

do espírito humano para atacar o coração do problema» (cf. 21, pp. 67-68). Estabelecidos esses postulados, o cientista utiliza-os para deduzir resultados teóricos específicos que possam ser experimentalmente verificados. Se uma experiência contrariar os resultados teóricos, destruirá também o postulado em que eles se fundamentam. Tal como na filosofia de K. Popper, esta vulnerabilidade dos postulados absolutos à falsificação faz parte integrante do método.

Sobre este mesmo assunto, refira-se aqui a polémica de que se fizeram eco as colunas da revista *Nature*, em 1937, a propósito de *Modern Aristotelism* (*Nature*, May 1937, pp. 784 ss); *On the origin of laws of nature* (*Nature*, June 1937, pp. 997 ss); *Physical Science and Philosophy* (*Nature*, June 1937, pp. 1000 ss); e *Deductive and Inductive methods in Science* (*Nature*, June 1937, pp. 1001 ss).

20 — Quando definimos *animal* como *ser vivo sensível*, construímos um conceito em que o número de notas predicativas é três; quando definimos *homem* como *animal racional* (isto é, *ser vivo sensível racional*), elaboramos um conceito em que o número de notas predicativas é quatro. Do primeiro conceito para o segundo há pois, um aumento da compreensão; nesse mesmo sentido diminui a extensão: dentro do conceito de animal estão todos os indivíduos que caem

sob o conceito homem e ainda todos os animais irracionais. A maior vastidão do conceito animal corresponde mais fácil análise da falsificabilidade das implicações definidas por sua compreensão o que permite que mais facilmente se revista de maior grau de verosimilhança.

21 — H.R. Pagels, *O Código Cósmico* (Ed. Gradiva, Lisboa, 1986).

22 — T.S. Kun, *The Structure of Scientific Revolutions* (University of Chicago Press, Chicago, 1962).

23 — P.K. Feyerabend in *Scientific Revolutions* (Ed. I. Hacking, Oxford University Press, 1981), pp. 160 ss.

24 — H. Putnam in *Scientific Revolutions* (Ed. I. Hacking, Oxford University Press, 1981), pp. 66 ss.

25 — J. Agassi, *Mind*, 90, 576 (1981); J. Kotarbinska in *Logic, Methodology and Philosophy of Sciences* (Ed. E. Nagel, P. Suppes and A. Tarski, Stanford University, Califórnia, 1962) pp. 265-274.

26 — G.F. Williams, *Educ. Chem.*, 16, 102 (1979); W. Derkse, *J. Chem. Educ.*, 58, 565 (1981); F.M. Akeroyd, *J. Chem. Educ.*, 61, 697 (1984).

27 — A.S. Edington, *The Nature of the Physical World* (University Press, Cambridge, 1928).

Eléctrodo padrão de hidrogénio construído no laboratório com H₂ produzido *in situ*

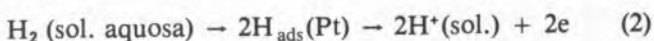
O eléctrodo padrão ou normal de hidrogénio «ENH» é univisalmente reconhecido como um dos melhores eléctrodos de referência, tendo sido adoptado como padrão primário em relação ao qual o potencial de outros eléctrodos é medido.

O eléctrodo normal de hidrogénio pode ser, em princípio, considerado como um eléctrodo de oxi-redução em que o equilíbrio é estabelecido entre os electrões do metal nobre, a Platina, os iões H⁺ em solução e o hidrogénio molecular dissolvido. A actividade do H₂ molecular é normalmente uma variável independente, função da pressão parcial do hidrogénio gasoso em contacto com a solução aquosa. Por analogia, com outros eléctrodos de oxi-redução, o potencial do eléctrodo de hidrogénio é descrito pela equação,

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{P_{H_2}} \quad (1)$$

em que, E^o designa o potencial padrão e ao qual foi atribuído por convenção o valor de 0,000V, qualquer que seja a temperatura. Ficou assim estabelecida uma escala de potenciais electroquímicos de oxi-redução — a **escala do hidrogénio** —.

Porém, o verdadeiro equilíbrio no eléctrodo de hidrogénio é descrito por,



o que significa que a Pt não intervém apenas como agente que recebe ou dá electrões, mas também como um catalizador do processo global, daí que se use platina platinizada.

Numerosas configurações têm sido propostas e executadas para o eléctrodo de hidrogénio¹; contudo, ele não é ainda hoje um eléctrodo comercializado, nem sequer um eléctrodo frequentemente utilizado no labo-

ratório, como referência. Poderá argumentar-se que existem outros eléctrodos de referência, já comercializados, de fácil manuseamento e cujo potencial é aferido em relação ao ENH. Só que, muitos são os estudos que por diferentes razões requerem a utilização de um eléctrodo de hidrogénio, por ex. como eléctrodo de referência.

Coloca-se então a questão: Quais os factores que têm contribuído para a utilização tão pouco frequente do ENH?

Ora, o eléctrodo convencional de hidrogénio, tal como foi concebido, requer a utilização de H₂ gasoso e puro em contacto com uma solução aquosa ácida (a_{H⁺} = 1). O H₂ gasoso é geralmente fornecido em garrafas de gás comprimido, sendo necessário todo um conjunto de acessórios, como tubos, válvulas, manómetros, etc., para conduzir o H₂ ao compartimento que contém a solução aquosa. Neste percurso o H₂ pode ainda sofrer facilmente contaminação, requerendo do experimentador cuidados especiais de manuseamento. Questões de segurança são também um factor de não somenos importância, já que se trata de H₂ (gás altamente combustível e que forma com o ar misturas explosivas).

Algumas tentativas têm sido feitas no sentido de se «fabricarem» eléctrodos de hidrogénio com H₂ produzido «in situ»²⁻⁴. Conceber os referidos eléctrodos, é em princípio fácil, já que o H₂ pode ser facilmente produzido por electrólise da água ligeiramente acidificada. Porém, a construção de um eléctrodo baseado naquele princípio satisfazendo aos requisitos de um eléctrodo de referência, com um tempo de vida razoável e transportável, pelo menos no espaço de um laboratório, não tem sido facilmente conseguido.

Na fig. 1 mostra-se o esquema de um eléctrodo de hidrogénio concebido e executado na Universidade de Southampton e utilizado no projecto de Electrocatálise que decorre no CECUL, em colaboração com o Dr. D. Pletcher, daquela Universidade.

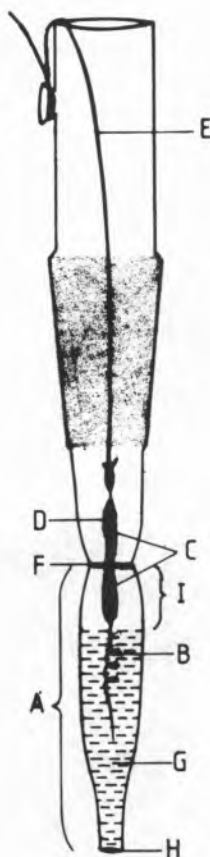


Fig. 1

Esquema de um eléctrodo de hidrogénio com H_2 produzido *in situ*.

- A — reservatório em vidro pyrex
- B — fio de Pt platinizado
- C — vidro fundido
- D — fio de Pt
- E — fio de cobre
- F — camada de vidro fundido que isola hermeticamente o compartimento (A) do exterior
- G — solução aquosa contendo iões H^+ e H_2 dissolvido
- H — orifício com um diâmetro de 2 mm
- I — camada de H_2 gasoso produzido por electrólise.

1. Construção do eléctrodo

A espiral B é feita de um fio de platina com 1 mm de diâmetro e com aproximadamente 2 cm de comprimento. A 1.^a etapa no sucesso do eléctrodo pertence ao técnico de vidro, que «solda» a hélice de Platina a outro metal menos nobre, (o condutor externo (E)), de modo a que a hélice de Pt fique no compartimento (A) — que tem que ser hermeticamente fechado, para que não haja a mínima hipótese de fugas. A Platina é «soldada» ao metal externo através do vidro pyrex, a uma temperatura ideal, para que se dê a fusão da Pt e do vidro. A hélice de Pt foi platinizada, seguindo o procedimento indicado por Hills e Ives⁵.

2. Preparação do eléctrodo

Na sua parte inferior o compartimento (A), termina por um orifício cujas dimensões são críticas no funcionamento do eléctrodo. Com uma certa arte e experiência é possível encher facilmente o compartimento (A) com uma solução aquosa, convenientemente desarejada (por ex. 0,5M H_2SO_4 ou 1M $HClO_4$ aquoso), sem deixar vestígios de bolhas de ar.

Em seguida, procede-se à electrólise, utilizando para o efeito outro eléctrodo auxiliar de Pt, estando os dois eléctrodos mergulhados numa célula em U em comparti-

mentos separados por uma placa porosa. A célula é cheia com a mesma solução que foi utilizada para encher o eléctrodo. A densidade de corrente utilizada para a electrólise pode variar entre 100 a 200 mA cm^{-2} de tal modo a que a evolução de H_2 não seja nem demasiado rápida nem muito lenta. O O_2 libertado durante a electrólise não deve passar para o interior do eléctrodo de referência. Interrompe-se a electrólise quando cerca de 1/3 do electrólito no compartimento (A) tenha sido substituído por H_2 gasoso o que acontece num intervalo de 1-3 minutos aproximadamente. Transfere-se então o eléctrodo preparado para um célula em U, cheia com o mesmo electrólito. Deixa-se o sistema em repouso, durante cerca de 5 a 10 minutos.

3. Teste de funcionamento do ENH preparado em 2.

Mede-se o potencial em relação a outro eléctrodo de referência por ex. o eléctrodo comercial de calomelanos, utilizando para o efeito um multimetro electrónico de alta impedância. Se porém, o electrólito utilizado tiver sido uma solução aquosa de $HClO_4$ de concentração 0,5M em vez de 1M o valor do potencial medido não será de 0,244 V vs. ESC mais sim aquele valor acrescido do termo correctivo de acordo com a equação (1). Se o potencial medido, for muito diferente do valor esperado, então é aconselhável repetir a operação de enchimento e electrólise.

Em geral, ao fim de aproximadamente 20 minutos o potencial do eléctrodo mantém-se constante dentro do intervalo $\pm 0,2mV$.

4. Tempo de vida

Um eléctrodo assim preparado pode manter-se estável durante um período de 8 dias ou mesmo mais. Pode acontecer, também, que dure apenas algumas horas. De entre os muitos factores que parecem contribuir para um tempo de vida mais ou menos longo, temos a pureza das soluções, a composição das próprias soluções em que é mergulhado o eléctrodo, o intervalo de polarização a que é submetido, o grau de agitação do sistema e ainda a oxigenação da solução.

As quedas de potencial quando se verificam, são em geral bruscas, logo facilmente detectáveis seja qual for o sistema em estudo.

5. Manutenção de eléctrodo

Quando não em serviço, o eléctrodo deve ser mantido na posição vertical num compartimento de vidro contendo uma solução aquosa ácida de elevado grau de pureza.

Eis um método económico e seguro de preparação de um eléctrodo normal de hidrogénio, eléctrodo que tem provado ser um bom eléctrodo de referência.

REFERÊNCIAS

1. Ives, D.J.C. and Janz, G.J. «Reference Electrodes», Academic Press, London (1961).
2. Giner, J., J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 376.
3. Will, F.C. and Hess, H.J., J. Electrochem. Soc., 120 (1973).
4. Will, F.G. J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 145; 110 (1963) 152; 133 (1986) 454.
5. Hills, G.J. and Ives, D.G.J., J. Chem. Soc. (1951) 305.

Inês T.E. Fonseca

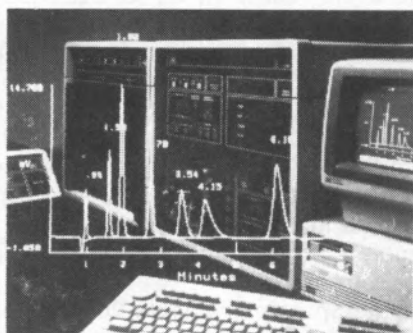
CECUL (INIC), Rua da Escola Politécnica, 58,
1294 Lisboa Codex, Portugal.



DIAS DE SOUSA LDA

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



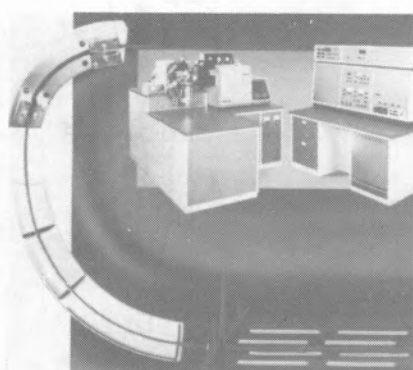
Cromatografia Iónica

DIONEX



Espectrometria de Emissão

**JOBIN
YVON**



Espectrometria de Massa

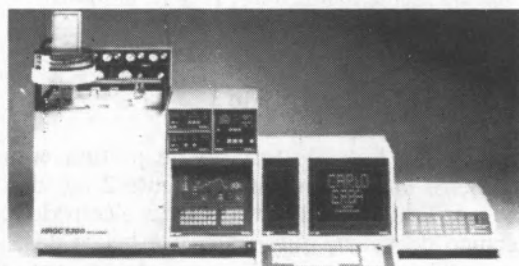
**KRATOS
ANALYTICAL**



Cromatografia HPLC

Integradores-Registadores computarizados

Spectra-Physics



Instrumentação Científica

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**

**Ao vosso serviço com Seriedade, Apoio Técnico e Analítico
especializado, Enquadramento laboratorial.**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.º D.
2625 PÓVOA DE STA. IRIA
TEL. (01) 259 23 16 - 259 24 09
TLX. 43926 DISO P

PRAÇA PEDRO NUNES, 94
4000 PORTO
TEL. (02) 93 14 99 - 93 38 09
TLX. 26250 NSC P

Espectroscopia

— algumas ideias

J.C. Conte ^a

Parte I

1. Prólogo

Este é o primeiro de uma série de textos que me proponho escrever sobre assuntos de espectroscopia, a pedido do actual Director do Boletim. E precisamente por isso sinto que devo explicar o que penso fazer. Dizer o como e o porquê, qual a ideia que serve de fio a isto, e mesmo em que qualidade me apresento para o fazer.

Em termos profissionais desde há muito que estou ligado a questões de Espectroscopia. Sou investigador do INIC e faço investigação no domínio da Química Física Molecular (estudo de propriedades de moléculas orgânicas fluorescentes). No âmbito da Universidade estive até há pouco tempo ligado à cadeira de Espectroscopia.

Já passaram alguns (largos) anos desde que me formei, desde que obtive o meu doutoramento, desde que comecei a dar aulas de Espectroscopia. Foram vários os livros que li, as conversas que tive, as aulas que orientei. De tudo isso recolhi experiência, amadureci ideias. Considero que chega uma altura da vida em que tudo isso, amalgamado, dá uma espécie de visão nova das coisas.

Por outro lado essa nova visão é como que um transbordar de um copo cheio. E surge acompanhada de um vivo desejo de comunicação. É esta a primeira ideia deste texto. Comunicar. Entrar em contacto.

Mas entrar em contacto com quem? Quando telefonamos a alguém «escolhemos» o interlocutor. Uma conferência destina-se normalmente a um público determinado. Uma aula é dada a um dado grupo de alunos, que se sabe de onde vem e para onde vai. E aqui surge o pedido do Director do Boletim. O pedido de que eu escrevesse um texto essencialmente dirigido a professores do Ensino Secundário. Não é que eles sejam uma «raça» à parte. Mas é um público qualificado.

O assunto é, obviamente, a Espectroscopia. O motivo é a necessidade de comunicação. Falta falar no método. Proponho-me escrever, para já, uma série de três artigos sobre Espectroscopia.

No primeiro darei uma ideia sobre o que penso da Espectroscopia. No segundo tratarei das formas habituais da Espectroscopia. Será evidentemente o texto mais «clássico». No terceiro artigo escreverei sobre formas novas e novas correntes de Espectroscopia. Uma espécie de generalização. Não esperem grandes tiradas, nem muitas fórmulas nem muitos gráficos. Para isso há muitos e bons textos. E um espaço próprio. Eu sei que infelizmente falta um bom livro especializado em português. Talvez um dia me abalance a fazê-lo. Mas

não é aqui. Gostava que estes textos fossem uma espécie de conversa.

Ora uma conversa não é um monólogo. É uma comunicação. Entrecruzada. A palavra conversa é da família de conversação. Mudança. Depois de uma conversa já não somos, já não devemos ser, os mesmos.

Para conseguir esta conversa eu proponho o seguinte. Proponho que me escrevam. O tal «público» a quem me dirijo. Será que isto que eu vou escrever resulta? Será que eu consigo a tal comunicação que pretendo? Que me escrevam pois. Dizendo o que pensam sobre a Espectroscopia, que problemas têm ao expor aos vossos alunos as matérias relacionadas com a Espectroscopia. Qual a vossa visão sobre a Espectroscopia.

Esses elementos que eu espero receber serão assim a resposta à primeira parte da nossa conversa. E numa fase seguinte, depois de ter lido esses vossos dados, eu escreverei outros três textos, que serão por assim dizer uma nova versão dos primeiros. Enriquecido com as vossas ideias. Com a minha resposta, a minha chegada à nova fase. Uma segunda demão numa pintura.

E para terminar, escreverei um texto final constituindo um fechar de ciclo, com as conclusões. Conclusões sobre a validade da experiência mas acima de tudo com os resultados da experiência.

Devo dizer que eu não tenho contacto quase nenhum com os problemas que possa haver nas aulas de Espectroscopia ao nível do Ensino Secundário. Tenho comigo alguns livros. Há coisas de que gosto, outras de que não gosto. Há inclusivamente algumas com as quais não concordo.

Mas o que me interessa aqui sobretudo é o diálogo, a conversa, a comunicação. E por isso é importante a «resposta» a esta experiência. A vossa resposta. Se a não tiver não será conversa. Não será um transbordar de um copo, uma comunicação, mas um mero despejo. Estão definidas as coordenadas. Os géneros alimentícios foram comprados. Estão sobre a mesa. Agora é preciso preparar a refeição.

2. O que é a Espectroscopia?

Propuz uma conversa sobre a Espectroscopia. mas o que é a Espectroscopia? Nestas coisas, um bom método é ver o que é que o nome quer dizer. No saber antigo, dar o nome a uma coisa ou um ser é adquirir uma certa posse sobre essa entidade. É mesmo um dado bíblico. Deus fez os animais, diz a Bíblia, e disse ao homem que lhes desse o nome o que significaria que tomava posse sobre eles. A ideia de haver um nome de família é outro sintoma de que o nome é importante.

^a Investigador principal do INIC.