

A passagem da corrente eléctrica num condutor electrolítico:

esclarecimento de um conceito erroneamente interpretado em alguns círculos do ensino secundário

VICTOR M. M. LOBO*

A passagem da corrente através de um condutor electrolítico é um assunto que tem suscitado algumas dúvidas a profissionais do Ensino Secundário, dúvidas essas agravadas por uma exposição num dado livro [1] muito utilizado nos últimos anos do Ensino Secundário, e que nos parece errónea. É nosso objectivo esclarecer esse aspecto que se fundamenta nos conceitos básicos da corrente eléctrica e da electroquímica.

A questão levantou-se-nos quando alguém nos mostrava um problema a apresentar a alunos no Ensino Secundário, o qual se poderá resumir [2] ao seguinte:

«Num condutor electrolítico (ou numa lâmpada fluorescente) passam 5 coulombs de iões positivos para um lado e 5 coulombo de iões negativos para outro em 20 segundos. Qual a intensidade da corrente?»

Como resposta dizia-se:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{5+5}{20} = 0,5 \text{ amperes}$$

É evidente que não estamos de acordo. A intensidade seria de $5/20 = 0,25$ amperes.

A discussão alastrou-se a diversos professores de várias escolas, uns perplexos, outros não aceitando, todos eles baseando-se no exposto na p. 134 da Ref. 1. Aí se trata do fenómeno da electrólise, se define Faraday, etc., e obviamente ligado ao conceito da passagem de corrente eléctrica num condutor electrolítico (pelo menos assim entendido pelos professores com quem temos contactado), aparece um problema do seguinte teor:

«A figura 77 representa um condutor não metálico dentro do qual existe um campo eléctrico de intensidade E . Estão representadas algumas das cargas livres, positivas e negativas, que atravessam a secção do condutor indicada a tra-

cejado durante 4,0 s. Nesse intervalo de tempo a referida secção é atravessada por uma carga positiva de 3,0 C, da esquerda para a direita, e por uma carga negativa de 3,0 C, da direita para a esquerda. Determine o valor médio da corrente no condutor durante aquele intervalo de tempo [$R:I=1,5 \text{ A}$].»

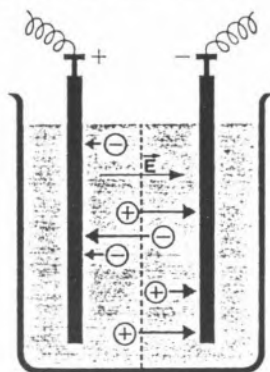


Fig. 77

A questão pode pois resumir-se nos seguintes termos:

Num condutor electrolítico há movimentação de cargas positivas num sentido e negativas no outro. A intensidade da corrente será a soma das cargas positivas com as cargas negativas que passam por unidade de tempo ou, será sim, a carga que passa num só sentido por unidade de tempo? Por outras palavras, a carga Q é igual a $Q_+ + Q_-$, ou só igual a Q_+ , ou Q_- (pois $Q_+ = Q_-$)?

Das noções básicas em que assentam os princípios da corrente eléctrica, parece-nos evidente que é a segunda alternativa a verdadeira. Basta pensarmos bem no que é a **corrente eléctrica**, e o que quer dizer **intensidade**.

O «princípio da electroneutralidade» exige sempre que a uma movimentação de cargas num certo sentido corresponda uma movimentação no sentido oposto (ou algo de equivalente)(*). Assim, imaginemos que no circuito da figura 1 há um fluxo de electrões de B

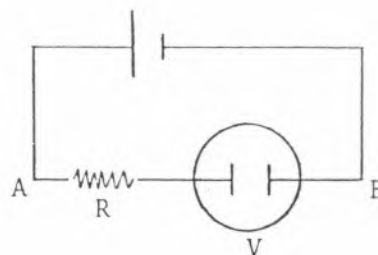
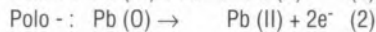
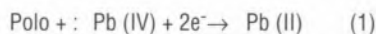


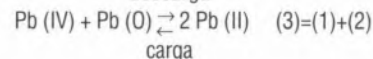
Figura 1 - Circuito eléctrico comum condutor electrolítico

para A (o sentido convencional da corrente é de A para B) correspondente à passagem de 5 coulombs em 20 segundos. Qual será a corrente na resistência R ? Não temos dúvidas em dizer que é de $5/20 = 0,25$ amperes. E no voltímetro V ? Será $(5 + 5)/20 = 0,5$ amperes? Então a corrente que passa em R não é a mesma que passa em V ? Dir-se-ia: mas em V há cargas positivas e negativas em movimento e em R há só cargas negativas. Certo. Mas, para que em R haja movimentação de cargas negativas no gerador G há movimentação de cargas positivas e negativas.

Se o gerador for uma bateria de chumbo processar-se-ão as reacções [3,4] equivalentes a



descarga



Pensemos bem que são precisamente os electrões que se «acumulam» no polo negativo da bateria que fluem para o positivo através do circuito externo. Tal [5] é um imperativo dos princípios básicos evidente dos fenómenos acima tratados.

Pensemos bem também na diferença entre a passagem da corrente num condutor metálico e num electrolítico. No primeiro, pode dizer-se haver um fluxo de electrões, enquanto no segundo não há movimentação de electrões: há iões positivos e negativos a moverem-se. No primeiro, os electrões que fluem de B para A são logo «substituídos» por outros electrões que vêm do gerador (pense-se na analogia do tubo de água ligado a uma bomba de água em circuito fechado). No segundo, os electrões são «descarregados» para certos iões (dando, p. ex., um gás que se liberta), mas é evidente que têm de existir outros iões que vão ao «terminal» positivo descarregar uma quantidade igual de electrões. Mas de maneira nenhuma a corrente é a soma dos primeiros com os segundos. Aliás, todos os conceitos de número de transporte, condutância iónica equivalente, etc, estariam errados se a corrente fosse $(Q_+ + Q_-)/t$.

Para clarificarmos o nosso ponto de vista, imaginemos que em V da figura 1 se processava a electrodeposição de prata ($\text{Ag} \equiv 108 \text{ gramas/mole}$). Sabemos que o Faraday, cerca de 96 500 coulombs, é a carga necessária para depositar uma «mole de electrões» (aqui o antigo termo electrão-grama talvez torne esse ponto mais evidente). Então a passagem de 96 500 coulombs deposita 108 gramas de prata. Se tal se processar em, por exemplo, 26h 48 m, logo diríamos que

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{96\,500}{96\,480} \equiv 1 \text{ A}$$

Mas se houve movimentação de Ag^+ para o eléctrodo negativo para captação de electrões, também houve movimentação de iões para o positivo precisamente para libertarem a mesma quantidade de electrões. Então a corrente foi de 2 amperes ou de 1 ampere?

É evidente que foi só de 1 A. Efectivamente, se nos dissessem que aquela corrente era de 2 A e tinha fluído em 26h e 48 m, nós logo diríamos que tinham sido depositados 2×108 gramas de prata. Uma pesagem do cátodo de prata logo revelaria estarmos errados: tinham sido depositados 108 gramas de prata, e não 216 g, pela passagem de 96 500 coulombs num sentido (e obviamente outros 96 500 coulombs no outro sentido).

Para comprovar o nosso ponto de vista expomos em seguida alguns extractos de livros.

Assim, no «Exemplo 1» da ref. 6,

A current of 0.1000 amp is passed through a cupric sulfate solution for 10 min, using platinum electrodes.

a) Calculate the number of grams of copper deposited at the cathode.

$$\frac{(10\text{min})(60\text{ sec min}^{-1})(0.1000\text{ amp})(63.54\text{ g mole}^{-1})}{(96.500\text{ amp sec equiv}^{-1})(2\text{ equiv mole}^{-1})} = 0.01975\text{ gram}$$

b) Calculate the volume of oxygen liberated at the anode at 25°C and 740 mm Hg.

$$\frac{(10\text{min})(60\text{ sec min}^{-1})(0.1000\text{ amp})(32\text{ g mole}^{-1})}{(96.500\text{ amp sec equiv}^{-1})(4\text{ equiv mole}^{-1})} = 4.98 \times 10^{-3}\text{ gram}$$

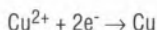
$$\frac{(4.98 \times 10^{-3})(0.08205\text{ l atm deg}^{-1}\text{ mole}^{-1})(298\text{ deg})}{(32\text{ g mole}^{-1})(740/760\text{ atm})} = 0.00392\text{ liter}$$

dá-se $I = 0,1 \text{ A}$ a electrolisar uma solução de CuSO_4 durante 10 min (= 600 s) e pede-se a quantidade de cobre depositado. O raciocínio exposto é

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{Q}{600} = 0,1\text{A, portanto}$$

$$Q = 600 \times 0,1 = 60\text{ coulombs.}$$

A reacção será:



Logo, 96 500 coulombs depositam 1/2 mole (ou digamos, 1/2 ião-grama, para melhor evidência) de Cu^{++} , ou seja 63,54/2 gramas.

Então

$$\begin{array}{rcl} 96\,500 & \dots\dots\dots & 63,54/2 \\ 60 & \dots\dots\dots & x \end{array}$$

$$x = 0,0197\text{ gramas}$$

É evidente que na electrolise se moveram Cu^{2+} num sentido, e uma quantidade equivalente de iões negativos (OH^-) no outro. Mas a corrente foi só de 0,1 A, e não 0,1 A + 0,1 A, porque se assim fosse, estaria errado o problema da ref. [5].

O mesmo se diria relativamente à alínea b).

O seguinte problema de um outro livro [7] revela o mesmo raciocínio:

Uma solução aquosa 0,200 molar em CuSO_4 fim do processo a solução catódica (de massa 36,4340 g) da célula electrolítica contém 0,4417 g de cobre. No cátodo de um voltâmetro de prata em série com a célula depositam-se 0,0405 g deste metal. Calcular os números de transporte do Cu^{++} e do SO_4^{2-} .

Resolução:

a) Calcule-se, em primeiro lugar, a quantidade de electricidade total Q_t que passa através da célula, a partir do conhecimento da massa de prata, a partir do conhecimento da massa de prata depositada no voltâmetro.

Pela expressão das Leis de Faraday e tomando para equivalente-grama da prata 108 g, tem-se

$$Q_t = I t = \frac{0,0405}{108} = 0,000375\text{ faradays}$$

b) Determine-se a quantidade de electricidade transportada pelo ião Cu^{++} a partir do número de equivalentes-grama de Cu^{++} que migram para o compartimento catódico da célula.

Para isso determine-se a massa de água em 36,4340 g de solução catódica no fim da electrolise:

$$\text{massa do cobre} = 0,4417\text{ g}$$

$$\text{massa de CuSO}_4 \text{ equivalente} =$$

$$= 0,4417 \frac{\text{mole de CuSO}_4}{\text{átomo g de Cu}} = 1,090\text{ g}$$

$$\text{massa de H}_2\text{O} = 36,4340 - 1,090 = 35,3250\text{ g}$$

Calcule-se, agora, a variação da concentração de Cu^{++} na solução catódica:

$n.^{\circ}$ de equivalentes g de Cu^{++} (63,5/2 g) no fim do processo em 35,3250 g de água = 0,01391

$n.^{\circ}$ de equivalente g de Cu^{++} inicialmente na mesma massa de água =

$$= \frac{2,0200}{1000} 35,3250 = 0,01413$$

$$\text{variação do número de equivalentes g de Cu}^{++} = 0,01413 - 0,01391 = 0,00022$$

Ora, como são iguais os números de equivalentes-grama de cobre e prata que se depositam, respectivamente, no cátodo da célula e no do voltâmetro (0,000375), conclui-se que $0,000375 - 0,00022 = 0,000155$ equivalentes-grama de Cu^{++} migraram para o compartimento catódico. Isto significa que a quantidade de corrente transportada pelo Cu^{++} é exactamente 0,000155 faradays.

c) Deste modo, o número de transporte do Cu^{++} é

$$t_{\text{Cu}^{++}} = \frac{0,000155}{0,000375} = 0,413$$

e do SO_4

$$t_{\text{SO}_4} = 1 - t_{\text{Cu}^{++}} = 0,587$$

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. A. Aido, M.A.P. Ponte, M.A. Martins, M.G.A. Bastos, M.J. Pereira, M.M. Leitão e R. Carvalho *FISICA - para o 2.º ano do Curso Complementar do Ensino Secundário*, Livraria Sá da Costa Editora, Lisboa (1977).

2. Texto integral do problema. «Numa lâmpada fluorescente, em 20 s, os iões positivos transportam 5 C de carga através de uma secção transversal da lâmpada da esquerda para a direita. Neste mesmo intervalo, os iões negativos que atravessam esta secção da esquerda para a direita. Neste mesmo intervalo, os iões negativos que atravessam esta secção transportam também 5 C. Qual é a intensidade desta corrente?».

3. V.M.M. Lobo (Corrosão em baterias de chumbo. Parte I - A situação actual do problema), *Revista de Corrosão e Protecção de Materiais*, 2 (1983) 42.

4. V.M.M. Lobo (Corrosão em baterias de chumbo. Parte II - A investigação em curso), *Revista de Corrosão e Protecção de Materiais*, 2 (1983) 2.

5. Efectivamente, na equação de continuidade

$$\text{div } \vec{i} + \frac{dp}{dt} = 0$$

$\frac{dp}{dt}$ é nulo num nodo, pois de contrário haveria acumulação de cargas no nodo. Então $\text{div } \vec{i} = 0$ e, pelo teorema de Ostrogradsky,

$$\iiint_V \text{div } \vec{i} \, d\tau = \iint_S \vec{i} \cdot \vec{n} \, dS = \sum I_i = 0$$

6. F. Daniels e R.A. Alberty, *Physical Chemistry*, John Wiley, New York (1962).

7. F. Pinto Coelho e V. M. S. Gil *Problemas de Química Geral*, Coimbra Editora (1962).

(*) Em experiências de cariz electrostático podemos carregar corpos com «electricidade positiva ou negativa», recorrendo a processos de fricção que removem electrões de um lado para o outro. Nesse caso não há «electroneutralidade nos corpos», mas sabemos bem que uma pequenissima percentagem de «desiquilíbrio eléctrico» dá logo origem a voltagens elevadíssimas, como as que observamos aquando de trovoadas. Este assunto é muito bem tratado no livro «História da Electricidade Estática» de Rómulo de Carvalho, autor por quem temos a mais elevada consideração e estima (enquanto professor no liceu que frequentámos, muitas vezes nos tirou dúvidas).

* Departamento de Química,
Universidade de Coimbra

Biodinâmica

Biónica Aplicada Lda.

RUA DA GUINÉ, 2-2º E
1100 LISBOA-PORTUGAL
TEL. 815 07 60 — FAX 815 07 70

INSTRUMENTAÇÃO

HI-TECH SCIENTIFIC - Stopped Flow e instrumentação para estudos de cinética de reacções rápidas.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI) - Fontes de Radiação, Fluorímetros (estado estacionário e de tempos de vida), Lasers de Azoto com ou sem laser de corantes, Fluorescência de Rácio, software.

IBH - Tempos de vida, Lâmpadas pulsadas, Detecção ultra rápida (fotomultiplicadores e instrumentação), software.

OLIS - Espectrofotómetros clássicos modernizados. Monocromadores de Scanning Rápido (até 1000 scans/sec).

CANBERRA INDUSTRIES - Instrumentação nuclear, detectores de estado sólido, etc.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS - Analisadores de tamanho de partículas por dispersão de luz,

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO₂, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

STRAWBERRY TREE COMPUTERS - Placas e software para aquisição de dados.

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades