



Universidade da Beira Interior

Ciências

Como Interpretar o Potencial Normal de Redução

João Luís Dâmaso Pereira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
**Ensino de Física e Química no 3º Ciclo do Ensino Básico
e no Ensino Secundário**
(2º Ciclo de Estudos)

Orientador: Prof. Doutor Manuel Magrinho

Covilhã, 25 de Outubro de 2010

**Tese de Mestrado nas Áreas de
Física e Química**

Ano Lectivo: 2009/2010

O presente trabalho foi realizado por João Luís Dâmaso Pereira, sob a orientação do Prof. Doutor Manuel Magrinho, no âmbito da unidade curricular de **Estágio nas áreas de Física e Química**.

Termo de responsabilidade

Este trabalho foi o resultado de várias pesquisas em sítios da internet, livros da especialidade e em manuais escolares. Todo o seu conteúdo é da exclusiva responsabilidade do autor.

(João Luís Dâmaso Pereira)

Agradecimentos

Quero aproveitar este modesto espaço para agradecer a todas aquelas pessoas que me acompanharam e ajudaram no decorrer do meu trabalho de mestrado.

Nomeadamente, à Cristina, minha mulher, pela paciência demonstrada nos momentos mais difíceis.

Ao professor orientador prof. Doutor Manuel Magrinho pelos conhecimentos transmitidos e pela atenção demonstrada no decorrer deste ano lectivo.

Resumo

Neste trabalho faz-se uma revisão dos conceitos básicos de electroquímica, leccionados no ensino secundário e nos primeiros anos do ensino superior. Analisa-se a metodologia no ensino de conceitos como “eléctrodo positivo”, “eléctrodo negativo”, “ânodo”, “cátodo”, “potencial de redução”, “potencial de oxidação” e “eléctrodo de referência”.

Aplicam-se os métodos de potenciometria, de voltametria linear e voltametria cíclica no esclarecimento do significado físico do sinal da corrente e do potencial de eléctrodo.

Abstract

In this work we have done a review of basic concepts of electrochemistry, taught in secondary schools and early years of higher education. Analyzes the methodology in the teaching of concepts like “positive electrode”, “negative electrode”, “anode”, “cathode”, “potential reductions”, “oxidation potential” and “reference electrode”.

Apply methods of potentiometric, linear voltammetry and cyclic voltammetry in clarifying the physical meaning of the signal current and potential electrode.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Conceitos fundamentais	1
1.1.1. A equação de Nernst	1
1.1.2. Célula galvânica	2
1.1.3. Célula electrolítica	4
1.1.4. Cálculo da força electromotriz	5
1.1.5. Potencial padrão de eléctrodo	5
1.2. Tipos de Eléctrodos	6
1.2.1. O eléctrodo de trabalho	6
1.2.2. O eléctrodo auxiliar	7
1.2.3. O eléctrodo de referência	7
1.2.3.1. O eléctrodo de hidrogénio	7
1.2.3.2. Eléctrodo de prata/cloreto de prata	8
1.3. Técnicas experimentais em electroquímica	9
1.3.1. Potenciometria	9
1.3.2. Voltametria	11
1.3.2.1. Voltametria linear	13
1.3.2.2. Voltametria cíclica	14
2. Parte experimental	15
2.1. Material e reagentes	15
2.2. Montagem de um potencióstato rudimentar	16
2.3. Construção do eléctrodo de referência	17
2.4. Estudo do processo de oxidação/redução do cobre	18
3. Discussão	22
4. Conclusão	25
5. Bibliografia	26
Anexo I: Proposta para actividades de laboratório	28
Anexo II: Resumo enviado para apresentação de uma comunicação no XVI Encontro Luso-Galego de Química.	36

Lista de figuras

Figura 1	Célula Galvânica, com um eléctrodo de cobre e outro de zinco	3
Figura 2	Eléctrodo de Hidrogénio	8
Figura 3	Eléctrodo de Ag/AgCl	9
Figura 4	Divisor de potencial (rede de resistências)	10
Figura 5	Diagrama de ligação para o método de compensação	11
Figura 6	Célula de três eléctrodos	12
Figura 7	Tipos de voltametria	13
Figura 8	a) Variação de potencial em função do tempo em voltametria linear b) Voltograma	13
Figura 9	a) Variação de potencial em função do tempo em voltametria cíclica b) Voltograma	14
Figura 10	Ponte Wheatstonee	16
Figura 11	Diagrama do potenciómetro	17
Figura 12	Diagrama de ligação para a formação do cloreto de prata	18
Figura 13	Diagrama de ligação para o eléctrodo de cobre	19
Figura 14	Gráfico obtido a partir dos dados experimentais obtidos no processo de oxidação/redução do cobre com o potencióstato artesanal	20
Figura 15	Gráfico obtido a partir dos dados experimentais obtidos no processo de oxidação/redução do cobre com o potencióstato digital, Voltalab PGZ301	21
Figura 16	Potencial padrão do eléctrodo cobre	24

1. Introdução

A Electroquímica é o ramo da química que estuda as reacções que envolvem a transferência de electrões na interface eléctrodo/solução. Os primeiros estudos de electroquímica foram realizados por Luigi Galvani e Alessandro Volta. Em 1800, Alessandro Volta construiu a primeira pilha electroquímica, em que chapas de zinco e de cobre foram intercaladamente empilhadas em série, sendo separadas entre si por papel embebido em ácido sulfúrico, o electrólito. Este dispositivo é designado por célula galvânica ou célula voltaica (Costa, *et al*, 2005).

A célula galvânica ou voltaica é uma célula electroquímica que aproveita a espontaneidade de uma reacção de oxidação-redução para converter a energia química em eléctrica.

Fornecendo energia eléctrica de uma fonte de energia externa, aplica-se uma diferença de potencial nos eléctrodos da célula, forçando a alteração da direcção da corrente de electrões. Podemos converter energia eléctrica em energia química. Este tipo de célula electroquímica é denominado por célula electrolítica (Chang, 2002).

1.1. Conceitos Fundamentais

1.1.1. A Equação de Nernst

A Equação de Nernst, foi desenvolvida pelo químico e físico alemão Walther Hermann Nernst. Relaciona a *f.e.m.* de uma célula com a concentração dos reagentes e a pressão dos gases, diferentes do estado padrão, com os potenciais normais ou padrão dos eléctrodos. Não esquecer que a direcção da espontaneidade de uma reacção depende de vários factores, segundo o Princípio de Le Chatelier a variação da temperatura, da pressão e das concentrações das espécies faz alterar o estado de equilíbrio de uma reacção reversível.

A equação de Nernst surgiu das limitações ocorridas no uso das tabelas de potenciais normais ou padrão de eléctrodo. Esta relaciona o potencial do eléctrodo com o potencial do estado padrão e a disponibilidade dos reagentes, actividade e fugacidade, geralmente substituídas por concentração e pressão.

A equação de Nernst,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (1)$$

é constituída pela diferença de duas parcelas, a primeira, E° é o potencial padrão da célula, ou seja em condições padrão, e pode ser calculado com a expressão,

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2)$$

onde R é a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta, F a constante de Faraday e K é a constante de equilíbrio da reacção, para uma reacção em geral,



a constante de equilíbrio é dada pela seguinte expressão, onde as concentrações são as concentrações das espécies quando a reacção reversível se encontra em equilíbrio, elevadas ao seus respectivos factores estequiométricos.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4)$$

A segunda parcela, por vezes utilizada na forma de logaritmo decimal e à temperatura de 298 K toma a forma, $\frac{0,059}{n} \log Q$, onde n é o número de electrões transferidos na reacção e Q é o quociente da reacção, que para uma reacção em geral é dado pela expressão:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5)$$

A expressão do quociente de reacção é igual à constante de equilíbrio, só que aqui as concentrações não são as concentrações das espécies intervenientes, quando a reacção reversível se encontra no estado de equilíbrio, mas sim as concentrações em determinado momento da reacção.

À medida que a reacção progride na direcção da reacção directa a f.e.m. da célula diminui, pois à medida que a reacção avança as concentrações dos produtos aumenta e as concentrações dos reagentes diminuem, aumentando o valor de Q e, conseqüentemente a segunda parcela. Assim que as duas parcelas se igualam atinge-se o estado de equilíbrio, o quociente da reacção é igual à constante de equilíbrio, $Q = K$, e a f.e.m. da célula será zero.

1.1.2. Célula galvânica

Às células galvânicas, também se pode dar o nome de células voltaicas ou pilhas termoquímicas (Costa, *et al*, 2005). São dispositivos capazes de produzir energia eléctrica à custa de uma reacção de oxidação-redução espontânea.

As reacções de oxidação-redução que ocorrem nos eléctrodos são chamadas reacções de meia-célula, reacções de semi-pilha ou reacções de eléctrodo. O eléctrodo onde ocorre oxidação é chamado ânodo e o eléctrodo onde ocorre a redução é chamado cátodo.

Um exemplo concreto de uma célula galvânica é o da figura 1.

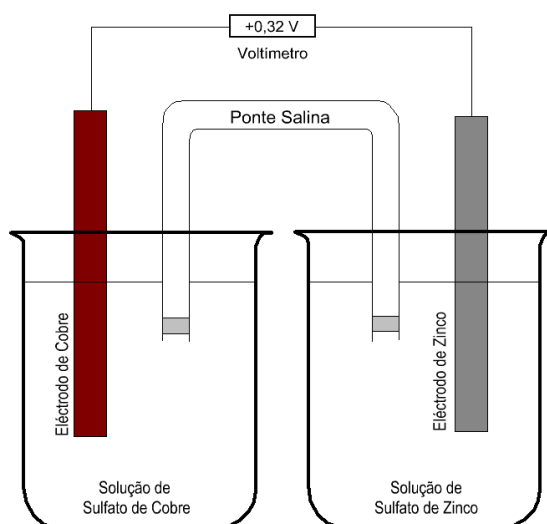
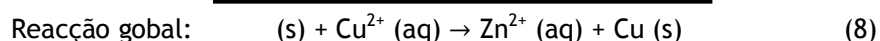
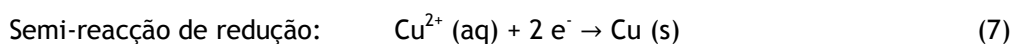
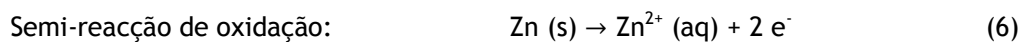


Figura 1 - Célula Galvânica, com um eléctrodo de cobre e outro de zinco.

É utilizado o eléctrodo de cobre mergulhado numa solução de sulfato de cobre. Neste ocorre a redução, é chamado de cátodo e é onde os electrões são transferidos no sentido do eléctrodo para a solução. O outro eléctrodo é de zinco mergulhado numa solução de sulfato de zinco. Neste ocorre a oxidação, é chamado de ânodo e é onde os electrões são transferidos no sentido da solução para o eléctrodo.

A reacção de oxidação-redução que ocorre nesta célula galvânica é o resultado das duas semi-reacções que ocorrem em simultâneo em cada semi-célula.

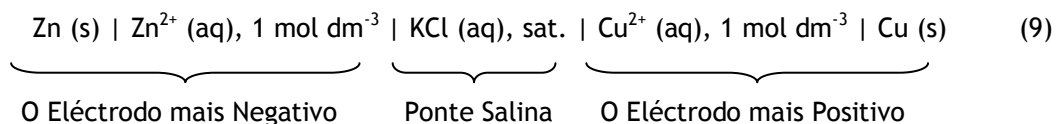


Se os dois eléctrodos estivessem no mesmo recipiente, o transporte de cargas entre os eléctrodos seria assegurada pelos electrólitos da solução. Mas como não é o caso, para garantir a electroneutralidade das soluções, efectuando o transporte interno de cargas entre os eléctrodos é necessário ligar fisicamente as duas meias-células por uma ponte salina.

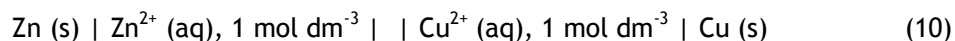
A ponte salina é constituída por um tubo em U que contém uma solução iónica permitindo a movimentação dos iões entre as duas meias-células, o que garante o equilíbrio

de cargas no sistema. A solução iónica escolhida para a ponte salina deve conter iões inertes que não reajam com os eléctrodos nem com os outros iões presentes nos electrólitos das duas meias-células.

De forma convencional a representação das células electroquímicas denomina-se por diagrama de pilha. No exemplo da célula galvânica utilizado, assumindo que as concentrações de cada um dos eléctrodos sejam de 1 mol dm^{-3} e que a ponte salina se encontra saturada, temos:



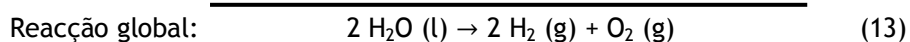
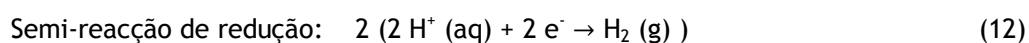
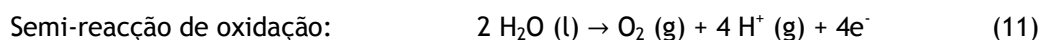
Os traços verticais representam as fases em contacto. Segundo a IUPAC representa-se primeiro o eléctrodo com o potencial mais negativo, seguido das fases em contacto, de forma sequencial, até ao eléctrodo com o potencial mais positivo. De notar que para especificar o funcionamento da célula galvânica não é obrigatório a identificação da solução iónica envolvida na ponte salina e neste caso o diagrama seria o seguinte:



1.1.3. Célula electrolítica

Contrariamente à célula galvânica, nas células electrolíticas a energia eléctrica é usada para forçar a ocorrência de uma reacção química não espontânea. Uma célula electrolítica é uma montagem experimental onde se realizam electrólises (Chang, *et al* 2005).

A electrólise da água é um exemplo de aplicação de uma célula electrolítica, nas condições atmosféricas (1 atm e 25 °C). A água não se decompõe espontaneamente em hidrogénio e oxigénio. As equações que traduzem o processo são (Costa, *et al*, 2005):



1.1.4. Cálculo da força electromotriz

Os valores dos potenciais normais ou padrão de cada uma das semi-células podem ser usados no cálculo do valor da força electromotriz de uma célula em condições padrão.

A força electromotriz pode ser considerada como a diferença dos potenciais normais ou padrão de eléctrodo das reacções de semi-célula que ocorrem em cada um dos eléctrodos. O potencial padrão da célula pode ser calculado com a expressão:

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{eléctrodo mais positivo}} - E^{\circ}_{\text{eléctrodo mais negativo}} \quad (14)$$

1.1.5. Potencial padrão de eléctrodo

A base de uma célula electroquímica é sempre uma reacção de oxidação-redução, que pode ser separada em duas semi-reacções: a oxidação no ânodo, onde ocorre a transferência de electrões da solução para o eléctrodo e a redução no cátodo, onde ocorre a transferência de electrões do eléctrodo para a solução. A corrente eléctrica surge pela diferença de potencial nos dois eléctrodos.

Para um mesmo eléctrodo o potencial que surgirá, será diferente consoante as condições de concentrações das soluções e pressão que se aplica.

Não é possível medir individualmente o potencial de cada um dos eléctrodos. O que se faz é atribuir arbitrariamente o potencial zero a um eléctrodo em particular e utilizá-lo para determinar os potenciais relativos de todos os outros eléctrodos, nas mesmas condições. Se as condições escolhidas forem as padrão este passar-se-á a denominar **potencial normal de redução, potencial padrão de redução ou potencial padrão de eléctrodo** (Costa, *et al*, 2005).

A IUPAC revogou o termo potencial padrão de oxidação e no seu lugar utiliza o termo potencial padrão de redução (FÍSICA.net).

O potencial padrão de eléctrodo (E°), numa reacção electroquímica, é definido como potencial padrão de uma célula electroquímica, em que o eléctrodo da semi-célula à esquerda no diagrama de pilha é o eléctrodo padrão de hidrogénio e o eléctrodo da direita é o eléctrodo em estudo.

“The standard potential of an electrochemical reaction, abbreviated as standard potential, is defined as the standard potential of a hypothetical cell, in which the electrode (half-cell) at the left of the cell diagram is the standard hydrogen electrode (SHE) and the electrode at the right is the electrode in question.”

Ou dito de outra forma, o potencial padrão de eléctrodo é o valor da força electromotriz padrão numa célula onde o eléctrodo à esquerda é o eléctrodo de hidrogénio que está a uma pressão normal e é oxidado a protões.

“The value of the standard emf of a cell in which molecular hydrogen under standard pressure is oxidized to solvated protons at the left-hand electrode.”

Ambas as definições definem o potencial padrão de eléctrodo e foram retiradas da referência (McNaught *et al.*, 1997):

No estado padrão a concentração das soluções é de 1 mol dm^{-3} e a pressão é de 1 bar, em unidades do Sistema Internacional a pressão tem o valor de 1×10^5 Pascal. Na maior parte das tabelas os valores de potenciais padrão de eléctrodo são tabelados, à temperatura padrão de 298 K.

A palavra reversível significa que o sistema está em equilíbrio na superfície do eléctrodo, sendo possível aplicar a equação de Nernst para qualquer potencial (Brett *et al.*, 1996).

1.2. Tipos de Eléctrodos

Seja para uma célula galvânica ou para uma célula electrolítica ou mesmo para o estudo voltamétricos, são necessários eléctrodos. Existem uma grande variedade de eléctrodos consoante a sua utilização.

1.2.1. O eléctrodo de trabalho

No estudo de células electroquímicas, normalmente interessa-nos estudar uma das semi-reações e o eléctrodo onde ocorre. A esse eléctrodo dá-se o nome de eléctrodo de trabalho (Allen *et al.*, 2001). O eléctrodo de trabalho é o eléctrodo que controla o potencial e em que se mede a intensidade da corrente. Na maioria das experiências electroquímicas, o eléctrodo de trabalho é um material inerte, estável nos potenciais de trabalho, como o ouro, platina, carbono vítreo.

Em experiências de corrosão, o eléctrodo de trabalho é uma amostra de metal a oxidar, corroer. Em geral, o eléctrodo de trabalho não é a estrutura de metal que se está a estudar na realidade, em vez disso utiliza-se uma pequena amostra para representar a estrutura, pois por vezes na realidade as dimensões deste tipo de eléctrodo não são utilizáveis em laboratório.

1.2.2. O eléctrodo auxiliar

O eléctrodo auxiliar fecha o circuito na célula. Em experiências de laboratório, o eléctrodo auxiliar (contra-eléctrodo) é um condutor inerte como platina ou grafite (Raíen), com superfície consideravelmente superior ao eléctrodo trabalho, de forma a permitir uma transferência de electrões com uma sobretensão mínima.

1.2.3. O eléctrodo de referência

Um bom eléctrodo de referência necessita de ter um potencial que seja estável com o tempo e com a temperatura e que não seja alterado por pequenas perturbações do sistema, ou seja, pela passagem da corrente eléctrica. Na prática o potencial de um eléctrodo de referência depende apenas da temperatura do meio onde é realizada a medida.

Um eléctrodo de referência ideal apresenta um potencial conhecido e constante em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio, mesmo com a passagem de pequenas correntes. É desejável que este eléctrodo seja robusto, de fácil construção e insensível à composição da solução em estudo. Um exemplo de um eléctrodo de referência pode ser um eléctrodo metálico numa solução com aniões que formam uma solução pouco solúvel, como é o caso do eléctrodo de calomelanos onde o mercúrio(II) forma um sal pouco solúvel com o ião cloreto.

O eléctrodo de referência utiliza-se na medição do potencial do eléctrodo de trabalho. No eléctrodo de referência, o potencial tem um valor conhecido, relativamente ao eléctrodo padrão de hidrogénio (Brett et al., 1996).

1.2.3.1. O eléctrodo de hidrogénio

O eléctrodo padrão de hidrogénio é o eléctrodo mais importante pois é utilizado para a definir a escala de potenciais de eléctrodo padrão. É facilmente reprodutível, apresentando diferenças de apenas 10 μV entre diferentes eléctrodos de hidrogênio.

Faz-se borbulhar hidrogénio gasoso numa solução de ácido de ácido clorídrico a 25 °C. O eléctrodo de platina funciona como condutor eléctrico para o circuito exterior e proporciona a superfície na qual poderá ocorrer a dissociação das moléculas de hidrogénio:



Em condições padrão, o potencial de eléctrodo é definido como sendo exactamente zero (Chang, *et al* 2005), independentemente da temperatura:

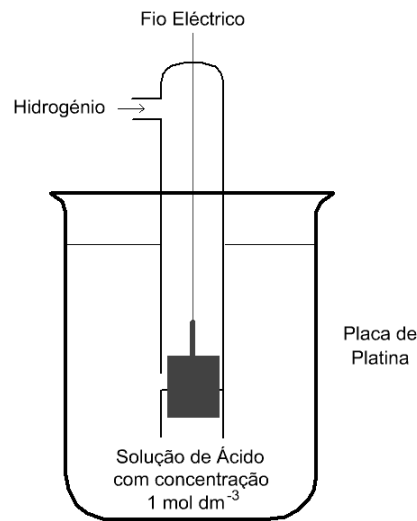
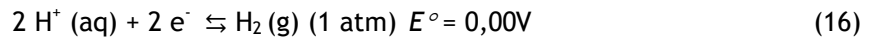


Fig. 2 - Eléctrodo de Hidrogénio

A representação formal de um potencial padrão de eléctrodo é feita de modo a que fique clara a reacção envolvida e, para o caso do hidrogénio, vem: (Costa, *et al*, 2005)

$$E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V} \quad (17)$$

Será possível elaborar uma tabela com os padrões de eléctrodo a partir de outro eléctrodo de referência e em condições diferentes às padrão, os valores serão diferentes mas deverá seguir a mesma sequência de *f.m.e.*

1.2.3.2. Eléctrodo de prata/cloreto de prata

Este eléctrodo é formado por um fio de prata, Ag, sobre o qual se deposita uma camada de cloreto de prata, AgCl, por via electroquímica, numa solução de cloreto de sódio, NaCl ou cloreto de potássio, KCl, onde o fio de prata actua como ânodo, esquematicamente temos,

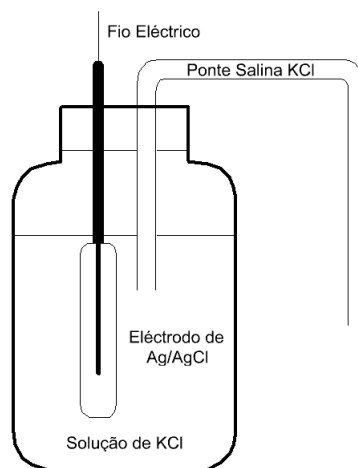


Figura 3 - Eléctrodo de Ag/AgCl

Este eléctrodo pode ser preparado pela deposição electrolítica, de uma camada de cloreto de prata, sobre um fio de prata.

O potencial de equilíbrio do eléctrodo de prata/cloreto de prata a 25 °C é dado pela expressão:

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = 0,2223 - 0,05916 \log [\text{Cl}^-] \quad (18)$$

Para concentrações unitárias do ião cloreto, a 25°C, o valor de potencial é aproximadamente de +0,22 V relativamente ao eléctrodo normal ou padrão de hidrogénio. Como o potencial do eléctrodo depende da concentração dos iões cloro, este dependerá muito da salinidade da solução. Este tipo de eléctrodo pode ser utilizado para medidas de potencial em temperaturas maiores que 75 °C (Biblioteca Digital ILCA).

1.3. Técnicas experimentais em electroquímica

1.3.1. Potenciometria

Potenciometria ou método potenciométrico de análise química é um método que se baseiam na medida da diferença de potencial de uma célula electroquímica na ausência de corrente.

No caso mais simples, o analito é uma espécie electroactiva que participa numa pilha galvânica. Uma espécie electroactiva pode doar ou receber electrões com o eléctrodo.

O uso de eléctrodos para medir potenciais eléctricos que fornecem informações químicas é chamado de potenciometria (David, 2005).

É um método utilizado para detectar o ponto final de titulações específicas, chamada de titulação potenciométrica, ou para a determinação directa de um determinado constituinte em uma amostra, através da medida do potencial de um eléctrodo.

Por ser um equipamento relativamente simple e barato pode ser utilizado para o estudo de potenciais de eléctrodo.

Há várias formas de medir o potencial de uma célula, cada uma delas com as suas vantagens e desvantagens. Em geral, a diferença de potencial pode ser medida entre os dois eléctrodos numa célula com um voltímetro digital de alta impedância. Embora este não seja o método mais utilizado, pois a corrente que passa no circuito apesar de muito baixa existe, e provoca um desequilíbrio no sistema. Na figura 4 está representado o esquema de um voltímetro digital. Este é constituído por um divisor de potencial, um conversor de corrente alternada para corrente contínua, um conversor analógico-digital e um mostrador. O divisor de potencial consiste numa rede de resistências e permite a medida de uma maior escala de potenciais, as resistências utilizadas são todas de precisão.

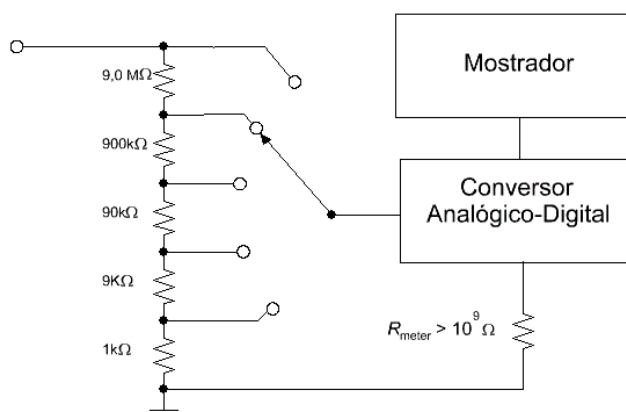


Figura 4 - Divisor de potencial (rede de resistências)

Apesar de um voltímetro digital proporcionar medições rápidas e precisas relativamente precisas de potencial, o uso tradicional de circuitos potenciômetros é ainda muito comuns em muitos laboratórios de físico-química. Isto porque um potenciômetro permite a obtenção de medições muito mais precisas sobre uma grande escala de potenciais. Por exemplo um voltímetro 5-decade na sua escala, mais sensível, de 20 mV tem uma resolução de 1 μV , mas na escala de 2 V apenas consegue medir valores de potencial com uma resolução de 100 μV (Shoemaker, 1989).

O princípio de um potenciômetro baseia-se no método de compensação ou método de Poggebdorf (e-física). É construído à volta de numa resistência variável, como está representado na figura 5. Nessa resistência variável, uma corrente constante flui entre A B, a

diferença de potencial entre A e C deve ser exactamente proporcional ao comprimento de AC (Shoemaker, 1989).

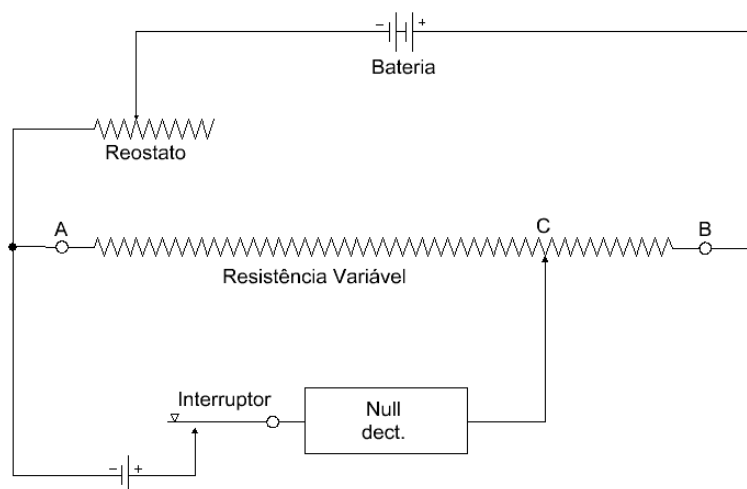


Figura 5 - Diagrama de ligação para o método de compensação

Este potencial mede-se em volts (V), onde 1 V é igual a 1 joule/coulomb (J/C), e é a medida da energia disponível para transportar externamente cargas entre os eléctrodos (Allen *et al.*, 2001).

1.3.2. Voltametria

A Voltametria engloba um conjunto de métodos electroanalíticos, em que a informação sobre as características da solução é obtida através da medida da intensidade da corrente eléctrica que surge no eléctrodo de trabalho ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e um eléctrodo auxiliar.

Em contraste, as medidas potenciométricas são efectuadas em condições para as quais a corrente tende para zero e em que não existe polarização.

Na voltametria o parâmetro ajustado é a diferença de potencial, U , aplicado e o parâmetro medido é a intensidade da corrente eléctrica resultante I .

Para se realizar uma voltametria são necessários os seguintes equipamentos:

1. Célula constituída por três eléctrodos:
 - Eléctrodo de trabalho;
 - Eléctrodo de referência;
 - Eléctrodo Auxiliar.

2. Fonte de alimentação variável entre 0 a $\pm 3,0$ V, com incrementos de centésimos de volts.
3. Amperímetro (0 a ± 100 mA), com sensibilidade de até 0,01 mA.
4. Aparelho automatizado, onde o potencial é variado continuamente, sobre um intervalo desejado, e a corrente é registada, potenciôstato.

Um potenciômetro rudimentar pode ser contruído com o material descrito nos pontos 2, 3 e 4.

O princípio de funcionamento de um potenciostato está representado esquematicamente na figura a 6 (Universidade Federal do Pará):

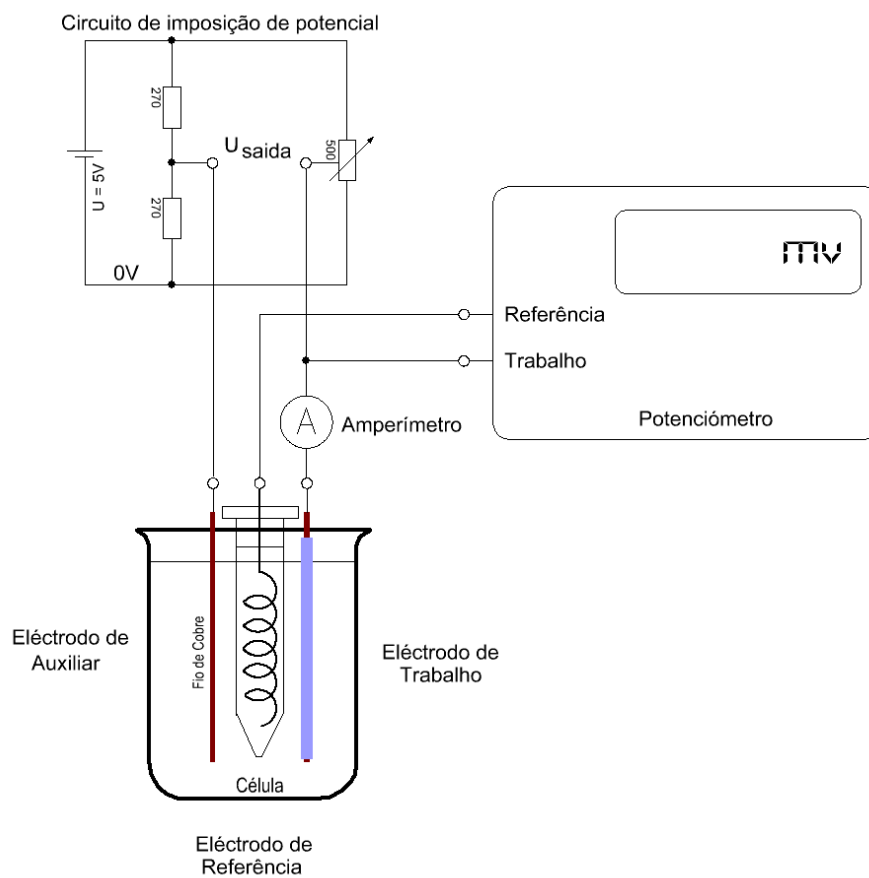


Figura 6 - Célula de três eléctrodos

Neste tipo de células a corrente passa entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo auxiliar. O eléctrodo auxiliar pode ser de qualquer tipo, porque as suas propriedades não afectam o comportamento do eléctrodo de estudo. Usualmente é utilizado um eléctrodo que não produza substâncias por electrólise que possam alcançar a superfície do eléctrodo de trabalho, causando interferências (Allen *et al.*, 2001).

O registo a intensidade da corrente em função da diferença de potencial, é efectuado num gráfico denominado por voltamograma a figura 8 - b) é um exemplo.

A primeira técnica voltamétrica a ser utilizada foi a polarografia, descoberta em 1922 por Jaroslav Heyrovsky, em que os dados são obtidos por registo da intensidade de corrente em função do potencial aplicado (Universidade Federal do Pará).

A forma na qual o potencial é aplicado, e conseqüentemente a forma como o sinal analítico, a corrente, é adquirido, irá denominar o tipo de técnica voltamétrica em questão.

A figura seguinte mostra as várias técnicas voltamétricas, mostrando os diferentes sinais de excitação.

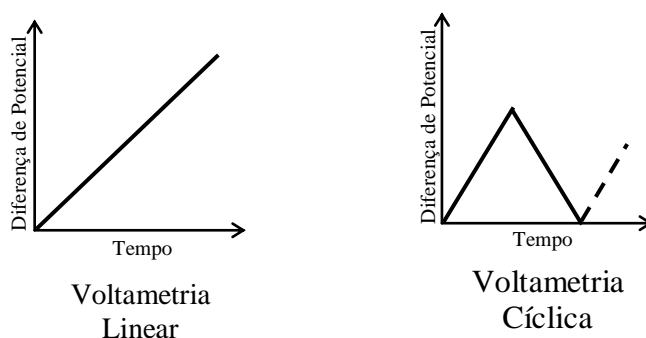


Figura 7 - Tipos de voltametria

1.3.2.1. Voltametria linear

Em voltametria de varrimento linear (LSV - Linear Sweep Voltammetry), o varrimento de potencial é feito apenas numa direcção, parando num valor escolhido. A direcção do varrimento pode ser positiva ou negativa e a velocidade do varrimento pode ter qualquer valor (Brett *et al.*, 1996).

A figura 8 - a) representa a forma como potencial varia numa voltametria de varrimento linear e a figura 8 - b) é o respectivo voltagrama (University of Cambridge).

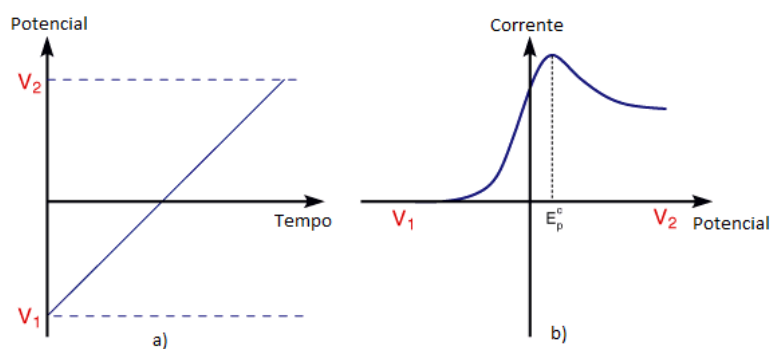


Figura 8 - a) Variação de potencial em função do tempo em voltametria linear.
b) Voltagrama

1.3.2.2. Voltametria cíclica

Em voltametria cíclica (CV - Cyclic Voltammetry) ao eléctrodo de trabalho é aplicado linearmente uma diferença de potencial em rampa como mostra a figura:

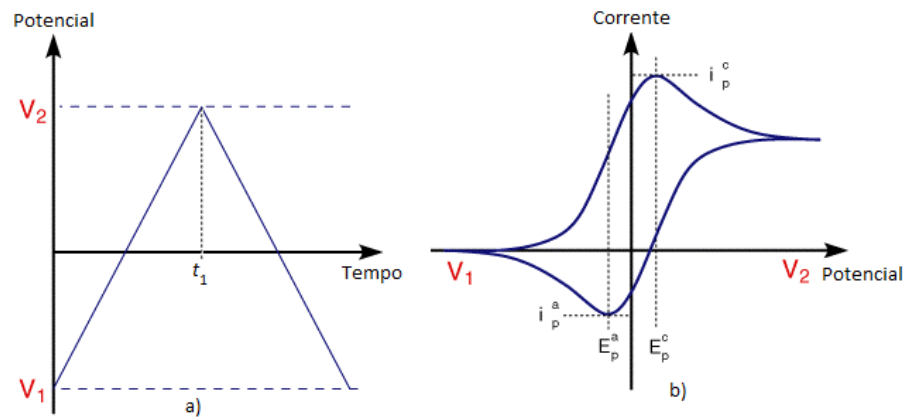


Figura 9 - a) Variação de potencial em função do tempo em voltametria cíclica.
b) Voltograma

Quando a CV atinge um determinado potencial V_2 , em t_1 , inverte-se o potencial no eléctrodo de trabalho até ao potencial de V_1 . Esta inversão realiza-se várias vezes durante a mesma voltametria, podendo alterar-se o tempo de varrimento. Com a corrente medida no eléctrodo de trabalho e o potencial que se lhe aplica, realiza-se um voltograma semelhante ao seguinte ao da figura 9 - b) (University of Cambridge).

2. Parte experimental

Uma boa assimilação de conceitos e fenómenos em ciências passa necessariamente pela aprendizagem experimental.

Os equipamentos necessários para o estudo das bases da electroquímica são, geralmente, dispendiosos e não estão disponíveis nos laboratórios das nossas escolas.

Com utilização de materiais que geralmente desejamos descartar, como é o caso de copos de iogurte ou carregadores de telefones celulares fora de uso, é possível construir o equipamento necessário.

O processo de construção destes equipamentos pode ser tão importante como o estudo dos fenómenos electroquímicos, pois permite aos alunos o entendimento dos princípios de funcionamento de um potencióstato.

Com este tipo de aprendizagem, os alunos podem olhar para os equipamentos de laboratório como algo mais que uma “caixa mágica com botões on/off”. Quando se executa uma experiência, é bom saber como são obtidos os resultados de forma a poder interpretá-los, estejam eles correctos ou errados!

2.1. Material e reagentes

Para a elaboração desta montagem procuramos de utilizar materiais fáceis de encontrar e economicamente acessíveis.

Os Materiais necessários:

- uma placa de ensaios perfurada;
- duas resistências fixas de 270 Ω ;
- uma resistência variável de 500 Ω ;
- fios de ligação;
- carregador de telemóvel usado;
- Potenciómetro - medidor de pH;
- Multímetro;
- Copo de iogurte (de vidro);
- Espuma de protecção (utilizada no transporte de material electrónico).

Os reagentes necessários:

- Ácido nítrico HNO_3 ;
- Cloreto de potássio KCl ;
- Sulfato de cobre penta-hidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- Ácido sulfúrico H_2SO_4 ;
- Álcool etílico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

2.2. Montagem de um potenciômetro rudimentar

Um potenciômetro é constituído por uma fonte de energia eléctrica, um potenciômetro (medidor de potencial) e uma célula de estudo.

A fonte de energia eléctrica foi construída segundo a configuração de uma “ponte de Wheatstone”

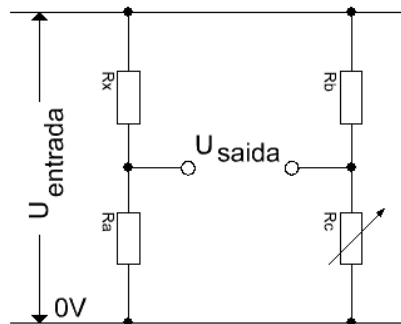


Figura 10 - Ponte de Wheatstone

A ponte de Wheatstone consiste de dois divisores de tensão. É normalmente usada para calcular o valor de uma resistência R_x , conhecendo o valor das resistências fixas R_a e R_b . Para tal basta ajustar R_c até que a $U_{\text{saída}}$ desse divisor seja igual ao $U_{\text{saída}}$ do divisor que contém R_x . Quando esses valores se tornarem iguais, a razão $\frac{R_x}{R_a}$ será igual à razão $\frac{R_b}{R_c}$, podendo-se então calcular o valor de R_x pela expressão:

$$R_x = \frac{R_a \times R_b}{R_c} \quad (19)$$

A nossa fonte de energia eléctrica foi construída a partir do esquema de ligação de uma ponte de Wheatstone, com duas resistências fixas de 270Ω e uma variável de 500Ω . Um carregador de telemóvel forneceu-nos o potencial de 5 volts e uma corrente de 100 mA.

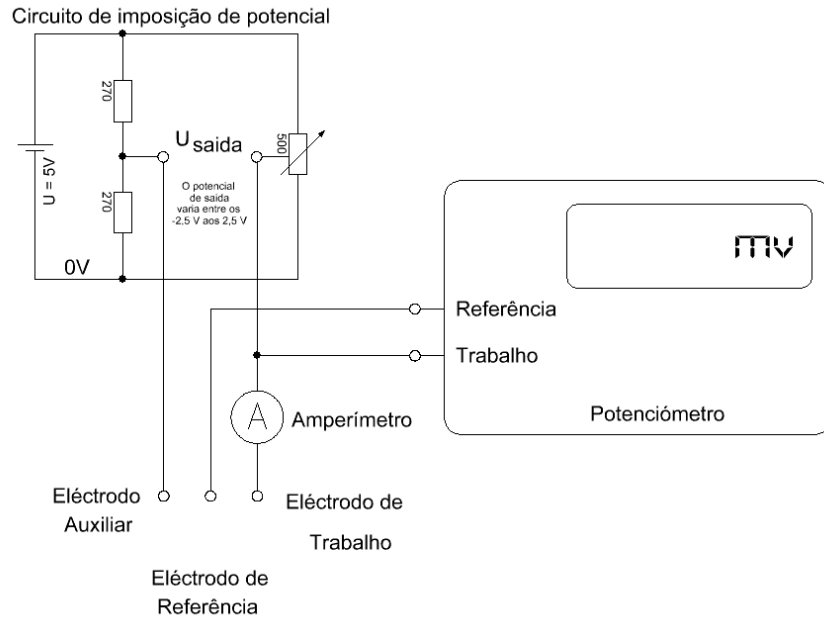
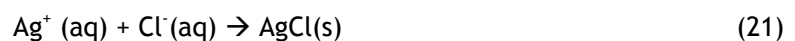


Figura 11 - Diagrama do potenciômetro

2.3. Construção do eléctrodo de referência

O eléctrodo de referência utilizado foi o eléctrodo de prata/cloreto de prata. Para a sua construção, cortou-se 20 cm de fio de prata com um diâmetro de 0,5 mm e com um grau de pureza de 99%. Enrolou-se esse fio de prata em espiral numa chave com 2 mm de diâmetro, cortou-se um fio de cobre com 10 cm de comprimento e retirou-se o isolamento. Lavou-se os dois fios com uma solução de ácido nítrico em 1/1 (100 mL de água com 100 mL de ácido nítrico). Colocou-se dentro de um copo de vidro de iogurte uma solução de cloreto de potássio e os dois fios, ligou-se a fonte a um potencial de 352 mV durante uma hora, conforme a figura 12, para que haja a formação de cloreto de prata no fio de prata. As reacções que ocorrem são:



O diagrama de ligação:

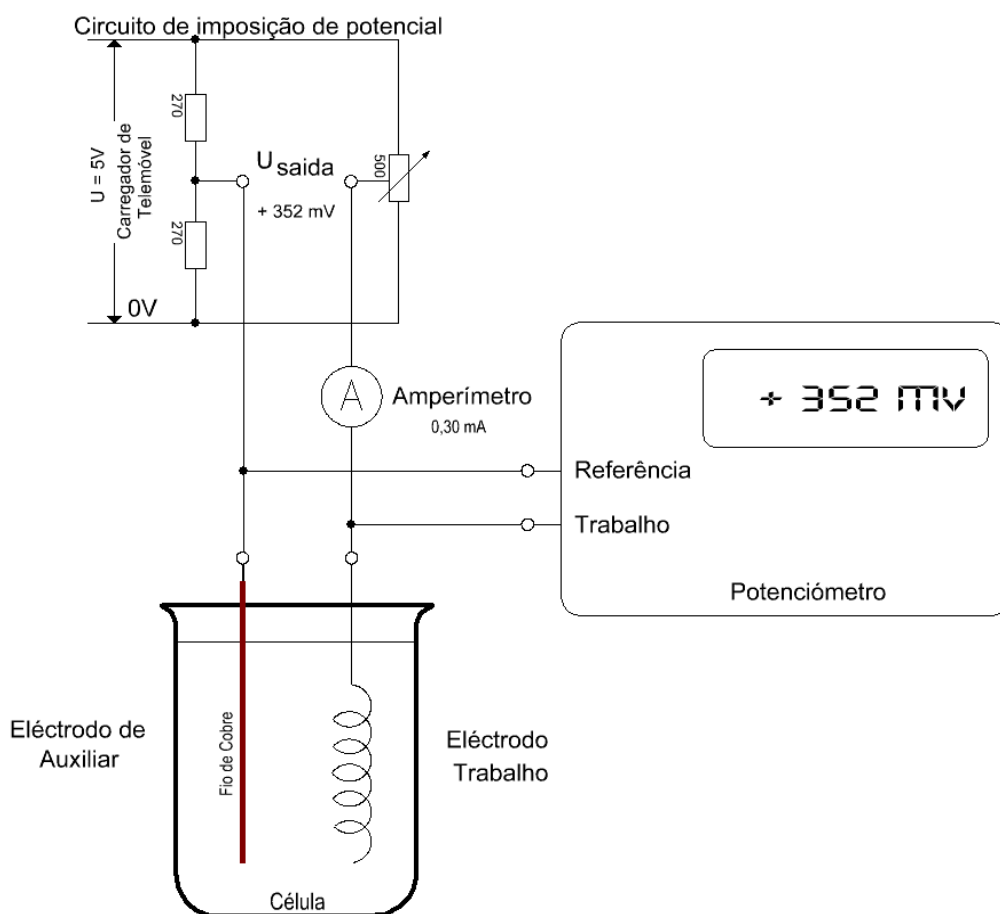


Figura 12 - Diagrama de ligação para a formação de cloreto de prata

Por fim, tapou-se a ponta de uma tampa de pipeta com fio de algodão de forma a que solução não saia, mas que permita a troca iónica da solução. Colocou-se o eléctrodo de prata coberto com cloreto de prata dentro da tampa de pipeta, encheu-se com solução de cloreto de potássio e tapou-se.

Para testar a sua eficácia colocou-se numa solução cloreto de potássio e com um eléctrodo de referência e mediu-se o potencial de 20 mV e verificou-se que esse potencial era estável, ou seja, o valor manteve constante com o tempo. Comprovando-se assim que cumpre os requisitos necessários para um eléctrodo de referência.

2.4. Estudo do processo de oxidação/redução do cobre

A célula foi construída num copo de iogurte, com três eléctrodos, o eléctrodo de trabalho, o eléctrodo auxiliar e o eléctrodo de referência.

O eléctrodo de trabalho é constituído por um fio eléctrico de cobre com 10 cm de comprimento, no qual não se retirou o isolamento plástico, apenas se limpou com uma lixa de água a ponta desse, ficando uma pequena superfície de cobre a descoberto. O eléctrodo auxiliar é constituído por um fio eléctrico de cobre com 10 cm de comprimento, no qual se retirou todo o isolamento plástico. Limpou-se primeiramente com uma lixa de água e em seguida colocou-se dentro de uma solução de ácido nítrico, para que fosse removido todo o cobre oxidado e eventuais gorduras.

O pontenciómetro utilizado para medir o potencial, foi o medidor de pH, 744 da Ω Metrohm.

A montagem da célula para o eléctrodo de cobre foi realizada, conforme o seguinte diagrama:

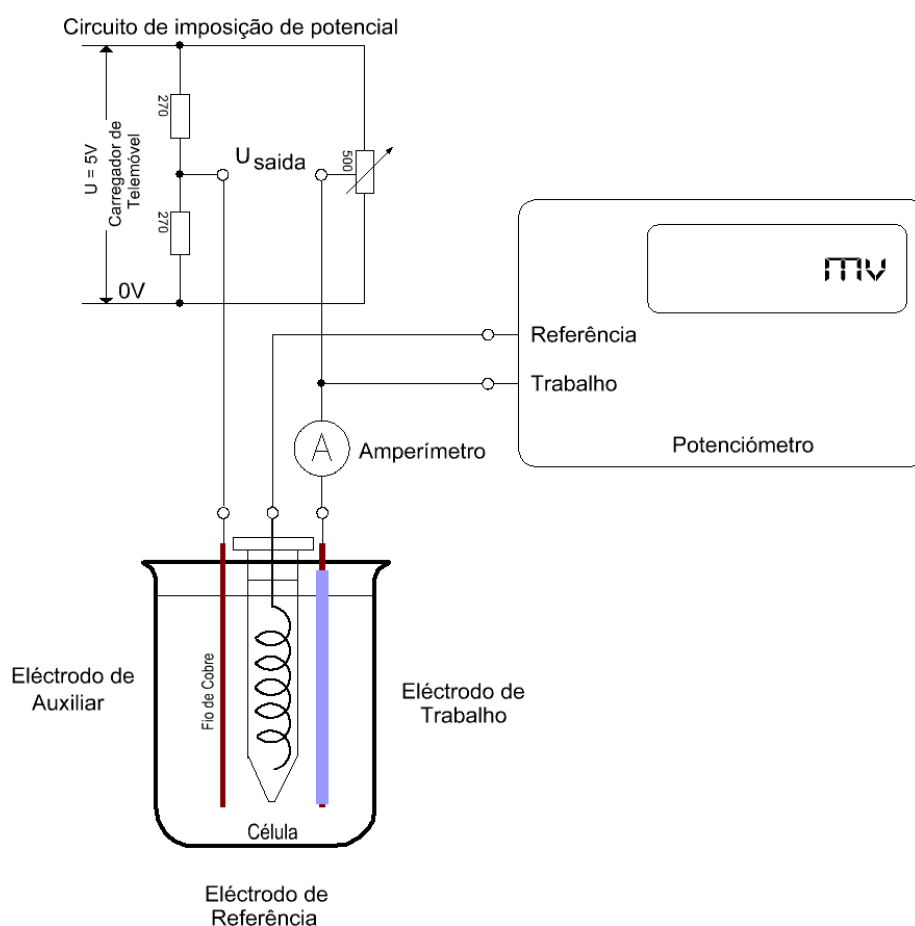


Figura 13 - Diagrama de ligação para o eléctrodo de cobre

A solução utilizada como electrólito foi o sulfato de cobre, que para um litro de solução contém 150 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 mL de H_2SO_4 e 50 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Os valores obtidos experimentalmente para o processo de oxidação/redução do cobre foram os seguintes:

Corrente /mA	Potencial /V	Corrente /mA	Potencial /V	Corrente /mA	Potencial /V
1,002	0,095	0,363	0,069	0,014	0,043
0,967	0,093	0,332	0,067	0,002	0,041
0,923	0,091	0,296	0,065	0,000	0,040
0,867	0,089	0,271	0,063	-0,005	0,039
0,800	0,087	0,235	0,061	-0,014	0,037
0,763	0,085	0,206	0,059	-0,028	0,035
0,699	0,083	0,173	0,057	-0,040	0,033
0,638	0,081	0,125	0,055	-0,055	0,031
0,569	0,079	0,109	0,053	-0,076	0,029
0,534	0,077	0,091	0,051	-0,082	0,027
0,491	0,075	0,073	0,049	-0,094	0,025
0,445	0,073	0,051	0,047	-0,112	0,023
0,408	0,071	0,035	0,045	-0,120	0,021

Tabela 1 - Dados obtidos experimentalmente no processo de oxidação/redução do cobre com o potenciômetro artesanal

Com os valores registados foi possível construir o seguinte voltograma do cobre, figura 14.

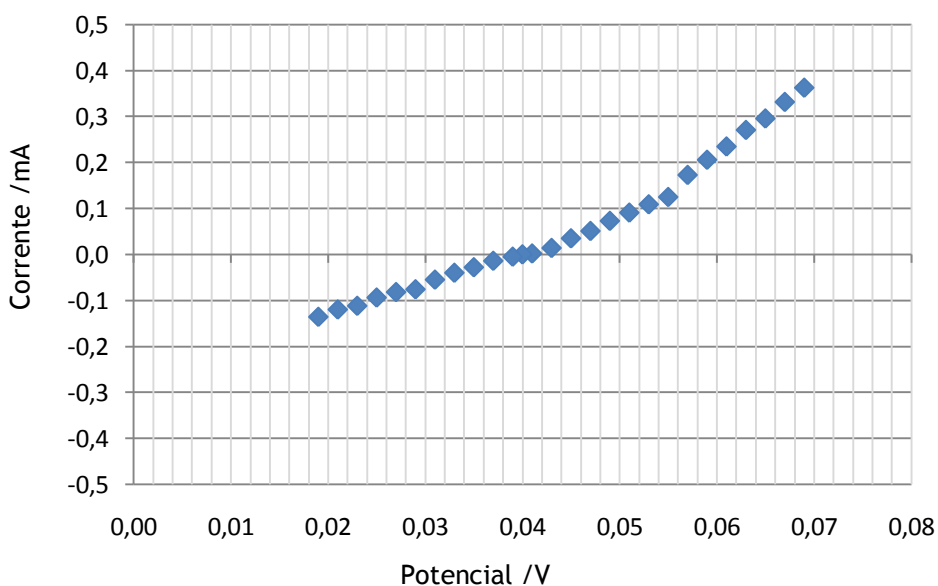


Figura 14 - Gráfico obtido a partir dos dados experimentais obtidos no processo de oxidação/redução do cobre com o potenciômetro artesanal

Utilizando um potenciômetro digital Voltalab PGZ301 obteve-se o seguinte voltograma, figura 15.

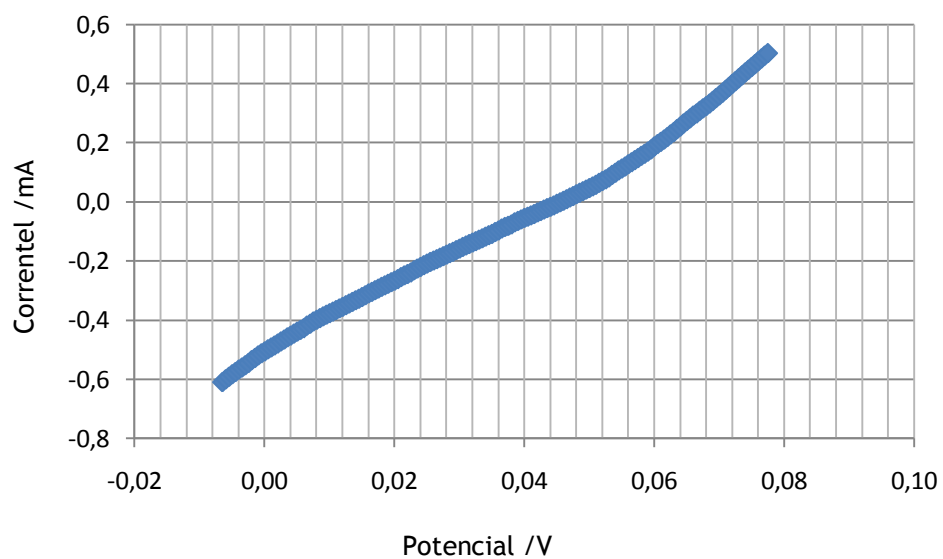


Figura 15 - Gráfico obtido a partir dos dados experimentais obtidos no processo de oxidação/redução do cobre com o potenciostato digital, Voltalab PGZ301

Os gráficos obtidos foram concordantes em ambas as experiências o que mostra que é possível realizar uma voltametria em sala de aula, utilizando material de uso comum, barato acessível.

3. Discussão

Da leitura de vários livros e sítios da internet deparamo-nos com uma falta de consenso em termos e explicações no que concerne aos princípios electroquímicos.

Na página 53 do manual escolar *Jogo de Partículas* (Dantas, et al 2009), encontra-se referência à distinção entre potencial padrão de oxidação com potencial padrão de redução. “*Note-se, no entanto, que o termo potencial padrão (E°) refere-se sempre ao potencial padrão de redução, ou potencial normal de redução (p.n.r).*”

Sempre que se quiser referir o potencial normal de oxidação usar-se-á a notação $E^{\circ}_{\text{oxidação}}$.”

Novamente no manual escolar *Química 12º Ano* encontra-se “*Como o potencial normal de oxidação de uma semi-célula é simétrico do seu potencial normal de redução, em termos de potenciais normais de eléctrodo...*”.

No livro de Química Geral de Atkins e Beran, utilizado na formação de base de professores de Química (Atkins et al., 1992), pode-se ler na página 668 a seguinte afirmação, “*Oxidation and reduction potentials. Of the measured 1.10 V for the potential, +0.76V is due to the oxidation of the Zn^{2+}/Zn couple; this contribution of the cell potential is the standard oxidation potential of zinc. If we were to write the half-reaction in reverse, which would imply that we were considering the reduction of the Zn^{2+}/Zn redox couple, there would be a corresponding change in sign of its electrode potential. The value $E^{\circ} = -0.76$ V associated with the reduction of the Zn^{2+}/Zn redox couple is called the standard reduction potential of the Zn^{2+}/Zn couple.*”

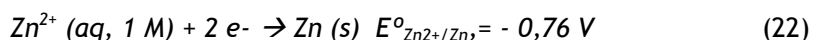
Cuja tradução é:

“Potenciais de oxidação e de redução. A medida do potencial da célula é de 1,10 V, onde +0,76 V é o contributo da oxidação do par redox Zn^{2+}/Zn ; Este contributo para a célula é o potencial padrão de oxidação do zinco. Se escrevermos a semi-reação inversa, na qual consideramos a redução do par redox Zn^{2+}/Zn , a esta corresponde uma troca de sinais no potencial dos eléctrodos. O valor de $E^{\circ} = -0,76$ V está associado à redução do par redox Zn^{2+}/Zn e é denominado por potencial padrão de redução.”

Nestas citações encontra-se o termo potencial padrão de oxidação e o termo potencial padrão de redução, termos que não fazem qualquer sentido sob o ponto de vista de um eléctrodo. Se neste caso ocorre a oxidação no eléctrodo de zinco e a redução no eléctrodo de cobre, o mesmo não aconteceria se a célula fosse constituída por um eléctrodo de zinco e outro de magnésio. Neste caso, a oxidação dar-se-ia no eléctrodo de magnésio e a redução no eléctrodo de zinco. Passaríamos a ter dois termos diferentes para um mesmo eléctrodo. Além disso referem que aquando da redução do zinco, em vez da oxidação, basta trocar o sinal de E° .

Na quinta edição do manual universitário “Chemistry” de Raymond Chang (Chang, 1994) para explicar o cálculo da *f.e.m.* padrão de uma célula é citada a seguinte afirmação,

“...Portanto o potencial de oxidação padrão do zinco é 0,76 V. Podemos obter o potencial de redução padrão do zinco, $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, invertendo a semi-reação de oxidação:



Este resultado corresponde a uma situação geral: sempre que se inverte uma semi-reação, E° muda de sinal.”

Aqui volta a aparecer potencial padrão de oxidação e potencial padrão de redução, como potenciais distintos e ainda mais problemático referem que um é o simétrico do outro. Não faz qualquer sentido, se estamos a falar do mesmo eléctrodo.

Mas na oitava edição (Chang, *et al* 2005) já não fazem referência ao potencial de oxidação, resolveram abordar o tema de uma forma mais correcta.

“...Por convenção, a f.e.m. padrão da célula, $E^{\circ}_{\text{célula}}$ é o resultado da combinação anódica e da contribuição catódica e é dado por:

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ânodo}} \quad (23)$$

em que, $E^{\circ}_{\text{cátodo}}$ e $E^{\circ}_{\text{ânodo}}$ são ambos os potenciais de redução padrão dos eléctrodos.”

Aqui sim já dizem que ambos são potenciais de redução padrão e já não há qualquer falta de coerência.

Para explicarmos o potencial padrão de eléctrodo podemos recorrer à seguinte reacção, para o eléctrodo de cobre,



Pelo Princípio de Le Chatelier quando a reacção se encontra em equilíbrio a velocidade da reacção directa e inversa são iguais. Em condições padrão quando se aplica externamente uma diferença de potencial de + 0,34 V o fluxo de electrões será nulo, ou seja a corrente será nula. Este potencial de + 0,34 V é o medido numa célula galvânica relativamente ao eléctrodo de hidrogénio em condições padrão.

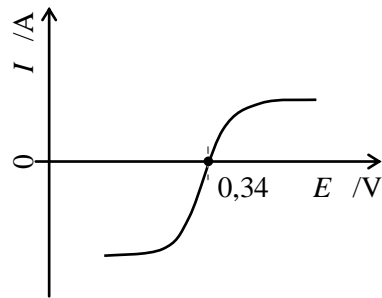


Figura 16 - Potencial padrão do eléctrodo cobre

4. Conclusão:

Terminada a análise de diversas fontes deparamo-nos com uma grande falta de coerência de termos e noções básicas dos princípios electroquímicos. Existe uma notória falta de atenção da IUPAC e dos autores dos manuais escolares relativamente a este assunto.

Toda esta falta de consenso resulta em confusão e dificuldades acrescidas para quem aprende e para quem ensina.

Para transmitir o conceito de potencial de eléctrodo pode-se recorrer ao Princípio de Le Chatelier aplicado aos electrões envolvidos na reacção. Para potenciais positivos retiramos electrões e a reacção desloca-se no sentido da reacção da oxidação do metal. Para potenciais negativos adicionamos electrões e a reacção desloca-se no sentido da redução do metal.

Para complementar o estudo do conceito de potencial de eléctrodo pode-se executar uma experiência com equipamento económico e acessível.

5. Bibliografia

Allen J.B. e Larry R.F.. (2001). *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. second edition, John Wiley & Sons. New York. pp.20, pp21, pp 34

Atkins P.W., Beran J. A.. (1992). *General Chemistry*. second edition, SCIENTIFIC AMERICAN BOOKS. pp. 668.

Brett A.M.O., Brett C.M.A. (1996). *Electroquímica Princípios, Métodos e aplicações*. Livraria Almedina. Coimbra. pp.1-2.

Chang R. College W.. (2002). *Química*, 7ª edición, McGrawHill. Colombia. pp.769, pp793.

Chang R., Cruickshank, B.. (2005). *Química*. 8ª edição, McGrawHill. Madrid. pp.803, pp.804 pp.825

Chang R.. (1994). *Química*. 5ª edição, McGrawHill. Madrid. pp. 861.

Costa A., Costa A.M., Ferreira A.M.. (2005). *Química 12º Ano*. Plátano Editora, S. A. Lisboa. pp.116-117, pp.76, pp.81.

Dantas M.C., Ramalho M. D.. (2008). *Jogo de Partículas, Química Bloco 2, Caderno de Atividades Laboratoriais*. Texto Editores, Lda. Lisboa. pp.53.

Dantas M.C., Ramalho M. D.. (2009). *Jogo de Partículas, Química 12º Ano*. Texto Editores, Lda. Lisboa. pp.53.

David H.. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, Higher Education. New York. pp.304.

Harris, Daniel C.. (2005). *Análise Química Quantitativa. 6ª Edição, LTC. Rio de Janeiro. Pp.281-283.*

McNaught A. D., Wilkinson A.. (1997) *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications. Oxford. p.59.

Shoemaker, David P.. (1989). *Experiments in Physical Chemistry*. McGraw-Hill. New York. pp.624-628.

Biblioteca digital ILCA. *Electrodos de Referencia*. Acedido em 28 de Março de 2010, em: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.htm

e-física. *Medida da força eletromotriz pelo método de oposição, ou método de compensação, ou método de Poggendorff*. Acedido em 10 de Janeiro de 2010, em: http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/medidas/medida_f_eletromotriz_metodo_oposicao/

FÍSICA.net. *Eletroquímica*. Acedido em 17 de Abril de 2010, em: <http://www.fisica.net/quimica/resumo23.htm>

Raien, Ingeniería e Sistemas. *Potenciotato*. Acedido em 28 de Março de 2010 em: http://www.raien.cl/aplic_potentiostat.html

UFPA, Universidade Federal do Pará. *Polarografia*. Acedido em 13 de Março de 2010, em: <http://www.ufpa.br/ccen/quimica/polarografia.htm>

University of Cambridge. *Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles*. Acedido em 11 de Abril de 2010 em: <http://www.ceb.cam.ac.uk/pages/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles.html>

Anexo I

Proposta de actividade laboratorial para o 11º Ano do ensino secundário

Série electroquímica: o caso dos metais.

1. Introdução Teórica:

As reacções químicas dizem-se de oxidação-redução quando envolvem a transferência de electrões.

Por exemplo ao serem aquecidos a determinada temperatura, o magnésio metálico e o enxofre originam o sulfureto de magnésio de acordo com a equação:



- O magnésio cedeu electrões - sofreu oxidação ou oxidou-se. O seu número de oxidação aumentou de 0 para +2.
- O enxofre captou electrões - sofreu redução ou reduziu-se. O seu número de oxidação diminuiu de 0 para -2.

Oxidação → cedência de electrões → aumenta do número de oxidação

Redução → captação de electrões → reduz do número de oxidação

A espécie química que **se oxida** vai reduzir a outra, é o **reductor**.

A espécie química que **se reduz** vai oxidar a outra, é o **oxidante**.

No entanto, os átomos dos metais não cedem os seus electrões de valência com a mesma facilidade.

Numa experiência simples, mergulhando pregos numa solução de nitrato de cobre II, o ferro sofreu oxidação transformou-se em catiões Fe^{2+} . Os iões Cu^{2+} transformaram-se em cobre metálico, sofrendo redução. Mas se mergulhar uma placa de cobre, numa solução de nitrato de ferro I, nada acontece.

Comparando o ferro e o cobre, o ferro oxida-se mais facilmente, ou seja, é melhor reductor, e os iões Cu^{2+} reduzem-se mais facilmente; é o melhor oxidante.

Repetindo esta experiência com outros pares de metais, sabe-se quais os iões que se oxidam melhor e quais os iões que se reduzem melhor.

Para compararmos a tendência de uma espécie química para se reduzir devemos ter em conta um parâmetro, o potencial normal de eléctrodo.

Este valor pode ser determinado experimentalmente com um potenciómetro e um eléctrodo de referência.

Para entender que acontece quando se liga o eléctrodo a outro mais positivo ou mais negativo, ou seja, estudar o processo de oxidação/redução do eléctrodo, é necessário deslocar o potencial do eléctrodo no sentido negativo e no sentido positivo e observar a corrente resultante.

O equipamento que nos permite medir o potencial de um eléctrodo tem o nome de potenciómetro, como é o caso dos medidores de pH que podem ser usados determinar o potencial de eléctrodos em cuja superfície ocorre um processo redox.

Se colocarmos um condutor metálico em contacto com uma solução de um sal desse mesmo metal, vai estabelecer-se um equilíbrio entre o metal na forma neutra e na forma oxidada.

O equilíbrio entre a forma oxidada e a forma reduzida define o potencial do eléctrodo. Por exemplo, quando introduzimos um fio de cobre numa solução de sulfato de cobre estabelece-se um equilíbrio entre o Cu e Cu^{2+} .

O potencial do eléctrodo pode ser determinado num esquema simples como o indicado na figura 1.

Para a construção de uma série electroquímica podem-se utilizar: zinco/nitrato de zinco, ferro/nitrato de ferro, cobre/sulfato de cobre. Os resultados obtidos devem ser comparados com os da série electroquímica do livro de texto.

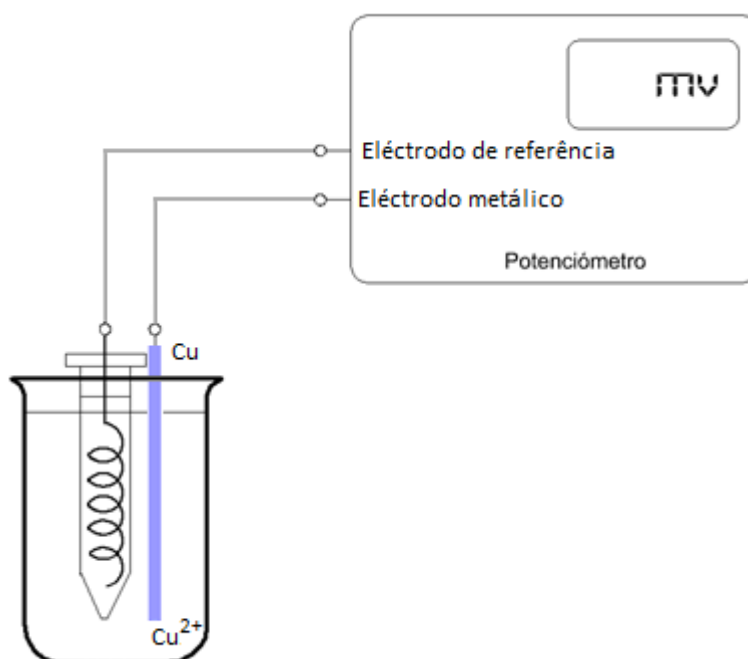


Figura 1 - Diagrama de ligação potenciómetro-célula

2. Técnica a Seguir

Técnica a seguir para a preparação do eléctrodo de referência

Para a preparação do eléctrodo de referência deve proceder-se do seguinte modo:

- Cortar 20 cm de fio de prata com 0,5 m de diâmetro.
- Enrolar o fio de prata em forma de espiral com um diâmetro de 2 mm.
- Cortar 10 cm de fio de cobre.
- Lavar os dois fios (prata e cobre) com uma solução de ácido nítrico em 1/1 (100 mL de água destilada com 100 mL de ácido nítrico).
- Colocar os dois fios numa solução de cloreto de potássio e ligar a fonte com um potencial de 350 mV durante uma hora.
- Tapar a ponta da pipeta com fio de algodão de forma a que a solução de cloreto de potássio não saia.
- Encher a ponta da pipeta com uma solução de cloreto de potássio.
- Colocar o fio de prata dentro da ponta de pipeta.
- Tapar a entrada da ponta de pipeta com espuma.

O material necessário:

- Potenciómetro - medidor de pH
- Multímetro
- Ferro de soldar
- Solda de estanho
- Fio de prata
- Copo de iogurte
- Ponta de pipeta
- Espuma de protecção (utilizada no transporte de material electrónico)

Os Reagentes necessários:

- Ácido nítrico
- Cloreto de potássio

Montagem do circuito de imposição de potencial

A montagem do circuito de imposição de potencial deve ser feita atendendo ao circuito apresentado na figura abaixo, nesta encontra-se esquematizado a montagem numa placa de ensaios perfurada. Para verificar se o circuito está bem montado, poderá ligar um voltímetro à saída e deslocar a resistência variável para ambos os sentidos, no voltímetro terá de se ler potenciais, que para um carregador que forneça um potencial de 5V, -2,5 V até 2,5 V.

O material necessário:

- uma placa de ensaios perfurada;
- duas resistências fixas de 270 Ω ;
- uma resistência variável de 500 Ω ;
- fios de ligação;
- carregador de telemóvel usado.

Circuito de imposição de potencial:

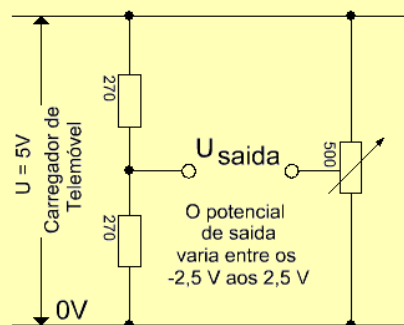


Figura 2 - Diagrama de ligação da fonte de energia eléctrica

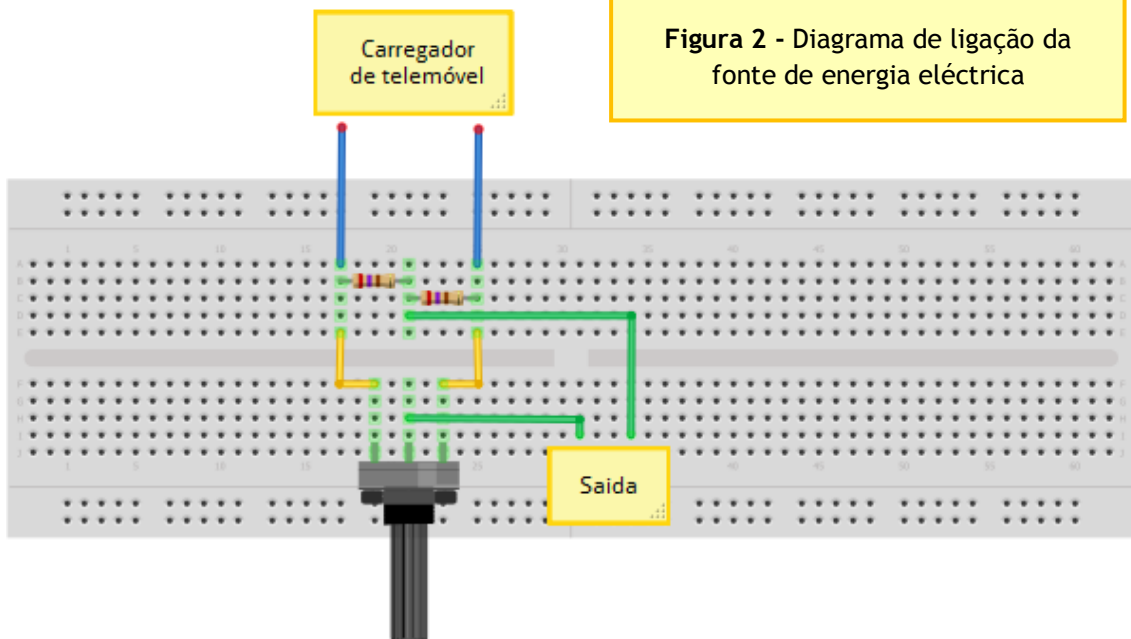


Figura 3 - Placa de ensaio do circuito de imposição de potencial

Montagem experimental A - Potenciometria

Para a preparação da célula, deve-se colocar o eléctrodo de referência e o eléctrodo em estudo num copo de vidro sem entrarem em contacto, com uma solução de sulfato de cobre, o electrólito e tapar a célula com espuma de protecção.

Seguidamente deve realizar todas as ligações segundo a figura ao lado.

Para medir o potencial utiliza-se o medidor de pH e a corrente um amperímetro digital.

Deve variar o potencial da fonte de imposição de potencial até que no amperímetro marque intensidade nula.

Organiza um quadro de registo das observações efectuada.

Repetir a experiência para os outros metais, alumínio e zinco.

Electrólito – Para um litro de solução:

- 150 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 50 mL de H_2SO_4
- 50 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Montagem experimental:

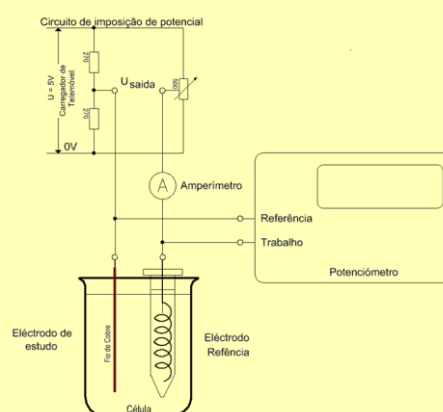


Figura 4 - Diagrama de ligação para a montagem experimental

O material necessário:

- Potenciómetro - medidor de pH
- Multímetro
- Copo de iogurte
- Espuma de protecção (utilizada no transporte de material electrónico)

Montagem experimental B - Voltametria liner

Para a preparação da célula, deve-se colocar os eléctrodos de referência, de trabalho e auxiliar num copo de vidro sem entrarem em contacto, com uma solução de sulfato de cobre, o electrólito e tapar a célula com espuma de protecção.

Seguidamente deverá realizar todas as ligações segundo a figura ao lado.

Para medir o potencial utiliza-se o medidor de pH e a corrente um amperímetro digital.

Organiza um quadro de registo das observações efectuadas, como o que se encontra na página seguinte.

Repetir a experiência para os outros metais, alumínio e zinco.

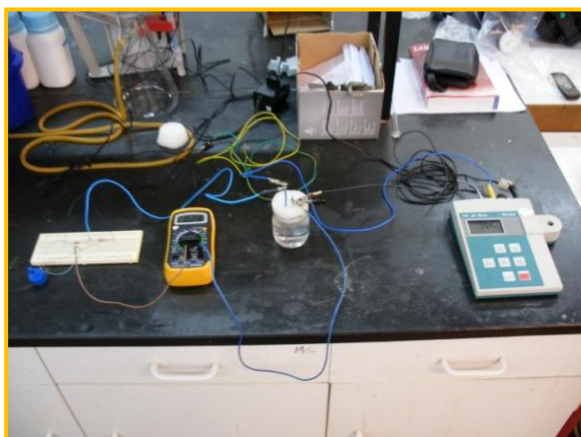


Figura 6 - Fotografia da montagem experimental

Electrólito – Para um litro de solução:

- 150 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 50 mL de H_2SO_4
- 50 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Montagem experimental:

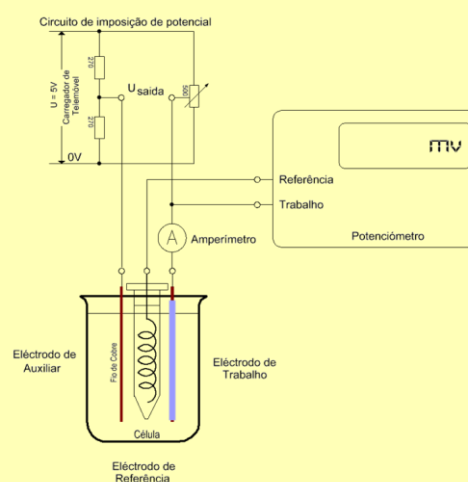


Figura 5 - Diagrama de ligação para a montagem experimental

O material necessário:

- Potenciômetro - medidor de pH
- Multímetro
- Copo de iogurte
- Espuma de protecção (utilizada no transporte de material electrónico)

3. Elaboração de um pequeno relatório

Problema

Como ordenar os metais alumínio, zinco e cobre de acordo com a série electroquímica.

Resolução do problema

- A) Realize a técnica a seguir, na preparação de uma série electroquímica.
- B) Regista as observações efectuadas no decurso da actividade, de acordo com o procedimento experimental.

A organização das observações, para a montagem experimental B, pode ser feita num quadro, como o seguinte, para cada um dos quatro metais.

Metal em estudo	
Corrente /mA	Potencial /V
...	
2	
1	
0	
-1	
-2	
...	

- C) Elabora um pequeno relatório que contemple os seguintes pontos:

- pequena introdução teórica;
- material e reagentes utilizados nas experiências;
- análise dos resultados obtidos e registos das conclusões.

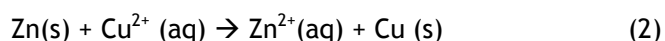
Neste ponto, cada grupo deverá:

- Interpretar em que condições ocorreram as reacções químicas;
- Construir os gráficos corrente-potencial para cada metal;
- Escrever as reacções que ocorrem em cada metal;
- Organizar uma «série electroquímica» dos metais utilizados nesta actividade, com base nas reacções em que os metais estiveram envolvidos.

- D) Discuta, em plenário de turma, as respostas dadas às questões colocadas e comente os valores obtidos.

4. Ficha de controlo

1. Quando se mergulha uma placa de zinco numa solução de sulfato de cobre (II), CuSO_4 , ocorreu uma reacção química de acordo com equação química seguinte:



- 1.1. Em relação a esta reacção, pode afirma-se que o sentido da transferência dos electrões é:

- A. Dos iões Cu^{2+} para a placa de zinco.
- B. Do zinco para os iões Cu^{2+} .

Escolhe a opção correcta.

- 1.2. Escreve a equação química correspondente à reacção de oxidação observada.

- 1.3. De entre as alternativas de (A) a (D), escolhe a correcta.

- A. O zinco sofreu uma redução.
- B. O cobre é o agente redutor.
- C. A variação do número de oxidação do zinco é +2.
- D. O cobre é oxidado.

- 1.4. Qual destes dois metais se oxida com mais facilidade?

2. Qual dos metais utilizados nesta actividade pode ser guardada em recipientes de qualquer uma das soluções usadas?

3. As chuvas ácidas contêm ácidos sulfúrico. Por que é que os telhados das habitações onde este fenómeno ocorre não devem ser de zinco?

4. Por que razão se cravam pedaços de zinco nas placas de ferro dos navios?

Anexo II

Como interpretar o potencial normal de redução?

Manuel Magrinho, João Pereira, Rosa S. Coutinho e Amélia R. Santos

Departamento Química, Universidade da Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal

Segundo a IUPAC¹, o potencial padrão de eléctrodo é definido como “*The value of the standard emf of a cell in which molecular hydrogen under standard pressure is oxidized to solvated protons at the left-hand electrode.*”

Esta definição da IUPAC para o potencial padrão de uma reacção descreve como medir o potencial, não esclarece o que é este potencial padrão. Será o potencial padrão de redução, de oxidação ou de oxidação/redução?

A ausência de esclarecimento do significado físico desta grandeza permite o surgimento de algumas dúvidas no processo de ensino/aprendizagem e pode conduzir a afirmações menos correctas, como é o caso de uma bastante frequente ²:

“*Como o potencial normal de oxidação de uma semi-célula é simétrico do seu potencial normal de redução, ...*”.

Neste trabalho, interpreta-se o processo de oxidação/redução do ponto de vista do princípio de Le Chatelier e propõe-se a definição de potencial padrão como o potencial do eléctrodo onde se atinge o equilíbrio entre os processos de oxidação e de redução.

Referências

- (1) McNaught A. D., Wilkinson A. (1997). *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford. p.59.
- (2) Dantas M.C., Ramalho M. D. (2009). *Jogo de Partículas - Química 12º Ano*, Texto Editores, Lda. p.53.