pH — significado e utilização

M.F. Camões^a
L.M. Abrantes^a

A actividade protónica em solução, a_{H^+} , parâmetro indicador da acidez do meio, assume reconhecido interesse em Química. A sua medida e controlo são prática essencial nos mais diversos processos e sistemas que afectam o quotidiano, nomeadamente na Fisiologia, Produção Industrial de bens, Protecção de materiais e Conservação de eco-sistemas.

Assim, a função dessa grandeza

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (1)$$

introduzida por Sørensen [1], com o objectivo de expressar mais comodamente a sua valoração, constitui matéria de ensino corrente.

Independentemente do rigor requerido na apresentação do tema — vulgar aproximação $c_{H^+} \approx a_{H^+}$ — consequência do grau ou nível de aprendizagem, o ensino tradicional não contempla aspectos relevantes para o domínio eficaz do conceito, cingindo-se à formulação expressa por (1) e à execução de alguns exercícios elementares.

Recorrendo a questões simples e directas pretende-se, neste trabalho, focar a necessidade de, além da introdução conceptual, realçar alguns pontos usualmente omissos na exposição da matéria.

1.ª Questão: Entre que valores varia o pH?

Normalmente, esta simples pergunta colhe um de dois tipos de resposta.

i) De 0 a 14:

Obviamente incorrecta, traduzindo reacção despreocupada e pronta, subconscientemente fundada no conhecimento básico do produto iónico da água ser $1,008 \times 10^{-14}$ ($T=298$ K) e consequente condição de neutralidade

$$pH = p\text{OH} = 7 \quad (2)$$

ii) De $-\infty$ a $+\infty$

Imprecisa e, logicamente, privilegiando o formalismo matemático (CD de $f(x) = -\log x$) em detrimento da realidade química-física da solução.

A resposta correcta é:

Casuisticamente o pH varia entre os limites impostos pelos valores possíveis de a_{H^+} (c_{H^+}) que dependem de Temperatura

Solvente

Soluto (limite de solubilidade, dissociação e associação iónica)

A informação poderá ser transmitida aos alunos com o auxílio duma tabela exemplificativa, apresentando vários casos concretos, por exemplo

TABELA 1

	T/K	a_{H^+}	pH
Água	313	$2,00 \times 10^{-7}$	6.70
HC (aq) 2 mol kg ⁻¹	278	2,00	-0,31
NH ₄ Cl (aq) 0,1 mol dm ⁻³	278	$7,9 \times 10^{-6}$	5,1
NaOH (aq) 8,33 mol kg ⁻¹	278	$5,9 \times 10^{-16}$	15,22

acrescentando-se que, em solução aquosa a 298 K a gama usual de valores de pH varia entre -2 e 16 [2].

2.ª Questão: É indiferente calcular o pH em diferentes escalas de actividade (concentração)?

A pergunta pode ser colocada recorrendo à Tabela 1 onde aparecem concentrações molar e molal e, naturalmente a resposta será negativa. Mas levantar o problema obviará a passar despercebida uma situação que, futuramente, pode implicar comparações descabidas entre pH calculado de soluções eventualmente expressas em escalas de actividade diversas. Com efeito, assumindo uma solução binária, com concentração m mol kg⁻¹ solvente $< c$ mol dm⁻³ solução, as actividades relacionam-se através da densidade da solução, ρ , por

$$\rho a_m = a_c \quad (3)$$

como facilmente resulta da relação entre os coeficientes de actividade molal, γ e molar, Y [3]

$$\gamma = \frac{c/c^0}{\rho m/m^0} Y \quad (4)$$

com $c^0 = 1$ mol dm⁻³, $m^0 = 1$ mol kg⁻¹, e das conhecidas expressões

$$a_c = Y \frac{c}{c^0} \quad \text{ou} \quad a_m = \gamma \frac{m}{m^0} \quad (5)$$

(Analogamente, será válido $\rho m = c$).

Assim,

$$pH_m = pH_c + \log \rho, \quad (6)$$

demonstrando a diferença de pH calculados nas duas escalas.

Para soluções aquosas $\log \rho$ toma os valores da Tabela 2.

Em termos práticos a diferença atribuída a $\log \rho$ pode desprezar-se apenas até à temperatura de ≈ 25 °C, i.e.

^a CECUL, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

$pH_m = pH_c$, o que constitui uma informação de utilidade prática.

TABELA 2

T/°C	(Água)	log ϵ
0	0,99987	$-5,65 \times 10^{-5}$
5	0,99999	$-4,34 \times 10^{-6}$
10	0,99973	$-1,17 \times 10^{-4}$
20	0,99823	$-7,69 \times 10^{-4}$
25	0,99707	$-1,27 \times 10^{-3}$
30	0,99567	$-2,88 \times 10^{-3}$
40	0,9225	$-3,83 \times 10^{-3}$

Deve ainda observar-se que, por razões relativas à dependência do volume de p e T, se aconselha o uso sistemático da escala molal.

3.ª Questão: Que excitação termodinâmica tem o pH?

A pergunta terá pertinência apenas a nível do ensino superior.

Fácil é concluir que será *nula*, devido à impossibilidade de determinação das actividades individuais das espécies iónicas, neste caso, a_{H^+} .

Considerando, por simplicidade, um electrólito binário dissociado em n^+ e n^- catiões e aniões, o potencial químico μ da espécie catiónica é

$$\mu_+ = \left(\frac{\partial G}{\partial n^+} \right)_{T,p,n^-}, \quad (7)$$

onde G é a energia livre da solução. A condição de electroneutralidade da solução impede que possa variar n^+ sem ocorrer, simultaneamente, a variação de n^- . Assim, torna-se impraticável obter μ_+ e, consequentemente, a_+ .

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a, \quad (8)$$

surgindo a necessidade de introduzir o conceito de coeficiente médio de actividade iónica

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/p+q} \quad (9)$$

para um electrólito A_pB_q .

Note-se, no entanto, que as actividades iónicas individuais podem ser estimadas da f.e.m. de uma célula de concentração com transferência

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(1)}}{a_{H^+(2)}} + \epsilon \quad (11)$$

recorrendo a um método iterativo de cálculo [4].

Este processo apresenta óbvias restrições, pelo que não é de prática aconselhável, obrigando ao recurso a uma *Definição Operacional* baseada numa *escala convencional de pH*.

A adopção duma escala adequada, para Soluções Aquosas, implica ter:

i) *Soluções Tampão de Referência, S, definindo uma Escala Padrão de Referência, pH(S)*.

Os pH(S) são escolhidos de modo a serem a melhor aproximação de $-\log a_{H^+}$ da solução.

Para o efeito recorre-se a medidas de f.e.m., E, para diversas concentrações de $Cl^-(m_{Cl^-})$ de células sem junção líquida,

$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{F} \log (a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \frac{m_{Cl^-}}{m^\circ}) \quad (13)$$

onde E° é o potencial padrão do eléctrodo de referência $Ag, AgCl$, garantindo que a força iónica I é $\leq 0,1$. Após extrapolação para $m_{Cl^-} = 0$, e calculando γ_{Cl^-} via convenção de Bates-Guggenheim [5], determina-se com o menor erro possível, $pa_{H^+} = -\log a_{H^+}$ que se identifica com o pH da solução padrão, pH(S).

ii) *Meio de relacionar o pH duma solução X, pH(X) com o pH(S)*.

Será obtido pela diferença dos valores de f.e.m., E, duma célula do tipo

quando se usa uma solução S e X respectivamente. Virá, então

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E_X - E_S}{2,303 RT} F + \frac{\epsilon_X - \epsilon_S}{2,303 RT} F \quad (15)$$

onde ϵ_X e ϵ_S são os potenciais de junção líquida.

Se X e S forem razoavelmente similares, o último termo é desprezável, definindo-se o pH da solução X, por

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E_X - E_S}{2,303 RT} \quad (16)$$

A Tabela 3 apresenta as soluções de referência, S, consideradas pelo National Bureau of Standards, USA, que têm aceitação generalizada.

Recentemente foi desenvolvida uma célula de junção líquida capilar, Figura 1, que evita o inconveniente de duas medições, E_X e E_S [6].

TABELA 3

Solução Tampão	pH(S)		
	15 °C	25 °C	37 °C
KH Tartarato (sat. 25 °C)	—	3,557	3,548
KH ₂ Citrato (m=0,05)	3,802	3,776*	3,756
KH Ftalato (m=0,05)	3,999	4,008	4,028
KH ₂ PO ₄ (m=0,025)	6,900	6,865	6,841
Na ₂ HPO ₄ (m=0,025)*			
KH ₂ PO ₄ (m=0,008695)	7,448	7,413	7,385
Na ₂ HPO ₄ (m=0,03043)*			
Na ₂ B ₄ O ₇ (m=0,01)	9,276	9,180	9,088
Na HCO ₃ (m=0,025)	10,118	10,012	9,910
Na ₂ CO ₃ (m=0,025)*			

* 3,773 valor corrigido, resultado de investigação recente de M.F. Camões.

4.ª Questão: Como determinar o pH em solventes não aquosos ou mistos?

A situação ideal seria ter uma única escala de pH, permitindo a comparação directa em diferentes meios. A realidade mostra ser impraticável reter os padrões aquosos (Tabela 3) face a

— Problemas de junção líquida

— Actividade do protão depender do solvente, $\gamma_s = \gamma_{H_2O} / \gamma_t$, onde s designa o solvente e γ_t o coeficiente de actividade entre os dois estados padrão

— coeficiente de transferência de actividade [5].
De modo que,

$$\text{pH}_{\text{medido}} = \text{pH}_{\text{real}} + \epsilon_j - \log \gamma_{\pm}, \quad (17)$$

onde ϵ_j traduz a diferença entre os potenciais de junção para o solvente e água.

Assim, a única solução consiste em estabelecer *Escala Operacionais para cada caso Individual*, baseadas em padrões específicos conforme o solvente. Tal facto só permite a comparação de acidez no mesmo meio.

Deve fazer-se notar que se registam dificuldades experimentais intrínsecas à medição nos solventes não aquosos, nomeadamente resistência das soluções e elevados potenciais de junção.

5.^a Questão: Qual das duas seguintes soluções aquosas é mais ácida, ($T = 25^\circ\text{C}$)?

Solução I: HCl , $0,100 \text{ mol kg}^{-1}$

Solução II: $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{pH} = 2,881$

Surge, geralmente a tendência a *determinar o pH* da solução I:

Assumindo a dissociação e obtendo o coeficiente de actividade iónico médio, para a concentração indicada

$$\gamma_{\pm} = 0,798$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,798 \times 0,100$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = 1,098$$

ou a *calcular* a_{H^+} da solução II:

$$a_{\text{H}_2} = 10^{-2,881}$$

$$a_{\text{H}^+} = 1,315 \times 10^{-3}$$

e concluir, destes resultados, que a solução I é cerca de 60 vezes mais ácida que a II

$$\left(\frac{7,98 \times 10^{-2}}{1,315 \times 10^{-3}} \right) = 60,7 \text{ ou } 2,881 - 1,098 = 1,783;$$

$$\text{antilog } 1,783 = 60,7$$

Note-se ainda que, no caso da aproximação com o uso de concentrações o resultado seria 70,4.

A inferência é *incorrecta* por considerar apenas a acidez livre do ácido acético que, como ácido fraco, não se encontra completamente dissociado.

Esta forma de avaliação deve ser evitada [8], por se estabelecerem relações falsas em situações de interesse prático, p. ex., no caso de interessar promover a neutralização de ambas as soluções.

Deverá calcular-se $m_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$, recorrendo à constante de dissociação [9] de

$$K_{298} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}} = \frac{\gamma_{\pm} n^2}{m - n} = 1,75 \times 10^{-5}, \quad (19)$$

onde m é a concentração inicial de ácido acético, $\gamma_{\text{ácido}} = 1$ (aproximação válida para solução diluída de espécie não carregada) e $n = n_{\text{H}^+} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$.

Como

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} n = 1,315 \times 10^{-3}, \quad (20)$$

$$1,75 \times 10^{-5} = \frac{(1,35 \times 10^{-3})^2}{m - n}. \quad (21)$$

Desprezando n (fraca dissociação para ácidos fracos), $m = 0,0988 \approx 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Para uma determinação mais rigorosa, pode utilizar-se um método iterativo (*), atingindo-se $n = 1,3536 \times 10^{-3}$ que, substituído em (21) conduz a $m = 0,100$.

Logo, as 2 soluções apresentam a mesma concentração formal correspondendo a igual *acidez total*. Assim, iguais volumes de qualquer delas necessitará da mesma quantidade de base forte para promover a neutralização.

Os diferentes valores iniciais para as soluções $0,1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HCl}$ e $0,1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ revelam apenas uma diferente *acidez livre*. A solução ácido acético possui *acidez residual*.

6.^a Questão: Como determinar experimentalmente o pH?

Recorrendo ao processo potenciométrico convencional, anteriormente descrito e que se instituiu após desenvolvimento da célula (12) por Arned e Ehlers em 1932, ou ao processo operacional através da célula (14).

Existem outros processos de avaliar a actividade protónica [10], todos eles menos rigorosos, menos práticos, mais dispendiosos, mais demorados e de aplicação menos lata, carecendo igualmente de aproximações e convenções:

— Condutimetria, usada até 1932, baseada na determinação da condutância de soluções.

— Espectrometria, fundada na determinação do quociente entre concentrações de espécies moleculares e iónicas de constante de acidez conhecida. Com aplicação directa para pares Ácido-Base opacos, no caso de sistemas transparentes há que adicionar pequenas quantidades daqueles (designam-se então por Indicadores) de modo a não afectar significativamente o equilíbrio principal, obtendo-se o pH pela razão entre concentração de ião e molécula do indicador.

Conclusão

Através das perguntas formuladas e desenvolvimento atribuído às seguintes respostas, procurou-se fornecer material de reflexão e aprofundar o conhecimento sobre o conceito de pH.

Provavelmente, o texto induz outras questões cuja análise e interpretação pelos estudantes obrigará a envolvimento noutras áreas da ciência química, contribuindo para uma melhor e mais qualificada aprendizagem. Se tal acontecer, o objectivo que presidiu a este trabalho foi plenamente conseguido.

* arbitra-se n . Recorrendo à teoria de Debye-Hückel calcula-se $\gamma_{\pm}$ que se substitui em (18) de modo a obter um novo n . Repete-se o processo até coincidência de resultados entre 2 valores consecutivos de cálculo.

Referências

- 1 — S.P.L. Sorensen, Biochem. Z., **21**, (1909) 131.
- 2 — J.M. West, "Basic Corrosion and Oxidation", 2.^a ed., Ellis H. Ltd. (1986).
- 3 — M.F. Camões e L.M. Abrantes, "Método Gráfico para Correlação de Estados Padrão e de Actividade". Submetido para publicação à Rev. Port. Quím.
- 4 — G. Kortum, "Treatise on Electrochemistry", Elsevier Publ. Co. (1965).
- 5 — R.G. Bates, CRC Critical Reviews of Analytical Chemistry, **10**, (1981) 248.
- 6 — A.K. Covington, M.J. Rebelo, Anal. Chim. Acta, **200**(1) 245 (1987).
- 7 — P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 3rd ed., Oxford (1986).
- 8 — O.T. Zajicek, J. Chem. Ed., **62**(2), (1985), 58.
- 9 — I. Levine, "Physical Chemistry", McGraw-Hill, (1981).
- 10 — E.J. King, "Acid-Base Equilibria", em "The Int. Enc. of Phys. Chem. and Chem. Phys.", Vol. 4, Pergamon Press (1965).

John Dalton

Svante A. Arrhenius