Química Analítica Básica: Equilíbrios de óxido-redução

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

O autor agradece ao revisor deste artigo pelas sugestões

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 17 de outubro de 2020

Aceito em 16 de novembro de 2020

Palavras-chave:

Reação de oxidação-redução
Estado de oxidação
Transferência de elétrons
Agente redutor
Agente oxidante
Equação de Nernst
Celas eletroquímicas
Potenciais padrão de eletrodo
Eletrodos de referência
Potenciais formais

Resumo

As reações químicas que ocorrem com transferência de elétrons são conhecidas como reações de oxidação-redução, reações de óxido-redução ou, simplesmente, reações redox. A perda ou ganho de elétrons é, formalmente, indicada pela variação do número de oxidação das espécies envolvidas no processo. Esta transferência de elétrons pode ocorrer diretamente do agente doador para o agente aceitador, por contato íntimo entre as espécies reagentes, ou por transferência indireta dos elétrons. Para compreender como esses sistemas químicos funcionam, deve-se conhecer o funcionamento de uma cela eletroquímica e a equação de Nernst, com todas as suas implicações. Estes são os temas centrais desse artigo didático.

Introdução

O número de oxidação é um conceito arbitrário, definido como a carga elétrica formal¹ que o átomo tem, ou parece ter, em uma molécula ou em um íon. Essa carga elétrica formal está diretamente relacionada com o estado de oxidação dos elementos nas substâncias. Assim, faria mais sentido em se referir ao estado de oxidação de um elemento em um composto, mas na prática os dois termos se confundem. Neste texto serão usados indistintamente.

O número (estado) de oxidação de um elemento em um composto é representado por algarismos romanos (positivos ou negativos) e por zero [1] e o seu conhecimento é essencial no balanceamento de reações redox. Arbitrariamente:

- a) o número de oxidação do hidrogênio, na maioria dos compostos, é igual a +I, exceto para o gás hidrogênio (H₂), em que é igual a zero (0), e para o íon hidreto, em que é igual a -I;
- b) o número de oxidação do oxigênio, na maioria dos compostos é igual a -II, exceto no caso do gás (O₂) onde é zero, nos peróxidos onde é -I e nos

- c) compostos fluorados com ligações O-F onde é +I; o número de oxidação dos íons halogênio X (F, Cl, Br, I e At), na maioria dos compostos halogenados, é igual a -I, exceto para substâncias do tipo X₂, onde é zero e em compostos com pelo menos uma ligação entre X e um elemento mais eletronegativo, como oxigênio em cloratos e percloratos, onde é positivo;
- d) o número de oxidação dos íons de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs e Fr) na maioria dos compostos é igual a +I, exceto nos metais correspondentes, onde é zero;
- e) o número de oxidação de um elemento em um íon monoatômico hidratado é igual à carga do íon. Por exemplo, no caso dos íons Sn⁴⁺ e S²⁻, seus estados de oxidação são +IV e -II, respectivamente.

Como o somatório dos números de oxidação em todas as espécies químicas neutras deve ser zero, torna-se fácil determinar os números de oxidação nos compostos mais comuns. Por exemplo, em solução aquosa, o estado de oxidação do crômio no dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) é +VI e está associado à espécie aniônica Cr₂O₇²⁻(aq). Assim, é totalmente *incorreto* se referir ao crômio neste estado de oxidação como sendo íons Cr⁶⁺(aq), como se vê

¹ Definida como a carga elétrica do átomo dividida pela carga elétrica do próton.

frequentemente em muitas Dissertações e Teses. *Esta espécie química não existe!* A descrição correta do seu estado de oxidação neste composto é Cr(VI). Por outro lado, no cloreto de crômio (CrCl_3), o estado de oxidação desse metal é +III e está associado ao cátion $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$. Este estado de oxidação pode ser descrito como Cr(III). Na substância FeCl_3 , o número de oxidação do ferro é +III, presente como íons $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ e o número de oxidação do cloro é -I, presente como íons $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$. Os elementos na forma elementar apresentam estado de oxidação zero. Por exemplo, o magnésio metálico (Mg^0) e o cloro gasoso (Cl_2^0).

Conceitos, terminologia e símbolos eletroquímicos

Com as regras arbitrárias mencionadas acima, agora se sabe como determinar isoladamente os estados de oxidação de um elemento em seus compostos. Mas, como tratar as reações químicas que ocorrem com variação dos estados de oxidação de elementos envolvidos no processo? Nestes casos a questão deve ser observada por outros ângulos e novos conceitos e definições precisam ser introduzidos, tornando a situação um pouco mais complexa. As definições, os termos fundamentais, bem como as recomendações de uso da terminologia e dos símbolos utilizados em química eletroanalítica estão descritos em detalhes em publicações oficiais da IUPAC [2-4].

Os conceitos mais diretamente envolvidos são, naturalmente, os de oxidação e de redução. Assim, de início, define-se que nas reações químicas de óxido-redução, o processo de oxidação envolve a perda de elétrons por parte de uma espécie química, enquanto a redução envolve um ganho de elétrons para outra espécie química. Sob esse prisma, como regra geral, os agentes oxidantes se reduzem, retiram elétrons das substâncias redutoras e têm seus números de oxidação diminuídos na reação, enquanto agentes redutores oxidam-se, fornecem elétrons às substâncias oxidantes e têm seus números de oxidação aumentados na reação. Resumindo:

Agentes oxidantes	Agentes Redutores
Se reduzem	Se oxidam
Retiram elétrons das substâncias redutoras	Fornecem elétrons para as substâncias oxidantes
Seus Números de Oxidação diminuem na reação	Seus Números de Oxidação aumentam na reação

Por exemplo, ao ser mergulhada numa solução contendo íons Hg^{2+} , uma lâmina de cobre torna-se “prateada” pela deposição de mercúrio metálico em sua superfície.

Todos os íons em solução aquosa se apresentam na forma hidratada [5], mas por simplicidade, a notação (aq) poderá ser omitida daqui por diante. Nesta reação, usada

para se testar qualitativamente a presença de íons mercúrio (II) em solução aquosa [6], os íons Hg^{2+} , com estado de oxidação +II, migram até a placa metálica (agente redutor) e, ao serem reduzidos na sua superfície, são depositados na forma metálica como mercúrio metálico, no estado de oxidação zero (0). Por outro lado, o cobre metálico tem seu estado de oxidação aumentado de 0 para +II e os íons Cu^{2+} migram para a solução, conferindo uma coloração azulada à solução. Os íons Hg^{2+} são os agentes oxidantes e o metal Cu^0 é o agente redutor. Um outro exemplo, mais complexo, envolve a reação de óxido-redução entre íons dicromato e íons ferro em meio ácido, usada na determinação volumétrica quantitativa de íons Fe^{2+} em solução. Nesta reação

o estado de oxidação do crômio do íon dicromato (agente oxidante) variou de +VI para +III formando os íons Cr^{3+} e o estado de oxidação do íon ferro variou de +II para +III (agente redutor). Considere ainda duas outras situações: uma, na qual uma lâmina de cobre é introduzida em uma solução aquosa contendo íons prata, e outra, na qual uma lâmina de cobre é introduzida em uma solução contendo íons zinco.

Figura 1. O frasco elermeyer da esquerda mostra uma lâmina de cobre inserida em uma solução de nitrato de prata e o da direita, uma lâmina de cobre em uma solução de nitrato de zinco [7]. Isto pode ser facilmente reproduzido em laboratório.

O frasco da esquerda mostrado na Figura 1 indica a ocorrência de reação entre o cobre metálico e os íons prata, que no equilíbrio pode ser descrita como

em que o cobre metálico tem seu número de oxidação aumentado, pois fornece elétrons para os íons prata. Ele é oxidado e, portanto, é um agente redutor. A cor azul é devida à formação dos íons Cu^{2+} que passam a existir em solução. Usando o mesmo raciocínio, os íons Ag^+ são reduzidos na reação e aceitam os elétrons liberados pelo cobre metálico, sendo, portanto, o agente oxidante. Note que a prata metálica formada se deposita na placa de cobre.

Mas a Figura 1 também mostra que nada ocorre no frasco à direita, onde uma placa de cobre metálico é colocada em contato com uma solução contendo íons zinco.

Esta observação se torna ainda mais interessante ao se verificar que a reação química inversa ocorre, isto é, zinco metálico reage quando colocado em contato com uma solução de sulfato de cobre. No equilíbrio,

em que o número de oxidação do zinco variou de zero para +II e o do íon cobre de +II para zero.

Mas, por que uma reação acontece e a outra não? A explicação, sem dúvida, deve ser oferecida pela Termodinâmica. Há dois aspectos interessantes e importantes a serem observados em sistemas químicos envolvendo partículas eletricamente carregadas [8]. Um deles é o princípio da eletroneutralidade, determinando que a soma dos valores absolutos das cargas negativas são sempre iguais aos das cargas positivas e, portanto, os sistemas macroscópicos são sempre eletricamente neutros. Assim, em qualquer reação de óxido-redução, o número de elétrons perdidos pela espécie química que sofre oxidação deve ser sempre igual ao número de elétrons ganhos pela espécie que sofre redução, de modo a manter a neutralidade de carga do meio. A relação entre as quantidades de matéria das substâncias reduzida e oxidada é fixada pelo balanceamento da reação, tema que não será coberto neste texto. Para isso sugere-se consultar a literatura [7,9,10]. O outro é o de que não existem cargas elétricas sem um transportador de cargas, entidades que podem ser elétrons ou íons. A carga de íons individuais podem ser múltiplos da carga de um elétron (íons carregados negativamente) ou da carga de um próton (íons carregados positivamente).

As reações redox podem ocorrer tanto pela transferência direta de elétrons do doador (agente redutor) para o aceitador (agente oxidante), por contato íntimo entre as duas espécies (Figura 1), como pela transferência indireta dos elétrons, por meio de um condutor externo (ponte salina de uma cela eletroquímica²) que liga as duas partes da cela, sem que as espécies reagentes entrem em contato direto entre si (Figura 2). De fato, as reações de óxido-redução podem ser separadas em duas *semirreações*, também conhecidas como *reações de meia-cela* ou simplesmente *meia-celas*. No entanto, é importante ressaltar que a reação que ocorre por contato direto é *idêntica* àquela que ocorre separadamente em uma cela eletroquímica.

A equação de Nernst

Para facilitar o entendimento, considere uma cela galvânica. Por ser espontânea, a reação química que ocorre em uma cela eletroquímica deste tipo realiza trabalho, no caso, trabalho elétrico. Pode-se pensar em termos do trabalho que é realizado para movimentar as cargas elétricas.

Sabe-se que a carga do elétron e a do próton têm valores absolutos idênticos, mas com sinais opostos. A carga do próton é chamada de carga elementar e seu valor é $1,602176487 \times 10^{-19} \text{ C}$ (Coulombs). No entanto, a unidade

² Cabe aqui abrir um parêntese e esclarecer o que se entende por cela eletroquímica. De acordo com a IUPAC [2,4] as células eletroquímicas podem ser divididas em duas classes: as galvânicas (o uso do termo "voltaica" não é recomendado) e as eletrolíticas. Nas galvânicas as células eletroquímicas operam espontaneamente e a energia química é convertida em energia elétrica. Por outro lado, em uma célula eletrolítica as reações químicas são provocadas pela aplicação de uma diferença de potencial (FEM) externa ou seja, é preciso aplicar energia elétrica para se obter uma reação química.

frequentemente empregada é a quantidade macroscópica de cargas elementares em um mol. Esta unidade é o produto entre a carga elementar e a constante Avogadro:

$$1F = 1,602176487 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6,02214179 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96.485,33977 \text{ C mol}^{-1}(\text{e}^-)$$

isto é, Coulomb por mol de elétrons. A quantidade F é a conhecida constante de Faraday, assim designada em homenagem ao químico e físico inglês Michael Faraday (1791–1867) [11].

Então, esse trabalho realizado pode ser expresso como uma função direta de três termos:

- a) o potencial da cela eletroquímica, E_{cela} (em Volt)
- b) a quantidade de matéria de elétrons transferido entre os eletrodos, n
- c) a carga elétrica por mol de elétrons, a constante de Faraday, F

ou seja:

$$W_{\text{eletrico}} = nFE_{\text{cela}}$$

em que W_{eletrico} é expresso em Joule (J), resultado do produto das unidades individuais, Volt x Coulomb. Uma maneira simples de memorizar esta relação é lembrando da unidade de energia eV, que expressa o produto da carga do elétron pela diferença de potencial. No caso, substitui-se a carga do elétron por nF , que é a carga de n moles de carga e a diferença de potencial é substituída pelo potencial da cela.

Relembrando resumidamente o que já foi visto em um artigo anterior [5], considere a reação genérica

A termodinâmica [8] mostra que

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_e$$

sendo ΔG a variação da Energia Livre (de Gibbs), ΔG° a variação da Energia Livre (de Gibbs) no estado padrão, R a constante universal dos gases perfeitos ($8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura absoluta (K) e K_e é a constante termodinâmica de equilíbrio, descrita por

$$K_e = \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$

onde a atividade de cada espécie pode ser escrita como

$$a_i = \gamma_i [i]$$

Mais detalhadamente, (a_i) é a atividade (medida da concentração efetiva) da espécie i , enquanto as letras $(a, b, c$ ou $d)$ são os coeficientes estequiométricos das espécies i na equação química balanceada, lembrando que $(i = A, B, C$ ou $D)$ [5]. Detalhando,

$$K_e = \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b} = \frac{(\gamma_c [C])^c (\gamma_d [D])^d}{(\gamma_a [A])^a (\gamma_b [B])^b} = \left(\frac{\gamma_c^c \gamma_d^d}{\gamma_a^a \gamma_b^b} \right) \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)$$

Então,

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \left(\frac{(Y_c)^c (Y_d)^d}{(Y_a)^a (Y_b)^b} \right) (K_c)$$

Na situação de equilíbrio termodinâmico, γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i e $[i]$ é a concentração dessa espécie em mol kg⁻¹ (molal) [5]. Em uma primeira aproximação, para soluções muito diluídas, pode-se usar a concentração em termos de mol L⁻¹. O termo K_c é a constante condicional de equilíbrio (também chamado de quociente das concentrações no equilíbrio).

Do ponto de vista termodinâmico, três situações são possíveis para uma reação química:

$\Delta G > 0 \rightarrow$ reação não espontânea

$\Delta G = 0 \rightarrow$ reação no estado de equilíbrio termodinâmico

$\Delta G < 0 \rightarrow$ reação espontânea

Mas, qual a relação existente entre a energia livre de Gibbs e os potenciais de eletrodo? Como o potencial de uma célula eletroquímica é uma medida da quantidade máxima de energia por unidade de carga disponível para realizar o trabalho quando as cargas são transferidas, este trabalho máximo é igual à variação da energia livre de Gibbs, ΔG , na reação. Esta, sendo espontânea, apresenta valores negativos de ΔG , de modo que a correlação entre ΔG e o trabalho elétrico realizado por uma célula eletroquímica pode ser expressa como:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cela}}$$

e, no estado padrão:

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{cela}}^0$$

em que n é o número de elétrons transferidos por mol e F é a constante de Faraday.

Como a condição necessária para se ter uma reação espontânea sob T e P constantes é $\Delta G < 0$, então a condição para se ter uma célula eletroquímica com reação espontânea, isto é, uma célula galvânica, é que $E_{\text{cela}} > 0$ Volt. Fazendo as substituições apropriadas obtém-se

$$-nFE_{\text{cela}} = -nFE_{\text{cela}}^0 + 2,303RT \log \left(\frac{(Y_c)^c (Y_d)^d}{(Y_a)^a (Y_b)^b} \right) (K_c)$$

ou

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{cela}}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log(K_c)$$

que é a forma clássica da equação de Nernst [12], comumente apresentada nos livros textos. Os potenciais das células eletroquímicas (galvânicas), padrão ou não, são sempre descritos como

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{meia-cela de redução}} - E_{\text{meia-cela de oxidação}}$$

O leitor que desejar conhecer em detalhes o desenvolvimento destas equações, tanto em termos químicos como em termos matemáticos, deve buscar referências especializadas [8,13]. Outras referências oferecem discussões mais didáticas [7,9,10] ou aplicadas a matrizes ambientais [14].

O funcionamento de uma célula eletroquímica

Para se estudar como ocorre a transferência indireta de elétrons, deve-se construir um sistema onde as semirreações envolvidas no processo ocorram sem que as espécies reagentes estejam em contato. Este sistema é chamado de Pilha ou Cella Galvânica e está descrito esquematicamente na Figura 2, usando a reação empregada na Cella de Daniell como exemplo:

Esta célula eletroquímica é constituída de eletrodos de cobre e zinco metálicos interligados entre si e imersos em soluções contendo íons Cu^{+2} e Zn^{+2} , respectivamente. Esta célula eletroquímica foi assim chamada em homenagem ao químico inglês John Frederic Daniel (1790 – 1845), seu inventor, em 1836 [15].

Figura 2. Esquema de uma célula galvânica: a célula de Daniell. Extraído do website *Chemistry Glossary* [16], sob licença Creative Commons. Uma pilha eletroquímica também pode ser construída imergindo dois metais com diferentes potenciais de redução (ex.: cobre e zinco) em um meio condutor aquoso (ex.: solução salina), gerando uma corrente elétrica em função da diferença de potencial entre ambos os metais.

De acordo com a IUPAC [4], o diagrama desta célula deve ser representado como

Cátodo

Ânodo

Ou simplesmente

sendo que no ânodo ocorre a oxidação e no cátodo a redução³. Ainda de acordo com a IUPAC [4], deve ser usada uma única barra vertical (|) para representar uma fronteira de fase, uma barra vertical tracejada (:) para representar uma junção entre líquidos miscíveis, e barras verticais duplas tracejadas (::) para representar uma junção líquida.

No ânodo, a placa de zinco se dissolve (formando íons Zn^{2+}) e os elétrons liberados são conduzidos pelo condutor externo até o cátodo, onde os íons Cu^{2+} são reduzidos e depositados sobre a placa de cobre. Considerando-se as semirreações desse processo de óxido-redução, se pode escrever que

Para efetuar o contato elétrico entre as duas cubas mostradas na Figura 2 e manter a neutralidade de cargas do sistema por meio do transporte de íons, é necessário a existência de uma ponte salina. A deposição de Cu^{2+} no cátodo deixa um excesso de duas cargas negativas na solução de Cu^{2+} e a formação dos íons Zn^{2+} causa excesso de duas cargas positivas na solução de Zn^{2+} . Estas cargas são neutralizadas pelo movimento de íons através da ponte salina. Ela é constituída de um tubo (geralmente na forma de U) contendo uma solução concentrada (saturada) de um eletrólito forte (usualmente KCl ou KNO_3), embebida em uma matriz gelatinosa para prevenir o sifonamento da solução de um recipiente para outro.

A equação de Nernst relaciona o potencial real de uma meia-cela com as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas (reagentes e produtos da semirreação). Considerando a semirreação de redução genérica

a equação de Nernst para a semirreação acima, em termos exatos, é:

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{cela}}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$

onde:

E_{cela} = Potencial de Redução da meia-cela, em Volts.

E_{cela}^0 = Potencial Padrão de Redução, em Volts. Este

³ Os termos ânodo e cátodo somente podem ser aplicados a células eletroquímicas em que flui uma corrente líquida. Numa célula em equilíbrio, são usados os termos polo positivo e polo negativo. Um ânodo é um eletrodo no qual a reação eletroquímica predominante é uma oxidação. Um cátodo é um eletrodo no qual a reação eletroquímica predominante é uma redução, que consome os elétrons provenientes do ânodo e que chegam ao cátodo através do circuito externo. Visto que elétrons fluem de potenciais elétricos mais baixos para mais altos (mais positivos), numa célula galvânica eles fluem do ânodo (o eletrodo negativo) para o cátodo (o eletrodo positivo), enquanto que numa célula eletrolítica os elétrons extraídos do ânodo (o eletrodo positivo) por uma fonte externa fluem para o cátodo (o eletrodo negativo). Note que em baterias recarregáveis como a bateria de chumbo-ácido (acumulador de chumbo), o eletrodo positivo e um cátodo durante a descarga e um ânodo durante a carga, e o eletrodo negativo é o ânodo durante a descarga e o cátodo durante a carga. Para evitar confusão, recomenda-se que para baterias recarregáveis somente sejam usados os termos eletrodos (ou placas) positivo e negativo [4].

potencial é uma constante característica da semirreação.

R = Constante universal dos gases = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = Temperatura da experiência em Kelvin.

n = quantidade, em mols, de elétrons que participa da reação, definida pela equação que descreve a meia-cela.

F = Constante de Faraday = $96.485,33977 \text{ C mol}^{-1}(\text{e}^-) \cong 96.485 \text{ C mol}^{-1}(\text{e}^-)$.

ln = logaritmo natural = $2,303 \log_{10}$.

(aA), (aB), (aC), (aD) = atividades dos reagentes e produtos da reação.

Usando-se logaritmo na base 10 e os valores de R e F, pode-se escrever que:

Quando T = 25 °C (T = 298 K),

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b} = E^0 - \frac{0,05914}{n} \log \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$

Se T = 30 °C (T = 303 K)

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b} = E^0 - \frac{0,06013}{n} \log \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$

Para se determinar se uma reação de óxido-redução é espontânea, basta verificar se o valor encontrado para E_{cela} é positivo. Muitos textos básicos indicam que para isso basta inverter a semirreação de um dos eletrodos e o sinal do seu potencial de tal forma que, se o somatório dos potenciais das semirreações for positivo, então a reação química é espontânea. Exemplificando usando as semirreações da cela de Daniell e seus potenciais padrão de eletrodo se teria o seguinte raciocínio:

Então

Mas observe que este raciocínio é correto somente se as atividades dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} forem exatamente iguais. Note também que o valor do potencial padrão de redução (E^0) não é alterado pela multiplicação da semirreação por qualquer fator numérico, ou seja, multiplicar uma semirreação por qualquer número não modifica o valor do potencial padrão de redução da meia-cela.

Desta forma, rigorosamente, o potencial da cela (E_{cela}) deve ser calculado como segue:

$$E_{\text{cela}} = E_T = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = \left(E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{a\text{Cu}^0}{a(\text{Cu}^{2+})} \right) - \left(E_{\text{Zn}}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{a\text{Zn}^0}{a(\text{Zn}^{2+})} \right)$$

onde E_{cela} é a Força Eletromotriz (FEM) da pilha. Como as atividades do cobre e do zinco metálicos são unitárias [5], ou seja, $a(\text{Cu}^0) = a(\text{Zn}^0) = 1$, então é possível escrever que

$$E_{\text{cela}} = \left(+0,337 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})} \right) - \left(-0,763 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+})} \right)$$

Rearranjando a equação acima se obtém

$$E_{\text{cela}} = 1,100 - \frac{0,059}{2} \log \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

De fato, note que $E_{\text{cela}} = 1,100$ Volt somente quando $a(\text{Zn}^{2+}) = a(\text{Cu}^{2+}) = \text{constante}$, e que este valor pode ser obtido sem inverter o sinal da semirreação do zinco [17].

Observe que a equação de Nernst diz que o potencial real (força eletromotriz, FEM) de qualquer pilha (notar a exclusão da palavra “padrão”) depende não somente dos componentes das semirreações envolvidas, mas também das suas concentrações. Assim, uma pilha composta por duas meias-celas (semirreações) idênticas (ex.: Zn/Zn^{2+}) também pode produzir corrente elétrica, bastando que as concentrações dos íons Zn^{2+} sejam diferentes nas duas meias-celas.

Mas, rigorosamente, ainda falta considerar um outro fator: o Potencial de Junção Líquida, ou simplesmente Potencial de Junção (E_j) [4, 18], que aparece na interface entre as soluções eletrolíticas dos compartimentos do ânodo e do cátodo. Entretanto, como em geral o potencial de junção líquida não ultrapassa 0,1 V e pode ser minimizado até a 1 - 3 mV quando se usa uma ponte salina, este fator não é geralmente considerado na dedução da equação de Nernst.

Para se descrever corretamente um processo redox

Os Potenciais Padrão de Eletrodo

espontâneo (termodinamicamente permitido) é necessário conhecer a tendência das substâncias em ganhar ou perder elétrons. Isto é feito determinando-se os potenciais padrão de eletrodo das semirreações envolvidas no processo redox. Este é um modo muito conveniente de se saber claramente qual espécie ganha elétrons e qual espécie perde elétrons. Por convenção, elas são escritas e apresentadas sob a forma de semirreações de redução [4].

Apesar de ser relativamente fácil medir os potenciais relativos das semirreações, é impossível determinar experimentalmente seus potenciais absolutos, porque todos os instrumentos usados para a medida da voltagem medem na realidade diferenças de potencial.

Então, como determinar esta tendência se ela não é absoluta? A única opção é estabelecer uma referência. Isso foi feito, determinando que cada meia-cela (semirreação) deve apresentar um Potencial Padrão de

Eletrodo (em Volts) medido em relação a um padrão de referência, que precisa exibir comportamento reversível e produzir potenciais constantes e reprodutíveis.

O padrão escolhido arbitrariamente foi o Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), tomado como referência [4]. Diz-se que este eletrodo envolve o equilíbrio estabelecido entre a superfície de um metal inerte, a platina, e os íons H_3O^+ contidos em uma solução com atividade média unitária ($a_{\text{H}^+} = 1$) em equilíbrio com o gás H_2 mantido a uma pressão de 101,325 kPa (1 bar). A ele se atribui, por convenção, um Potencial Padrão de Eletrodo exatamente igual a zero ($E^0 = 0$) a 25 °C. O esquema usual do EPH é mostrado na Figura 3 e a sua semirreação é descrita como,

Figura 3. Esquema do Eletrodo Padrão de Hidrogênio - EPH, extraído do website *Chemistry Glossary* [19], sob licença Creative Commons. Note que da forma como foi definido o eletrodo padrão de hidrogênio é restrito a soluções aquosas.

De acordo com a IUPAC [4], o potencial de eletrodo padrão de uma reação eletroquímica, abreviado como potencial padrão, é definido como o potencial padrão de uma cela hipotética, na qual o eletrodo (meia-cela) da esquerda do diagrama é o eletrodo de padrão hidrogênio (EPH) e o eletrodo da direita é o eletrodo em observação.

Mas a definição do EPH feita pela IUPAC foi criticada. Biegler e Woods [20] ponderaram que este é um conceito deturpado e procuraram mostrar que um pesquisador encontraria dificuldades, conceituais e experimentais, para construir um EPH. Eles mencionam que referências apresentam diferentes esquemas e “receitas” para a construção de um EPH. Por exemplo, algumas fontes mencionam que o EPH é construído ...“*com um eletrodo de platina em uma solução saturada de hidrogênio com ($a_{\text{H}^+}=1$)...*”, enquanto outras mencionam que o EPH consiste em ...“*folha de platina platinizada imersa em uma solução ácida com uma atividade de 1 mol L⁻¹ para os íons H⁺*” ou seja, em pH=0. Estes e outros argumentos os levaram a afirmar que ...“*apesar da escala padrão de hidrogênio ser real, o eletrodo padrão de hidrogênio é apenas hipotético, e que o EPH não teria significância fundamental ou operacional e que deveria ser visto apenas com interesse histórico*”. Outros autores também comentam

esse assunto [13]. Em função dos mal-entendidos encontrados na literatura, a IUPAC publicou uma recomendação onde a expressão correta para esta quantidade foi derivada por uma análise termodinâmica dos componentes da força eletromotriz (FEM) de uma célula eletroquímica [21].

Discussões à parte, por acordo internacional, o potencial padrão de eletrodo E^0 é a referência pela qual se mede a tendência de um processo de redução ocorrer em um eletrodo e, como já mencionado, a convenção da IUPAC estabelece que o Potencial Padrão de Eletrodo (ou, mais exatamente, o Potencial Padrão de Eletrodo Relativo) e o seu sinal, será aplicado às semirreações escritas como semirreações de Redução, daí o nome Potencial Padrão de Redução. Por esta nomenclatura, os termos Potencial Padrão de Eletrodo e Potencial Padrão de Redução são sinônimos. Em resumo: às meias-celas que “forçam” a espécie H^+ a aceitar elétrons (reduzem H^+ a $H_{2(g)}$) são atribuídos $E^0 < 0$ e àquelas que aceitam elétrons da semirreação de redução do $H_{2(g)}$ (oxidam $H_{2(g)}$ a H^+), são atribuídos $E^0 > 0$. Alguns exemplos são mencionados na Tabela 1.

Outros eletrodos de referência

Conforme descrito e bem discutido por Lefou et alli. [13], em condições experimentais, qualquer par redox pode ser usado para criar um eletrodo de referência, desde que sua composição seja perfeitamente monitorada e que a interface eletroquímica correspondente atinja o equilíbrio termodinâmico rapidamente (geralmente $t \leq 1s$). Dois outros critérios devem ser também considerados:

- o potencial de junção com a outra meia-célula deve ser desprezível, e
- o potencial da meia-cela de referência deve permanecer sempre inalterado.

Dentro deste contexto, os eletrodos de Ag/AgCl e o de Calomelano se destacam.

O eletrodo de Ag/AgCl

É construído com um fio de prata revestido com cloreto de prata, imerso em solução saturada de cloreto de potássio ($\sim 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$). A equação da semirreação que fornece o equilíbrio global desta meia-cela, envolvendo o par Ag/AgCl é

descrita esquematicamente por

Ag | AgCl | KCl em solução aquosa com concentração C |

A equação de Nernst usada para expressar o potencial desta meia-cela é dada por

Tabela 1. Potenciais Padrão de Eletrodo para algumas semirreações, tomando como referência o EPH como definido pela IUPAC [4]. Os algarismos significativos indicam a precisão do potencial das semirreações. Os interessados podem consultar outras fontes disponíveis [22]. Os destaques mostram valores dos potenciais formais do par redox Ce^{4+}/Ce^{3+} .

Semirreação	E^0/Volt
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,77
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	1,72
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (solução perclórica; 1 mol L^{-1})	1,70
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (solução nítrica; 1 mol L^{-1})	1,61
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	1,51
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (solução sulfúrica; 1 mol L^{-1})	1,44
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,3595
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (solução clorídrica; 1 mol L^{-1})	1,28
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	0,94
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	0,920
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg^0$	0,854
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	0,80
$Ag^+ + e^- = Ag^0$	0,7991
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg^0$	0,789
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,682
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	0,5355
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,535
$Cu^+ + e^- = Cu^0$	0,521
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$	0,337
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	0,26808
$AgCl + e^- = Ag^0 + Cl^-$	0,2222
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb^0$	-0,126
$V^{3+} + e^- = V^{2+}$	-0,26
$Co^{2+} + 2e^- = Co^0$	-0,277
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd^0$	-0,403
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,41
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe^0$	-0,440
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr^0$	-0,74
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$	-0,763
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn^0$	-1,18
$Al^{3+} + 3e^- = Al^0$	-1,66
$Al(OH)_4^- + 3e^- = Al^0 + 4OH^-$	-2,35
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg^0$	-2,37
$Na^+ + e^- = Na^0$	-2,714
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca^0$	-2,87
$Sr^{2+} + 2e^- = Sr^0$	-2,89
$K^+ + e^- = K^0$	-2,925
$Li^+ + e^- = Li^0$	-3,045

$$E_{\text{cela}} = E_{Ag/AgCl}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{(aAg)(aCl^-)}{(aAgCl)}$$

Como $a(Ag)=a(AgCl)=1$, por serem sólidos puros,

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log(a\text{Cl}^-)$$

onde

$$E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} = 0,2222 \text{ V}$$

O eletrodo de Calomelano (Hg_2Cl_2)

É preparado misturando mercúrio metálico com calomelano (Hg_2Cl_2 - um sal sólido de mercúrio (I) pouco solúvel em água) em uma solução aquosa saturada de cloreto de potássio. O calomelano (Hg_2Cl_2) é triturado juntamente com o mercúrio metálico por razões práticas, mas também para garantir rapidez de resposta do sistema redox. A semirreação, na condição de equilíbrio, é descrita por

e sua meia-cela por

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$ em solução aquosa com concentração C |

A equação de Nernst usada para expressar o potencial desta meia-cela é dada por

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{(a\text{Hg})(a\text{Cl}^-)}{(a\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}$$

Sendo $(\text{Hg}) = a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1$, por serem sólidos puros,

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log(a\text{Cl}^-)$$

onde

$$E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^{\circ} = 0,26808 \text{ V}$$

Esses eletrodos são mostrados esquematicamente na Figura 4.

O eletrodo de prata/cloreto de prata é o eletrodo de referência mais utilizado atualmente porque é simples, barato, muito estável e não tóxico. O eletrodo de calomelano quase não é mais utilizado, devido às restrições ao uso do mercúrio e dos seus sais.

Em resumo, pelas discussões acima e em função da natureza relativa e arbitrária dos valores dos potenciais de eletrodo, os potenciais das semirreações podem ser mais facilmente obtidos, de modo consistente, usando outros eletrodos como referência.

Um experimento bem simples que demonstra esse fato foi desenvolvido por Marconato e Bidóia [23], que estabeleceram potenciais eletroquímicos inserindo um cilindro de grafite (retirado de pilhas descarregadas) em uma laranja, para formar o que eles chamaram de eletrodo de referência de laranja - ERL.

Figura 4. Esquemas dos eletrodos de Ag/AgCl (a) e de Calomelano (b). Extraído do website *Chemistry Glossary* [24,25], sob licença Creative Commons.

Potenciais Formais de Eletrodo

O Potencial de Redução de uma semirreação depende também das condições da solução, pois, além dos efeitos de força iônica ($I \neq 0$), algumas substâncias presentes no meio reagente podem interagir com espécies químicas envolvidas no processo redox. Para contornar tais situações, define-se o chamado Potencial Formal de Eletrodo (ou Potencial Formal), E^f , que é o Potencial de Redução de uma semirreação *determinando experimentalmente*. Em outras palavras, o Potencial Formal de Eletrodo inclui todos os efeitos produzidos por reações que não participam apenas da troca de elétrons, mas que também modificam as condições do sistema químico, tais como o pH e os efeitos de hidrólise, de complexação, de precipitação etc..

Se as formas químicas de todas as espécies e suas atividades fossem conhecidas, em princípio, seria possível

escrever uma outra semirreação e determinar o valor do seu Potencial de Redução do sistema desejado, mas geralmente este não é o caso. Por esta razão, os potenciais formais são determinados experimentalmente.

Acompanhando o valor de E^f deve-se assinalar as condições nas quais ele foi medido. Por exemplo, o par Ce^{4+}/Ce^{3+} apresenta os valores de E^f (veja os destaques na Tabela 1)

Meio	E^f/V	Condição
Condição padrão	1,72	$I \rightarrow 0$
solução perclórica	1,70	$HClO_4$ 1 mol L^{-1}
solução nítrica	1,61	HNO_3 1 mol L^{-1}
solução sulfúrica	1,44	H_2SO_4 1 mol L^{-1}
solução clorídrica	1,28	HCl 1 mol L^{-1}

Outro exemplo é o par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} , que também apresenta alguns Potenciais Formais de Eletrodo (E^f), mas que não estão listados na Tabela 1.

Meio	E^f/V	Condição
Condição padrão	0,771	$I \rightarrow 0$
solução perclórica	0,700	$HClO_4$ 1 mol L^{-1}
solução nítrica	0,732	HCl 1 mol L^{-1}
solução sulfúrica	0,68	H_2SO_4 1 mol L^{-1}
solução sulfúrica	0,61	H_2SO_4 1 mol L^{-1} / H_3PO_4 0,5 mol L^{-1}

Note que em solução perclórica o efeito principal está relacionado com a diferença existente entre a atividade e a concentração (em mol L^{-1}), pois o íon perclorato não é um bom agente complexante. Por outro lado, os íons cloreto, bissulfato e hidrogeno-fosfato, além de relevantes no cálculo da atividade (não se deve usar concentração em mol L^{-1} nesses casos), também formam complexos fortes que influem no valor do potencial formal medido, E^f .

Os Potenciais Formais de Eletrodo são muito utilizados em estudos bioquímicos porque o funcionamento dos sistemas biológicos ocorre em uma estreita faixa de pH, geralmente tamponados em valores de pH ao redor de sete. Os exemplos mostrados no quadro abaixo não estão listados na Tabela 1.

Reação	E^0/V	E^f/V
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+ 1,229	+ 0,816
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+ 0,695	+ 0,281
$Fumarato + 2H^+ + 2e^- = Succinato$	+ 0,433	+ 0,031
$Piruvato + 2H^+ + 2e^- = Lactato$	+ 0,224	- 0,190
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0	- 0,414
$Gluconato + 2H^+ + 2e^- = Glicose + H_2O$	-	- 0,44

Referências

- [1] - **International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC**. Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-química – Green Book, p.54, 2018. A tradução para o Português da 3ª edição em inglês, realizada pelas SBQ e SPQ, está disponível em: <http://www.s bq.org.br/livroverde/>
- [2] - **International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC**. Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules - Orange Book, 3rd ed., Blackwell Science Ltd., Oxford, Cap. 8, 1997. Também disponível em: http://media.iupac.org/publications/analytical_compendium/
- [3] - **International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC**. Compendium of Chemical Terminology - Gold Book, 1987. A versão atualizada até julho de 2019 está disponível em: <https://goldbook.iupac.org/>
- [4] - Referência [1], p. 74-80.
- [5] - **Andrade JC de**. Química analítica básica: equilíbrios iônicos em solução aquosa. Rev. Chemkeys [Online], 2009, 9(3):1-13. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9647> doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9647
- [6] - **Vogel AI**. Análise Química Qualitativa, Editora Mestre Jou, São Paulo, SP, p.235, 1981.
- [7] - **Petrucci RH, Harwood WS, Herring FG**. General Chemistry - Principles and Modern Applications, 8th ed., Prentice Hall, New Jersey, Chap. 21, 2002.
- [8] - **Keszei E**. Chemical Thermodynamics - An Introduction, Springer-Verlag, Berlin, Chap.9, 2012.
- [9] - **Harvey D**. Electrochemical Methods of Analysis, IN: Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill, Chap.11, 2000.
- [10] - **Harris DC**. Análise Química Quantitativa, 7ª ed. LTC, Rio de Janeiro, RJ, Cap14, 2008.
- [11]-**Faraday M**. https://pt.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday - acessado em 15 de outubro de 2020.
- [12] - **Nernst WH**. https://pt.wikipedia.org/wiki/Walther_Nernst - acessado em 15 de outubro de 2020.
- [13]- **Lefrou C, Fabry P, Poignet J-C**. Electrochemistry - The Basics, With Examples, Springer-Verlag, Berlin, Chap. 3, 2012.
- [14]- **Stumm W, Morgan JJ**. Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibrium in Natural Waters, 2nd ed. John Wiley & Sons, 780 pp, 1981.

[15] - **Daniell JF.** https://en.wikipedia.org/wiki/John_Frederic_Daniell - acessado em 15 de outubro de 2020.

[16] - <https://glossary.periodni.com/dictionary.php?en=daniell>

[17] - **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.

[18] - <https://glossary.periodni.com/dictionary.php?en=standard+hidrogen+electrode>

[19] - **Bastos ACLM, Rodrigues SEM, Souza JPI.** Físico-Química, Universidade Federal do Pará, Cap.8, 2011. Disponível em <https://livroaberto.ufpa.br/jspui/handle/prefix/145>

[20] - **Biegler T, Woods R.** The Standard Hydrogen Electrode: a misrepresented concept, J. Chem. Educ., 1973, 50: 604-605.

[21] - **Trasatti S.** The absolute electrode potential: an explanatory note (recommendations 1986), Pure & Appl Chem., 1986, 58:955-966.

[22] - **Standard Reduction Potentials at 25°C.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, 2004. Disponível em: https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s33-appendix-e-standard-reduction-.html

[23] - **Marconato JC, Bidóia ED.** Potencial de eletrodo: uma medida arbitrária e relativa, Química Nova na Escola, 2003, 17: 46-49.

[24] - <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=silver%2Fsilver-chloride+electrode>

[25] - <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=calomel+electrode>

-**Lanza P.** What does it mean? Reflections on concentration, activity, and electrode potential, J. Chem. Educ., 1995, 72: 1009-1010.

-**Ilie Fishtik I, Berka, LH.** Procedure for decomposing a redox reaction into half-reactions, J. Chem. Educ., 2005, 82: 553-557.

-**Eggen P-O.** A simple hydrogen electrode, J. Chem. Educ., 2009, 86: 352-354.

-**Vidal-Iglesias FJ, Solla-Gullón J, Rodes A, Herrero E, Aldaz A.** Understanding the Nernst equation and other electrochemical concepts: an easy experimental approach for students, J. Chem. Educ., 2012, 89: 936-939.

Para saber mais.....

-**Bratsch SG.** Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989, 18: 1-21.

- **American Society for Testing and Materials, ASTM.** Standard Guide for Electrode Potential Measurement, ASTM G215-17, 2017.

- **American Society for Testing and Materials, ASTM.** Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, ASTM G3-14, 2019.

Outras referências didáticas

-**Sanderson RT.** On the significance of electrode potentials, J. Chem. Educ., 1966, 43: 584-586.

-**Arevalo A, Pastor G.** Verification of the Nernst equation and determination of a standard electrode potential, J. Chem. Educ., 1985, 62: 882-884.

-**Worley JD.** A simple platinum electrode, J. Chem. Educ., 1986, 63: 274-275.