

A influência da força iônica nas medidas de pH através de eletrodo de vidro combinado.

Jaim LICHTIG

Instituto Adolfo Lutz Central – Divisão de Bromatologia e Química

A clássica medida de pH de soluções com eletrodo de vidro pode apresentar problemas quanto à exatidão quando avaliamos a força iônica na solução. O efeito da força iônica nas soluções foi descoberto por Debye e Huckel¹ e consta do efeito eletrostático de íons inertes sobre os íons H⁺. Assim, em uma solução contendo, por exemplo, ácido clorídrico 0,01M, o pH da solução, ao ser medido, deve apresentar valor 2,0. Porém, se nessa solução houver também NaCl 0,1M, o pH medido não será 2,0, mas um valor relativamente menor. Outro exemplo: a água pura deve apresentar pH 7,0, mas, se tivermos na solução NaCl, o pH lido será abaixo de 7,0, dependendo da concentração deste sal. Ressalte-se que cloreto de sódio não sofre hidrólise, tratando-se apenas de forças de atração entre os íons, o que pode modificar as leituras junto ao eletrodo de vidro, devido às interações eletrostáticas entre moléculas de água, prótons e íons sódio e cloreto. Assim, se calibrarmos o pHmetro e, a seguir, formos ler o pH de uma solução desconhecida, nada sabemos da concentração de íons estranhos, isto é, nada sabemos da força iônica da solução. Em termos práticos, já constatamos que o efeito existe, mas não é tão significativo, isto é uma solução de NaCl 0,1M apresenta leitura de pH ao redor de 6,96 e uma solução de NaCl 0,2M apresenta pH 6,70. Como se percebe, o efeito não é tão pronunciado, mas interfere. Outros sais cujos íons não sofrem hidrólise, como sulfato de sódio e nitrato de sódio apresentam efeito análogo, mas não igual. Isto nos remete à simples equação de Debye-Hückel que indica a força iônica da solução, pela qual o valor da força iônica da solução seria a somatória do produto da concentração de cada íon multiplicado pela sua carga elevada ao quadrado.

Esta simples expressão pode ser vista abaixo.

$$\mu = 1/2 \sum C_i z_i^2$$

Assim, uma solução de NaCl 0,1M apresenta íon sódio 0,1M e íon cloreto 0,1M. Aplicando-se a expressão acima tem-se $0,1 + 0,1 = 0,2$ na somatória que, divididos por 2, fornecem o valor de 0,1. Notar que a expressão é aplicada a cada íon. Uma solução de sulfato de sódio 0,04M deve apresentar força iônica 0,12, bastante próxima à da solução de cloreto de sódio mencionada acima. Assim, pelas informações sobre o uso da fórmula acima, os efeitos de ambas soluções acima mencionadas deveriam ser idênticos. Contudo, verificou-se que, apesar das duas soluções terem, praticamente, a mesma força iônica, os respectivos valores de pH de ambas são diferentes. Os estudos prosseguem no sentido de se abranger mais todos os tipos de sais neutros eventualmente presentes em solução cujo pH deseja-se medir. Com esse efeito presente em todas as soluções, torna-se questionável a necessidade de se ler o pH de uma solução com três dígitos após a vírgula, ficando evidente a precisão e exatidão na segunda casa após a vírgula.

REFERÊNCIAS

1. Debye, P. and Huckel,H. in Meites, L. – **Handbook of Analytical Chemistry**, Mc.Graw Hill Ed., 1963.