

Limites de pH

Carlos Corrêa
Universidade do Porto.

CITAÇÃO

Lima, L. (2014)
Lei de Charles,
Rev. Ciência Elem., V2(02):180.
doi.org/10.24927/rce2014.180

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

RECEBIDO EM

10 de julho de 2010

ACEITE EM

14 de julho de 2010

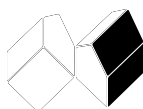
PUBLICADO EM

13 de setembro de 2010

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2014.
Este artigo é de acesso livre,
distribuído sob licença Creative
Commons com a designação
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite
a utilização e a partilha para fins
não comerciais, desde que citado
o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



É vulgar considerar-se o pH variando entre 0 e 14, como se fosse impossível que pudesse apresentar valores fora deste intervalo, por exemplo -1 e 15. Na realidade, se a concentração de $H^+(aq)$ for igual a 10, o valor do pH é efetivamente -1. Analogamente, se $[HO^-] = 10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, o pH será 15.

Foram já registados valores de pH de -1,7 a -3,6 em nascentes vulcânicas ricas em HCl e H_2SO_4 e em certas águas provenientes de minas¹. A determinação destes valores de pH exigiu a utilização de soluções padrão de H_2SO_4 para as quais se calcularam as atividades por métodos adequados.

Uma solução aquosa com pH = 4 tem $[H^+(aq)]$ dez vezes maior que uma solução de pH = 5 e 10 vezes menor que uma solução aquosa de pH = 3. Será que uma solução aquosa de pH = -2 apresenta $[H^+(aq)]$ dez vezes maior que uma solução de pH = -1?

O pH foi definido para soluções aquosas diluídas de força iónica menor que $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a partir da atividade do ião $H^+(aq)$:

$$pH = -\log a_{H^+} \quad \text{com} \quad a_{H^+} = c_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}$$

em que a = actividade, c = concentração, γ = factor de actividade e mede a capacidade de uma solução aquosa para doar protões.

A atividade pode obter-se experimentalmente por meio de um eléctrodo de vidro combinado com um eléctrodo de referência (vulgarmente o eléctrodo de calomelanos ou o eléctrodo de cloreto de prata) a partir da equação

$$pH = -\log a_{H^+} = \frac{E - E^0}{2,303RT} F$$

em que E^0 é o potencial do eléctrodo de referência, E o potencial medido, R a constante dos gases, T a temperatura Kelvin e F a constante de Faraday.

Não se pode usar o eléctrodo de vidro em soluções muito concentradas, pois perde a linearidade, conduzindo a valores de pH incorretos. Por esta razão, a escala de pH não deve ser usada para soluções muito concentradas porque não constitui uma verdadeira medida da acidez do meio.

Que sucede com soluções de ácidos e bases de maiores concentrações?

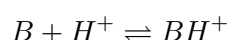
À medida que as soluções se vão tornando mais concentradas aumentam as interacções entre as moléculas do soluto e o grau de ionização dos ácidos diminui. O ião oxónio, H_3O^+ , em soluções aquosas diluídas encontra-se fortemente solvatado, com abundância de partículas $H_3O^+(H_2O)_3$, tendo uma capacidade dadora de protões menor do que em soluções

concentradas, em que há menor número de moléculas de água a solvatar os prótons.

Assim, em soluções concentradas, apesar da menor ionização, a acidez do meio aumenta mais rapidamente que a concentração do H^+ (aq).

Para soluções concentradas de ácidos a acidez do meio é medida por outro tipo de funções, sendo a mais vulgar a Função de Acidez de Hammett, H_o^2 , que se torna igual ao pH se as soluções aquosas forem diluídas.

A força de um ácido num dado solvente (capacidade do meio para doar prótons) pode ser medida a partir da extensão da reacção do ácido com uma base fraca, B, denominada "indicador"*.



$$\text{com } K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+} [B] \gamma_B}{[BH^+] \cdot \gamma_{BH^+}} = h_0 \frac{[B]}{[BH^+]}$$
 onde $h_0 = \frac{a_{H^+} \cdot \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$

Para bases semelhantes, como anilinas substituídas utilizadas como indicadores, a razão dos coeficientes de atividade γ_B e γ_{BH^+} é praticamente constante e h_0 (e $H_o = -\log h_0$) é proporcional à atividade do ião H^+ na solução.

$$H_o = -\log h_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

H_o constitui uma medida da capacidade do meio (ácido + solvente) para doar prótons, isto é, da atividade do ião hidrogénio, a_{H^+}

A base, B, escolhida deve ser tal que a razão $\frac{[B]}{[BH^+]}$ possa ser determinada experimentalmente (por espectrofotometria, RMN e outras técnicas).

Inicialmente utilizaram-se anilinas substituídas com grupos atraidores de electrões, em que a força da base pode ser regulada pela natureza e número dos substituintes.

A tabela 1 apresenta os valores de H_o para soluções aquosas concentradas dos ácidos mais vulgares³.

% (m/m) ácido	H ₂ SO ₄	HClO ₄	HNO ₃	HCl
5	0,24	0,20	0,03	-0,42
10	0,31	-0,19	-0,39	-1,00
20	-1,1	-0,90	-0,95	-2,12
30	-1,72	-1,53	-1,42	-3,51
40	-2,41	-2,55	-1,77	-
70	-5,65	-7,87	-	-
100	-11,10	-	-	-

Tabela 1 – Valores da função H_o para alguns ácidos nas presença de água.

Estes valores não se podem relacionar com as concentrações de H^+ , como sucede com o pH. Por exemplo, para H₂SO₄, um valor de $H_o = -11$ não significa que a concentração de

H⁺ seja igual a 1011 mol ð dm⁻³, pois tal solução teria uma densidade impossível (105 toneladas por dm³). Significa que a actividade dos protões naquele meio é 1011 vezes maior do que a actividade do H⁺(aq) numa solução aquosa de concentração igual a 1 mol ð dm⁻³.

REFERÊNCIAS

¹J. L. Gay-Lussac, Ann. Chim. 43 (1802) 137; excertos em versão inglesa disponíveis em <http://web.lemoyne.edu/~giunta/gaygas.html>, consultado em 07/12/2009.