

Significação do symbolo pH. na indicação da acidez e alcalinidade actuaes das soluções

Prof. BRENNO ARRUDA
Cathedratico de Physica Agricola da
Escola Agricola "Luiz de Queiroz"

Para se comprehender as notações utilizadas torna-se util recordar a lei de acção de massas e a theoria da dissociação electrolytica. E' o que vamos fazer, embora de una maneira abreviada.

Lei da acção de massas — Quando um corpo se decompõe sob a acção do calor, os productos da decomposição podem se comportar de dois modos diferentes: a) não são capazes de se recombinar, a temperatura da operação de modo a regenerar o corpo primitivo; b) podem recombinar-se, nestas condições, regenerando o corpo que lhe deu origem.

No primeiro caso a decomposição continua até total desaparecimento do corpo primitivo, mesmo que se conservem em presença os productos da decomposição. O mesmo já não se dá no segundo caso, pois sendo os productos da reacção capazes de se combinarem regenerando o corpo primitivo, pode haver um momento em que a parte decomposta seja igual a parte regenerada, estabelecendo-se um equilibrio entre a combinação e a decomposição: as quantidades do composto e dos componentes não variam.

As reacções chemicas capazes de se produzirem em um sentido ou inverso, recebem o nome de reacções reversiveis ou incompletas.

Citemos um exemplo de reacção incompleta.

O gaz amarello que se forma immediatamente quando o bioxydo de azoto se combina com o oxygenio contem duas vezes mais oxygenio do que o bioxydo. A' este composto deve corresponder a formula NO^2 ou um multiplo de NO^2 .

Quando se procura determinar o peso molecular deste composto, por meio da densidade de seus vapores, encontram-se numeros que variam com a temperatura e a pressão. Quanto mais baixa é a temperatura e mais elevada a pressão, mais o peso molecular é visinho de 92; ao contrario se a temperatura se eleva e a pressão baixa, acham-se numeros que cada vez mais se approximam de 46.

A explicação deste facto é a seguinte: existem dois compostos dis-

tinctos e de composição identica, mas polymeros, um delles contém de cada elemento duas vezes mais do que o outro. A um corresponde a formula NO^2 e a outro a formula N^2O^4 . Os vapores de peroxydo de azoto são sempre uma mistura destas duas formas, e a densidade desta mistura pôde ser deduzida quando se conhece a proporção desses dois gazes.

Se chamarmos x a fracção do volume total de NO^2 ; a fracção do volume total constituido pelo N^2O^4 será $(1-x)$ e a mistura destas duas formas terá um peso molecular

$$P = 46x + 92(1-x)$$

Resolvendo esta equação achamos que $x = \frac{92 - P}{46}$

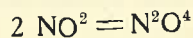
A 50° e $49,8$ cms. de pressão achou-se que o peso molecular é igual á 62 . Substituindo este numero na formula que nos dá o valor de x achamos $0,65$ para valor de x . Naquellas condições de temperatura e pressão o vapor de peroxydo de azoto é composto em volumes de $0,65$ de NO^2 e $0,35$ de N^2O^4 .

Como $0,35$ de N^2O^4 pesam tanto como $0,70$ de NO^2 a fracção em peso de NO^2 é

$$\frac{0,65}{0,65 + 0,70} = 0,48$$

Existe entre as duas formas, NO^2 e N^2O^4 , um equilibrio chimico, em virtude do qual a relação entre as quantidades destas duas formas acham-se determinadas pelas condições de temperatura e pressão. Duas destas tres grandezas sendo dadas, a terceira fica perfeitamente determinada; assim a temperatura e pressão sendo dadas as duas partes da mistura estão em uma relação determinada. Para se ter á uma pressão dada uma determinada relação entre as duas partes da mistura torna-se necessrrio uma tempera bem determinada.

A equação deste equilibrio é :



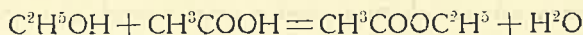
e a lei deste equilibrio é representada pela equação :

$$\frac{a^2}{b} = K$$

na qual a representa a concentração de NO^2 , b a concentração de N^2O^4 e K é uma constante que depende da temperatura e é chamada constante de equilibrio.

Chamamos concentração o quociente da quantidade do corpo, expresso em moléculas grammas, pelo volume que elle occupa, avaliado em litros.

Um exemplo classico de reacção incompleta é a formação do acetato de ethyla, em que uma molécula de alcool e uma molécula de acido acetico se combinam para produzirem o acetato de ethyla e agua, segundo a reacção :



Esta reacção não é quantitativa e só se produz entre $\frac{2}{3}$ dos corpos que dão origem á reacção de modo que no liquido resultante encontram-se $\frac{1}{3}$ da molécula de alcool, $\frac{1}{3}$ da molécula de acido acetico, $\frac{2}{3}$ da molécula de acetato de ethyla e $\frac{2}{3}$ da molécula de agua.

A lei deste equilibrio é representada pela seguinte equação :

$$\frac{a_1 a_2}{b_1 b_2} = K$$

onde a_1 e a_2 são as concentrações dos corpos que entram em reacção e b_1 e b_2 as concentrações dos corpos resultantes.

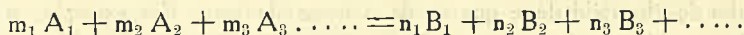
O equilibrio se produz, como vimos acima, quando se formam $\frac{2}{3}$ das moléculas dos corpos resultantes, isto é

$$K = \frac{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}}{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}} = \frac{1}{4}$$

Se tomármos quantidades quaesquer de alcool e acido acetico, a reacção se produzirá somente até que a relação das concentrações seja igual a $\frac{1}{4}$.

Os casos que acabamos de estudar não são senão casos particulares de uma lei geral que rege todos os equilibrios chimicos.

Consideremos uma reacção chimica tendo lugar entre m_1, m_2, m_3, \dots moléculas grammas dos corpos A_1, A_2, \dots , formando n_1, n_2, n_3, \dots moléculas grammas dos corpos B_1, B_2, \dots e representadas pela equação :



O equilibrio existirá quando as concentrações $a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, b_3, \dots$ dos corpos que participam da reacção attingirem certos valores que devem verificar a seguinte equação :

$$\frac{A_1^{m_1} + A_2^{m_2} + A_3^{m_3} + \dots}{B_1^{n_1} + B_2^{n_2} + B_3^{n_3} + \dots} = K$$

Esta equação nos mostra que para toda reacção incompleta existe um

estado de equilibrio que depende da relação que existe entre as massas dos corpos que entram em reacção e as massas dos corpos resultantes. E' conhecida como lei de acção de massas ou lei de Galdberg e Waage.

Theoria da dissociação electrolytica — Sabemos que um corpo dissolvido na agua produz um abaixamento no ponto de congelação da agua e uma elevação no ponto de ebullicão. Os corpos cuja dissolução na agua não conduzem a corrente electrica como a uréa, assucar, etc. produzem em egualdade de concentração molecular o mesmo abaixamento do ponto de congelação da agua. As soluções normaes se congelam a $-1^{\circ},86$ e a este numero é que se dá o nome de abaixamento moléculær no ponto de congelação.

As dissoluções normaes dos corpos bons conductores da corrente electrica produzem um abaixamento, do ponto de congelação, superior a $1^{\circ},86$ e tudo se passa como se, em dissolução na agua, as moleculas dissolvidas, dos bons conductores se desdobrassem em maior ou menor numero de fragmentos, cada um dos quaes se comportaria como uma molécula completa para abaixar o ponto de congelação da agua.

De maneira analogã se conduzem os demais dissolventes; assim o abaixamento molecular do ponto de congelação do acido acetico é 3,9, do benzol 5,1 etc.

O que dissemos acima sobre o abaixamento do ponto de congelação se applica tambem a elevação do ponto de ebullicão e da tensão maxima dos vapores das soluções.

Os factos acima citados e multiplas experiencias physicas e chemicas levaram M. S. Arrhenius a emitir a hypohese denominada theoria dos ions ou theoria da dissociação electrolytica.

Segundo Arrhenius, quando um corpo susceptivel de ser decomposto pela corrente electrica se dissolve, não permanece em solução no seu estado normal mas sim dissociado, pelo menos parcialmente, em duas partes, cada uma das quaes possui uma certa carga electrica. A estas partes carregadas de electricidade é que se dá o nome de ions. Por exemplo, si se dissolve o chloreto de sodio, a solução além das moléculas de chloreto de sodio que permanecerão intactas, conterá ions sodio e chloro separados.

Admitte-se tambem que certos ions são carregados positivamente, são chamados cations e se dirigem para o cathodo (polo negativo). Outros ions são carregados negativamente, são chamados anions e dirigem-se para o anodo (polo positivo) quando a solução é atravessada pela corrente electrica.

Se uma solução não é muito diluida, a totalidade do corpo dissolvi-

do não se separa em ions: uma parte soffre esta separação, a outra permanece em seu estado ordinario. Dá-se um verdadeiro equilibrio chimico entre o corpo e os ions que elle produziu e se um destes ions é eliminado da solução uma nova porção do corpo se dissocia em ions; si, ao contrario, um ion identico aos já existentes na solução é introduzido, ha ahí uma alteração qualquer tendente a restabelecer o equilibrio.

Estes ions obedecem a lei de acção de massas e, para uma dissolução na qual n moleculas grammas foram dissolvidas por litro e se dissociaram na proporção de m cathions e m anions, podemos escrever

$$\frac{m \times n}{m - n} = K$$

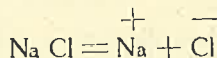
ou ainda

$$K = \frac{\text{Concentração dos anions} \times \text{Concentração dos cathions}}{\text{Concentração (Moleculas iniciaes — moleculas dissociadas)}}$$

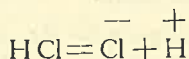
$$= \frac{\text{Concentr. anions} \times \text{Concentr. cathions}}{\text{Concentr. (moleculas intactas)}}$$

Aplicação da theoria da dissociação á chimica — Estudaremos apenas alguns casos particulares que interessam ao fim que temos em vista.

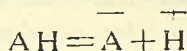
Os saes neutros se dissociam quando dissolvidos na agua. O chloreto de sodio, por exemplo, se desassocia em ions sodio e chloro, segundo a reacção:



Podemos tambem considerar os acidos como saes do hydrogenio metallico. Asssm o H Cl se dissocia segundo a seguinte reacção:

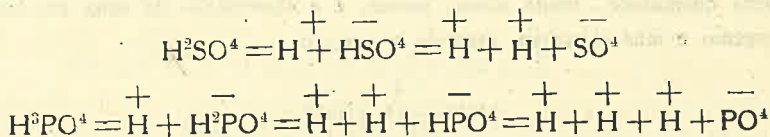


De uma maneira geral podemos representar a dissociação de um acido pela equação:



que nos mostra que um acido se dissocia sempre no cathion hydrogenio e num anion simples ou complexo. E' simples no HCl (A = Cl) e complexo no acido azotico (A = NO³) etc.

As equações de dissociação do acido sulfurico e do acido phosphorico são:

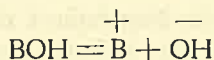


Os ácidos que como o sulfúrico podem separar dois íons hydrogenio são bibásicos, os que podem separar três são tribásicos, etc.

Os ácidos, segundo sua natureza e segundo sua diluição, têm suas moléculas dissociadas em maior ou menor numero. Em qualquer ácido devemos sempre distinguir o hydrogenio ionisavel do hydrogenio ionizado. Sua somma representa a acidez total ou acidez de titulação que é revelada pela dosagem com o alcalis. O hydrogenio ionizado, proveniente das moléculas dissociadas representa a acidez ionica ou actual.

As bases também podem ser consideradas como saes resultantes da união dos metaes ou radicaes metalidos com o radical ácido OH.

As bases em dissolução na agua, segundo sua natureza e diluição, têm suas moléculas dissociadas em maior ou menor numero. Dissociam-se em anions que são sempre as oxhydrilas das bases e cathions que são sempre metaes ou aggrupamentos complexos. Podemos representar a dissociação de uma base pela equação seguinte :

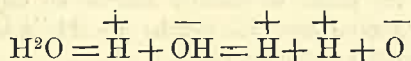


na qual B é simples na potassa caustica (B = K), complexo no hydrato de ammonia (B = NH⁴), etc.

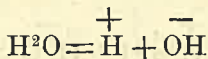
Nas bases devemos também distinguir a oxhydrila ionisavel da oxhydrila ionizada. Sua somma representa a alcalinidade total ou alcalinidade de titulação. A oxhydrila ionizada, proveniente das moléculas dissociadas, representa a alcalinidade ionica ou actual.

Consideremos agora a dissociação da agua em seus íons, uma das consequencias mais importantes da theoria da dissociação e a prova mais convincente da sua grande utilidade.

Podemos considerar a agua como sendo um ácido bibásico ou como uma base monoácida, pois se desdobra nos íons hydrogenio e oxhydrilas, segundo a equação :



Na ultima maneira de dissociação o ion oxygenio se produz em muito pequena quantidade ; muito maior, porém, é a dissociação da agua em íons hydrogenio e íons oxhydrila, segundo a reacção



Esta reacção, como todas as demais, obedece a lei de acção de massas e podemos escrever :

$$K = \frac{(H) \times (OH)}{(H^2O)}$$

onde os symbols entre parenthesis exprimem as concentrações dos corpos correspondentes.

A 22° um litro de agua não contem sinão 0,0000017 grs. de OH e 0,0000001 de H que correspondem a dissociação de 0,0000018 grs. de agua.

Um litro de agua, de peso 1000 grs., contem 55,555.555.5 moléculas grammas (1000 ÷ 18) de agua das quaes 0,000.000.1 moléculas grammas é ionizada.

Substituindo-se estes valores na equação que representa o equilibrio da dissociação da agua, temos

$$\frac{10^{-7} \times 10^{-7}}{55,555.555.5 - 0,000.000.1} = K$$

A dissociação da agua sendo muito fraca, a variação da massa total de agua, devido a dissociação, é insignificante e podemos, sem erro sensivel, consideral-a como constante e escrever :

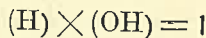
$$K = \frac{(H) \times (OH)}{\text{Constante}} \text{ ou } K = (H) \times (OH)$$

Se chamarmos c a concentração dos ions hydrogenio que é igual á dos ions oxhydrila, podemos escrever :

$$c = (H) = (OH) = \sqrt{K} = 10^{-7} \text{ e } K = (H) \times (OH) = 10^{-14}$$

a temperatura de 22° mais ou menos.

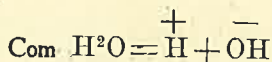
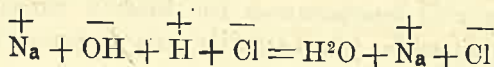
Se puzermos em um litro de agua uma molecula gramma de acido chlorhydrico e uma molecula gramma de soda caustica, teremos a principio



numero [este demasiado grande. Os ions hydrogenio e oxhydrila deverão unir-se para formar agua até que a proporção dos ions não combinados seja tal que :

$$(H) \times (OH) = 10^{-14}$$

A reacção de neutralização é :



A neutralisação consiste então na união de $\overset{+}{\text{H}}$ com $\overset{-}{\text{OH}}$ quando o acido e a base estão ionizados.

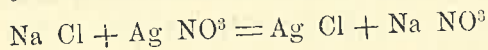
O mesmo acontece quando se dissolve um acido ou uma base na agua pura. O acido vae enxamear ions hydrogenio no liquido e tanto mais quanto mais ionizado for esse acido mas de maneira a manter sempre constante o producto $(\text{H}) \times (\text{OH}) = 10^{-14}$.

Os ions hydrogenio do acido augmentam os ions hydrogenio da agua dissociada, e para que o producto $(\text{H}) \times (\text{OH})$ seja constante e igual a 10^{-14} torna-se necessario diminuir os ions OH a medida que augmentam os ions H. Isto se dá porque sobre a totalidade dos ions hydrogenio libertados pelo acido, uns augmentam a concentraçãõ dos ions e outros combinam-se com os ions oxhydrila da agua, para formar agua não ionizada, diminuindos os ions OH.

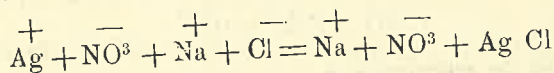
Um acido poderá sempre baixar a concentraçãõ dos ions OH da agua sem, entretanto, nunca torna nulla essa concentraçãõ porque, do contrario, o producto $(\text{H}) \times (\text{OH})$ seria igual a $(\text{H}) \times 0 = 0$, o que é incompativel com a lei de acção de massas.

Do mesmo modo, se, na agua pura, dissolvermos uma base, esta vae enxamear ions oxhydrila no liquido e tanto mais quanto mais ionizada for essa base e para manter constante o producto $(\text{H}) \times (\text{OH})$ algumas dessas oxhydrilas neo-formadas irão se combinar com igual quantidades de ions hydrogenio provenientes da dissociaçãõ da agua para dar agua não ionizada, diminuindo a concentraçãõ dos ions hydrogenio, mas sem nunca annular essa concentraçãõ.

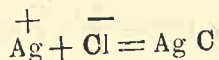
O symbolo pH. — Uma consequencia logica da theoria da dissociaçãõ é admitir que a maioria das reacções se passa entre ions. Assim, por exemplo, a reacção entre o nitrato de prata e o chloreto de sodio.



levando em conta a concentraçãõ ionica de todos os saes (menos Ag Cl que é solido) teremos :



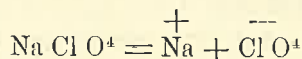
Os ions Ag e Cl desapareceram por haver o nitrato de prata se precipitado no estado solido. Este nitrato de prata formouse pela reacção seguinte :



que se traduz dizendo que o ion prata reuniu-se ao ion chloro para formar o nitrato de prata insolúvel.

O chloroformio CHCl_3 não contém ion chloro, pois não conduz a corrente electrica e não pode ser dissociado, por isso não precipita os ions chloro das soluções de seus saes.

O perchlorato de sodio (NaClO_4) se dissocia segundo a reacção :



e, como não contém ions chloro, não precipita a prata de seus saes.

Como as diversas reacções se dão entre os ions dos diversos corpos, é licito concluir que um acido será tanto mais forte quanto mais augmentar a concentração dos ions hydrogenio da agua e uma base será tanto mais forte quanto mais augmentar a concentração dos ions oxhydrila da agua.

Os valores (H) e (OH) estando ligado pela equação :

$$(O) \times (HO) = 10^{-14}$$

si se conhece a concentração dos ions hydrogenio, de uma solução podemos calcular a concentração dos ions oxhydrila e reciprocamente.

Na pratica não se toma em consideração senão a concentração dos ions hydrogenio, quer o meio seja acido : $(H) > 10^{-7}$; neutros, $(H) = 10^{-7}$; ou alcalino, $(H) < 10^{-7}$.

O grau de concentração dos ions oxhidrila e hydrogenio das soluções alcalinas e acidos é geralmente muito fraco. Assim temos, por exemplos :

Moleculas grammas e acido por litros	Concentração em ions grammas de H OH	
1	$1 = 10^0$	10^{14}
$\frac{1}{10}$	10^{-1}	10^{13}
$\frac{1}{100}$	10^{-2}	10^{12}
$\frac{1}{1000}$	10^{-3}	10^{11}
$\frac{1}{10000}$	10^{-4}	10^{10}
$\frac{1}{100.000}$	10^{-5}	10^9
$\frac{1}{1.000.000}$	10^{-6}	10^8
Agua neutra	10^{-7}	10^7

Os valores das concentrações dos ions hydrogenio são representados por numeros que estão em relação com o expoente de 10 e podemos represental-a por esse expoente. Afim de evitar numeros negativos, Sørensen propoz conservar somente o valor absoluto desse expoente e represental-a pelo symbolo pH.

Assim, uma solução tendo uma concentração de ions hydrogenio gual á 10^3 terá um $\text{pH} = 3$.

De uma maneira geral se a concentração dos ions hydrogenio, de uma solução é 10^n podemos representar a acidez dessa solução por $\text{pH} = n$. Sabemos que :

$$\log. 10^n = n$$

Assim vemos que o pH é igual, em valor numerico, ao logarithmo da concentração com signal contrario.

Esta relação permite calcular facilmente em pH quando a concentração dos ions hydrogenio á qual elle está ligada não é representada por uma fracção decimal exata, como

$$\frac{1}{10^n} = 10^{-n} \text{ mas por } m \times \frac{1}{10^n} = m \times 10^{-n}$$

Com effeito temos :

$$\log (m \times 10^{-n}) = \log m + \log 10^{-n} = \log m - n$$

e como pH é igual ao logarithmo da concentração com signal contrario, temos :

$$\text{pH} = -(\log m - n) = n - \log m.$$

Supponhamos que (H) seja igual a $2 \times \frac{1}{10^5}$ que é igual a 2×10^{-5} .

De accordo com a formula acima, temos :

$$\text{pH} = n - \log m = 5 - \log 2 = 5 - 0,30 = 4,70$$

Inversamente, a mesma formula nos permite passar de um pH conhecido á concentração dos ions hydrogenio.

Supponhamos que pH é igual a 4,70.

$$\log (H) = -4,70 = 0,30 - 5$$

e como 0,30 é o logarithmo de 2 e -5 o de 10^5 , temos :

$$(H) = 2 \times 10^{-5}$$

A representação da acidez por meio de pH pode desconcertar o principiante que vê o pH augmentar a medida que baixa a acidez do meio.

e diminuir quando a acidez cresce. Devemos, por isso ter sempre presente ao espirito que o symbolo pH é, na realidade o expoente do denominador de uma fracção que é tanto menor quanto maior for pH, fracção esta que representa a concentração do ions hydrogenio.

Se em lugar de considerarmos a gramma como unidade para expressar as concentrações em ions hydrogenio, considerarmos como unidade :

$$\frac{1 \text{ grs.}}{10^1} = 1 \times \overline{10^1} = 0,1 \text{ (um decimo de microgramma)}$$

teremos a chamada unida Sørensen.

O quadro seguinte mostra a correspondencia entre os valores das concentrações dos ions hydrogenio avaliados em grammas e em unidade Sørensen.

Concentrações dos ions hydrogenio (em grammas por litro)	pH	Concentrações dos ions hydrogenio em unidades Sørensen por litro	Logarithmos das concentrações expressas em Sørensen
$1 \times \overline{10^1}$	1	1.000.000	6
$1 \times \overline{10^2}$	2	100.000	5
$1 \times \overline{10^3}$	3	10.000	4
$1 \times \overline{10^4}$	4	1.000	3
$1 \times \overline{10^5}$	5	100	2
$1 \times \overline{10^6}$	6	10	1
$1 \times \overline{10^7}$	7	0	0
$1 \times \overline{10^8}$	8	0,1	-1
$1 \times \overline{10^9}$	9	0,01	-2
$1 \times \overline{10^{10}}$	10	0,001	-3
$1 \times \overline{10^{11}}$	11	0,000.1	-4
$1 \times \overline{10^{12}}$	12	0,000.01	-5
$1 \times \overline{10^{13}}$	13	0,000001	-6

O quadro acima nos mostra que os logarithmos das concentrações, expressas em unidade Sørensen, dão valores positivos para acidez, negativos para a alcalinidade e nullos para a neutralidade.

Derrien e Fontes, que foram os creadores da unidade Sorensen, acham que para certos fins a expressão das concentrações dos ions hydrogenio nesta unidade é mais objectivo do que o symbolo pH.

Acreditamos que com a presente exposição poderemos interpretar, com proveito e fidelidade, os numerosos dados sobre os estudos da acidez e alcalinidade actuaes das soluções, e que nos ultimos tempos tem tido grande applicação nos differentes ramos da chimica e da biologia.

Brenno Arruda

BIBLIOGRAPHIA

Chimique Inorganique — Ostwald; *Fisica* — O. Murani; *Chimica geral* — Annibal Freitas; *Ionometria nos Meios Culturales* — Dr. Oscar B. Pereira; *The determination of hydrogen ions* — Clark; *Eletroquimica* — Dr. H. Dannel; *A função acida e a função alcalina na theoria dos iontes* — Conferencia realisada na Faculdade de Medicina de Bordéus, em 30 de Junho de 1925 pelo Dr. Georges Denigés e publicada pela Revista Brasileira de Medicina e Pharmacia em seu numero 3, de Setembro de 1925.

Uma grande compra de assucar

LONDRES, 17 — Annuncia-se que a firma de corretores de assucar C. Zarnikow, em nome dos refinadores britannicos, comprou á Corporação dos Exportadores Cubanos, 300.000 toneladas de assucar, a maior já conhecida em uma só transacção. Corre que o preço foi, approximadamente, de tres e meio milhões esterlinos. O producto será exportado para a Grã Bretanha, em cincoenta ou sessenta navios, entre Agosto e Dezembro. Calcula-se que essa qualidade seja sufficiente para as completas necessidades dos refinadores até ao fim do anno. — (U. P.)

Do telegramma acima se deduz que os ingleses compram assucar crystal amarello aos cubanos ao preço de 28\$000 por sacco de 60 kilos, e certamente não pagarão mais pelo similar brasileiro que tem de ser exportado em grande escala daqui por deante, do Brasil, afim de poder forçar nós brasileiros consumidores a pagar 80\$000 pelo mesmo genero brasileiro que os ingleses consomem por 28\$000!

Sem commentarios.