

PH · VERBETE

Equação de Nernst aplicada ao eletrodo de pH

Por que 59,16 mV por unidade de pH, e por que só a 25 °C

O eletrodo de vidro converte atividade de íons hidrogênio em diferença de potencial segundo a equação de Nernst. O fator de conversão não é uma constante do aparelho: ele depende da temperatura absoluta, e é por isso que calibrar a 25 °C e medir a 60 °C introduz erro se o instrumento não compensar.

A membrana de vidro do eletrodo de pH desenvolve, entre suas duas faces, uma diferença de potencial que responde à atividade de íons hidrogênio da amostra. A relação é a equação de Nernst, escrita aqui na forma em que aparece na potenciometria:

$$E = E^{\circ} - (2,303 \cdot R \cdot T / F) \cdot \text{pH}$$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (constante dos gases), T em kelvin, $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (constante de Faraday).

O termo entre parênteses é a inclinação, ou slope, expressa em milivolts por unidade de pH. Substituindo as constantes, ele se reduz a uma expressão que depende só da temperatura absoluta:

$$S(T) = 0,19841 \cdot T \text{ [mV por unidade de pH, com } T \text{ em kelvin]}$$

A 25 °C, ou seja 298,15 K, isso dá 59,16 mV por unidade de pH. Esse número é tão repetido que costuma ser tratado como constante do eletrodo, o que é um equívoco: ele é constante da temperatura, não do sensor.

A inclinação teórica muda mais do que se imagina

Temperatura	Inclinação teórica	Desvio em relação a 25 °C
0 °C	54,20 mV/pH	-8,4 %
20 °C	58,16 mV/pH	-1,7 %
25 °C	59,16 mV/pH	referência
30 °C	60,15 mV/pH	+1,7 %
60 °C	66,10 mV/pH	+11,7 %
100 °C	74,04 mV/pH	+25,1 %

A consequência prática é direta. Um eletrodo calibrado a 25 °C que meça uma amostra a 60 °C, num instrumento sem compensação automática de temperatura, erra a leitura de forma progressiva conforme o pH se afasta do ponto isopotencial. Não é erro do eletrodo: é a física da conversão.

O ponto isopotencial

Existe um valor de pH em que o potencial da célula é praticamente independente da temperatura, chamado ponto isopotencial. Nos eletrodos combinados de uso geral ele é projetado para ficar próximo de pH 7, justamente porque é o centro da faixa de trabalho mais comum.

Isso explica um comportamento que confunde no laboratório: em pH 7 a temperatura quase não altera a leitura, e o operador conclui que a compensação é irrelevante. Ao medir uma amostra em pH 3 ou pH 11, o mesmo operador vê o erro aparecer, porque o afastamento do ponto isopotencial amplifica o efeito da temperatura.

Compensação automática de temperatura corrige a inclinação, não a química da amostra. O pH real de muitas soluções varia com a temperatura por deslocamento do próprio equilíbrio ácido-base, e nenhum instrumento pode corrigir isso. Por isso o resultado deve sempre ser registrado com a temperatura em que foi medido.

Por que atividade e não concentração

A equação responde à atividade, não à concentração. Em soluções diluídas os dois valores se aproximam, mas em força iônica alta eles divergem de forma relevante. É esse ponto que sustenta a existência dos ajustadores de força iônica na medição de íons seletivos, e está detalhado no verbete sobre atividade e concentração.

Perguntas frequentes

Por que 59,16 mV e não 59,2 ou 58?

59,16 mV é o valor a 25 °C. A 20 °C são 58,16 mV e a 30 °C são 60,15 mV. Quem cita o número sem a temperatura está citando um caso particular.

Meu medidor tem compensação automática. Ainda preciso anotar a temperatura?

Sim. A compensação corrige a inclinação da conversão, mas não corrige a variação do pH real da amostra com a temperatura, que é uma propriedade química da solução. Resultado sem temperatura não é rastreável.

Calibrei em 25 °C e vou medir a 5 °C. Preciso recalibrar?

Se o instrumento tem compensação e o eletrodo tem sensor de temperatura, não. Se a compensação é manual, calibrar na temperatura de trabalho reduz o erro, principalmente para amostras longe de pH 7.

O que é o ponto isotencial na prática?

É o pH em que a leitura praticamente não muda com a temperatura, tipicamente próximo de 7 nos eletrodos combinados. Quanto mais longe dele estiver a amostra, maior o efeito da temperatura.

Referências

1. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9. ed. Brooks/Cole, 2014. Cap. 21, Potentiometry.
2. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 9. ed. W. H. Freeman, 2016. Cap. 14, Electrodes and Potentiometry.
3. ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry*. 11. ed. Oxford University Press, 2018. Cap. 5 e 6, soluções de eletrólitos e eletroquímica de equilíbrio.
4. BUCK, R. P. et al. *Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)*. Pure and Applied Chemistry, 2002. v. 74, n. 11, p. 2169-2200.
5. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. Wiley, 2001.

Hydrocore Analítica Ltda. · CNPJ 37.683.010/0001-89 · Rua Alice Alem Saadi, 111 - Sala 03, Ribeirão Preto/SP - CEP 14096-570

Revisado por Marcos Daniel Bueno Rosa, CRQ IV 04167649 em 2026-07-30. Emitido em 31/07/2026.

Documento **BIB-B450D168E9**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/equacao-de-nernst-eletrodo-de-ph

Conteúdo sob licença Creative Commons BY-NC 4.0: uso livre para estudo e ensino, com citação da fonte. Uso comercial não autorizado.