

1: Eletrólitos

Até agora, quando nos referimos aos condutores, pensamos sempre nos metais. Mas, existe uma outra categoria importante de condutores, chamados eletrólitos, que passaremos a estudar.

O leitor poderá realizar muito simplesmente a seguinte experiência, que vamos descrever em três fases.

1ª Fase – Mergulhe duas placas metálicas A e B em água destilada, isto é, no máximo de pureza (fig. 195). Uma dessas placas ligue, por um fio b, a um dos terminais de uma lâmpada. Ao outro terminal da lâmpada ligue um fio c, e à outra placa metálica um fio a. Os dois fios a e c ligue a uma dessas “tomadas” existentes em sua residência, que dão diferença de potencial de 110 ou 115 volts (uma dessas “tomadas” onde se liga rádio, ferro de passar roupa, etc.).

Em resumo, a lâmpada e o condutor constituído pela água compreendida entre as placas A e B estão ligados em série, entre dois pontos cuja diferença de potencial é 110 volts, conforme está esquematizado na figura 195- 195-aa. Sabemos que a lâmpada sozinha, ligada aos 110 volts, acende, pois é isso o que fazemos diariamente em nossas residências. Mas, o leitor observará que, em série com a água destilada, a lâmpada não acende, o que significa que não passa corrente: a água pura tem resistência tão grande que se comporta como isolante.

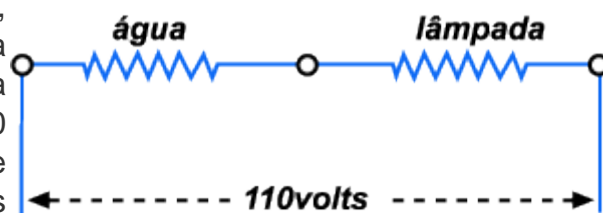


Figura 195

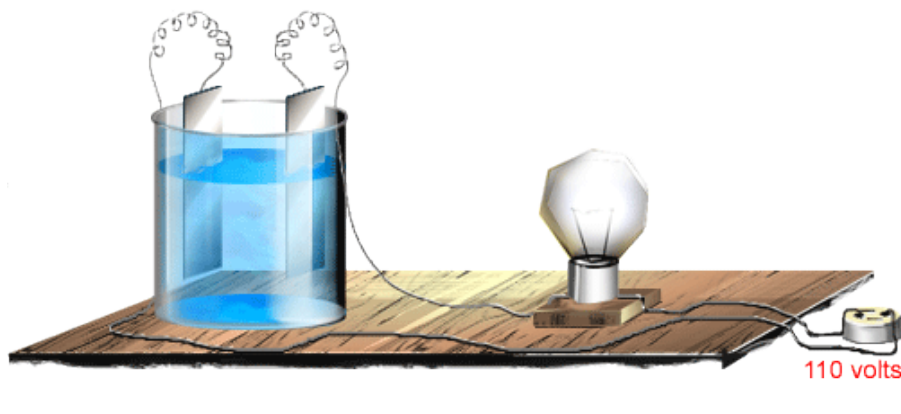


Figura 195-a

1ª Conclusão - a água pura não é condutora

2ª Fase – Substitua a água por um sal seco, por exemplo, mergulhe as duas placas A e B em um recipiente contendo cloreto de sódio (sal de cozinha) seco. Novamente a lâmpada não acenderá, isto é, não passará corrente pelo circuito, o que indica que o cloreto de sódio também é isolante. Se em vez de cloreto de sódio o leitor usar qualquer outro sal, ou qualquer base, ou qualquer ácido, isento de água, o resultado será o mesmo.

2ª Conclusão - os ácidos, base e os sais, quando isentos de água, não são condutores

3ª Fase – Voltemos à experiência primitiva, feita com água. Tínhamos constatado que a água pura não é condutora. Vá jogando à água, aos poucos, um ácido, uma base ou um sal, por exemplo, cloreto de sódio. Verá que, atingida certa concentração, a lâmpada começa a acender, e à medida que for dissolvendo mais cloreto de sódio, mais brilhante ela fica, até chegar a uma concentração em que a lâmpada fornece quase que a mesma luz que fornece normalmente, isto é, sem a solução. Portanto, passa corrente elétrica pela solução. Se dissolver em água qualquer outro sal, qualquer ácido ou qualquer base, o resultado será o mesmo.

3ª Conclusão - uma solução de ácido, base ou sal em água é condutora de eletricidade

Chama-se ELETROLITO a uma solução de ácido, base ou sal em água. Os eletrólitos são condutores muitíssimo importantes, conforme veremos.

As soluções que não são condutoras são chamadas NÃO ELETROLITOS. Por exemplo, a solução de açúcar ou álcool em água.

2: Dissociação eletrolítica

a. Cátions e ânions

A explicação da condução da eletricidade pelas soluções de ácidos, bases e sais em água foi dada pelo físico sueco Svante Arrhenius. Tomemos como exemplo a solução de cloreto de sódio.

Um átomo de sódio contém no núcleo 11 prótons e 12 nêutrons; e ao redor do núcleo, 11 elétrons dispostos em três órbitas, como mostra a figura 196: 2 na

órbita K, 8 na órbita L e 1 na órbita M. A órbita M, mais externa, tem um só elétron, que está fracamente ligado ao átomo e por isso pode sair do átomo com grande facilidade. Se o átomo de sódio perder esse elétron, se transformará em um íon positivo de sódio. Um íon positivo é chamado cátion.

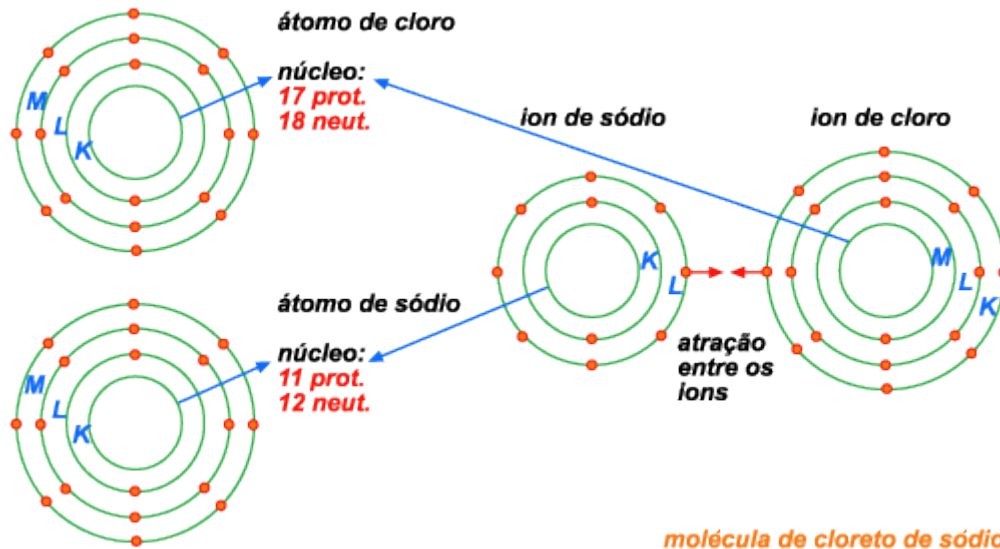


Figura 196

Um átomo de cloro tem, no núcleo, 17 prótons e 18 nêutrons; e ao redor do núcleo, 17 elétrons, dispostos em três órbitas: 2 na órbita K, 8 na órbita L e 7 na órbita M. A órbita M de qualquer átomo pode ter no máximo 8 elétrons. O átomo de cloro normalmente tem 7 elétrons nessa órbita. Ele tem então possibilidade de captar um elétron e se tornar um íon negativo de cloro. Um íon negativo é chamado anion.

b. A molécula

Muitos alunos ainda pensam que a molécula de cloreto de sódio é formada pela união de um átomo (neutro) de sódio com um átomo (neutro) de cloro. Isso não é verdade. A molécula de cloreto de sódio é formada pela união de um íon de sódio com um íon de cloro. O que acontece é que como esses íons tem cargas elétricas de sinais opostos, eles se atraem e constituem a molécula de cloreto de sódio.

Em resumo: o que permite a formação da molécula é a força eletrostática de atração dos dois íons que constituem a molécula.

Isso acontece com qualquer molécula. Por exemplo, a molécula de sulfato de cobre ($CuSO_4$) é formada pela atração do cátion de cobre (positivo) com o anion SO_4 (negativo).

c. Dissociação eletrolítica

Vejam agora porque quando o cloreto de sódio está dissolvido em água ele se comporta de modo diferente do que quando está seco e no ar.

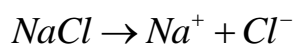
Sabemos da Eletrostática que a força de atração entre duas cargas elétricas é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio em que estão as cargas. Ora, a constante dielétrica da água é 80 vezes maior que a do ar ou do vácuo. Então, quando a molécula de cloreto de sódio é colocada na água, a força de atração entre seus íons fica 80 vezes menor do que quando ela está no ar. Essa força se torna então pequena para manter os íons juntos. Como consequência, quando a molécula de cloreto de sódio é colocada na água os íons se separam. Essa separação dos íons que constituem a molécula é chamada dissociação eletrolítica. Os íons separados ficam “vagando” pela solução, sem uma direção determinada.

O que dissemos para o caso do cloreto de sódio vale para qualquer sal, qualquer ácido e qualquer base. Isto é, os sais, os ácidos e as bases se dissociam quando dissolvidos na água.

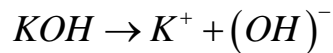
d. Valência dos íons

Chama-se valência de um cátion ao número de elétrons que faltam para que ele se torne um átomo (neutro). Chama-se valência de um anion ao número de elétrons que ele possui em excesso sobre o átomo (neutro). Indica-se um cátion pelo mesmo símbolo do elemento químico correspondente, colocando-se à direita e um pouco acima um número de sinais $+$ igual à sua valência. Exemplos: o cátion de sódio é indicado por Na^+ porque é monovalente; o cátion de cobre é indicado por Cu^{++} , porque é bivalente, etc.. Indica-se um anion pelo símbolo do elemento químico correspondente, colocando-se à direita e um pouco acima um número de sinais $-$ igual à sua valência. Exemplos: o anion de cloro é indicado por Cl^- ; o anion de flúor é indicado por F^- , etc..

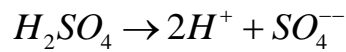
Para indicar a dissociação eletrolítica das moléculas usamos equações análogas às equações das reações químicas. Por exemplo, a dissociação do cloreto de sódio é indicada assim:



A dissociação do hidróxido de potássio é indicada assim:



A dissociação do ácido sulfúrico:



3: Prova experimental da dissociação eletrolítica

Uma prova experimental da dissociação eletrolítica é a seguinte:

Sabemos que se dissolvermos em um litro d'água uma molécula-grama de açúcar, ou de álcool, ou de qualquer outro corpo que não seja ácido, nem base, nem sal, o ponto de solidificação da água baixa de $0^\circ C$ a $-1.86^\circ C$. (Fenômeno estudado em Crioscopia). O abaixamento dessa temperatura depende exclusivamente do número de partículas dissolvidas. E como a molécula-grama de qualquer corpo tem sempre o mesmo número de moléculas, que é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$), para todas as substâncias o número de moléculas dissolvidas por molécula-grama é o mesmo, e por isso o abaixamento do ponto de solidificação é independente da substância. Mas, se dissolvermos em um litro d'água a molécula-grama de qualquer ácido, base ou sal, a experiência mostra que o abaixamento do ponto de solidificação é maior que $1,86^\circ C$, chegando em muitos casos a ser quase o dobro desse. Ora, isso só se explica se o número de partículas dissolvidas é maior. Mas, a molécula-grama dos ácidos, das bases e dos sais também tem o mesmo número de moléculas que a molécula-grama de qualquer outro corpo, $6,02 \times 10^{23}$. O que acontece é que nessas soluções muitas moléculas se desdobram em íons, aumentando assim o número de partículas existentes na solução, e conseqüentemente baixando mais o ponto de solidificação.

4: Mecanismo da condução pelos eletrólitos

Suponhamos agora uma solução de um ácido, uma base ou um sal em água, por exemplo, cloreto de sódio em água. Sabemos que suas moléculas se dissociam, isto é, existem íons de sódio e de cloro soltos na água, caminhando em direções quaisquer. Suponhamos que nessa solução sejam mergulhadas duas placas metálicas A e B, ligadas aos polos de um gerador G, que pode ser um acumulador ou uma série de pilhas que deem mais ou menos 6 volts (fig. 197). As duas placas metálicas são chamadas eletrodos. O eletrodo negativo, isto é, aquele ligado ao polo negativo do gerador é chamado cátodo. O eletrodo positivo, isto é, aquele ligado ao polo positivo do gerador é chamado anodo.

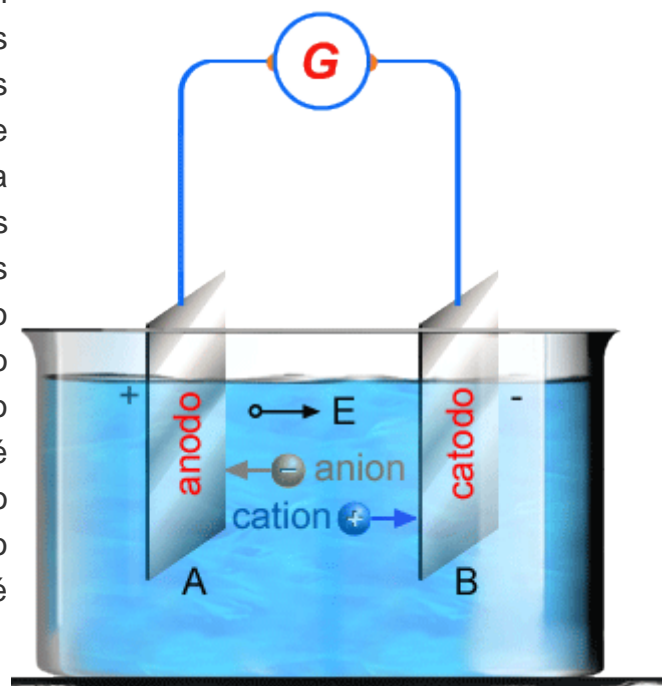


Figura 197

O mecanismo da condução da eletricidade pelos eletrólitos é explicado do seguinte modo: Ao dissolvermos o ácido, a base ou o sal na água, há dissociação de moléculas do ácido, da base ou do sal, e os íons resultantes ficam vagando pela solução. Depois, quando introduzimos na solução os eletrodos ligados aos polos do gerador, como há diferença de potencial entre eles, forma-se um campo elétrico \vec{E}

entre os eletrodos, dirigido do anodo ($+$) para o cátodo ($-$).

Por causa desse campo os íons ficam sujeitos a forças. Os íons positivos ficam sujeitos à forças que tem o mesmo sentido que o campo, e os negativos, à forças que tem sentido oposto ao do campo. Em virtude dessas forças os íons deixam de vagar pela solução sem direção determinada, mas, são “dirigidos”: os cátions são dirigidos para o cátodo, e os ânions, para o anodo. Forma-se então a corrente elétrica.

Já tínhamos assinalado anteriormente, no tópico "[Diferentes Tipos de Condução](#)", que num eletrólito a corrente é constituída pelo movimento de cargas positivas num sentido e de cargas negativas em sentido oposto, e o número de partículas positivas que se deslocam num sentido é igual ao número de partículas negativas que se deslocam no outro. Mas, exclusivamente para raciocínio, podemos imaginar que em uma corrente seja constituída exclusivamente por partículas positivas, em número duplo, que se deslocam dentro da solução do anodo para o cátodo.

[Vimos já que](#) a condução da eletricidade nos metais não é do mesmo tipo que nos eletrólitos. Que nos metais ela é constituída exclusivamente pelo movimento de elétrons, que se deslocam num só sentido, enquanto que nos eletrólitos é constituída pelo movimento de íons positivos num sentido e de íons negativos em sentido oposto. Ora, quando fazemos passar corrente por um eletrólito, os eletrodos são ligados ao gerador G por fios metálicos a e b. Vejamos, então, como se explica a corrente elétrica nesse circuito fechado, pois nos metais a e b a corrente é constituída pelo movimento de elétrons, e na solução, pelo movimento de íons (fig. 198). O que se passa é o seguinte:

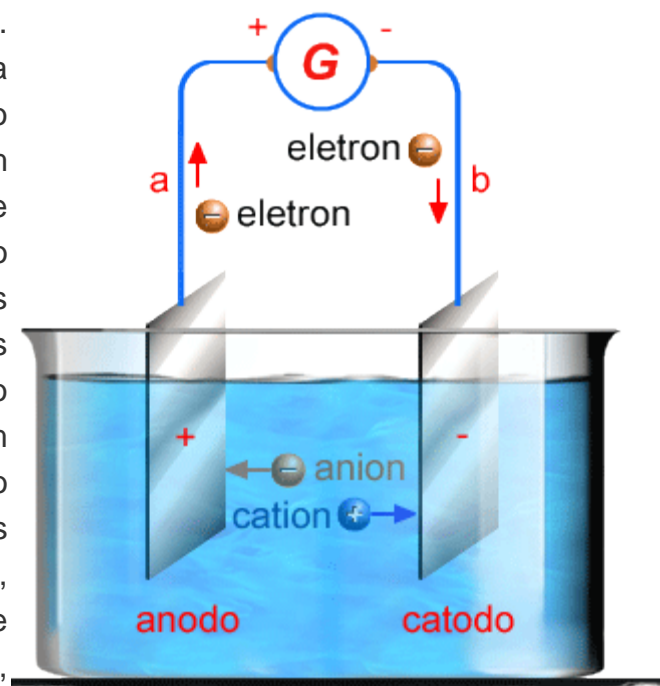


Figura 198

O íon negativo tem elétrons a mais, e é atraído pelo anodo, que é positivo; ao chegar ao anodo ele cede os elétrons que tem a mais e se transforma num átomo neutro. Os elétrons cedidos ao anodo, este os envia ao fio metálico a, que conduz esses elétrons do anodo para o gerador. O gerador envia esses elétrons ao cátodo, através do fio metálico b. (O cátodo é negativo porque recebe elétrons). O íon positivo tem falta de elétrons, e é atraído pelo cátodo; ao chegar aí, retira elétrons, e se transforma em átomo neutro.

Em resumo: por fora da solução, nos fios metálicos a e b que ligam os eletrodos ao gerador, a corrente é constituída pelo movimento de elétrons, que se dirigem do anodo para o cátodo através do gerador; esses elétrons são retirados dos ânions pelo anodo e cedidos aos cátions pelo cátodo.

Exemplo

Suponhamos a condução da eletricidade por uma solução de cloreto de sódio. As moléculas se dissociam em íons de sódio (positivos) e íons de cloro (negativos). O íon de cloro, que é um átomo de cloro com um elétron a mais, ao chegar ao anodo cede a ele esse elétron e se torna um átomo de cloro (neutro); o elétron cedido ao anodo, este o manda ao gerador. O íon de sódio, que é um átomo de sódio com um elétron a menos, ao chegar ao cátodo retira um elétron dele e se torna um átomo de sódio (neutro); esse elétron foi fornecido ao cátodo pelo gerador (fig. 199).

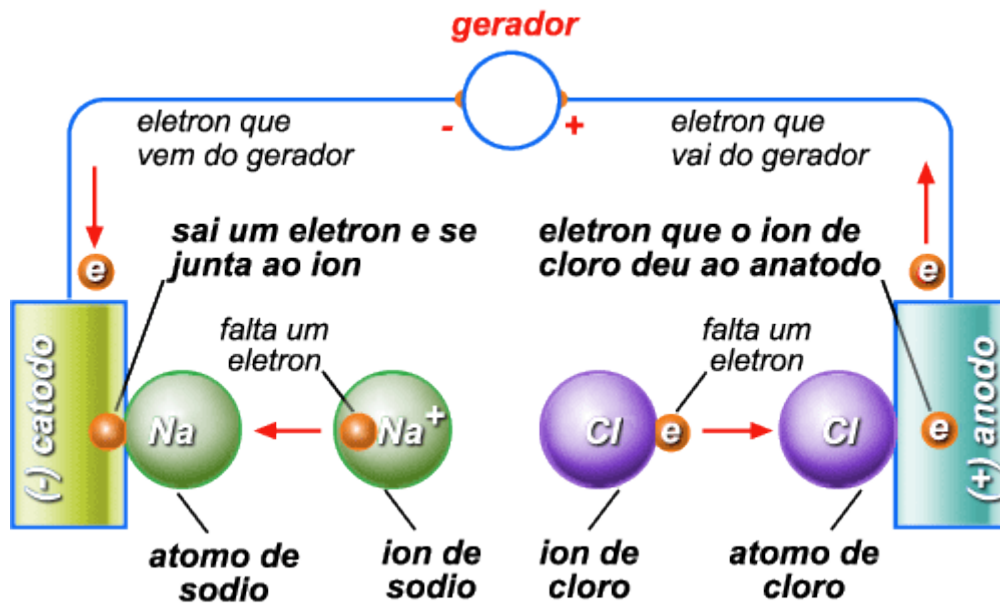


Figura 199

5: Carga eletrônica

O valor absoluto da carga elétrica do elétron é chamado carga eletrônica, e se representa pela letra e . Assim, a carga elétrica do elétron, com seu sinal, é representada por $-e$, e a do próton, por $+e$. O valor da carga eletrônica é aproximadamente:

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ statcoulombs}$$

Pelos assuntos que já estudamos, o leitor pode agora fazer uma pausa e pensar no importantíssimo papel desempenhado pelo elétron na corrente elétrica. Vimos já que, quando se trata de corrente elétrica em um metal ela é constituída só pelo movimento de elétrons. Estamos vendo agora que nos eletrólitos a corrente é constituída pelo movimento de íons. Ora, os íons são átomos em que há elétrons a mais ou a menos. A conclusão a que chegamos é a seguinte: em qualquer caso em que há corrente elétrica, a carga elétrica que está em movimento é um múltiplo da carga do elétron. Assim, se há um íon de sódio em movimento, há movimento da carga $+e$; se há um íon SO_4^- em movimento, há movimento de carga $-2e$, etc..

A carga elétrica do elétron (e e a do próton) é a menor carga elétrica existente na natureza. Todas as cargas elétricas são múltiplas dela. Ela é a unidade natural de carga elétrica. Por isso é chamada, por muitos autores, átomo de eletricidade.

Carga elétrica de um íon

Se a valência de um íon é z , a carga desse íon é ze . Esta observação será usada no tópico "[Leis de Faraday sobre a Eletrólise](#)"; quando deduzirmos as leis de Faraday.

6: Eletrólise

Dissolvamos em água algumas gotas de um ácido, por exemplo, ácido clorídrico. Introduzamos na solução dois eletrodos, ligados aos polos de um gerador G . Quando começa a passar corrente, observamos que na superfície dos eletrodos começam a desenvolver-se pequenas bolhas gasosas, que vão crescendo, e ao atingirem dimensões suficientes escapam pela superfície da solução. Emborcando sobre os eletrodos duas provetas, podemos recolher os gases, conforme indica a figura (fig. 200). Muito facilmente reconhecemos que o gás que se desprende no cátodo é hidrogênio; e o que se desprende no anodo é oxigênio. Além disso, constatamos que as quantidades desses gases são de dois volumes de hidrogênio para um volume de oxigênio. Essa é a mesma relação que esses gases guardam na composição da água. Concluimos então que a passagem da corrente elétrica pela solução produziu a

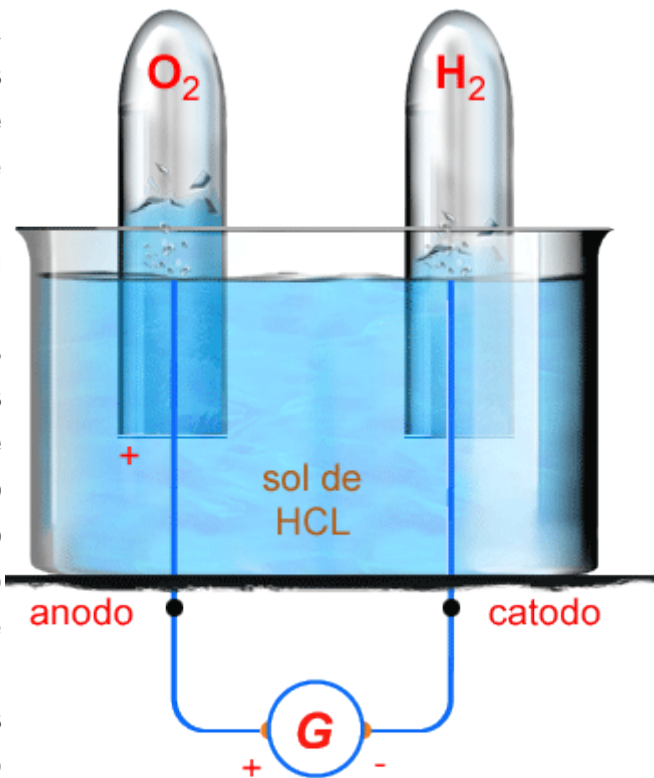


Figura 200

decomposição da água em seus componentes.

Em geral se observa que, quando se faz passar corrente elétrica por um eletrólito, dão-se reações químicas, por efeito das quais se tem depósito de alguma substância no cátodo e de alguma outra substância no anodo. Esse fenômeno, pelo qual se dá reação química por causa da passagem de corrente pelo eletrólito, é chamado **ELETRÓLISE** (“eletrólise” significa “ruptura pela eletricidade”).

Os aparelhos nos quais se estuda a eletrólise, que são constituídos por uma cuba com os dois eletrodos, são chamados **VOLTÂMETROS**. A figura 201 é a fotografia de um voltâmetro com os eletrodos já soldados no fundo. Veem-se também duas provetas para recolhimento dos gases.

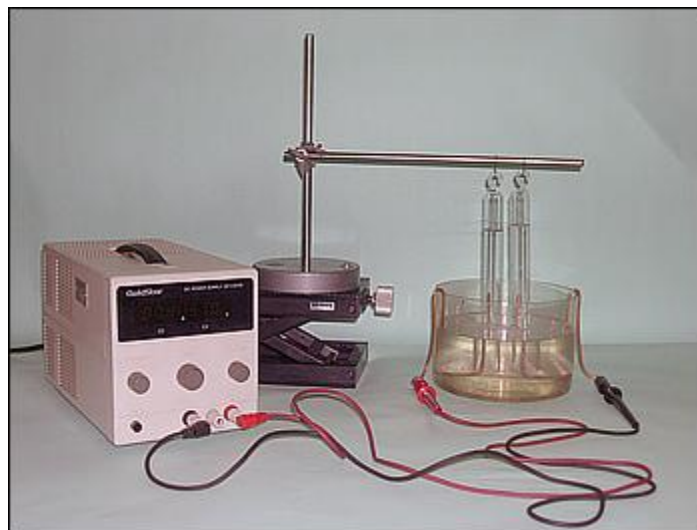


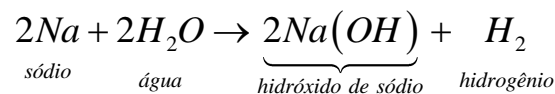
Figura 201

Reações secundárias

O fenômeno de eletrólise é complicado por causa de reações químicas secundárias que se podem dar entre a água e as substâncias que se

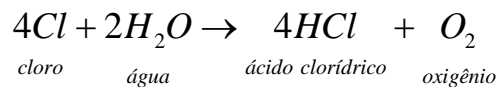
depositam nos eletrodos por efeito da decomposição eletrolítica. Assim, se passarmos uma corrente elétrica por uma solução de cloreto de sódio, sabemos que há decomposição do cloreto de sódio em seus componentes: sódio, que vai depositar-se sobre o cátodo, e cloro, que vai depositar-se sobre o anodo. Mas, também neste caso, o que observamos é que no cátodo se desprende hidrogênio, e no anodo se desprende oxigênio, em vez de sódio e cloro respectivamente. A explicação é a seguinte:

O íon de sódio, que é positivo, ao chegar ao cátodo, que é negativo, retira um eletrão do cátodo e se torna um átomo, neutro, de sódio (veja fig. 199) Esse sódio reage com a água segundo a equação:



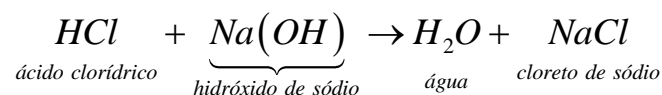
o hidróxido de sódio fica dissolvido na água e o hidrogênio se desprende do cátodo, porque é junto ao cátodo que se dá essa reação.

O íon de cloro, que é negativo, ao chegar ao anodo, que é positivo, cede um elétron ao anodo e se torna um átomo, neutro, de cloro. Esse cloro reage com a água segundo a equação:



o ácido clorídrico fica dissolvido na água, e o oxigênio se desprende junto ao anodo.

Por sua vez, o ácido clorídrico reage com o hidróxido de sódio segundo a equação:



Essa última reação recompõe então o cloreto de sódio que tinha se decomposto.

São muito frequentes em eletrólise as reações secundárias entre a água e as substâncias que se depositam nos eletrodos. Em muitos casos essas reações secundárias tornam mais complexas as explicações dos fenômenos.

Exercícios

1º) Explique como deve se processar a eletrólise de uma solução de ácido sulfúrico em água, mostrando inclusive quais as substâncias que são recolhidas nos eletrodos.

2º) Suponha que seja feita eletrólise de sulfato de cobre dissolvido em água, num voltâmetro em que o anodo é de zinco e o cátodo de cobre. O que acontece com o zinco e com o cobre?

7: Movimento dos íons na eletrólise dos ácidos, das bases e dos sais

Se na eletrólise de um sal, um ácido ou uma base não considerarmos ainda as reações secundárias, isto é, se considerarmos somente aquela fase inicial em que os íons estão se deslocando para os eletrodos, podemos dizer o seguinte.

1. Sal

Um sal sempre se dissocia em um íon metálico e um radical ácido. Por exemplo, o cloreto de sódio se dissocia em: Na^+ (íon metálico) e Cl^- (radical ácido). O sulfato de cobre se dissocia em: Cu^{++} (íon metálico) e SO_4^- (radical ácido). Pois bem, na eletrólise de um sal o metal se deposita sempre sobre o cátodo (negativo) e o radical ácido sobre o anodo (positivo).

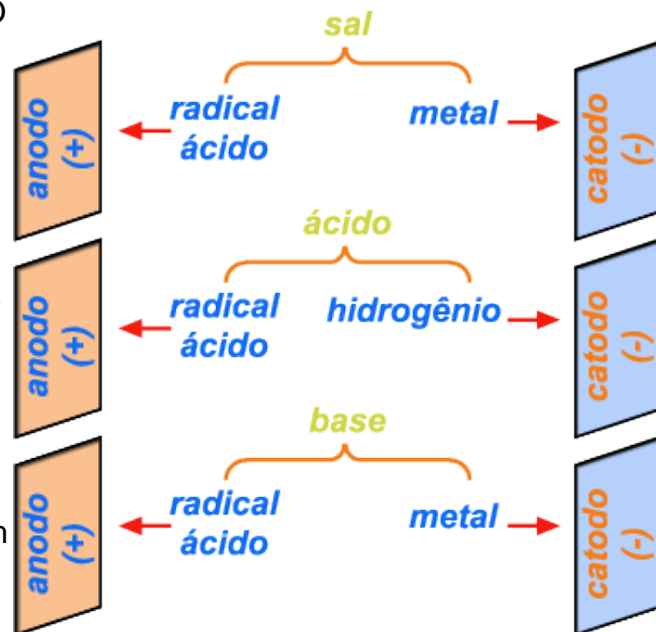


Figura 202

2. Ácido

Um ácido sempre se dissocia em íons de hidrogênio e um radical ácido. Por exemplo, o ácido clorídrico se dissocia em um íon H^+ e um íon Cl^- . O ácido sulfúrico se dissocia em dois íons de hidrogênio H^+ e no radical ácido SO_4^- . Pois bem, na eletrólise de um ácido, o íon hidrogênio se dirige sempre para o cátodo e o radical ácido se

desloca sempre para o anodo.

O hidrogênio de um ácido se comporta sempre como um metal. Em outras palavras, um ácido pode-se considerar como um sal no qual o hidrogênio faz o papel de metal.

3. Base

Uma base sempre se dissocia em um íon metálico e o radical básico hidroxila $(OH)^-$. Em outras palavras, a decomposição de uma base é análoga à de um sal, na qual o radical ácido é substituído pelo radical básico hidroxila. Por exemplo, o hidróxido de sódio se dissocia no íon metálico Na^+ e na hidroxila $(OH)^-$. Na eletrólise de uma base, o íon metálico se dirige sempre para o cátodo, e a hidroxila para o anodo (fig. 202).

Vimos então, que na eletrólise há decomposição de algum ácido, alguma base ou algum sal, e depois, depósito de certas substâncias nos eletrodos. Calculemos as massas dessas substâncias depositadas nos eletrodos.

Antes de uma substância se depositar em um eletrodo ela existe na solução sob a forma de íon. Depois de chegar ao eletrodo o íon cede ou retira elétrons, para se transformar no átomo da substância (neutro).

Seja z a valência do íon do elemento considerado. A carga elétrica desse íon será ze , como vimos no tópico "[Carga Eletrônica](#)". Seja n o número desses íons que chegam ao eletrodo durante certo tempo t . Então, durante esse tempo, a carga elétrica que chega ao eletrodo é:

$$Q = nze$$

No eletrodo se formam tantos átomos quantos são os íons que chegam, isto é, no tempo t se formam n átomos. Sendo m a massa de um átomo, a massa do elemento depositada durante o tempo t é:

$$M = m.n$$

Sabemos que o átomo-grama de qualquer elemento possui um número de átomos igual ao número de Avogadro, que representaremos por N . Significa que:

átomo grama = massa do átomo, (em gramas) $\times N$

ou, chamando A ao átomo-grama do elemento, temos:

$$A = m.n$$

Tiramos de $Q = nze$:

$$n = \frac{Q}{ze}$$

Tiramos de $A = m \cdot N$:

$$m = \frac{A}{N}$$

Substituindo em $A = m.N$, teremos:

$$M = \frac{A}{n} \cdot \frac{Q}{ze}$$

ou

$$M = \frac{1}{Ne} \cdot \frac{A}{z} \cdot Q$$

Equivalente químico

A/z é o quociente do átomo-grama do elemento pela sua valência; é chamado o equivalente químico do elemento. Nós o representaremos pela letra a , isto é, faremos

$$\frac{A}{z} = a$$

Como a valência z é um número puro (não tem unidades), o equivalente químico é uma grandeza da mesma espécie que A , isto é, massa e, portanto, é avaliado em gramas.

O Faraday

O produto $N.e$ é o produto do número de Avogadro pela carga elétrica do elétron. Como o número de Avogadro é um número puro (não tem unidades), esse produto representa uma carga elétrica (é avaliado nas mesmas unidades de e , isto é, em coulombs ou statcoulombs). Atualmente, os valores admitidos para N e e são:

$$N = 6,0251 \cdot 10^{23}$$

$$e = 1,60199 \cdot 10^{-19} \text{ coulombs}$$

Então:

$$Ne = 96.522 \text{ coulombs}$$

Essa carga elétrica Ne não depende, portanto, do elemento particular que está sendo considerado na eletrólise, isto é, ela não depende do ácido, base ou sal do qual estamos fazendo eletrólise. É, portanto, uma constante universal. Costuma-se representá-la pela letra F . É chamada um faraday (não confundir com farad, que é unidade de capacidade).

Portanto, um faraday é a carga elétrica igual a 96.522 coulombs.

As leis de Faraday

A fórmula $M = \frac{1}{Ne} \cdot \frac{A}{z} \cdot Q$ pode então ser escrita:

$$M = \frac{1}{F} \cdot a \cdot Q$$

Essa é a fórmula que permite calcular a massa de um elemento depositado no anodo ou no cátodo. Ela resume as duas leis de Faraday.

1ª Lei - A massa de qualquer elemento depositado em um dos eletrodos por efeito da eletrólise é diretamente proporcional à carga elétrica que passa pela solução

Se considerarmos que a carga elétrica é o produto da intensidade da corrente pelo tempo, isto é,

$$Q = it ,$$

podemos escrever a fórmula $M = \frac{1}{F} \cdot a \cdot Q$ assim:

$$M = \frac{1}{F} \cdot ai \cdot t$$

e a 1ª lei pode ser enunciada também do seguinte modo:

“a massa de qualquer elemento depositado em um dos eletrodos por efeito da eletrólise é diretamente proporcional à intensidade da corrente e ao tempo durante o qual se da a eletrólise”.

2ª Lei - A massa de qualquer elemento depositado em um dos eletrodos

por efeito da eletrólise é diretamente proporcional ao equivalente químico do elemento

Observação

Se na fórmula $M = \frac{1}{F} \cdot a \cdot Q$ considerarmos $Q = F$ resultará:

$$M = a$$

isto é: a carga elétrica igual a um faraday faz depositar num eletrodo uma massa de um elemento igual ao seu equivalente químico, qualquer que seja o elemento.

Unidades

Na fórmula:

$$M = \frac{1}{F} \cdot a \cdot Q \text{ ou } M = \frac{1}{F} \cdot a \cdot i \cdot t$$

costuma-se avaliar F em coulombs. Então a carga elétrica Q deve também ser avaliada em coulombs e, portanto, a corrente i, em ampères. A massa M deve ser avaliada na mesma unidade que a (em geral gramas).

Equivalente eletroquímico

Chama-se equivalente eletroquímico de um elemento ao quociente do seu equivalente químico pelo faraday. Representaremos por E, isto é,

$$E = \frac{a}{F}$$

As fórmulas $M = \frac{1}{F} \cdot a \cdot Q$ e $E = \frac{a}{F}$ podem então ser escritas respectivamente:

$$M = EQ$$

e

$$M = Eit$$

A unidade de E é grama/coulomb.

Na tabela seguinte damos o equivalente químico e o equivalente eletroquímico de alguns elementos.

Elemento	Massa atômica A	Valência z	Equivalente químico $a = \frac{A}{z}$ (gramas)	Equivalente eletroquímico $E = \frac{a}{F}$ $\left(\frac{\text{grama}}{\text{coulomb}} \right)$
Prata	107,88	1	107,88	0,00118000
Cobre	63,57	2	31,785	0,0003294
Hidrogênio	1,008	1	1,008	0,00001046
Oxigênio	16,00	2	8,00	0,00008291
Cloro	35,46	1	35,46	0,00036750
Chumbo	207,20	2	103,60	0,00107307
Níquel	58,69	2	29,35	0,00030400
Zinco	65,38	2	32,69	0,0003385

8: Exemplo de aplicação da 2ª lei

Para compreendermos o significado da 2ª lei de eletrólise, suponhamos um conjunto de quatro voltímetros ligados em série, conforme indica a figura 203: o primeiro contendo uma solução de nitrato de prata e eletrodos de prata; o segundo contendo uma solução de sulfato de cobre e eletrodos de cobre; o terceiro contendo uma solução de ácido clorídrico e eletrodos de platina; o quarto contendo uma solução de ácido sulfúrico e eletrodos de platina. Nos diversos eletrodos haverá deposição dos elementos indicados na figura. Como as soluções estão em série, a carga elétrica que passa por todas elas durante qualquer tempo é a mesma. Então as massas dos diversos elementos depositados nos eletrodos são proporcionais aos seus equivalentes químicos. Observando os equivalentes químicos dados na tabela acima, concluímos que as massas depositadas obedecem às proporções:

Autor: Roberto A. Salmeron

$$\frac{\text{massa da prata}}{107,88} = \frac{\text{massa do cobre}}{31,85} = \frac{\text{massa do oxigênio}}{8,00} =$$

$$= \frac{\text{massa do cloro}}{35,46} = \frac{\text{massa do hidrogênio}}{1,008}$$

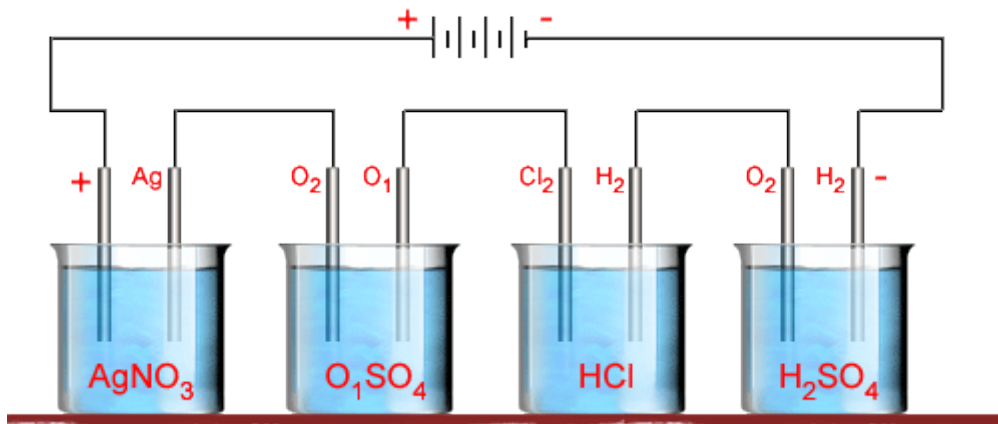


Figura 203

9: [Ampère internacional e Coulomb internacional](#)

Vimos no tópico "Resistência Padrões" que o ampère internacional é uma definição eletrolítica do ampère, e que foi uma tentativa de se fazer um padrão do ampère. Vimos lá que:

“ampère internacional é a intensidade de uma corrente elétrica constante que deposita 1,118 miligramas de prata por segundo quando passa por uma solução de nitrato de prata”.

Analogamente, se faz uma definição eletrolítica do coulomb, que foi chamado coulomb internacional:

“coulomb internacional é a carga elétrica necessária para depositar 1,118 miligramas de prata quando passa por uma solução de nitrato de prata”.

10: [Aplicações da eletrólise](#)

Além da construção de pilhas e acumuladores, que estudaremos no [Capítulo 11](#), as aplicações da eletrólise na indústria são muito numerosas e importantes. Veremos as aplicações em galvanoplastia, as fabricações de matrizes tipográficas, a refinação do cobre e a extração comercial do alumínio.

Quase todas as aplicações industriais da eletrólise se baseiam no seguinte fato: quando fazemos eletrólise de um sal de certo metal, esse metal se deposita sempre no cátodo.

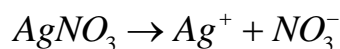
1ª - Galvanoplastia

Todos sabem que é muito comum cobrir-se um objeto de metal barato com uma camada fina de um metal caro. É o caso dos objetos dourados, prateados, niquelados, cromados, etc.. Essa operação é feita por eletrólise e é chamada galvanoplastia.

Para se depositar um metal determinado sobre um objeto faz-se o seguinte: prepara-se uma solução de um sal desse metal. O sal se dissocia em um radical ácido mais um íon metálico. Usa-se como anodo uma barra desse metal, e como cátodo o próprio objeto sobre o qual o metal deve ser depositado. O anodo é ligado ao polo positivo de um gerador de uns 5 ou 6 volts, e o objeto é ligado ao polo negativo. Quando passa corrente, o íon metálico, que é positivo, se dirige para o cátodo, que é o próprio objeto a ser coberto, e se deposita nesse objeto. O íon ácido que é negativo se dirige para o anodo: aí reage com o metal e forma novamente o sal primitivo.

Exemplo

Suponhamos que desejamos pratear uma colher. Usamos a própria colher como cátodo, e como anodo usou uma barra de prata. O eletrólito pode ser uma solução de nitrato de prata, que se dissocia assim:



Quando passa corrente, o íon Ag^+ se desloca para o cátodo e aí se deposita sobre a colher. O íon NO_3^- se desloca para o anodo: aí reage com a prata e forma novamente o nitrato de prata.

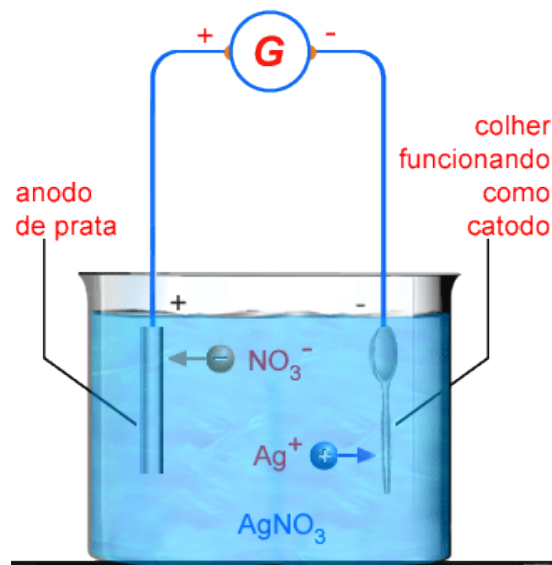


Figura 204

2ª - Matriz tipográficas de cobre

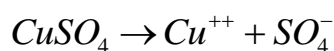
Muitas vezes nas tipografias se faz por eletrólise uma “matriz” de cobre de uma página a ser impressa. Inicialmente se prepara a matriz com os tipos

comuns de tipografia. Depois se tira dessa matriz um molde de cera, em baixo-relevo. Como a cera não é condutora, ela é recoberta por uma camada de grafite, que é condutor. A cera, assim preparada é usada como cátodo, numa eletrólise de um sal de cobre, sendo o anodo de cobre. Como os íons de cobre são positivos, eles vão se depositar sobre a cera, e reproduz-se assim, em cobre, a matriz primitiva. Essa matriz de cobre tem, mais ou menos, a espessura de um cartão de visitas. Esse processo é vantajoso nas grandes tipografias, em que são feitas tiragens grandes de livros, porque assim, com um número relativamente pequeno de tipos, se fazem as matrizes, e quando ficam prontas as matrizes de cobre, os tipos podem ser usados para o preparo de outras matrizes.

3ª - Refinação do cobre

O cobre que provem das fundições possui de 1% a 5% de impurezas, e por causa disso não pode ser usado para certas finalidades, como por exemplo, fios condutores de eletricidade. Ele é então purificado por eletrólise, atingindo um grau de pureza de 99,95%. Assim purificado é conhecido no comércio como cobre eletrolítico.

Faz-se uma solução de sulfato de cobre que se dissocia assim:



O cobre impuro é usado como anodo. O cátodo é uma lâmina fina de cobre já puro (fig. 205). Quando passa corrente, o cátion de cobre se deposita sobre o cátodo, que vai então se avolumando. O íon SO_4^{-} reage com o cobre do anodo, formando novamente sulfato de cobre, que se dissocia, e o processo

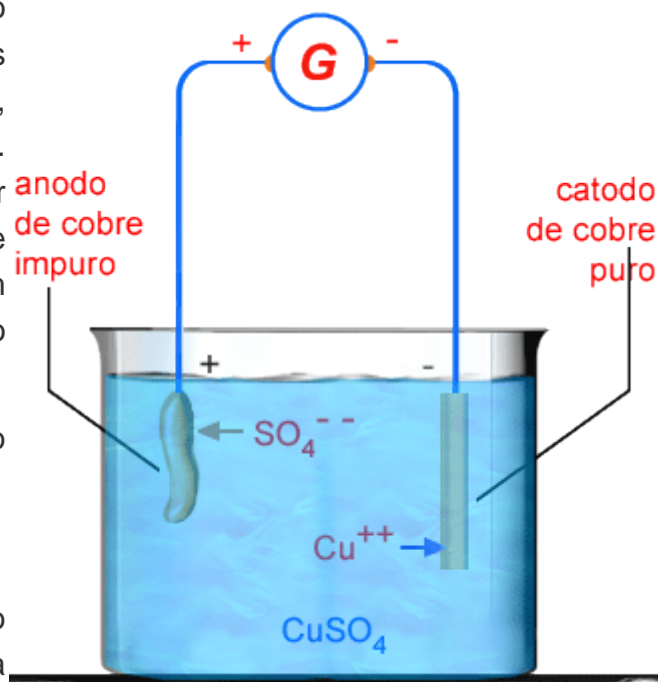


Figura 205

continua. O cátodo ficará sendo então cobre puro.

4ª - Extração industrial do alumínio

O processo de obtenção do alumínio usado atualmente é o seguinte. Funde-se um mineral de alumínio chamado criolita, que fica à temperatura de 900°C. Depois se dissolve na criolita o óxido de alumínio (Al_2O_3), chamado alumina. O eletrólito é, então, constituído pelo óxido de alumínio dissolvido em criolita fundida. Faz-se passar pela solução uma corrente de uns 10.000 ampères, sob diferença de potencial de 5,5 volts. O óxido de alumínio é dissolvido no banho de criolita fundida, e a corrente o separa nos seus constituintes: alumínio e oxigênio.

Este processo de obtenção do alumínio foi inventado em 1886. Para que se tenha uma ideia da repercussão econômica que essa técnica teve, basta dizer que antes daquela data o alumínio custava vinte vezes mais do que custa hoje. Foi esse processo que permitiu que o alumínio tivesse a grande aplicação que todos conhecem.

O óxido de alumínio necessário para este processo é encontrado em grande grau de pureza num mineral de alumínio chamado bauxita. O Brasil é riquíssimo em bauxita, e poderia ser um grande produtor de alumínio, se suas condições econômicas permitissem.

11: [Medida da massa de um átomo](#)

As massas dos átomos são muito pequenas, da ordem de milésimo de bilionésimo de bilionésimo de grama. Portanto, não podem ser medidas por pesagens comuns. São medidas por processos indiretos. A eletrólise fornece um desses processos. Para determinarmos a massa do átomo de um elemento, fazemos eletrólise de um ácido, base ou sal em cuja composição entre o elemento. Seja:

- M = massa do elemento depositada em um dos eletrodos;
- Q = carga elétrica que passa pela solução durante a eletrólise ($Q = it$);
- Z = valência do elemento;
- m = massa de um átomo do elemento;
- n = número de íons do elemento que chegam ao eletrodo durante a eletrólise, e que é igual ao número de átomos depositados;
- e = carga elétrica do elétron $1,60199 \cdot 10^{-19}$ coulombs.

Conforme já vimos no tópico "[Leis de Faraday sobre a Eletrólise](#)", temos as duas equações:

$$nze = Q$$

$$mn = M$$

Tiramos:

$$m = \frac{M \cdot z \cdot e}{Q}$$

Basta, portanto, medirmos a massa M do elemento depositado e a carga elétrica Q (o produto da intensidade da corrente pelo tempo) para sabermos a massa do átomo.

Exemplo

Massa do átomo de prata – Sabemos que uma carga $Q = 1 \text{ coulomb}$ deposita 0,001118 gramas de prata e que a prata é monovalente. A massa de um átomo de prata é pois:

$$m = \frac{M \cdot z \cdot e}{Q} = \frac{0,001118 \cdot 1 \cdot 1,60199 \cdot 10^{-19}}{2}$$

$$m = 1,79 \cdot 10^{-22} \text{ gramas}$$

12: [Nota Histórica](#)

Quando estudamos um determinado assunto por livros didáticos, temos a impressão de que as descobertas dos fenômenos e das leis foram feitas de maneira muito ordenada e sistemática, como são apresentadas nesses livros. A exposição didática, em geral, nos deixa com a impressão de que um cientista isolado desenvolveu muito suavemente um raciocínio e chegou a muitas conclusões. Mas, a realidade é diferente. Todas as descobertas, que em geral levam o nome de um único homem, são o resultado do trabalho de muitos homens. Dos homens que construíram a história dessas descobertas, e que não aparecem. Os estudos relativos à eletrólise são um bom exemplo do que estamos afirmando. As suas leis fundamentais, que atualmente podem ser compreendidas por qualquer estudante de curso secundário em poucas horas, são o resultado de trabalhos de quase um século, executados por vários indivíduos em condições e lugares diferentes.

Pouco tempo depois que se descobriu a corrente elétrica, alguns físicos observaram que certas soluções são condutoras de eletricidade. Somente depois dos trabalhos de vários investigadores, Faraday, em 1833, descobriu as

leis que levam o seu nome. Ele não fez nenhuma teoria a respeito do fenômeno, porque os conhecimentos daquela época eram muito deficientes. Faraday foi o primeiro a usar o termo “eletrólise”. Em 1857, Clausius fez uma teoria a respeito da eletrólise, mas falha. Em 1880, Helmholtz iniciou a teoria da dissociação eletrolítica, que foi continuada por Arrhenius. Este, somente em 1887 completou sua teoria, a respeito da dissociação eletrolítica e da eletrólise, que constitui a base das ideias atuais que temos sobre o fenômeno.

Para que se tenha uma ideia do esforço e da visão daqueles homens basta observar que as explicações que demos neste capítulo sobre eletrólise envolvem sempre o conceito de elétron e de carga do elétron. E, no entanto, o elétron somente foi descoberto em 1897, isto é, 10 anos depois da teoria de Arrhenius e 64 anos depois que Faraday descobriu as leis da eletrólise! Tendo um conceito de íon dado pela Química, e não pela Física, sem estar ao par de muitos fenômenos físicos, aqueles homens chegaram a leis quantitativas exatas, exclusivamente com dados experimentais, embora não soubessem justificar essas leis. Assim, por exemplo, a constante F , o faraday, naquela época era um simples número que Faraday tinha obtido experimentalmente, mas, ninguém sabia o que significava e porque é constante. Hoje sabemos que é o produto do número de Avogadro pela carga do elétron. E a expressão $F = N \cdot e$ é uma das fundamentais em Física Atômica, porque N e e são duas grandezas muito importantes.