

Evolução da Definição de pH

O pH é uma medida da acidez ou alcalinidade das soluções.

A introdução do conceito de pH simplificou a escrita e manipulação de valores da concentração hidrogeniônica, c_H mol/kg, capazes de abranger várias ordens de grandeza, de forma geral baixas, expressas por potências de dez de expoente negativo, $c_H = 10^x$ mol/kg.

Søren Sørensen, cientista da importância nos processos químicos dos iões hidrogénio, propôs, em 1909, que se usasse como expressão da respectiva concentração em solução aquosa, c_H , o simétrico do expoente x , da potência de 10 correspondente, $c_H = 10^x$ mol/kg, o que é algebricamente equivalente ao logaritmo negativo do valor da concentração hidrogeniônica, $-\log c_H = x$, e a que chamou pH, **pH = $-\log_{10} c_H$** .

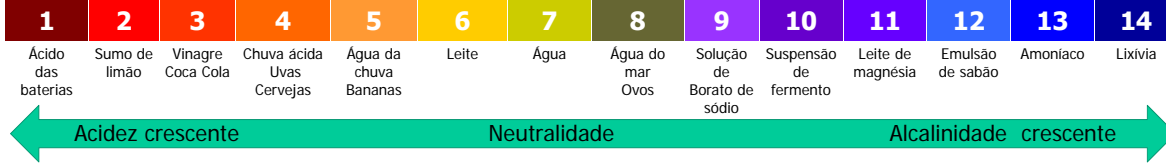
Exemplo:

$$c_H = 0,000001 \text{ mol/kg} = 10^{-6} \text{ mol/kg}$$

$$\text{pH} = 6$$

A opção pela letra **p** resulta de a nova grandeza ser um expoente ou potência de base dez do valor da concentração hidrogeniônica, "pondus Hydrogenii"; **p** é também a primeira letra das palavras equivalentes em várias outras línguas, ex: power, potenz, potence, etc. A utilização do operador algébrico, $p = -\log_{10}$, generalizou-se para outras espécies e grandezas químicas.

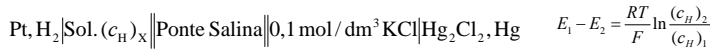
O pH actua sobre equilíbrios de ionização de ácidos cromotrópicos em solução, conferindo-lhes cores diferentes em função do pH e permitindo o seu uso como indicadores de pH. Uma mistura convenientemente seleccionada permite construir uma solução de indicador universal cuja cor indica o pH do meio onde é colocado.



Søren Peter Lauritz Sørensen (1868-1939), Bioquímico Dinamarquês ao serviço dos Laboratórios Carlsberg

Determinação experimental de pH

Sørensen propôs o método potenciométrico associado à equação de Nernst para medição de pH por comparação com soluções de pH conhecido.



A introdução do conceito de actividade química, levou, em 1910, à redefinição de

$$\text{pH} = \text{p}a_H = -\log_{10} a_H = -\log_{10} \gamma_H a_H$$

O desenvolvimento teórico da equação de Nernst fornece a base da avaliação de pH a partir do respectivo potencial.

$$\text{p}a_H = \frac{F \ln 10}{RT} [E - (E^0 + E^i)] + \log_{10} a_{Cl}$$

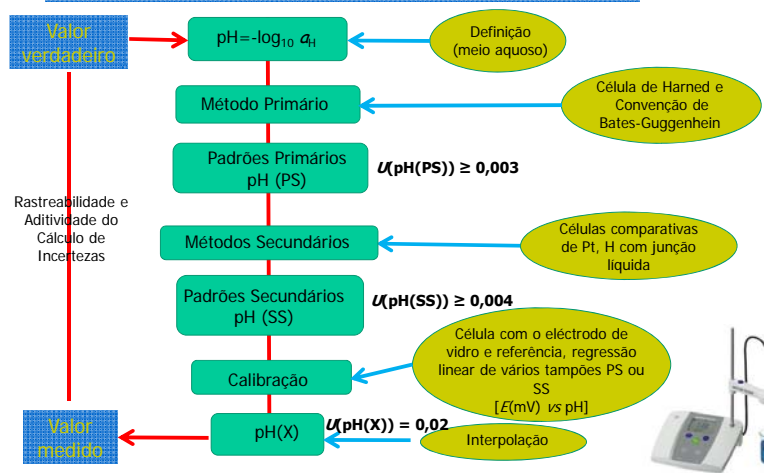
A atribuição de valores de pH a soluções tampão fornece o meio para calibrar aparelhos medidores de pH usados em medições de rotina.



Tampões padrão primário de pH

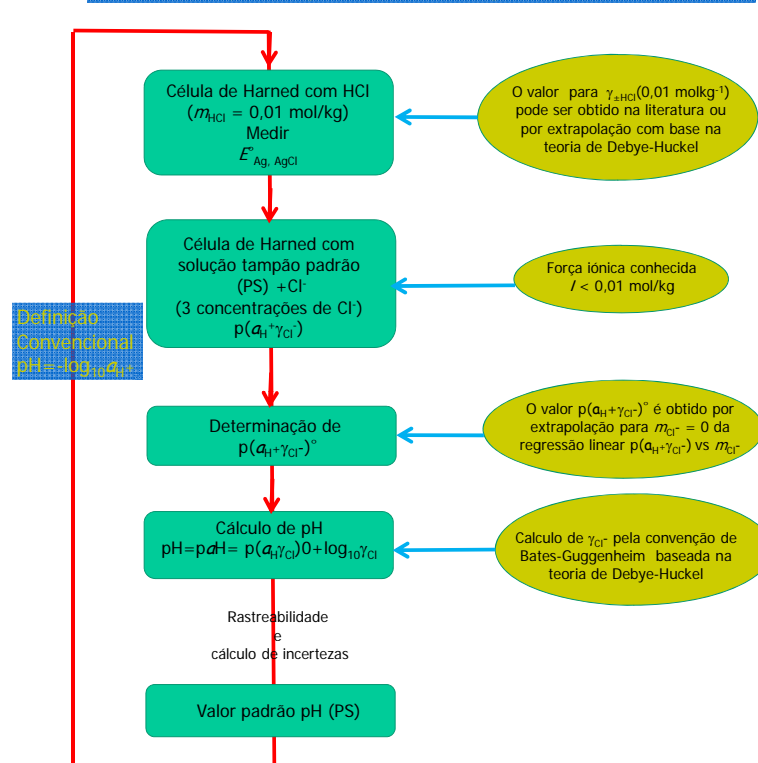
pH valor nominal 25 °C	Composição Química
1,675	tetraoxalato de potássio (0,05 mol/kg)
3,557	hidrogeno tartarato de potássio (sat.)
4,008	hidrogenoftalato de potássio (0,05 mol/kg)
6,865	fosfato (KH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ 0,025 mol/kg de cada)
7,413	fosfato (KH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ 0,087 + 0,03 mol/kg de cada)
9,180	tetraborato de sódio (0,01 mol/kg)
10,012	carbonato (NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃ 0,025 mol/kg de cada)
12,45 4	hidróxido de cálcio (sat.)

Cadeia de rastreabilidade nas medidas de pH



Método primário de determinação do pH – célula de Harned

Determinação experimental do pH



$$E = E^0_{\text{Ag,AgCl}} - \left(\frac{RT}{F} \ln 10 \right) \log_{10} (m_{\text{H}^+} + m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$$

$$\text{pH} = \text{p}(a_H \gamma_{\text{Cl}}) + \log_{10} \gamma_{\text{Cl}}$$

$$\log_{10} \gamma_{\text{Cl}} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + 1,5 I^{1/2}}$$

