



POTENCIOMETRIA – Análise Potenciométrica

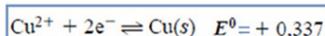
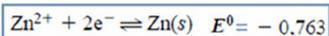
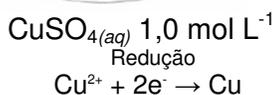
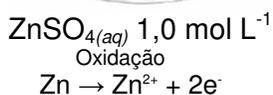
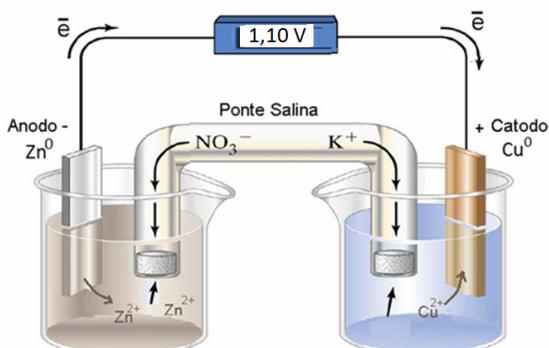
Conceitos Iniciais

CÉLULA ELETROQUÍMICA sistema onde dois **eletrodos**, cada um deles imerso em uma solução eletrolítica (interligadas por uma ponte salina), são conectados à um potenciômetro. As células eletroquímicas podem ser galvânicas ou eletrolíticas. Uma **célula galvânica** (ou **voltaica**) produz eletricidade por meio de uma reação espontânea (pilha). Enquanto que uma **célula eletrolítica** requer uma fonte externa de energia elétrica para sua operação.

A **ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA** consiste em um conjunto de métodos analíticos instrumentais destinados a determinações de concentrações, mediante medidas das diferenças de potenciais de uma célula eletroquímica. Os eletrodos devem estar conectados permitindo a ocorrência de transferência de elétrons e movimento de íons, de forma espontânea como uma célula galvânica.

Um **cátodo** é um eletrodo no qual ocorre a redução. Um **ânodo** é um eletrodo em que ocorre a oxidação.

CÉLULA GALVÂNICA: Vamos observar um modelo clássico que representa uma Pilha de Daniell.



Anodo

PONTE SALINA

Catodo

$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo}$

$E_{cel} = 0,337 - (-0,763) \quad E_{cel} = 1,100 \text{ V}$

POTENCIAIS DE ELETRODO

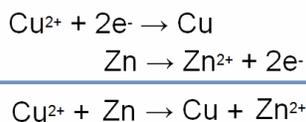
A diferença de potencial que se desenvolve entre os eletrodos de uma célula é uma medida da tendência da reação em prosseguir a partir de um estado de não-equilíbrio para a condição de equilíbrio. O potencial da célula E_{cel} está relacionado à energia livre da reação ΔG por

$\Delta G = -nFE_{cel}$

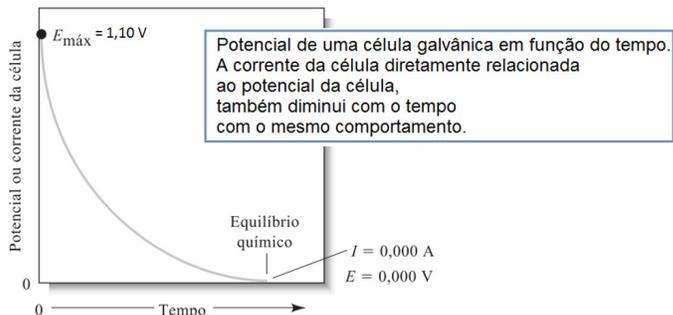
Se os reagentes e produtos estão em seus estados padrão, o potencial é chamado **potencial padrão da célula**, grandeza relacionada à variação da energia livre padrão para a reação e, portanto, com a constante de equilíbrio por:

$\Delta G^0 = -nFE_{cel}^0 = -RT \ln K_{eq}$ em que R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

A reação global, é a soma das duas semi reações.



O potencial que se desenvolve na célula é uma medida da tendência para que esta reação se desenvolva em direção ao equilíbrio. Assim, quando as atividades dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} forem iguais a 1,0, o potencial será de 1,10 volts o que indica o quanto a reação está afastada do equilíbrio. Com o desenvolvimento da reação, o potencial vai se tornando cada vez menor até atingir 0,000 volts quando o sistema alcança o equilíbrio.



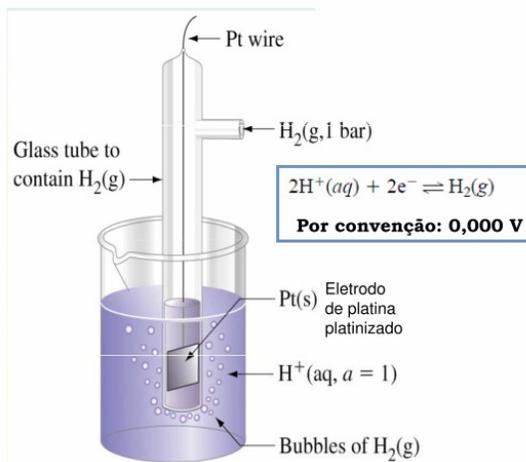
Potencial de uma célula galvânica em função do tempo. A corrente da célula diretamente relacionada ao potencial da célula, também diminui com o tempo com o mesmo comportamento.

POTENCIAIS DE ELETRODO

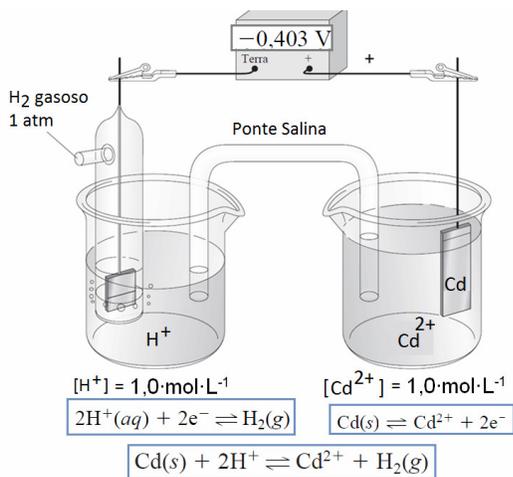
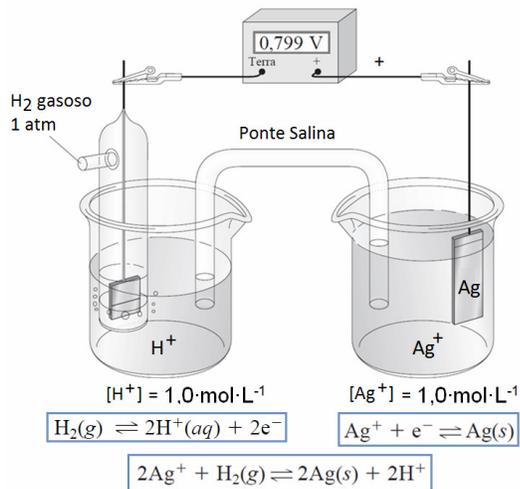
Potencial Padrão de Eletrodo E^0 de um sistema é o potencial da meia-célula com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, quando a razão das concentrações analíticas dos reagentes e produtos de uma semireação for exatamente 1,00.

Eletrodo padrão de Hidrogênio EPH

Eletrodo de referência universal



Utilizando um eletrodo EPH, pode-se medir o potencial relativo de diferentes metais, a partir do sistema:



O POTENCIAL DE UMA CÉLULA

$$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo} + E_J$$

$$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo} + E_J \quad \begin{matrix} c/ \text{KCl (sat.)} \\ \rightarrow \text{desprezível} \end{matrix}$$

$$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

Tabela 1 – Convenção IUPAC (1953)

Reação	E^0 a 25 °C, V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0,536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,337
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0,334
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0,222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0,017
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	-0,151
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0,350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0,403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,763

Efeito da Concentração Sobre os Potenciais de Eletrodo:

Walther Hermann Nernst (1864-1941), químico alemão, estudou a relação entre o potencial do eletrodo e a concentração da solução.

Relacionando o potencial da célula E_{cel} à energia livre da reação ΔG

$$\Delta G = -nFE_{cel} \quad q = nF \text{ (carga elétrica)}$$

$$\Delta G^0 = -nFE_{cel}^0 = -RT \ln K_{eq} \quad R \text{ é a constante dos gases}$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

n = numero de elétrons
 F = cte de Faraday = 96.487 C/mol

R = 8,314 J/mol K
 T = temperatura absoluta
 (25°C = 298 K)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} \quad / nF$$

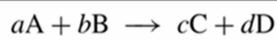
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$\frac{RT}{F}$ constante = 0,0257

$$\ln X = 2,302585093 \cdot \log X$$

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log K_{eq}$$

EQUAÇÃO DE NERNST



$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]} \right)$$

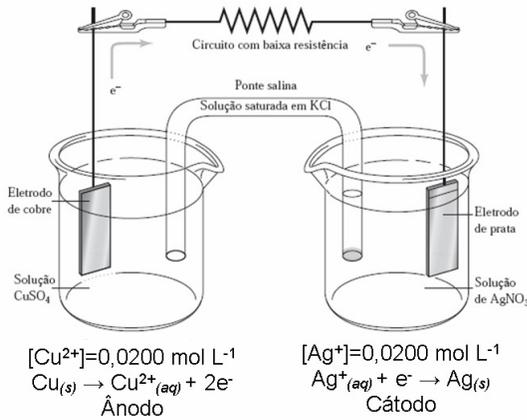
Através deste método em um trabalho sistemático (estabelecendo-se convenções de sinais) foi possível organizar uma tabela de potenciais relativos de redução. A convenção de sinais foi padronizada e reconhecida pela IUPAC em 1953 e a tabela agora é aceita internacionalmente (ver Tabela 1).

Na prática de laboratório um E.P.H. é pouco utilizado pois requer H_2 gasoso e uma superfície catalítica de Pt recentemente preparada, que é facilmente envenenada em muitas soluções.

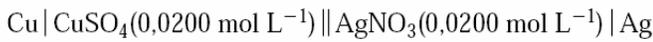
POTENCIAL DE JUNÇÃO

O **potencial de junção E_J** se desenvolve na interface entre dois eletrólitos, devido principalmente às diferenças de mobilidade dos íons que se difundem na ponte salina. Desta forma, surge uma separação de cargas que origina um potencial de junção que pode chegar até 50 mV. Quase todas as celas eletroquímicas possuem pelo menos um pequeno potencial de junção, geralmente de magnitude desconhecida. Somente em alguns casos ela pode ser calculada ou medida. Experimentalmente, o procedimento usual para minimizar o potencial de junção é o emprego de uma ponte salina com solução saturada de KCl, podendo reduzir o potencial de junção a alguns milivolts ou menos pois ânion e cátion migram aproximadamente na mesma velocidade.

Exemplo 1: Para a célula abaixo escreva a representação esquemática, calcule o potencial da célula, e escreva a equação global.



Representação esquemática



Etapa 1: Copiar as semi-reações da tabela:

Potenciais Padrão de Eletrodos*	
Reação	E^0 a 25 °C, V
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,799
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0,337

Etapa 2: Aplicar Eq. de Nernst para cada semi-reação:

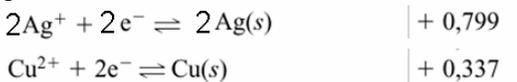
$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]} \right)$$

$+ 0,337$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{1}{[Cu^{2+}]} \right)$ $0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{1}{0,02} \right)$ $E_a = 0,287 \text{ V}$	$+ 0,799$ $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $0,799 - 0,0592 \log \left(\frac{1}{[Ag^+]} \right)$ $0,799 - 0,0592 \log \left(\frac{1}{0,02} \right)$ $E_c = 0,698$
--	---

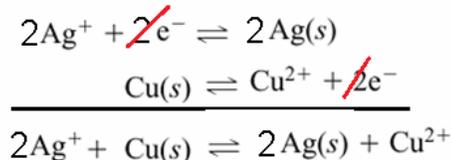
Etapa 4: Potencial da célula

$$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad E_{cel} = 0,411 \text{ V}$$

Igualar o número de elétrons:



Etapa3: Equação global da célula:

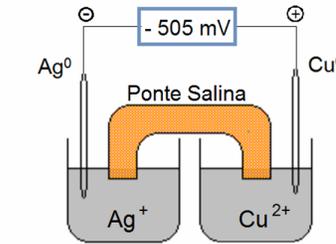


A EQUAÇÃO DE NERNST E A POTENCIOMETRIA

A potenciometria utiliza a base teórica da equação de Nernst.

Exemplo

Simulando um sistema onde um dos eletrodos está imerso numa solução de concentração conhecida e o outro está imerso numa solução de concentração desconhecida.

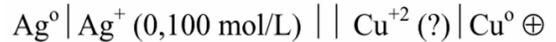


$[Ag^+] = 0,100 \text{ mol/L}$, $[Cu^{2+}] = ?$

Observe a figura, o eletrodo de cobre foi conectado ao polo positivo e o de prata ao negativo, de acordo com as recomendações da IUPAC,

obteve-se uma leitura de: -505 mV.

Representação esquemática da célula:



Ligar o eletrodo de cobre ao polo positivo indica que se espera a redução do Cu^{2+} . Entretanto, o potencial lido negativo indica que a reação é ao contrário, ou seja, o cobre se oxida e a prata se reduz. Como o interesse não é no sentido da reação, e sim na concentração, o sistema permanece o mesmo e pode-se calcular a concentração do cobre aplicando a equação de Nernst para cada semi-reação:

$$-505 \text{ mV} = -0,505 \text{ V}$$

Copiar as semi-reações da tabela

Potenciais Padrão de Eletrodos*	
Reação	E^0 a 25 °C, V
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,799
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0,337

Aplicar Eq. de Nernst para cada semi-reação:

$+ 0,799$ $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $0,799 - 0,0592 \log \left(\frac{1}{[Ag^+]} \right)$ $0,799 - 0,0592 \log \left(\frac{1}{0,100} \right)$ $E_{anodo} = 0,7398 \text{ V}$	$+ 0,337$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{1}{[Cu^{2+}]} \right)$ $X = \log \left(\frac{1}{[Cu^{2+}]} \right)$ $E_{catodo} = 0,337 - \frac{0,0592}{2} X$
---	--

$$E_{cel} = -0,505 \text{ V} \quad E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

$$-0,505 = 0,337 - \frac{0,0592}{2} X - 0,7398$$

$$\frac{0,0592}{2} X = 0,337 - 0,7398 + 0,505 \quad \frac{0,0592}{2} X = 0,1022$$

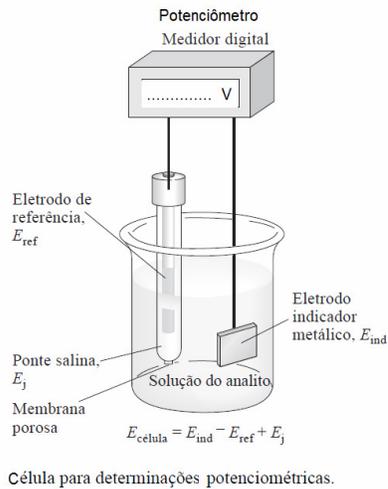
$$X = 3,45 \quad X = \log \left(\frac{1}{[Cu^{2+}]} \right)$$

$$\log \left(\frac{1}{[Cu^{2+}]} \right) = 3,45 \quad \frac{1}{[Cu^{2+}]} = 2818,38 \quad [Cu^{2+}] = \frac{1}{2818,38}$$

$$[Cu^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Determinamos assim a concentração desconhecida.

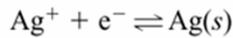
Potenciometria



Na potenciometria utiliza-se um conjunto instrumental composto de dois eletrodos (indicador e referência) e um potenciômetro. O **eletrodo indicador** forma com a solução em análise, um sistema com um potencial que será função da concentração da própria solução, cuja atividade será medida durante o experimento. O **Eletrodo de referência** é uma semi-célula cujo potencial se mantém inalterado durante o desenvolvimento do processo eletroquímico.

$$E_{célula} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

O potencial das semi-células da maioria dos eletrodos indicadores respondem às variações na atividade dos analitos de acordo com a equação de Nernst. Assim, no caso do exemplo de um fio de prata imerso numa solução de íons Ag^+ , a reação eletródica será:



Aplica-se a equação de Nernst para este equilíbrio, para $n=1$:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[Produtos]}{[Reagentes]} \right)$$

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,0592 \cdot \log \left(\frac{a_{Ag}}{a_{Ag^+}} \right)$$

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,0592 \cdot \log \left(\frac{1}{a_{Ag^+}} \right)$$

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \cdot \log a_{Ag^+}$$

$$a_{Ag^+} = [Ag^+] \cdot f_{Ag^+}$$

coeficiente de atividade do íon Ag^+

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \cdot \log([Ag^+] \cdot f_{Ag^+})$$

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \cdot \log f_{Ag^+} + 0,0592 \cdot \log [Ag^+]$$

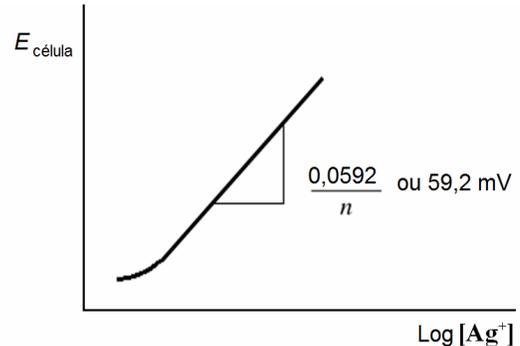
$$E_{célula} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

$$E_{célula} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \cdot \log f_{Ag^+} + 0,0592 \cdot \log [Ag^+] - E_{ref} + E_j$$

Constante (Mantendo-se a força iônica da solução constante)

$$E_{célula} = E^* + 0,0592 \cdot \log [Ag^+]$$

E^* Constante que pode ser determinada através de calibração com soluções padrões

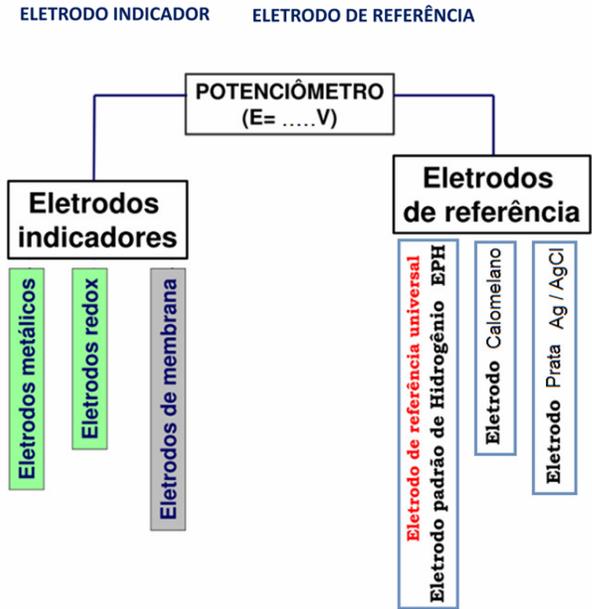


Curva analítica potenciométrica típica

A relação linear entre o potencial da célula ($E_{célula}$) e o $\log C$ do analito na solução é a base da potenciometria analítica. C concentração ou atividade (se f força iônica não for constante).

Potenciômetro e Eletrodos

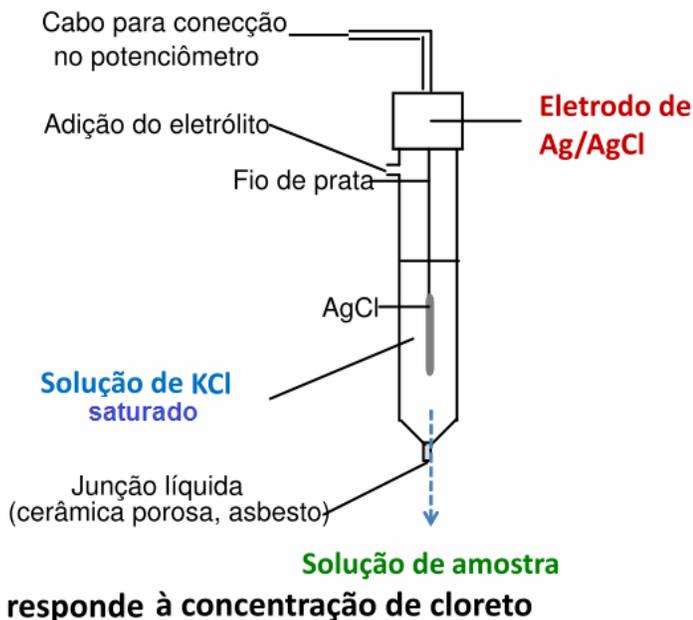
CÉLULA ELETROQUÍMICA: Combinação dos eletrodos com a solução contida em um recipiente (amostra)



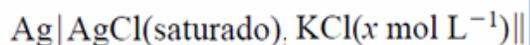
Eletrodos de referência

Mantêm o seu potencial constante, independentemente das propriedades da solução na qual está imerso

ELETRODO DE Ag/AgCl

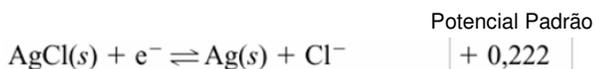


Representação esquemática:



x representa a concentração de KCl na solução, em mol L^{-1}

O potencial do eletrodo para $C = 1,0 \text{ mol/L}$ em relação ao EPH pode ser obtido da tabela:

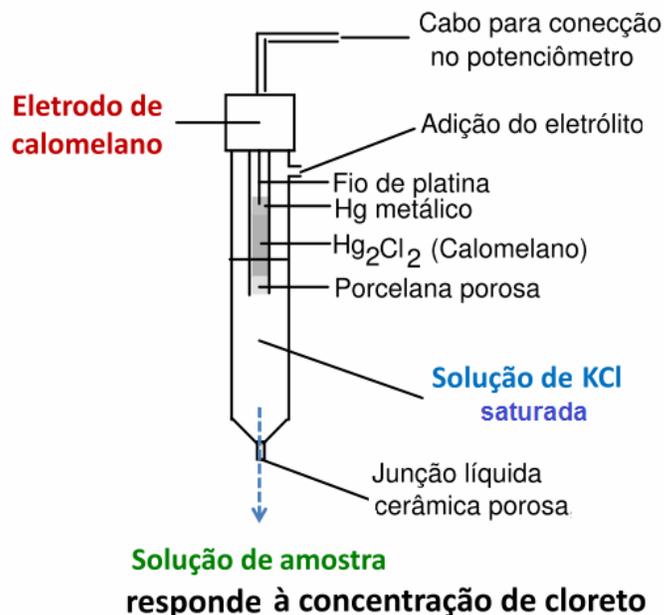


Para soluções de KCl em concentrações diferentes de 1, o potencial pode ser obtido em tabelas.

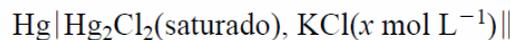
O potencial do eletrodo será +0,198 V em relação ao EPH à 25°C, para KCl saturado $[\text{Cl}^-]$ aprox. 3,5 mol/L.

Ag/AgCl KCl saturado $E = + 0,198 \text{ V}$

ELETRODO DE CALOMELANO

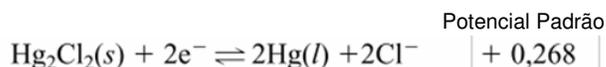


Representação esquemática:



x representa a concentração de KCl na solução, em mol L^{-1}

O potencial do eletrodo para $C = 1,0 \text{ mol/L}$ em relação ao EPH pode ser obtido da tabela:



Para soluções de KCl em concentrações diferentes de 1, o potencial pode ser obtido em tabelas.

O potencial do eletrodo será +0,242 V em relação ao EPH à 25°C, para KCl saturado $[\text{Cl}^-]$ aprox. 3,5 mol/L.

Eletrodo de Calomelano Saturado (ESC) $E = + 0,242 \text{ V}$

Eletródo de referência	Potenciais vs. E.N.H. (V)			
	15°C	20°C	25°C	30°C
Hg₂Cl₂				
KCl saturado (ECS)	0,2512	0,2477	0,2444	0,2409
KCl 1,0 mol.L ⁻¹	0,2852	0,2838	0,2824	0,2810
KCl 0,1 mol.L ⁻¹	0,3365	0,3360	0,3358	0,3356
AgCl				
KCl saturado	0,2091	0,2040	0,1989	0,1939
KCl 1,0 mol.L ⁻¹	---	---	0,2272	---
KCl 0,1 mol.L ⁻¹	---	---	0,2901	---

Eletrodos indicadores

Apresentar resposta Nerstiana a "atividade" da espécie.

Não responder a outras espécies (especificidade).

Reversibilidade.

Não reagir quimicamente com outras espécies.

Superfície do eletrodo permanecer descarregada

ELETRODOS DE MEMBRANA ou *ion-seletivos*

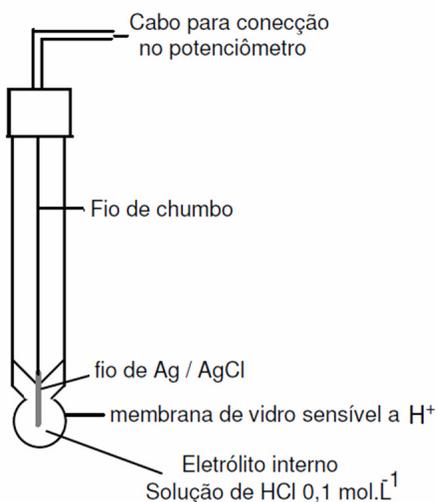
→ São eletrodos que entram em contato com a solução de amostra por meio de uma membrana

- mínima solubilidade (sílica, resinas, haletos insolúveis)
- condutividade elétrica muito pequena
- "reage" seletivamente com o analito (interação química)

→ E medido

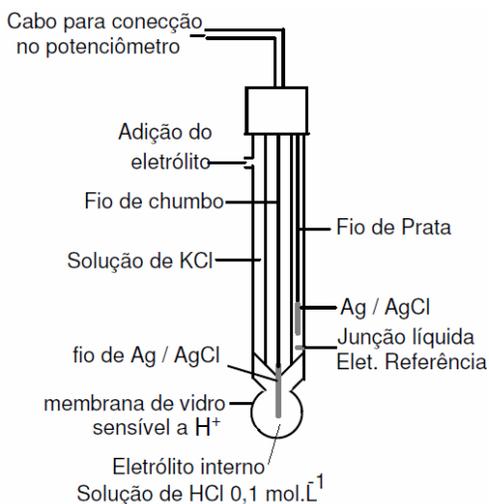
é devido a uma dif. de potencial que surge através da membrana

PRINCIPAL EXEMPLO: ELETRODO DE VIDRO (pH)



Eletrodo de vidro

Este eletrodo de vidro indicador deve ser utilizado junto com um eletrodo de referência calomelano ou Ag/AgCl.



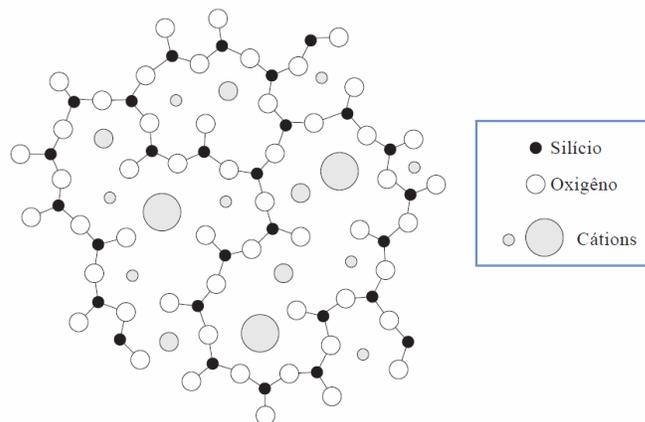
Eletrodo de vidro combinado

Este eletrodo apresenta em um mesmo dispositivo os dois eletrodos indicador e referência, é o mais utilizado.

Em 1909 Haber e Klemensiewicz verificaram que um bulbo formado por uma fina membrana era seletivamente permeável aos íons H^+ e ao se colocar duas soluções, uma no interior e outra na parte externa do bulbo, se desenvolvia uma diferença de potencial elétrico através do vidro, cujo valor depende do logaritmo da razão das concentrações do íon hidrogênio dentro e fora do bulbo.

MEMBRANAS DE VIDRO

O vidro Corning 015 tem sido amplamente utilizado em membranas, sua composição aproximada é 22% de Na_2O , 6% de CaO e 72% de SiO_2 . Essa membrana apresenta uma excelente especificidade perante os íons hidrogênio até um pH de cerca de 9. Sob valores mais elevados de pH, entretanto, o vidro se torna de alguma forma sensível ao sódio e outros cátions monovalentes. Vidros com outras formulações estão em uso atualmente e, nesses casos, o sódio e o cálcio têm sido substituídos, em várias proporções, por íons de bário e lítio. Essas membranas apresentam especificidade e durabilidade superiores.



Vista longitudinal da estrutura de um vidro de silicato. Além das ligações Si-O mostradas, cada átomo de silício está ligado a um átomo de oxigênio adicional, acima ou abaixo do plano do papel.



Modelo exibindo a estrutura tridimensional da sílica amorfa. As cavidades na estrutura, o pequeno tamanho e a elevada mobilidade do próton garantem que os prótons possam migrar profundamente na superfície da sílica.

Outros cátions e moléculas de água também podem ser incorporados nos interstícios da estrutura.

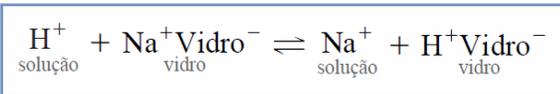
Um vidro de silicato empregado em membranas é composto por uma rede tridimensional infinita de grupos nos quais cada átomo de silício está ligado a quatro de oxigênio e cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois de silício.

Nos espaços vazios (interstícios) dentro dessa estrutura existem cátions suficientes para balancear a carga negativa dos grupos de silicatos. Os cátions monovalentes, como sódio e lítio, podem ser mover pelo retículo e são responsáveis pela condução elétrica na membrana.

Anal. Chem., v. 21, p. 395, American Chemical Society, 1949.

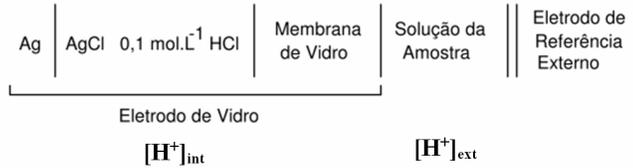
As duas superfícies da membrana de vidro precisam ser hidratadas antes de ela funcionar como um eletrodo de pH. Os vidros não higroscópicos não mostram sensibilidade ao pH. Mesmo vidros higroscópicos perdem sua sensibilidade ao pH após a desidratação pelo armazenamento em um dessecador. Entretanto, o efeito é reversível e a resposta de um eletrodo de vidro pode ser restaurada quando mergulhado em água.

A hidratação de uma membrana sensível ao pH envolve uma reação de troca iônica entre os cátions monovalentes presentes na interface da matriz de vidro e prótons da solução. O processo envolve exclusivamente cátions +1 porque cátions +2 e +3 estão muito fortemente ligados à estrutura do silicato para serem trocados com íons da solução. A reação de troca iônica pode ser escrita como:

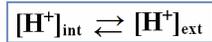


Quando uma membrana fina de vidro é colocada entre duas soluções uma DDP é gerada através desta membrana.

Os eletrodos de vidro apresentam respostas lineares apenas na faixa de pH entre 1 e 10, pois em pH abaixo de 1 apresentam o chamado erro ácido, e a pH acima de 10, o erro alcalino. O bulbo de vidro, atua como reservatório da solução padrão interna, normalmente constituída por uma solução aquosa de HCl de concentração em torno de 1,0 mol.L⁻¹. Dentro desta solução está mergulhado um fio de prata recoberto com cloreto de prata, que atua como eletrodo de referência interno. A célula galvânica inteira, isto é, quando o eletrodo de vidro é utilizado com um eletrodo de referência externo, pode ser representado por:



Assim, considerando o equilíbrio das concentrações hidrogeniônicas dentro e fora do bulbo pode-se escrever:



Aplicando a equação de Nernst para o equilíbrio:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]} \right)$$

$$E_{\text{ind}} = E^0 - 0,0592 \log \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{ext}}}{[\text{H}^+]_{\text{int}}} \right)$$

$$E_{\text{ind}} = 0,00 - 0,0592 \log \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{ext}}}{[\text{H}^+]_{\text{int}}} \right)$$

$$E_{\text{ind}} = -0,0592 \log [\text{H}^+]_{\text{ext}} - 0,0592 \log [\text{H}^+]_{\text{int}}$$

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{J}}$$

$$E_{\text{célula}} = -0,0592 \log [\text{H}^+]_{\text{ext}} - 0,0592 \log [\text{H}^+]_{\text{int}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{J}}$$

$$E_{\text{célula}} = -0,0592 \log [\text{H}^+]_{\text{ext}} - \underbrace{0,0592 \log [\text{H}^+]_{\text{int}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{J}}}_{\text{Constante } E^*}$$

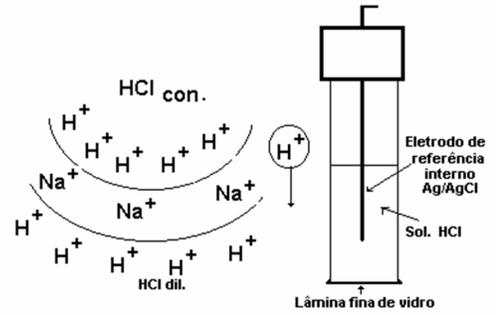
$$E_{\text{célula}} = E^* - 0,0592 \log [\text{H}^+]_{\text{ext}} \quad E_{\text{célula}} = E^* + 0,0592 \text{pH}$$

O vidro é um material intercambiador de íons, e possui uma preferência marcada pelos íons hidrogênio.

O que ocorre quando o bulbo de vidro conduz a corrente?

Os íons hidrogênio são absorvidos em uma das faces do bulbo; a carga positiva destes íons hidrogênio se transmite através do vidro pelo deslocamento dos íons sódio, presentes na rede cristalina do vidro.

Os íons hidrogênio são então desorvidos na outra face do bulbo. O processo é representado na figura:



Efetivamente, a delgada película de vidro é como um filtro ou membrana que deixa passar os íons hidrogênio, porém não outros íons.

Os íons hidrogênio se deslocam espontaneamente do lado em que estão mais concentrados (no interior do tubo) para o lado em que encontram-se mais diluídos. Ao deslocar-se, arrastam consigo suas cargas positivas, e a face do vidro para a qual os íons H⁺ se movem, ficam carregadas positivamente. No interior do bulbo a concentração da base conjugada do ácido, no caso os ânions cloreto, aumentam, como o eletrodo de referência interna é um eletrodo de Ag/AgCl que responde a este íon, a mudança da concentração de Cl⁻ provocará uma variação do potencial do eletrodo de referência interno (eletrodo de segunda ordem).