Soluções das substancias que fazem excepção apparente ás leis da pressão osmotica. — Theoria da dissociação electrolytica

PELO

Prof. Conselheiro Achilles Machado

I

Os acidos fortes, as bases fortes e os saes, em solução aquosa, não se comportam como as substancias organicas, sob o ponto de vista das propriedades colligativas.

Se dissolvermos, por exemplo, uma molecula-gramma (74gr.,5) de chloreto de potassio em 1:000 gr. de agua, o soluto obtido tem uma pressão osmotica quasi dupla da que corresponde a uma molecula-gramma de uma substancia organica.

O abaixamento da tensão de vapor, a elevação do ponto de ebullição, o abaixamento do ponto de congelação teem, tambem, no caso do soluto do chloreto de potassio, valores quasi duplos dos normaes (correspondentes ás substancias organicas).

Em um soluto muito diluido de uma molecula-gramma de sulfato de potassio, a pressão osmotica, o abaixamento de tensão de vapor, a elevação do ponto de ebullição e o abaixamento do ponto de congelação adquirem valores que se approximam do triplo dos valores normaes.

Conclue-se, pois, que uma molecula de chloreto de potassio (sob o ponto de vista que estamos considerando) produz quasi o mesmo effeito que duas moleculas de uma substancia organica; uma molecula de sulfato de potassio, em solução muito diluida, produz um effeito quasi comparavel ao de tres moleculas de uma substancia organica.

Para explicar taes desvios, a hypothese mais simples, e hoje universalmente acceite, é a de S. Arrhenius (1887). N'essa hypothese, admitte-se que, nos solutos de que se trata (acidos fortes, bases fortes e a maior parte dos saes), o dissolvente desdobra um certo numero de moleculas nos seus *iões*, comportando-se cada um d'estes como se fosse uma molecula, sob o ponto de vista das propriedades colligativas.

Admitte-se que um soluto aquoso diluido de chloreto de

potassio, por exemplo, contem poucas moleculas d'esse sal; a maior parte d'ellas estão desaggregadas nos seus *iões* Cl e K. Se todas as moleculas estivessem assim desaggregadas, a pressão osmotica e as outras propriedades que com ella se relacionam adquiririam valores duplos dos normaes; se os valores observados não attingem esse limite, é isso devido a que nem todas as moleculas soffrem a desaggregação.

No caso do sulfato de potassio, a pressão osmotica e as outras propriedades colligativas attingiriam um valor triplo do normal, se todas as moleculas de SO^4K^2 estivessem desaggregadas nos tres *iões* SO^4, K, K.

O numero de moleculas que se desaggregam nos *iões* augmenta com o grau de diluição; porisso, tambem, quanto mais diluidos são os solutos dos acidos, das bases e dos saes, maiores valores tomam as propriedades colligativas, em relação aos valores correspondentes a soluções equimoleculares de substancias organicas.

O phenomeno de que se trata é da natureza do que se dá com os gazes e vapores que fazem excepção apparente á lei de Avogadro, isto é, que tem densidades anomalas, que conduzem a pesos moleculares inferiores aos que são determinados pelo estudo das transformações chimicas.

Assim como ahi a anomalia se explica por um desdobramento de moleculas em outras menos complexas, por um phenomeno de *dissociação*, tambem, no caso das propriedades colligativas de que nos estamos occupando, se admitte uma desaggregação das moleculas em particulas mais pequenas, os *iões*.

No caso dos gazes, a dissociação é determinada pelo calor; no caso das substancias dissolvidas, é determinada pelo dissolvente.

É com a agua, empregada como dissolvente, que mais notaveis são as anomalias de que nos occupamos; mas tambem são ellas observadas, ainda que muito menos vezes, em solutos em outros dissolventes, taes como o alcool, a acetona, etc.

Certas substancias que, dissolvidas na agua, teem um comportamento anormal, deixam de o ter, quando se encontram em dissolução no alcool, por exemplo. As anomalias devem,

pois, ser attribuidas a um effeito do dissolvente, e não á substancia dissolvida.

O phenomeno de que nos estamos occupando recebeu o nome de *dissociação electrolytica;* pois, effectivamente, se observa, em especial, nos *electrolytos,* isto é, nos solutos que melhor conduzem a corrente electrica.

II

A electrolyse

A agua absolutamente pura póde dizer-se que não conduz a corrente electrica, que póde, facilmente, passar atravez dos solutos aquosos dos acidos fortes, das bases e dos saes.

Como se sabe, a passagem da corrente faz dirigir para os electrodos certas partes constituintes do acido, da base ou do sal, ás quaes se deu o nome de *iões.*

A parte que se dirige para o *cathodo* (electrodo negativo) tem o nome de *cathião;* a parte que se dirige para o *anodo* (electrodo positivo) tem o nome de *anião.*

O acido chlorhydrico, puro, no estado liquido, não conduz a corrente electrica; mas se fizermos passar esta atravez de um soluto aquoso d'aquelle acido, veremos apparecer no cathodo o hydrogenio, e no anodo o chloro.

Muitas vezes, os iões, em vez de se libertarem nos electrodos, como no exemplo anterior, reagem com a substancia d'estes ou com a agua dissolvente ou reagem entre si, d'onde resultam phenomenos *secundarios,* que se succedem ao phenomeno *primario,* já definido.

Se, por exemplo, empregando um anodo de cobre, fizermos passar uma corrente atravez de um soluto de sulfato de cobre, veremos apparecer o cobre no cathodo, ao passo que no anodo o ião SO^4, combinando-se com o cobre, formará, novamente, o sulfato de cobre.

Por esta fórma, a composição do banho canserva-se constante durante a passagem da corrente.

Se, ainda no caso de um soluto de sulfato de cobre, o anodo fôr de platina, o ião SO^4 não terá acção sobre o metal, mas

*

reagirá com a agua, formando acido sulfurico, ao passo que se liberta oxygenio.

Por muito tempo se admittiu que a corrente electrica, para atravessar o soluto conductor, *decompunha* previamente o acido, a base ou o sal, nos seus iões, que são os verdadeiros vehiculos da electricidade: o cathião, carregado de electricidade positiva, dirige-se, no sentido da corrente, para o cathodo, ao passo que o anião transporta uma carga egual de electricidade negativa e caminha, no sentido contrario da corrente, para o electrodo positivo.

FARADAY descobriu a lei que tem o seu nome: *todos os iões da mesma valencia conduzem cargas electricas eguaes.* Assim, por exemplo, a carga negativa transportada pelo ião Cl é egual á carga positiva transportada pelo ião H.

O ião SO^4 transporta uma carga negativa dupla da carga positiva transportada pelo ião H. O ião SO^4 transporta carga egual á que é transportada por H^2.

O ião Hg do sulfato mercuroso SO^4Hg^2 transporta metade da carga que é transportada pelo ião Hg do sulfato mercurico SO^4Hg.

A hypothese de ARRHENIUS, a que já nos referimos, admitte que a electricidade, para atravessar o soluto aquoso de um acido, de uma base ou de um sal, não tem que effectuar o trabalho prévio de *decompor* as moleculas nos seus iões. Já encontra um numero maior ou menor de moleculas assim dissociadas pela acção do dissolvente; a corrente electrica apenas tem que utilisar como vehiculos os iões que já encontra ao seu dispor no soluto, orientando-os e fazendo-os dirigir para os electrodos.

Foi, pois, o dissolvente que determinou a dissociação de um numero maior ou menor de moleculas nos seus iões; uns, os cathiões, encontram-se carregados de electricidade positiva; outros, os aniões, estão carregados de electricidade negativa.

A corrente dirige os iões positivos para o electrodo negativo e os iões negativos para o electrodo positivo.

Chegando ao electrodo, cada ião recebe uma carga electrica egual e de signal contrario á que transporta, e assim passa ao estado neutro, já libertando-se junto ao electrodo, já determinando os phenomenos secundarios a que nos referimos acima.

Na fig. 21, podemos mostrar por que modo imaginamos que as cousas se passam.

Consideremos uma fiada de moleculas, no seio do liquido, entre os dois electrodos.

Sejam representados por circulos brancos os iões positivos e por circulos negros os iões negativos que, uns e outros, possuem uma certa independencia, desde que as moleculas estejam dissociadas.

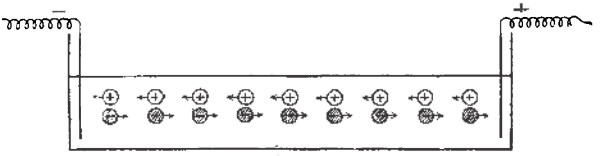

Fig. 21

Logo que os electrodos introduzem a corrente electrica no soluto, a fiada do iões positivos caminha para o electrodo negativo e a dos iões negativos é atrahida para o anodo.

A velocidade com que caminham os cathiões não é, em geral, a mesma com que caminham os aniões; em todo o caso taes velocidades são muito pequenas.

O ião H, por exemplo, que é de todos o mais veloz, tem, apenas, uma velocidade de uns 11 centimetros por hora, quando a queda do potencial é de 1 volt, por centimetro de distancia entre os electrodos, sendo a temperatura de 18°.

Por effeito dos movimentos dos iões, em sentidos contrarios, um certo numero de cathiões vão ficando sem par (isto é, sem o anião correspondente), do lado do cathodo, na unidade do tempo; um numero egual de aniões ficam egualmente sem par do lado do anodo, durante o mesmo tempo; são esses iões, assim isolados, que passam ao estado neutro, recebendo dos electrodos cargas eguaes e de signaes contrarios ás que transportam.

Muitos factos levam a acceitar a hypothese de ARRHENIUS.

Em primeiro logar, tem-se verificado que as soluções electrolyticas obedecem á lei de OHM, como os conductores metal-

licos, sendo sempre *a intensidade da corrente directamente proporcional á força electromotriz.*

D'aqui se conclue que nenhuma energia electrica é despendida em desaggregar as moleculas nos seus iões, conclusão esta a que, já ha muito tempo, CLAUSIUS tinha chegado (1857).

Em segundo logar, podemos observar que, por mais affastados que estejam um dos outros os dois electrodos, os productos da electrolyse apparecem, simultaneamente, nos dois.

Para que os primeiros iões positivos e negativos que se libertam proviessem das primeiras moleculas *decompostas,* seria necessario admittir que o movimento dos iões se faz com uma velocidade enorme, o que está em opposição com outros factos.

Como CLAUSIUS observou, se a força electromotriz da corrente fosse a causa determinante da desaggregação das moleculas em iões, não deveria haver *decomposição,* e tambem não deveria haver corrente alguma, emquanto a força electromotriz estivesse abaixo de um certo valor; logo que este fosse attingido, uma rapida *decomposição* seria determinada e seria acompanhada de uma intensa corrente.

Nada d'isto succede, por mais fraca que seja a corrente; ella póde passar atravez da solução electrolytica, conservando-se sempre a intensidade proporcional á força electromotriz.

CLAUSIUS admitte que as moleculas dissolvidas, animadas de consideraveis velocidades, chocam-se constantemente e d'esses choques resulta a desaggregação de *algumas* d'ellas nos seus iões; cada um d'estes mantem-se em condições convenientes em liberdade, até encontrar um ião opposto, com o qual vae reconstituir uma molecula.

Quando o numero de moleculas desaggregadas em um certo tempo fôr egual ao numero de moleculas reconstituidas, no mesmo tempo, dá-se o equilibrio *movel,* como todos os phenomenos da mesma ordem.

Uma certa proporção de moleculas (muito poucas, pensava CLAUSIUS; muitas, pelo contrario, mostrou ARRENHIUS) encontram-se desaggregadas nos iões, com as suas respectivas cargas electricas. Este estado de dissociação é a condição normal do soluto, e existe quer atravez d'elle passe ou não a corrente electrica.

A unica acção da corrente é, como já foi dito, dirigir os iões para os electrodos, onde são descarregados.

As substancias que dão solutos bons conductores da electricidade teem, quando estão dissolvidas, um grande numero de moleculas dissociadas; pelo contrario, as substancias que dão solutos de fraca conductibilidade, n'elles se encontram com um pequeno numero de moleculas dissociadas.

O *grau de dissociação,* isto é, a relação

$$m = \frac{d}{n}$$

entre o numero d de moleculas dissociadas e o numero n moleculas de que primitivamente se dissolveram, póde ser deduzido, como veremos, da conductibilidade da solução.

Na hypothese de ARRHENIUS, as moleculas não dissociadas pelo dissolvente não tomam parte na conductibilidade; esta depende do numero de iões presentes e das velocidades com que se dirigem para os electrodos os dois iões carregados de electricidades contrarias.

III

Avaliação do grau de dissociação

Vejamos agora como se póde avaliar o *grau de dissociação* de um electrolyto e como se modificam as formulas que utilisamos para a determinação de pesos moleculares, no caso de se tratar das substancias dissociaveis pelo dissolvente.

Sendo n o numero de moleculas que se dissolveram em um certo peso P do dissolvente, d o numero de moleculas que se dissociaram nos seus iões e m o grau de dissociação, será:

$$m = \frac{d}{n}.$$

O numero de moleculas não dissociadas é, evidentemente, $n - d$; se cada molecula se dissocia em n_1 iões, será $d\ n_1$ o

numero de iões resultantes da dissociação. O numero total de particulas independentes (moleculas não dissociadas em iões) será, pois:

$$(n - d) + dn_1 \text{ ou } n + d\,(n_1 - 1);$$

ou, ainda:

$$n + mn\,(n_1 - 1) \text{ ou } n\,[1 + m\,(n_1 - 1)].$$

Para ter o valor de pressão osmotica ou de qualquer das outras propriedades que com ellas se relacionam, quando se trata de um electrolyto, devemos substituir, nas formulas já apresentadas, o numero n de moleculas dissolvidas pelo numero de particulas independentes $n\,[1 + m\,(n_1 - 1)]$.

O abaixamento do ponto de congelação, por exemplo, estará relacionado com o numero n de moleculas pela expressão:

$$t - t' = k\,n\,\frac{[1 + m\,(n_1 - 1)]}{P}$$

ou:

$$t - t' = k\,p\,\frac{[1 + m\,(n_1 - 1)]}{M\,P}.$$

Se considerarmos a solução aquosa de um electrolyto de peso molecular conhecido, poderemos da expressão anterior tirar o valor de m, isto é, ficaremos conhecendo o *grau de dissociação* da substancia dissolvida.

Se, porém, quizessemos applicar a formula anterior á determinação do peso molecular da substancia dissolvida, precisariamos determinar, por um processo independente, o valor de m. É o que vamos fazer.

(Continua).