

FRANCISCO DE SENA ESTEVES DE OLIVEIRA

Bacharel em Ciências

O ENSINO
DA
FÍSICA NOS LICEUS

ELECTRÓLISE
(VII CLASSE)



COIMBRA

IMPRESA DA UNIVERSIDADE

1919

FRANCISCO DE SENA ESTEVES DE OLIVEIRA

Bacharel em Ciências

O ENSINO
DA
FÍSICA NOS LICEUS

ELECTRÓLISE

(VII CLASSE)



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
HOMULO DE CARVALHO

RC
MNCT
53
OLI



*As seu querido
Amigo Manuel
Ferreira de Costa, com
um abraço de
mãe e pai
de*

Coimbra 25-12-1915

Francisco de Sena Esteves de Oliveira

COIMBRA

IMPRESA DA UNIVERSIDADE

1919

*Dissertação para o exame de
estado na Escola Normal
Superior de Coimbra.*

PREFÁCIO

As vezes não é fácil escolher um titulo ao mesmo tempo simples e preciso.

Quando escolhemos, para assunto da dissertação para o exame de estado na Escola Normal Superior de Coimbra, o estudo da electrólise como nós entendemos dever ser feito numa 7.^a classe do curso dos liceus, resolvemos, por aquelle motivo, sub-intitular êste pequeno volume: «Electrólise».

Um sub-titulo destes tem porêem ainda o inconveniente do seu laconismo, e por isso diremos, como elucidação, que talvez o sub-titulo correspondesse melhor à natureza do trabalho se fôsse: «Como deve ser feita e orientada a exposição da electrólise a alunos duma 7.^a classe do curso dos liceus».

Esta observação revela um dos fins que tivemos em vista. Reproduzir, por assim dizer, tanto quanto possível, as palavras que nós empregariamos numa exposição oral da matéria a alunos duma 7.^a classe de sciências, foi uma das ideias que presidiu ao nosso trabalho.

Insistimos em frizar êste ponto porque as regras de uma boa exposição oral nem sempre são as regras de uma boa exposição escrita.

Daqui resulta a grande extensão de certos raciocí-

nios e de toda a exposição em geral. A maneira de expor a experiência 1.^a e as considerações de que a acompanhamos são um exemplo do que acabamos de dizer.

Mas, se geralmente procuramos aproximar-nos da forma de exposição oral, não quiere isto dizer que o nosso trabalho tenha obedecido sempre a este critério. A impossibilidade da sua aplicação constante e sistemática é de resto manifesta.

Reflectidamente procurámos também — e foi essa a nossa ideia dominante — assentar as conclusões do nosso estudo sobre factos facilmente verificáveis por meio de experiências simples.

Guiados por este critério, procurámos organizar um corpo de experiências de curso e laboratório que pode ser considerado como uma tentativa de demonstração de que, logo que haja um pouco de boa vontade da parte do professor, não é impossível, mesmo num liceu de acanhados recursos de material didático, acompanhar o estudo teórico da electrólise do respectivo estudo prático; mais ainda: apoiar constantemente a teoria sobre a prática, colocando sempre a observação dos fenómenos em primeiro lugar e só depois a sua discussão e interpretação.

As experiências que indicamos são todas realizáveis com meios relativamente pouco dispendiosos e duma técnica ao mesmo tempo simples e de resultados seguros.

Requerem, algumas delas, certos aparelhos que em geral não existem senão nos laboratórios criados e postos a funcionar . . . nas páginas do Diário do Governo.

Infelizmente não é isto um gracejo da nossa parte mas sim a pura expressão da verdade.

Deve então a boa vontade do professor vir em auxílio das necessidades do nosso ensino secundário, embora a improvisação de aparelhos apresente por vezes dificuldades mais ou menos embaraçosas, mas não insuperáveis, podemos afirmá-lo por experiência própria.

Alguns aparelhos por nós improvisados requereram, uma ou outra vez, uma certa prática de trabalhos em vidro; coisas há porém, que só a inexperiência torna difíceis e são em número mais avultado do que ordinariamente se julga. O principal é não desanimar e encarar com serenidade o insucesso das primeiras tentativas.

Felizmente as qualidades de habilidade individual, embora não para desprezar, desempenham quasi sem-

pre um papel muito limitado em operações da natureza daquelas a que me estou referindo.

Realmente a improvisação de um voltâmetro de HOFFMANN, de um voltâmetro de água, de um voltâmetro de hidrogénio ou de um voltâmetro de cobre, por exemplo, é tudo quanto se pode imaginar de mais simples. Apenas a adaptação do tubo de comunicação entre as duas buretas do voltâmetro de HOFFMANN apresenta uma certa dificuldade.

Nestes como noutros aparelhos, quasi todo o material empregado se reduz a uns copos, uns funis, umas chaminés de candieiro, uns tubos de ensaio, umas rôlhas e coisas de semelhante valor.

Com meios tão modestos, conseguem-se todavia resultados francamente satisfatórios, embora as condições em que as experiências se fazem nem sempre sejam as mais favoráveis. Intencionalmente nos collocámos algumas vezes em condições pouco vantajosas e nem por isso os resultados deixaram de ser sufficientemente concludentes.

Só a título de experiência, porém, assim procedemos, e portanto, sempre que o julgámos útil, fizemos menção, em notas, das disposições e precauções de ordem essencialmente prática que se devem tomar, para que

as experiências, ao serem repetidas, dêem o resultado que lhes atribuímos. Casos há, com efeito, em que as precauções indicadas são absolutamente necessárias para os resultados serem os que nós obtivemos.

Observaremos finalmente — e queremos frisar bem este ponto — que os resultados apresentados são resultados reais de experiências por nós feitas.

*
* *
*

1. Para se fazer uma ideia geral da maneira como conduzimos a exposição do assunto, apresentamos em apêndice um «Plano esquemático» cuja justificação fazemos a seguir, capítulo por capítulo.

O estudo da electrólise está distribuído, como nele se vê, por quatro capítulos, pela ordem que nos pareceu mais lógica: estudo qualitativo, estudo quantitativo, teoria e aplicações.

O I e II capítulos são por assim dizer as bases do III e IV: é a observação e estudo dos fenómenos expostos no I e II capítulos que nos habilitam a construir a teoria no III, e a fundamentar e prever a possibilidade das aplicações no IV.

2. *A ordem e escôlha dos casos estudados no capítulo I não foram estabelecidas ao acaso. Assim, começamos pela electrólise do ácido clorídrico, por ser esta um exemplo típico em que nos aparecem os dois elementos da substância dissolvida, sem a complicação das acções secundárias.*

Fomos propositadamente minuciosos na observação da electrólise dêste ácido, para mostrarmos como a experiência vem rectificar (quando não vem contradizer) as afirmações simplistas dos livros. Qualquer livro dirá, com efeito, que fazendo a electrólise do ácido clorídrico, se obtêm hidrogénio e cloro em volumes iguais. Um aluno que se lembrasse de fazer a experiência julgaria talvez o livro errado ao ver aparecer só hidrogénio durante algum tempo. Parece-nos, por vários motivos, ser esta uma experiência de real valor educativo.

Começando pelo ácido clorídrico, continuámos com os ácidos. Pela sua importância prática e teórica pareceu-nos que devia seguir-se o estudo da electrólise do ácido sulfúrico. Estudámos em primeiro lugar a electrólise entre electrodos de platina para estabelecer o contraste com o caso anterior e dar lugar às considerações especulativas que são finalmente esclarecidas

pela electrólise com ánodo de cobre, mostrando o cuidado que deve haver na interpretação dos fenómenos, e que uma coisa é a constatação dum facto e outra a sua explicação, sendo levados a considerar a importância de várias acções secundárias que são postas em evidência na experiência 3.^a

Não se podendo ter a pretensão de verificar o que se passa com todos os ácidos seguiu-se naturalmente a generalização indispensável.

3. Também não foram indiferentemente estabelecidas a ordem e a escôlha das experiências com os sais. Escolhemos, para primeira experiência, um exemplo o mais típico e simples possível.

Colocámos propositadamente a electrólise do sulfato de cobre entre electrodos de carvão e platina, primeiro que entre carvão e cobre, para que nenhuma dúvida pudesse haver sôbre a proveniência do cobre depositado sôbre o carvão.

Também propositadamente escolhemos para cátodo o carvão, e não o cobre por exemplo, para que o depósito de cobre se destacasse bem sôbre êle.

Parece-nos pois justificada a escolha que fizemos da primeira experiência com os sais, tanto mais que a noção de acção secundária já foi frizada anteriormente.

Estudada a electrólise do sulfato de cobre entre electrodos de carvão e platina, ficámos habilitados a interpretar convenientemente a electrólise entre electrodos de cobre que é um caso de verdadeiro interêsse prático e teórico porque novamente se põe em foco o problema da observação dos factos e da sua interpretação.

Fizemos ainda uma experiênciã de confirmação dos resultados anteriores com o sulfato de potássio em que no cátodo se obtêm o potássio metálico.

Finalmente apresentamos a electrólise do azotato de potássio como exemplo típico de acções secundárias simultâneas claramente verificáveis.

4. Ao tratarmos das bases expomos a experiênciã da electrólise da potassa com cátodo de mercúrio para extrair o potássio da solução.

Com o exemplo da electrólise da potassa entre electrodos de platina, ficámos conhecendo três casos de electrólise, de um ácido (H_2SO_4), de um sal (KNO_3), e de uma base (KOH), em que o resultado da electrólise é gastar-se apenas o dissolvente.

5. Como exemplo de substâncias electrolisáveis quando fundidas, escolhemos o bicloreto de chumbo não só porque a sua electrólise é um caso teóricamente

simples, mas também porque é um sal facilmente fusível e os seus elementos facilmente identificáveis com a disposição indicada.

6. O capítulo termina pelas conclusões gerais de todos os fenómenos anteriormente estudados.

7. No capítulo II começamos por apresentar a electrólise do sulfato de cobre em dois casos em que as condições são inteiramente diferentes, para pôr em relêvo que de comum só fica a condição de igualdade das quantidades de electricidade empregadas nas duas electrólises em série. É uma experiência muito elucidativa em que além disso se consegue, com a disposição adoptada, fazer variar as condições com grande facilidade.

8. Com a 2.^a experiência com o voltâmetro de hidrogénio, tivemos a intenção de confirmar, por meio de comparação ulterior, a conclusão tirada da experiência antecedente, embora as duas experiências sejam muito diferentes, exactamente para pôr em relêvo o que de comum e de importante delas se pode inferir.

9. Finalmente a experiência 3.^a, talvez praticamente

dispensável, habilita-nos à melhor compreensão da 1.^a lei de FARADAY.

10. Os resultados da experiência 4.^a conduzida como deve ser, isto é, com as substâncias e precauções indicadas, são suficientemente elucidativos e rigorosos para sobre elles podermos assentar os raciocínios que de indução em indução nos levam à enunciação da 2.^a lei de FARADAY.

11. Finalmente condensámos as duas leis num só enunciado ao qual corresponde uma fórmula que nos habilita a resolver vários problemas de interêsse teórico e prático, como é, por exemplo, o da medição de intensidades de corrente.

12. No capítulo III começamos por construir a hipótese, fundando-nos sobre um pequeno número de factos, e acabamos por discutí-la.

Na construção da hipótese de ARRHENIUS fizemos primeiramente a teoria das soluções completando-a depois com a hipótese dos iões.

Na discussão da mesma, atendemos às objecções a que está sujeita e aos factos que explica.

13. Procurámos tornar a exposição tão metódica

quanto possível. O exame do «Plano esquemático» a respeito do capítulo III dá uma ideia do método seguido.

Devemos observar que (ao contrário do que podia inferir-se dêste exame) na construção da hipótese iónica, imediatamente a seguir a cada facto de observação ou a cada dado anteriormente aceite, vem a respectiva conclusão, assim como na discussão da hipótese de ARRHENIUS a seguir a cada objecção vem a respectiva resposta.

14. Para frizar melhor a maneira como a hipótese se architecta, fizemos uns resumos em que na mesma página, em duas colunas, ao lado de cada facto ou dado anteriormente aceite, está a respectiva conclusão.

15. No capítulo IV estudamos as aplicações da electrólise nos voltímetros, na galvanoplastia e electro-química.

Indicamos o modo de improvisar os voltímetros e de nos servirmos dêles, bem como a confiança que nos merecem os resultados obtidos.

Friçamos também a possibilidade da aplicação da electrólise à galvanoplastia e electro-química indus-

triais como consequência do exame dos fenómenos anteriormente estudados, e fizemos referência a algumas aplicações práticas mais notáveis.

*

*

*

Antes de terminarmos este prefácio queremos deixar aqui consignado o nosso reconhecimento ao Ex.^{mo} professor DR. FRANCISCO NAZARÉ que com a melhor boa vontade nos facultou tudo o que nos foi preciso para a realização dos aparelhos improvisados.

CAPÍTULO I

Fenómenos gerais de electrólise

(ESTUDO QUALITATIVO)

1 — Ácidos em solução aquosa

a) **Experiência 1.^a** É conhecido o facto da água químicamente pura não conduzir a electricidade. Outro tanto podemos afirmar do ácido clorídrico puro.

Tomemos porêem uma solução dêste ácido em água destilada, e enchamos com ela um voltâmetro de HOFFMANN que fácilmente podemos improvisar da maneira representada na fig. 1. Duas buretas de vidro, graduadas, dispostas paralelamente, com as torneiras de vidro para cima, comunicam inferiormente por um tubo de vidro recurvado nas duas extremidades. Estas atravessam, juntamente com dois fios de platina, duas rôlhas de borracha que se ajustam à parte inferior das buretas.

Cheias estas, liguemos os dois fios de platina (que, como se sabe, são chamados eléctrodos, sendo designado pelo nome especial de ánodo, ou eléctrodo positivo, o condutor por onde entra a corrente eléctrica no líquido, e pelo de cátodo, ou eléctrodo negativo, aquele por onde sai a mesma corrente do

líquido) aos dois polos de um gerador eléctrico (seis acumuladores ou seis elementos de bicromato) intercalando no circuito um galvanómetro.

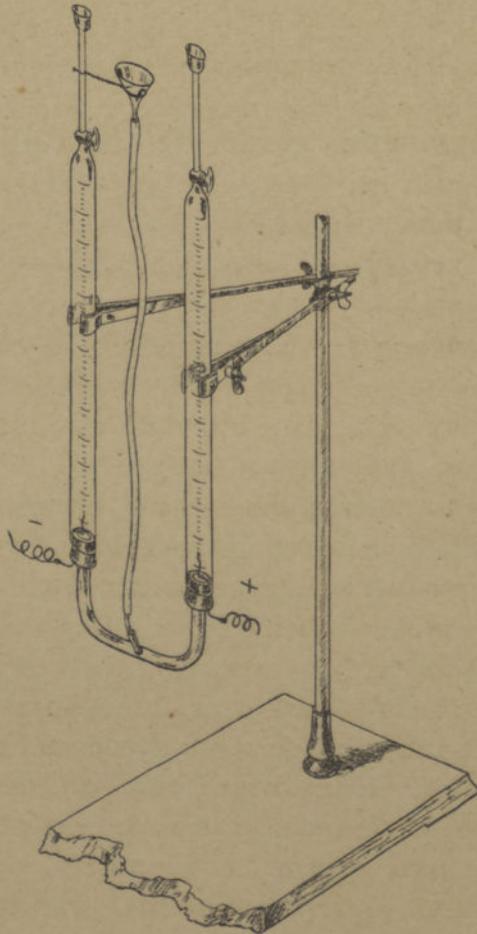


Fig. 1

Observaremos o seguinte:

- 1.º) Que no circuito, quando fechado, passa uma corrente eléctrica.

2.º) Que logo no principio, começa a apparecer, na bureta do cátodo, um gás incolor que se liberta, formando pequeninas bôlhas, junto ao respectivo eléctrodo.

Que, junto ao ánodo, se liberta também um gás que parece desenvolver-se em menor abundância que o primeiro, e que as bôlhas gasosas quási que desaparecem pelo caminho, vindo a chegar, à parte superior da bureta, uma quantidade de gás verdadeiramente insignificante; que, ao mesmo tempo que isto succede, começa a apparecer, na parte inferior da mesma bureta, uma coloração esverdeada que se vai tornando cada vez mais carregada e se vai estendendo, pouco a pouco, por ela acima; que, paralelamente, o desenvolvimento de bôlhas gasosas parece aumentar, e se vai accumulando de facto, cada vez com maior rapidez, na parte superior da bureta, um gás esverdeado, de cheiro característico, até que, quando o líquido atinge todo a mesma intensidade de coloração verde que se observa junto ao ánodo, a libertação de gás no eléctrodo parece chegar ao máximo de intensidade, e a quantidade do mesmo, recolhido na parte superior da bureta, começa com effeito a aumentar duma maneira constante; que, desde então, o volume de gás obtido num certo tempo numa bureta é precisamente igual ao volume de gás

obtido no mesmo tempo na outra bureta.

(Para melhor se observar o fenómeno nas condições finais da experiência, será conveniente abrir as torneiras de vidro, nessa altura, e fechá-las em seguida ao mesmo tempo; dêste modo, ver-se há descerem os níveis sensivelmente a par, numa e noutra bureta).

Os dois gases recolhidos facilmente os identificamos. O gás esverdeado, não só pela côr como pelo cheiro característico, se reconhece ser o cloro. O gás incolor, que se recolhe rápidamentee num tubo de ensaio abrindo a respectiva torneira — o que prova ser mais leve que o ar — e que forma com o ar uma mistura detonante, é o hidrogénio.

¿Como explicar porêem os factos observados?
¿Porque será que só se obtêm volumes iguais no fim da experiência?

Vimos que o gás esverdeado recolhido na respectiva bureta era o cloro. Vimos também que apparecia junto ao ánodo uma coloração verde logo no princípio da experiência. Ora sabemos da química que o cloro é muito solúvel na água dando lugar à água de cloro, cuja coloração pode ser mais ou menos intensa conforme o grau de concentração da solução.

Recordando agora as nossas observações, a respectiva explicação salta aos olhos.

O gás libertado junto ao ánodo parece desenvolver-se em menor abundância que o outro: é que parte do cloro libertado se dissolve immediatamente na água; as bôlhas gasosas vão desaparecendo pelo

caminho: é que desaparecem à medida que o gás se vai dissolvendo ao atravessar o líquido, e daí a quantidade insignificante de gás que não chega a dissolver-se e se acumula na parte superior da bureta; na parte inferior da mesma, começa a aparecer uma coloração verde que se vai tornando cada vez mais carregada, estendendo-se pela bureta acima, ao mesmo tempo que o desenvolvimento de bôlhas gasosas parece aumentar: é que, como o gás se liberta junto ao eléctrodo, é aí que primeiro o cloro se dissolve, e é aí também, portanto, que a coloração verde aparece primeiro e cada vez se vai tornando mais carregada, até que, a água, neste ponto, fica saturada de cloro, principiando então a coloração a estender-se e a tornar-se cada vez mais intensa nos outros pontos do líquido, até que toda a água esteja saturada daquele elemento, começando, nesta altura, a recolher-se, na parte superior da bureta, todo o gás desenvolvido junto ao ánodo.

De tudo quanto observámos e explicámos, podemos, desde já, tirar as seguintes conclusões:

- 1.º) Uma solução de ácido clorídrico em água, é boa condutora da corrente eléctrica, apesar de, isoladamente, nem a água nem o ácido clorídrico puros serem bons condutores.
- 2.º) Quando se faz passar uma corrente eléctrica através de uma solução aquosa de ácido clorídrico, obtemos separadamente as duas substâncias elementares que entram na constituição do ácido, e precisamente nas proporções da constituição do mesmo

ácido: na bureta do cátodo obtemos hidrogénio e na do ánodo cloro.

Ao fenómeno que acabamos de observar e descrever chamamos: electrólise do ácido clorídrico, e à solução, electrólito.

Nota 1.^a — A experiência poderia fazer-se, partindo duma solução de ácido clorídrico em água de cloro saturada de cloro. Não era porém tão instrutiva nem tão clara para o efeito das conclusões a tirar.

Para evitar, portanto, a perda de tempo gasto na saturação da água com o cloro desenvolvido nas buretas, não devem estas ter tão grande capacidade.

Nota 2.^a — 1. Na construção dum voltâmetro de HOFFMANN, a peça mais difficil de improvisar é o tubo de vidro de comunicação entre as duas buretas. Com efeito, com o fim de diminuir a resistência do líquido, convém que o tubo tenha o maior diâmetro possível, e nestas condições, ainda é precisa uma certa prática para recurvar convenientemente, só com o auxílio do maçarico, um tubo de vidro nas duas extremidades e praticar nele um orifício circular. (Sobre trabalhos em vidro consultar o livro de G. H. WOOLLATT, *Laboratory Arts*).

2. Devido à difficuldade de obter actualmente rôlhas de borracha, foram estas substituídas por três ou quatro camadas de tubo de borracha umas sôbre as outras, passando entre elas os fios de platina, pois deve evitar-se empregar rôlhas de cortiça que são atacadas pelos ácidos.

3. A ligação do tubo de comunicação entre as buretas ao tubo de enchimento, faz-se introduzindo no referido orifício circular (ver fig. 1) um pequeno tubo de vidro dentro de um tubo de borracha, sendo conveniente, ao montar o aparelho, introduzir primeiramente o pequeno tubo de borracha no orifício circular e depois, por dentro dêle, fazer avançar com cautela o pequeno tubo de vidro.

b) Experiência 2.^a Empreguemos agora uma solução de ácido sulfúrico continuando com os electrodos de platina.

Fazendo passar uma corrente pela água acidulada observaremos:

- 1.^o) Que recolhemos dois gases incolores que facilmente identificamos apenas com o

auxílio de um tubo de ensaio: junto ao cátodo liberta-se hidrogénio, e junto ao ánodo, um gás que misturado com o primeiro forma uma mistura detonante e que activa muito as combustões, o oxigénio.

- 2.º) Que a proporção dos dois gases recolhidos é de dois volumes de hidrogénio por um volume de oxigénio.

O nosso espírito é imediatamente impressionado por êste facto: apparecerem, como productos do fenómeno, os dois elementos constitutivos da água, e exactamente nas proporções em que êles se combinam para formar aquele composto.

Na experiência 1.^a appareciam os elementos do ácido dissolvido; agora apparecem os elementos do dissolvente. ; Deveremos ou poderemos, porém, afirmar, desde já, que o oxigénio e hidrogénio recolhidos são realmente os elementos que estavam combinados na água?

Esta pergunta é tanto mais natural quanto é certo que viemos encontrar um fenómeno em desacôrdo com outro já estudado, devendo nós notar ainda que, se o hidrogénio e o oxigénio entram na constituição da água, também existem na do ácido sulfúrico, e que só a água sem o ácido não conduz a corrente.

Se, porém, respondermos afirmativamente à pergunta atrás formulada, objectaremos então:

; Porque é que, na electrólise do ácido clorídrico, não apparecem os componentes da água mas sim os do ácido, apesar da água estar tão presente na solução do ácido clorídrico como na do ácido sulfú-

rico? Não será, pelo menos, admissível supor que o ácido sulfúrico não se comporta duma maneira essencialmente diferente do ácido clorídrico, e que, segundo esta idea, o hidrogénio recolhido provém do ácido sulfúrico e não da água?

Admitida esta hipótese, impõe-se uma nova pergunta:

Se o hidrogénio recolhido é proveniente do ácido sulfúrico, que succedeu ao radical SO_4 ?

Como, aparentemente, nada se passa junto ao ánodo a não ser a libertação de oxigénio, não responderemos a esta última pergunta, sem primeiramente fazermos mais a experiência que se segue.

c) **Experiência 3.^a** Para fazermos esta experiência, bastaria substituímos o ánodo de platina por um de cobre no aparelho de que anteriormente nos servimos.

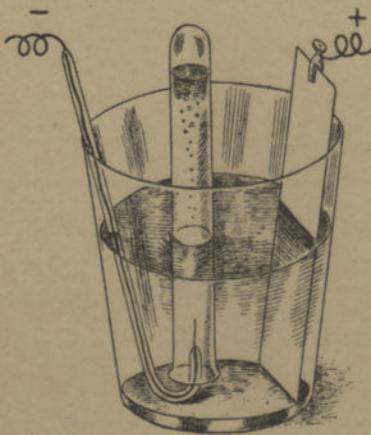


Fig. 2

Para maior comodidade, porém, não empregaremos agora o voltmetro de HOFFMANN, mas utilizar-nos hemos do seguinte dispositivo, representado na fig. 2, que nos mostra um copo com ácido sulfúrico onde mergulham uma lâmina

de cobre (que servirá de ánodo) e um pequeno fio de platina soldado a um fio de cobre que se introduz num tubo de vidro recurvado numa extremidade;

esta é soldada ao fio de platina num ponto tal que só a platina fica em contacto com o líquido. Para evitar perífrases muito longas, chamaremos, daqui por diante, a um tubo destes, tão útil como económico, *eléctrodo de platina isolado* (fig. 3).

Fazendo passar uma corrente eléctrica pelo líquido e invertendo um tubo de ensaio, cheio do mesmo, sobre o fio de platina, observaremos:

- 1.º) Que no cátodo recolhemos ainda o mesmo gás da experiência anterior: o hidrogénio.
- 2.º) Que junto ao ánodo aparece uma coloração azulada que nós, desde já, intuitivamente atribuímos à formação de sulfato de cobre.

(Cumpre-nos dizer que tudo isto observariamos exactamente do mesmo modo, se o cátodo fôsse também uma lâmina de cobre: ainda, neste caso, a coloração azul appareceria *sómente* junto ao cobre anódico).

Antes de prosseguirmos, recordemos a pergunta que fizemos a respeito da experiência anterior:

¿Serão o oxigénio e o hidrogénio provenientes da água?

Devemos lembrar-nos que formulámos esta pergunta porque, se os resultados da experiência 1.^a nos levavam a uma conclusão, todas as aparências da 2.^a nos conduziam a outra. Mas se nós, então, tivemos dúvida em afirmar logo que o oxigénio e



Fig. 3

o hidrogénio recolhidos eram o oxigénio e o hidrogénio da água, agora, que tal conjectura nem já as aparências tem a seu favor, com mais confiança a pômos de lado desde já.

Comparando, por um lado, as condições desta experiência com as da anterior, notamos que são as mesmas excepto a natureza do ánodo; comparando, por outro lado, os resultados das mesmas experiências, e atendendo a que os resultados desta última são ainda idênticos, quer cátodo e ánodo sejam ambos de cobre quer só seja o ánodo, podemos, para fixar ideas, estabelecer:

- 1.º) Quando uma solução de ácido sulfúrico em água é atravessada por uma corrente eléctrica, os produtos obtidos dependem da natureza dos eléctrodos.
- 2.º) Empregando eléctrodos de platina, junto ao ánodo, obtêm-se oxigénio; empregando eléctrodos de cobre, junto ao ánodo, e só junto ao ánodo, forma-se sulfato de cobre.
- 3.º) Junto ao cátodo obtêm-se *sempre* hidrogénio, quer se empreguem eléctrodos de platina quer eléctrodos de cobre.

Vamos agora discutir e interpretar estes factos, para assentarmos definitivamente nas conclusões a tirar das experiências 2.ª e 3.ª

Quando da experiência 2.ª, deixámos suspensa a resposta à seguinte pergunta: «*Se o hidrogénio provém do ácido sulfúrico que succede ao radical SO_4 ?*»

A resposta impõe-se no caso da experiência 3.ª Visto que junto do cobre se forma sulfato de cobre, responderemos, sem hesitar, que o radical SO_4 se

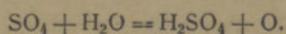
combina com o cobre do ánodo dando o referido sal.

¿E no caso da experiência 2.^a? Sabemos da química que o radical SO_4 se combina com o cobre mas não com a platina, nas mesmas condições. Ora se na experiência 3.^a a formação de $CuSO_4$ acusa a intervenção, e portanto a presença, junto ao ánodo, do radical SO_4 , devemos também supôr, no caso da experiência 2.^a, a existência, junto à platina do ánodo, do mesmo radical. ¿Mas se admitimos a presença do radical SO_4 junto à platina anódica, que é feito dêste radical?

Antes de respondermos chamemos em nosso auxílio os factos que nos dizem:

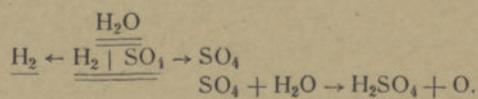
- 1.^o) Que se fizéssemos um estudo minucioso da electrólise do ácido sulfúrico com eléctrodos de platina, notaríamos que a solução se tornava cada vez mais concentrada e que a quantidade de ácido sulfúrico, antes e depois da experiência, era a mesma.
- 2.^o) Que na mesma experiência nos appareceria oxigénio no ánodo, como vimos.

Ora nós só podemos explicar o aparecimento do oxigénio e o não desaparecimento do ácido sulfúrico, supondo que o radical SO_4 (que não se conhece livre e não se combina com a platina) reage com a água, regenerando o ácido sulfúrico e libertando-se oxigénio, como a seguinte equação química indica:

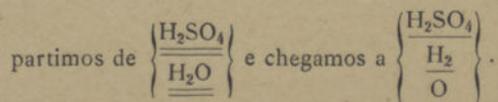


Sublinhando com dois traços os corpos em presença antes do fenómeno, e com um apenas, os pro-

duos da electrólise, podemos representar resumidamente as acções que se passam durante o fenómeno electrolítico da experiência 2.^a do seguinte modo:

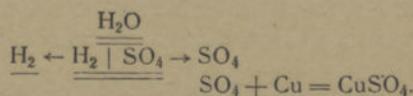


Tudo se passa pois, como se fôsse a água que se electrolisasse, porque:



É por isso que a êste fenómeno se chama ordinariamente electrólise da agua, embora verdadeiramente se trate da do ácido sulfúrico.

Na experiência 3.^a podemos representar o que se passa, do seguinte modo:



Nota. — Nesta, como em todas as restantes experiências do capítulo I, basta empregar dois acumuladores ou dois elementos de bicromato.

d) Conclusões sôbre electrólise de ácidos em solução aquosa. Recapitulando e comparando em conjunto os resultados das três experiências, ficamos sabendo que:

- 1.^o) *No cátodo:* liberta-se sempre hidrogénio, qualquer que seja a natureza dos eléctrodos empregados, de platina ou de cobre.

2.º) *No ânodo:*

a) no caso do ácido clorídrico e eléctrodos de platina, liberta-se o outro componente do ácido;

b) no caso do ácido sulfúrico e eléctrodos de platina, liberta-se oxigénio proveniente da acção do radical SO_4 sobre a água;

c) no caso do ácido sulfúrico e eléctrodos de cobre, forma-se sulfato de cobre proveniente da acção do radical SO_4 sobre o ânodo.

No caso da hipótese a) chamamos, aos produtos da electrólise, produtos primários.

Nos casos das hipóteses b) e c) chamamos ao oxigénio e ao sulfato de cobre, produtos secundários (podendo chamar-se imprópriamente a H e a SO_4 produtos primários) produtos secundários que são devidos às acções, chamadas secundárias, em que interveem os produtos primários, geralmente instáveis em presença de várias substâncias, e estas mesmas substâncias.

Notemos desde já que, tanto na electrólise do ácido clorídrico como na do ácido sulfúrico, se libertam invariavelmente, nos dois eléctrodos, os elementos que entram na constituição dos ácidos, reunidos sempre em dois grupos que se recolhem ou não como são produzidos junto aos eléctrodos, conforme êsses grupos reagem ou não com as substâncias em presença.

Nesta altura é tão natural como oportuno perguntar se êste comportamento dos ácidos clorídrico e sulfúrico, quando atravessados por uma corrente

eléctrica, é próprio dêstes dois ácidos, ou se é susceptível de se generalizar a todos os outros.

Se fizéssemos experiências análogas com outros ácidos, chegaríamos à conclusão que estes fenómenos são de ordem geral: o que se passa com os ácidos estudados dá-se também com os restantes.

2 — Sais em solução aquosa

a) **Experiência 4.^a** Esta experiência pode fazer-se muito cómodamente num copo vulgar que se enche com uma solução de sulfato de cobre em água entre 10 e 30 ‰. No copo mergulha uma lâmina de carvão das retortas, que serve de cátodo, e um eléctrodo de platina isolado (fig. 3) como ánodo, sobre o qual se pode inverter um tubo de ensaio cheio de sulfato de cobre. A disposição é semelhante à da fig. 2.

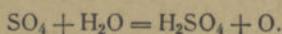
Fazendo passar uma corrente através do líquido observaremos:

- 1.º) Que a lâmina de carvão se reveste de uma camada de cobre.
- 2.º) Que no ánodo se liberta um gás que facilmente se reconhece ser o oxigénio.
- 3.º) Que junto ao ánodo há uma reacção ácida pronunciada, produzindo-se ácido sulfúrico que se difunde pelo líquido.

A explicação das nossas observações é óbvia:

A camada de cobre não pode resultar senão da aderência do cobre proveniente da decomposição do sulfato de cobre, CuSO_4 . *¿ Que sucede ao radical SO_4 ?* Atendendo à produção de ácido e oxigénio, é fácil concluir que reagiu com a água dando

ácido sulfúrico e aquele gás, como indica a equação química



Podemos pois assentar no seguinte:

- 1.º) Quando uma solução aquosa de sulfato de cobre é atravessada por uma corrente eléctrica, entre eléctrodos de carvão e platina, libertam-se, junto aos eléctrodos, os produtos da decomposição do sulfato de cobre, isto é, o cobre e o radical que dá lugar aos produtos secundários, ácido sulfúrico e oxigénio.
- 2.º) O cobre liberta-se no cátodo, e o radical SO_4 no ánodo.

Nota. — A respeito da observação 3.ª devemos notar o seguinte: a reacção ácida pronunciada verifica-se com o papel de tornesol; ora o sulfato de cobre em solução, mesmo antes de atravessado pela corrente eléctrica, já avermelha o papel azul de tornesol. Se nós collocarmos porêm, dois pedaços dêste papel, um mesmo junto ao ánodo, e o outro num ponto afastado dêle, notaremos uma maior intensidade de coloração vermelha no pedaço de papel que esteve junto do ánodo.

b) Experiência 5.ª Empreguemos, nesta, a mesma disposição e elementos da experiência antecedente, substituindo apenas o ánodo de platina por uma lâmina de cobre. Fazendo passar a corrente eléctrica pela solução, observaremos:

- 1.º) O carvão reveste-se como anteriormente de uma camada de cobre.
- 2.º) A lâmina de cobre muda de aspecto, e se fizéssemos um estudo mais minucioso do caso, notaríamos que diminuía de peso.

Se deixássemos prosseguir a operação durante muito tempo, um estudo igualmente minucioso levar-nos-ia a constatar que a concentração da solução de sulfato de cobre se conservava constante, por mais tempo que a operação durasse.

Mas se isto assim é, parece que o cobre depositado não provém do sulfato de cobre da solução, e se não provém do sulfato de cobre, só pode provir da lâmina de cobre do ánodo. Portanto, neste caso, se pesarmos antes e depois da experiência os dois eléctrodos, o aumento de pêso dum deve ser igual à diminuição do pêso do outro. Ora é isto mesmo o que se verifica.

Não há dúvida que os *factos* são estes:

- 1.º) Deposita-se cobre metálico sôbre o cátodo, enquanto o ánodo de cobre se vai desgastando, e o aumento de pêso dum é igual à diminuição de pêso do outro.
- 2.º) A concentração da solução é invariável durante todo o tempo da experiência, isto é, nem se gastou o sulfato de cobre nem se gastou a água.

Parece, portanto, que podemos concluir que neste caso apenas se dá o transporte do metal do eléctrodo positivo para o eléctrodo negativo; ou então, se não é assim, tudo se passa, pelo menos, como se assim fôsse. ; Qual das explicações devemos aceitar?

A resposta impõe-se logo que comparemos êste caso com os anteriores. Comparando, por exemplo, as condições desta experiência com as condições da anterior, notamos imédiatamente que só uma coisa variou: *foi a natureza do ánodo.* ; Ora se na expe-

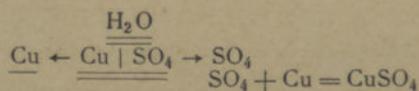
riência anterior o cobre era, *sem sombra de dúvida*, proveniente do sulfato de cobre, porque não há de ser agora também? ;E, recordando as experiências anteriores, não vimos nós que os produtos obtidos eram, em todos os casos, os componentes das substâncias dissolvidas ou os produtos resultantes das acções secundárias entre aqueles componentes e os dissolventes ou eléctrodos?

Tais argumentos de analogia teem na verdade um valor real.

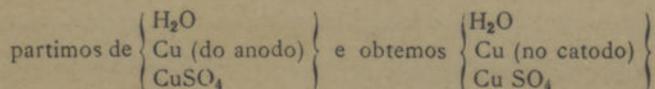
;Mas se o cobre depositado é proveniente do sal e não do ánodo, como explicar a constância de concentração do soluto?

A resposta é fácil. Vimos na experiência anterior a presença, junto ao ánodo, do radical SO_4 , pela formação de ácido sulfúrico resultante da combinação de SO_4 com a água.

No caso presente deve também existir o radical SO_4 junto ao anodo: nêste caso, porém, o radical SO_4 reage com o cobre do ánodo regenerando o sulfato de cobre. Podemos pois representar do seguinte modo a acção:



É um caso no género do estudado na experiência 2.^a porque:



Se em vez de cátodo de carvão, usassemos cátodo

de cobre, observaríamos exactamente o mesmo, só com a diferença que o cobre, em vez de se depositar sobre a lâmina de carvão, se depositaria sobre a de cobre do cátodo.

Atendendo aos resultados das duas últimas experiências, quando através de uma solução aquosa de sulfato de cobre se faz passar uma corrente eléctrica entre eléctrodos de cobre, ou de cobre e platina, podemos concluir :

- 1.º) No cátodo liberta-se sempre cobre proveniente da solução.
- 2.º) No ánodo obteem-se produtos secundários provenientes de acções do radical SO_4 sobre o dissolvente ou sobre o eléctrodo positivo.

c) **Experiência 6.^a** Tomemos um soluto de sulfato de potássio em água, e enchamos com êle um reservatório que faz parte do aparelho, facilmente improvisável, que está representado na fig. 4, e que vamos descrever.

Uma chaminé ou manga de candieiro é tapada, superior e inferiormente, por duas rôlhas de cortiça. A superior é atravessada por um pequeno funil de vidro, terminando em ponta afilada, e por um fio de cobre enrolado em hélice dentro da chaminé. A inferior é atravessada pelo tubo de vidro de outro pequeno funil. Êste tubo está ligado a outro que é recurvado em sifão como indica a figura, e enche-se de mercúrio até quási ao nível dos bordos do funil.

Para começar a experiência, tira-se a rôlha superior e enche-se a chaminé da solução. Põe-se nova-

mente a rôlha, e introduz-se, no funil superior, um fio de cobre que serve para conduzir a corrente de saída. Em seguida deita-se mercúrio, no funil superior, que

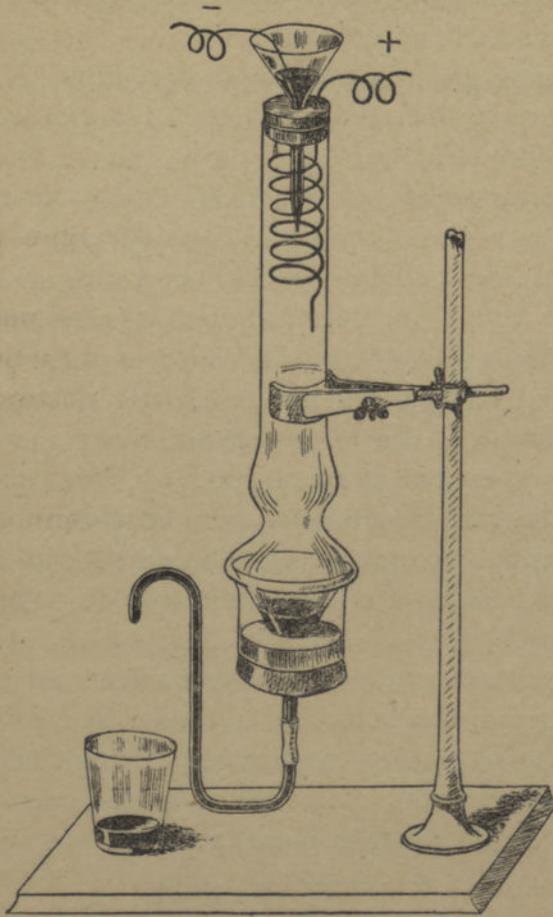


Fig. 4

cáí em fio no funil inferior, e que por sua vez sái pelo tubo recurvado e se recolhe num pequeno copo.

Ao fim de algum tempo observamos uma coloração azulada junto ao fio de cobre em hélice. É fá-

cil explicar êste facto. A formação do sulfato de cobre resulta da combinação do radical SO_4 (do sulfato de potássio) com o cobre da hélice, caso perfeitamente análogo a tantos outros já estudados.

¿Que succede ao potássio?

Já vimos que, na electrólise do sal CuSO_4 , o metal do sulfato se libertava junto ao cátodo, depositando-se sôbre êle.

¿Libertar-se-há também neste caso o metal do sulfato de potássio junto ao eléctrodo negativo? Se se liberta, deve então o potássio encontrar-se amalgamado com o mercúrio, dada a grande tendência que as duas substâncias teem para se misturar

¿Como verificar esta hipótese? De uma maneira muito simples. Basta lançarmos algum mercúrio, que se recolheu no pequeno copo, em água contendo umas gôtas de fenolftalaina, para observarmos imediatamente a coloração vermelha característica das soluções básicas, e o desprendimento de bôlhas gasosas.

É o potássio que vem amalgamado com o mercúrio e que em contacto com a água reage com ela, formando-se potassa cáustica que é denunciada pelo indicador referido, e libertando-se hidrogénio, de acôrdo com a equação química:



Nota. — Para não empregar grandes quantidades de mercúrio, convêm que o tubo do funil superior termine em ponta capilar, o que, ainda o mais inexperiente em trabalhos de vidro ao maçarico, consegue com extrema facilidade, podendo dar-lhe um diâmetro maior ou menor perfeitamente à vontade.

d) **Experiência 7.^a** Esta experiência pode fazer-se

num copo vulgar que se enche de uma solução de azotato de potássio, na qual mergulham dois electrodos de platina (como os da fig. 3) e se invertem sobre elles dois tubos de ensaio cheios da solução referida.

Fazendo passar a corrente eléctrica na solução, observaremos :

- 1.º) No ánodo recolhe-se oxigénio.
- 2.º) No cátodo recolhe-se um volume duplo de hidrogénio.

¿ Serão pois o hidrogénio e o oxigénio recolhidos, os elementos da água?

Se a nossa observação fôsse mais completa, responderíamos imediatamente à pergunta.

Os casos já estudados levam-nos a fazer uma investigação mais cuidadosa. Mergulhemos, junto ao cátodo, um pedaço de papel vermelho de tornesol, e junto ao ánodo, um pedaço de papel azul de tornesol. Verificaremos que, ao mesmo tempo que se liberta hidrogénio, se verifica também uma reacção alcalina junto ao cátodo, e ao mesmo tempo que se liberta oxigénio, se verifica uma reacção ácida junto ao ánodo. Se agitarmos o líquido, êste apresenta-se-nos neutro.

Podemos agora explicar completamente o fenómeno. A libertação de hidrogénio e a reacção alcalina no cátodo accusam-nos a presença do potássio reagindo com a água, dando potassa cáustica e hidrogénio; a libertação de oxigénio e a reacção ácida no ánodo accusam-nos a presença do radical NO_3 reagindo com a água, produzindo ácido azótico e oxigénio.

estudados, dão-se de uma maneira geral com todos os sais.

3. — Bases em solução aquosa

a) **Experiência 8.^a** Esta experiência pode fazer-se de uma maneira muito simples. Toma-se um funil de vidro (fig. 5) a cujo tubo se adapta um tubo de

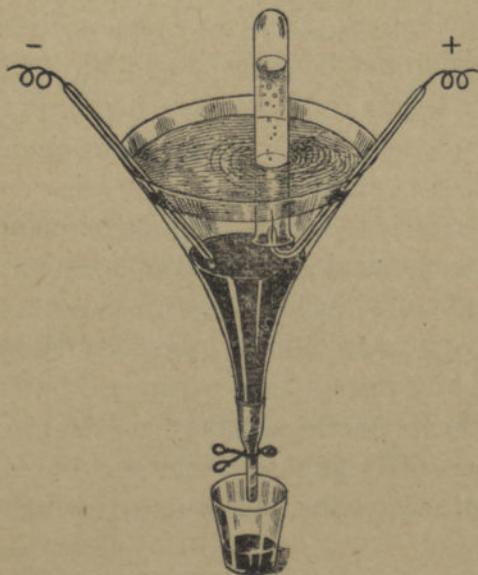


Fig. 5

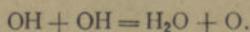
borracha que pode ser apertado, por uma pinça, na parte inferior. Deita-se mercúrio até um certo nível, e enche-se o resto do funil de uma solução de potassa cáustica. No mercúrio (que serve de catodo) mergulha um eléctrodo de platina isolado. Na solução de potassa mergulha outro fio de platina (de outro eléctrodo semelhante) que serve de ánodo, sôbre o qual se inverte um tubo de ensaio cheio do soluto.

Fazendo passar a corrente, recolhe-se oxigénio no tubo de ensáio. Já vimos que, na electrólise dos sais, o metal se libertava junto ao cátodo. ¿Que sucederá aqui ao potássio da solução?

É natural irmos pesquisá-lo no mercúrio que serve de cátodo. Basta, para isso, desapertar um pouco a pinça, e deixar cair algum mercúrio num pequeno copo. Pelo mesmo processo a que já fizemos referência, quando da electrólise do sulfato de potássio, se reconhecia que o potássio se encontrava amalgamado. Podemos pois concluir que o potássio se liberta junto ao cátodo.

¿E o que sucede junto ao ánodo?

Aparentemente, apenas a libertação de oxigénio. ¿Como explicá-la? ¿Se o potássio da potassa $K(OH)$ se libertou junto ao cátodo, que sucedeu ao radical (OH) ? É fácil responder à pergunta, desde que sabemos que no ánodo se libertou oxigénio. Como os radicais (OH) não se conhecem livres, combinam-se entre si, produzindo água e oxigénio, segundo a equação



Já falámos em acções secundárias entre radicais e electrólitos, a respeito da electrólise do ácido sulfúrico com eléctrodos de platina, e entre radicais e eléctrodos, acêrca da electrólise do mesmo ácido entre eléctrodos de cobre; agora temos um exemplo de uma acção secundária entre os próprios radicais.

Nota. — Poderá surgir nos alunos, embora sem o menor fundamento, a idea de que a reacção alcalina (que se verifica deitando o mercúrio na água) provêm de alguma pequena quantidade do próprio

líquido em contacto com o mercúrio que saísse juntamente com êle, ou ainda de alguma reacção química, *independente do fenómeno da electrólise*, entre o mercúrio e a potassa, de que resultasse a amalgama de potássio. Para desfazer qualquer dessas ideas, bastará fazer-lhes notar, por um lado, que o sair qualquer porção de soluto com o mercúrio, em nenhuma hipótese se pode dar, logo que não se deixe cair todo o mercúrio no pequeno copo, porque, qualquer porção de líquido que por qualquer razão se encontrasse num dado instante dentro da própria massa do mercúrio, sendo muito mais leve que êste, subiria imediatamente até à superfície do mesmo.

Por outro lado, poderá mostrar-se-lhes que, antes de fazer passar a corrente, apesar do mercúrio estar em contacto com a potassa, o mercúrio não se encontra amalgamado com o potássio, o que se demonstra imediatamente, deixando cair algumas gotas de mercúrio em água onde mergulha um pedaço de papel vermelho de tintura de tornesol.

b) Experiência 9.^a Podemos aproveitar a mesma disposição, fazendo apenas a seguinte modificação: os fios de platina mergulham ambos no soluto, e invertem-se sôbre êles dois tubos de ensaio cheios do mesmo líquido.

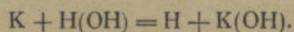
Fazendo passar a corrente, observamos:

- 1.º) Que nos dois tubos de ensaio se recolhem dois gases: oxigénio no anodo, e hidrogénio no cátodo.
- 2.º) Que as proporções dos dois gases são as mesmas que as da combinação dêsses elementos na água.

Uma observação mais minuciosa levar-nos-ia à conclusão de que a quantidade de potassa, no fim da experiência, é a mesma que no princípio.

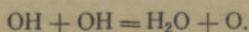
Faremos ainda aqui uma pergunta que já não é a primeira vez que formulamos. ¿Serão o oxigénio e o hidrogénio recolhidos provenientes da água? ¿Ou serão provenientes da potassa, visto que também nesta substância entra oxigénio e hidrogénio?

Não só a experiência anterior como também o caso já estudado da electrólise do ácido sulfúrico entre electrodos de platina, nos orientam no caminho a seguir para a explicação dos factos observados. Na experiência anterior verificamos a libertação do potássio junto ao cátodo. ¿Se aqui também se liberta, que lhe sucede mais? Sabemos da química a grande tendência do potássio para se combinar com a água, dando potassa e hidrogénio, como indica a equação

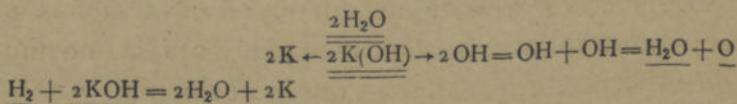


De facto, nós recolhemos hidrogénio no cátodo; a potassa formada, sendo solúvel na água, fica nesta dissolvida.

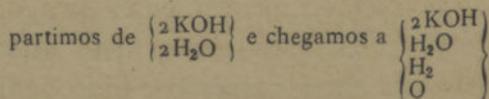
¿Mas se o potássio se liberta junto ao cátodo, que sucede ao radical (OH)? Já dissemos na experiência anterior que o oxigénio recolhido era proveniente da reacção dos oxidrilos entre si



O que se passa, portanto, segundo esta explicação, pode representar-se do seguinte modo, adoptando as convenções já estabelecidas:



de modo que



Como se vê, tudo se passa como se fôsse a água que se electrolisasse, e por isso se fala às vezes, embora incorrectamente, em electrólise da água em solução básica.

Com êste caso ficamos conhecendo três casos de electrólise, de um ácido, de um sal e de uma base, em que a quantidade de substância dissolvida, e que é de facto electrolisada, se conserva a mesma antes e depois da electrólise, e o que se gasta é o dissolvente.

c) Conclusões sôbre electrólise de bases em solução aquosa. Na electrólise da potassa passa-se o seguinte:

- 1.º) O metal liberta-se no cátodo, e ou se amalgaama com êle, se é de mercúrio, ou reage com a água, se é de platina.
- 2.º) O oxidrilo liberta-se junto ao ánodo, reagindo com outros oxidrilos.

O que se dá com a potassa dá-se também, nos traços gerais, com as restantes bases.

4. — Ácidos, bases ou sais fundidos

a) Experiência 10.^a As substâncias estudadas anteriormente, são, como vimos, no seu estado normal, más condutoras da electricidade. Vimos também que essas mesmas substâncias, quando em solução, se tornavam boas condutoras da electricidade e eram electrolisáveis. Mas occorre perguntar:

Essas substâncias que no seu estado normal não conduzem a corrente eléctrica, só em solução serão electrolisáveis?

É para respondermos a esta pergunta que vamos fazer uma experiência, com o bicloreto de chumbo, de uma maneira muito simples.

Funde-se uma porção de cloreto de chumbo numa cápsula de porcelana, ao mesmo tempo que se vai aquecendo um vulgar cachimbo de barro que está representado esquematicamente na fig. 6, em cuja

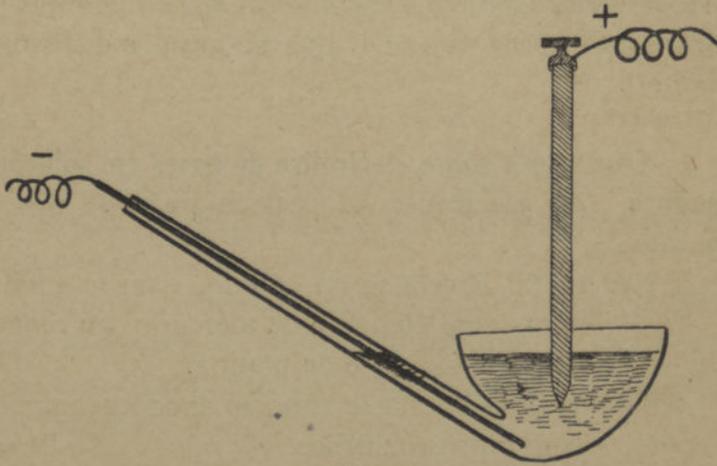


Fig. 6

boquilha se introduz um fio de ferro. Deita-se o cloreto de chumbo fundido no cachimbo (préviamente aquecido) onde mergulha um ánodo de carvão das retortas, como indica a figura. O fio de ferro está ligado ao polo negativo de um gerador eléctrico, e o eléctrodo de carvão ao respectivo polo positivo.

Intercalando no circuito um galvanómetro, nota-se:

- 1.º) Que no circuito, quando fechado, passa uma corrente eléctrica.
- 2.º) Que se desenvolve no cachimbo um gás de

cheiro característico que nos denuncia o cloro.

- 3.º) Que na parte inferior do cachimbo se deposita chumbo metálico facilmente reconhecível pelo seu aspecto.

Daqui concluiremos que há substâncias, como o cloreto de chumbo por exemplo, que são electrolisáveis, exactamente do mesmo modo que as substâncias já estudadas em solução aquosa. Não acontece isto só com êste sal; com outros sais e bases, por exemplo, succede o mesmo.

5. — **Conclusões gerais de todos os fenómenos estudados**

De todas as experiências que fizemos, e das considerações de que as acompanhamos, podemos tirar as seguintes conclusões gerais:

- 1.º) Os ácidos, bases e sais em solução aquosa, são bons condutores da corrente eléctrica, e são electrolisados quando atravessados por ela.
- 2.º) As mesmas substâncias, quando fundidas, são em geral também igualmente boas condutoras e electrolisáveis.
- 3.º) Em todas as electrólises, o hidrogénio dos ácidos e os metais dos sais e das bases libertam-se junto do eléctrodo negativo, e os radicais respectivos, junto do eléctrodo positivo.
- 4.º) Em geral, não se recolhem os produtos da decomposição das substâncias electrolisadas.

sadas, mas sim substâncias resultantes de reacções daqueles produtos com os dissolventes, com os eléctrodos, ou ainda de reacções daqueles próprios produtos entre si.

CAPÍTULO II

Leis de Faraday

(ESTUDO QUANTITATIVO)

1. — Primeira lei de Faraday

a) **Experiência 1.^a** Coloquemos em série:

- 1.º) Um copo com uma solução de sulfato de cobre onde duas lâminas, ambas de cobre, (15×5 cm por exemplo) mergulham, pouco mais ou menos, até 9 cm de profundidade no líquido. As duas lâminas estão suspensas de duas varetas de vidro, como indica a fig. 7, que representa afinal um aparelho chamado voltâmetro de cobre a que nos referimos no capítulo IV.
- 2.º) Outro copo contendo também uma solução de sulfato de cobre (de concentração igual, por exemplo, a metade da concentração anterior) onde uma lâmina de cobre (15×7 cm) que serve de cátodo, e uma lâmina de carvão das retortas (15×4 cm) que serve de ânodo, mergulham, pouco mais ou menos, até 11 cm de profundidade.
- 3.º) Um gerador eléctrico, um reostato de variação continua e um galvanómetro.



Fechemos o circuito, e deixemos passar uma corrente, de 1 amp., pouco mais ou menos, durante uns 10 minutos. Durante êste tempo podemos:

- 1.º) Fazer variar à vontade a intensidade da corrente por meio do reostato.

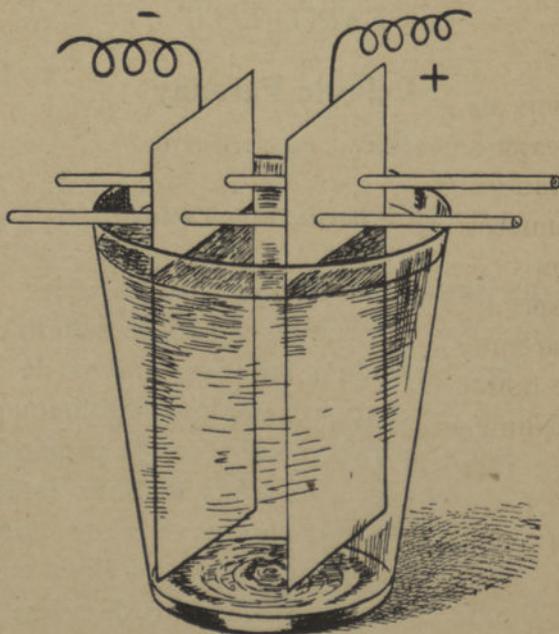


Fig. 7

- 2.º) Afastar ou aproximar os eléctrodos num ou noutro copo.
- 3.º) Modificar a concentração de uma ou de outra solução, adicionando água destilada.
- 4.º) Modificar a temperatura de uma ou outra solução, juntando água quente.

As duas lâminas que servem de cátodo pesavam, por exemplo, antes de começada a experiência:

55151,0 e 74436,0 miligramas

Depois da experiência, as duas lâminas pesavam respectivamente

55343,0 e 74628,2 miligramas.

Vê-se que na lâmina do 1.º copo se depositaram 192,0 e na do 2.º 192,2 miligramas de cobre.

Devemos notar que êstes números foram obtidos numa experiência por nós feita. Os pesos de cobre depositado diferem pois de 2 décimas de miligrama. São números suficientemente aproximados para os tomarmos como iguais atendendo às causas de êrro das observações.

Reparemos na diversidade de condições da electrólise num e noutro copo:

- 1.º) Num, o cátodo tem uma superfície, em contacto com o líquido, de 45 cm^2 (9×5) o outro de 77 (11×7).
- 2.º) Um dos ânodos é de cobre, o outro de carvão.
- 3.º) A concentração da solução do 1.º copo é dupla da do 2.º, e no decorrer da experiência, a relação das concentrações modifica-se ainda pela adição de água destilada.
- 4.º) A distância dos electrodos, diferente nos dois copos, variou por várias vezes num ou noutro.
- 5.º) As temperaturas das soluções foram diferentes também.

Uma só coisa, dada a disposição em série que adoptamos, foi igual em ambos os copos e durante todo o tempo da experiência: foi a intensidade da cor-

rente. Em cada instante, a intensidade da corrente que atravessava o 1.º copo era precisamente igual à intensidade da corrente que atravessava o 2.º, isto é, as quantidades de electricidade que atravessaram as duas soluções foram precisamente iguais.

Resumindo:

Quantidades iguais de electricidade depositaram quantidades iguais de cobre, apesar da grande diferença de condições das duas electrólises.

b) **Experiência 2.ª** Tomemos um aparelho, ao qual nos referiremos também no capítulo IV, que se chama voltâmetro de hidrogénio, fácilmente improvisável como indica a fig. 8.

Num copo contendo água acidulada pelo ácido sulfúrico, mergulha uma lâmina de carvão que serve de ânodo e um fio de platina de um eléctrodo de fio isolado que serve de cátodo; uma bureta graduada (que se enche de uma solução de ácido sulfúrico e se inverte sôbre o copo) fica dentro de uma chaminé de candieiro e presa a esta chaminé por uma rôlha, que, à falta de rôlhas de borracha, pode ser de cortiça. Enche-se de água o espaço entre a bureta e a chaminé, e mergulha-se um termómetro nesta água.

A chaminé é sustentada por um suporte qualquer.

Êste aparelho cuja aplicação principal se verá no capítulo IV, poderia deixar de ter, nesta experiência, a chaminé de candieiro. Para evitar repetição da descrição, completamos esta desde já.

Num aparelho dêstes, façamos a electrólise do ácido sulfúrico, metendo em série no circuito, o

voltâmetro descrito, um amperómetro, um reostato de variação contínua e um gerador eléctrico cujo

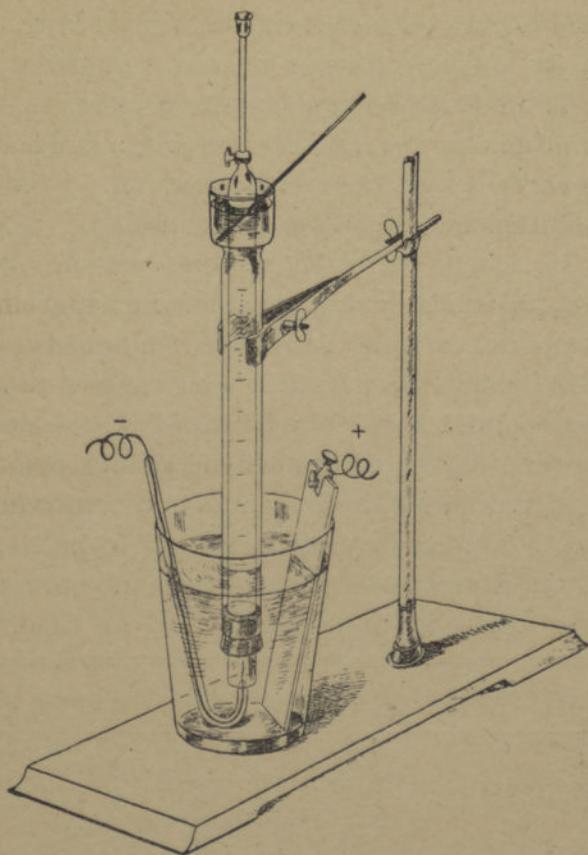


Fig. 8

polo negativo se liga ao eléctrodo de platina do voltâmetro.

Num determinado instante t_1 , observemos na bureta graduada a divisão n_1 ocupada pelo hidrogénio, tomando nota do instante t_1 desta observação (por meio de um contador de segundos, por exemplo) e

da intensidade x da corrente (por meio do amperómetro).

Passado algum tempo, observemos a divisão n_2 e tomemos nota do instante t_2 , continuando a intensidade da corrente a ser a mesma. Façamos ainda uma 3.^a observação com a mesma intensidade x , e tomemos nota dos números n_3 e t_3 ; numa quarta observação notaremos mais n_4 e t_4 .

Modifiquemos agora a concentração e temperatura da solução electrolítica, a distância dos electrodos, e dupliquemos por exemplo, por intermédio do reostato de variação contínua, a intensidade x da corrente, passando portanto a ter o valor $2x$.

Registemos uma 2.^a série de observações. No instante t_5 , tomemos nota dos números n_5 e t_5 . Passado algum tempo, no instante t_6 , tomemos nota de n_6 e t_6 , e no instante t_7 de n_7 e t_7 .

Numa experiência destas, foram obtidos os seguintes resultados :

Intensidade da corrente	Divisões	Volumes	Tempos	Intervalos de tempo
$x = 0,7$ amp	$n_1 = 5$	5cc	$t_1 = 2^m 11^s$	53 ^s
	$n_2 = 10$		$t_2 = 3^m 4^s$	
	$n_2 = 10$	5cc	$t_2 = 3^m 4^s$	50 ^s
	$n_3 = 15$		$t_3 = 3^m 54^s$	
$2x = 1,4$ amp	$n_3 = 15$	5cc	$t_3 = 3^m 54^s$	53 ^s
	$n_4 = 20$		$t_4 = 4^m 47^s$	
	$n_5 = 25$	10cc	$t_5 = 11^m 52^s$	55 ^s
	$n_6 = 35$		$t_6 = 12^m 47^s$	
$2x = 1,4$ amp	$n_6 = 35$	10cc	$t_6 = 12^m 47^s$	53 ^s
	$n_7 = 45$		$t_7 = 13^m 40^s$	

Não é ilógico admitir que se fôsem eliminadas as diversas causas de êrro nas observações, os intervalos, tanto da 1.^a como da 2.^a série, seriam todos iguais. Para fixar ideas, vamos supô-los todos iguais a 53^s.

Ora sendo a intensidade 0,7 constante, como o amperómetro indicava, durante a primeira série de observações, as quantidades de electricidade que passaram pelo electrólito no 1.^o, 2.^o e 3.^o intervalos de tempo foram iguais.

Na 2.^a série de observações, a intensidade da corrente duplicou, e vemos que as quantidades de hidrogénio libertado duplicaram também no mesmo intervalo de tempo (53^s); isto é, a quantidade de electricidade que passou no 4.^o e 5.^o intervalos foi dupla da quantidade de electricidade que passou no 1.^o, no 2.^o e no 3.^o, mas a quantidade de hidrogénio foi também dupla. Por outras palavras ainda: a quantidade de electricidade que libertou 5^{cc} de hidrogénio no 1.^o, 2.^o e 3.^o intervalos, quando a intensidade era 0,7 amperes, foi precisamente a mesma que libertou 5^{cc} nos intervalos da 2.^a série, em que a intensidade era dupla e as outras condições atrás referidas também diferentes.

Nota 1. — Examinando o quadro, notam-se diferenças de alguns segundos na 1.^a série de experiências. Estas diferenças estão filiadas em diversas causas de êrro:

- 1.^o) Êrro de apreciação individual dos volumes lidos na bureta. Deve estar nisto a principal causa das diferenças registadas.
- 2.^o) Êrro na contagem do tempo. Na falta de um contador de segundos foi utilizado um relógio vulgar com mostrador de segundos, e, como não havia ajudante, o tempo gasto entre a leitura da bureta e a leitura do relógio, por uma só pessoa,

explica também, em parte, a discordância dos números obtidos.

Nota 2.^a— Nem sempre há à mão um amperómetro de precisão. É conveniente evitar as circunstâncias desfavoráveis, mas nem por isso se devem deixar de fazer as experiências.

Uma experiência feita com um amperómetro de pouca confiança levou-nos ao seguinte quadro:

Intensidade da corrente	Volumes	Intervalos
$x = 0,5$ amperes	5cc	87 ^a
	5cc	90 ^a
	5cc	85 ^a
$2x = 1$ amperes	10cc	99 ^a
	10cc	96 ^a

Ao discutir-se êste quadro deveria frizar-se a concordância relativa entre os números de cada série, o salto sensível dos números da 1.^a série para os da 2.^a, e dizer-se que esta discordância se explica pela pouca confiança que merecem alguns amperómetros. Foi o que de facto succedeu com o que serviu para a organização do último quadro.

Quando o amperómetro marcava 1 ampere, a corrente era na realidade menos que dupla da corrente anterior.

Nota 3.^a— A bureta do voltâmetro de hidrogénio, por uma questão de economia, pode ser a do voltâmetro de HOFFMANN, pois quer um quer outro, da maneira que foram improvisados, são facilmente desmontáveis.

c) **Experiência 3.^a** Coloquemos em série o voltâmetro de cobre da experiência 1.^a e o voltâmetro de hidrogénio da 2.^a

Fazendo passar a mesma corrente pelos dois electrolitos, notaríamos, pelos processos já descritos, que o pêsô do cobre depositado na lâmina de cobre do cátodo era muito diferente do pêsô de hidrogénio recolhido na bureta.

d) **Conclusões das experiências anteriores.** O que se passa com a electrólise das substâncias atrás mencionadas é um facto de ordem geral, pois todas as outras substâncias electrolisáveis se comportam do mesmo modo.

Podemos pois assentar nas seguintes conclusões, designando o hidrogénio dos ácidos, os metais dos sais e bases; e os vários radicais dos ácidos, bases e sais, pelo nome genérico de iões (catiões os que se libertam no cátodo e aniões os que se libertam no ânodo):

- 1.º) Para um mesmo electrólito, quantidades iguais de electricidade libertam sempre a mesma quantidade de um determinado ião (exp. 1.ª e 2.ª).
- 2.º) As quantidades de iões libertados das diversas substâncias dependem apenas da natureza dessa substância (exp. 3.ª) e das quantidades de electricidade que atravessam os respectivos electrólitos, e são proporcionais a essas quantidades de electricidade (exp. 1.ª e 2.ª).

Nisto se resume o que ordinariamente se chama a 1.ª lei de FARADAY que é costume enunciar-se de um modo mais condensado: «*o pêso de um electrólito decomposto é proporcional à quantidade de electricidade que por êle passa*»..

2. — Segunda lei de Faraday

a) **Experiência 4.ª** Coloquemos em série:

- 1.º) Um voltâmetro de hidrogénio, já descrito, com

uma solução de ácido sulfúrico em água entre 10 e 20 ‰, servindo de cátodo o electródo de platina.

- 2.º) Um voltâmetro de cobre com uma solução de sulfato de cobre entre 20 e 30 ‰.
- 3.º) Um aparelho, a que podemos chamar voltâmetro de prata, análogo ao voltâmetro de cobre: um copo contendo uma solução de nitrato de prata entre 15 e 30 ‰, onde mergulham duas lâminas de prata (6×10 cm) suspensas com as do voltâmetro de cobre.
- 4.º) Um copo contendo uma solução de tetracloreto de estanho entre 10 e 20 ‰, onde mergulham duas lâminas de estanho suspensas também do modo já descrito.
- 5.º) Um reostato de variação contínua, um amperómetro para vigiar a intensidade, e um gerador eléctrico (6 acumuladores).

Antes de começar a experiência, pesemos todas as lâminas que servem de cátodo, levando a pesagem até às décimas de miligrama, e tomemos nota dos respectivos pesos p_1 . Fechemos o circuito onde faremos passar uma corrente de intensidade de 0,5 a 1 ampere durante uns 10 minutos, pouco mais ou menos. Interrompida a corrente, a respeito do voltâmetro de hidrogénio, tomemos nota:

- 1.º) Da pressão atmosférica H .
- 2.º) Do volume v de hidrogénio.
- 3.º) Da distância h (medida em centímetros) entre o nível do líquido na bureta e o nível no copo.

4.º) Da temperatura t da água dentro da chaminé que envolve a bureta.

A respeito dos três copos, depois de retirarmos os cátodos e os lavarmos e secarmos, pesá-los hemos e tomaremos nota dos respectivos pesos p_2 .

Coloquemos depois tudo na primitiva disposição, e façamos mais uma 2.ª experiência conduzida como a 1.ª, e depois ainda uma 3.ª nas mesmas condições.

Obtivemos, em três experiências assim conduzidas, os resultados que constam do seguinte quadro :

QUADRO I.º

		1.ª exp.	2.ª exp.	3.ª exp.
Voltâmetro de hidrogénio, H_2SO_4	H_{mm}	759	758,9	758,8
	v_{cc}	50	43,5	43,5
	h_{cm}	0	3,8	3,9
	t^o	23	23	23
Voltâmetro de cobre, $CuSO_4$	p_1^{GT}	54,5351	54,6583	54,7720
	p_2^{GT}	54,6583	54,7720	54,8760
Voltâmetro de prata, $AgNO_3$	p_1^{GT}	11,6200	12,0341	12,3600
	p_2^{GT}	12,0341	12,3830	12,7270
$SnCl_4$	p_1^{GT}	10,2780	10,3420	10,4050
	p_2^{GT}	10,3420	10,4100	10,4832

Calculando em miligramas o peso do volume de hidrogénio recolhido, e verificando o aumento de peso dos cátodos (despresando as décimas de miligramas) organizamos o seguinte quadro com os

pêsos de hidrogénio libertado, de cobre, prata e estanho depositados, expressos em miligramas:

QUADRO 2.º

H.	3,9	3,4	3,4
Cu	123	113	104
Ag	414	349	367
Sn	64	68	78

Estes números parecem dizer-nos apenas que na 1.ª exp. se libertam 3,9 mg. de hidrogénio, ao mesmo tempo que se depositam 123 de cobre, 414 de prata e 64 de estanho; que na 2.ª se libertam 3,4 de hidrogénio enquanto se depositam correspondentemente 114, 349 e 68 dos metais referidos; e o mesmo se diz para a 3.ª

Ora nós já dissemos, ao estudar a 1.ª lei de FARADAY, que, num mesmo electrólito, uma certa quantidade de um ião era libertado ou depositado sempre pela mesma quantidade de electricidade, e portanto é conveniente organisarmos um novo quadro em que os pesos obtidos se refiram à quantidade de electricidade necessária para se obter 1 miligrama de hidrogénio nas três experiências.

QUADRO 3.º

H.	1	1	1
Cu	32	31	31
Ag	106	103	107
Sn	17	20	23

É possível que este quadro para alguns ainda nada

diga ; mas, coloquemos, ao lado, os respectivos pesos atômicos em números redondos, como no quadro 4.^o

QUADRO 4.^o

	Pesos atômicos	Pesos do quadro 3. ^o		
H	1	1	1	1
Cu	64	32	31	31
Ag	108	106	103	107
Sn	119	17	20	23

Neste quadro já é fácil de vêr que, se propositalmente fizemos condizer os números achados para o hidrogénio com o número do seu pêso atômico, os números dos pesos achados para o cobre são sensivelmente iguais a metade do número que representa o pêso atômico do cobre ; que os números relativos à prata são aproximadamente iguais ao pêso atômico da prata. Ora, se repararmos que o cobre do sulfato de cobre é bivalente e que a prata é monovalente, vemos que os números obtidos são aproximadamente os quocientes dos respectivos pesos atômicos pelas valências respectivas.

Para o estanho, dividindo 119 por 4, obtemos o número 30. O número mais aproximado dêste é o da 3.^a experiência, e embora os resultados não permitam tirar conclusões definidas (em nota diremos a razão) em todo o caso vemos que o número relativo ao estanho é muito inferior ao seu pêso atômico e se aproxima mais do quociente dêste pela valência.

Nota 1.^a — 1) Os números relativos ao hidrogénio do quadro 2.^o deduzem-se dos valores V dos volumes de hidrogénio (medidos nas condições normais de temperatura e pressão) que, por sua vez, se deduzem dos valores v dados pelo quadro 1.^o

$$V^{cc} = \frac{v}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H - \frac{h}{12} - 0,9 e}{760}$$

em que H , h e t são os números do quadro 1.^o e « e » um número correspondente à temperatura t , dado pela tabela junta.

Sabendo-se que 11',15 de hidrogénio medidos nas condições normais pesam 1 gr., é fácil reduzir os volumes V a pesos em miligramas.

2) Toma-se, para temperatura do gás, a temperatura t da água da chaminé que envolve a bureta.

3) A distância h é medida à mão por meio de uma régua e um esquadro.

Nota 2.^a — Como se conclui do quadro 4.^o, o número para a prata, mais próximo do valor desejado, foi obtido na 3.^a experiência.

Pela inspecção do quadro 1.^o, se vê que, para p_1 , não se adoptou, na 3.^a experiência, o mesmo número da última pesagem anterior. E não foi aproveitado, porque a lâmina foi polida com lixa antes da 3.^a experiência, porque a prata depositada não adere bem à lâmina formando-se uma espécie de pequenas agulhas, sobre a prata já depositada, que se quebram facilmente com a lavagem na água. Daqui se conclui que a lavagem deve ser feita com cuidado e que, depois da pesagem das lâminas no fim de cada experiência, é conveniente fazer saltar com uma lixa a prata que não ficou bem aderente.

Nota 3.^a — Na electrólise do tetracloreto de estanho, a pouca precisão dos resultados obtidos, deverá atribuir-se, segundo penso, por um lado, a causas da natureza daquelas que foram expostas na nota anterior, e por outro lado, às impurezas das substâncias empregadas.

Com efeito, no fim das experiências, o líquido apresentava uma côr amarelada que ao princípio não possuía. Como o estanho costuma ter muitas impurezas de ferro, lembramo-nos que a côr amarela fôsse devida à formação de cloreto férrico. Esta hipótese foi confirmada pela análise química do líquido que denunciou a presença do ferro suspeitada.

É provável que com substâncias puras, o resultado fôsse verdadeiramente concludente.

Desnecessário é acrescentar que não foi possível encontrá-las nas condições desejadas.

t	e
10	9,2
12	10,5
14	12
16	13,6
18	15,5
20	17,5
22	19,8
24	22,4
26	25,3

b) **Conclusões.** Do quadro 5.^o que segue:

Elementos com as respectivas valências	Quocientes dos pesos atômicos pelas valências	Pesos, em miligramas, proporcionais a 1 miligrama de hidrogénio, depositados pela mesma quantidade de electricidade			
H	1	1	1	1	1
Cu	32	32	31	31	31
Ag	108	106	103	107	107
Sn	30	17	20	23	23

notando que estes resultados são de ordem geral, podemos tirar a seguinte conclusão (que não é mais do que a chamada 2.^a lei de FARADAY): «*Quantidades iguais de electricidade libertam pesos dos diversos iões proporcionais aos equivalentes químicos dos mesmos iões*», ou, por outras palavras, «*os pesos dos diversos iões, libertados pela mesma quantidade de electricidade, estão entre si como os respectivos equivalentes químicos*».

Se chamarmos aos pesos dos diversos iões libertados por 1 ampere-segundo, equivalentes electroquímicos, podemos dizer que: «*os equivalentes electroquímicos dos diversos iões estão entre si como os respectivos equivalentes químicos*».

Como há elementos com diversas valências, pode um mesmo elemento ter diversos equivalentes electroquímicos. Assim, por exemplo, o equivalente electroquímico do cobre monovalente é duplo do equivalente electroquímico do cobre bivalente, visto o equivalente químico do cobre monovalente ser duplo do equivalente químico do cobre bivalente.

A lei que se enuncia: «os pesos dos diversos iões libertados pela mesma quantidade de electricidade estão entre si como os respectivos equivalentes electroquímicos» é costume enunciar-se doutro modo: «o pêso de qualquer ião libertado por uma dada quantidade de electricidade é proporcional ao respectivo equivalente químico ou electroquímico».

3. — Aplicações das leis de Faraday a problemas quantitativos

1. As duas leis de FARADAY podem ainda condensar-se num só enunciado: «O pêso de qualquer ião libertado é igual ao produto da quantidade de electricidade empregada, pelo equivalente electroquímico dêsse ião», temos portanto:

$$P = A \cdot Q = A \cdot I \cdot \tau$$

designando por A o equivalente electroquímico, por I a intensidade da corrente e por τ o tempo durante o qual a corrente de intensidade I passa pelo electrolito.

Em geral, toma-se, para unidade de quantidade de electricidade, o ampere-segundo ou seja o coulomb.

2. Ha processos rigorosos de determinar os equivalentes electroquímicos. Nestes, o que é essencial é obter uma corrente de intensidade constante e bem conhecida.

Os equivalentes electroquímicos correspondentes a 1 ampere-segundo e determinados por processos

rigorosos são

$$\text{para } \begin{cases} \text{Cu} & 0,3294 \text{ mg} \\ \text{Ag} & 1,1180 \\ \text{H} & 0,010358 = 0,116 \text{ cc} \end{cases} \text{ (nas condições normais).}$$

3. É claro que determinado um equivalente electroquímico e conhecidos os equivalentes químicos dos diversos elementos, se podem deduzir todos os equivalentes electroquímicos correspondentes, visto que, como vimos: «os equivalentes electroquímicos estão entre si como os respectivos equivalentes químicos».

Foi este o processo seguido para a determinação dos equivalentes electroquímicos apontados no número anterior que foram deduzidos do equivalente electroquímico da prata rigorosamente determinado.

4. Da fórmula $P = AQ = AI\tau$ pode deduzir-se a quantidade de electricidade necessária para libertar 1 gr. de hidrogénio ou sejam 11¹,15.

$$Q = \frac{P}{A} = \frac{100 \text{ mg}}{0,010357} = 96550 \text{ coulombs.}$$

5. Da fórmula $P = AI\tau$ em que P é expresso em miligramas, se A também o fôr, pode calcular-se o pêso de um determinado elemento libertado: por exemplo, o pêso de cobre depositado (na electrólise do sulfato de cobre entre eléctrodos de cobre) se fôr conhecida a intensidade I.

Não é este, porém, o problema que tem verdadeira importância prática, mas sim o problema inverso, como veremos no capítulo IV.

CAPÍTULO III

Teoria da electrólise

(HIPÓTESE DE ARRHENIUS)

I

Construção da hipótese de Arrhenius

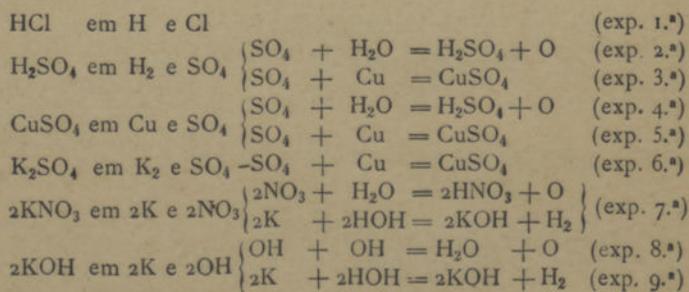
1.º

Teoria das soluções

1 — Comportamento electroquímico dos ácidos, bases e sais no estado normal ou em solução aquosa diluída

a) Comportamento eléctrico.

1.º) Nos ácidos, bases e sais em solução aquosa, vimos que a corrente, com grande facilidade e simplicidade, produz invariavelmente o mesmo efeito: desdobrar cada composto sempre da mesma maneira. Assim:

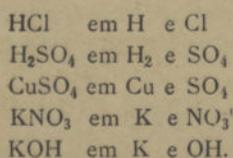


2.º) Os ácidos, bases e sais no estado normal comportam-se duma maneira inteiramente diferente

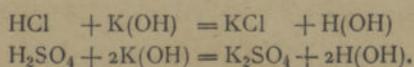
porque nem sequer conduzem a corrente eléctrica.

b) Comportamento químico.

1.º) Emquanto aos ácidos, bases e sais reagindo em solução aquosa, cada composto desdobra-se sempre do mesmo modo: em duas partes constituídas por certos grupos de átomos ou radicais. Assim:



Estes radicais são transferidos integralmente de uns para outros compostos nas diversas trocas químicas:



podendo organizar-se uma lista de unidades para trocas químicas, tais como H, OH, Cl, NO₃, SO₄, Cu, K, etc., e todos os productos de reacções que se dão entre os diversos ácidos bases e sais, em soluções aquosas, podem ser expressos em fórmulas que se podem *sempre* derivar das fórmulas dos factores por um arranjo conveniente dos radicais; além disso as equações químicas são muito simples.

2.º) Os ácidos, bases e sais no estado normal teem em geral um comportamento químico inteiramente diferente.

c) **Conclusões.** Tanto pelo comportamento eléctrico como químico dos ácidos, bases e sais em solução aquosa, tudo se passa *como se as moléculas possuissem uma tendência para se dividirem em determinados elementos ou grupos de elementos, chamados radicais.*

¿Mas terão as moléculas apenas esta tendência, ou estarão mesmo scindidas no seio das soluções?

2 — Comportamento eléctrico dos ácidos, bases e sais e das substâncias orgânicas em solução aquosa

a) **Substâncias orgânicas.** As substâncias orgânicas em solução aquosa não conduzem a corrente eléctrica assim como não a conduzem no estado normal.

b) **Ácidos, bases e sais.** Os ácidos, bases e sais em solução aquosa conduzem a corrente e são electrolizados; quando no estado normal já vimos que não conduzem sequer a corrente.

c) **Conclusões.** As substâncias orgânicas comportam-se do mesmo modo em solução ou não em solução, e não são electricisáveis porque nem sequer conduzem a corrente; os ácidos, bases e sais no estado normal comportam-se como as substâncias orgânicas. Portanto as substâncias orgânicas, sim ou não em solução, e os ácidos, bases e sais no estado normal, teem o mesmo comportamento eléctrico não sendo electrolisáveis, e não apresentando, portanto, *aquela tendência das moléculas em se desdobrarem nos seus radicais.*

3 — Comportamento dos ácidos, bases e sais e das substâncias orgânicas, em relação aos fenômenos osmóticos, de depressão do ponto de congelação e elevação do ponto de ebulição, das respectivas soluções aquosas diluídas

a) **Substâncias orgânicas.** Se dissolvermos 72 gr., isto é, uma molécula-grama de acetato de metilo, numa certa quantidade de água a uma certa temperatura, e obtivermos um certo valor x para a pressão osmótica, ficamos sabendo de ante-mão que dissolvendo 342 gr., isto é, uma molécula-grama de açúcar, na mesma quantidade de água à mesma temperatura, obteremos o mesmo valor x para a respectiva pressão osmótica. E este número x é o mesmo que obteríamos para soluções de uma molécula-grama de centenas de outras substâncias orgânicas na mesma quantidade de água à mesma temperatura.

Este valor x , como se vê, depende só do número de moléculas dissolvidas, que é o mesmo em todos os casos, e a experiência mostra-nos, além disso, que cresce proporcionalmente ao número dessas moléculas.

b) **Ácidos, bases e sais.** Se dissolvessemos 36,5 gr. ou seja uma molécula-grama de ácido clorídrico ainda na mesma quantidade de água à mesma temperatura, deveríamos esperar o mesmo valor x , para a pressão osmótica. Não encontramos porém este valor, mas sim um valor muito maior, sensivelmente duplo. Como explicar esta anomalia?

c) **Conclusões.** Se a pressão osmótica é proporcional ao número de moléculas em solução, devemos concluir que o número de partículas existentes na solução de HCl, é duplo do número de partículas existentes na molécula-grama de HCl livre, ou por outras palavras, *que cada molécula se desdobrou em duas partículas, em duas novas moléculas, por assim dizer*, que são os radicais simples H e Cl.

O que se diz do ácido clorídrico diz-se em geral dos ácidos, bases e sais, e as anomalias que se verificam no valor da pressão osmótica observam-se também nos valores da depressão do ponto de congelação e elevação do ponto de ebulição.

Nota. — As moléculas no estado em que se encontram as dos ácidos, bases e sais em solução aquosa, dizem-se dissociadas, e o fenómeno em que as moléculas são dissociadas chama-se dissociação.

4 — Comportamento dos ácidos, bases e sais em solução aquosa e em várias soluções não aquosas

a) **Ácidos, bases e sais em soluções aquosas e não aquosas.** A pressão osmótica do ácido clorídrico é muito maior (sensivelmente dupla), em solução aquosa do que em solução clorofórmica. E o mesmo se diz das soluções não aquosas, em geral, dos ácidos, bases e sais.

Além disso a solução clorofórmica de HCl não conduz a corrente.

a') **Conclusões.** Os ácidos, bases e sais, em soluções não aquosas, comportam-se em geral como as substâncias orgânicas, ou como os ácidos, bases e

sais no estado normal, e as suas moléculas não estão dissociadas.

5 — Conclusões gerais

Os ácidos, bases e sais em solução aquosa teem as suas moléculas scindidas nos seus radicais, e são precisamente estas substâncias que em solução aquosa conduzem a corrente sendo por ela electroli-sadas.

Na recapitulação e resumo que se seguem, na coluna da esquerda estão os dados sôbre que assentam as conclusões da coluna direita.

1.—Os ácidos, bases e sais, em solução aquosa, são electrolisados facilmente, obtendo-se os respectivos elementos agrupados sempre do mesmo modo (grupos chamados radicais), e, nas diversas acções químicas, reagem entre si muito fácil e simplesmente, como se os mesmos grupos ou radicais que se obteem na electrólise fôsseem verdadeiras unidades para trocas químicas.

(Os mesmos ácidos, bases e sais não em solução aquosa teem em geral, tanto sob o ponto de vista químico como eléctrico um comportamento inteiramente diferente).

2.—As substâncias orgânicas, sim ou não em solução e os próprios ácidos, bases e sais em várias soluções não aquosas comportam-se em geral duma maneira inteiramente diferente dos ácidos, bases e sais em solução aquosa.

1.—Os ácidos, bases e sais comportam-se como se as moléculas tivessem *em solução aquosa*, uma tendência para se dividirem em determinados elementos ou grupos de elementos chamados radicais.

Resta saber se as moléculas teem só a tendência referida, ou se estão efectivamente scindidas nos seus radicais que se conservam livres no seio do liquido (moléculas dissociadas).

2.—Os ácidos, bases e sais em soluções não aquosas e as substâncias orgânicas, sim ou não em solução, não apresentam a tendência atrás referida e portanto muito menos estão dissociadas.

3. — Os valores da pressão osmótica, da depressão do ponto de congelação e da elevação do ponto de ebulição das soluções, são proporcionais ao número de moléculas dissolvidas, para a mesma quantidade e temperatura do dissolvente.

Dissolvendo em certas condições, numa mesma quantidade de água à mesma temperatura, o mesmo número de moléculas de qualquer ácido, base ou sal e de qualquer substância orgânica, os ácidos, bases e sais, apresentam, para a pressão osmótica, depressão do ponto de congelação e elevação do ponto de ebulição, valores muito maiores, sensivelmente duplos dos valores apresentados pelas substâncias orgânicas que, como atrás dissemos, não se dissociam na água.

3. — Os ácidos, bases e sais em solução aquosa tem as suas moléculas efectivamente scindidas ou dissociadas nos seus radicais que se conservam separados no seio do líquido.

Vimos que as soluções de ácidos, bases e sais em solução aquosa eram atravessadas pela corrente eléctrica. ; Mas como, se nem o ácido clorídrico nem a água por exemplo, são bons condutores?

2.º

Hipótese dos iões

a) É um facto que os iões se libertam nos eléctrodos e só nos eléctrodos.

; Mas, libertar-se hão só os que estão em contacto com os eléctrodos, ou também os que não estão?

É um facto que uma solução de ácido clorídrico, por exemplo, pode ser despojada de todo o ácido.

a') *Conclusão*: tanto os iões próximos, como os afastados dos eléctrodos, caminham até estes.

b) Os iões já estão apartados nas soluções.

b') *Conclusão*: visto que êles caminham para os eléctrodos a') e já estão apartados nas soluções b'), o papel da electricidade é apenas dirigi-los, ou para o ânodo ou para o cátodo.

c) É um facto que a água não é condutora da electricidade. Os iões no seio da água estão pois num meio isolador. Mas êles movem-se neste meio, quando se introduzem eléctrodos carregados de electricidade.

c') *Conclusão*: assim como, duma maneira geral, corpos em meios isoladores são atraídos ou repelidos pela electricidade, quando carregados também de electricidade, assim aqui, se os iões se movem em sentidos contrários para os eléctrodos, num meio isolador, como é a água, é porque estão carregados também de electricidade.

d) É um facto que na electrólise de HCl, por exemplo, H vai *sempre* para o cátodo e Cl *sempre* para o ânodo.

d') *Conclusão*: se H e Cl se comportam de maneira diferente, é porque teem propriedades eléctricas diferentes: um tem uma carga positiva, o outro tem uma carga negativa; segundo a lei das atrações e repulsões, os iões que se dirigem para o eléctrodo negativo, teem carga positiva, e os que se dirigem para o eléctrodo positivo, teem carga negativa.

¿Mas, se as cargas são diferentes em valor relativo, sê-lo hão também em valor absoluto?

e) É um facto que a solução, no todo, não mani-

esta carga eléctrica alguma, qualquer que seja o número de moléculas dissolvidas.

e) *Conclusão*: se nela há, como vimos, iões com electricidade positiva, e iões com electricidade negativa, é que as cargas positivas são iguais, em valor absoluto, às cargas negativas, e portanto: as cargas dos dois iões são iguais e de sinal contrário.

Recapitulando e resumindo: *as moléculas dividem-se, no seio da água, em novas moléculas portadoras de cargas eléctricas iguais e de sinal contrário.* Terão, porém, todos os iões das diversas substâncias a mesma carga?

f) Nesta altura pode já explicar-se o mecanismo da passagem da corrente através dum electrólito. Consideremos o ácido clorídrico. O ião H tem uma carga positiva, o ião Cl tem uma carga igual mas negativa; Cl dirige-se para o ánodo com a sua carga negativa e liberta-se cedendo-lhe essa carga negativa; H dirige-se para o cátodo com a sua carga positiva, e liberta-se cedendo-lhe essa carga positiva; isto é, tudo se passa *como se houvesse uma corrente eléctrica do ánodo para o cátodo através do liquido* sendo os iões os transportes da electricidade.

f') *Conclusão*: dizer, portanto, que uma certa quantidade x de electricidade atravessou um electrólito, libertando-se um pêso y de um determinado elemento, é o mesmo que dizer que a carga eléctrica dos iões libertados (correspondentes ao pêso obtido do elemento) é igual a essa quantidade x .

Ficamos assim sabendo que foi aquele pêso y do elemento que, pelos seus iões, transportou aquela quantidade de electricidade x , ou ainda, que os iões

daquele pêso do elemento tinham, na solução, uma carga total igual à referida quantidade de electricidade.

Assim, se 96:600 coulombs atravessam uma solução de ácido sulfúrico e libertam 1 gr. de hidrogénio, êsse grama de hidrogénio possuía, quando na solução, uma carga igual a 96:600 coulombs.

g) Já vimos pela 2.^a lei de FARADAY que a quantidade de electricidade que liberta o pêso H grammas de hidrogénio é a mesma que deposita Ag grammas de prata, Cu grammas de cobre (nos compostos em que Cu é monovalente), $\frac{\text{Cu}}{2}$ grammas de cobre (nos compostos em que Cu é bivalente), $\frac{\text{Sn}}{4}$ grammas de estanho tetravalente.

g') *Conclusão*: dado o mecanismo do fenómeno já descrito, o que acabamos de dizer é o mesmo que afirmar que aquella quantidade de electricidade, que atravessa os electrólitos, é transportada pelos iões de H grammas, Ag grammas, Cu grammas, $\frac{\text{Cu}}{2}$ grammas, $\frac{\text{Sn}}{4}$ grammas, ou ainda, que os pesos (ou melhor os iões dos pesos), H grs., Ag grs., Cu grs., $\frac{\text{Cu}}{2}$ grs., $\frac{\text{Sn}}{4}$ grs., possuíam todos a mesma carga nas respectivas soluções.

Designando pelo sinal +, a carga correspondente ao pêso H, as cargas dos pesos H, Ag, Cu, $\frac{\text{Cu}}{2}$, $\frac{\text{Sn}}{4}$ serão pois:

H	+
Ag	+
Cu	+
$\frac{\text{Cu}}{2}$	+
$\frac{\text{Sn}}{4}$	+

e portanto os pesos \dot{H} , \dot{Ag} , \dot{Cu} , \ddot{Cu} , \ddot{Sn} terão as cargas que se vêem na seguinte lista:

\dot{H}	+
\dot{Ag}	+
\dot{Cu}	+
\ddot{Cu}	+ +
\ddot{Sn}	+ + + +

Como o número de iões (igual ao número de átomos) correspondente ao pêso \dot{H} , é o mesmo que o correspondente aos pesos \dot{Ag} , \dot{Cu} , \dot{Sn} , concluiremos:

«As cargas dos diversos iões estão entre si como as respectivas valências».

h) Na recapitulação e resumo que se seguem, na coluna da esquerda estão os dados, e na coluna da direita as respectivas conclusões.

1.—Os iões aparecem nos eléctrodos e só nos eléctrodos.

Uma solução de HCl, por exemplo, pode ser despojada de todo o ácido.

2.—Todos os iões se movem para os eléctrodos e já estão apartados nas soluções.

3.—A água não é boa condutividade, e os iões movem-se em sentidos opostos, neste meio isolador, quando se introduzem eléctrodos carregados de electricidade.

4.—Na electrólise de HCl, por exemplo, H vai sempre para o eléc-

1.—Tanto os iões próximos como os afastados dos eléctrodos caminham até estes.

2.—O papel da electricidade consiste apenas em dirigi-los para o ánodo ou para o cátodo.

3.—Os iões nas soluções estão não só separados mas carregados também de electricidade.

4.—Os iões provenientes duma mesma molécula teem caagas eléc-

trodo negativo, e Cl sempre para o eléctrodo positivo.

tricas diferentes: o catião tem carga positiva e o anião tem carga negativa.

5. — Uma solução, considerada como um todo, não manifesta carga electrica, apesar de nela haver iões com electricidade positiva e com electricidade negativa.

5. — Os iões provenientes duma mesma molécula teem cargas eléctricas diferentes em valor relativo, mas iguais em valor absoluto.

6. — 2.ª lei de FARADAY.

6. — Os iões teem cargas proporcionais às respectivas valências.

3.º

Conclusões gerais

«*Hipótese de Arrhenius*: As moléculas dos ácidos, bases e sais, em solução aquosa, estão scindidas nos seus radicais, chamados iões, que possuem cargas eléctricas, iguais e de sinal contrário, proporcionais às respectivas valências; os iões do hidrogénio básico dos ácidos, e os iões dos metais das bases e dos sais, teem cargas positivas e chamam-se catiões; os outros radicais teem cargas negativas e chamam-se aniões».

II

Discussão da hipótese

1 — Objecções

a) É um facto que o sódio, em contacto com a água, reage com ela, formando-se soda cáustica e libertando-se hidrogénio.

¿Como é que, numa solução de NaCl, estando livres os iões Na, estes não reagem com a água?

a') *Resposta:* as condições do sódio no estado metálico, e do sódio ionizado, são diferentes. Não admira, portanto, que o comportamento seja diferente também. E as condições são diferentes, porque o sódio metálico é eléctricamente neutro, e o ionizado tem uma certa carga positiva.

b) Dizemos, em química, que HCl e NaCl são substâncias extremamente estáveis. É estranho que baste a simples acção da água para dissociar as suas moléculas.

b') *Resposta:* é uma objecção mais de palavras do que de valor real. Com efeito, a afirmação anterior deve assim ser feita: HCl e NaCl, *quando isentos de água*, são extremamente estáveis, pois, em solução aquosa, entram muito facilmente em reacção química.

c) Mas, pode dizer-se, que a objecção fica de pé, visto ser natural perguntar ainda: «porque é que a simples presença da água separa elementos que noutras condições são muito difíceis de separar?»

c') *Resposta:* a força atractiva de duas cargas eléctricas depende do poder indutor específico do meio isolador em que as cargas estão situadas, e varia na razão inversa dêsse poder indutor específico.

Ora o poder indutor específico da água, em relação ao ar, é oitenta vezes maior. Esta explicação está de acôrdo com o facto da maior dissociação nas soluções aquosas do que nas alcoólicas. Para o alcohol, o poder indutor específico é muito menor, e portanto a força atractiva muito maior.

d) Como é que as cargas dos iões não se perdem no séio da água que é considerada boa condutora?

d') *Resposta:* a objecção é só de palavras. A água boa condutora não é a água pura. Ora, a que separa os iões é perfeitamente pura e portanto isoladora.

2 — Factos explicados pela hipótese de Arrhenius

A hipótese de ARRHENIUS explica:

a) A condução da corrente eléctrica através de soluções em que nem o solvente nem o dissolvente são condutores.

b) Todo o mecanismo da electrólise: os iões libertando-se junto aos eléctrodos, e só junto aos eléctrodos, as leis de FARADAY, etc.

c) O facto das substâncias orgânicas não serem electrolisáveis; com efeito não se electrolisam porque não se dissociam.

d) A diferença de comportamento do hidrogénio molecular e do hidrogénio ionizado, porque um é neutro e o outro tem uma carga positiva.

e) O facto de haver electrólises em que não é preciso um mínimo de de f. e. m. que seria sempre necessário se fôsse a electricidade que fizesse o trabalho de separar os iões.

CAPÍTULO IV

Aplicação dos fenómenos electrolíticos

1 — Voltâmetros

a) Considerações gerais.

1. *Possibilidade de medição de intensidades de correntes.* Já vimos anteriormente que quantidades iguais de electricidade libertam sempre quantidades iguais de um determinado ião, ou ainda, que o pêso de um determinado ião libertado é proporcional à quantidade de electricidade que passa através do electrólito.

Conhecemos já a fórmula $P = AI\tau$ em que P é o pêso em miligramas do ião libertado, A o respectivo equivalente electroquímico relativo a um ampere-segundo, I a intensidade da corrente em amperes, e τ o número de segundos durante os quais a corrente esteve atravessando o electrólito.

Portanto, se nós fizermos passar uma corrente de intensidade desconhecida I , durante τ segundos, numa solução aquosa de uma substância cujo equivalente electroquímico do catião respectivo seja A , e pudermos verificar o aumento de pêso do cátodo, (no caso de um ião que sôbre êle se deposita), ou a quantidade de gás que nele se liberta (*gás que não*

seja solúvel no líquido), temos um óptimo processo de medir intensidades, aplicando a fórmula $I = \frac{P}{A\tau}$.

Se o equivalente electroquímico de um gás fôr dado em volume, aplica-se a fórmula $I = \frac{V}{A\tau}$, em que V é o volume do gás libertado, medido nas condições normais de temperatura e pressão.

2. *Rigor das medições de intensidades de correntes.*

O processo electrolytico de medição de correntes é muito rigoroso, e serve em geral para verificar a escala de um galvanómetro.

Os aparelhos em que, pelos efeitos electrolyticos, se mede a intensidade das correntes, teem o nome de voltâmetros.

b) **Voltâmetro de água** (fig. 9). Pode improvisar-se dum modo muito simples: toma-se um funil de vidro cujo tubo é tapado por uma rólha que é atravessada por dois eléctrodos de platina isolados, de cujas extremidades superiores saem os dois fios de platina dos referidos eléctrodos. Sôbre estes inverte-se um pequeno funil, sôbre o qual, por sua vez, se inverte um balão graduado cheio de uma solução de ácido sulfúrico em água (entre 10 e 20₀/⁰) de-



Fig. 9

pois de se ter deitado a mesma solução no funil grande.

Na solução mergulha um termómetro que nos dá a temperatura aproximada do gás recolhido.

Neste voltâmetro recolhe-se o oxigénio e o hidrogénio até que a mistura detonante encha o volume marcado do balão graduado.

É preciso tomar nota:

- 1.º) Da pressão atmosférica H .
- 2.º) Da temperatura t dada pelo termómetro.
- 3.º) Do volume ν do balão graduado.
- 4.º) Da altura h entre os níveis dentro do balão e do funil grande.
- 5.º) Do tempo τ decorrido entre o princípio e o fim da electrólise.

Calcula-se a intensidade aplicando a fórmula

$$I = \frac{1}{A_1} \cdot \frac{V}{\tau}$$

em que $A_1 = \frac{3}{2}A$, sendo A o equivalente electroquímico, em volume, do hidrogénio, ou seja

$$A_1 = \frac{3}{2} 0,1160 = 0,1740 \text{ cc.}$$

Temos pois

$$I = \frac{1}{0,1740} \cdot \frac{V}{\tau} = 5,75 \frac{V}{\tau}$$

em que V se calcula pela fórmula

$$V = \frac{\nu}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H \mp \frac{h}{12} - 0,9 e}{760}$$

pelo processo já conhecido do capítulo II.

Nota 1.^a — Toma-se $+ \frac{h}{12}$ se o nível dentro do balão for inferior ao nível no funil; toma-se $- \frac{h}{12}$ no caso contrário.

Como ao aparelho se podem aplicar diferentes balões graduados, sucederá que umas vezes teremos de juntar $\frac{h}{12}$, outras diminuir $\frac{h}{12}$, conforme os casos.

Nota 2.^a — Nunca o desenvolvimento de gás deve ir até ao ponto em que os fios de platina, em lugar de estarem na água acidulada, fiquem em contacto com a mistura detonante, porque pode haver explosão.

Nota 3.^a — O aparelho exige uma f. e. m. mínima de cêrca de 3 volts.

Nota 4.^a — Êste voltâmetro não se deve utilizar para medições de correntes fracas.

c) **Voltâmetro de hidrogénio.** Já foi descrito. Ê preciso tomar nota dos mesmos elementos que no voltâmetro de água. A fórmula é

$$I = \frac{1}{0,1100} \times \frac{V}{\tau} = 8,625 \frac{V}{\tau}$$

em que V se calcula pelo processo conhecido.

Nota. — Emprega-se para correntes fortes, e para correntes fracas em que o voltâmetro de água não se pode utilizar.

d) **Voltâmetro de cobre.** Já foi descrito. Ê preciso tomar nota do tempo e do aumento de pêsso do cátodo. A fórmula a empregar é

$$I = \frac{1}{0,3294} \times \frac{p}{\tau} = 3,036 \frac{p}{\tau}$$

em que p é o aumento de pêsso do cátodo.

Nota. — A densidade de corrente no cátodo não deve ser superior a 1 ampere por 25 cm².

O voltâmetro improvisado não deve pois empregar-se para intensidades superiores a 3 amperes.

e) **Precisão dos resultados obtidos com os voltâmetros de água, hidrogénio e cobre, improvisados da maneira descrita.** Com os voltâmetros de água, hidrogénio e cobre já descritos, com um voltâmetro de água de KOHLRAUSCH, e com um amperómetro de grande precisão, foram feitas, em duas séries de experiências, dezoito medições de intensidade de correntes.

Na 1.^a série de três experiências, foram colocados em série: o amperómetro, o voltâmetro de água de comparação, o voltâmetro de água improvisado, o voltâmetro de cobre improvisado, um reostato de variação contínua e um gerador eléctrico.

Na 2.^a série, também de três experiências, foram colocados em série: os mesmos aparelhos da série anterior, substituindo apenas o voltâmetro de água improvisado pelo voltâmetro de hidrogénio improvisado.

As observações encontram-se nos dois seguintes quadros:

1.º QUADRO — 1.ª série

	1.ª Exp.	2.ª Exp.	3.ª Exp.
Tempo τ	300*	224*	323*
	amp.	amp.	amp.
Amperómetro	1,00	1,40	0,95
Voltâmetro de água de comparação	H^{mm}	755,9	755,9
	v^{cc}	60	65
	h^{cm}	33,5	33,2
	t^o	24	24
Voltâmetro de água improvisado	H	755,9	755,9
	v	60	60
	h	0	0
	t	24,5	24,5
Voltâmetro de cobre improvisado	p_1^{gr}	55,343	55,443
	p_2^{gr}	55,443	55,546
		55,546	55,547

2.º QUADRO — 2.ª série

	4.ª Exp.	5.ª Exp.	6.ª Exp.
Tempo τ	377*	264*	401*
	amp.	amp.	amp.
Amperómetro	1,00	1,35	1,00
Voltâmetro de água de comparação	H^{mm}	755,9	755,9
	v^{cc}	60	75
	h^{cm}	33	32
	t^o	24	23
Voltâmetro de hidrogénio improvisado	H	755,9	755,9
	v	50	50
	h	0	0
	t	24	23
Voltâmetro de cobre improvisado	p_1^{gr}	55,647	55,771
	p_2^{gr}	55,771	55,897
		55,897	56,020

Com estes dados acharemos, pela aplicação das fórmulas, para as diversas intensidades de corrente, valores que constam dos dois seguintes quadros:

3.º QUADRO — 1.ª série

Amperómetro.	1,00	1,37	0,97
Voltâmetro de água de comparação . . .	1,02	1,47	1,02
Voltâmetro de água improvisado	1,00	1,33	0,93
Voltâmetro de cobre improvisado.	1,01	1,40	0,95

4.º QUADRO — 2.ª série

Amperómetro.	1,01	1,40	0,95
Voltâmetro de água de comparação . .	0,81	1,62	1,07
Voltâmetro de hidrogénio improvisado. .	0,98	1,40	0,92
Voltâmetro de cobre improvisado.	1,00	1,45	0,93

Examinando os dois quadros 3.º e 4.º, notamos:

- 1.º) Os números que se aproximam mais, e com mais freqüência, dos dados pelo amperómetro de precisão, são os do voltâmetro de cobre improvisado (note-se, que entre seis experiências, três dos valores do voltâmetro de cobre são superiores aos do amperómetro, e os outros três inferiores).
- 2.º) A seguir veem os valores dados pelo voltâmetro de hidrogénio improvisado (todos estes valores são inferiores aos do voltâmetro de cobre e aos do amperómetro, menos num caso).
- 3.º) A seguir veem os valores dados pelo voltâmetro de água improvisado (inferiores aos

do voltâmetro de cobre e do amperómetro, menos um; as diferenças são maiores que as do voltâmetro de hidrogénio).

- 4.º) Por último os valores do voltâmetro de água de comparação. (O valor 0,81 da 2.ª série é absolutamente discordante de todos os outros valores dados pelo mesmo aparelho em relação a todos os outros voltâmetros; se exceptuarmos êste valor 0,81, todos os outros são os mais elevados de todas as experiências.

De tudo isto se conclui que podemos ter confiança nos resultados dos três aparelhos improvisados, na segurança de que cometeremos um êrro inferior a uma décima de ampere.

Nota. — Os valores do amperómetro são valores médios, pois durante a experiência havia às vezes oscilações de cêrca de 5 centésimas de ampere. Por esta razão, e por deficiente precisão na contagem dos tempos, não são de extranhar as diferenças entre os valores dados pelo amperómetro e pelo voltâmetro de cobre, devendo observar-se que várias experiências, feitas só com o amperómetro de precisão e voltâmetro de cobre, deram valores cuja diferença nunca passou de duas centésimas, incluindo alguns casos em que a diferença foi apenas de algumas milésimas de ampere.

2 — Galvanoplastia

A galvanoplastia tem por fim cobrir uma determinada superfície com uma camada bem aderente dum metal, por processos eléctricos.

A possibilidade de semelhante operação por processos electrolíticos é evidente, se nos recordarmos de várias experiências feitas. O que se passa, por exemplo, num voltâmetro de cobre, não é mais

do que um autêntico caso de galvanoplastia electro-lítica.

Vimos casos da mesma natureza quando tratámos das leis de FARADAY em que obtinhamos depósitos metálicos de prata e estanho sôbre as lâminas que serviam de cátodo.

Não queremos entrar em pormenores de processos galvanoplásticos que entram no domínio da indústria. Queremos apenas tirar dos factos estudados as regras mais gerais a que êsses processos devem obedecer.

O objecto a metalisar deve formar o eléctrodo negativo que se mergulha num banho constituído por uma solução salina do metal a depositar, e escolhe-se, para eléctrodo positivo, uma lâmina do mesmo metal.

Frizada a possibilidade de galvanoplastia por processos electrolíticos e dito o que nela é essencial, como consequência dos fenómenos já estudados, acrescentaremos apenas umas considerações muito ligeiras de ordem prática.

A densidade de corrente no cátodo tem uma grande importância para a boa aderência da camada metálica.

Na galvanoplastia prática, apenas se revestem objectos a metalisar de camadas de cobre, níquel, prata, ouro ou platina, dada a grande inalterabilidade dêstes metais; empregam-se para êste efeito banhos e processos práticos especiais.

3 — Electroquímica

a) **Electrometalurgia.** A electrometalurgia tem por objecto a preparação de vários metais e sua purificação por processos eléctricos.

A possibilidade de tal preparação e purificação por processos electrolíticos apresenta-se-nos como consequência dos fenómenos já estudados. Assim vimos nós que se podia obter a precipitação do chumbo metálico fazendo a electrólise do cloreto de chumbo fundido. É claro, que não é êste, na prática, o processo de obter o chumbo. Mas é hoje, por exemplo, um processo industrial de obter o alumínio, a electrolisação de alumina fundida.

Vimos também como, no voltâmetro de cobre, por exemplo, se deposita cobre sôbre o cátodo. Êste cobre depositado é absolutamente puro, embora seja impuro o cobre do ânodo.

Temos assim um processo de purificação de cobre. E de facto é êste, hoje, um processo industrial de preparação do cobre puro.

Referidos dois casos de preparação e purificação de metais, enumerarei apenas mais algumas applicações da electrólise à metalurgia:

- 1.º) Extracção de cobre puro directamente do minério de cobre.
- 2.º) Purificação do ouro, prata, chumbo e zinco.
- 3.º) Extracção do sódio e potássio metálicos da soda e potassa em fusão.

b) **Preparação de compostos químicos.** Vimos, por exemplo, como podemos obter sulfato de cobre na

electrólise do ácido sulfúrico entre eléctrodos de cobre. É evidente que ninguém vai preparar por êste processo, sulfato de cobre.

Mas nem por isso deixa de constituir o exemplo duma preparação dum composto por via electrolytica.

Dadas as propriedades dos iões já estudadas, não é difícil conceber, porém, que haja casos de criação de combinações químicas, em que estas são obtidas à custa de combinações do menos valor, por processos de electrólise. É o que succede, por exemplo, na preparação de líquidos descorantes empregados no branqueamento da massa de papel e das matérias textis.

FIM.

APÊNDICE

CAPÍTULO I

Fenómenos gerais de electrólise

(ESTUDO QUALITATIVO)

1 — Ácidos em solução aquosa

- a) Experiência 1.^a HCl entre $\bar{P}t$ e Pt^+
b) » 2.^a H₂SO₄ » » »
c) » 3.^a H₂SO₄ » $\bar{P}t$ » Cu^+
d) Conclusões sôbre ácidos.

2 — Sais em solução aquosa

- a) Experiência 4.^a CuSO₄ entre \bar{C} e Pt^+
b) » 5.^a CuSO₄ » \bar{C} » Cu^+ ; Cu^- e Cu^+
c) » 6.^a K₂SO₄ » $\bar{H}g$ » Cu^+
d) » 7.^a KNO₃ » $\bar{P}t$ » Pt^+
e) Conclusões sôbre sais.

3 — Bases em solução aquosa

- a) Experiência 8.^a KOH entre $\bar{H}g$ e Pt^+
b) » 9.^a KOH » $\bar{P}t$ » Pt^+
c) Conclusões sôbre bases.

4 — Ácidos, bases e sais fundidos

- a) Experiência 10.^a PbCl₂ entre $\bar{F}e$ e C^+

5 — Conclusões sôbre ácidos, bases e sais

CAPÍTULO II

Leis de Faraday

(ESTUDO QUANTITATIVO)

1 — 1.^a lei de Faraday

- a) Experiência 1.^a Duas electrólises simultâneas de duas soluções de CuSO_4 em condições diferentes
- b) » 2.^a Electrólise de H_2SO_4 : quantidades de hidrogénio desenvolvido em tempos iguais
- c) » 3.^a Electrólises simultâneas de CuSO_4 e H_2SO_4
- d) Conclusões: 1.^a lei de FARADAY.

2 — 2.^a lei de Faraday

- a) Experiência 4.^a Electrólises simultâneas de H_2SO_4 , CuSO_4 , AgNO_3 , SnCl_4
- b) Conclusões: 2.^a lei de FARADAY.

3 — Aplicações das leis de Faraday a problemas quantitativos

CAPÍTULO III

Teoria da electrólise

(HIPÓTESE DE ARRHENIUS)

I

Construção da hypótese de Arrhenius1.^o**Teoria das soluções**

1 — Comportamento electroquímico dos ácidos, bases e sais no estado normal ou em solução aquosa diluída

- a) Comportamento eléctrico
- 1.^o) Ácidos, bases e sais em sol. aq. dil.
- 2.^o) » » » no estado normal

b) Comportamento químico

1.º) Ácidos, bases e sais em sol. aq. dil.

2.º) » » » no estado normal

c) Conclusões.

2 — Comportamento eléctrico dos ácidos, bases e sais e das substâncias orgânicas em sol. aq. dil.

a) Substâncias orgânicas

b) Ácidos, bases e sais

c) Conclusões.

3 — Comportamento dos ácidos, bases e sais e das substâncias orgânicas, relativamente à pressão osmótica, depressão do ponto de congelação e elevação do ponto de ebulição das respectivas sol. aq. dil.

a) Factos

a') Conclusões.

4 — Comportamento dos ácidos, bases e sais em sol. aq. e não aq.

a) Factos

a') Conclusões.

5 — Conclusões de 1, 2, 3 e 4; recapitulação e reumo

2.º

Hipótese dos iões

a, b, c, d, e, f, g Dados

a', b', c', d', e', f', g' Conclusões respectivas

h Recapitulação e resumo.

3.º

Conclusões de 1.º e 2.º: hipótese de Arrhenius

II

Discussão da hipótese

I — Objecções

a, b, c, d Objecções

a', b', c', d' Respostas respectivas.

2 — Factos que a hipótese explica

a, b, c, d, e.

CAPÍTULO IV

Aplicações da electrólise

1 — Voltímetros

- a)* Considerações gerais
- b)* Voltímetro de água
- c)* Voltímetro de hidrogénio
- d)* Voltímetro de cobre
- e)* Conclusões sobre a precisão dos resultados obtidos com os voltímetros improvisados.

2 — Galvanoplastia

3 — Electroquímica

- a)* Electrometalurgia
- b)* Electroquímica aplicada à obtenção de compostos químicos.



ÍNDICE

	Pág.
PREFÁCIO.	v
CAPÍTULO I — Fenómenos gerais de electrólise (estudo qualitativo)	1
CAPÍTULO II — Leis de FARADAY (estudo quantitativo)	31
CAPÍTULO III — Teoria da electrólise (hipótese de ARRHENIUS)	48
CAPÍTULO IV — Aplicação dos fenómenos electrolíticos.	62



RÓ
MU
LO



CENTRO CIÊNCIA VIVA
UNIVERSIDADE COIMBRA

1329658834

