

PLANEJAMENTO TEÓRICA-EXPERIMENTAL DA PILHA DE DANIELL

C. C. M. Braga

Departamento Acadêmico de Formação de Professores (DAFOP) – CEFET-RN
Av. Salgado Filho, 1159 Morro Branco CEP 59015-000 Natal-RN
E-mail: claudio@cefetrn.br

F. J. S. Lima

Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET
Departamento de Química (DQ) – UFRN
Av. Salgado Filho, S/N, Cidade Universitária, CEP 59072-970 Natal-RN
E-mail: limafjs@yahoo.com

K. C. H. Silva.

Departamento Acadêmico de Tecnologia Industrial (DATIN) – CEFET-RN
Av. Salgado Filho, 1159 Morro Branco CEP 59015-000 Natal-RN
E-mail: karenholanda@hotmail.com

R. G. P. Melo

Departamento Acadêmico de Tecnologia Industrial (DATIN) – CEFET-RN
Av. Salgado Filho, 1159 Morro Branco CEP 59015-000 Natal-RN
E-mail: renata_meloo@ig.com.br

V. O. da Silva

Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET
Departamento de Química (DQ) – UFRN
Av. Salgado Filho S/N, Cidade Universitária, 59072-970 Natal - RN
E-mail: neweinstein12@yahoo.com.br

RESUMO

Os conceitos em química podem ser explorados através de experimentos, exposições, discussão de temas relevantes, bem como criação de sistemas onde a simulação resulte em soluções teóricas e práticas. Tais técnicas constituem recursos poderosos que propiciam resultados interessantes no que se refere à assimilação dos conteúdos por parte dos discentes. Nesse trabalho, foi proposto a construção da pilha de Daniell, onde, a partir da análise dos potenciais padrão de redução, o eletrodo de zinco foi substituído por magnésio. Fizeram parte deste estudo seis soluções teóricas: três de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{S}_1] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{S}_2] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{S}_3] = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$) e três de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{S}_4] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{S}_5] = 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{S}_6] = 0,007 \text{ mol.L}^{-1}$). Aplicando o princípio fundamental da contagem é possível formar nove pares diferentes de soluções, resultando nove pilhas com eletrodos diferentes. Caso seja considerado a formação de pilhas com eletrodos de mesmo metal e concentrações diferentes, o número total de possibilidade passa a ser quinze. Fazendo uso da equação de Nernst e avaliando a espontaneidade das reações, foi possível selecionar o melhor sistema. Portanto, uma avaliação criteriosa dos dados tornou viável a construção experimental da pilha, evitando o desperdício de reagentes e evidenciando a preocupação com o meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: eletroquímica, solução iônica, cobre e magnésio.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as muitas propriedades físicas da matéria, suas *propriedades elétricas* são estritamente importantes tanto do ponto de vista acadêmico, para o entendimento do comportamento fundamental da matéria, quanto do ponto de vista tecnológico, para o desenvolvimento destinado à obtenção e caracterização de novos materiais. O comportamento elétrico global de muitos sistemas químicos ou físicos é muitas vezes ditado por uma série de processos, que às vezes são fortemente acoplados (interfaces sólido-líquido, sólido-sólido, etc), e que possuem tempos de resposta distintos para qualquer tipo de excitação sofrida pelo sistema. A Química Analítica é uma área científica que desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias para obter informações sobre a composição da matéria no espaço e no tempo. Para isso, dois aspectos estão envolvidos: a identificação das espécies presentes e a determinação das quantidades relativas de cada uma dessas espécies. A análise qualitativa compreende os ensaios que permitem ao químico identificar elementos presentes e, eventualmente, também, seu estado de combinação em uma amostra. Já a análise quantitativa compreende as técnicas e métodos para determinação das quantidades dos componentes na amostra (Giroto e Santos, 2002; Terra e Rossi, 2005).

A eletroquímica é a ciência que trata das relações entre química e eletricidade, descrevendo os fenômenos que ocorrem na interface de um condutor eletrônico, o eletrodo, com um condutor iônico, o eletrólito. Dois processos complementares ocorrem durante uma reação eletroquímica: a transferência de carga elétrica na interface eletrodo/eletrólito e o transporte de massa das espécies redox dentro do eletrólito, que pode acontecer por difusão, convecção ou migração. O conhecimento desses dois processos é de grande importância, pois permite entender a relação entre estrutura e natureza físico-química das espécies que participam da reação, bem como dos fenômenos eletroquímicos ocorridos (Trigueiros et al, 2006).

1.2. Células Eletroquímicas

As células eletroquímicas podem ser galvânicas ou eletrolíticas. As células galvânicas ou voltaicas armazenam energia elétrica. As baterias são geralmente constituídas de várias dessas células conectadas em série para produzir uma voltagem mais elevada. Nessas células, as reações que ocorrem nos eletrodos tendem a prosseguir espontaneamente e produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através de um condutor externo. Em contraste com uma célula voltaica, a eletrolítica requer uma fonte externa de energia elétrica para a ocorrência de reações (Skoog et al, 2006). A figura 01 representa uma conexão entre uma célula galvânica e uma célula eletrolítica.

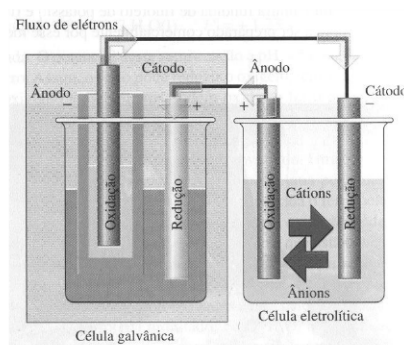


Figura 01 – Células galvânica e eletrolítica conectadas.

1.3. A equação de Nernst

O nome da equação que relaciona o potencial de uma célula com o logaritmo de suas concentrações foi dado em homenagem ao físico-químico alemão H. W. Nernst. Ele determinou a equação a partir de parâmetros termodinâmicos com algumas aproximações. Verifica-se que a relação matemática pode ser utilizada para estimar a diferença de potencial entre membranas de células biológicas (Mahan e Myers, 93; Atkins e Jones, 2002), mostrando a amplitude da aplicação da equação. A figura 02 representa uma célula de Daniell.

A formação de uma mistura a partir dos constituintes puros ocorre espontaneamente, sendo identificado por uma diminuição da energia de Gibbs (ΔG) (Castellan, 86). Um fato de maior relevância foi a possibilidade de identificar a diferença de potencial de uma célula galvânica fora das condições padrão. Partindo da equação 02, a qual evidencia a variação da energia livre (ΔG_r) da reação com a composição do sistema e promovendo algumas substituições, obtém-se a expressão 03.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln Q \quad (02)$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (03)$$

Onde:

ΔG_r = energia livre da reação fora das condições padrão;

ΔG_r^0 = energia livre da reação nas condições-padrão;

Q = quociente da reação;

ΔE = diferença de potencial fora das condições padrão;

ΔE^0 = diferença de potencial nas condições-padrão;

T = temperatura absoluta;

$R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ = constante universal dos gases;

n = número de mols de elétrons;

$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ = constante de Faraday.

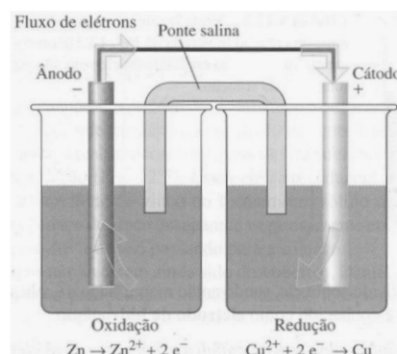


Figura 02 – Ilustração da célula de Daniell.

2. Metodologia

A preocupação com a exploração experimental dos conteúdos em química, a interdisciplinaridade entre as ciências da natureza e a preocupação ambiental, nortearam o desenvolvimento deste trabalho. Outro fator de relevante importância é a simulação de experimentos em química, pois aí reside o cuidado com o desperdício, evidenciando a questão econômico-ambiental. O estudo foi direcionado para, inicialmente, uma simulação, onde seis soluções foram teoricamente preparadas: três de sulfato de magnésio e três de sulfato de cobre. Na tabela 01 estão as soluções e as respectivas concentrações para cada composto. A troca do eletrodo de zinco pelo magnésio

está baseado em um estudo dos potenciais-padrão de redução contidos na tabela 02, bem como da disponibilidade de reagentes em nosso laboratório.

Tabela I – Os compostos utilizados e as concentrações das seis soluções introduzidas no estudo teórico.

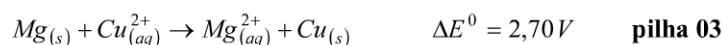
Compostos	Soluções
MgSO ₄ .7H ₂ O	[s ₁] = 0,001 mol.L ⁻¹
	[s ₂] = 0,5 mol.L ⁻¹
	[s ₃] = 1,2 mol.L ⁻¹
CuSO ₄ .5H ₂ O	[s ₄] = 0,001 mol.L ⁻¹
	[s ₅] = 0,004 mol.L ⁻¹
	[s ₆] = 0,007 mol.L ⁻¹

Tabela II – Potenciais padrão de redução para o cobre, zinco e magnésio (25°C).

Semi-reações	Diferença de Potencial (V)
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	+ 0,34
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	- 0,76
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	- 2,36

3.Resultados e Discussão

Utilizando o princípio fundamental da contagem foi possível formar 09 pilhas com eletrodos diferentes (tabela 03). Admitindo que algumas pilhas funcionem com eletrodos iguais e concentrações eletrolíticas diferentes a possibilidade passa a ser 15. Para obter o melhor sistema foram realizados alguns cálculos teóricos fundamentados na equação de Nernst. Analisando a tabela II na qual constam os potenciais-padrão de redução do cobre, zinco e magnésio, observou-se a formação de 03 pilhas:



Aplicando a equação 04, envolvendo a espontaneidade, determinou-se a pilha 03 como a mais eficiente. A partir desse resultado modificou-se a célula de Daniell pela introdução do eletrodo de magnésio substituindo o zinco.

$$\Delta G^0 = -n.F.\Delta E^0 \quad (04)$$

A investigação é direcionada para a escolha do melhor conjunto de soluções. Para isso utilizou-se a equação 05 que é um desdobramento da equação 03, pois introduz as concentrações das espécies participantes na reação. O resultado dos cálculos de possibilidades para eletrodos e concentrações diferentes aparece na tabela 03.

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{Mg^{2+}}{Cu^{2+}} \right] \quad (05)$$

Onde:

$[Mg^{2+}]$ = concentração molar dos íons magnésio na solução;
 $[Cu^{2+}]$ = concentração molar dos íons cobre na solução.

Tabela III – Sistemas com eletrodos diferentes e concentrações pré-estabelecidas.

MgSO ₄ .7H ₂ O	CuSO ₄ .5H ₂ O		
	[S ₄]	[S ₅]	[S ₆]
[S ₁]	[S ₁]-[S ₄]	[S ₁]-[S ₅]	[S ₁]-[S ₆]
[S ₂]	[S ₂]-[S ₄]	[S ₂]-[S ₅]	[S ₂]-[S ₆]
[S ₃]	[S ₃]-[S ₄]	[S ₃]-[S ₅]	[S ₃]-[S ₆]

Soma-se ao resultado da tabela acima as seis possibilidades de sistemas com eletrodos iguais e concentrações eletrolíticas diferentes, resultando na tabela IV. A tabela V reúne todos os sistemas possíveis no que se refere as combinações das soluções e os respectivos potenciais.

Tabela IV – Sistemas com eletrodos iguais e concentrações pré-estabelecidas.

MgSO ₄ .7H ₂ O	CuSO ₄ .5H ₂ O
[S ₁]-[S ₂]	[S ₄]-[S ₅]
[S ₁]-[S ₃]	[S ₄]-[S ₆]
[S ₂]-[S ₃]	[S ₅]-[S ₆]

Tabela V – Tipos de sistemas e os seus potenciais.

Sistemas	ΔE^0 (V)	ΔE (V)
[S ₁]-[S ₄]	2,7	2,7
[S ₁]-[S ₅]	2,7	2,71
[S ₁]-[S ₆]	2,7	2,72
[S ₁]-[S ₂]	0,0	0,08
[S ₁]-[S ₃]	0,0	0,09
[S ₂]-[S ₄]	2,7	2,62
[S ₂]-[S ₅]	2,7	2,63

[S ₂]-[S ₆]	2,7	2,64
[S ₂]-[S ₃]	0,0	0,011 (1)
[S ₃]-[S ₄]	2,7	2,61
[S ₃]-[S ₅]	2,7	2,62
[S ₃]-[S ₆]	2,7	2,63
[S ₄]-[S ₅]	0,0	0,014
[S ₄]-[S ₆]	0,0	0,025
[S ₅]-[S ₆]	0,0	0,011

De acordo com os dados da tabela V, o sistema mais eficiente e o menos eficiente são [s₁]-[s₆] e [s₅]-[s₆], respectivamente. Portanto, foram preparadas experimentalmente as duas soluções: [MgSO₄.7H₂O] = 0,001 mol.L⁻¹ e [CuSO₄.5H₂O] = 0,007 mol.L⁻¹, encontrando o potencial experimental igual a 1,72 V.

4. Conclusões

Dentre as várias técnicas utilizadas para exploração dos conceitos em Química, optou-se, neste trabalho, pela simulação. O estudo foi direcionado para uma avaliação teórica-experimental da pilha de Daniell, onde a escolha da melhor pilha está vinculada a um cálculo teórico, envolvendo a equação de Nernst e a espontaneidade das reações. Outro ponto também evidenciado foi a preocupação ambiental, o qual está relacionado com o desperdício. A reprodução experimental do sistema {[s₁]-[s₆]} apresentou um diferença de potencial igual a 1,72 V, quando o calculado teoricamente era 2,72 V. Esse desvio entre os valores pode ser atribuído a alguns erros experimentais, tais como: pesagem do material (sulfato de magnésio, sulfato de cobre e cloreto de potássio), leitura do volume da solução no balão volumétrico, preparação da ponte salina e algumas propriedades físicas dos compostos. É importante frisar e levar os indivíduos envolvidos no processo ensino-aprendizagem a pensar que o desvio pode ser objeto de estudo.

BIBLIOGRAFIA

- [01] Giroto, E. M. & Santos, I. A. *Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetua-las corretamente*. Quím. Nova, 25:4, p. 639-647, 2002.
- [02] Terra, J. & Rossi, A. V. *Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais*. Quím. Nova, 28:1, p. 166-171, 2005.
- [03] Trigueiros, J. P. C.; Matencio, T.; Moraga, G. A. & Lopez, C. *Princípio e utilização da técnica de efeito miragem de concentração*. Quím. Nova, 29:5, p. 1078-1085, 2006.
- [04] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. & Crouch, S. R., *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª edição. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [05] Mahan, B. M. & Myers, R. J., *Química: um curso universitário*, 4ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.
- [06] Atkins, P. & Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto alegre: Bookman, 2002.
- [07] Castellan, G., *Fundamentos de Físico-Química*, 1ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1986.