

ELETRODO DE HIDROGÊNIO – O QUE HÁ NOS LIVROS DIDÁTICOS ALÉM DE $E^0 = 0$?

Wanda de Oliveira, Peter Wilhelm Tiedemann, Renato Giovanni Cecchini e Viktoria Klara Lakatos Osorio*
 Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 14/4/08; aceito em 24/10/08; publicado na web em 12/2/09

THE HYDROGEN ELECTRODE – WHAT IS THERE IN THE TEXTBOOKS BEYOND $E^0 = 0$? The results of an exercise on electrochemistry for General Chemistry students are presented. The difficulty encountered by students in predicting the shift in the potential of the hydrogen electrode under non-standard conditions prompted a search in textbooks on how the subject is developed. Besides several instances of inconsistencies in defining the standard state, such as including the temperature in the definition, a number of incorrect depictions of the hydrogen electrode were discovered. Of the 28 General Chemistry books, 16 Physical Chemistry books and 24 Internet pages, 30, 20 and 46%, respectively, showed devices that would not work in practice.

Keywords: hydrogen electrode; standard conditions; Nernst equation.

INTRODUÇÃO

No Instituto de Química da Universidade de São Paulo, desde 2004, são oferecidas as disciplinas “Química Integrada”, para alunos dos cursos de Química, com o objetivo de promover a associação crescente dos conhecimentos ministrados em disciplinas distintas, oferecendo situações integradoras.¹ Os exercícios e as provas finais constituem ferramentas valiosas para se aferir o nível de agregação de conhecimento por parte dos estudantes.

No segundo semestre de 2005, os alunos de primeiro ano das várias habilitações em Química, períodos diurno e noturno, matriculados na disciplina Química Integrada I, participaram de uma atividade envolvendo um experimento de eletroquímica, após o qual responderam a um questionário abordando cálculos de concentração, conceitos de equilíbrios ácido-base e potenciais de eletrodo.

Uma das questões propostas requeria a previsão do comportamento do eletrodo de hidrogênio, fora de condições padrão. Na primeira parte, os alunos deveriam analisar, em nível qualitativo, como a diminuição da acidez afeta o potencial do eletrodo. Na segunda parte, era fornecida uma expressão genérica da equação de Nernst, que deveria ser aplicada a esse eletrodo. Os tópicos aqui envolvidos fazem parte de duas disciplinas de Química Geral, cursadas por estes alunos no semestre anterior. As suas dificuldades para trabalhar com os conceitos necessários para a resolução do problema motivaram os autores deste trabalho a uma busca na literatura para verificar como esses conteúdos são tratados nos livros didáticos.

DESCRIÇÃO DA ATIVIDADE

Levando em consideração as informações contidas num texto resumido do artigo “The Chemical Adventures of Sherlock Holmes: The Blackwater Escape”,² os alunos foram solicitados a propor uma explicação de como o detetive desvendou a fuga do prisioneiro.

O texto descreve a cela, iluminada por uma lâmpada elétrica fraca conectada a um gerador de corrente contínua. O bulbo ficava suspenso no nível dos olhos, a pequena distância da única janela da cela, a qual possuía duas barras de ferro. Uma delas fora quebrada, na altura do peitoril da janela, e dobrada, configurando a rota da fuga. Uma escavação no peitoril da janela continha uma lama de cor

marrom escura com cheiro de vinagre. Havia na cela alguns itens, que o prisioneiro recebeu em diferentes ocasiões: açúcar, chá e colher de latão, trazidos pela mãe, um livro sobre construções de alvenaria e água oxigenada, para tratar rachaduras nas mãos, levados por um tio, e garrafas de vinagre e o livro *A vida e a obra de Michael Faraday*, fornecidos nas últimas semanas pelo guarda.

Os alunos chegaram facilmente à solução, que é a corrosão eletrolítica da barra de ferro em contato com vinagre, porém tiveram dificuldade em propor o que ocorreu no outro eletrodo - a barra de ferro que permaneceu intacta. Um experimento demonstrativo foi então apresentado, uma simulação do processo eletrolítico, utilizando dois pregos, vinagre e fonte de corrente contínua. A observação da liberação de bolhas de gás num dos eletrodos e testes do líquido da cela eletrolítica, após cerca de 15 minutos de eletrólise, com solução de tiocianato de potássio (para identificar a presença de Fe^{3+} pela formação do complexo vermelho intenso, $[\text{FeSCN}]^{2+}$), antes e após a adição de peróxido de hidrogênio (para oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+}), esclareceram as dúvidas dos alunos quanto à reação que ocorre, com a formação de íons de Fe^{2+} e de gás hidrogênio.

Como estava envolvido um eletrodo de hidrogênio (redução do H^+ do ácido acético a H_2) e dada a sua importância no estabelecimento da escala de potenciais padrão de eletrodos, o questionário distribuído aos alunos para a avaliação da atividade incluía as questões:

a) Sem efetuar cálculos, tente deduzir se o potencial de redução de um eletrodo de hidrogênio em uma solução de ácido acético (4,0% em massa, como no vinagre) é positivo ou negativo (suponha pressão do gás 1 atm). (Dica: Use o princípio de Le Châtelier).

b) Compare a sua previsão com o valor do potencial calculado pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad (1)$$

onde n = número de elétrons na semi-reação e Q = quociente da lei da ação das massas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Participaram da atividade 46 alunos do período diurno e 49 do noturno, que trabalharam individualmente ou em duplas. A Tabela 1 traz o desempenho dos alunos nas duas partes da questão: a) O potencial de redução do eletrodo de hidrogênio no vinagre é positivo ou negativo? b)

*e-mail: vklosori@iq.usp.br

Tabela 1. Porcentagens de acerto, erro e abstenção

Potencial do eletrodo	Diurno (%)	Noturno (%)
Sinal correto (-)	37	88
Sinal incorreto (+)	41	0
Em branco	22	12
Valor correto (-0,15 V)	18	44
Valor incorreto	67	32
Em branco	15	24

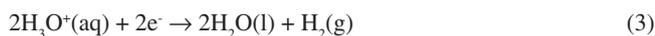
Cálculo do potencial do eletrodo, conhecendo-se a expressão genérica da equação de Nernst, a concentração de íons H^+ e a pressão de H_2 .

Os dados da Tabela 1 indicam que, na primeira parte da questão, existe diferença nos níveis de acerto dos alunos dos dois turnos. Já na segunda parte da questão não há diferença nos desempenhos, constatada pelo teste estatístico qui quadrado.

O maior nível de acerto dos alunos do noturno na primeira parte da questão pode ser atribuída às circunstâncias da avaliação. Em virtude do maior tempo disponível (aulas quinzenais de 2 h nos sábados), os alunos do noturno puderam fazê-la em sala de aula, na presença do professor, contando com sugestões deste para o encaminhamento da resolução dos problemas. Já os alunos do diurno, após a aula semanal de 1 h, levaram o questionário para ser resolvido em casa, com prazo de uma semana para a entrega.

Era esperado um melhor desempenho na análise de como a diminuição da concentração de íons H^+ afeta o potencial do eletrodo, o que requer uma interpretação qualitativa, envolvendo a aplicação do princípio de Le Châtelier e o conhecimento do significado desses potenciais. Houve, porém, uma alta porcentagem de erros e abstenções, principalmente por parte dos alunos do diurno, que puderam consultar livremente a literatura. Isso motivou um levantamento, nos livros didáticos, dos conceitos envolvidos. Foram consultados 21 livros de Química Geral do ensino superior,³⁻²⁷ alguns com edições revistas. Procurou-se verificar como são tratados, nesses textos, os seguintes tópicos: O que é eletrodo de hidrogênio? Há um esquema do eletrodo? Por que $E^0 = 0$? O que significa *potencial padrão*? Como as variações de concentração e de pressão afetam o potencial do eletrodo? Qual é a expressão da equação de Nernst para o eletrodo?

De um modo geral, são bem trabalhados os conceitos de eletrodo de hidrogênio e a sua adoção como referência, atribuindo-se arbitrariamente valor zero ao seu potencial padrão E^0 . A necessidade disso se justifica pelo fato de toda redução ser acompanhada por uma oxidação, logo é impossível medir o potencial de um eletrodo isolado.²⁶ Todos os valores de potenciais padrão de eletrodo se referem a potenciais de células, em condições padrão, em que um dos eletrodos é o de hidrogênio. As tabelas fornecem potenciais de redução, logo o sinal é positivo nos casos em que ocorre oxidação no eletrodo padrão de hidrogênio e negativo quando ocorre redução neste eletrodo. A semi-reação de redução do eletrodo de hidrogênio pode ser representada pelas Equações 2 ou 3.



A definição de condições padrão, que estabelece como unitárias as concentrações das espécies em solução e as pressões dos gases, é dada nas legendas das figuras que representam o eletrodo ou nos textos explicativos. A maioria dos livros de Química Geral especifica *concentração molar unitária* em vez de *atividade unitária*, citada em apenas 30% das obras, o que é admissível considerando o grau

de maturidade dos alunos a que se destinam. No entanto vale a pena lembrar que, para se conseguir atividade $a_{H^+} = 1$, a concentração do HCl tem de ser 1,184 mol/L.²⁸

Quanto à pressão padrão, a partir de 1982, a IUPAC²⁹ recomenda a adoção do valor de 10^5 Pa ou 1 bar, em substituição ao anterior que era 1 atm (101.325 Pa). Examinando as obras didáticas consultadas, verifica-se que 69% são posteriores a esta recomendação, mas apenas as edições publicadas nos últimos três anos^{4,14} adotam o valor de 1 bar para a pressão padrão. Um livro⁸ coloca pressão de 1 MPa (0,9869 atm); trata-se contudo de um engano, pois 1 bar = 10^5 Pa ou 0,1 MPa.

Cerca de 40% dos livros consultados de Química Geral inclui, no conjunto de condições padrão, a temperatura igual a 25 °C, o que não é correto. Bodner e Pardue⁸ fazem uma ressalva que raramente aparece em livros introdutórios: “*Embora valores referentes ao estado padrão possam ser determinados em qualquer temperatura, eles geralmente são obtidos a 25 °C*”. Assim, o potencial padrão do eletrodo de hidrogênio é tomado como zero em qualquer temperatura.

O equívoco de considerar 25 °C como temperatura padrão ocorre porque a maioria dos valores tabelados de potenciais padrão se refere a essa temperatura, facilmente controlável em laboratórios, e também porque, em nível introdutório, não se discute o efeito da variação da temperatura sobre os potenciais padrão de pilhas. Como os alunos assimilam bem o fato de que as constantes de equilíbrio das reações variam com a temperatura, irão perceber que o estado padrão não se restringe a 25 °C quando dominarem melhor as relações entre força eletromotriz de pilhas (ΔE^0), variação de energia de Gibbs padrão (ΔG^0) e constante de equilíbrio (K) de reações químicas (Equações 4 e 5).

$$\Delta G^0 = -nF \Delta E^0 \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons transferidos na reação da célula, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura termodinâmica.

Ainda com relação ao estado padrão, cabe a pergunta: qual o erro de utilizar 1 atm (101325 Pa) como pressão padrão em vez de 10^5 Pa? A diferença (1,3%) se refere apenas à própria pressão e não às grandezas medidas na pressão padrão.³⁰ Com a pressão de 1 bar definindo o novo estado padrão e tomando o potencial de redução do eletrodo padrão de hidrogênio igual a zero nesta condição de pressão, o potencial de redução padrão, a 25 °C, de todos os eletrodos que envolvem apenas fases condensadas desloca-se de -0,17 mV, calculado por meio da Equação 6,

$$E = E' + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (6)$$

onde E é o potencial de redução para o estado padrão de 1 bar, E' , o potencial de redução para o estado padrão de 1 atm e P é a pressão do gás (1 bar expresso em atm, 1 bar = 0,9869 atm).

No caso de eletrodos envolvendo gases, os resultados podem ser diferentes. Por exemplo, o potencial de redução padrão do eletrodo $Cl_2|Cl^-$ diminui de 0,34 mV, calculado neste caso por meio da Equação 7.

$$E = E' + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} P_{Cl_2} \quad (7)$$

Como, geralmente, potenciais padrão de eletrodos são dados com incertezas na casa de milivolts, a escolha da nova pressão padrão não altera as tabelas de eletroquímica.

Nos textos didáticos consultados, surpreendentemente, a figura ilustrando o esquema do eletrodo de hidrogênio se revelou um ponto fraco. Foram analisadas 28 ilustrações de livros de Química Geral,⁵⁻²⁷ 16 de livros de Físico-Química³¹⁻³⁸ e 24 de páginas da Internet.³⁹⁻⁴⁴ Dois livros^{3,4} não apresentam a figura. A maioria (cerca de 70% dos livros e 83% das páginas eletrônicas) traz variações do eletrodo tipo Hildebrand,³¹ esquematizado na Figura 1a, enquanto as demais mostram uma versão diferente do eletrodo, com o gás sendo introduzido pela parte inferior e borbulhando em direção à placa (Figura 1b).^{8,9,11,19,21-23,25,32-34,40}

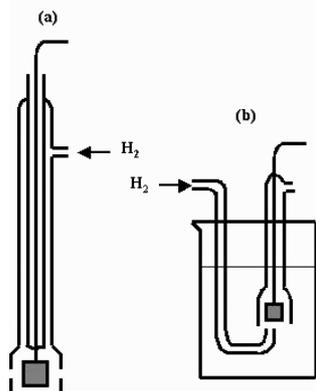


Figura 1. Tipos de eletrodos de hidrogênio - (a) Eletrodo tipo Hildebrand; (b) Eletrodo com entrada de gás pela parte inferior

Entre os autores que preferem o primeiro tipo (Figura 1a), alguns respeitam a concepção original do eletrodo, com orifícios no tubo de vidro a meia altura da placa de platina.^{10,12,24,26,32,35,39} A sua função é permitir que o metal fique semi-submerso no líquido quando se introduzir o hidrogênio gasoso.

Outros adotam uma representação, também correta, em que a placa de platina se estende até um pouco abaixo da extremidade inferior do tubo de entrada de hidrogênio gasoso, de modo a ficar parcialmente mergulhada no líquido, no eletrodo em operação (Figura 2a).^{5-7,17,27,36,41} Entretanto, 30% dos livros introdutórios consultados, 20% dos de Físico-Química e 46% das páginas da Internet trazem dispositivos absurdos, como o representado na Figura 2b, onde, pela falta dos orifícios acima mencionados, o gás H_2 expulsaria o líquido ao redor da placa de platina.^{8,13-16,18,20,37,42,43} Outro, mais absurdo ainda, apresenta a placa de platina fora do trajeto do gás (Figura 2c).^{38,44} Note-se que esquemas incorretos persistem mesmo em edições revistas.

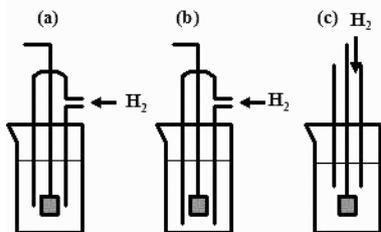


Figura 2. Esquemas de eletrodos de hidrogênio tipo Hildebrand sem os orifícios laterais para a saída de gás - (a) Placa de platina parcialmente abaixo da extremidade inferior do tubo de passagem do gás; (b) placa de platina dentro do tubo de passagem do gás; (c) placa de platina totalmente abaixo do tubo de passagem do gás

Os melhores dispositivos se encontram nos livros mais avançados, destacando-se o de Findlay³⁴. Em experimentos de disciplinas de Físico-Química no IQUSP, envolvendo células de concentração,

foram utilizados eletrodos de hidrogênio, ilustrados nas Figuras 3 e 4, construídos segundo as recomendações desse autor. Os cuidados necessários para fornecer leituras confiáveis e reprodutíveis incluem a passagem do hidrogênio por frascos lavadores contendo água, solução alcalina de pirogalol e solução de ácido clorídrico de concentração igual à utilizada no eletrodo e a colocação de um frasco lavador contendo água na saída do gás hidrogênio para evitar a entrada de ar no sistema.³⁴

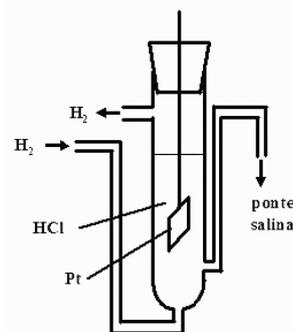


Figura 3. Esquema do eletrodo de hidrogênio segundo indicações de Findlay³⁴



Figura 4. Foto do eletrodo de hidrogênio utilizado em aulas experimentais no IQUSP e construído segundo indicações de Findlay³⁴

Nas ilustrações do eletrodo, é comum serem especificados os valores da pressão do gás e da concentração de íons H^+ , em condições padrão. Isso foi observado em cerca de 60% dos livros consultados de Química Geral, 83% das páginas da Internet e apenas em um livro de Físico-Química. Convém ressaltar que se trata apenas de um recurso didático, uma vez que *eletrodos de hidrogênio* podem ser construídos, porém o eletrodo *padrão* de hidrogênio é uma situação hipotética. Biegler e Woods⁴⁵ enfatizam bem este aspecto experimental: os valores de potenciais padrão termodinâmicos são obtidos por extrapolação de resultados experimentais coletados variando-se as concentrações das soluções e as pressões dos gases, dada a impossibilidade de se preparar células reversíveis, sem potencial de junção líquida, onde todos os componentes estejam em estado padrão. Cumpre também assinalar que, apesar de sua importância no estabelecimento da escala de potenciais padrão, o eletrodo de hidrogênio, necessitando um aparato experimental complexo, não é comumente usado como referência em medidas potenciométricas, preferindo-se para isso os eletrodos de calomelano e de prata/cloreto de prata.⁴⁶ O eletrodo de hidrogênio foi proposto por Walther H. Nernst, em 1897, para medir a acidez de soluções aquosas, mas foi substituído nessa função pelo eletrodo de vidro, muito utilizado atualmente.⁴⁷

A questão de como as variações de concentração e de pressão afetam o potencial do eletrodo de hidrogênio é pouco explorada nos

livros de Química Geral. Raramente isso é feito em nível qualitativo, mesmo para outros tipos de eletrodos. Boas discussões de aplicação do princípio de Le Châtelier a eletrodos em geral são dadas em alguns livros didáticos.^{8,12,22,25,27}

A equação de Nernst é abordada nos livros de Química Geral, mas nem sempre é aplicada ao eletrodo de hidrogênio ou mesmo a eletrodos envolvendo fase gasosa. Alguns autores discutem a sua aplicação para determinar a concentração de íons H^+ em solução, ou seja, medida de pH, utilizando células baseadas na reação entre íons de cobre(II) e hidrogênio gasoso^{5,14} ou entre zinco metálico e íons H^+ .^{7,20,26} A expressão da lei da ação das massas adquire aqui um aspecto peculiar, pois envolve a concentração dos íons e a pressão parcial do gás. A expressão híbrida para o eletrodo de hidrogênio (Equação 8), corretamente representada em alguns textos,^{9,10,16,21,24} causou surpresa para a totalidade dos estudantes, que estão acostumados a utilizar expressões de K_c e K_p .

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \quad (8)$$

Cabe aqui mencionar que, para alunos cursando o primeiro ano, podem ser prematuras abordagens baseadas nas expressões matemáticas que relacionam potencial padrão de pilha, energia de Gibbs padrão e constante de equilíbrio, conteúdos que serão estudados com mais rigor em disciplinas de Físico-Química. Porém a compreensão do que significa a força eletromotriz de uma pilha, e como ela é afetada por variações de concentração, faz parte dos conceitos mais fundamentais sobre reações e equilíbrios químicos que os alunos devem ser estimulados a assimilar desde o início dos seus estudos.

Um dos objetivos das disciplinas “Química Integrada” é justamente detectar falhas e constituir um mecanismo indutor para futuras modificações curriculares.¹ Em disciplinas introdutórias, uma ementa por demais sobrecarregada e muita ênfase em tratamentos matemáticos podem ser contraproducentes.⁴⁸ Com efeito, pode-se questionar a abordagem da equação de Nernst para os alunos ingressantes de uma faculdade, embora a maioria dos livros de Química Geral apresente e utilize esta equação.

Autores de artigos didáticos são unânimes em reconhecer a eletroquímica como um tópico importante no ensino de Química, porém muito propenso a equívocos, o que se reflete na grande dificuldade dos estudantes em atingir uma compreensão real dos fenômenos e conceitos envolvidos.⁴⁹

Finalmente, é importante realçar que, desde o início do curso, os alunos devem ser alertados quanto à ocorrência de erros em livros didáticos e estimulados a desenvolver o senso crítico em suas leituras. Não basta “estar no livro” para ser uma verdade inquestionável. As imprecisões têm várias origens, desde erros tipográficos até falhas conceituais,⁵⁰ porém ocorrem mais freqüentemente em textos traduzidos, em virtude das diferentes peculiaridades dos idiomas, o que levou a se cunhar a célebre expressão “traduttori, traditori”, ou seja, “tradutores, traidores”. Para citar um exemplo, o termo “charge balance”, referente à equação de balanceamento de cargas, apareceu na versão em português de um livro como “carga da balança”. Enganos deste tipo são óbvios para quem entende do assunto, mas podem tornar as frases incompreensíveis para leitores menos preparados.

CONCLUSÕES

Um levantamento feito nos capítulos de eletroquímica mostra que o eletrodo de hidrogênio é tratado com pouco aprofundamento e, às vezes até incorretamente nos livros introdutórios. A situação melhora nos textos mais avançados.

Os alunos que tiveram orientação direta do professor apresentaram melhor rendimento que aqueles que recorreram aos textos didáticos so-

bre o assunto, evidenciando a grande importância da boa preparação do professor, para superar as eventuais deficiências dos textos didáticos.

REFERÊNCIAS

1. Comissão de Graduação, Em *Instituto de Química: Universidade de São Paulo: 2002 – 2004*; Chaimovich, H., coord.; Instituto de Química: São Paulo, 2004; Osorio, V. K. L.; Tiedemann, P. W.; Porto, P. A.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 775.
2. Waddell, T. G.; Rybolt, T. R.; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 401.
3. Atkins, P.; Jones, L.; *Chemistry: molecules, matter and change*, 3rd ed., W. H. Freeman and Co.: New York, 1997, cap. 17.
4. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, Bookman: Porto Alegre, 2006, reimpressão 2007, cap. 12.
5. Brady, J. E.; Humiston, G. E.; *Química Geral*, LTC: Rio de Janeiro, 1981, cap. 16; Brady, J. E.; Humiston, G. E.; *Química Geral*, 2^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 1986, vol. 2, cap. 17; Brady, J. E.; *General Chemistry: Principles & Structure*, 5th ed., Wiley: New York, 1990, cap. 18.
6. Brady, J. E.; Russell, J. W.; Holum, J. R.; *Química, A matéria e suas transformações*, LTC: Rio de Janeiro, 2002, vol. 2, cap. 19.
7. Brown, T. L.; LeMay, Jr., H. E.; Bursten, B. E.; *Química, ciência central*, 7^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 1997, cap. 20.
8. Bodner, G. M.; Pardue, H. L.; *Chemistry, an experimental science*, 2nd ed., 1995, Wiley: New York, 1995, cap. 20.
9. Ebbing, D. D.; Wrioughton, M. S.; *General Chemistry*, Houghton Mifflin Co.: Boston, 1984, cap. 21.
10. Freemantle, M.; *Chemistry in Action*, MacMillan: London, 1989, cap. 10.
11. Hand, C. W.; Hand, E. S.; *General Chemistry*, Saunders/Harcourt Brace: Fort Worth, 1994, cap. 19.
12. Hill, H. W.; Petrucci, R. H.; *General Chemistry*, Instructor's edition, Prentice Hall: New Jersey, 1996, cap. 20.
13. Kotz, J. C.; Purcell, K. F.; *Chemistry & Chemical Reactivity*, Saunders: Fort Worth, 1987, cap. 19.
14. Kotz, J. C.; Treichel, Jr., P. M.; *Química geral e reações químicas*, Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2005, vol. 2, cap. 20; Kotz, J. C.; Treichel, Jr., P. M.; Weaver, G. C.; *Chemistry & Chemical Reactivity*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole: Belmont, 2006, vol. 2, cap. 20.
15. Mahan, B. H.; *Química, um curso universitário*, Edgard Blücher/EDUSP: São Paulo, 1970, cap. 7.
16. Mahan, B. H.; Myers, R. J.; *Química, um curso universitário*, Edgard Blücher: São Paulo, 1993, cap. 7; Masterton, W. L.; Slowinski, E. J.; *Química geral superior*, 4^a ed., Editora Interamericana Ltda.: Rio de Janeiro, 1978, cap. 23; Masterton, W. L.; Slowinski, E. J.; Stanitski, C. L.; *Chemical principles with qualitative analysis*, 6th ed., Saunders: Philadelphia, 1986, cap. 23 e 24; Mortimer, C. E.; *Chemistry, a conceptual approach*, D. Van Nostrand Co.: New York, 1979, cap. 10; O'Connor, R.; *Fundamentos de Química*, Harper & Row do Brasil: São Paulo, 1977, unidades 25 e 26; Oxtoby, D. W.; Nachtrieb, N. H.; Freeman, W. A.; *Chemistry, science and change*, Saunders: Philadelphia, 1990, cap. 14; Pimentel, G. G.; Spratley, R. D.; *Química – um tratamento moderno*, Edgard Blücher/EDUSP: São Paulo, 1974, vol. I, cap. 6.
22. Quagliano, J. V.; Vallarino, L. M.; *Química*, 3^a ed., Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1979, cap. 22.
23. Reager, D. L.; Goode, S. R.; Mercer, E. E.; *Chemistry: principles & practice*, 2nd ed., Saunders: Fort Worth, 1997, cap. 18.
24. Russell, J. B.; *Química Geral*, McGraw-Hill do Brasil: São Paulo, 1981, cap. 19.
25. Sienko, M. J.; Plane, R. A.; *Chemistry*, 5th ed., International Student Edition, McGraw-Hill Kogakusha: Tokyo, 1976, cap. 13.
26. Whitten, K. W.; Gailey, K. D.; Davies, R. E.; *General Chemistry with Qualitative Analysis*, 4th ed., Saunders: Fort Worth, 1992, cap. 21.

27. Zumdahl, S. S.; *Chemistry*, 3rd ed.; D.C. Heath and Co.: Lexington, MA, 1993, cap. 17.
28. Kortüm, G.; Bockris, J. O'M.; *Textbook of Electrochemistry*, 2nd ed., Elsevier: London, 1951, vol. 1, p. 250.
29. Cox, J. D.; *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1239.
30. Costa, Jr., J. S.; Silva, F. C. M.; Moita Neto, J. M.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 611.
31. Glasstone, S.; *Textbook of Physical Chemistry*, 2nd ed., van Nostrand: Princeton, 1965, p. 994.
32. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 4th ed., OUP: Oxford, 1990, p. 255; Daniels, F.; Alberty, R. A.; Williams, J. W.; Cornwell, C. D.; Bender, P.; Harriman, J. E.; *Experimental Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill: New York, 1962, p. 190, 194.
33. Pilla, L.; *Físico-Química*, vol. 2, LTC: Rio de Janeiro, 1980, p. 848; Silbey, R. J.; Alberty, R. A.; Bawendi, M. G.; *Physical Chemistry*, 4th ed., Wiley: Hoboken, New Jersey, 2005, p. 224.
34. *Findlay's practical physical chemistry*, 9th ed., revista e editada por B. P. Levitt; Longman: Londres, 1973, p. 293.
35. Castellan, G. W.; *Physical Chemistry*, Addison-Wesley: Reading, MA, 1964, p. 347; Moore, W. J.; *Physical Chemistry*, 5th ed., Longman: London, 1974, p. 533; Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Steinfeld, J. I.; *Experiments in Physical Chemistry*, 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 1974, p. 270.
36. Ball, D. W.; *Physical Chemistry*, Brooks/Cole: Pacific Grove, CA, USA, 2003, p. 215; Alberty, R. A.; Daniels, F.; *Physical Chemistry*, 6th ed., Wiley: New York, 1980, p. 169.
37. Tinoco, Jr., I.; Sauer, K.; Wang, J. C.; *Physical Chemistry, Principles and Applications in Biological Sciences*, 3rd ed., Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, p. 169; Sime, R. J.; *Physical Chemistry, Methods, Techniques, and Experiments*, Saunders: Philadelphia, 1990, p. 573; Winn, J. S.; *Physical Chemistry*, Harper Collins: New York, 1995, p. 332.
38. Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J.; *Physical Chemistry*, 2nd ed., OUP: New York, 2000, p. 751.
39. http://wps.prenhall.com/esm_hillpetrucci_genchem_4/0,8603,1081444-,00.html; http://cw.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/medialib/media_portfolio/18.html; <http://www.chembook.co.uk/fig11-12.jpg>; <http://www.docbrown.info/page07/equilibria7.htm>, acessadas em Abril 2008.
40. <http://www.education.kerala.gov.in/englishmedium/chemistryeng/chapter4.pdf>; <http://www.chem.unt.edu/faculty/Chapter%2019-pruned.pdf>; http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_hydrogen_electrode; http://www.everyscience.com/Chemistry/Inorganic/Redox_Reactions/b.1227.php, acessadas em Abril 2008.
41. <http://www.chemguide.co.uk/physical/redoxeqia/introduction.html>; <http://www.resonancepub.com/electrochem.htm>; <http://memo.cgu.edu.tw/ching-shiun/General%20Chemistry/chapter%2011.ppt>; <http://www.ntu.edu.sg/home/asjqiu/me/ME303L04.HTM>, acessadas em Abril 2008.
42. http://ibchem.com/IB/ibnotes/full/red_htm/she.htm; http://www.ktf-split.hr/glossary/en_o.php?def=standard%20hydrogen%20electrode; <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c123/halfcell.html>; <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Launchpad/5226/sys/cells.html>; <http://www.dsich.univ.trieste.it/~balducci/lca1/appunti/html.d/node6.html>; http://www.uta.edu/ese/evse5310/Lecture_2/Chapter%204%20Redox.pdf, acessadas em Abril 2008.
43. <http://www.nuigalway.ie/chem/Donal/Chapter20.ppt>; <http://www.cocemsuacasa.com.br/ebook/pages/7831.htm>; <http://www.utsc.utoronto.ca/~schandra/Nov.20redoxlec.ppt>; <http://ceticismo.wordpress.com/2006/11/16/eletroqu%C3%ADmica/>; <http://www.marling.gloucs.sch.uk/chemistryweb/Notes/physical/Electrochemistry.doc>, acessadas em Abril 2008.
44. <http://www.articlegems.co.uk/scinet/chemistry/us/redox.php>, acessada em Abril 2008.
45. Biegler, T.; Woods, R.; *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 604; Eggen, P. O.; Kvittingen, L.; Groenbeberg, T.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 671.
46. Silva, Jr., A. I.; Araújo Filho, H. C.; Silva, R. C.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 512.
47. Suyama, E.; Paniago, E. B.; Carvalho, S.; Couto, B. R. G. M.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 5; Ruzicka, J.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 167; Fernandes, J. C. B.; Kubota, L. T.; Oliveira Neto, G.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 120; Gama, M. S.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 232.
48. Gillespie, R. J.; *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 192; Santos Filho, P. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 699.
49. Hartwig, D. R.; *Quim. Nova* **1986**, *9*, 74; Birss, V. I.; Truax, D. R.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 403; Sanger, M. J.; Greenbowe, T. J.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 853; Öskaya, A. R.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 735; Bonicamp, J. M.; Clark, R. W.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 731.
50. Curiosamente, a ref. 2 trata de maneira incorreta a identificação dos produtos da reação, deixada a cargo do personagem Sherlock Holmes e assim descrita: o teste com solução de tiocianato não detectou íons Fe³⁺, mas a adição de peróxido de hidrogênio provocou o aparecimento de coloração vermelha intensa, concluindo que na lama havia apenas íons Fe²⁺. Considerando que esta lama teria se acumulado no peitoril da janela exposta ao ar, durante cerca de 30 noites de eletrólise e dada a facilidade de oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ pelo oxigênio, deduz-se a inverdade da descrição. No experimento feito em classe, após 15 min de eletrólise, predominavam os íons Fe²⁺, porém já havia traços de íons Fe³⁺, conclusão baseada nos testes efetuados antes e após a adição de peróxido de hidrogênio.