

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 19
N.º 71

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 19
N.º 71

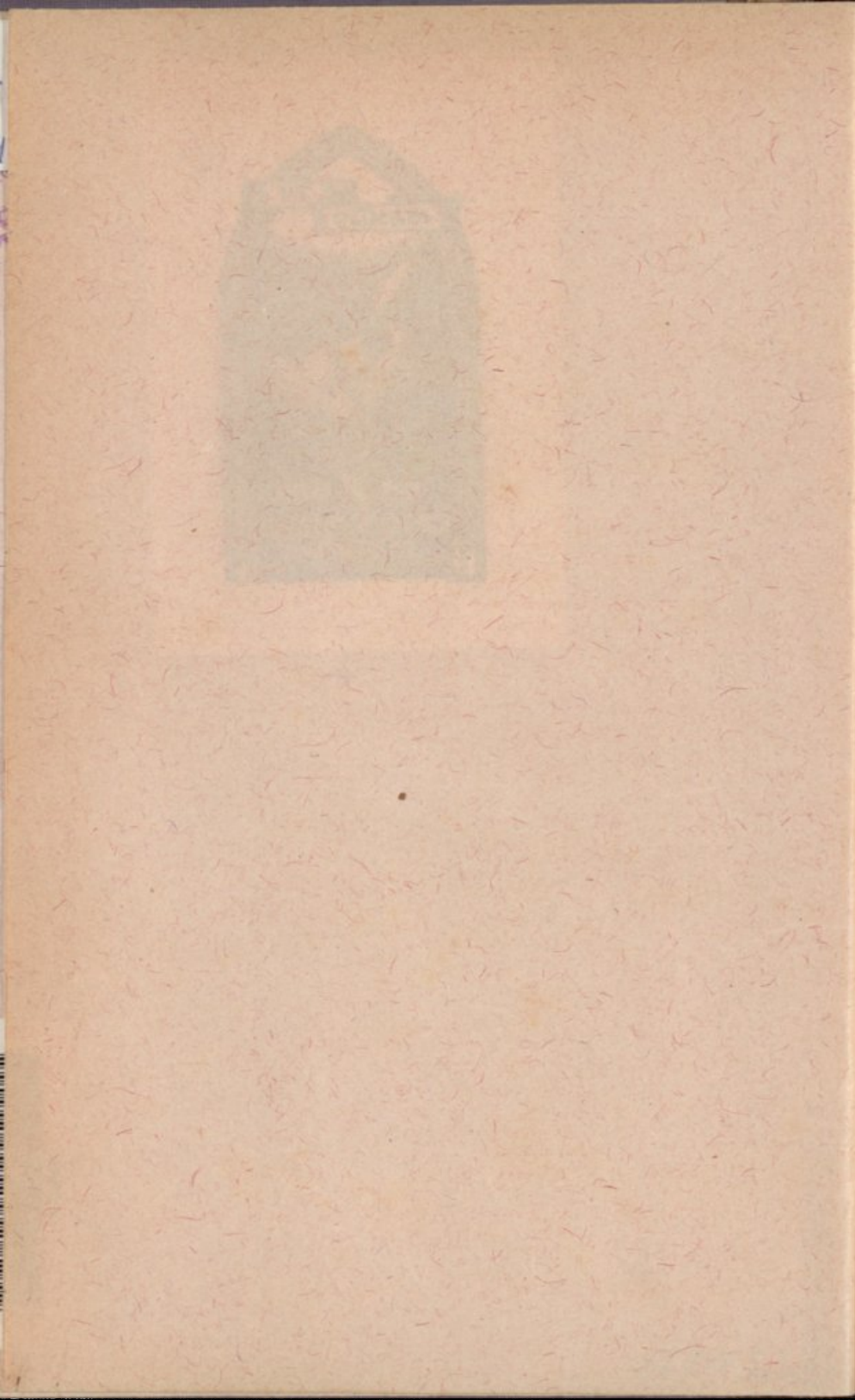


UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Biblioteca Geral



1301088082

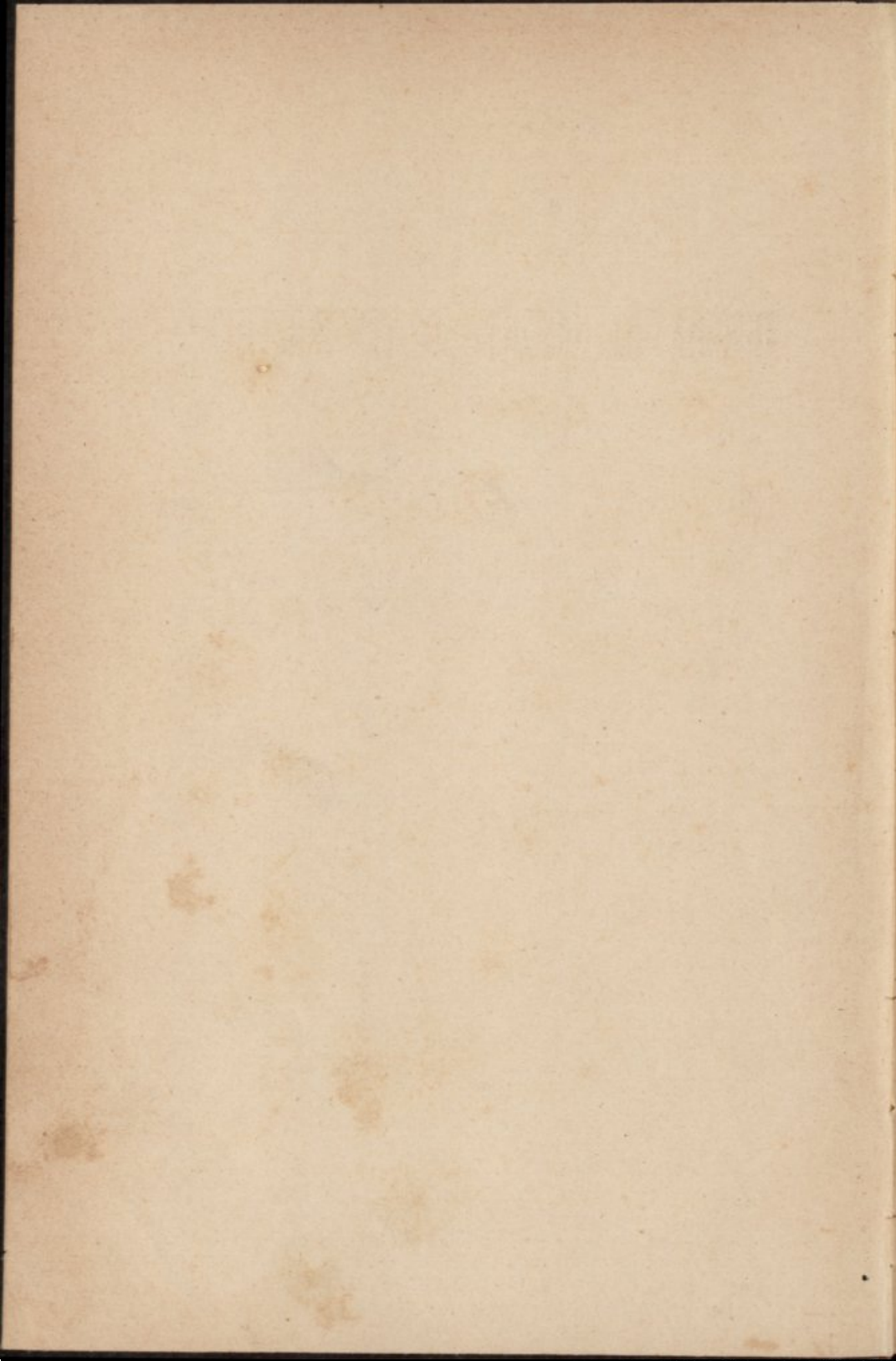
618224970



INTRODUÇÃO

1

THEORIA DA DISSOCIAÇÃO ELECTROLYTICA.



INTRODUÇÃO

À

THEORIA DA DISSOCIAÇÃO ELECTROLYTICA

POR

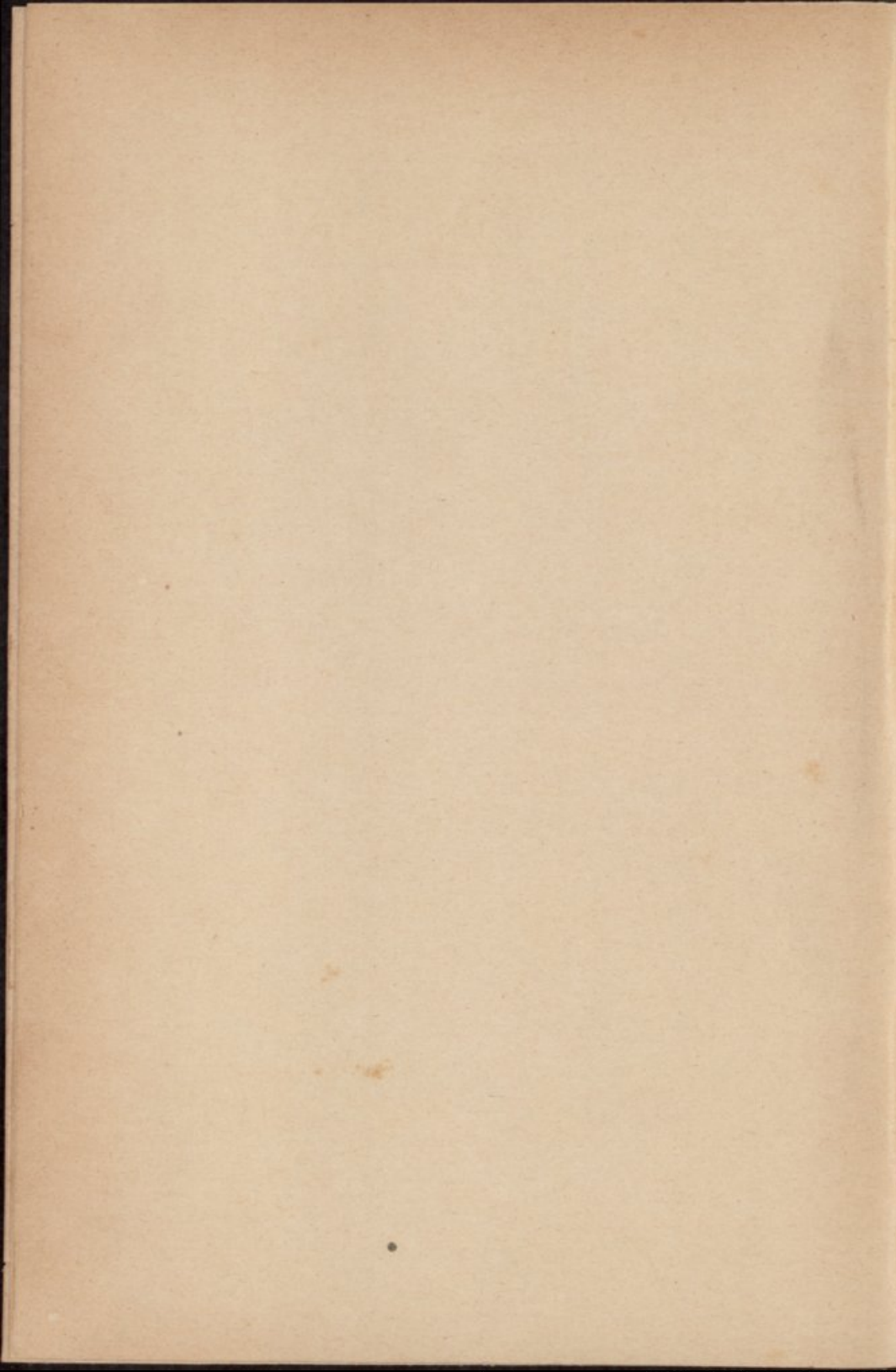
Álvaro José da Silva Basto,

DOUTOR EM MATHEMÁTICA E PHILOSOPHIA NATURAL.



COÍMBRA.
Imprensa da Universidade.
—
1897.

(34 ann.)



DISSERTAÇÃO

PARA O

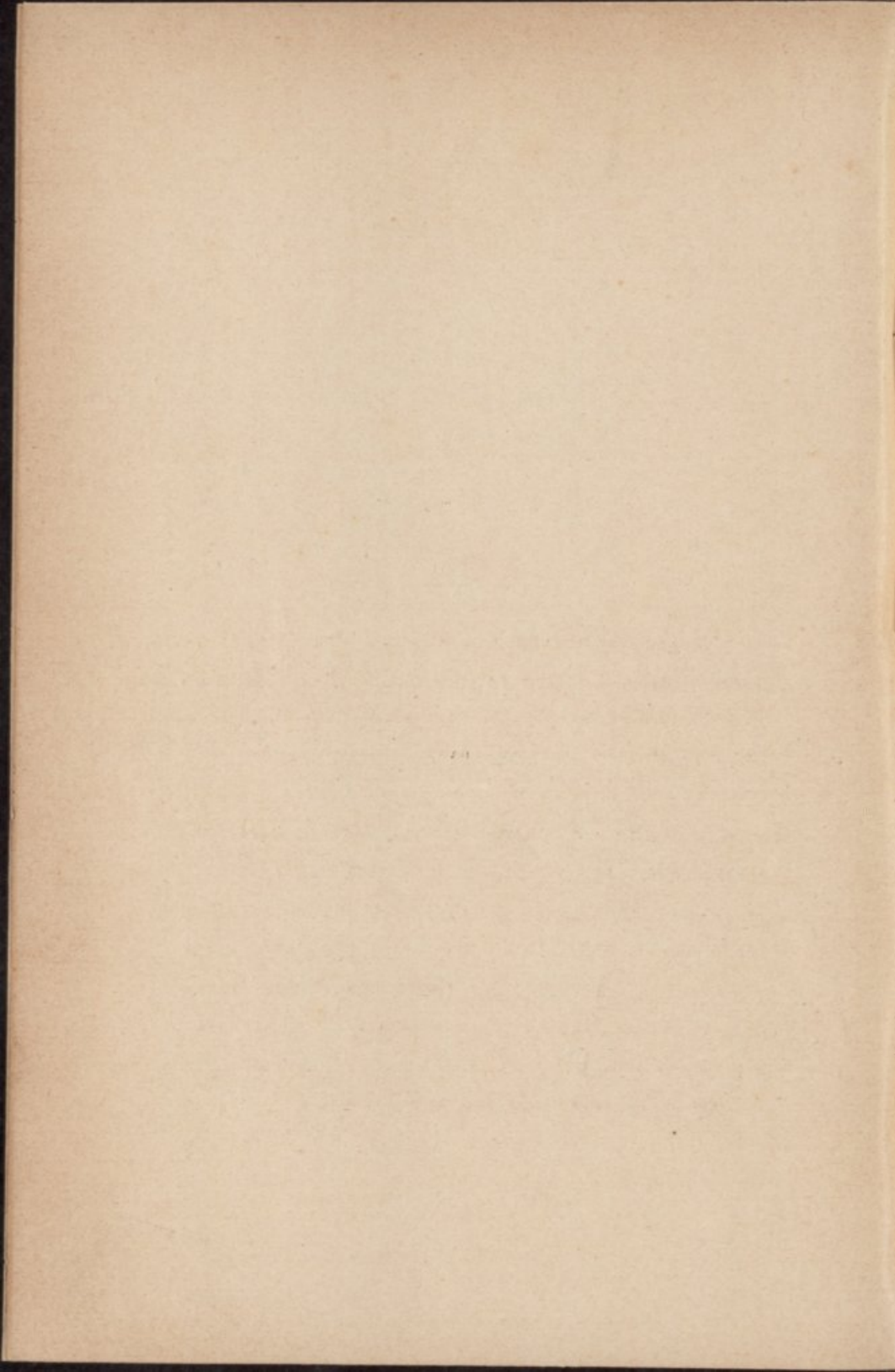
CONCURSO AO MAGISTÉRIO

NA

Faculdade de Philosophia Natural

DA

UNIVERSIDADE DE COÍMBRA.



«Não ha muitos annos aínda, que eram rudimentares os nossos conhecimentos relativos á estructura das soluções, e em geral os que diziam respeito á constituição íntima dos corpos que não sam volateis. Só o estado gazoso offerecia por assim dizer o meio de estudar a natureza das substâncias. Graças porém ás investigações experimentaes dum grande número de physicos e químicos, e bem assim ás vistas theóricas formuladas por van't Hoff e Arrhenius, progressos inesperados assignaláram estes ultimos annos, e constituem sem dúvida nenhuma o mais importante successo das sciências químicas nos últimos tempos» (Ostwald).

Depois que estas palavras foram escriptas pelo illus-

tre químico de Leipzig, as ideias de Arrhenius, cuja essência reduz-se a admitir nas moléculas dum sal (ácido ou base), em contacto com a água, a tendência a dissociar-se em iões positivos e negativos, experimentáram um grande progresso. Com effeito Nernst descobriu um facto inteiramente novo, que pelos problemas, que suggere, como pela luz, que tem derramado sobre os phenómenos mais obscuros da pilha galvânica, alarga immenso o horizonte primitivo de Arrhenius. É o seguinte: uma substância elementar, um metal por exemplo, em contacto com a água, tende a enviar para o líquido iões dum só signal, carregando-se ao mesmo tempo de electricidade de signal contrário.

Contar a traços largos a história do grande movimento científico marcado pelos trabalhos de van't Hoff, Arrhenius e Nernst, tal é o fim das páginas seguintes, que temos a honra de apresentar á Faculdade de Philosophia Natural como Dissertação de concurso ao magistério.

Posto a doutrina relativa á dissociação electrolytica já se encontre mais ou menos desenvolvida num ou noutro livro didáctico, está longe ainda de ter no ensino a extensão que merece. Aquelle facto não vai, é claro, contra a escolha do assumpto, interessante como

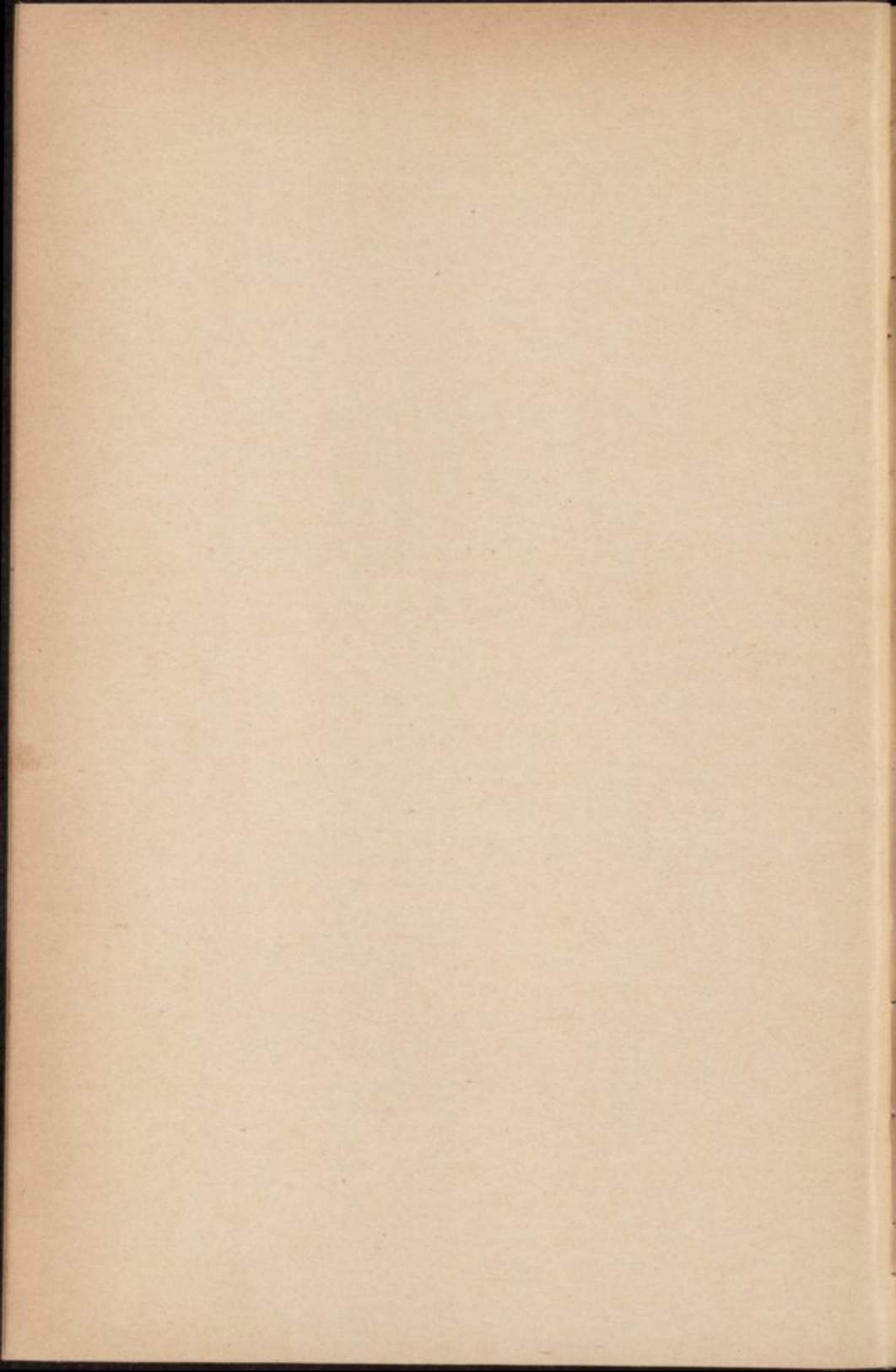
poucos; se tal parecesse, lembraríamos o velho adágio: quando muitos caminham, caminha-se mais.

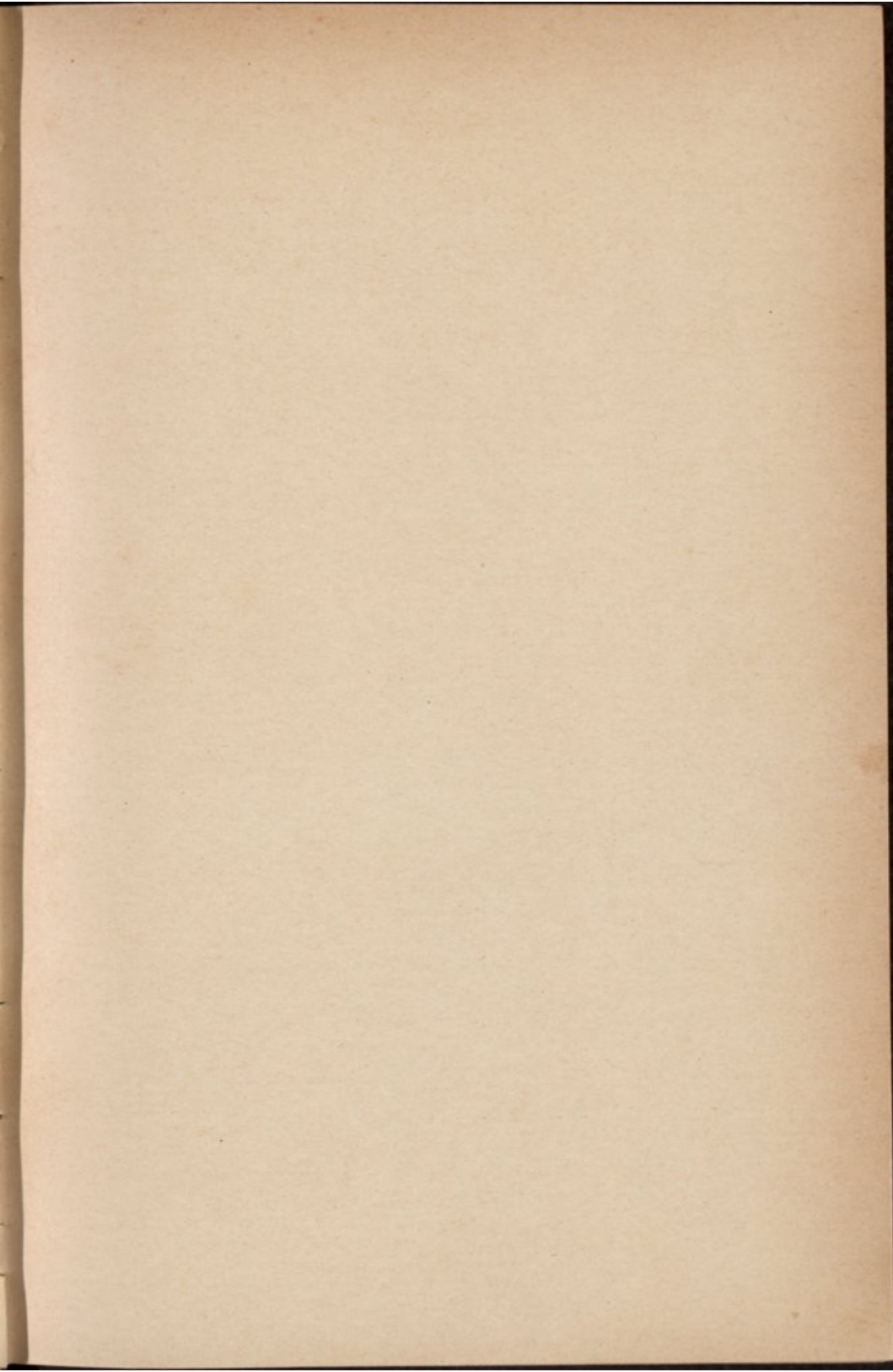
*

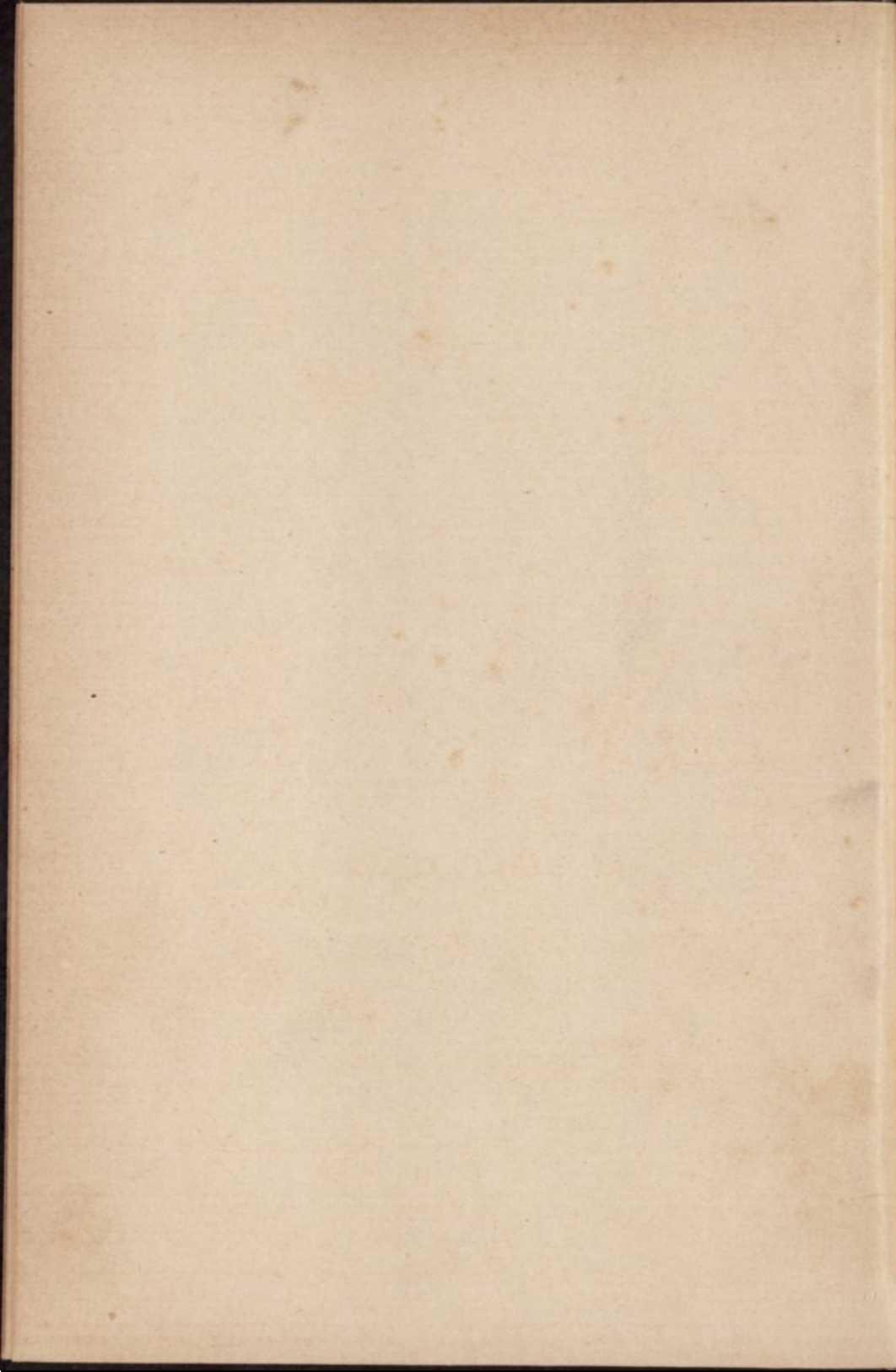
* * *

Não nos tendo sido possível a leitura das Memórias originaes, insertas, na sua maior parte, no *Zeitschrift für physikalische Chemie*, de Leipzig, indicamos aqui as principaes obras a que recorreremos para a elaboração do nosso trabalho:

- W. Nernst, *Theoretical Chemistry*. Tr. by C. Palmer. London, 1895.
- M. Le Blanc, *The Elements of Electrochemistry*. Tr. by W. Withney. London, 1896.
- W. C. Whetham, *Solution and Electrolysis*. Cambridge, 1895.
- Watts' Dictionary of Chemistry*, t. iv, arts. Solutions e Electrical methods. London, 1894.
- W. Ostwald, *Abrégé de Chimie générale*. Tr. par G. Charpy. Paris, 1893.
- W. Ostwald, *Solutions*. Tr. by Pattison Muir. London, 1891.
- Bouty, *Premier supplément ao Cours de Physique* de Jamin. Paris, 1896.
- Paul Chroustchhoff, *Introduction a l'étude des équilibres chimiques*. Tr. par G. Mouron. Paris, 1894.







INTRODUCCÃO

Λ

THEORIA DA DISSOCIAÇÃO ELECTROLYTICA.

CAPÍTULO I.

Sobre as soluções diluídas.

I. — A pressão osmótica.

1. *Existência da pressão osmótica.* — A theoria da dissociação electrolytica — a base scientifica da Electrochimica actual — nasceu, como adiante se verá, da obra de van't Hoff sobre as soluções diluídas. É pois natural começar por um esbôço da theoria de van't Hoff, que, digámo-lo já, se reduz a assimilar uma substância em solução diluída a um gaz sob pressão pouco elevada.

As considerações introduzidas na sciência pelo illustre sábio hollandês assentam sobre a noção de pressão osmótica das substâncias dissolvidas.

Para estabelecer esta noção fundamental, consideremos por exemplo uma solução aquosa de assucar de canna. Pondo esta solução em contacto com água pura, o assucar espalha-se pela água, até ser attingida uma concentração uniforme: é o phenomeno conhecido da diffusão. As moléculas da substância dissolvida têm pois, como as moléculas dum gaz, tendência a expandir-se; as coisas passam-se de fórma que a superficie limitante da solução é para a substância dissolvida o que para o gaz é a parede do vaso, que o encerra.

Sendo assim, se a solução estiver separada da água pura por uma membrana *semi-permeavel*, isto é permeavel á água, mas não ao assucar dissolvido, deve esperar-se, que sobre a membrana se exerça uma pressão.

É com effeito o que succede.

Não é difficil por meio de taes membranas pôr em evidência, e até medir, essa *pressão*, a que van't Hoff chamou *osmótica*.

Existem membranas semi-permeaveis naturaes, de origem orgânica, taes como o pergaminho, a pelle de bexiga, etc.; as mais usadas porém sam as membranas artificiaes conhecidas pelo nome de *membranas de precipitação* e descobertas por Traube, ha já bastante tempo (1867), a propósito duns trabalhos sobre a transmissão da seiva nas plantas. A maneira de preparar uma das mais vulgares consiste em tomar um vaso poroso, um vaso de pilha por exemplo, enche-lo duma solução a 3^o/o de sulfato de cobre, e mergulha-lo em seguida numa solução a 3^o/o de

ferro-cyaneto de potássio; as duas soluções formam pelo seu encontrõ nos poros das paredes do vaso um precipitado de ferro-cyaneto de cobre $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, que é semi-permeavel para a solução de assucar, e de diversas substâncias, entre outras as que lhe deram origem.

Isto posto tomemos um tubo estreito, fechado numa das extremidades por uma membrana semi-permeavel, e contendo uma solução de assucar. Mergulhemo-lo num vaso cheio de água pura, até que as alturas dos liquidos interior e exterior sejam as mesmas. Observa-se então, que a columna de liquido no tubo começa a elevar-se em virtude da entrada da água exterior através da membrana. Póde impedir-se a elevação premindo a superficie liquida no tubo: a pressão, que é necessário applicar ao nivel do liquido na sua posição primitiva, é que mede o que chamamos a pressão osmótica. É possível determina-la usando dum tubo munido duma torneira, que permita liga-lo a um manómetro.

{ As primeiras medidas desta natureza foram realizadas por Pfeffer (1877), a quem se devem importantissimas investigações experimentaes sobre a pressão osmótica.

Dado o importante papel, que neste ligeiro trabalho desempenha a noção de pressão osmótica, não será inutil justificar a interpretação dos factos.

Se admittimos, que o assucar dissolvido preme a membrana, devemos admittir, segundo o principio da acção e da reacção, que a membrana exerce sobre a solução um impulso em sentido contrário, que tende a afastar o liquido.

Dahi a entrada da água exterior até a pressão hydrostática equilibrar a osmótica.

Por outro lado sabe-se, que nas superficies limitantes dum liquido existe uma pressão — a pressão interna — perpendicular á superficie, dirigida para o interior, e podendo elevar-se a milhares de atmospheras. Por tal motivo é que não sam quebrados os vasos, que contêm soluções, apesar do enorme valor, que ás vezes attinge a pressão osmótica; uma solução de ammoníaco a 17⁰%, por exemplo, não exhibe uma pressão osmótica inferior a 224 atmospheras. Nas paredes sòmente pois é effectiva a pressão hydrostática; todavia, na membrana semi-permeavel, em virtude da continuidade do liquido dissolvente, não ha pressão interna, e apenas se faz sentir a pressão osmótica, mercê da qual a solução se expande á custa da água exterior.

Para melhor illustrar o phenómeno supponhamos, que no tubo existia água simplez, e que por meio dum êbolo diminuíamos a pressão atmosphérica no seu interior: o nivel do liquido elevar-se-ia. Ora a dissolução de assucar equivale á introducção no liquido duma pressão dirigida para o exterior; o effeito deve pois ser o mesmo.

Demais a consideração da pressão osmótica permite comprehender o phenómeno da diffusão, de que fallamos. E não devemos extranhar a sua lentidão, apesar da grandeza das pressões; isso resulta da resisténcia de fricção, que o liquido oppõe ao movimento das partículas. Se se reduzisse uma pedra, que em alguns segundos cairia duma altura de centenas de metros, a pó muito fino, em iguaes

circunstâncias ella fluctuaria horas inteiras, não obstante a acção da gravidade ser a mesma nos dois casos (Ostwald).

2. Determinação da pressão osmótica — Para estudar as leis da pressão osmótica é preciso sabê-la medir.

A determinação directa pelo *manómetro*, lançando mão da disposição indicada (Pfeffer), ou pelo *método plasmolytico* (De Vries, 1884), que não é mais do que um método de comparação baseado nas propriedades das membranas protoplásmicas das células animaes e vegetaes, é cheia de difficuldades práticas. Felizmente conhece-se a relação, que existe entre a pressão osmótica e várias propriedades das soluções de mais facil observação e cujas leis estão hoje perfeitamente averiguadas.

A experiência mostrou com effeito, que a pressão de vapor, o ponto de congelação, e a tensão de solução dum dissolvente soffrem abaixamentos pela addição duma substância extranha.

Dessas propriedades das soluções as duas primeiras ha muito que sam estudadas. Só mais tarde (1890) é que Nernst chamou a attenção para a última, que lhe foi suggerida pela analogia existente entre o phenómeno da dissolução e o da evaporação: assim como a tensão de vapor dum dissolvente A é deprimida pela addição duma substância extranha B, assim tambem a solubilidade (tensão de solução) de B em A é diminuída pela dissolução duma terceira substância em B (ou em A), o que a experiência confirma.

Eis as formulas (1), que ligam a pressão osmótica P aos coefficients d'abaixamento das outras grandezas:

$$P = \frac{p - p'}{p'} \frac{0,0819 T \cdot 1000 S}{M},$$

$$P = \frac{L - L'}{L'} \frac{0,0818 T \cdot 1000 S}{M},$$

$$P = \frac{T_0 - T'_0}{T'_0} \frac{1000 S \cdot W}{24,17}.$$

p, p', L, L', T_0, T'_0 representam respectivamente a pressão de vapor, a tensão de solução, e a temperatura de congelção do dissolvente e da solução; T a temperatura absoluta do dissolvente e da solução; S a densidade da solução; M o peso molecular do dissolvente; e W o calor de fusão de 1 grammas do dissolvente expresso em calorías-grammas.

Estas relações, por meio das quaes se faz depender a determinação da pressão osmótica da medição doutras grandezas, que lhe sam proporcionaes, e faceis d'obter, foram estabelecidas, fóra de toda a hypóthese, por considerações thermodynámicas.

(1) Veja-se a deducção por exemplo em—W. Nernst, *Theoretical Chemistry*, p. 424, 4895.

Foi van't Hoff quem primeiro mostrou, que a consideração da pressão osmótica, qualquer que seja a sua causa, torna possível a applicação dos principios da Thermodynamica ás soluções. Imaginemos com effeito um cylindro munido dum êmbolo de fundo semi-permeavel, que separa uma solução do dissolvente puro: é um aparelho, análogo ao que se considera na thermodynamica dos gazes, que permite, pela applicação ao êmbolo duma pressão infinitamente vizinha da pressão osmótica, effectuar duma maneira reversivel a operação da diluição e a operação inversa.

Esta ideia simplez resume um dos grandes serviços, que ao estudo das soluções prestou o eminente professor da universidade de Amsterdam.

II. — Leis da pressão osmótica.

3. *As três leis experimentaes.* — Já em 1884 van't Hoff se servia da pressão osmótica para investigar as leis de equilibrio das soluções. Proseguindo os seus estudos, foi ferido pela grande semelhança, que apresentam a pressão osmótica e a tensão dos gazes. Três annos mais tarde, em outubro de 1887, publicou a célebre Memória (1) sobre «o papel da pressão osmótica na analogia

(1) Vid. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 481, 1887. — Pôde ver-se a traducção inglêsa no *Philosophical Magazine*, agosto de 1888, p. 81.

entre soluções e gases», na qual enuncia duma maneira expressa as leis, que regem a pressão osmótica.

Mostra a experiência, que a pressão osmótica duma dada substância depende da concentração da solução e da temperatura, e para as diversas substâncias, da porção dissolvida.

a) Suppondo a temperatura constante, temos a lei seguinte: *a pressão osmótica é directamente proporcional á concentração, ou inversamente proporcional ao volume occupado por uma quantidade determinada da substância dissolvida.*

Esta lei, segundo o fez notar van't Hoff, resulta das investigações de Pfeffer. Eis por exemplo algumas medidas sobre soluções aquosas de assucar, onde se vê a lei verificada:

Porcentagem.	Pressão.	Relação.
1	53 ^{cm} ,5	53,5
2	104 ,6	50,8
4	208 ,2	52,1
6	307 ,5	51,3

Numerosas experiências, entre outras as de Vries feitas sobre células vivas, têm confirmado a lei para as mais variadas soluções.

Podemos pois dizer, que *a primeira lei dos gases — a*

lei de Boyle-Mariotte — se applica ás substâncias em solução.

b) Resulta da observação, que a pressão osmótica augmenta proporcionalmente á temperatura, e, para todas as substâncias dissolvidas, na mesma relação. Observa-se mais, que essa relação tem o mesmo valor ($0,00367=1/273$) que o coefficiente correspondente para os gazes.

Por conseguinte a pressão osmótica é proporcional á temperatura absoluta.

Sendo assim, ter-se-ha para valor da pressão osmótica P_t a t° C.:

$$P_t = P_0 (1 + 0,00367t).$$

Por meio desta relação van't Hoff calculou a pressão para várias temperaturas, e comparando os valores obtidos com os valores observados por Pfeffer achou uma concordância satisfactoria. É o que se vê pelo quadro seguinte:

t°	Pressão.		Diff.
	Obs.	Calc.	
6,8	50 ^{cm} ,46	50 ^{cm} ,54	+ 0,08
14,2	50 ,99	51 ,83	+ 0,83
22,0	54 ,79	53 ,27	- 1,52
32,0	54 ,42	55 ,10	+ 0,68

Em apoio desta segunda lei podêmos ainda citar as observações de Donders e Hamburger (1890), realizadas

pelo método comparativo de Vries no laboratório physiológico da universidade de Utrecht, das quaes resulta, que a variação de pressão devida á temperatura é independente da substância dissolvida.

Convem accrescentar, que van't Hoff demonstrou a mesma lei com todo o rigor pela Thermodynâmica, sem lançar mão de qualquer concepção theórica sobre a origem da pressão osmótica.

Pelo que vimos de expor se vê, que *a segunda lei dos gazes — a lei de Gay-Lussac — se applica ás substancias em solução.*

c) Eis a terceira lei das soluções: *dissolvendo quantidades equimoleculares de substancias muito differentes no mesmo volume de diversos dissolventes, as differentes soluções apresentam a mesma pressão osmótica.*

Esta lei é directamente demonstrada pelas observações de Vries (1884) e de Tammann (1888) sobre as soluções isosmóticas.

Mas, como fez notar van't Hoff, a lei tem a sua confirmação completa nas observações de Raoult. Este químico demonstrou empiricamente (1883), que, dissolvendo quantidades equimoleculares de substancias muito differentes em volumes iguaes do mesmo dissolvente, o ponto de congelação se abaixa da mesma grandeza; demonstrou tambem (1887), que o mesmo succede á pressão de vapor. E Nernst extendeu o theorema á tensão de solução. Ora já vimos atrás, que soluções, que têm o mesmo ponto de congelação, a mesma pressão de vapor, e a mesma

tensão de solução, têm a mesma pressão osmótica. Daqui a lei enunciada.

Em vários livros expõe-se como terceira lei das soluções uma lei correspondente á lei de Avogadro relativa aos gases. Nernst considera de mau método tal modo de proceder, visto que a lei de Avogadro é hypothética, enquanto que as leis precedentes sam de character empirico.

4. *A pressão osmótica e a pressão dos gases.* — Segundo as leis anteriores, a pressão osmótica das substâncias em solução deve podêr exprimir-se por uma fórmula idéntica á que representa a pressão dos gases, a saber

$$PV = RT.$$

O que resta é determinar o valor da constante R no caso das soluções.

No caso dos gases é $R = \frac{P_0 V_0}{273}$. Por conseguinte, segundo a lei de Avogadro, a constante é a mesma para os diferentes gases quando em massas equimoleculares. Considerando uma molécula-gramma (número de grammas igual ao número abstracto que representa o peso molecular) dum gaz qualquer, avaliando P_0 em centímetros de mercúrio ou em grammas, e V_0 em centímetros cúbicos, encontra-se approximadamente, lançando mão dos dados conhecidos,

$$R = 84.700.$$

Consideremos uma solução aquosa a 1%, contendo uma molécula-gramma de assucar. Sabe-se pelas medidas de Pfeffer, que a pressão osmótica de tal solução á temperatura de 0° C. é de 49,4 cm. de mercúrio, ou de $49,4 \times 13,59 = 671$ gr. por centimetro quadrado. Como o peso molecular do assucar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é 342, o volume, no qual 342 gr. de assucar estam dissolvidos, é 34.200 centimetros cúbicos. Para o assucar temos pois

$$R = \frac{671 \times 34.200}{273} = 84.200,$$

isto é o mesmo valor que para os gazes dentro dos limites dos erros experimentaes.

Em virtude da 1.ª e 2.ª lei das soluções podêmos affirmar, que este resultado é independente da concentração, e da temperatura, da solução de assucar. Será tambem independente da natureza da substância dissolvida, quer dizer obter-se-ha o mesmo valor de R para outras substâncias além do assucar, tomadas em quantidades proporcionaes aos seus pesos moleculares? A 3.ª lei das soluções permite-nos responder affirmativamente.

Póde pois considerar-se demonstrada empiricamente a seguinte importantissima lei, enunciada por van't Hoff, e que resume as três leis já referidas: *a pressão osmótica duma substância em solução tem o mesmo valor que a pressão, que exerceria essa substância, se occupasse no estado*

gazoso, á mesma temperatura, o volume occupado pela solução.

Ainda na mesma ordem de ideias devemos dizer, que van't Hoff demonstrou por meio da Thermodynamica, que «os gazes e vapores, que se dissolvem proporcionalmente á sua pressão, isto é, que obedecem á lei de absorpção de Henry, têm uma pressão osmótica igual á pressão gazosa correspondente».

É a prova experimental mais exacta de que a substância dissolvida exerce a mesma pressão sobre uma membrana semi-permeavel, que exerceria sobre uma parede ordinaria, se fosse um gaz á mesma temperatura e concentração (Nernst).

Como Dalton mostrou (1807), que cada gaz duma mistura se dissolve de harmonia com a sua pressão parcial, póde esperar-se, que a mesma lei se applique á pressão osmótica das substancias dissolvidas, o que na verdade tem logar.

5. Generalidade das leis da pressão osmótica. — Accode agora perguntar, se as leis, que vimos de desenvolver, sam ou não absolutamente exactas e geraes.

Posto que as medidas directas e indirectas da pressão osmótica estejam longe de ser perfectas, podêmos considerar averiguado, que as leis se applicam approximadamente, e que a approximação augmenta com a diluição da solução.

A analogia com os gazes manifesta-se mais uma vez.

Como se sabe, as leis dos gases sam leis limites, que se verificam tanto mais precisamente, quanto menos elevada é a pressão. Todavia, exactamente como para os gases, esses desvios sam de character secundário nas soluções sufficientemente diluidas, e podem a muitos respeitoos ser considerados nullos.

Mas além dessa classe de desvios, que têm um character geral, que logo interpretaremos duma maneira tambem geral, ha uma outra ordem de desvios, que dependem particularmente da natureza do dissolvente e da substância dissolvida, e que apresentam á primeira vista o ar de verdadeiras excepções.

Segundo a 3.^a lei, soluções equimoleculares de diferentes substâncias no mesmo volume de diversos dissolventes devem exhibir a mesma pressão osmótica. Frequentemente porém succede não se verificar esta lei; e é então necessário, na fórmula da pressão osmótica, introduzir um coefficiente i de correcção, a saber

$$PV = iRT.$$

Assim por exemplo acha-se, que o ácido acético, conforme se dissolve na benzina, no ether, ou na água, assim exerce uma pressão osmótica, que é respectivamente metade, igual, ou dupla da que corresponde ao peso molecular $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} = 60$, que lhe assignam tanto o método chimico como o método das densidades de vapor. Excusado será dizer, que a determinação do abaixamento do ponto de

congelação e da pressão de vapor leva ao mesmo resultado.

Mas o facto repete-se em muitas outras soluções.

Como exemplo, limitamo-nos por agora a citar as soluções aquosas de saes, de ácidos, e de bases, mais ou menos fortes, as quaes exhibem sempre uma pressão osmótica superior á que corresponde ao peso molecular da substância dissolvida. Estas soluções, invariavelmente, conduzem a electricidade.

Embora só adiante apreciemos a importância deste último character, convinha assignala-lo desde já, afim de registar um outro grupo de excepções da natureza da seguinte. A pressão osmótica duma solução de hydrato de chloral em ácido acético é dupla da que corresponde ao seu peso molecular; mas não possui a propriedade da conducção electrolytica.

Não tardaremos a ver, que em todos estes casos, provavelmente, só existe «excepção apparente», e que a pressão osmótica anormal corresponde a um estado anormal da molécula da substância dissolvida.

Achamos de novo uma analogia completa com o caso dos gazes, nos quaes foi adoptado com todo o éxito o mesmo principio de explicação para as densidades anormaes de vapor.

6. *Aplicação á determinação dos pesos moleculares.* — Viu-se, que a pressão osmótica duma substância dissolvida é em geral exactamente a mesma que a pressão de gaz

medida pelo manómetro, que observariamos, se fosse removido o dissolvente, e ficasse a substância dissolvida como gaz enchendo o mesmo volume.

Ora daqui tira-se uma applicação prática do maior interesse.

A pressão osmótica duma substância num dissolvente qualquer equivale, se a concentração não for muito grande, á pressão da substância no estado gazoso; por conseguinte, como é possível determinar a pressão osmótica, temos todos os dados requeridos para calcular a densidade de vapor da respectiva substância, e por isso, por meio da lei de Avogadro, para obter o seu peso molecular. Estamos portanto de posse dum método, que permite obter o peso molecular das substâncias, que não sam volateis, ou que apenas o sam a elevadas temperaturas, ou que se decompõem pela volatilização.

Assim se ha c grammas duma substância dissolvida num litro dum dissolvente qualquer, e se a pressão osmótica á temperatura t se eleva a p atmospheras, então o peso molecular da substância dissolvida é dado pela fórmula

$$M = 22,35(1 + 0,00367t) \frac{c}{p};$$

pois que, como o mostram as determinações de Regnault, 1 molécula-gramma dum gaz qualquer, quando encerrada no espaço de 1 litro, a 0° C. exerce a pressão de 22,35 atm., e a t° C. uma pressão de $22,35(1 + 0,00367t)$; e a pressão

osmótica é igual a esta pressão multiplicada pelo número relativo de moléculas, que é $\frac{c}{M}$: o que dá a fórmula precedente.

É verdade, que a medida directa da pressão osmótica não é uma operação facil. Conhecem-se porém vários métodos simplez para a sua medição indirecta, a que já nos referimos de passagem.

Dá-se ainda uma feliz circumstância: e é que, uma vez determinado o abaixamento do ponto de congelação, ou o abaixamento da pressão de vapor (que equivale á elevação do ponto de ebullição), não é indispensavel calcular primeiro a pressão osmótica para depois obter o peso molecular.

Com effeito Raoult, que fez profundas e extensas investigações experimentaes sobre os phenómenos das soluções — ponto de congelação e pressão de vapor, — descobriu duma maneira empirica fórmulas, que dam logo o peso molecular da substância dissolvida em função dum dos coefficients de abaixamento. É de notar, que as fórmulas de Raoult sam anteriores á theoria das soluções de van't Hoff, embora este chimico as reencontrasse theóricamente.

Os métodos propostos pelo physico Raoult é que hoje se empregam correntemente nos laboratórios para a determinação dos pesos moleculares, sendo os elementos das fórmulas obtidos em geral pelo cryoscópio ou pelo ebullioscópio, que Beckmann construiu.

A estes dois métodos, frequentemente chamados de Raoult-van't Hoff, ajuntou Nernst um terceiro, baseado na consideração do abaixamento da tensão de solução.

7. *Character empírico dos métodos precedentes para a determinação do peso molecular.* — Não é inútil accentuar, que a determinação do peso molecular por meio da medida da pressão osmótica é, primeiro que tudo, puramente empírica; a experiência é que mostrou na verdade, que a pressão osmótica é idéntica á pressão de gaz, que se deveria observar, se porventura o dissolvente fosse removido, e a substância dissolvida ficasse como gaz enchendo o mesmo espaço que antes.

De resto é secundário, que isso possa ser experimentalmente realizado ou não, isto é que a substância dissolvida possa existir sob a fôrma de gaz nas condições correspondentes.

Conheco-se a pressão gazosa de todas as substâncias químicas bem definidas, que sam sujeitas á lei de Avogadro; por isso inversamente, se determinarmos a pressão gazosa correspondente por meio da pressão osmótica, podemos calcular o peso molecular da substância em questão. Mas este cálculo, digámo-lo mais uma vez, em muitos casos não tem originariamente outra base além da lei empírica da identidade da pressão osmótica e da pressão gazosa; a respeito do estado molecular da substância existente em solução, nenhuma supposição se faz, ou precisa de fazer, antecipadamente.

III. — Interpretação theórica das observações.

8. *Hypothese de van't Hoff. Origem da pressão osmótica.* — É agora occasião de indagar a significação theórica da notavel relação, que existe entre a pressão osmótica e o peso molecular: e é evidente, que a origem dessa relação deve procurar-se na condição molecular da substância dissolvida.

Nestes termos poderíamos insistir na singular analogia, que temos posto em evidência, entre os gases e as substâncias dissolvidas. Poderíamos por exemplo acrescentar, que a analogia não reside só na identidade das leis, que regem a pressão osmótica e a pressão de gaz; a experiência mostra tambem, que o trabalho interno da variação de volume duma substância em solução é nullo como para os gases, e a Thermodynamica mostra em seguida, que o calor especifico sob volume constante é num e noutro caso função apenas da temperatura.

Mas o facto só de que as substâncias dissolvidas obedecem ás leis dos gases, seria bastante para nos levar a admittir, que a condição molecular duma substância em solução é a mesma que se ella estivesse no estado gazoso, e portanto que se lhe applica tambem a lei de Avogadro. Somos assim levados á seguinte hypothese:

Volumes iguaes de soluções, á mesma temperatura e pressão osmótica, contêm o mesmo número de moléculas da substância dissolvida, e este número é o mesmo que está

contido num volume igual dum gaz perfeito á mesma temperatura e pressão (van't Hoff).

A probabilidade desta hypóthese impõe-se por si mesma. É porém da sua fecundidade, tanto na coordenação de muitos factos conhecidos como na previsão de diversos factos novos, que lhe vem a sua extraordinária importância.

Mas sob o ponto de vista theórico a comparação das substâncias dissolvidas com os gazes tem sido levada ainda mais longe.

É sabido, que as propriedades dos gazes se explicam hoje pela theoria cinética. Em tal modo de ver a pressão dum gaz resulta do bombardeamento pelas suas moléculas das paredes do vaso, que o encerra.

Para derivar da theoria cinética as leis dos gazes é necessário admittir, que as moléculas se acham distanciadas bastante, para que seja nulla a sua acção mútua, a não ser nos curtos instantes em que o acaso as precipita umas sobre as outras, e nos quaes as moléculas, admitte-se, se comportam como corpos perfeitamente elásticos. Só então é que se verificam as leis conhecidas. Os gazes reaes não verificam essas leis senão na medida em que o seu estado realiza as condições indicadas. É o que succede, práticamente fallando, ás pressões ordinárias.

A pressões muito elevadas, deixa de ser applicavel a equação

$$PV = RT,$$

para ter logar a equação

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = RT,$$

chamada de van der Waals (1), que, como é sabido, tractou a questão com extraordinário successo. Esta equação não é mais do que a anterior, em que se introduz, em logar do volume occupado pela massa do gaz, o volume corrigido do espaço realmente occupado pelas moléculas, e em vez da pressão realmente exercida pelo gaz, a pressão, que existiria, se não houvesse attracção molecular.

Ora como a pressão osmótica, nas suas relações numéricas e em todas as outras relações exprimiveis por leis geraes, corresponde e coincide mesmo com a pressão dos gazes, *as concepções cinéticas têm sido extendidas ás substâncias em solução.*

Assim é, que van't Hoff suppõe, que a pressão osmótica resulta do bombardeamento das moléculas da substância dissolvida contra a membrana semi-permeavel, isto é, que tem a mesma origem que a pressão dos gazes.

A necessidade das soluções serem sufficientemente diluidas para que as leis se verifiquem, torna-se clara;

(1) Van der Waals, *La continuité des états gazeuse et liquide*, p. 89. Tr. par Dommer. Paris, 1894.

nessas condições deve ser insensível a acção mútua das moléculas da substância dissolvida.

Além disso não admira, que Ostwald, Bredig e Noyes, tendo em conta os volumes e as inter-acções moleculares do dissolvente e da substância dissolvida, conseguissem obter para o caso das soluções muito concentradas uma equação análoga á de van der Waals. Os resultados deduzidos dessa equação concordam satisfactôriamente com as observações feitas por Beckmann sobre a acetona dissolvida em benzina e sobre o hydrato de chloral na água. E é interessante, que o comportamento das soluções concentradas se semelha ao dos gazes fortemente comprimidos.

Boltzmann, Riecke e Lorentz, collocando-se no ponto de vista cinético, têm desenvolvido theorias independentes para deduzir as leis das soluções diluídas immediatamente da consideração das forças e dos movimentos moleculares, sem recorrer á Thermodynamica.

Todos estes investigadores admittem, que a energia cinética média do movimento de progressão das moléculas dissolvidas é igual á das moléculas dum gaz á mesma temperatura que a solução. Esta supposição parece a mais provavel, visto que a theorica de van der Waals tem sido já applicada aos liquidos com bons resultados (Nernst).

Na derivação das leis é necessário porém attender á acção mútua entre as moléculas do dissolvente e as da substância dissolvida. Não obstante os tres physicos citados partirem de hypótheses differentes sobre este ponto, elles chegam ao mesmo resultado — a igualdade da pressão

osmótica e da pressão correspondente de gaz, que é um dos factos capitaes averiguados por van't Hoff.

«Apesar de tudo não pôde negar-se, que a theoria cinética no caso das soluções é destituida daquella simplicidade convincente, que caracteriza a explicação do comportamento dos gazes. Assim é por exemplo, que até hoje nenhuma demonstração cinética se achou da proposição fundamental do abaixamento relativo da pressão de vapor do dissolvente» (Nernst).

E embora a theoria, que vimos de desenvolver, seja aquella que liga entre si duma maneira mais simplez os phenómenos das soluções, não é a única, que corre na sciência.

Uma das mais dignas de attenção é sem dúvida a de Bouty (1).

Este physico é levado a approximar um corpo dissolvido dum liquido. «A pressão osmótica é visivelmente o resultado duma attracção entre a solução e o dissolvente; parece representar a differença das pressões internas no interior da solução e do dissolvente puro».

Não deixa de ser engenhosa a maneira como Bouty comprehende a igualdade de R nos gazes e nas substâncias dissolvidas. A equação geral dos fluidos, isto é

$$(P + \pi)(V - b) = RT,$$

(1) Bouty, *Premier supplément au Cours de Physique* de Jamin, p. 79. Paris, 1896.

é symétrica em relação á pressão manométrica P e á pressão interna π , que nella desempenham um papel idéntico. Nos gazes ás pressões ordinárias, dada a grande distância molecular média, suppõe-se, que a pressão interna π é desprezível com relação a P , e que o volume das moléculas $b/4$ é muito pequeno com relação a V . Bouty suppõe, que um dissolvente nos permite a observação dum corpo no estado opposto ao gazoso, e no qual a pressão manométrica é nulla para volumes tam grandes quanto quisermos. Aos mesmos volumes V correspondem nos dois casos valores de P ou de π idénticos; reencontramos pois as mesmas leis e o mesmo valor de R .

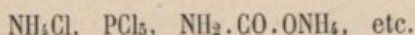
O raciocínio não deixa porém de ser artificioso.

Como quer que seja, não esqueçamos, que a theoria do mecanismo da pressão osmótica é pelo menos hoje perfeitamente secundária. «O desenvolvimento das conclusões, que derivam da consideração da pressão osmótica e do conhecimento das suas leis numéricas, tem fornecido já uma tal somma de resultados importantes, e aponta agora o caminho a tantos outros de não-menor importância, que a necessidade duma theoria sobre a causa da pressão osmótica não tem sido sentida» (Ostwald).

9. Dissociação e polymerização. — Como se sabe, a applicação da lei de Avogadro levou a crer, e a experiência confirmou, que as densidades anormaes de vapor sam devidas a uma condição anormal das moléculas.

O caso mais frequente é aquelle em que as moléculas

da substância se dissociam parcial ou totalmente em moléculas mais simples, o que se traduz por um aumento da pressão de vapor. Tal é o caso dos corpos:



Mas não faltam também casos de polymerização, que se revelam por uma diminuição da pressão de vapor. Assim da sua densidade de vapor conclue-se, que o ácido acético tem tendência a formar moléculas duplas $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$. Esta tendência a formar aggregados moleculares complexos encontra-se com mais frequência em combinações, que possuem o agrupamento oxhydrylo OH, o que Ramsay e Shields demonstraram por outro lado para o estado liquido dessas substâncias.

Dum modo análogo, no ponto de vista da hypóthese de van't Hoff, *tem-se interpretado as pressões osmóticas anormaes por uma condição anormal das moléculas das substâncias dissolvidas.*

Quando a pressão ósmotica desce abaixo do valor normal ($i < 1$), é de crer, que o número de moléculas diminua por effeito da *polymerização*. É o que succede por exemplo com a maior parte dos ácidos orgânicos dissolvidos em benzina sob concentrações regulares.

Ao contrário quando a pressão osmótica excede o valor normal ($i > 1$), o número de moléculas deve ter augmentado por effeito de *dissociação*. Nas soluções em que se dá, ou suppõe dar-se, esse phenómeno, convem distinguir dois

casos conforme a solução gosa ou não da propriedade da condução electrolytica.

Nos casos em que a solução conduz a electricidade, admite-se, que as moléculas da substância dissolvida se decompõem, todas ou em parte, e que os productos de decomposição possuem cargas eléctricas oppostas. É a hypóthese da *dissociação electrolytica*, proposta em 1887 pelo químico sueco Arrhenius, e que de então para cá tem subito extraordinariamente em importância.

Essa theoria, que representa «uma phase inteiramente nova no desenvolvimento das nossas concepções a respeito das moléculas», fará o objecto do capitulo seguinte.

Como exemplo de taes soluções apontaremos os ácidos, as bases e os saes, dissolvidos na água. Estas soluções com effeito exercem geralmente uma pressão osmótica superior á que corresponde ao peso molecular das respectivas substâncias, e além disso conduzem a electricidade.

Quando não ha condução electrolytica, a *dissociação* diz-se *ordinária* ou *natural*, visto que os productos sam elèctricamente neutros. É o que se dá por exemplo com as soluções de ácido racémico e dos racematos (que muitos consideram combinações), e ainda de muitos saes duplos (v. g., alumens) em água, de picrato de phenantrena $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})]$ em álcool, etc.

10. *O dissolvente e o estado molecular das substâncias dissolvidas.* — Systematizaremos aqui as principaes observações, que se têm feito, e que não sam muitas, sobre

a influência, que a natureza do dissolvente tem na condição molecular da substância dissolvida.

Segundo Beckmann as diferentes substâncias podem ordenar-se em séries conforme o seu poder de dissociação.

Em primeiro lugar, e isolada, vem a *água*, caracterizada por um enorme poder de dissociação.

Em seguida apparecem os *álcooes*, os *phenoes*, os *ésteres*, os *étheres* e a *acetona*, que têm a mesma propriedade em grau muito menor. Assim os ácidos orgânicos numa concentração, em que a água exerce ainda uma ligeira acção dissociante, apresentam nestes dissolventes pesos moleculares normaes. Tem-se notado nos álcooes, que o poder de dissociação diminue, quando o peso molecular augmenta.

Os dissolventes — *anethol*, *azo-benzina*, *para-toluídina* etc., formam transição entre o grupo precedente e o grupo seguinte caracterizado por certo poder de polymerização: *hydrocarbonetos cyclicos* (*benzina*, *naphtalina*, *di-phenylmethana*, *di-phenylo*, etc.), *sulfureto de carbono*, *chloro-fórmio*, etc. Sam sobretudo os ácidos orgânicos, as oximas os *phenoes*, etc., que nos dissolventes indicados tendem a formar aggregados moleculares complexos.

Beckmann fez notar, que, exceptuando a acetona, os dissolventes do respectivo grupo, que ainda possuem um certo poder de dissociação, sam construidos segundo o typo da água.

Eis um outro ponto notavel. Muitas soluções têm um poder de dissociação maior do que o vasio; assim o ácido acético, nas condições de pressão e de temperatura em

que no estado de vapor é formado de moléculas duplas, exhibe na água moléculas normaes. Segue-se daqui este resultado de interesse práctico: as medidas feitas segundo o método de Raoult fornecem geralmente informações mais certas a respeito do peso molecular normal do que as determinações das densidades de vapor, contanto que entendamos por peso molecular o mais pequeno dos que a substância póde offerecer sem completa dissolução da união molecular (Nernst).

CAPÍTULO II.

Fundamentos da theoria da dissociação electrolytica.

I. — Dissociação em soluções.

II. *Dissociação ordinaria.* — Como dissemos, ha muitas substâncias, que exhibem em solução uma pressão osmótica superior á que corresponde ao seu peso molecular. De harmonia com a lei de van't Hoff, attribuimos o valor anormal da pressão osmótica a uma condição molecular anormal da substância dissolvida, a saber — a uma dissociação mais ou menos completa das suas moléculas.

Procedendo assim, não fizemos mais do que estender ás soluções, o que a experiência havia demonstrado já ter logar nos gases, que exhibem pressões anormaes de vapor. E demais sabe-se, que dissolvendo um gaz de pressão anormal num dissolvente adequado se observa muitas vezes uma pressão osmótica tambem anormal.

Mas póde ir-se mais longe. Nas soluções anormaes, que não conduzem a electricidade, *tem-se demonstrado expe-*

rimentalmente a existência da dissociação, e tem-se até conseguido separar os productos, graças ás velocidades differentes com que atravessam os orificios estreitos (diffusão).

Como no caso dos gazes, a dissociação das substâncias dissolvidas é geralmente parcial. E o *grau de dissociação*, quer dizer — a fracção da quantidade total, que se acha dissociada, é um elemento importante, que convem determinar.

Para isso, sejam: P a pressão osmótica (ou — o abaixamento do ponto de congelação, a elevação do ponto de ebullicão, etc.) da solução cujo estado de dissociação se quer conhecer; p a pressão osmótica normal se não houvesse dissociação; e n o número de moléculas, que por decomposição dá uma molécula da substância dissolvida. Chamando α o grau de dissociação, a porção não-dissociada será $1 - \alpha$, isto é, de 100 moléculas, 100α dissociam-se dando $100n\alpha$ novas moléculas, enquanto que as restantes $100(1 - \alpha)$ permanecem intactas; por conseguinte o número de moléculas augmenta na proporção de

$$100 \text{ para } 100n\alpha + 100(1 - \alpha) = 100[1 + (n - 1)\alpha],$$

e como a pressão osmótica é proporcional ao número de moléculas, tem se

$$\frac{1}{1 + (n - 1)\alpha} = \frac{p}{P}.$$

O grau de dissociação é pois

$$\alpha = \frac{P - p}{(n - 1)p}$$

Um exemplo muito instructivo é o do hydrato de chloral, que dissolvido no ácido acético se decompõe parcialmente em duas substâncias, chloral e água, que se podem separar por diffusão. Eis alguns dados relativos a este caso:

<i>m</i>	<i>t</i>	α
0,266	0,095	0,52
1,179	0,385	0,38
2,447	0,753	0,31
4,900	1,450	0,25

Neste quadro *m* representa o número de grammas de hydrato de chloral dissolvido em 100 gr. de ácido acético, e *t* o abaixamento do ponto de congelação. A experiência tem mostrado a generalidade da seguinte conclusão, que o quadro confirma: *o grau de dissociação duma substância dissolvida augmenta, approximando-se da unidade, quando a concentração diminue.*

De resto a applicação das leis de equilibrio chimico faz prever, como Ostwald mostrou, o *caracter parcial da dissociação*, e permite calcular uma constante de dissociação independente da diluição.

Com effeito, segundo a lei da acção de massa, numa reacção em que um gaz se decompõe, a temperatura constante, em duas partes, tem logar o seguinte principio: o producto das concentrações das duas partes dividido pela concentração da parte não-dissociada é constante. Ora como segundo a theoria de van't Hoff as substâncias em solução diluida obedecem ás leis dos gazes, podêmos applicar o principio precedente ás substâncias, que soffrem dissociação binária em solução; chamando c_1 e c as concentrações dum dos productos de dissociação e da parte não-dissociada, temos

$$\frac{c_1^2}{c} = K,$$

sendo K uma constante independente da diluição: é a *constante de dissociação*.

Se em V litros está dissolvida uma molécula-gramma da substância, que soffre dissociação binária, e α é o grau de dissociação, $\frac{\alpha}{V}$ será a quantidade dum dos productos de dissociação existente num litro, isto é a sua concentração, e $\frac{1-\alpha}{V}$ a concentração da parte não-dissociada. Tem-se pois

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K.$$

Imagine-se quam importante é o conhecimento de K para cada composto. Fica-se sabendo como o grau de dissociação varia para cada substância com a diluição.

12. *A pressão osmótica e a dissociação electrolytica.*—

Mas os casos mais frequentes e sobretudo mais importantes de valores anormaes da pressão osmótica encontram-se nas soluções aquosas. Quasi todos os ácidos, bases e saes, dissolvidos na água, exhibem uma pressão osmótica superior á que corréponde ao seu peso molecular.

E todavia, embora os principios anteriores nos levem a admittir a dissociação molecular para explicar o facto, a verdade é, que aqui a hypóthese da dissociação envolve graves difficuldades.

Com effeito, não ha dúvida de que o chloreto de potássio por exemplo tem um peso molecular correspondente á fórmula KCl. Mas o abaixamento do ponto de congelação da solução aquosa deste sal é quasi duas vezes maior do que o correspondente ao seu peso molecular; donde concluímos que cada molécula de KCl deve estar decomposta em duas novas moléculas K e Cl. De harmonia com os nossos principios não se vê outra possibilidade.

Planck foi o primeiro que, depois de van't Hoff ter publicado a sua Memória sobre as soluções e onde o illustre chimico hollandês deixava sem solução a difficuldade das anomalias osmóticas, teve o arrôjo de tirar aquella consequência, que não foi então acceita pelos chimicos. Tal supposição parecia com effeito absurda, pois exigia, que uma substância como o chloreto de potássio, em que a attracção entre os átomos era considerada muito grande, se decomposesse sem difficuldade em potássio e chloro, e que estes corpos existissem como taes em solução a des-

peito do facto do potássio reagir tam enèrgicamente com a água.

A supposição parecia tambem ser contradictada pela lei da conservação da energia, pois implicava, que substâncias, que se formavam com grande producção de calor, se decomposessem sem uma absorpção correspondente.

E sobre isso, uma outra difficuldade, notada primeiro por Fitzgerald; nos gazes dissociados, bem como em algumas soluções anormaes, é sabido, que os productos da dissociação podem separar-se por meio da diffusão, e todavia, nos casos abrangidos pela hypóthese de Planck, não succede coisa que se pareça.

É verdade que, no caso dos saes, para explicar a sua grande pressão osmótica, se póde pensar numa separação em ácido e base (dissociação hydrolytica); mas além de que a diffusão só em casos raros revela tal phenómeno, a explicação não póde abranger os ácidos nem as bases.

Estava a questão nestes termos, quando Arrhenius, numa Memória de 1887 (1), hoje clássica, emittiu a ideia de que os productos da dissociação estavam carregados de electricidade, isto é de que eram «iões» adoptando a linguagem outrora introduzida por Faraday.

O character electrolytico da dissociação permittiu ao distincto professor de Stockolmo e aos seus continuadores não

(1) Vid. *Zeitschr. physik. Chem.*, t. II, p. 491, 1887 — Id., t. IX, p. 330, 1892.

só levantar com grande verosmelhança as contradicções, que pesavam sobre a hypóthese de Planck, mas ainda lançar immensa luz sobre grande número de pontos da Physica e da Chimica. Poucas theorias se poderám orgulhar de terem em tam pouco tempo prestado tantos serviços á sciência.

É o que tentaremos mostrar em rápido esbôço nas seções seguintes.

II — Existência e propriedades dos lões livres.

13. *As reacções químicas e a dissociação electrolytica.* —

A lei de van't Hoff fornece a prova mais directa, de ordem physica, da existência da dissociação. Mas a mesma consequência resulta das propriedades químicas das soluções dos ácidos, bases, e saes.

Enquanto as substâncias no estado gazoso á temperatura ordinária reagem, mas raras vezes e lentamente, os ácidos, as bases, e os saes, dissolvidos na água, reagem instantâneamente. Uma mistura de oxygénio e hydrogénio não fórma água senão quando aquecida á temperatura de 400° a 500° C.; e contudo uma mistura de ácido chlorhydrico e potassa em solução aquosa passa tam rápidamente a chloreto de potássio, que é impossivel medir a duração da transformação, apesar de no primeiro caso serem produzidas 67.000 cal., e no segundo apenas 13.700 cal., isto é cinco vezes menos.

Além disso nota-se que, nas reacções que têm logar nas soluções aquosas de ácidos, bases e saes, estas substâncias comportam-se como compostos binários, cujos constituintes ou radicaes sam sempre os mesmos. Estes constituintes sam, por um lado, os metaes, os radicaes metállicos e o hydrogénio; e por outro os halogénios, os radicaes ácidos e o oxhydrilo.

Devemos pois suppor, que os saes, ácidos e bases, quando dissolvidos na água, — onde a sua reacção mútua é instantânea, — sam caracterizados por uma mobilidade extrêma dos seus radicaes.

E a propósito diremos, que é necessário não confundir as duas noções de estabilidade e de actividade chímicas relativas a um corpo, e que sam inversas uma da outra. Uma das objecções à doutrina de Planck, quando este químico affirmou, que substâncias como o chloreto de potássio se dissociavam pela sua dissolução na água, não teve sem dúvida outra origem. Em vez de considerar os compostos chímicos mais activos como caracterizados por uma grande cohesão entre os seus componentes, o que seria absurdo, é o contrário que se deve admittir.

As considerações de ordem química pois, se não demonstram, ao menos preparam o espirito para acceitar a ideia da dissociação.

14. *A conducção da electricidade e a dissociação electrolytica.* — Sam porém os phenómenos da conducção electrolytica, que permitem fixar o character particular da

dissociação, e demonstram mesmo directamente a sua existência.

Arrhenius, que já era conhecido por sábias investigações sobre a conductibilidade eléctrica das soluções, partiu do facto seguinte por elle notado, e que é capital. Quando uma solução conduz a corrente eléctrica, ella exhibe uma pressão osmótica superior á que corresponde ao peso molecular da substância dissolvida; além disso, se mudando de dissolvente a solução perder a capacidade de conduzir a electricidade, a pressão osmótica desce ao valor normal. A inversa tambem se verifica quasi sempre, isto é quasi sempre uma solução de pressão osmótica superior á normal conduz a corrente eléctrica; as excepções correspondem aos casos de dissociação ordinária, cujos productos se podem separar por diffusão.

O character de electrólito duma substância em solução e a anomalia da pressão osmótica devem pois ter a mesma causa, que reside sem dúvida na constituição do electrólito. Ora o exame dos phenomenos da condução vai permittir-nos descobrir essa constituição. Chegaremos assim, por uma via totalmente independente, á theoria da dissociação electrolytica, o que é ao mesmo tempo uma confirmação da theoria das soluções.

Principiemos por fixar bem os dados experimentaes, que servem de base á theoria.

Como nos conductores metállicos, não ha accumulção de electricidade em ponto algum da solução. Além disso a passagem da electricidade é tambem regida pela lei de

Ohm, o que equivale a dizer, que a resistência offerecida pela solução é independente da força electromotriz, e portanto que a corrente passa até sob o impulso de forças electromotrices mínimas: é um resultado de grande importância, que Kohlrausch pôs fóra de dúvida por occasião das suas investigações clássicas sobre a conductibilidade dos electrólitos (1869-1874).

Mas em contraste á conducção metálica ha a notar, que a passagem da electricidade nas soluções está associada a um transporte de matéria, revelado em geral pelo desenvolvimento junto dos eléctrodos dos componentes da substância dissolvida, que é invariavelmente uma substância composta. Póde dizer-se, que esses componentes nas soluções aquosas de saes, ácidos e bases (as principais soluções que dam passagem á electricidade), sam, duma fórmula typica, — os metaes, os radicaes metállicos e o hydrogénio, que se separam junto do cáthodo, e os halogénios, os radicaes ácidos e o oxhydrilo, que se separam junto do ánodo. Para precisar: se o electrólito é por exemplo o KCl, observa-se nos eléctrodos o apparecimento de potássio (K_n) e de chloro (Cl_2); etc. Veremos depois a maneira de fixar em cada caso os componentes, que se separam.

Faraday descobriu em 1833 uma lei electrochimica muito notavel, que levou á noção fundamental da theoria da conducção electrolytica, e que se enuncia deste modo: «a massa eléctrica, que atravessa a solução, é proporcional á massa chimica posta em liberdade, e para massas

eléctricas iguaes, as massas chímicas postas em liberdade estam na relação dos respectivos equivalentes». Recordemos, que estes equivalentes se avaliam dividindo o peso do átomo ou do radical pela respectiva valência; assim intercalando num circuito soluções de nitrato de prata e de sulfato de cobre, a passagem de 96.540 coulombs porá em liberdade um equivalente-gramma de prata, e meio equivalente-gramma de cobre, isto é 108 gr. de Ag e $\frac{1}{2}$ 63,3 gr. de Cu.

Nas investigações feitas até hoje, a lei de Faraday tem sido verificada muito exactamente; em particular não se tem encontrado nos electrólitos nenhum indício da existência, considerada possível por differentes experimentadores, da conductibilidade eléctrica metálica, isto é independente do movimento da matéria.

Ora a lei de Faraday suggere-nos a ideia de átomo ou de radical carregado de electricidade, isto é de ião, muito naturalmente, tam naturalmente como a lei de Dalton nos suggere a ideia de átomo.

É uma noção fundamental. Com effeito as substâncias no estado molecular não parecem capazes de se carregarem de electricidade. Entre os physicos tende a crer-se, que a molécula dum gaz (e por analogia uma molécula em solução) não póde receber uma carga eléctrica, e que o ião é que é o vehiculo natural da electricidade livre (1).

(1) Vid. J. J. Thomson, *Recent researches in Electricity and Ma-*

A theoria da conducção electrolytica deve pois assentar na noção dos iões.

Grotthus (1805) já havia emittido a hypóthese (que só a lei de Faraday permite precisar) de que em presença dos eléctrodos carregados as moléculas do electrólito se polarizavam elètricamente e se dispunham em cadeias dum polo ao outro: o phenómeno consistiria numa successão de decomposições e recomposições moleculares ao longo das cadeias.

Para que a corrente passe, é necessário, segundo esta concepção, que a força electromotriz atinja uma certa intensidade em relação com a afinidade do electrólito; e esta condição uma vez satisfeita, a decomposição deveria fazer-se com certa violéncia. Ora esta consequéncia da theoria de Grotthus está em opposição com os factos, em particular com a lei de Ohm, que já dissemos se verifica nas soluções. Experiéncias numerosas e variadas têm demonstrado, que mesmo uma corrente de baixo potencial produz uma decomposição do electrólito; para correntes extremamente fracas, por certos artificios chega-se a constatar a decomposição, caso não seja directamente sensível. O que em caso nenhum se observa é o estabelecimento duma corrente relativamente forte acompanhada duma decomposição enérgica.

gnetism, p. 53. Oxford, 1893. — Maxwell e mais tarde Helmholtz também falláram de *átomos* de electricidade.

Mas insistamos sobre este ponto, que é capital.

É facil de ver, que em cada cadeia de Grotthus o número de moléculas decompostas é igual ao número de moléculas, que se formam consecutivamente. «Ora se aqui não ha contradicção com a primeira lei da energia, ha-a todavia com a segunda lei, que se póde enunciar assim: a energia no estado de repouso não póde de per si tornar-se activa. Ilustremos o caso: uma pedra, que está no sólo, não póde de per si elevar-se a uma certa altura e cair em seguida; posto que o facto não contradiga a primeira lei, a lei da conservação da energia, contradiz a segunda. É necessário uma despeza prévia de trabalho exterior para elevar a pedra. Apesar de ser este o caso da theoria de Grotthus, a observação não accusa tal despeza de energia» (Le Blanc).

Estas contradicções não escapáram ao espirito clarividente de Clausius (1857), que de harmonia com os factos notou ser inadmissivel toda e qualquer hypóthese que, considerando os electrólytos num estado de equilibrio em que os iões positivos estam firmemente unidos aos iões negativos, exija uma certa quantidade de energia para transformar este estado de equilibrio noutro, que diffira delle apenas por ter havido uma permutação de iões entre as moléculas.

A concepção de Clausius é um passo firme para a theoria moderna.

Segundo aquelle physico as moléculas dum electrólyto em solução aquosa sam formadas de iões em vibração

constante; as collisões entre as diversas moléculas provocam uma permutação continua entre os iões dumas e doutras, o que os torna «livres» um momento. Nesta theoria a corrente não produz nenhuma decomposição das moléculas, o seu papel é apenas guiar o deslocamento dos iões, momentâneamente livres, tornando-o predominante na direcção polar.

Ha aqui dois pontos dignos de nota. O primeiro é a ideia da preexistência dos iões nas moléculas dos electrólitos em solução, ideia que approximada das anomalias osmóticas levaria legitimamente á hypóthese da dissociação electrolytica. O segundo é a ideia mesma dos *iões livres*, que é precisamente a ideia fundamental da theoria de Arrhenius, e que faz de Clausius o verdadeiro precursor do químico sueco; mas para o sábio allemão os iões livres tinham uma existência ephémera e dependente do acaso, por assim dizer, das collisões moleculares.

Num escripto de 1880, de Helmholtz, encontra-se a ideia dos iões livres ainda mais nitidamente expressa: visto que o equilibrio da electricidade se produz no interior dos liquidos electrolyticos, como nos conductores metállicos, pela distribuição a mais fraca das forças eléctricas de attracção, deve suppor-se que nenhuma outra força (química) se oppõe ao livre movimento dos iões positivos e negativos, salvo as forças de mútua attracção e repulsão eléctrica.

A ideia ficou latente até que Arrhenius, em 1887, lhe deu todo o desenvolvimento. Para este químico uma so-

lução, que conduz a electricidade, contém a substância dissolvida mais ou menos dissociada em iões, dum modo permanente. Em condições determinadas o grau de dissociação, em que se acha o electrólito, é perfeitamente determinado; e Arrhenius ensinou a maneira de o determinar, como adiante veremos.

Neste modo de ver o phenómeno da conducção é duma grande simplicidade. Os eléctrodos, uma vez carregados pela pilha, exercem uma attracção ou repulsão electrostática sobre os iões livres; as moléculas eléctricamente neutras não soffrem acção alguma. Os iões começam então a mover-se, os positivos na direcção do cáthodo e os negativos na direcção opposta. É a esta migração dos iões, que nós chamamos uma *corrente galvânica em solução*.

Vê-se tambem que, em igualdade de circunstâncias, uma solução conduz a electricidade tanto mais facilmente quanto maior é a porção de moléculas dissociadas. Na theoria de Clausius a conductibilidade depende da frequência da permutação dos iões, e parece que devia augmentar com a concentração, contra o que a experiência mostra. Na theoria da dissociação o phenómeno é esperado, porque um phenómeno análogo tem logar, quando um gaz se dissocia num vaso fechado.

Mas o que fez preferir a concepção de Arrhenius á de Clausius, foi em primeiro logar a interpretação das pressões osmóticas anormaes pela lei de van't Hoff, e depois uma extensa série de applicações de que a theoria é susceptivel.

15. *Os iões sam isómeros dos átomos ou dos grupos atómicos no estado neutro.* — O estado iónico pôde considerar-se um estado isomérico bem distincto do estado ordinário, uma espécie molecular nova.

Sendo assim não admira, que nas soluções dos electrólitos se não possam reconhecer pelos reagentes ordinários os productos da dissociação.

Na solução de KCl por exemplo existe, não o chloro nem o potássio de moléculas (Cl_2 , K_n) eléctricamente neutras, que nós conhecemos, mas átomos destas substâncias carregados com grandes cargas eléctricas (1).

Considerando as grandes diferenças exhibidas pelas fórmulas allotrópicas do mesmo elemento (oxygénio e ozone, phósphoro vermelho e amarelo, etc.), não sam para extranhar os factos em questão. Um caso curioso é o que se dá com o zinco, que no estado ordinário é atacado pelo HCl com a maior facilidade, e que fica intacto em presença deste ácido, quando se liga ao polo positivo duma pilha de força electromotriz sufficiente.

Ao mesmo tempo descobre-se o motivo, por que os productos da dissociação só se tornam sensíveis nos eléctro-

(1) Os 96540 coulombs, que existem numa solução normal (1 mol.-gr. por litro) de KCl — como electricidade positiva sobre o potássio ou negativa sobre o chloro, bastam para elevar ao potencial de um volt uma esphera dum diâmetro approximado de 10^{16} cm., isto é superior á distância do Sol a Neptuno.

dos, facto este que parece ter sido um dos que originou a concepção de Grotthus.

16. Impossibilidade de separar os iões positivos dos negativos.—Obrigando um gaz dissociado a diffundir-se através duma fenda estreita, dar-se-ha uma separação parcial dos componentes, por isso que o mais movel se adiantará ao que o é menos.

Se os iões estão livres nas soluções, não será possível separá-los por diffusão, se é certo, como logo se verá, que a sua mobilidade varia em geral largamente com a sua natureza química? Fitzgerald foi o primeiro a fazer notar, que semelhante separação não se observa.

Assim se nós pomos em contacto com água pura uma solução aquosa de ácido chlorhydrico, os iões-H e -Cl tendem em virtude da pressão osmótica a diffundir-se na água. Ora como o ião H tem uma mobilidade cinco vezes maior que o ião Cl, parece que deveria dar-se uma separação parcial dos dois iões.

Não é porém assim. Logo que na água exista um excesso de iões-H, e na solução primitiva um excesso de iões-Cl, a primeira está electrizada positivamente e a segunda negativamente. Estas cargas retardaram a diffusão dos iões-H, e aceleraram a dos iões-Cl. Dada a grande capacidade electrostática dos iões, o começo da diffusão será inapreciavel sob o ponto de vista da massa.

Não é pois possível separar os iões por diffusão. Seria necessário para o conseguir vencer a forte attracção elé-

ctrica dos iões oppostamente carregados. Além disso a accumulação de iões livres do mesmo signal é contrariada por enormes forças de repulsão. Uma substância assim formada dissipar-se-hia.

Todavia sob influências electrostáticas poderosas actuando sobre os electrólitos tem-se conseguido a separação, em grau muito pequeno é certo, mas sensível.

Consideremos dois recipientes elêctricamente isolados, cheios duma solução de chloreto de potássio, e ligados por um syphão contendo o mesmo líquido; se approximarmos dum dos recipientes um corpo carregado de electricidade negativa, e se depois afastarmos o syphão e em seguida o corpo electrizado, o último recipiente ficará carregado de electricidade positiva e o outro de electricidade negativa. Até aqui nada ha de novo; é uma experiência elementar de indução. Se todavia nós attendermos a que, segundo a lei de Faraday, a electricidade não póde mover-se nos conductores electrolyticos sem o movimento simultâneo dos iões, é inevitavel a conclusão de que um excesso de iões-potássio deve existir no recipiente carregado positivamente, e um excesso igual de iões-chloro deve existir no recipiente carregado negativamente. Descarregando os recipientes, os iões devem ceder a sua electricidade, e as substâncias devem apparecer nos pontos de descarga com as suas propriedades usuaes.

A experiência será practicavel? Embora muito delicada, pois que é necessário denunciar por meio do microscópio bolhas de hydrogénio de 0,01 mm. de diâmetro resul-

tantes da acção do potássio neutro sobre a água, Ostwald e Nernst conseguiram realizá-la. Ficou assim provado, que os iões livres, taes como os de potássio, podem estar presentes em solução aquosa sem actuarem sobre a água.

Eis uma outra nota de Ostwald, que leva á mesma conclusão. Segundo o illustre químico de Leipzig não deve dizer-se que as membranas semi-permeáveis não se deixam atravessar por este ou por aquelle sal, mas sim por este ou por aquelle ião. Assim a membrana de ferro-cyaneto de cobre é permeavel para os iões-chloro, mas não para os iões-báryo; a mesma membrana é permeavel para os iões-SO₄, mas não para os iões-cobre. Só assim se póde explicar que, separando por uma membrana de ferro-cyaneto de potássio uma solução de BaCl₂ duma solução de CuSO₄, se encontre passado algum tempo ao lado do primeiro sal — BaSO₄, e ao lado do segundo — CuCl₂.

Em compensação á impossibilidade de separar os iões negativos dos positivos, podem, como é sabido, separar-se as substâncias correspondentes por meio da corrente eléctrica: é a operação da *electrólise*.

17. Variedades de iões. — Um ião distingue-se por dois caracteres essenciaes: pela *natureza química* e pela *carga eléctrica*.

Evidentemente é pela *electrólise*, que podêmos determinar esses caracteres em cada caso.

A questão não deixa porém de ter suas difficuldades provenientes das acções secundárias dos productos imme-

diatos da electrólise, acções que é necessário interpretar cuidadosamente. Daremos apenas ligeiras indicações.

Nos compostos binários não póde haver dúvida sobre a natureza chimica dos iões.

Nos electrólitos complexos ha tres ordens importantes de recursos para resolver a questão — a lei de Faraday, a consideração da pressão osmótica, e o estudo da migração dos iões pelas mudanças de concentração, que a passagem da corrente determina junto dos eléctrodos, e a que logo nos havemos de referir.

Como se sabe, a lei de Faraday é que fez abandonar a velha ideia de Berzelius segundo a qual o sulfato de potássio (K_2SO_4), por exemplo, se decompunha em K_2O e SO_3 . Tivemos já occasião de dizer, que nos saes um dos iões é o metal.

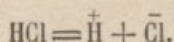
A consideração da pressão osmótica confirma isso mesmo : só desse modo com effeito se comprehende, que em soluções diluidas a pressão osmótica do K_2SO_4 seja tres vezes a pressão correspondente ao peso molecular, enquanto que na solução de $CuSO_4$ é apenas duas vezes superior á pressão normal.

Pelo estudo da migração dos iões, Hittorf reconheceu no $KAgCy_2$ o ião positivo K e o ião negativo $AgCy_2$; no Na_2PtCl_6 os iões Na_2 e $PtCl_6$; no K_4FeCy_6 os iões K_4 e $FeCy_6$, etc.; o cálculo da pressão osmótica apoiou esta determinação. É portanto impròpriamente, que a estes corpos se dá o nome de saes duplos; os verdadeiros saes duplos em solução resolvem-se quasi completamente nos saes

simplez, que os compõem, e cada um destes nos respectivos iões. Mas não vá pensar-se, que a linha de separação entre os dois grupos de saes é absoluta.

Passemos ao segundo character dos iões.

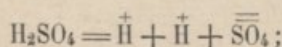
Eis a fórmula de dissociação do ácido chlorhydrico:



As cargas dos dois iões, *positivo* e *negativo*, sam, é claro, equivalentes.

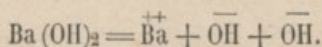
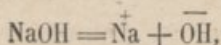
Os iões carregados com uma quantidade de electricidade igual á do ião H ou á do ião Cl dizem-se *univalentes*; os que têm uma carga respectivamente duas vezes, tres vezes, etc., maior, dizem-se *bivalentes*, *trivalentes*, etc.

No ácido sulfúrico, cuja pressão osmótica em solução diluida é tres vezes a pressão normal, tem-se



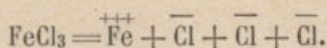
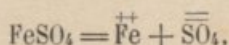
o ião SO_4 é bivalente, por isso que possui uma carga dupla da do ião Cl. Em geral um ácido, que possui n hydrogénios positivos, é n vezes básico.

As bases dizem-se mono-ácidas, bi-ácidas, etc., conforme o número de oxhydrilos negativos. Ex.:



A carga dum ião qualquer é pois um múltiplo inteiro (que pôde ser a unidade) da carga do ião H ou do ião Cl.

É notavel, que iões chimicamente iguaes possam ter cargas diferentes. Assim o ferro pôde ser bi- ou trivalente:



O valor eléctrico dum elemento não é pois uma propriedade constante. É possível, que o estudo profundo destas variações venha um dia a elucidar a questão da natureza da valência, rebelde até hoje á penetração da intelligência humana.

Eis os iões mais importantes (Ostwald):

Cathiões

- a) Univalentes: H (nos ácidos), K, Na, Li, Cs, Rb, Tl, Ag, NH_4 , NH_3R a NR_4 (sendo R um radical orgânico), Cu (nos compostos cuprosos), Hg (nos compostos mercurosos), etc.
- b) Bivalentes: Ca, Sr, Ba, Mg, Fe (nos saes ferrosos), Cu (nos saes cúpricos), Pb, Hg (nos saes mercúricos), Co, Ni, Zn, Cd, etc.
- c) Trivalentes: Al, Bi, Sb, Fe (nos saes férricos), e a maior parte dos metaes terrosos mais raros.

- d) Tetravalentes: Sn (duvidoso), Zr.
 e) Pentavalentes: nenhum conhecido ao certo.

Aniões

- a) Univalentes: OH (nas bases), F, Cl, Br, I, NO₃, ClO₃, ClO₄, BrO₃, MnO₄ (nos permanganatos) e os aniões de todos os outros ácidos monobásicos.
 b) Bivalentes: S, Se, Te (?), SO₄, SeO₄, MnO₄ (nos manganatos), e os aniões de todos os outros ácidos bibásicos.
 c) Tri- a hexavalentes: os aniões dos ácidos tri- a hexabásicos. Aniões elementares com uma valência superior a dois não são conhecidos.

18. Grau de dissociação electrolytica. — É importante conhecer o grau de dissociação electrolytica duma substância dissolvida. Muitas das propriedades das soluções dependem dessa grandeza.

Ha dois métodos independentes para o determinar — o da pressão osmótica e o da conductibilidade.

O primeiro método já foi indicado a propósito da dissociação ordinária em soluções (II). Designando por α o grau de dissociação electrolytica, tem-se

$$\alpha = \frac{P - p}{(n - 1)p}$$

onde P é a pressão osmótica observada, e p a que se observaria se não houvesse dissociação. A pressão osmótica póde substituir-se qualquer das grandezas conhecidas, que lhe sam proporcionaes (abaixamento do ponto de congelção, etc.)

O segundo método baseia-se na determinação da conductibilidade eléctrica da solução, que não é mais do que a grandeza recíproca da resistência: a experiência tem levado a preferir aquelle elemento no estudo das soluções. Entre os métodos de determinação da resistência duma solução recommenda-se o de Kohlrausch (1), porque é aquelle que melhor annulla os effeitos perturbadores da polarização dos eléctrodos.

Por *conductibilidade especifica* dum conductor electrolytico entende-se a sua capacidade de conducção, referida ao mercúrio como unidade; é portanto igual á resistência duma columna de mercúrio dividida pela resistência duma columna de solução das mesmas dimensões. A conductibilidade especifica l dividida pela concentração c (isto é pelo número de equivalentes-grammas do electrólito existentes num litro de solução) chama-se *conductibilidade molecular*. Designando-a por λ , temos

$$\lambda = \frac{c}{l}.$$

(1) Vid. Le Blanc, *The elements of Electrochemistry*, p. 91. Tr. by W. Whitney. London, 1896.

Ora a conductibilidade é proporcional ao número dos iões livres, e portanto proporcional ao grau de dissociação α . Mas a conductibilidade molecular augmenta com a diluição. O augmento é consideravel para os corpos maus conductores, pequeno para os bons conductores. A conductibilidade approxima-se sempre, quando a diluição augmenta, dum limite, que se pôde attingir práticamente com os corpos bons conductores; para os outros o limite é práticamente inatingivel. Designemos por λ_{∞} esse limite da conductibilidade molecular com o augmento da diluição. Suppõe-se, que esse limite corresponde á dissociação completa, isto é a $\alpha = 1$.

Segue-se então

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Eis os resultados de algumas medidas de Kohlrausch relativas a KCl:

c	1	0,5	0,1	0,01	0,001
α	0,75	0,78	0,86	0,94	0,98.

Como se vê, o sal KCl em solução está altamente dissociado.

Resumiremos aquí os resultados mais interessantes, que se têm obtido:

a) Os saes de metaes alcalinos, de ammónio, de thállio, e de prata e de ácidos monobásicos, em soluções diluídas

e em concentrações equivalentes, estão dissociados no mesmo grau, que é muito elevado.

b) Quanto aos ácidos monobásicos e às bases monoácidas, há grandes diferenças. Assim HCl, KOH, etc., estão muito dissociados; enquanto que $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, etc., estão pouco dissociados.

c) Os sais, que dão dois iões bivalentes, (ZnSO_4 , CuSO_4 , etc.), dissociam-se muito pouco (25% em solução normal).

d) Os ácidos polybásicos comportam-se a certas diluições como ácidos monobásicos, isto é dão um ião H e um ião negativo monovalente. Aumentando a diluição esses ácidos dão sucessivamente e com dificuldade cada vez maior 2, 3, etc., iões-H e os respectivos iões negativos bi-, tri-, etc., valentes.

A lei mais geral, que se conhece sobre a tendência dissociante dos diferentes corpos, reduz-se ao seguinte: os sais análogos dissociam-se próximamente no mesmo grau.

Os métodos da pressão osmótica e da conductibilidade, applicados a numerosíssimos corpos, têm dado resultados coincidentes: foi uma das confirmações da theoria da dissociação, que Arrhenius apresentou na sua Memória original.

19. Velocidade dos iões positivos e negativos.—Um ião, como qualquer outra espécie molecular, é caracterizado em condições definidas por uma determinada mobilidade, que é interessante conhecer.

Ha annos já, que Hittorf (1853-1859) resolveu em parte

o problema determinando as velocidades relativas dos iões em solução.

A força, que numa dada solução faz deslocar os iões, é a attractão electrostática das cargas dos eléctrodos. Em igualdade das outras circunstâncias essa força deve ser proporcional á valência dos iões. Como num dado tempo se separam quantidades equivalentes de iões positivos e negativos, suppôs-se a principio, que numa dada solução uns e outros se moviam com a mesma velocidade.

Hoje sabe-se, que raras vezes isso succede; e é natural com effeito, que a resistência proveniente da fricção, que o liquido deve offerecer á marcha dos iões, varie com a sua composição chimica, tanto mais que é de crer, que essa resistência seja enorme, attendendo á lentidão com que um fino precipitado na água desce para o fundo. Por outro lado a equivalência das quantidades de iões, que se separam nos dois eléctrodos, é uma necessidade doutra ordem: se por exemplo num dado momento se separassem mais iões positivos do que negativos, a solução ficaria fortemente carregada de electricidade negativa, e isso favoreceria a separação dos iões negativos em prejuizo dos positivos.

Hittorf deduziu a sua conclusão dum facto, que já Davy tinha notado sem o comprehender, — as mudanças de concentração, que nas vizinhanças dos eléctrodos se succedem á passagem da corrente. Assim quando a corrente passa através duma solução de HCl, a concentração do ácido soffre na vizinhança do ánodo uma diminuição cinco vezes menor do que nas proximidades do cáthodo. Ora como é

facil de ver (1), essas variações de concentração explicam-se perfeitamente pelas velocidades diversas dos iões positivos e negativos, embora uma consideração superficial do assumpto fizesse pensar, que essa diversidade de movimento faria accumular os iões positivos numa parte da solução e os negativos noutra.

Suppondo que a concentração na parte média ficava a mesma depois da passagem duma certa quantidade de electricidade, é tambem facil de ver (loc. cit.) que *a diminuição de concentração no ánodo está para a diminuição correspondente no cáthodo, assim como a velocidade do cathião está para a velocidade do anião.*

Eis agora alguns dados empiricos. Os iões $\overline{\text{Cl}}$, $\overline{\text{Br}}$ e $\overline{\text{I}}$, que sam dos mais velozes, possuem quasi a mesma velocidade; porém o ião $\overline{\text{OH}}$ move-se 2,5 vezes mais depressa. Os iões negativos dos ácidos orgânicos transportam-se tanto mais devagar, quanto maior é o número de átomos de que se compõem.

Entre os positivos o ião $\overset{+}{\text{H}}$ é o que se move mais depressa; a sua velocidade é 5 vezes a do chloro. Os iões $\overset{+}{\text{K}}$, $\overset{+}{\text{Ag}}$, $\overset{+}{\text{Na}}$, movem-se quasi com a mesma rapidez.

Hittorf achou, que as velocidades de migração dos iões eram independentes da intensidade da corrente, variavam ligeiramente com a temperatura, e mais pronunciadamente

(1) Para mais clareza, leia-se: Ostwald, *Abrégé de Chimie générale*, p. 321. — Le Blanc, *Elements of Electrochemistry*, p. 66.

com a concentração. Todavia além duma certa diluição, que provavelmente corresponde á dissociação completa do electrólito, estas últimas variações tornavam-se insensíveis.

20. *Velocidade absoluta e carga absoluta dos iões.* — Os trabalhos de Hittorf permitem pois determinar a «relação» das velocidades com que os iões positivos e negativos se deslocam durante a condução.

Por outro lado Kohlrausch demonstrou (1), que a «somma» das velocidades absolutas dos dois iões tem por valor

$$\frac{\lambda}{96540}$$

em centímetros por segundo, sendo λ , isto é a conductibilidade molecular, expressa em ohms, e suppondo que entre os eléctrodos ha uma queda de potencial de 1 volt por cm.

Por conseguinte, por meio das constantes de migração e das medidas de conductibilidade, é possível determinar as velocidades absolutas dos iões.

Eis alguns dados de Kohlrausch (1893) relativos a soluções infinitamente diluídas e á temperatura de 18° C.:

H = 0,00320 cm. por seg.		OH = 0,00181 cm. por seg.
K = 0,00066 »		Cl = 0,00069 »
Ag = 0,00057 »		NO ₃ = 0,00064 »
Na = 0,00045 »		ClO ₃ = 0,00037 »

(1) Vid. W. Whetham, *Solution and Electrolysis*, p. 135.

Estes resultados foram confirmados experimentalmente pelas medidas de Whetham (1893-1894) feitas segundo um método devido a Lodge.

Os mesmos resultados permitem chegar a esta conclusão curiosa: para deslocar um gramma de iões-potássio com uma velocidade de 1 cm. por seg. através duma solução muito diluída, é necessário exercer uma força igual ao peso de 38 milhões de kilogrammas. Pelo menos entrevêem-se as extraordinárias fricções, que os iões devem experimentar.

Nesta ordem de ideias não deixa de ser curioso calcular a carga eléctrica dum ião.

Sabe-se, que um milligramma de hydrogénio no estado iónico possui uma carga de 96,540 coulombs. Por outro lado a theoria cinética dos gases leva a attribuir ao átomo de hydrogénio o peso

$$8,3 \times 10^{-22} \text{ mgr.}$$

Resulta que a carga dum ião monovalente é

$$8,0 \times 10^{-20} \text{ coulombs.}$$

III. — Função do dissolvente.

21. Poder ionizante do dissolvente.—Nernst e J. J. Thomson emittiram quasi ao mesmo tempo a ideia de que existia uma relação entre o poder inductor específico dum líquido

e o seu poder dissociante, variando ambos no mesmo sentido.

Assim para a água a constante dielétrica é relativamente muito grande (79,6 a 18°), para o álcool ethylico é 25,8, para o ether ethylico 4,25 e para o sulfureto de carbono 2,6. O grande poder dissociante da água comparado com o das outras substâncias concorda com estes Algarismos.

Num escripto recente em apoio desta ideia, Whetham (1) diz que o ácido acético é o liquido de maior capacidade inductora depois da água. A sua constante é 62.

Como J. J. Thomson fez notar, é claro que, se supposermos de natureza eléctrica a força que concorre para manter unidos os iões na molécula, a sua immersão num meio de elevado poder inductor específico ha de enfraquecer essa força e favorecer, senão provocar, a dissociação.

22. Hypóthese dos hydratos em solução. — Póde-se perguntar se as moléculas ou os iões em solução não soffrerám da parte do dissolvente uma acção hydratante, em virtude da qual se liguem a um número definido de moléculas de água.

Embora não pareça haver, como já veremos, boas razões para o admittir, o que é certo, é que a pressão osmótica ou as grandezas correlativas não poderám revelá-lo, visto que o número de moléculas extranhas permanece

(1) *Philos. Mag.*, julho de 1897, p. 4.

inalterado. Nesta simplez consideração vai ao mesmo tempo a ideia de que a concepção dos hydratos em solução não deve considerar-se contrária à theoria de van't Hoff-Arrhenius, mas antes adicional.

Nem todos assim o comprehendem, como resalta dos esforços de Pickering (1) em favor duma concepção que, pelo menos isolada, tem sido até hoje completamente esteril, sobretudo se se compara com a theoria da dissociação.

Succede frequentemente, que uma substância dissolvida, quando se isola do liquido dissolvente, se separa combinada com água de crystallização. Não se segue porém, que ella exista sob tal fórma em solução.

Primeiro que tudo sabe-se, que uma solução póde à mesma temperatura depositar hydratos diferentes, contanto que a ponhamos em contacto com uma particula dum desses hydratos.

Mas ha mais. Nota-se por exemplo, que o sulfato de cálcio anhydro CaSO_4 é mais soluvel na água do que a fórma crystallina hydratada $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gesso); assim uma solução saturada em relação ao gesso não o está em relação ao sulfato de cálcio anhydro, e saturada em relação a esta substância fica-o tambem em relação ao gesso. Ora tudo leva a crer que o corpo, que existe na solução de qual-

(1) *Watts' Dictionary of Chemistry*, t. iv, 1894. Pickering, art. *Solutions* II, p. 492.

quer das substâncias, seja o mesmo, dada a identidade de propriedades das duas soluções.

Factos de igual natureza explicam os pontos angulosos nas curvas de solubilidade. Assim a solubilidade do sal de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) augmenta até 33°C . para depois diminuir; a razão está em que, a esta temperatura, o sal se torna anhydro.

Pickering insiste muito nos phenómenos thérnicos das soluções, que todavia sam susceptíveis duma interpretação diversa da que elle lhes dá. Sabe-se que até os gases, dissolvendo-se, desenvolvem calor; equivale a uma diminuição da sua energia interna. Mas além do calor de solução, a theoria de Arrhenius introduz um outro factor—o calor de dissociação: ver-se-ha que a dissociação iónica tem geralmente logar com desenvolvimento de calor.

Mas o principal argumento dos defensores da theoria dos hydratos é deduzido da existência, pretendida descoberta de Mendelejeff, de certos pontos singulares nas curvas, que representam a variação das propriedades physicas em função da concentração. Para mais clareza supponhamos, que num certo momento existem em solução por exemplo os hydratos de $7\text{H}_2\text{O}$ e de $8\text{H}_2\text{O}$. Quando a concentração augmenta, um momento chega em que surge um novo hydrato, por exemplo $10\text{H}_2\text{O}$. Este facto, dizem, deve traduzir-se nas curvas das propriedades por um ponto anguloso.

Nernst contesta em primeiro logar a legitimidade de tal método dizendo que o apparecimento gradual dum novo hydrato, a admitti-lo, não deveria determinar uma variação

brusca. Além disso Nernst (1), partindo da lei da acção de massa, mostrou que a fracção hydratada da substância dissolvida é quasi independente da concentração, pelo menos em soluções pouco concentradas, o que contradiz o método na sua essência.

O método é pois contestavel em si mesmo; mas o que é mais grave, é que os resultados dos differentes experimentadores não são concordantes. Mendelejeff acha para o ácido sulfúrico 4 hydratos, Crompton 5, Pickering 16.

Em summa, se em certos casos particulares é provavel a existência dum laço entre o dissolvente e o corpo dissolvido, o que parece mais sábio é accumular factos sobre este ponto, em vez de theorizar prematuramente até ao extremo de se pretender derrubar a obra brilhante e fecunda de van't Hoff-Arrhenius.

IV. — A theoria de Arrhenius e as propriedades das soluções salinas.

23. *Character additivo das propriedades das soluções salinas* (2). — Os factos da ordem dos que agora vamos expôr, e bem assim os que dizem respeito á actividade electromotriz dos iões, a que nos referimos na secção seguinte, consagram a theoria deduzida nas páginas anteriores.

(1) Nernst, *loc. cit.*, p. 388.

(2) Nesta secção, por amor de brevidade, o termo «sal» abrangerá em geral os ácidos e as bases.

Estudando á luz da nova theoria algumas das propriedades das soluções salinas, além de darmos ideia duma das mais bellas applicações da concepção de Arrhenius, conseguiremos estabilizar melhor as bases em que a theoria assenta, que é particularmente o nosso fim.

Se a theoria da dissociação electrolytica é verdadeira, um electrólito em solução sufficientemente diluida não é em geral mais do que uma mistura de iões. Por conseguinte, á semelhança do que se dá com todas as misturas, póde dizer-se, que *as propriedades das soluções salinas devem ser compostas additivamente das propriedades dos iões livres*. Mais claramente: comparando dois saes do mesmo ácido, por exemplo KCl e NaCl, com os saes correspondentes doutro ácido, por exemplo com KNO_3 e NaNO_3 , deve encontrar-se, que uma propriedade — expressa numèricamente — de KCl, diminuida da mesma propriedade de NaCl, é igual á propriedade de KNO_3 diminuida da de NaNO_3 .

Com effeito o character additivo de muitas propriedades das soluções salinas tinha sido reconhecido muito antes do advento da nova theoria. Fei esse um dos pontos em que Arrhenius mais insistiu na sua Memória.

Illustraremos o assumpto com alguns exemplos característicos relativos a várias propriedades physicas e chemicas das soluções salinas. Mas não esperemos encontrar sempre uma verificação integral da lei. Ella suppõe com effeito uma dissociação completa do electrólito, o que nem sempre tem logar; neste caso é necessário tomar em linha de conta as propriedades das moléculas elèctricamente neutras.

24. *Côr das soluções.* — Um exemplo simplez, mas nem por isso menos interessante, é o que se refere à côr das soluções salinas diluídas.

Segundo a theoria a côr da solução deve depender da côr dos iões livres.

Alguns factos bem conhecidos confirmam tal modo de ver. Em pequena concentração todos os chromatos sam amarellos, os saes de cobre azues, os de nickel verdes, os de cobalto vermelhos, etc.; é pois de crer, que os iões metálicos correspondentes tenham as mesmas côres. Provavelmente os iões Cl, Br, I, NO₃, SO₄, etc., e K, Na, Ba, Ca, NH₄, etc., sam incolores, visto que os saes correspondentes o sam tambem em soluções aquosas diluídas.

De resto o conhecimento deste facto, que as côres características de muitos saes sam dependentes da natureza dum ião e independentes da do outro, ha muito que existe quasi, pôde dizer-se, inconscientemente. Se se considera quanto em outros casos a côr depende da constituição, o facto deve ser considerado com uma prova valiosa da independência mútua dos iões.

As excepções à regra geral sam apparentes, e resultam da formação de moléculas elèctricamente neutras. Assim uma solução concentrada de CuCl₂ é de côr verde, que é o resultado da mistura da côr azul dos iões de cobre e da côr amarella das moléculas neutras do sal.

A valência do ião tambem influe na sua côr. Assim enquanto no FeSO₄ o ião-ferro é verde, no FeCl₃ o ião-ferro é amarello.

25. *Conductibilidade das soluções* — Deixando de lado várias propriedades physicas das soluções, como a densidade, o podêr refrangente, o podêr rotatório, a fricção interna, etc., passemos a considerar a conductibilidade, que tem para nós especial importância. Basta lembrarmos de que foi essa propriedade juntamente com a pressão osmótica, que nos levou directamente á hypóthese da dissociação electrolytica.

Em diluições em que a conductibilidade attinge o seu valor máximo, tem logar a seguinte lei descoberta por Kohlrausch, e chamada «lei da migração independente dos iões»: *a conductibilidade molecular dum electrolyto binário é igual á somma das conductibilidades dos dois iões*. Isto é, a conductibilidade é uma propriedade additiva, e portanto a lei falla em favor da independência dos iões.

A tabella seguinte contém as conductibilidades moleculares de vários compostos, cujos iões se encontram nos extremos das duas linhas que se cruzam:

	K	Na	Li	NH ₄	H	Ag
Cl	123	103	95	122	353	—
NO ₃	118	98	—	—	350	109
OH	222	201	—	—	—	—
ClO ₃	115	—	—	—	—	103

As diferenças entre os valores correspondentes das columnas verticaes são próximamente iguaes; o mesmo

succede nas linhas horizontaes. Donde resulta, que a conductibilidade é a somma de duas constantes independentes.

A lei de Kohlrausch é uma consequência da theoria da dissociação.

Com effeito, a conductibilidade duma solução é proporcional ao número dos iões livres e á somma das velocidades do ião positivo e do ião negativo. Chamando u e v ás velocidades relativas dos dois iões, podemos pôr

$$\lambda = \alpha(u + v).$$

Como a grandes diluições $\alpha = 1$, tem-se a relação

$$\lambda_{\infty} = u + v,$$

que exprime a lei de Kohlrausch.

A lei de Kohlrausch é susceptível de duas applicações muito importantes.

Segundo essa lei, a conductibilidade molecular máxima é igual á somma das velocidades iónicas. Por outro lado, segundo os trabalhos de Hittorf, é possível determinar a relação dessas velocidades. Por conseguinte, conhecendo a relação das velocidades iónicas para um dado sal, fica-se conhecendo a relação análoga para todos os saes, que tenham um ião commum com o primeiro, se porventura forem conhecidas as suas conductibilidades, e inversamente. Dada a exactidão com que se podem determinar as conductibilidades, vê-se quanto o processo é útil para

determinar as velocidades de migração. A concordância dos resultados obtidos pelo método de Kohlrausch e pelo método de Hittorf justifica a interpretação do phenomeno.

Damos aqui algumas velocidades de migração determinadas por Kohlrausch (1893):

$$\begin{aligned} K &= 60, & Na &= 40, & Li &= 33, & NH_4 &= 60, \\ H &= 290, & Ag &= 52, & Cl &= 62, & J &= 63, \\ NO_3 &= 58, & ClO_3 &= 62, & ClO_4 &= 54, & OH &= 165. \end{aligned}$$

Além disso a lei de Kohlrausch permite determinar a conductibilidade molecular limite de muitos saes, que não sam capazes de attingir a dissociação completa; resultado importantissimo, porque esse é o único meio de que se dispõe para determinar a constante de dissociação — que, como se verá adiante, é tambem a constante de afinidade dos electrólitos.

26. Reacções analyticas. — A Chimica analytica possui, como é sabido, grande número de reacções geraes. Taes sam as reacções coradas dos ácidos e das bases, a precipitação dos chloretos pelos saes de prata, etc.

Estes factos sam resultados necessários da theoria, visto que a capacidade de reacção dos electrólitos, como as outras propriedades, deve offerecer o character additivo, Com effeito, como todos os ácidos têm o mesmo ião H^+ , todas

as bases o mesmo ião \overline{OH} , os chloretos o ião \overline{Cl} , etc., os reagentes não fazem mais do que revelar a existência do ião característico.

Por outro lado não admira, que por exemplo os saes de prata não indiquem a presença do chloro nos chloratos, porque estes saes não contêm o ião livre \overline{Cl} . E do mesmo modo para todas as outras reacções chamadas anormaes.

Ostwald, num livrinho interessante (1), põe em evidência a utilidade de tirar á Chimica analytica o character empírico, que ainda hoje possui, estudando-a á luz da theoria da dissociação e da lei da acção chimica de massa.

27. Equilibrio chimico em solução. — Os iões livres devem tomar parte nas reacções proporcionalmente á sua concentração (sua massa activa), exactamente como qualquer outra espécie molecular: isto é, a lei da acção chimica de massa deve applicar-se ao estudo das soluções salinas.

Ora quando se faz essa applicação, «a hypóthese da dissociação electrolytica torna-se uma necessidade imperativa, pelo menos no estado actual dos nossos conhecimentos» (Nernst).

É com effeito surprehendente a exactidão com que a

(1) W. Ostwald, *The scientific foundations of Analytical Chemistry*. Tr. by G. M'Gowan. London, 1895.

observação confirma os resultados da applicação da lei de Guldberg e Waage á previsão do equilibrio químico, que se estabelece entre dois ou mais electrólitos, por exemplo entre dois ácidos, entre uma base e dois ácidos, etc.

Como não pretendemos fazer uma exposição completa, mas estabelecer em bases firmes a theoria da dissociação, apontaremos apenas alguns casos mais interessantes.

1) Notemos primeiro que tudo, que a maneira como varia com a diluição o grau de dissociação electrolytica (que não é mais, como a dissociação ordinária, do que um caso de equilibrio químico) resulta immediatamente da lei da acção de massa.

Segundo esta lei, para o caso dum electrólito binário, tem-se, como já vimos atrás (11),

$$\frac{c_1 \times c_2}{c} = K,$$

onde c_1 é a concentração do ião positivo, c_2 a do ião negativo, c a da porção não-dissociada, e K uma constante — a *constante de dissociação*.

Como $c'_2 = c_1$, a fórmula torna-se

$$\frac{c_1^2}{c} = K.$$

A presença doutras substâncias em solução não affecta esta constante.

Se em V litros existe uma molécula-gramma de electrólito e α é o grau de dissociação, a fórmula anterior dá, como já se viu,

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K,$$

donde se tira

$$\alpha = \frac{KV}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{KV}} - 1 \right).$$

Para comprehender a significação da constante de dissociação, supponhamos que metade da substância estava dissociada: $\alpha = 1/2$. Tem-se então successivamente

$$\frac{1}{2} = KV$$

$$2K = \frac{1}{V}.$$

O dobro de K é pois igual ao inverso do volume, isto é igual á concentração para a qual metade do electrólito está dissociado.

A constante K é uma característica de cada electrólito. A fórmula mostra, que em concentrações equivalentes, quanto maior é K, maior é o grau de dissociação; mas não ha proporcionalidade.

Determinando o valor de K por um valor particular de α , e determinando em seguida pela fórmula os valores de α correspondentes a diversos valores de V, encontra-se

uma coincidência muito notavel entre esses valores e os valores determinados directamente por meio da condutibilidade $\left(\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\right)$.

2) Consideremos agora a *mistura de dois electrólitos contendo um ião commum*, por exemplo a mistura de dois ácidos, que têm ambos o ião H.

Quando o segundo ácido, no estado puro, é adicionado á solução do primeiro, a concentração dos iões-H augmenta; daqui resulta, que a porção não-dissociada do primeiro ácido se torna incapaz de manter o equilibrio entre as massas activas do ião H e do ião negativo; por conseguinte a dissociação do ácido deve retrogradar. Observa-se um phenomeno semelhante no caso dos gazes em equilibrio de dissociação; o grau de dissociação diminue pela addição dum dos componentes.

Antes da addição do segundo ácido, tinha-se

$$\frac{c_1 \times c_2}{c} = K,$$

onde $c_2 = c_1$. Pela addição do segundo ácido c_1 augmenta; e como K deve ficar o mesmo, c augmentará tambem, isto é a dissociação diminuirá, e em consequência disso c_2 diminuirá igualmente. A nova equação de equilibrio será

$$\frac{c'_1 \times c'_2}{c} = K,$$

com as condições

$$c' > c, \quad c'_1 > c_1, \quad c'_2 < c_2.$$

Arrhenius verificou certas previsões qualitativa e quantitativamente.

Se o segundo ácido, em vez de puro, se adiciona já em solução, ha um caso em que não ha mudança no estado de dissociação por effeito da mistura: é o caso das soluções serem iso-hydricas, isto é de conterem o ião H no mesmo grau de concentração. Com effeito, na mistura a concentração de H é tambem a mesma; a concentração das porções não-dissociadas e dos iões negativos dos dois ácidos diminue na mesma proporção, e portanto as condições de equilibrio ficam satisfeitas.

3) O que se acaba de dizer contém a chave da *theoria dos indicadores*, isto é das substâncias, que em soluções ácidas têm côres diferentes das que exhibem em soluções alcalinas ou neutras. Qualquer ácido ou base (ou sal), fraco, é conveniente para tal fim, quando o seu radical tiver no estado iónico uma côr diferente da das moléculas elèctricamente neutras.

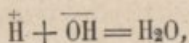
Assim o para-nitro-phenol é um indicador ácido; as moléculas não-dissociadas deste ácido sam incolores, mas o seu ião negativo é intensamente corado de amarello. Quando um ácido está presente na sua solução, a dissociação independente e muito pequena do indicador é reprimida segundo a lei da acção de massa, e a solução torna-se in-

color. Se se adiciona uma base, forma-se um sal altamente dissociado de para-nitro-phenol e a solução cora-se intensamente de amarello.

4) Analysemos o phenómeno da *neutralização* dum ácido por uma base.

Não podêmos expôr aqui as razões, que têm levado a crer, que a água pura contém sempre ligeiros traços dos seus iões H e OH; basta-nos ficar sabendo que a sua constante de dissociação é pequenissima.

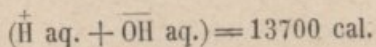
Daquí resulta, que misturando uma solução ácida com uma solução básica, o equilibrio chimico exige, que entre os seus iões se dê a reacção



que, práticamente, deve ser completa, isto é, deve terminar, quando um dos dois iões esteja exgotado.

É nesta reacção, cuja necessidade se acaba de demonstrar theòricamente, que consiste o phenómeno da *neutralização*.

Se o ácido e a base estam completamente dissociados, como succede com os ácidos e bases fortes em soluções muito diluidas, então *o calor de neutralização deve ser sempre o mesmo, qualquer que seja o ácido e a base*, a saber, em linguagem thermoquímica,



Se o ácido ou a base não estão completamente dissociados, então, ao lado da reacção de formação da água, deve ter lugar a decomposição em iões; daqui os desvios observados no calor de neutralização. A experiência confirma esta deducção.

Por meio destes desvios, podemos determinar o *calor de dissociação* dos diferentes electrólitos, a que também se pode chegar por meio da conductibilidade, como Arrhenius mostrou (1).

Os dados obtidos mostram, que a *dissociação duma substância nos seus iões é geralmente realizada com desenvolvimento de calor*. O resultado não surpreende muito, visto que um ião contém uma quantidade de energia muito maior do que o átomo no estado electricamente neutro.

5) A theoria da dissociação electrolytica esclarece muito os phenomenos thérnicos das reacções salinas em solução.

Além do que já dissemos, eis um outro caso curioso.

Se se misturam duas soluções de electrólitos completamente dissociados, não existe nenhum desenvolvimento de calor, contanto que os iões dos dois electrólitos não se unam para formar moléculas electricamente neutras, ou novos iões complexos.

Este caso é illustrado, por exemplo, pela mistura de muitas soluções salinas. Ha muito se sabe com effeito, que as duplas decomposições entre os saes neutros em solução

(1) Vid. W. Nernst, *loc. cit.*, p. 562.

se effectuam sem effeito thérnico apreciavel, contanto que nenhum precipitado ou composto volatil se forme (*lei da thermo-neutralidade das soluções salinas*).

Certos desvios explicam-se sempre pela incompleta dissociação.

28. Constantes de afinidade dos ácidos e das bases. —

Apesar de ser uma coisa sabida, ha immenso tempo, que os differentes ácidos e bases exhibem «fôrças» muito differentes (ácido forte, ácido fraco, etc.), só recentemente é que se conseguiu, graças á theoria da dissociação electrolytica, assignar a cada ácido e a cada base um coefficiente numérico exprimindo a sua fôrça, e por meio do qual se pôde prever quantitativamente a marcha das reacções em que os ácidos e as bases desempenham o seu papel funcional.

Thomsen (1868) foi o primeiro que atacou o problema. Foi porém Ostwald (1878-1887), depois de ter mostrado que a propriedade dos ácidos e das bases exercerem a sua função segundo coefficientes próprios se manifesta não só na formação dos saes, mas num grande número de reacções differentes, quem primeiro conseguiu por esses differentes critérios construir uma tabella em que os ácidos se succediam segundo a ordem das suas fôrças relativas; mas não conseguiu obter dados uniformes sobre o valor numérico relativo da sua fôrça funcional.

Com o advento da theoria de Arrhenius tornou-se isso facil.

Com effeito sabe-se qual é o característico dum ácido e dum base em solução aquosa. Ora se comparamos soluções equivalentes de diferentes ácidos, cada um exercerá as acções características dos ácidos tanto mais enérgicamente, quanto mais iões-hydrogénio livres contiver. Isto é, o grau de dissociação electrolytica é que determina a força relativa dos ácidos. Conclusão análoga se tira a respeito das bases.

É uma consequência da lei da acção de massa.

Ora o grau de dissociação electrolytica varia com a concentração. Assim a diluições extrêmas, soluções equivalentes dos ácidos mais variados contêm o mesmo número de iões-hydrogénio, e por isso são igualmente fortes; o mesmo se pôde dizer a respeito das bases.

Mas sabe-se, que o grau de dissociação é determinado pela constante de dissociação, que é característica para cada corpo e independente da diluição. Portanto *as constantes de dissociação medem as capacidades de reacção dos ácidos e das bases e em geral de todas as substâncias.*

A verdade é que a experiência mostra, que a ordem de successão dos ácidos, como Ostwald foi levado a estabelecer fundado nas mais variadas reacções, concorda com a ordem de successão deduzida das constantes de dissociação.

Eis a ordem de successão dalguns ácidos (1) em soluções

(1) As constantes de dissociação para os ácidos orgânicos encon-

normaes, segundo a sua conductibilidade, que representa approximadamente a sua fôrça:

acido chlorhydrico.....	100	acido trichloroacético....	62,3
» bromhydrico.....	100	» dichloroacético....	25,3
» azótico.....	99,6	» oxálico.....	19,7
» isethiônico.....	77,8	» phosphórico.....	7,27
» benzino-sulfônico..	74,8	» pyrúvico.....	5,60
» sulfúrico.....	65,1	» fórmico.....	1,68

O reconhecimento por Arrhenius e Ostwald (em 1885) deste notavel parallelismo entre a conductibilidade e a capacidade de reacção dos ácidos, foi na história progressa da theoria da dissociação electrolytica um acontecimento digno de registrar-se.

V. — Actividade electromotriz dos iões.

29. Diferença de potencial entre duas soluções. — Sabia-se desde muito, que a superficie de contacto de duas soluções electrolyticas era a séde duma diferença de potencial; mas nenhuma explicação mechânica do phenómeno era conhecida.

Deve-se a Nernst o ter mostrado, que a theoria dos iões livres explica muito simplesmente a fôrça electromotriz de

tram-se em: *Watt's Dictionary of Chemistry*, t. iv. Ostwald, art. *Electrical methods*, p. 175.

contacto, e vai mesmo até ao ponto de tornar possível o cálculo do seu valor.

O fim, que temos em vista, não é propriamente fazer a applicação da theoria a estes phenómenos: seria exceder o nosso plano. O pouco, que vamos dizer a seu respeito, terá a vantagem de nos mostrar a theoria da dissociação electrolytica sob um aspecto muito mais vasto do que resulta das secções anteriores, e que importa conhecer.

Consideremos primeiro duas soluções differentemente concentradas do mesmo electrólito, por exemplo uma solução de ácido chlorhydrico em contacto com uma solução mais diluída ou mesmo com água pura. Os iões-hydrogênio e os iões-chloro do ácido sam, em certa medida, particulas independentes capazes de se moverem com velocidades diversas dos pontos de pressão osmótica mais elevada para os pontos de pressão inferior. Visto que os iões-hydrogênio migram mais rapidamente do que os outros, e como possuem cargas positivas, segue-se que a água ou a solução mais diluida exhibe uma carga positiva e a solução mais forte uma carga negativa.

A attracção electrostática das duas cargas impede que o phenómeno vá além duma extensão muito limitada, attingindo-se rapidamente um estado em que os iões positivo e negativo caminham com a mesma velocidade. A differença de potencial, que então se estabelece, mantem-se, enquanto as duas soluções se não tornarem homogénias.

Duma maneira semelhante se póde explicar a differença de potencial occasionada pelo contacto das soluções de dois

electrólitos quaesquer. Consideremos uma solução de HCl em contacto com uma solução de LiBr; por um lado mais iões-H do que -Cl diffundem da primeira solução para a segunda, e por isso a segunda solução (LiBr) receberá uma carga positiva; por outro lado, mais iões-Br do que -Li diffundem da segunda solução para a primeira, em virtude da maior mobilidade dos iões-Br; e assim a carga positiva da segunda solução augmentará.

Por isso *a differença de mobilidade dos iões é a causa da differença de potencial, que se estabelece ao contacto de duas soluções electrolyticas.*

Excusado será dizer, que a experiência tem confirmado absolutamente as previsões a que se presta a theoria.

30. Pressão de solução electrolytica. — Vejamos agora como a theoria dos iões explica mechânicamente a differença de potencial, que se estabelece ao contacto duma substância sólida e duma solução.

Para isso precisamos de dar uma ideia clara da *tensão de solução electrolytica* de Nernst, a que Ostwald deu o nome, hoje corrente, de *pressão de solução electrolytica*.

É bem conhecida a expressão «pressão de vapor duma substância»: significa a tendência duma substância a passar ao estado gazoso. Se por exemplo, a uma certa temperatura, a água se evapora num longo vaso cylindrico munido dum êmbolo movel, e se a pressão exercida sobre o êmbolo é menor do que a pressão de vapor da água, o êmbolo será repellido, e a água continuará a evaporar-se. O equilibrio

só se estabelecerá, quando a pressão exercida pelo êmbolo for igual á pressão de vapor da água. Vê-se pois a grande propriedade do nome «pressão de vapor».

A «pressão de solução» duma substância é análoga á pressão de vapor, e pôde definir-se a sua tendência a passar ao estado dissolvido. Pôde medir-se da mesma maneira que a pressão de vapor. Portanto assim como a pressão de vapor da água é a pressão exercida pelo vapor em contacto com a água, isto é, pelo vapor saturado, assim tambem a «pressão de solução» duma substância é a pressão osmótica da solução, que está em equilibrio com a substância, isto é, da solução saturada.

Esta concepção pôde ser applicada á passagem das substâncias, principalmente elementos, e especialmente metaes, ao estado iónico. O hydrogénio e os metaes sam capazes de formar sómente iões positivos; o chloro, bromo, iode, etc., pelo contrário formam apenas iões negativos. A grandeza desta «pressão de solução electrolytica» pôde conceber-se determinada exactamente da mesma maneira que a pressão de solução ordinária. Imaginemos a substância em contacto com água saturada dos iões em questão, e separada da água pura por um êmbolo movel semi-permeavel. Uma vez estabelecido o equilibrio com a pressão osmótica dos iões por um determinado peso do êmbolo, nenhuns iões passaram da substância para a solução ou inversamente. O peso do êmbolo em equilibrio representa o valor da pressão de solução electrolytica e tambem da pressão osmótica igualmente grande e directamente opposta

dos iões. Este método é praticamente inapplicavel, porque em caso nenhum podem existir quantidades apreciaveis só de iões positivos ou só de iões negativos; isto porém não affecta o valor da concepção, que, como veremos, se tem mostrado altamente util.

Para explicar a producção duma differença de potencial no contacto duma substância sólida com um liquido, imaginemos um metal mergulhado em água pura, e que, sob a acção da pressão de solução electrolytica, uma certa quantidade de iões metálicos passa para a água (1). O metal ao mesmo tempo torna-se negativamente electrizado, visto que as duas espécies de electricidade não podem produzir-se isoladamente. A solução electriza-se pois positivamente e o metal negativamente, e assim se constitue a «dupla camada» (Helmholtz) de electricidade de signaes oppostos, ou, o que é o mesmo, a differença de potencial de contacto.

A pressão de solução tende constantemente a enviar mais iões para a solução, e por seu lado a attracção electrostática da dupla camada exerce uma tendência opposta;

(1) Quer-me parecer, que os phenómenos análogos a este, cuja realidade iremos assegurando, ham de levar a preferir o nome de *ionização* ao de *dissociação electrolytica*, que, usado por Arrhenius, se tem vulgarizado mais. Este último nome, de grande propriedade no momento em que Arrhenius o creou, coaduna-se mal com o aspecto novo, que a theoria adquiriu posteriormente, e do qual nós tentamos dar ideia nesta última secção do nosso trabalho.

evidentemente o equilibrio será attingido quando as duas tendências forem iguaes. Como os iões possuem elevadas cargas de electricidade, o estado de equilibrio será attingido antes que quantidades apreciaveis de iões tenham passado para a água.

No caso da água pura a diferença de potencial depende sòmente da grandeza da pressão de solução, mas se o metal se introduz na solução dum dos seus saes, um outro factor entra em acção: é a pressão osmótica dos iões metállicos já presentes, e que tende a oppôr-se á entrada de novos iões da mesma espécie. Três casos então se podem dar.

Póde succeder, que esta pressão osmótica esteja exactamente em equilibrio com a pressão de solução electrolytica do metal. Neste caso não se formará a dupla camada. A natureza dos iões negativos do sal dissolvido não tem influencia alguma.

Se a pressão osmótica dos iões metállicos é inferior á pressão de solução, então passarám alguns iões para a solução, e fórma-se uma dupla camada do mesmo sentido que na água pura, embora menor do que neste caso.

Quando a pressão osmótica excede a pressão de solução, separam-se alguns iões da solução, precipitando-se sobre o metal e communicando-lhe a sua carga positiva. O metal electriza-se pois positivamente, e a solução, que antes continha quantidades equivalentes dos dois iões, negativamente. Daquí a dupla camada eléctrica, cuja attracção electrostática, addicionando-se á pressão de solução, se

oppõe a uma precipitação ulterior dos iões metálicos. Aqui também a quantidade de iões, que sam precipitados, é inapreciavel.

Em summa, chamando P á pressão de solução e p á pressão osmótica, três casos se podem distinguir:

1) Quando $P = p$, existe equilibrio e nenhuma differença de potencial se produz.

2) Quando $P > p$, o metal electriza-se negativamente e a solução positivamente. A attracção electrostática oppõe-se á pressão de solução.

3) Finalmente, quando $P < p$, o metal electriza-se positivamente e a solução negativamente. A attracção electrostática adiciona-se á pressão de solução.

Veamos o que nos diz a observação.

Os metaes alcalinos, o zinco, o cádmio, o cobalto, o nickel e o ferro, carregam-se sempre negativamente quando mergulhados nas soluções dos seus saes; a pressão de solução nestes casos é tam grande que, em virtude da limitada solubilidade dos respectivos saes, a pressão osmótica dos iões metálicos nuñca pôde attingir a pressão de solução. Os metaes nobres, prata, mercúrio, etc., electrizam-se em geral positivamente nas soluções dos seus saes; a pressão de solução destes metaes é muito pequena, e só pelo emprego de soluções muito fracas em relação aos iões em questão, isto é, taes que exhibam uma baixa pressão osmótica, é que é possível ter o metal carregado negativamente na solução.

Com substâncias, que produzem iões negativos, como o

chloro (1), a analogia é completa. Se a pressão osmótica dos iões-chloro é maior do que a pressão de solução electrolytica, passam iões para o estado ordinário, e o «eléctrodo chloro» carrega-se positivamente. Segundo o que se tem observado até hoje, quasi todas as substâncias, que produzem iões negativos, têm elevadas pressões de solução.

Sabe-se, que a pressão de solução ordinária varia com a concentração exactamente como a pressão de vapor duma substância. Basta que nos lembremos de que, segundo a lei de Henry, os gazes se dissolvem proporcionalmente á concentração. A pressão de solução varia tambem com a temperatura.

Ora a pressão de solução electrolytica está sujeita ás mesmas variações.

31. Cálculo da differença de potencial por meio da pressão de solução electrolytica.—É facil calcular a differença de potencial entre um eléctrodo e a solução com que elle está em contacto, quando é conhecida a pressão de solução electrolytica P do eléctrodo e a pressão osmótica p dos iões correspondentes em solução.

Segundo o principio da conservação da energia, se um corpo passa isothèrmicamente dum estado A a um estado

(1) Por exemplo um pedaço de platina carregado de chloro dissolvido e sob uma atmosphera deste gaz.

B, a máxima quantidade de trabalho exterior, que pôde ser obtida, é sempre a mesma, qualquer que seja a maneira porque se realize a transformação, seja osmoticamente, seja elètricamente, etc.

Se um elemento com a pressão de solução P é transformado em iões de pressão osmótica p , então o máximo trabalho, que pôde ser obtido, é igual ao que se pôde obter pela passagem dos iões da pressão osmótica P á pressão p , por isso que nenhum trabalho é realizado pela simplez transformação duma substância de pressão de solução P em iões de pressão osmótica equivalente. Como as leis dos gazes sam applicaveis ás soluções diluidas, a quantidade de trabalho pôde ser calculada da mesma maneira que para os gazes, substituindo pressões de gaz por pressões osmóticas.

Imaginemos, que uma molécula-gramma dum gaz de volume v e de pressão p muda, isothèrmicamente para um volume V e pressão P .

Se o volume de gaz experimentasse um augmento infinitamente pequeno dv conservando-se a pressão p constante, o trabalho realizado durante a expansão seria $p dv$. Por conseguinte o trabalho total da transformação será

$$A = \int_v^V p dv.$$

E como, para quantidades equimoleculares, se tem

$$pv = RT,$$

resulta

$$A = RT \int_v^V \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{V}{v},$$

onde \ln representa o logarithmo natural. Ora a lei de Boyle-Mariotte dá $\frac{P}{p} = \frac{V}{v}$. Por conseguinte

$$A = RT \ln \frac{P}{p}.$$

O trabalho osmótico dum ião-gramma é igualmente representado por

$$RT \ln \frac{P}{p}.$$

Além disso o trabalho eléctrico é $\epsilon_0 \pi$, sendo π a diferença de potencial entre o eléctrodo e a solução, e ϵ_0 a quantidade de electricidade transportada pelo ião-gramma. Por conseguinte

$$\epsilon_0 \pi = RT \ln \frac{P}{p},$$

e

$$\pi = \frac{RT}{\epsilon_0} \ln \frac{P}{p}.$$

Por meio desta fórmula, como π e p sam conhecidos, é possível calcular P .

Suppondo a pressão osmótica em soluções normaes totalmente dissociadas igual a 22 atmospheras, eis os valores

da pressão de solução electrolytica, que se têm obtido para alguns metaes, á temperatura ordinária:

Zinco	$9,9 \times 10^{18}$	atmospheras
Cádmio.....	$2,7 \times 10^6$	"
Thálio.....	$7,7 \times 10_2$	"
Ferro	$1,2 \times 10_4$	"
Cobalto.....	$1,9 \times 10_6$	"
Nickel.....	$1,3 \times 10^0$	"
Chumbo.....	$1,1 \times 10^{-3}$	"
Hydrogénio.....	$9,9 \times 10^{-4}$	"
Cobre.....	$4,8 \times 10^{-20}$	"
Mercúrio.....	$1,1 \times 10^{-16}$	"
Prata.....	$2,3 \times 10^{-17}$	"
Palládio.....	$1,5 \times 10^{-36}$	"

A série assim obtida pôde ser considerada a *série electro-motriz absoluta dos metaes*. Um metal qualquer, quando collocado na solução (sob a fôrma iónica) dum dos seguintes, determina a precipitação do metal dissolvido ou o desenvolvimento de hydrogénio.

É necessário aquí uma explicação a propósito do hydrogénio. A platina, em virtude da propriedade, que possui, de absorver os gazes, collocada na atmosphera dum gaz e mergulhada em parte numa solução, funciona como eléctrodo do gaz com uma determinada pressão de solução electrolytica dependente da pressão do gaz (1). O valor acima dado para o hydrogénio refere-se á pressão atmosphérica.

Além disso não esqueçamos que a água contém sempre

(1) Vid. Le Blanc, *Electrochemistry*, p. 163.

traços dos seus iões; e que, segundo a lei da acção de massa, se elles forem removidos por qualquer fórma, seram constantemente gerados pela água não-dissociada.

O mecanismo da precipitação dum metal por outro não é difficil de comprehender.

Mergulhando um metal em água pura, a dissolução dos seus iões cessará logo que a attracção electrostática, que se vai estabelecendo, equilibre a sua pressão de solução electrolytica. Mergulhando o metal na solução doutro de menor pressão de solução, as cargas electrostáticas, que se formam, attingem o valor sufficiente para precipitar sobre o metal os iões positivos em solução.

O caso do hydrogénio é digno de nota. O zinco em contacto com uma solução ácida (cujo ião característico é, como se sabe, $+H$), ou o sódio (tal é a grandeza da sua pressão de solução) em contacto com água simplez determinam a precipitação do hydrogénio sobre o eléctrodo.

Tem-se verificado, que a platina carregada de hydrogénio á pressão atmosphérica é capaz de precipitar os metaes, que se seguem na série, das soluções dos seus saes.

32. *Mechanismo da producção da corrente galvânica.* — Consideraremos apenas os elementos galvânicos reversiveis, e para fixar ideias, referir-nos-hemos a um caso particular, por exemplo ao elemento Daniell — zinco, sulfato de zinco, sulfato de cobre, cobre.

Enquanto o circuito está aberto, nenhuns iões de cobre ou zinco passam para as respectivas soluções, por isso

que as pressões de solução electrolytica desses metaes sam equilibradas pelas cargas, que tanto os metaes como as soluções recebêram por um comêço de dissolução iónica. E por isso nenhuma reacção chimica tem logar na pilha.

Logo porém que o circuito é fechado, as reacções proseguem de fórma a compensar as variações das cargas dos eléctrodos, cargas que tendem a igualar-se: o resultado é a dissolução iónica do eléctrodo cuja carga tende a diminuir, e a precipitação dos iões positivos sobre o eléctrodo cuja carga tende a augmentar.

No elemento Daniell o zinco é dissolvido, e uma quantidade equivalente de cobre é precipitada, por isso que, como se vê pela tabella do número anterior, a pressão de solução do zinco é maior do que a do cobre.

Á passagem do zinco para a solução e do cobre para o eléctrodo, corresponde necessàriamente no circuito exterior um movimento de electricidade positiva do cobre para o zinco, isto é uma *corrente galvânica* nessa direcção.

Vimos já (30), que a pressão osmótica dos iões dum metal tende a oppôr-se á sua pressão de solução. Por conseguinte a fôrça, que arrasta os iões do zinco para a solução, será tanto menor quanto maior for a concentração da solução de sulfato de zinco; e análogamente a fôrça, que tende a separar os iões de cobre, será tanto maior quanto mais forte é a concentração do sulfato de cobre. Assim a fôrça electromotriz do elemento Daniell augmentará com a diluição do sulfato de zinco e com a concentração do sulfato de cobre, e inversamente. Estas deduc-

ções sam completamente verificadas pela experiência, e já mesmo eram conhecidas sem que todavia fosse comprehendida a sua significação.

A Electrochimica regista innúmeras deducções desta natureza, que a observação tem confirmado largamente (1). Assim o emprêgo frequente do zinco como eléctrodo nas pilhas tem a sua razão de ser na grande pressão de solução electrolytica, que distingue este metal.

Essas verificações constituem a melhor defesa da theoria de Nernst, cujo principio se reduz a extender aos iões as propriedades geraes das moléculas elèctricamente neutras: é com effeito o que fizemos ao fallar da *solubibilidade* e da *pressão osmótica dos iões*.

Mas a certos respeitoos, o que ha de mais notavel na theoria de Nernst, está não tanto na explicação, que dá, de vários phenómenos, como no facto novo, que trouxe á luz: a tendência, que os elementos em geral têm, quando em contacto com a água, a dissolver-se sob a fôrma de iões positivos ou negativos conforme a natureza da substância. A theoria dos iões adquiriu por este facto um aspecto novo, que marca um progresso extraordinário na ideia fundamental de Arrhenius.

(1) Vid. Le Blanc, *loc. cit.*, pp. 156 a 277.

Índice das matérias.

CAPÍTULO I.

Sobre as soluções diluídas.

I.—A pressão osmótica.

	Pag.
1. Existência da pressão osmótica.....	1
2. Determinação da pressão osmótica.....	5

II.—Leis da pressão osmótica.

3. As três leis experimentaes.....	7
4. A pressão osmótica e a pressão dos gases.....	11
5. Generalidade das leis da pressão osmótica.....	13
6. Applicação á determinação dos pesos moleculares.....	15
7. Character empirico dos métodos precedentes para a determinação do peso molecular.....	18

III.— Interpretação theórica das observações.

	Pag.
8. Hypótese de van't Hoff. Origem da pressão osmótica.....	19
9. Dissociação e polymerização.....	24
10. O dissolvente e o estado molecular das substâncias dissolvidas.....	26

CAPÍTULO II.

Fundamentos da theoria da dissociação electrolytica.

I.— Dissociação em soluções.

11. Dissociação ordinária.....	29
12. A pressão osmótica e a dissociação electrolytica.....	33

II.— Existência e propriedades dos iões livres.

13. As reacções químicas e a dissociação electrolytica.....	35
14. A conducção da electricidade e a dissociação electrolytica..	61
15. Os iões são isómeros dos átomos ou grupos atómicos no estado neutro.....	44
16. Impossibilidade de separar os iões positivos dos negativos..	45
17. Variedades de iões.....	47
18. Grau de dissociação electrolytica.....	51
19. Velocidade relativa dos iões positivos e negativos.....	54
20. Velocidade absoluta e carga absoluta dos iões.....	57

III.— Função do dissolvente.

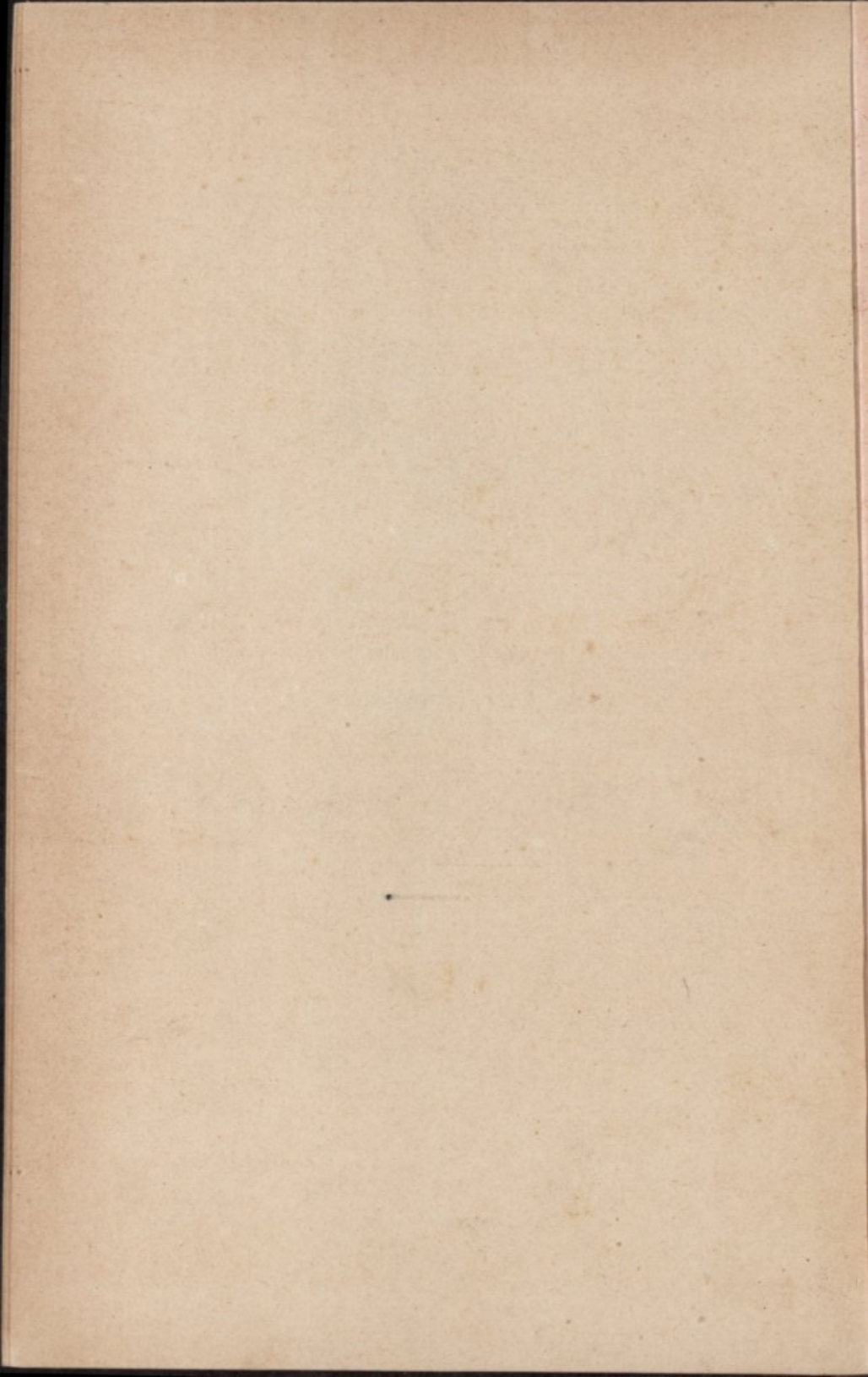
21. Podér ionizante do dissolvente.....	58
22. Hypótese dos hydratos em solução.....	59

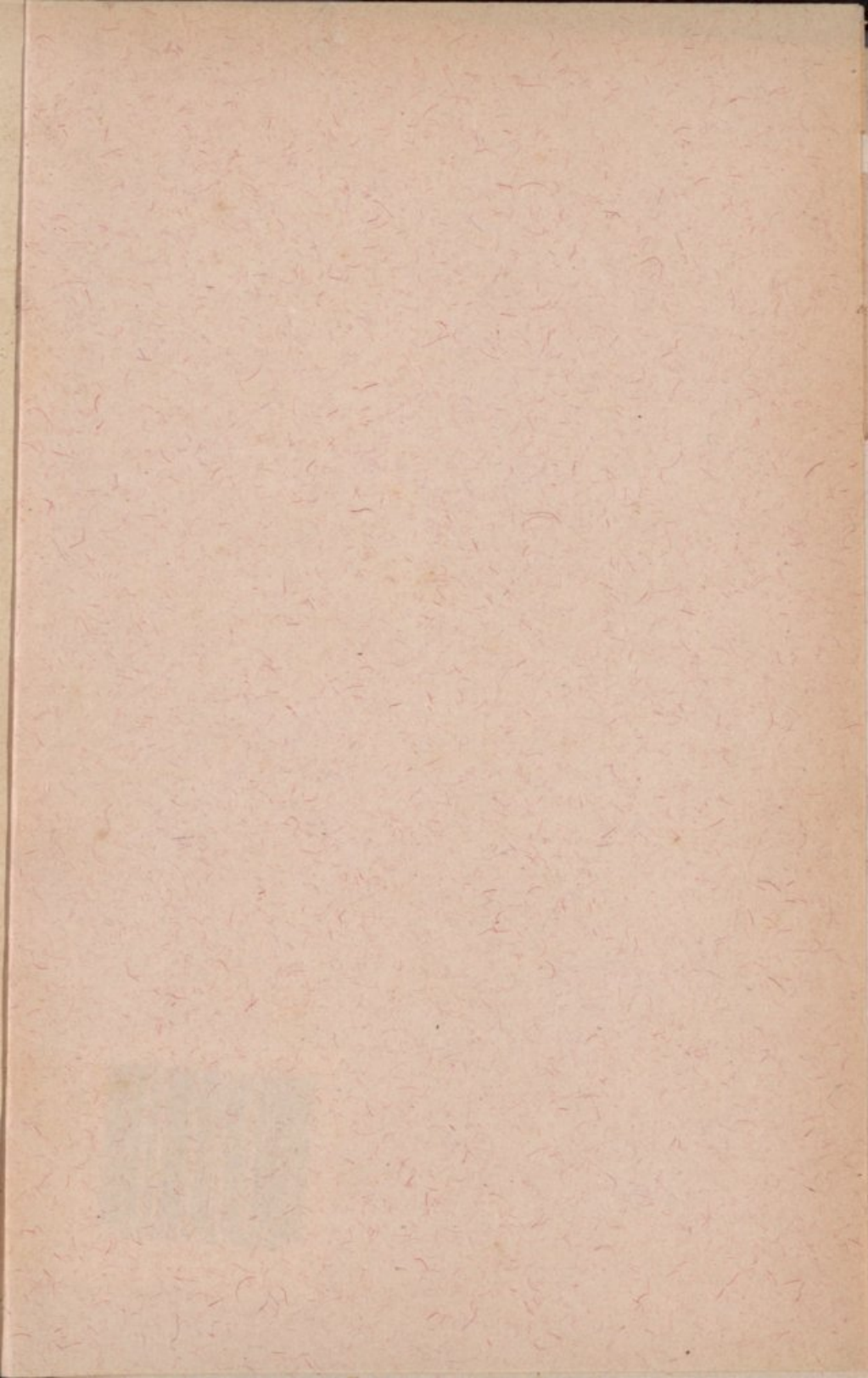
IV.—A theoria de Arrhenius e as propriedades das soluções salinas.

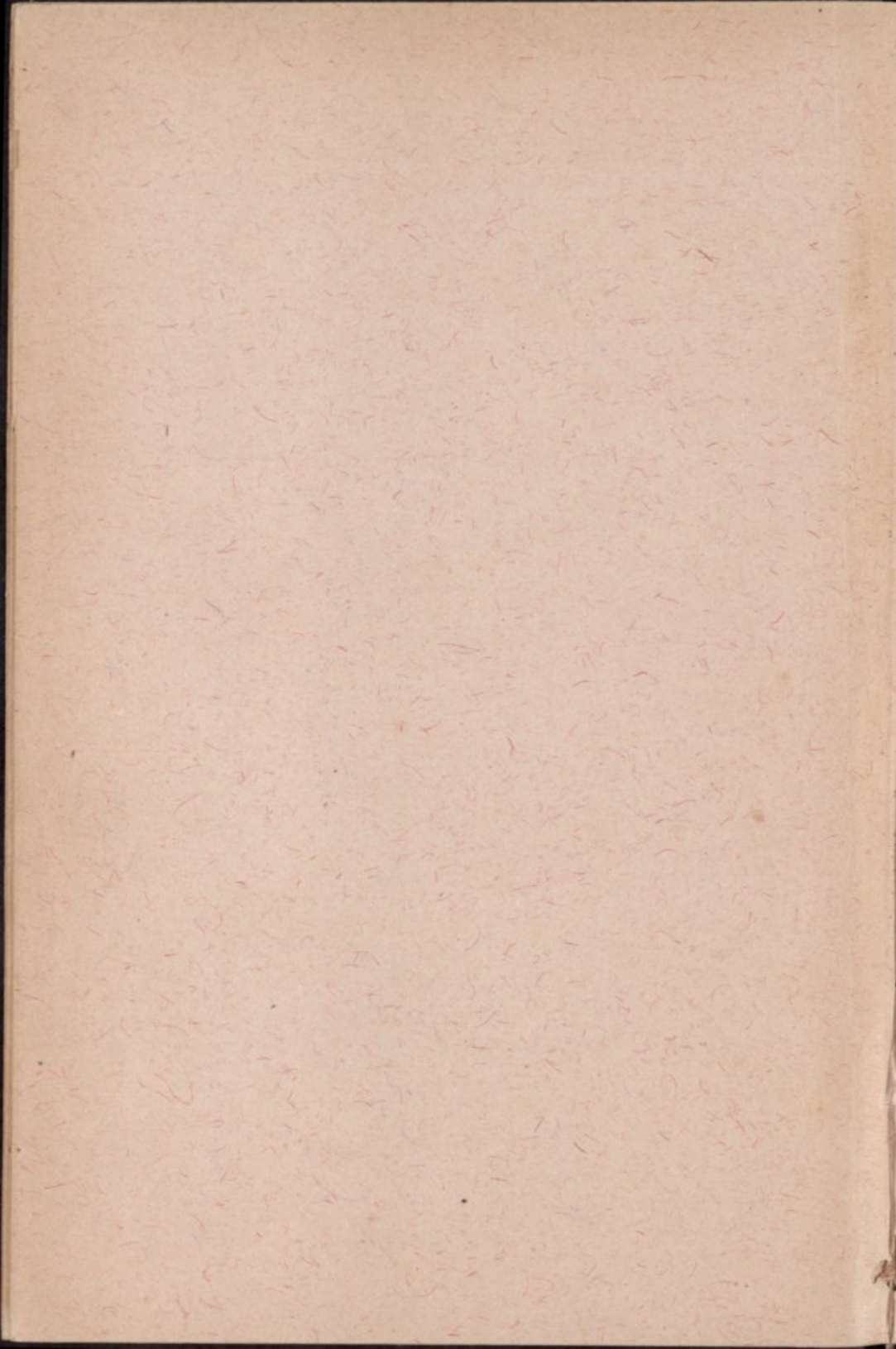
	Pag.
23. Caracter additivo das propriedades das soluções salinas...	62
24. Cór das soluções	64
25. Conductibilidade das soluções	65
26. Reacções analyticas	67
27. Equilibrio chimico em solução	68
28. Constantes de afinidade dos ácidos e das bases	75

V.—Actividade electromotriz dos iões.

29. Diferença de potencial entre duas soluções	77
30. Pressão de solução electrolytica	79
31. Cálculo da diferença de potencial por meio da pressão de solução electrolytica	44
32. Mechanismo da produção da corrente galvânica	88

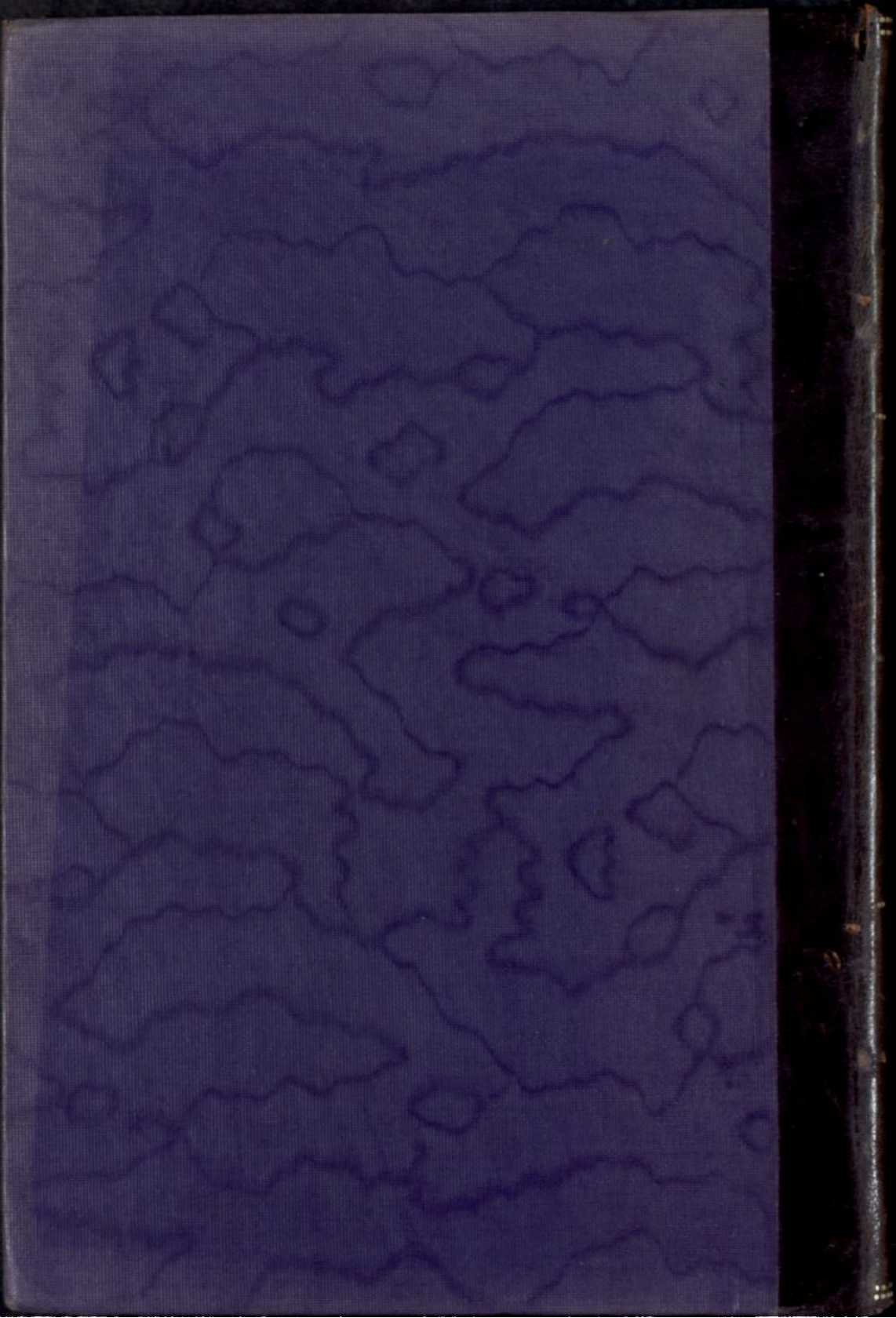








60984 81800



1899

A. BASTO

DISSEMINAÇÃO

DE CONCURSO

PHILLOSOPHIA