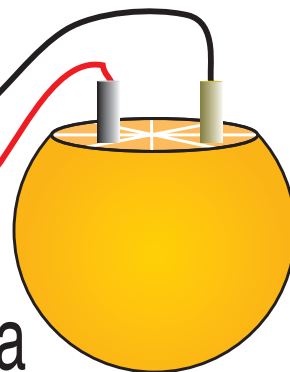


Potencial de Eletrodo:

uma Medida Arbitrária e Relativa



José Carlos Marconato e Edério Dino Bidóia

Neste experimento, utiliza-se um eletrodo de referência não convencional, de laranja, para medir o potencial de alguns metais na solução de seus íons, enfatizando a natureza arbitrária e relativa dos valores de potenciais de eletrodo listados na série das tensões eletroquímicas.

► potencial de eletrodo, potencial de equilíbrio, eletrodo de referência, ensino de Química alternativo ◀

Recebido em 3/1/01; aceito em 25/2/03

46

O principal objetivo deste trabalho é demonstrar a natureza relativa e arbitrária do valor dos potenciais de eletrodo, utilizando para isso um eletrodo de referência não convencional: um cilindro de grafita (retirado de pilhas descarregadas) inserido em uma laranja (eletrodo de referência de laranja - ERL). Trata-se de um experimento simples e útil para se construir a série das tensões eletroquímicas, utilizando metais facilmente encontrados em nosso cotidiano.

Inicialmente, será necessária a introdução de alguns conceitos e definições úteis.

A origem dos potenciais de eletrodo

Quando uma lâmina ou fio metálico feito, por exemplo, de zinco é mergulhado em uma solução de seus íons, estabelece-se um equilíbrio na interface zinco metálico/solução de seus íons, que constitui um sistema que denominamos de eletrodo (neste caso, eletrodo de zinco):



Este equilíbrio indica que as reações direta $\{\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})\}$ e inversa $\{\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-\}$ acontecem com a mesma velocidade e envolvem a transferência de elétrons entre o metal e os seus íons em solução.

Desta forma, quando o equilíbrio é atingido, o metal, assim como a solução, estarão eletricamente carregados. Portanto, existirá uma separação de cargas na interface metal-solução e, como consequência, tem-se uma diferença de potencial entre o metal e a solução, a qual chamamos de potencial de eletrodo do metal, $\Delta\phi$ ou E (Compton e Sanders, 1998; Gentil, 1996).

É importante lembrar que o conceito de potencial de eletrodo não se limita a metais. É possível preparar eletrodos nos quais há gases em equilíbrio com íons em solução (Denaro, 1974).

A equação de Nernst

Walther Hermann Nernst (1864-1941), um químico alemão, foi o primeiro a deduzir uma equação que permitiu calcular a diferença de potencial existente entre um metal e a solução de seus íons, ou seja, o potencial de eletrodo. Essa equação é conhecida atualmente como equação de Nernst e, para o caso do eletrodo de zinco, tem a seguinte forma:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad (2)$$

onde E é o potencial de eletrodo (a diferença entre o potencial do metal, ϕ_M , e o da solução, ϕ_S), F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), R a constante dos

gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura termodinâmica, $[\text{Zn}^{2+}]$ a concentração de íons Zn^{2+} em solução e E° o potencial padrão (medido nas condições padrão; neste caso $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ mol/L}$, $T = 298 \text{ K}$). Havendo interesse, a dedução da versão geral e rigorosa dessa equação pode ser consultada em livros como os de Denaro (1974), Moore (1976) e Compton e Sanders (1998). Utilizando-se logaritmo decimal e substituindo-se os valores de R e F , a 298 K essa equação é expressa como

$$E = E^\circ + 0,059/2 \log [\text{Zn}^{2+}] \quad (3)$$

A equação de Nernst indica que a diferença de potencial depende da natureza do metal utilizado, da concentração de seus íons em solução e da temperatura.

Medidas de potenciais de eletrodo: a necessidade de sistema de referência

Através de um experimento bastante simples, como o ilustrado na Figura 1, pode-se observar que é impossível realizar uma medida de potencial utilizando apenas uma interface eletrodo-solução¹ (Figura 1a). Assim, surge a necessidade da utilização de um segundo eletrodo para que a medida tenha sucesso (Figura 1b).

É importante ressaltar também que, de acordo com o arranjo mostrado na

Figura 1b, mede-se apenas a diferença de potencial ($\Delta\phi$) entre os eletrodos A e B utilizados, dada por:

$$\Delta\phi = (\phi_{\text{metal A}} - \phi_s) - (\phi_{\text{metal B}} - \phi_s) \quad (4)$$

O objetivo da introdução do segundo eletrodo (Figura 1b) é que ele atue como um eletrodo de referência, isto é, um sistema que possua um potencial fixo, $\phi = \text{constante}$. Assim, a eq. 4 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta\phi = (\phi_{\text{metal A}} - \phi_s) - (\phi_{\text{ref.}} - \phi_s) \quad (5)$$

Supondo que o eletrodo de referência atue de tal forma que a quantidade $(\phi_{\text{ref.}} - \phi_s)$ seja uma constante, tem-se:

$$\Delta\phi = (\phi_{\text{metal A}} - \phi_s) + \text{constante} \quad (6)$$

Desta forma, é possível observar que todas as medidas de potenciais de eletrodo são, por natureza, medidas relativas e, ao mesmo tempo, arbitrárias, pois sempre é necessário um eletrodo de referência, um sistema que tenha um potencial constante.

O eletrodo de referência mais citado nas tabelas que contêm a série das tensões eletroquímicas é o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), ao qual se atribui, arbitrariamente, o valor igual a zero volt de potencial de eletrodo. O EPH consiste de uma chapa de platina, recoberta com um depósito de negro de platina, mergulhada em solução aquosa de ácido clorídrico, na qual borbulha-se gás hidrogênio a pressão de 1 atm a 298 K (Compton e Sanders, 1998; Peruzzo e Canto, 1997). Para o caso da medida do potencial do ele-

trodo de zinco, imerso em solução de seus íons, nas condições padrão, utilizando-se o eletrodo padrão de hidrogênio (Figura 2) como referência, o valor obtido é de -0,763 V, isto é: $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ V}$.

Material e métodos

- 1 voltímetro digital (R\$ 20,00)
- grafita (pilhas usadas)
- metais [chumbo (casas de baterias), chapas de zinco (pilhas usadas), fio de cobre (casas de materiais elétricos)]
- soluções de nitrato de cobre (ou chumbo ou zinco) 1,0 mol/L
- béqueres de 50 mL
- 1 tubo de vidro ou plástico (diâmetro de 1 cm) em forma de "U" para construção da ponte salina
- nitrato de sódio (ponte salina)
- lixa fina, para polir os metais. É importante que a superfície do metal a ser medido esteja brilhante, ou seja, livre de óxido ou qualquer outra cobertura ou contaminação.

Construção da ponte salina

A ponte salina é de fundamental importância para a realização dessas medidas: sua função é manter a eletroneutralidade das soluções e fechar o circuito elétrico.

Como preparar

Utilizando um tubo em forma de "U", completa-se seu volume com solução aquosa de nitrato de sódio

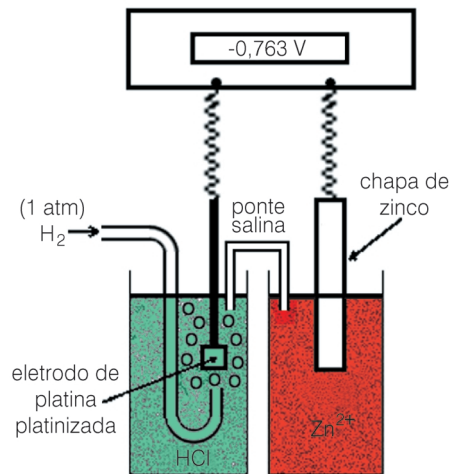


Figura 2: Medida do potencial padrão de eletrodo do sistema Zn/Zn^{2+} , utilizando o eletrodo padrão de hidrogênio.

1,0 mol/L, deixando um espaço vazio de 1 cm no topo, para ser preenchido com um chumaço de algodão, que permitirá que a solução interna não escoe quando o tubo for invertido. Deve-se tomar cuidado para não deixar bolhas de ar dentro da solução.

Resultados e conclusões

O arranjo experimental para a determinação dos potenciais dos diferentes metais em solução de seus íons é apresentado na Figura 3. Os valores de potenciais medidos em relação ao eletrodo de referência de laranja e ao eletrodo padrão de hidrogênio, para eletrodos de zinco, cobre e chumbo são apresentados na Tabela 1.

É interessante observar que os valores dos potenciais determinados com o eletrodo de referência não convencional são muito diferentes daqueles observados em tabelas de livros; porém, a seqüência observada na série é a mesma. Isto demonstra a natureza relativa e arbitrária da medida, isto é, a dependência do eletrodo de referência utilizado. Outro ponto importante que merece ser ressaltado é que, para cada laranja utilizada, obtêm-se diferentes valores de potencial para o mesmo metal². Isto ocorre em função do suco de laranja ser constituído de uma mistura complexa de substâncias, que variam de uma laranja para outra. Convém ressaltar também que a laranja pode ser substituída por outras frutas cítricas (limão, tangerina) e legumes como o

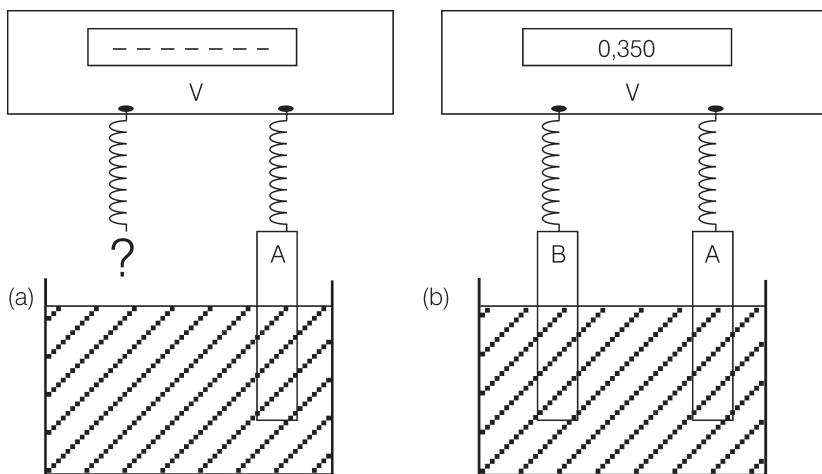


Figura 1: Possibilidades de medidas de potenciais: (a) uma tentativa sem sucesso, utilizando apenas uma interface eletrodo-solução; (b) medida realizada com êxito, utilizando um sistema de dois eletrodos (adaptado de Compton e Sanders, 1998).

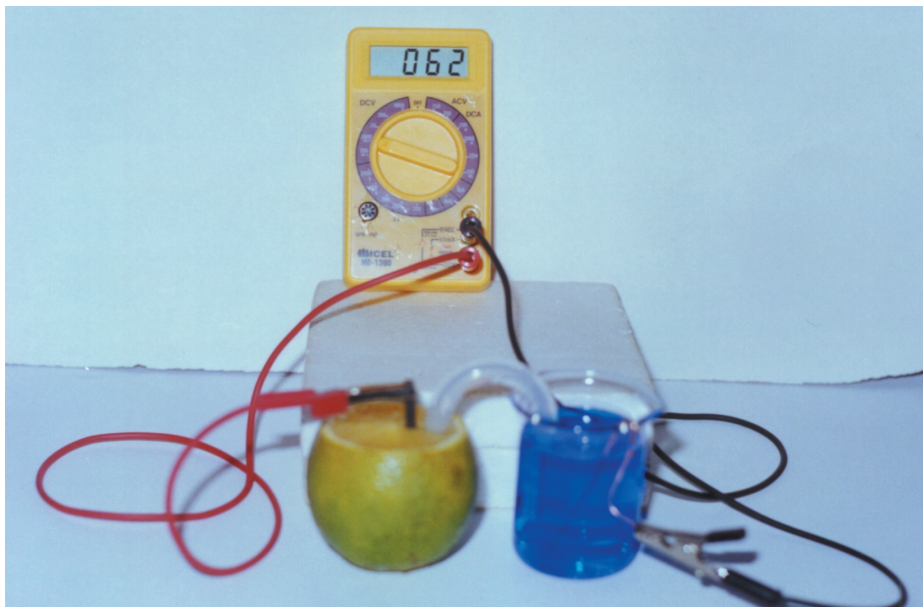


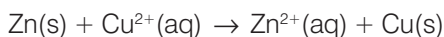
Figura 3: Medida do potencial do eletrodo do cobre, em solução de nitrato de cobre 1,0 mol/L, utilizando um eletrodo de referência não convencional: 62 mV.

tomate, por exemplo.

Outros metais também podem ser incluídos nas medidas, como por exemplo, alumínio e magnésio. Porém, devido à facilidade de oxidação (perda de elétrons), esses metais recobrem-se rapidamente com uma camada fina de óxido. Essa tendência manifesta-se através da variação contínua do potencial, quando da imersão do metal polido na solução de seus íons. Nesses casos, recomenda-se que o polimento do metal seja realizado dentro da própria solução de medida, anotando-se a leitura com maior valor de potencial como sendo o potencial de eletrodo.

Sugestão

Os valores de potenciais obtidos com o eletrodo de referência alternativo (ERL) podem ser utilizados para o cálculo do potencial desenvolvido em uma pilha cobre e zinco, representada pela reação global abaixo:



O potencial desta pilha em relação

ao eletrodo não convencional pode ser calculado através de (Peruzzo e Canto, 1997):

$$E^*(\text{pilha}) = E^*(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^*(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ = 0,062 \text{ V} - (-1,003 \text{ V}) = 1,065 \text{ V}$$

Como o valor de potencial medido é positivo, a reação envolve um processo espontâneo, da forma como está escrita.

Recomenda-se também a realização de medidas de potenciais de eletrodo dos metais zinco, cobre e chumbo, utilizando agora, como eletrodo de referência, a lâmina ou fio de cobre imerso em solução de sulfato ou nitrato de cobre 1,0 mol/L, já utilizados anteriormente. Novamente, percebe-se que, com a mudança no sistema de referência, outros valores de potenciais são obtidos, mas a seqüência da série permanece inalterada.

Recomendações

1. Os sais de cobre, zinco e chumbo utilizados nesses experimentos são substâncias tóxicas e representam

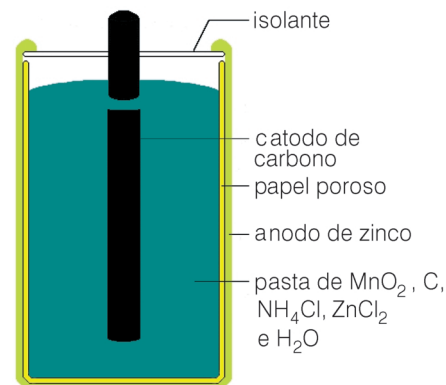


Figura 4: Desenho esquemático de uma pilha comum.

sérios riscos à saúde, assim como para o meio ambiente. Portanto, é recomendável que as suas soluções sejam reaproveitadas, e não descartadas em pias ou no solo. Esses sais podem ser adquiridos em casas especializadas em produtos químicos.

2. O eletrodo de grafita e a chapa de zinco podem ser obtidos de pilhas comuns exauridas (vide Figura 4). Obs: Recomenda-se a não utilização de pilhas alcalinas, pois o sistema é outro e não devem ser abertas, pois existe o risco de acidentes.

Notas

1. A determinação do valor do potencial de um eletrodo necessita de um outro eletrodo de referência, analogamente à determinação de uma posição sobre a superfície da Terra (longitude e latitude). No caso da longitude, a posição de referência é a de Greenwich (na Inglaterra), à qual é atribuída, arbitrariamente, longitude de 0°. Para a latitude, a posição de referência é a do Equador, à qual é atribuída, arbitrariamente, latitude de 0°.

2. Este fato mostra que, na realidade, o eletrodo de referência de laranja não é, rigorosamente, um eletrodo de referência no sentido estrito. Um eletrodo de referência verdadeiro tem seu potencial invariável.

Tabela 1: Valores de potenciais de eletrodo obtidos usando um eletrodo de referência de laranja (E^*) e usando o eletrodo padrão de hidrogênio (E^0) (Compton e Sanders, 1998).

Eletrodo	E^*/V (x ERL)	E^0/V (x EPH)
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-1,003	-0,763
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)}$	-0,414	-0,126
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	0,062	0,340

José Carlos Marconato (marconat@rc.unesp.br), bacharel em Química e doutor em Ciências (Físico-Química) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), é docente do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista em Rio Claro (IB/UNESP). **Edério Dino Bidóia** (ederio@rc.unesp.br), bacharel em Química e doutor em Ciências (Físico-Química) pela UFSCar, é docente do IB/UNESP.

Referências bibliográficas

COMPTON, R.G. e SANDERS, G.H.W. *Electrode potentials*. Nova Iorque: Oxford Science Publications, 1998.

DENARO, A.R. *Fundamentos de Eletroquímica*. Trad. J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blücher/Edusp, 1974. p. 59.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico e Científico, 1996. p.14.

MOORE, W.J. *Físico-química*. 4ª ed. Trad. H.L. Chun, I. Jordan e M.C. Ferreroni. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. v. 1, cap. 6 e 7.

PERUZZO, T.M. e CANTO, E.L. *Química*

na abordagem do cotidiano. São Paulo: Editora Moderna, 1997. p. 283.

Para saber mais

BOCCHI, N.; FERRACIN, L.C. e BIAGGIO, S.R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 3-9, 2000.

HIOKA, N.; MAIONCHI, F.; RUBIO, D.A.R.; GOTO, P.A. e FERREIRA, O.P. Experimentos sobre pilhas e a composição dos solos. *Química Nova na Escola*, n. 8, p. 36-38, 1998.

HIOKA, N.; FILHO, O.S.; MENEZES, A.J.; YONEHARA, F.S.; BERGAMASKI, K. e

PEREIRA, R.V. Pilhas de Cu/Mg construídas com materiais de fácil obtenção. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 40-44, 2000.

LOPES, A.R.C. Potencial de redução e eletronegatividade, obstáculo verbal. *Química Nova na Escola*, n. 4, p. 21-23, 1996.

TOLENTINO, M. e ROCHA-FILHO, R.C. O bicentenário da invenção da pilha elétrica. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 35-39, maio, 2000.

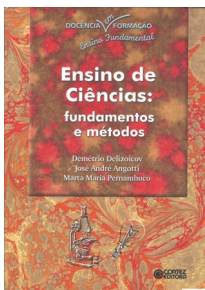
Na internet

http://www.funsci.com/fun3_en/electro/electro.htm.

Abstract: *Electrode Potential: an Arbitrary and Relative Measurement* – In this experiment, a non-conventional reference electrode, an orange, was used to measure the electrode potential of some metals immersed in a solution of their ions, emphasizing the arbitrary and relative nature of the electrode potential values listed in the electrochemical series.

Keywords: electrode potential, equilibrium potential, reference electrode, alternative chemistry teaching

Uma nova obra para o ensino de Ciências da Natureza



Em um contexto de mudanças na educação brasileira, principalmente pelas novas propostas curriculares e pelas diretrizes para a formação de professores da educação básica, o

livro *Ensino de Ciências: fundamentos e métodos*, elaborado pelos professores Demétrio Delizoicov, José André Angotti e Marta Pernambuco, recentemente lançado pela Editora Cortez, e que integra a coleção *Docência em Formação*, constitui uma obra singular e inédita. Os autores são licenciados em Física e doutores em Educação. Dedicam-se há muitos anos a pesquisar o ensino de Ciências e a formação de professores.

O livro reúne e integra diversos e importantes aspectos dos conhecimentos específicos da área de ensino de Ciências Naturais com o fazer pedagógico e didático, em sintonia com resultados de pesquisas da área de Educação em Ciências. Destina-se, portanto, aos cursos de formação de professores, aos alunos e futuros professores de Ciências e àqueles das áreas de Química, Física e Biologia que atuarão no Ensino Médio.

Os autores procuram tratar os fundamentos e métodos do ensino de Ciências, principalmente no contexto escolar. Os temas discutidos e a metodologia

adotada na elaboração da obra permitirão ao professor do Ensino Fundamental e ao seu docente formador, no Ensino Superior, usar este livro como instrumento pedagógico, de forma crítica e criativa. O livro aborda, de forma prazerosa e culta, temas e fenômenos do nosso cotidiano, de que geralmente a Física, a Química, a Biologia e a Geologia se ocupam e procuram explicar. Estes são tratados de forma didática, interligando-se a outras questões do saber, da tecnologia e das outras atividades humanas, determinadas sócio-historicamente. Tal abordagem interdisciplinar visa auxiliar a formação dos estudantes de forma que a Ciência sirva como um conteúdo cultural relevante para viver, compreender e atuar no mundo contemporâneo.

A estrutura do livro permite ao leitor, ao se defrontar com a proposta de temas científicos significativos, ir discutindo com os autores os diferentes aspectos conceituais e implicações práticas em situações de ensino-aprendizagem. Organizado em seis partes, busca em cada uma delas construir, explicitar e destacar as várias dimensões envolvidas na produção do conhecimento científico e da tecnologia e uma concepção para o ensino de Ciências, através do uso e da interpretação de situações significativas para os alunos. Cada parte é dividida em dois capítulos: o primeiro busca, através de um texto, dissertar e argumentar sobre pontos fundamentais de eixos estruturantes da formação e atuação docente, problematizando-os. A ênfase deste primeiro capítulo de cada uma das partes é a apresentação de

aspectos teóricos que, ao aprofundar a discussão das questões contemporâneas relativas à Educação em Ciências, fundamentam uma proposta de ensino. No segundo capítulo de cada uma das partes, que tem o sugestivo título *Instrumentação para o ensino*, são apresentadas atividades, articuladas ao texto, solicitando o trabalho de professores e alunos, que podem ser desenvolvidas em sala de aula e são orientadas por atividades de pesquisa. Essas são destinadas a subsidiar as práticas docente e discente na apropriação e implementação das proposições lançadas pelos autores e são organizadas em três itens: *Aprofundamentos para estudos*, *Desafios* e *Exemplares* – situações típicas que materializam as considerações efetuadas e com as quais docentes e licenciandos podem ter padrões para criar e propor outras atividades de ensino e aprendizagem. Além disso, os capítulos e suas partes fazem amplo uso de vínculos (impressos e digitais).

Enfim, a obra constitui-se num verdadeiro programa de ensino, fundamentado conceitualmente e ligado ao contexto social e tecnológico contemporâneo. Sua qualidade inegável contribuirá para que as mudanças na Educação, particularmente no ensino de Ciências, possam efetivamente se concretizar.

(Carlos Alberto Marques - UFSC)

Ensino de Ciências: fundamentos e métodos. Demétrio Delizoicov, José André Angotti e Marta Maria Pernambuco. São Paulo: Editora Cortez, 2003. 366 p. ISBN 8524908580.

Resenha