

- ⁸ J.E. Lovelock, R.J. Maggs e R.A. Rasmussen, *Nature*, **237**, 452 (1973).
- ⁹ F. Challenger, *Adv. Enzymol.*, **12**, 429 (1951).
- ¹⁰ P.J. Maroulis e A.R. Bandy, *Science*, **196**, 647 (1977).
- ¹¹ H. Rice, D.H. Nochumson e G.M. Hidy, *Atmos. Environ.*, **15**, 1 (1981).
- ¹² M.O. Andreae, *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 1054 (1980).
- ¹³ G. Lambert, *Oceanis* 1979 (Pub. 1980). 5 (Fasc. Hors. Ser., ATP Oceanogr. Chim.), 521-5: Apud. *Chem. Abstr.*, **94**, 214281g (1981).
- ¹⁴ N.D. Sze e M.K.W. Ko, *Nature*, **278**, 731 (1979).
- ¹⁵ J.A. Logan, M.B. McElroy, S.C. Wofsy e M.J. Prather - *Nature*, **281**, 185 (1979).
- ¹⁶ J.M. Bremner e C.G. Steele, *Adv. Microb. Ecol.*, **2**, 155 (1978).
- ¹⁷ P.L. Magill, F.R. Holden e C. Ackely, eds., *Air Pollution Handbook*, p. 13-25, McGraw-Hill, New York (1956).
- ¹⁸ D.F. Adams e S.O. Farwell, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **31**, 557 (1981).
- ¹⁹ W. Jaeschke, *Atmos. Environ.*, **12**, 715 (1978).
- ²⁰ P.L. Hans, L.L. Spiller, D.M. Wattw, J.W. Spence e M.F. Miller, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1220 (1975).
- ²¹ E.C.Y. Inn, J.F. Vedder e B.J. Tyson, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 191 (1979).
- ²² F.J. Sandalls e S.A. Penkett, *Atmos. Environ.*, **11**, 197 (1977).
- ²³ M.J. Kurilo, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 238 (1978).
- ²⁴ D.F. Adams, S.O. Farwell, M.R. Pack e W.L. Barnesburger, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **29**, 380 (1979).
- ²⁵ V.P. Aneja, J.H. Overton, Jr., L.T. Cupitt, J.L. Durham e W.E. Wilson, *Tellus*, **31**, 174 (1979).
- ²⁶ P.A. Steudler e B.J. Peterson, *Proc. Annu. Meet. - Air Pollut. Control Assoc.* 1980, 73rd (3), Paper 80-40.3, 14 pp: Apud. *Chem. Abstr.*, **94**, 213528f (1981).
- ²⁷ N.D. Sze e M.K.W. Ko, *Atmos. Environ.*, **14**, 1223 (1980).
- ²⁸ E. Mészáros, *Atmos. Environ.*, **12**, 699 (1978).
- ²⁹ R.K. White, *Int. Symp. Identification Meas. Environ. Pollut.*, (Proc.) 1971, 105-9 (B. Westley, ed.) Nat. Res. Council. Can., Ottawa, Ontario; Apud. *Chem. Abstr.*, **80**, 87006e (1974).
- ³⁰ Y. Yamaoka e T. Tanimoto, *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **50**, 147, (1976): Apud. *Chem. Abstr.*, **85**, 112387t (1976).
- ³¹ Y. Hoshika, Y. Nihei e G. Muto, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 200, (1981).
- ³² E.E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, vol. 1, p. 16-8, Chemical Publishing, New York (1958).
- ³³ H.V. Drushel, in *The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds*, vol. 2, p. 4-10 (J.H. Karchmer, ed.) Wiley, New York (1972).
- ³⁴ M.J. Cardone, in *The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds*, vol. 2, p. 100-4 (J.H. Karchmer, ed.) Wiley, New York (1972).
- ³⁵ R. Panter e R.D. Penzhorn, *Atmos. Environ.*, **14**, 149 (1980).
- ³⁶ H.W. Georgii, *Atmos. Environ.*, **12**, 681 (1978).
- ³⁷ L. Granat, R.O. Hallberg and H. Rodhe, in *Nitrogen, Phosphorus and Sulfur - Global Cycles*, p. 89-134 (B.H. Svensson e R. Söderland, eds.) SCOPE Report 7, Ecol. Bull., Stockholm (1976): Apud. N.D. Sze e M.K.W. Ko, *Atmos. Environ.*, **14**, 1223 (1980).

EDUCAÇÃO

ELETROLISES COM ELETRODOS ATIVOS. UMA AULA PRÁTICA DE QUÍMICA GERAL

Roberto de Barros Faria

Universidade Federal Fluminense e Universidade Federal do Rio de Janeiro -
Instituto de Química - 21941 - Rio de Janeiro - (RJ)

Há muito que já observei serem as aulas práticas sobre o tema da eletrólise muito importantes para a compreensão correta deste fenômeno, principalmente no nível de graduação das nossas universidades. Mesmo a simples eletrólise da água, a partir de soluções ácidas ou básicas, é de difícil compreensão pelo aluno, se não lhe dermos tempo para refletir e perguntar sobre o que está observando, o que só pode ser feito durante uma aula experimental.

Juntando esta observação com os princípios da epistemologia de Popper¹, que prega um ensino apoiado sobre os próprios erros e acertos, idealizei uma aula experimental cujos efeitos têm sido surpreendentemente favoráveis quanto aos aspectos de aprendizagem e, principalmente, do interesse dos alunos. Frases como "... pena não haverem mais práticas como essa" e "... até que enfim uma prática interessante" eu já me acostumei a ouvir, mas nem por isso deixo de ficar surpreso e de me sentir recompensado a cada vez que ouço.

A aula experimental que passo a descrever tem duração de 4 horas, com 10 a 15 alunos por turma subdivididos em grupos de 2 a 3 alunos e é sempre precedida de uma rápida explanação, em sala de aula. Esta explanação consiste de uma descrição do que é o fenômeno da eletrólise e de

exemplos das semi-reações de redução e oxidação que as espécies em solução podem sofrer na superfície dos eletrodos. Aproveita-se, também, para chamar a atenção de que muitos dos produtos que consumimos são fruto direto de processos de eletrólise como, por exemplo, o alumínio, o magnésio, o hidróxido de sódio (usado na fabricação de detergentes), o cloro (usado na esterilização da água potável), os cromados, etc.

A partir daí os alunos são *estimulados* a saírem pelo laboratório eletrolizando *todas* as soluções que encontrarem pela frente. No nosso caso, os laboratórios de Química Geral já possuem sobre as bancadas uma grande variedade de soluções que são utilizadas em outras aulas. Esta facilidade de acesso à uma grande variedade de soluções é, a meu ver, fator importante para despertar a curiosidade dos alunos.

A interpretação de cada experiência é tentada pelos alunos e pelo professor, à medida que a própria curiosidade do aluno leve este a chamar o professor e perguntar-lhe o que está ocorrendo. É claro que muitas vezes ocorre ao professor não conseguir interpretar de imediato o que se passa, mas é justamente aí que a aula fica mais rica. É nesse momento, em que aluno e professor põem as suas cabeças a

trabalhar em conjunto, que o aprendizado se dá com maior intensidade. É nesse momento que o aluno participa intensamente da aula e *aprende*.

Ainda na explanação em sala de aula, fornece-se ao aluno uma lista dos possíveis produtos de eletrólise que ele poderá obter em diferentes circunstâncias, acompanhados de algumas das suas propriedades, pelas quais possam ser identificados, conforme mostrado na Tabela I. É claro que muitos alunos, a esta altura do curso, já conhecem as propriedades básicas do H_2 e O_2 , mas sempre fico surpreso ao verificar a quantidade de alunos que ficam maravilhados ao presenciarem o pequeno estampido produzido quando se introduz um palito de fósforo aceso em um tubo de ensaio cheio de H_2 . A razão disso é que nessa aula a iniciativa de *testar* se o gás explode é do aluno e o resultado do teste é usado para interpretar um outro fenômeno, o da eletrólise, que novamente foi o próprio aluno que tomou a iniciativa de fazê-lo.

TABELA I

Produtos de formação provável em diferentes eletrólises

H_2 (g)	— incolor, explode em contato com uma chama viva.
O_2 (g)	— incolor, reacende um palito de fósforo em brasa.
Cl_2 (g)	— esverdeado, tem cheiro semelhante a “água sanitária”, descora um papel de tornassol azul ou vermelho, umedecido.
Br_2 (aq)	— forma solução amarelo avermelhada, pode ser extraído por uma camada de éter de petróleo.
I_2 (aq)	— forma solução castanho avermelhada; pode ser extraído por uma camada de éter de petróleo que se torna violeta.
Cu (s)	— metal vermelho
Pb (s)	— metal brilhante
Sn (s)	— metal brilhante

Observação: todo metal ao se depositar por uma reação de redução sobre um eletrodo pode aparecer primeiramente como material amorfo, preto.

Junto com a Tabela I é dado ao aluno, à quisa de sugestão, uma pequena lista de soluções a serem eletrólizadas, semelhante a encontrada na Tabela II. Se não sugerirmos nada os alunos mais inibidos farão no máximo uma, duas ou três eletrólises e assim aprenderão pouco a cerca do fenômeno em questão. Dessa forma, o aluno percebe logo que o objetivo da aula é que se façam muitas eletrólises e somente fazendo uma variedade grande destas é que ele chega a compreender razoavelmente o fenômeno.

Como célula eletroquímica utilizaram-se pequenos tubos em “U” (Fig. 1) os mesmos que normalmente são usados como pontes salinas nas aulas de pilhas galvânicas. Um tubo em “U” de bom tamanho pode ter 5 a 7 cm de altura e um diâmetro interno de 7 a 10 mm. Isto permite uma grande economia das soluções utilizadas e uma excelente visualização dos fenômenos que ocorrem durante o processo. Como fonte de corrente contínua pode-se usar qualquer retificador de corrente que forneça cerca de 12 V de tensão. O

ideal é que cada grupo, de 2 a 3 alunos, disponha de uma fonte, um tubo em “U” e um par de eletrodos de grafite.

TABELA II

Sugestões de soluções a serem eletrólizadas

H_2O (destilada)
NaOH (1 M)
H_2SO_4 (1 M)
Na_2SO_4 (1 M)
NaCl (1 M)
KBr (1 M)
KI (1 M)
$CuSO_4$ (1 M)

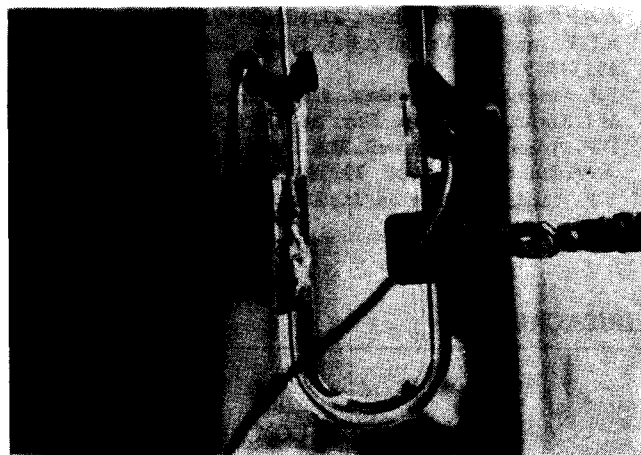


Fig. 1. Célula eletrolítica formada por um tubo em “U” e dois eletrodos de cobre.

Mas e os eletrodos ativos?

Sim, eu não me esqueci deles. A aula com apenas estes ingredientes é boa. Os eletrodos de grafite, praticamente inertes, desintegram-se um pouco nos casos em que ocorre, desprendimento de O_2 mas não podemos chamá-los de eletrodos ativos. Temos aí um conjunto de experiências recomendáveis para os alunos que cursam a disciplina de Química Geral mas não fazem os cursos de Química. Para os alunos de Química sugiro que eles façam as eletrólises experimentando, *também*, um par de eletrodos de cobre, além dos de carbono. As possibilidades de reações que se aprendem agora são muito maiores e os resultados muito mais surpreendentes. O fato de que o Cu poder se oxidar formando Cu^{2+} (aq) no pólo positivo, ao invés de se formar um gás como O_2 , por exemplo, introduz uma expansão na compreensão do fenômeno bastante importante. É para mim uma fonte de profunda satisfação ouvir do aluno que “... a eletrólise só está ocorrendo de um lado”. Isto reforça a minha convicção de que esta expansão da aula é muito necessária.

Mais do que isto, na maioria das vezes, formam-se compostos de Cu^+ , o que dá origem a substâncias pouco comuns na química de soluções aquosas. Assim, quando os alunos forem utilizar eletrodos de Cu, é conveniente fornecer-lhes algumas informações sobre os compostos de Cu que podem ser formados, conforme mostrado na Tabela III. Recomen-

da-se também que o professor tenha sempre à mão uma boa tabela de propriedades físicas e químicas de compostos inorgânicos ("handbook") e um bom livro de Química Inorgânica². Observe que na Tabela III não se encontram listados os compostos solúveis de Cu. Estes, em solução aquosa, formarão sempre o íon complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$, de cor azul.

TABELA III

Alguns compostos de Cu insolúveis, prováveis de se formarem durante eletrólises com eletrodos de Cu

CuCl	— branco
CuBr	— branco ou amarelo
CuI	— branco ou castanho claro
CuOH	— amarelo
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	— azul gelatinoso
CuO	— preto
Cu_2O	— amarelo ou vermelho tijolo

Embora a oxidação do eletrodo positivo de Cu seja mais favorecida termodinamicamente, o potencial elevado da fonte externa promove sempre a formação simultânea de outros produtos. No caso dos halogenetos em solução, formam-se também os halogênios livres, que por sua vez reagem diretamente com o Cu metálico, formando halogenetos de Cu^+ , todos sólidos. A preferência pela formação do Cu^+ , se deve, nestes casos, à presença do Cu metálico imerso na solução. No caso do iodeto vale ressaltar que o CuI_2 é instável e se desproporciona em $\text{CuI}(\text{s})$ e $\text{I}_2(\text{aq})$; este último, por sua vez, reage diretamente com o Cu (s), formando novamente um iodeto de cobre. Assim, se a corrente que passa pela célula eletrolítica não for muito alta, nunca veremos o halogênio livre e sim, apenas, o halogeneto de Cu^+ .

Em resumo, a introdução do eletrodo ativo de Cu transforma uma simples aula de eletrólise num intrincado estudo da química deste elemento e, com isso, mostra-se ao aluno que as possibilidades de aplicação do fenômeno da eletrólise são quase ilimitadas, dependendo apenas da criatividade de cada um.



Fig. 2. Formação de Sn (s) (sobre um cátodo de Cu) a partir da eletrólise de uma solução saturada de SnCl_2 .

É justamente às custas dessas iniciativas dos alunos que tenho visto fenômenos muito bonitos tais como os das Figs. 2 e 3 e que me motivaram a reportar esta experiência didática. Não é demais lembrar que o leque de possibilidades se alarga mais ainda se resolvermos sair experimentando outros eletrodos tais como Al, Fe, Zn, Sn, Pb, Mg e Hg, apenas para citar alguns dos mais fáceis de se ter à mão. Uma outra possibilidade, também muito "divertida", consiste em adicionar algumas gotas de um reagente, como $\text{NH}_3(\text{aq})$, por exemplo, à solução em torno de cada eletrodo, após a eletrólise, e perguntar ao aluno o que se formou com a adição da base.



Fig. 3. Formação de Pb (s) (sobre um cátodo de Cu) a partir da eletrólise de uma solução saturada de acetato de chumbo.

É importante ressaltar que esta aula passou a substituir uma outra aula sobre o mesmo tema na qual era feita apenas uma eletrólise (de solução de iodeto de potássio) não se tendo, portanto, alterado a sequência das aulas experimentais que já vinham sendo dadas no nosso curso. A avaliação do aprendizado é feita por intermédio de um relatório entregue por cada grupo de 2 a 3 alunos. Este relatório é confeccionado durante a própria aula prática forçando desta maneira uma interação mais forte entre os alunos e professor. As observações feitas durante a aula devem, portanto, ser explicadas e entendidas durante a mesma geralmente alunos e professor terminam por fazer mais algumas experiências com o objetivo de provar ou contestar as explicações propostas para os fenômenos observados. Estas experiências constituem-se geralmente de ensaios de química analítica qualitativa ou até mesmo de outras eletrólises. Além do relatório os alunos são submetidos durante o semestre a 2 provas que somadas abrangem a totalidade das aulas dadas sendo, portanto, difícil de se avaliar alterações no grau de aprendizado ocorridos especificamente nesta aula. Posso afirmar que, com certeza, o interesse dos alunos sobre o tema passou a ser enorme após a introdução desta aula e pela análise dos relatórios posso garantir que o fenômeno da eletrólise é agora muito melhor compreendida pelos alunos do que antes.

Como um último comentário não esqueçamos que o campo das sínteses eletroquímicas tem tido enorme expansão nos últimos anos e se tornado uma área de enormes perspectivas, com grande volume de atividades industriais

e de pesquisa. No meu entender, os nossos cursos de graduação em Química já deviam incluir uma disciplina específica sobre eletroquímica e que abordasse as pilhas modernas, pilhas de combustível, eletrodeposições, sínteses eletroquímicas inorgânicas e processos de eletroanálise qualitativa. Esses aspectos da eletroquímica estão presentes no mundo moderno com grande intensidade e a tendência é que a participação deles na nossa vida seja cada vez maior. Lembremos que o Brasil é um país onde a eletricidade é um recurso relativamente abundante e, portanto, a química das eletrólises deveria ser sempre ensinada com grande riqueza de detalhes, uma vez que temos a matéria prima essencial do processo.

AGRADECIMENTOS

À aluna do curso de Farmácia da UFRJ, Maria Lúcia Alves Borges que muito me ajudou na realização das ati-

dades experimentais que resultaram neste trabalho; à Profa. Leonor Reise de Miranda, do IQ-UFF, pelo forte estímulo à criação de práticas novas; aos alunos da UFF, que serviram de material humano para esta bem sucedida experiência didática e ao Prof. Noojin Walker que, ao formular uma pergunta ao final do seu artigo³, me levou a aprender tudo que hoje sei na área das eletrólises com eletrodos ativos.

REFERÊNCIAS

- 1 W. Derske, "Popper's Epistemology as a Pedagogic and Didactic Principle, or Let them make more "mistakes"", J. Chem. Educ. 58 (7), 565 (1981).
- 2 Existem vários livros bons sendo o F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" 3a. Ed., John Wiley & Sons, 1972 um deles (já existe a 4a. Ed.).
- 3 N. Walker, "Synthesis and Decomposition of ZnI_2 ", J. Chem. Educ. 57 (10), 738 (1980).

REVISÃO

RELAÇÕES EMPÍRICAS EM RMN DE ^{13}C . O EFEITO ALFA

Roberto Rittner

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
C.P. 6154 – 13083 – Campinas – SP

1. INTRODUÇÃO

Uma das mais importantes observações no campo da ressonância magnética nuclear de Carbono-13, se não a mais importante do ponto de vista da Química Orgânica, foi a da notável aditividade dos efeitos empíricos dos substituintes nos deslocamentos químicos¹. Esta propriedade tem sido extensivamente aplicada, de forma explícita ou implícita, na atribuição de sinais na grande maioria dos trabalhos de r.m.n. de ^{13}C de compostos orgânicos.

De uma maneira geral os efeitos dos substituintes podem ser tratados de duas maneiras distintas: estrutural e empírica²⁻⁴. Do ponto de vista estrutural podem ser consideradas a presença de pares eletrônicos não compartilhados, a hibridização, o efeito indutivo, o efeito mesomérico, a hiperconjugação, a anisotropia de vizinhança, o efeito isotópico, etc, do substituinte em questão. A abordagem empírica considera o efeito de cada constituinte como um todo e o seu efeito no deslocamento químico é um dado experimental.

Embora os efeitos estruturais sejam importantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos, os efeitos empíricos os superam em termos de aplicabilidade na interpretação dos espectros, conduzindo à atribuição praticamente inequívoca dos sinais observados.

Por outro lado a amplitude do tema e a diversidade de abordagens não permitem que se faça uma revisão completamente geral, incluindo todos os sistemas estudados.

Assim nesta revisão procuraremos abordar os diversos efeitos empíricos, dando-se maior ênfase apenas ao efeito alfa e a sua aplicação a sistemas alifáticos saturados, mencionando-se *en passant* os demais efeitos e também algumas considerações a sistemas alicíclicos. Serão incluídos alguns dos resultados obtidos em nossos laboratórios, nos últimos cinco anos⁵⁻¹⁰, sem entretanto discutir os efeitos conformacionais e de interações de orbitais, responsáveis pela não aditividade dos efeitos empíricos em sistemas difuncionais geminais, ainda em fase de desenvolvimento¹¹⁻¹⁵.

Outros tipos de tratamento têm sido revistos na literatura tanto em termos de estrutura eletrônica¹⁶, como de estereoquímica¹⁷ e de cálculo de orbitais moleculares¹⁸. Revisões não críticas de alguns dos métodos empíricos foram publicadas recentemente^{18,19}.

2. MÉTODOS DE CÁLCULO EMPÍRICO

Os cálculos empíricos não seguem uma única metodologia, sendo portanto brevemente analisados, para que se possa bem definir e situar os efeitos empíricos dos substituintes e suas formas de aplicação. Serão mencionados apenas os métodos que envolvem o cálculo empírico de deslocamentos químicos de carbonos sp^3 .

2.1 – Método de Grant e Paul

Em 1964 Grant e Paul²⁰ propuseram um método de cál-