serie de voltímetros V. Al interrumpir la corriente polarizante una especie de relais RL establece el contacto de uno de los polos de la serie de voltímetros con el electrómetro bifilar de Wolff E, mientras el otro polo está en comunicación permanente con la caja metálica del mismo y con tierra T. Durante el pasaje de la corriente, el elec-

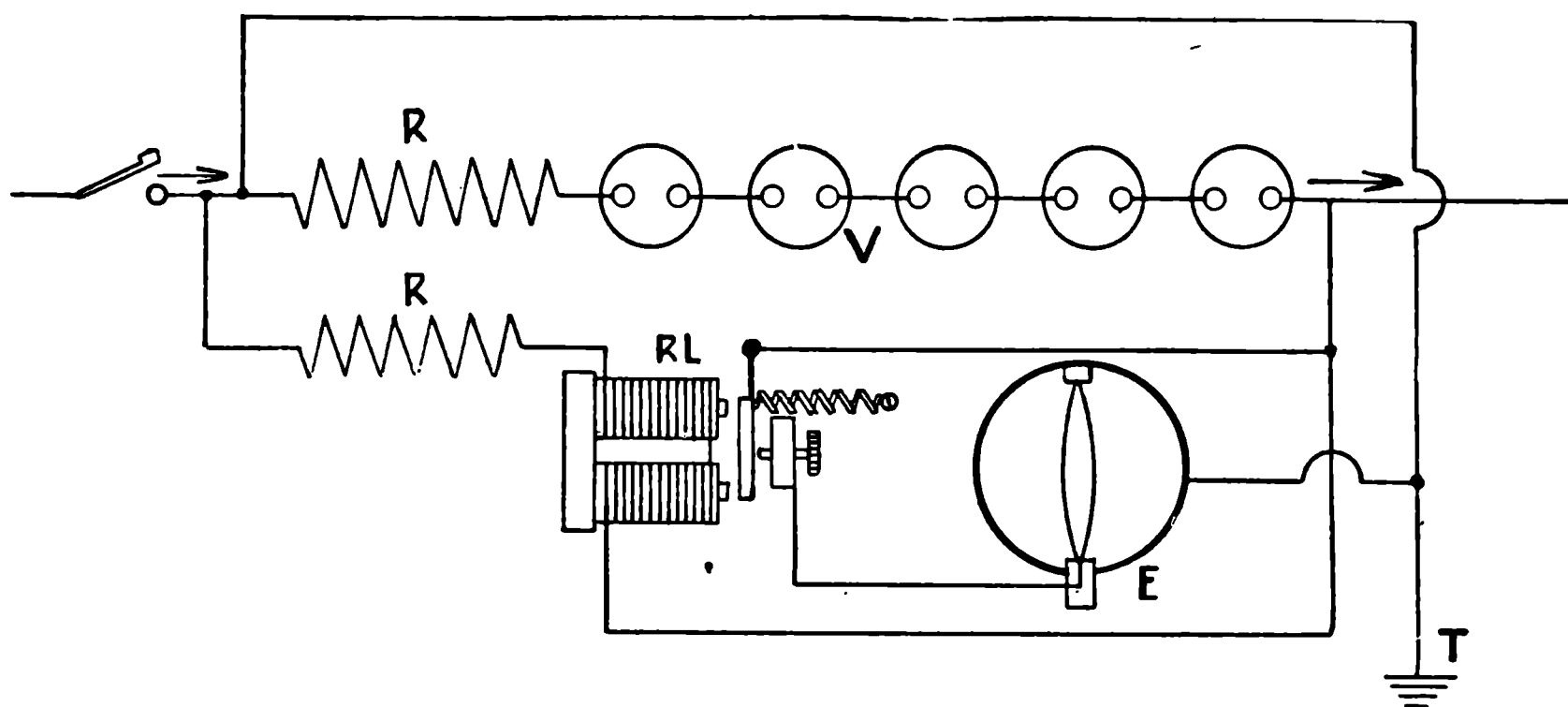


Figura 1

troimán del relais impide tal contacto. RR son dos resistencias complementarias. Entre la interrupción de la corriente polarizante, y la comunicación con el electrómetro, no transcurre sino una fracción mínima de segundo.

Otro dispositivo se basa en el procedimiento común del potenciómetro, modificado de tal manera que al interrumpir la corriente polarizante, la corriente no pase en el circuito del galvanómetro sino por un tiempo brevísimo; en caso contrario, como la fuerza electromotriz de polarización disminuye rápidamente, el desequilibrio que se establece podría comprometer la integridad del mismo galvanómetro.

El esquema del dispositivo está representado en la figura 2.

A es un acumulador de dos elementos ; C,C dos cajas de resis-

tencia, V el voltámetro con electrodos de carbón, RL el relais, que establece un contacto brevísimo con el circuito del galvanómetro G, al interrumpir la corriente polarizante. Considero superflua una descripción detallada de tal relais que fácilmente puede imaginarse. El galvanómetro debe ser muy sensible y de pequeña inercia. En algunas de mis determinaciones he usado

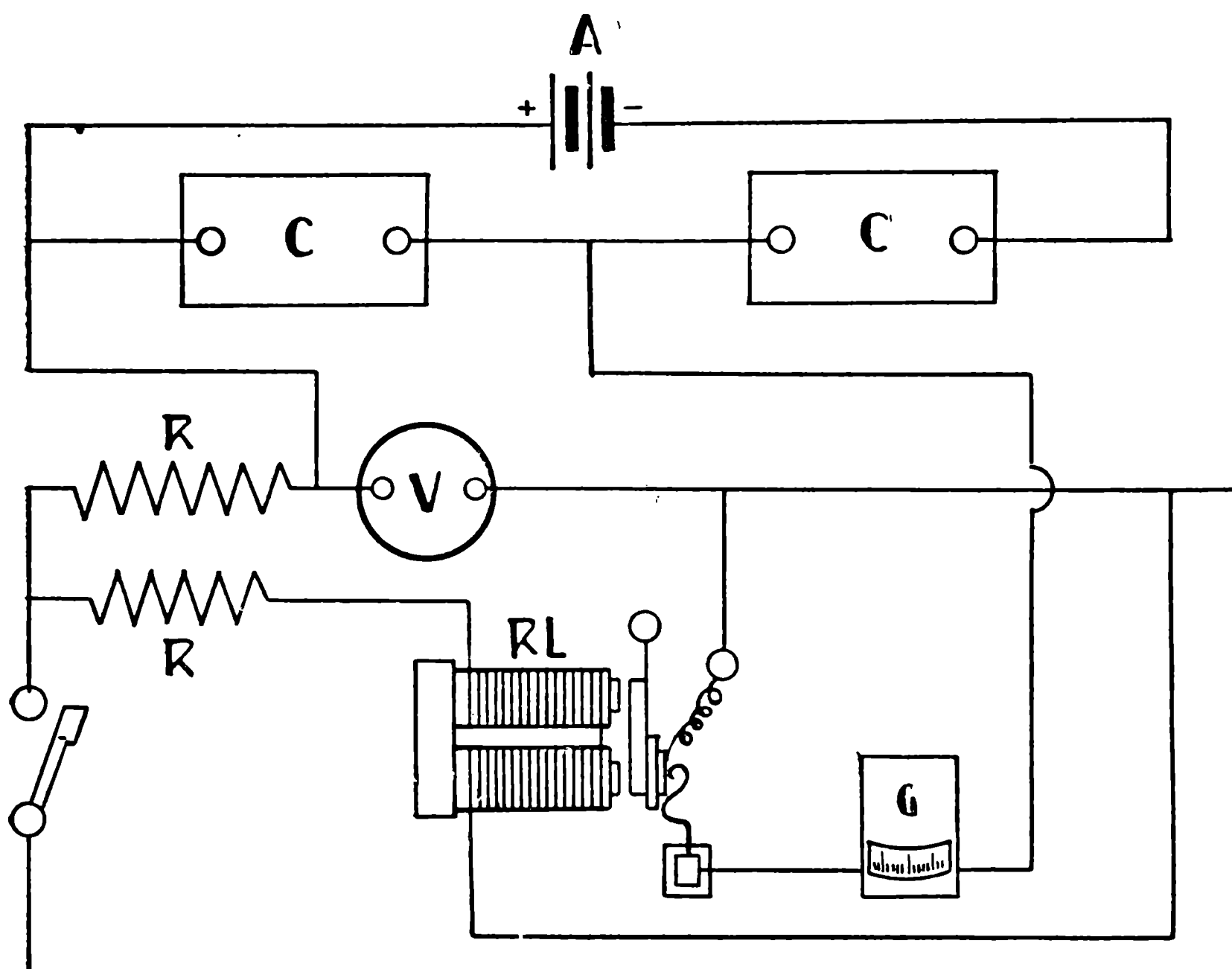


Figura 2

el oscilógrafo construido por la casa Siemens, o el electrómetro capilar de Ostwald.

Los resultados de numerosas determinaciones efectuadas pueden resumirse brevemente :

La fuerza electromotriz de polarización aumenta con la densidad de la corriente a nivel de los electrodos, y tiende a un máximo que no depende ni de la naturaleza del electrolito, si los productos finales de la electrólisis son los mismos, o sea el H_2 y el O_2 , ni de la naturaleza de los electrodos, si éstos son ina-

tacables y de estructura suficientemente porosa como para mantener ocluída cierta cantidad de gas.

La concentración de hidrogeniones y de oxidriliones de la solución no modifica la fuerza electromotriz de polarización, lo que está de acuerdo no sólo con la ecuación termodinámica de Lord Kelvin y de Holmholtz, sino también con la ecuación de Nernst basada en la teoría osmótica.

En efecto, la ecuación misma debe, en este caso, escribirse así :

$$e = \frac{RT}{F} \log n \frac{P}{p} + \frac{RT}{F} \log n \frac{P'}{p'},$$

puesto que las fuerzas electromotrices de los dos electrodos se suman.

De la fórmula precedente deducimos :

$$e = \frac{RT}{F} \log n \frac{PP'}{pp'},$$

en la cual P y P' son las tensiones de disolución del hidrógeno condensado en la superficie del catodo, y del oxígeno condensado en la del anodo, tendiendo este último, asociándose al agua, a pasar en solución en forma de iones OH'. Ahora bien, pp' es el producto de las presiones osmóticas de los hidrogeniones y de los oxidriliones, producto que no se altera al modificarse la concentración de una de las dos especies de iones, siendo proporcional al producto de las concentraciones de los H y OH que, como es notorio, se mantiene constante.

Los valores de la fuerza electromotriz de polarización, a partir de una intensidad de corriente suficiente para producir un desarrollo bastante abundante de gas, oscilaron entre 2,41 volt y 2,78 volt, habiendo alcanzado este último valor, con una gran intensidad de la corriente polarizante, y por consiguiente con un valor elevado de la densidad de la corriente a nivel de los electrodos, que eran de pequeñas dimensiones, y muy próximos uno a otros.

Con los métodos precedentemente descriptos, he determinado

también separadamente el potencial de cada electrodo con respecto al líquido, utilizando un tercer electrodo que llamaré pasivo, obteniendo valores que sumados me han dado un total superior a la fuerza electromotriz medida entre el catodo y el anodo. Por ejemplo, en un caso en que esta última era de 2,7 volt, he obtenido, para el catodo 1,46 volt y para el anodo 1,48 volt, valores que sumados dan 2,94 volt.

- * Con un procedimiento análogo al empleado por primera vez por Fuchs, y más tarde por Le Blanc, que consiste en la determinación del potencial de cada electrodo en relación al electrodo pasivo, durante el pasaje de la corriente polarizante, he obtenido valores todavía mayores.

De esta falta de concordancia entre los resultados de las mediciones de los potenciales de los dos electrodos efectuadas separadamente y en conjunto, no he podido encontrar ninguna explicación satisfactoria.

La figura 3 representa una esquema del dispositivo empleado :

CC son dos cajas de resistencia, I un inversor, CM un conmutador, M una mecha empapada en el electrólito que establece una comunicación con un recipiente separado del voltámetro, en el cual está colocado el electrodo pasivo, que puede ser un electrodo impolarizable de calomel, en cuyo caso hay que hacer las debidas correcciones, teniendo en cuenta la fuerza electromotriz del mismo electrodo.

Con este dispositivo he obtenido por ejemplo en una determinación para el catodo 1,71 volt y para el anodo 1,48 volt lo que da una fuerza electromotriz total de 3,19 volt o sea algo superior a 3 volt.

Resultados más de acuerdo con los de otros investigadores, he obtenido con un procedimiento análogo al usado por Nernst en 1894 y Glaser y Bose en 1898. Consiste éste en emplear un electrodo de pequeña dimensión y otro de gran superficie. En este último la acumulación de los productos de la electrólisis por unidad de superficie es prácticamente nula, y por consiguiente puede considerarse nula la correspondiente fuerza elec-

tromotriz de polarización, dependiendo el valor de ésta únicamente del electrodo pequeño.

En la figura 4 que representa un dispositivo que permite determinar sucesivamente la fuerza electromotriz del electrodo negativo, del positivo y de los dos en conjunto, A y A' representan dos inversores, CC dos cajas de resistencia RL el mismo

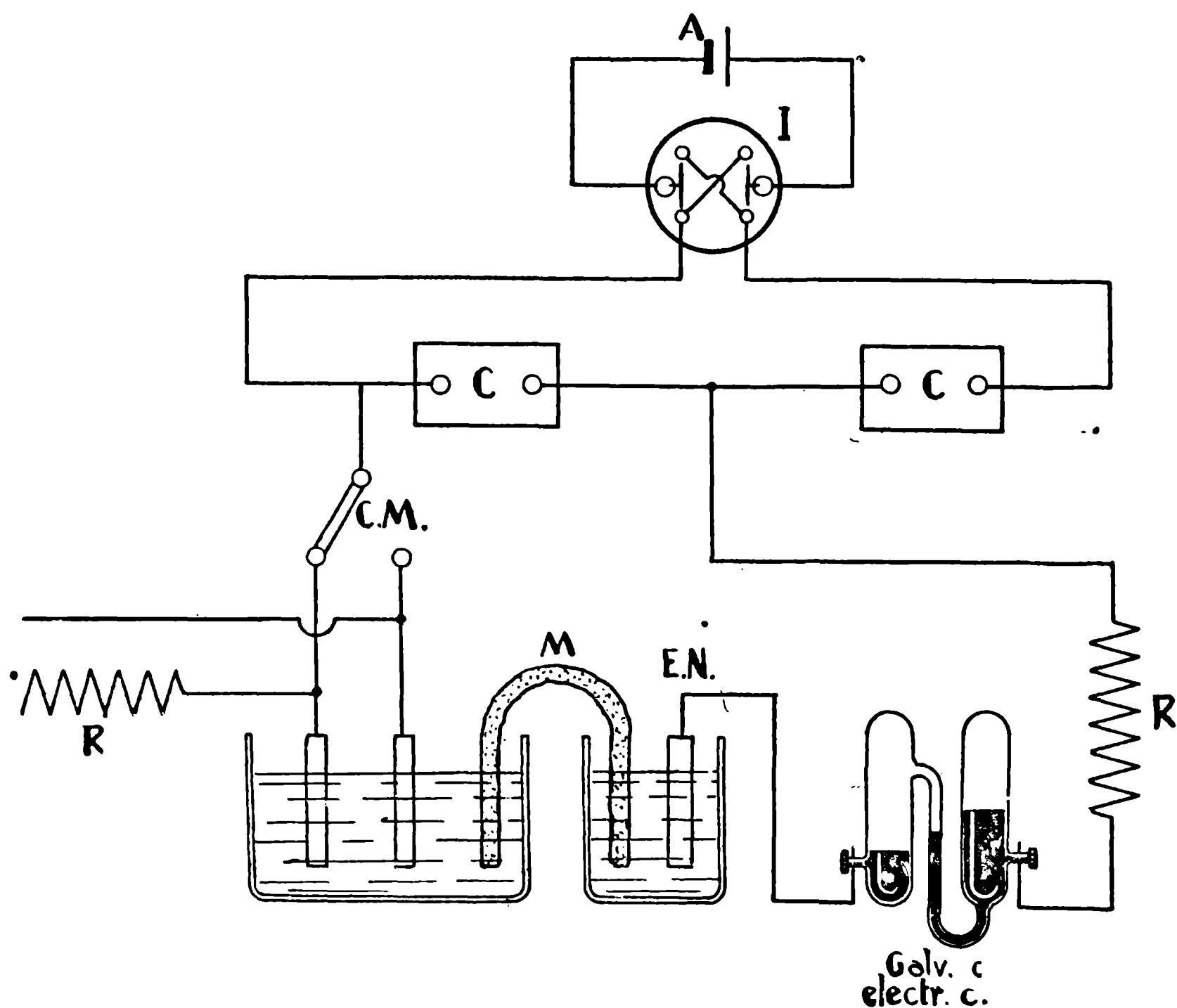


Figura 3

relais mencionado antes, que establece un contacto momentáneo en el circuito en cual está intercalado un galvanómetro G de pequeña inercia, un oscilógrafo, un electrométo capilar o un galvanómetro de cuerda de Einthoven, y CM un conmutador R/R'' y R''' son resistencias suplementarias

Con este dispositivo, utilizando como electrodos pequeños dos puntas de lápiz y como electrodo de grandes dimensiones una lámina de carbón de casi dos decímetros de superficie, en un caso en que la fuerza electromotriz entre los dos electrodos

de pequeña superficie era de 2,38 volt he obtenido, por ejemplo, para el catodo 0,98 volt y para el anodo 1,42 volt, cuyos valores sumados dan 2,40 volt, con una diferencia de apenas 0,02 volt.

¿Cómo explicar el hecho de que la fuerza electromotriz de polarización sea tan superior, llegando con cierta intensidad de

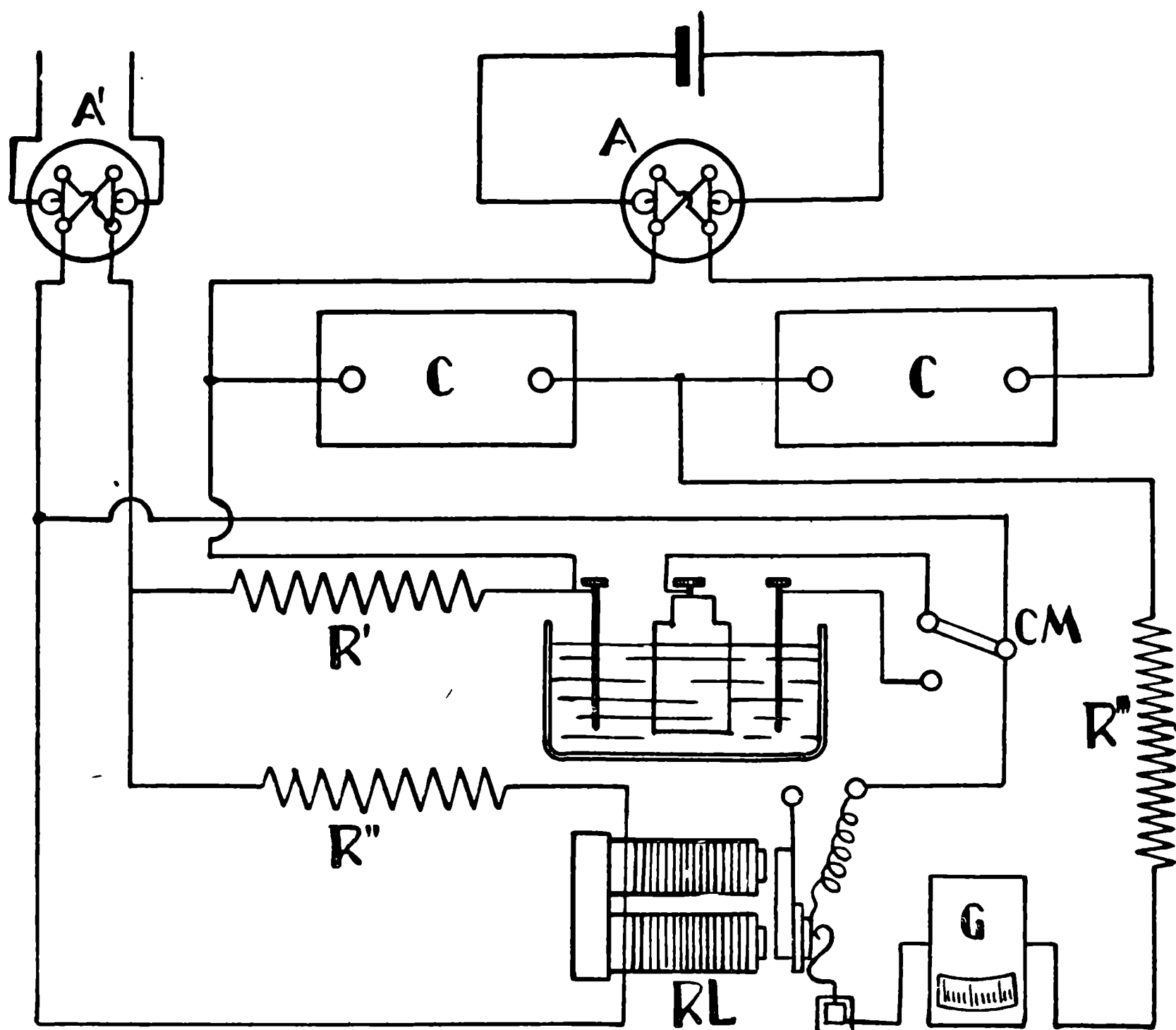


Figura 4

la corriente polarizadora a un valor casi doble del que se calcula con la fórmula de Lord Kelvin?

Suponer que la diferencia dependa del hecho de no tener en cuenta el segundo término de la fórmula de Thompson-Helmholtz, no es una explicación adecuada. Habría que atribuir al coeficiente de temperatura signo positivo, lo que es excepcional, y sólo sucede en pilas. como en la de Daniell, en las que el metal de la sal que actúa como despolarizador, posee una tensión de disolución extremadamente débil ($4,8 \times 10^{-20}$ atmós-

fera para el Cu, según Le Blanc) y absorbe calor al ionizarse; además el coeficiente debería tener valores elevadísimos, lo que es todavía menos probable.

Después de los trabajos de Le Blanc sobre electrólisis, se han introducido conceptos que me parecen poco justificados y aptos a engendrar obscuridad, destruyendo la noción de reversibilidad, puesto que obligan casi a considerar bajo puntos de vista distintos la fuerza contra-electromotriz de polarización durante el pasaje de la corriente electrolizadora, y la fuerza electromotriz que se manifiesta después, en el fenómeno inverso.

Según Le Blanc, habría una especie de tenacidad con la cual cada ion retiene su carga, siendo necesaria una cierta fuerza eléctrica para despojarlo de la misma. Así, para que se inicie la electrólisis, hay que llegar a un valor determinado de la fuerza electromotriz, suficiente para descomponer los iones, a la que denomina valor de descomposición. De tal modo explica, este autor, el hecho de que en una mezcla de sales metálicas, los cationes distintos se separen con potenciales diferentes, y si éstos van aumentando, aparezcan en el catodo en un orden determinado, que corresponde al orden creciente de su tenacidad.

La teoría de Nernst da una explicación más satisfactoria del fenómeno. La supuesta tenacidad no es más que la tensión de disolución, que empieza a manifestarse apenas se haya depositado sobre los electrodos la más pequeña cantidad de los productos de la electrólisis.

Al mismo orden de ideas pertenece la suposición de que un voltámetro constituya una asociación de dos condensadores. Los iones no cederían inmediatamente sus cargas a los electrodos, formando en contacto con los mismos, o en gran proximidad, una capa eléctrica, a la cual correspondería en la superficie del electrodo una carga de signo opuesto. Esta doble capa eléctrica podrá aumentar indefinidamente, pero cuando la fuerza eléctrica sea suficientemente elevada para vencer la tenacidad con la cual los iones retienen su carga, éstos cederán la misma

a los electrodos, iniciándose la electrólisis. Es evidente que no es posible imaginar en qué consiste propiamente el obstáculo que impide a los iones llegar en contacto con los electrodos, y ceder a los mismos su carga o sea, de acuerdo con las ideas actuales, ceder a éstos los electrones en exceso, o substraerle los electrones en defecto. Es éste otro punto débil de la teoría, además del que he señalado antes.

La misma teoría no ofrece ninguna explicación adecuada del hecho de que existan, por manera de decir, dos valores característicos de la fuerza electromotriz de polarización: el valor de descomposición de Le Blanc, o sea la fuerza electromotriz mínima por arriba de la cual el fenómeno de la polarización se hace sensible, y una corriente continua y constante de intensidad apreciable pasa por el circuito, y una fuerza electromotriz máxima, a la cual nos acercamos tanto más, cuando más intensa sea la corriente polarizante.

El hecho notable es que el potencial químico, empleando tal denominación para indicar la energía libre, referida a un equivalente-gramo, o sea la que puede transformarse en energía eléctrica en el proceso de oxidación del hidrógeno, aparece en la electrólisis muy superior a la que se manifiesta en la combustión de un gramo de hidrógeno.

¿Cómo explicarlo? La hipótesis que propongo es la siguiente: el hidrógeno y el oxígeno que se desprenden en contacto con el catodo y el anodo, respectivamente, se encuentran en estado naciente o sea atómico. El exceso de fuerza electromotriz corresponde a la mayor energía de los dos cuerpos en tal estado. Si realmente el valor 2,78 volt representa el máximo, tendremos, despreciando al calor secundario:

$$C = \frac{96540 \times 2,78}{4,186} = 64114 \text{ calorías}$$

y el calor en exceso con respecto al que desarrolla la combustión de un gramo de hidrógeno, será:

$$64114 - 34000 = 31114 \text{ calorías.}$$

El estado atómico es sumamente inestable; los átomos se unen continuamente formando las moléculas H_2 y O_2 , con desarrollo de calor, o sea con desaparición de energía libre, que ya no puede transformarse en energía eléctrica.

Se establece así un estado de equilibrio entre los átomos libres que se forman en el proceso de electrólisis y las que desaparecen como tales.

El valor de fuerza electromotriz de polarización, dependerá del estado de saturación, de los electrodos, en hidrógeno y oxígenos nacientes, estado de saturación que evidentemente aumentará con la intensidad de la corriente, llegando a su punto máximo cuando la fuerza electromotriz sea debida casi exclusivamente a los átomos libres, puesto que los que se asocian para formar moléculas, se eliminan espontáneamente en forma de burbujas gaseosas que se desprenden de los electrodos.

En las consideraciones que anteceden, he omitido hablar de los potenciales debidos a las posibles variaciones de concentración del electrólito y los potenciales de difusión, potenciales en general débiles, y que además no juegan ningún papel en la fórmula termodinámica de Lord Kelvin.

BIBLIOGRAFIA

- HELMHOLTZ, *Berl. Ber.*, página 647, 1883
NERNST, *Theoretische Chemie*, 1913.
NERNST, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 2, página 613, 4, página 140, 1889 y W. A., 45, página 360.
JAHN, W. A., 28, páginas 21, 491, 1886, y 50, página 189, 1893, y *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 28, 1895.
P. JANET, *Eclairage électrique*, página 49, 12 de octubre de 1895.
LE BLANC, *Lehrbuch der Electrochemie*, *Zeit. f. phys. Chem.*, 8, página 289, 1891.
JONES, *Trattato de Chimica Fisica*, edición italiana, 1923.
HOLLARD, *La Théorie des Jons et l'Électrolyse*, 1912.
CHWOLSON, *Traité de Physique*, edición francesa, tomo IV.

ABSTRACT

« The electromotive force of polarization and the chemical potential of atomic hydrogen and oxygen. », by Dr. Virgilio Tedeschi, professor of Biological Physics, La Plata's Medical School.

The author has measured the electromotive force of polarization with various original procedures finding values superior to those calculated with the thermodynamic equation of Lord Kelvin or to those anticipated in the equation of Lord Kelvin and Helmholtz.

The fact is attributed to the greater chemical potential of the atomic hydrogen and oxygen which are the immediate products of electrolytic process.