

# PILHA DE COBRE E FERRO

## INTRODUÇÃO

De acordo com os investigadores, o conceito de pilha pode dois significados diferentes. Atendendo a alguns investigadores uma pilha trata-se duma célula galvânica ou voltaica. Por outro lado, atendendo a outros investigadores uma pilha trata-se dum conjunto de células galvânicas ou voltaicas, ou seja, uma bateria. No contexto das actividades que se apresentam seguir, pilha é considerada uma célula galvânica ou voltaica.

Basicamente, uma célula galvânica ou voltaica é constituída por dois metais diferentes e uma ou duas soluções electrolíticas (electrólitos). Nestas células há produção de corrente eléctrica. A corrente eléctrica percorre os fios de ligação que unem os dois metais que constituem os eléctrodos da célula e que se encontram mergulhados nos respectivos electrólitos (o conjunto eléctrodo mergulhado no respectivo electrólito designa-se por semi-célula).

Quando se constrói uma célula galvânica ou voltaica surge uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos e, há produção de corrente eléctrica com uma determinada intensidade. Para se estabelecer a corrente eléctrica é necessário um circuito fechado. Ao longo do tempo a diferença de potencial vai diminuindo, o mesmo acontece com a intensidade da corrente eléctrica. Nas células galvânicas ou voltaicas a ocorrência de reacções de oxidação-redução dá origem a uma corrente eléctrica contínua, num circuito fechado externo, resultante da diferença de potencial (d.d.p.) entre dois eléctrodos. Aquando da progressão da reacção química, os eléctrodos e os respectivos electrólitos vão alterando-se, a intensidade da corrente diminui até que eventualmente se anula; a reacção química atinge o equilíbrio e ambos os eléctrodos ficam com o mesmo potencial (polarizados), ou seja, a d.d.p. é nula.

Numa célula galvânica ou voltaica, o eléctrodo negativo (ou ânodo) é constituído pelo metal que sofre oxidação, ou seja, liberta electrões e vai dissolvendo-se. Por outro lado, o eléctrodo positivo (ou cátodo) é constituído pelo metal que sofre redução, ou seja, recebe os electrões libertados no ânodo e vai aumentando de volume. O fluxo de electrões ocorre do ânodo para o cátodo .

A soma das duas semi-reacções que ocorrem no ânodo (oxidação) e no cátodo (redução) dá-nos a reacção de oxidação-redução global que ocorre na célula.

Tendo em conta que o ânodo está sempre a libertar electrões, depreende-se que está então a ficar com excesso de carga positiva. Atendendo a que o cátodo está sempre a receber electrões, conclui-se que está então a ficar com excesso de carga negativa. Então para que algumas células galvânicas ou voltaicas funcionem satisfatoriamente é fundamental mantê-las electricamente neutras e isso é atingido com a utilização de uma ponte salina.

Uma ponte salina é constituída, geralmente, por um tubo fino que contém um gel de ágar-ágar saturado com um sal, ou então é constituída por um tubo fino, tapado nas extremidades com algodão, que contém uma solução saturada de um sal (ponte salina utilizada nas pilhas a construir). Os sais que habitualmente constituem as pontes salinas são, por exemplo, o cloreto de potássio ou cloreto de sódio, o nitrato de potássio ou nitrato de sódio. A função da ponte salina é electroneutralizar a célula galvânica ou voltaica. Esta função é alcançada através da circulação de iões da solução saturada de sal para os electrólitos de cada semi-célula e vice-versa. Os iões positivos circulam em direcção à semi-célula de redução (cátodo + electrólito) e os iões negativos circulam em direcção à semi-célula de oxidação (ânodo + electrólito).

Além das pontes salinas, existe ainda outro tipo de dispositivo com a mesma função, as membranas porosas que permitem a passagem de iões de um electrólito para outro.

Uma célula galvânica ou voltaica não precisa de ponte salina nem de membrana porosa quando os dois eléctrodos estão mergulhados no mesmo electrólito.

A d.d.p. máxima atingida observada para cada célula galvânica ou voltaica, com eléctrodos e electrólitos de determinada composição qualitativa e quantitativa bem definida e a uma dada temperatura, é característica dessa pilha e é designada por força electromotriz (f.e.m) ou potencial da pilha ( $\Delta E$ ).

Em condições de pressão e temperatura padrão (isto é, em condições de pressão -1 atm - e temperaturas - 25°C), tem-se a f.e.m. padrão da pilha ( $E^\circ$ ) que é dado pela diferença entre os potenciais padrão dos respectivos eléctrodos da pilha:

$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{oxidante}} - E^\circ_{\text{reductor}}$$

$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}}$$

onde  $E^\circ$  representa o potencial padrão dos eléctrodos.

Para poder-se medir os potenciais de eléctrodo padrão dos diferentes metais e de alguns não metais, foi necessário recorrer a um eléctrodo de referência. O eléctrodo de referência escolhido foi o de hidrogénio. Para este eléctrodo convencionou-se um potencial padrão nulo ( $E^{\circ} = 0$  Volt).

Um eléctrodo padrão de hidrogénio é constituído por um tubo fino em vidro com um fio de platina no seu interior ligado a uma pequena placa de platina mergulhados numa solução aquosa  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  de ião  $\text{H}^{+}$  (solução de um ácido forte). Este tubo de vidro tem uma pequena abertura lateral, através desta abertura é injectado hidrogénio gasoso ( $\text{H}_2$ ), à pressão de 1 atm e à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , de um modo contínuo, formando uma película de hidrogénio sobre a platina (Chang, 1994).

As reacções que podem ocorrer neste tipo de eléctrodo podem ser traduzidas pelas seguintes semi-equações químicas:



Medindo d.d.p. máxima obtida de diferentes células em que um dos eléctrodos é sempre o eléctrodo padrão de hidrogénio e variando apenas o outro eléctrodo e respectivo electrólito (ou seja, utilizando como o outro eléctrodo diferentes metais ou outras substâncias) consegue-se obter os potenciais padrão dessas substâncias.

Após ter-se efectuado experimentalmente todas as medições necessárias para obter os potenciais padrão de diferentes substâncias pôde organizar-se uma tabela de potenciais padrão de eléctrodo.

A equação de Nernst permite determinar a f.e.m que se deveria obter para a pilha que se pretende construir (Atkins, 1998):

$$E - E^{\circ} = -\frac{RT}{nF} \log Q$$

onde  $E$  representa a f.e.m. da célula,  $E^{\circ}$  representa f.e.m. padrão,  $n$  representa o número de electrões transferidos,  $R$  representa a constante dos gases ideais,  $T$  a temperatura,  $F$  representa a constante de Faraday e, por ultimo,  $Q$  representa o quociente da reacção.

Em condições padrão a temperatura é igual a  $25^{\circ}\text{C}$ , ou seja,  $298,15 \text{ K}$ . Substituindo este valor na expressão anterior e os valores respectivos das constantes  $R$  e  $F$ , obtém-se (Reger *et al*, 1997):

$$E - E^{\circ} = -\frac{0,0591}{n} \log Q$$

O quociente da reacção  $Q$  é definido pela razão entre as concentrações iniciais das espécies químicas aquosas (ou gasosas) que constituem os produtos da reacção e as concentrações iniciais das espécies químicas aquosas (ou gasosas) que constituem os produtos.

A pilha electroquímica que se pretende construir nesta actividade é uma pilha de ferro e cobre, cujos electrólitos consistem em duas soluções aquosas  $0,1\text{mol dm}^{-3}$  em nitrato de ferro (II) e sulfato de cobre (II). Como as concentrações iniciais dos electrólitos são iguais isto significa que a f.e.m. esperada para esta pilha terá um valor igual à f.e.m. padrão, dado que o logaritmo de um é zero.

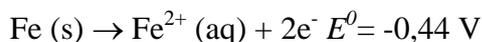
$$E = E^0 - \frac{0,0591}{2} \log \left[ \frac{Fe^{2+}}{Cu^{2+}} \right]$$

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{2} \log 1 \Leftrightarrow E = E^0 - 0$$

$$E = E^0$$

Nesta pilha ocorrerão as seguintes reacções químicas:

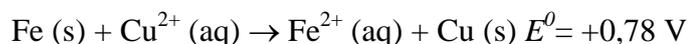
- Semi-reacção de oxidação, que ocorre no ânodo (o eléctrodo negativo da pilha), pode ser traduzida pela seguinte equação química:



- Semi-reacção de redução, que ocorre no cátodo (o eléctrodo positivo da pilha), pode ser traduzida pela seguinte equação química:



Globalmente, a reacção de oxidação-redução que ocorre nesta pilha é traduzida pela seguinte equação química:



Esta actividade teve por base uma proposta de Beleza e Cavaleiro (2003).