LAB T3. pH de ÁGUAS NATURAIS

Objectivos:

1- Escala de pH

2- Equilíbrio ácido-base

3- Constituição das águas naturais

Auto-ionização da água (Processo endotérmico) ($\uparrow T \Rightarrow \uparrow K_W$)

$$2\,H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows H_3O^+_{(aq.)} + OH^-_{(aq.)} \qquad K_w = [H_3O^+]_{eq.} \times [OH^-]_{eq.}$$

$$pH = -log_{10}[H_3O^+]$$

Temperatura, °C	K_w	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH (solução neutra)
0	$0{,}114 \times 10^{-14}$	$3{,}38 \times 10^{-8}$	$3{,}38 \times 10^{-8}$	7,47
10	$0{,}293 \times 10^{-14}$	$5{,}41 \times 10^{-8}$	$5{,}41 \times 10^{-8}$	7,27
20	$0{,}681 \times 10^{-14}$	$8{,}25 \times 10^{-8}$	$8{,}25 \times 10^{-8}$	7,08
25	$1{,}008 \times 10^{-14}$	$1{,}00 \times 10^{-8}$	$1{,}00 \times 10^{-8}$	7,00
30	$1{,}471 \times 10^{-14}$	$1{,}21 \times 10^{-7}$	$1{,}21 \times 10^{-7}$	6,92
40	$2{,}916 \times 10^{-14}$	$1{,}71 \times 10^{-7}$	$1{,}71 \times 10^{-7}$	6,77
50	$5{,}476 \times 10^{-14}$	$2{,}34 \times 10^{-7}$	$2{,}34 \times 10^{-7}$	6,63
100	$51{,}3 \times 10^{-14}$	$7{,}16 \times 10^{-7}$	$7{,}16 \times 10^{-7}$	6,14

Condição de neutralidade

Numa água pura

$$[H_3O^+]_{eq.} = [OH^-]_{eq.} = \sqrt{K_w}$$

($\uparrow T \Rightarrow \uparrow K_W \Rightarrow \uparrow [H_3O^+] \Rightarrow \downarrow$ pH correspondente à neutralidade)

Condição de acidez

Teoria de Brönsted-Lowry

$H_2O_{(\ell)} + HA_{(aq.)} \leftrightarrows H_3O^+_{(aq.)} + A^-_{(aq.)}$

Base Ácido — Ácido conjugado — Base conjugada

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq.} \times [A^-]_{eq.}}{[HA]_{eq.}}$$

Dador de H^+

$[H_3O^+]_{eq.} > [OH^-]_{eq.}$

fortes: $K_a > 1$

moderadamente fortes: $1 > K_a > 10^{-2}$

fracos: $10^{-2} > K_a > 10^{-7}$

muito fracos: $K_a < 10^{-7}$

Condição de basicidade

$H_2O_{(\ell)} + B_{(aq.)} \leftrightarrows OH^-_{(aq.)} + HB^+_{(aq.)}$

Ácido Base — Base conjugada — Ácido conjugado

$$K_b = \frac{[OH^-]_{eq.} \times [HB^+]_{eq.}}{[B]_{eq.}}$$

Aceitador de H^+

$[H_3O^+]_{eq.} < [OH^-]_{eq.}$

fortes: $K_b > 1$

moderadamente fortes: $1 > K_b > 10^{-2}$

fracos: $10^{-2} > K_b > 10^{-7}$

muito fracos: $K_b < 10^{-7}$

Par ácido/base conjugado

$H_2O_{(\ell)} + HA_{(aq.)} \leftrightarrows H_3O^+_{(aq.)} + A^-_{(aq.)}$

Ácido — Base conjugada

$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq.} \times [A^-]_{eq.}}{[HA]_{eq.}}$

$A^-_{(aq.)} + H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows OH^-_{(aq.)} + HA_{(aq.)}$

$K_b = \frac{[OH^-]_{eq.} \times [HA]_{eq.}}{[A^-]_{eq.}}$

$K_a \times K_b = K_w$

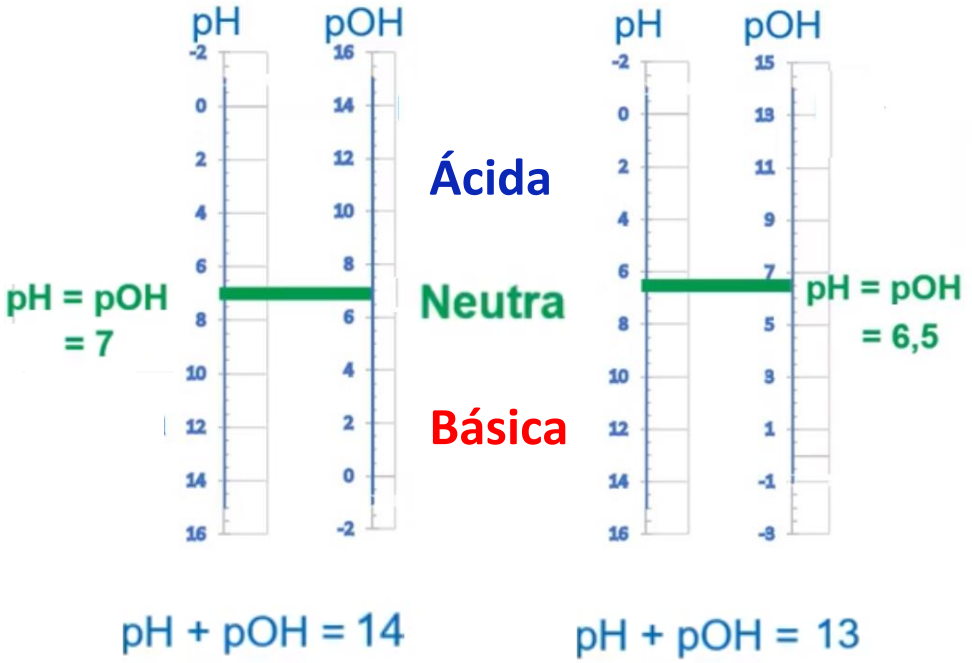
Escala de pH

$[H_2O] = \frac{1000\ g.L^{-1}}{18\ g.mol^{-1}} = 55{,}55\ mol.L^{-1}$

$[H_3O^+] < 55{,}55 \qquad -\log(55{,}55) = -1{,}74$

pH pode ser ligeiramente negativo

A 25 °C ($K_w = 10^{-14}$) A 60 °C ($K_w = 10^{-13}$)



Determinação do pH de águas naturais

1. Água proveniente de solos de origem granítica

2. Água gaseificada

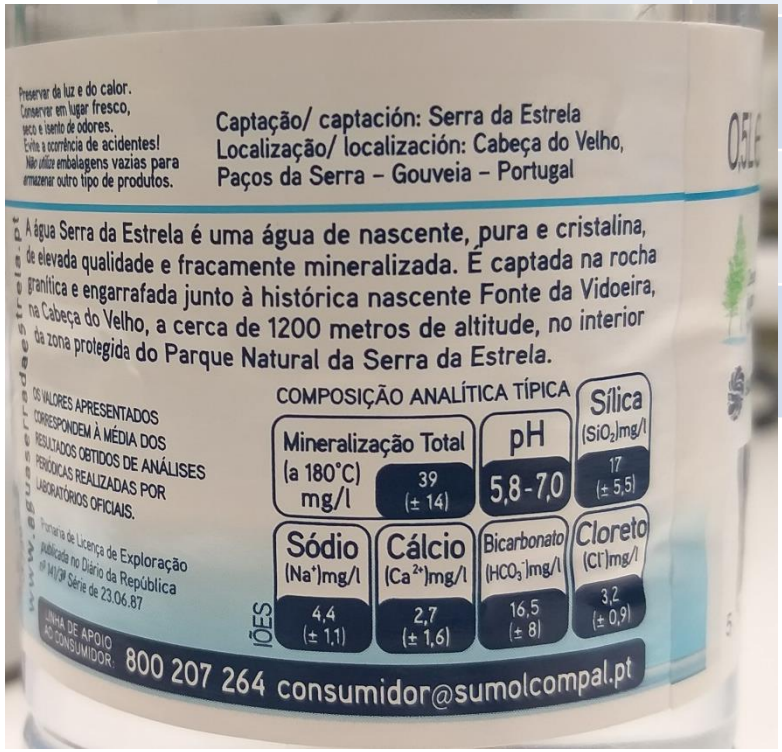
3. Água proveniente de solos de origem calcária

4. Após ferver

5. Após contacto com pedras calcárias

Registo das observações experimentais

	pH medido	pH rótulo	[iões/compostos] rótulo (mg/mL)
1. Serra da Estrela		5.8-7	SiO_2: 17, Na^+: 4.4, Ca^{2+}: 2.7, HCO_3^-:16.5, Cl^-:3.2
2. Pedras			

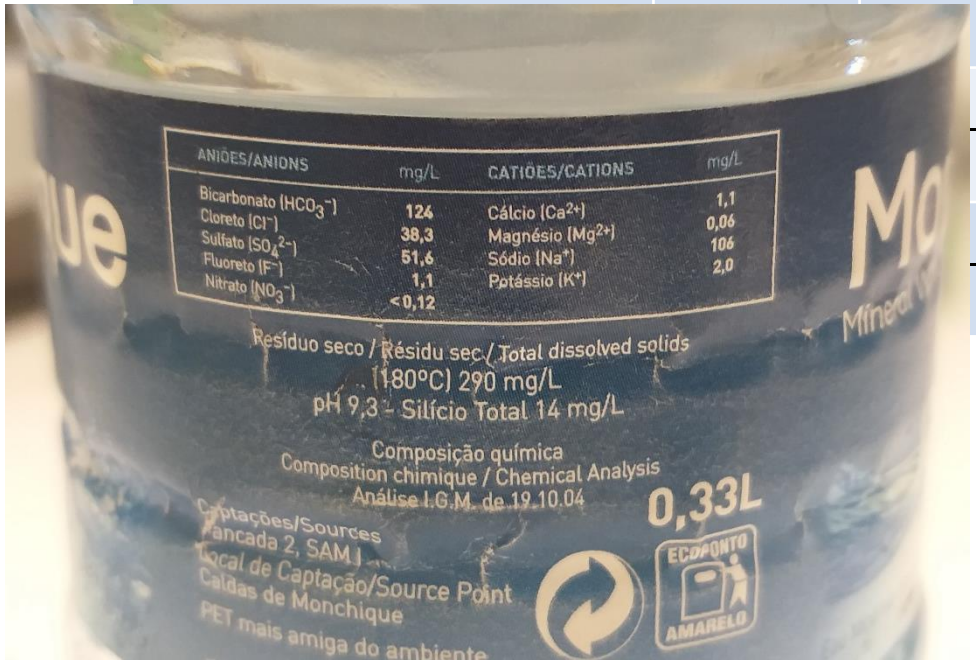


Registo das observações experimentais

	pH medido	pH rótulo	[iões/compostos] rótulo (mg/mL)
1. Serra da Estrela		5.8-7	SiO_2: 17, Na^+: 4.4, Ca^{2+}: 2.7, HCO_3^-:16.5, Cl^-:3.2
2. Pedras		6.1	SiO_2: 62, HCO_3^-:1983, Ca^{2+}: 102, Cl^-:30, Na^+: 577, NO_3^-:<0.25, Mg^{2+}: 24

Registo das observações experimentais

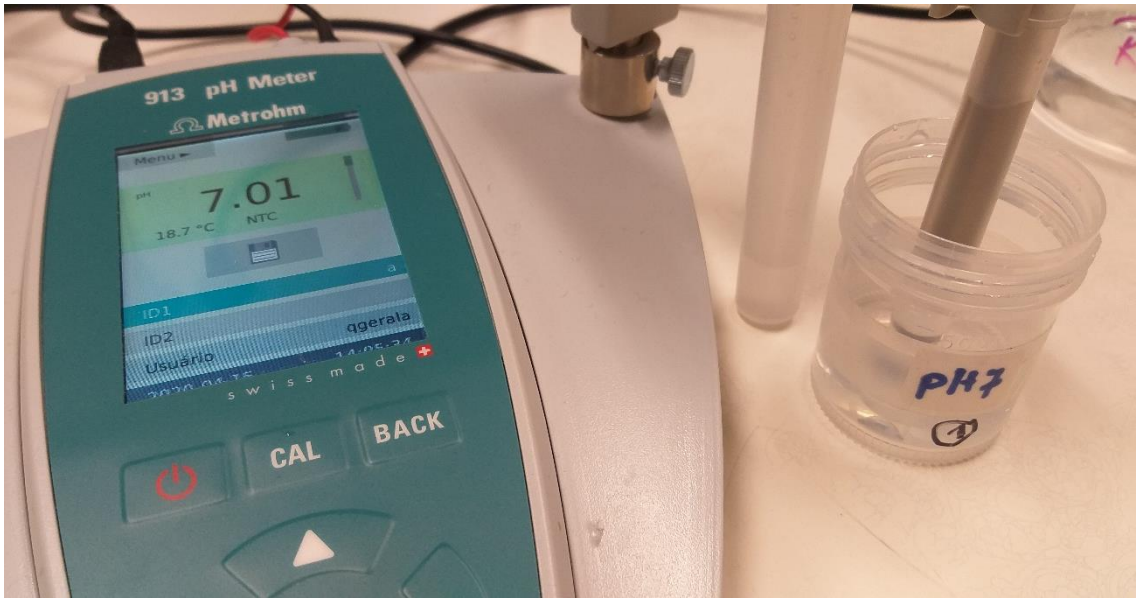
	pH medido	pH rótulo	[iões/compostos] rótulo (mg/mL)
1. Serra da Estrela		5.8-7	SiO_2: 17, Na^+: 4.4, Ca^{2+}: 2.7, HCO_3^-:16.5, Cl^-:3.2
2. Pedras		6.1	SiO_2: 62, HCO_3^-:1983, Ca^{2+}: 102, Cl^-:30, Na^+: 577, NO_3^-:<0.25, Mg^{2+}: 24
3. Monchique		9.3	HCO_3^-:124, Cl^-:38.3, SO_4^{2-}: 51.6, F^-:1.1, NO_3^-:<0.12, Ca^{2+}: 1.1, Mg^{2+}: 0.06 Na^+: 106, K^+: 2
—		—	—
—		—	—

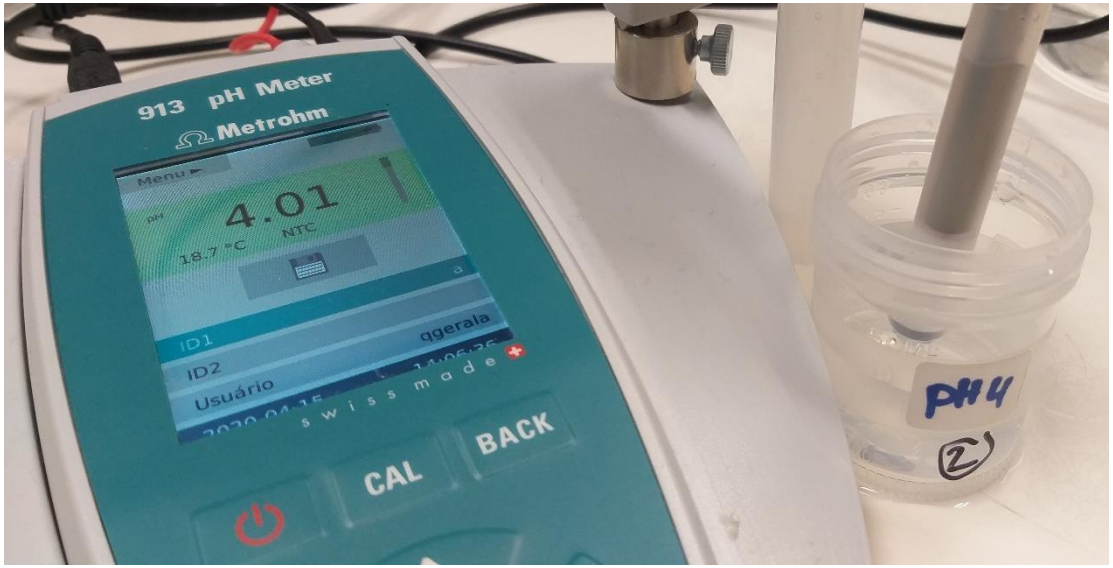


Registo das observações experimentais

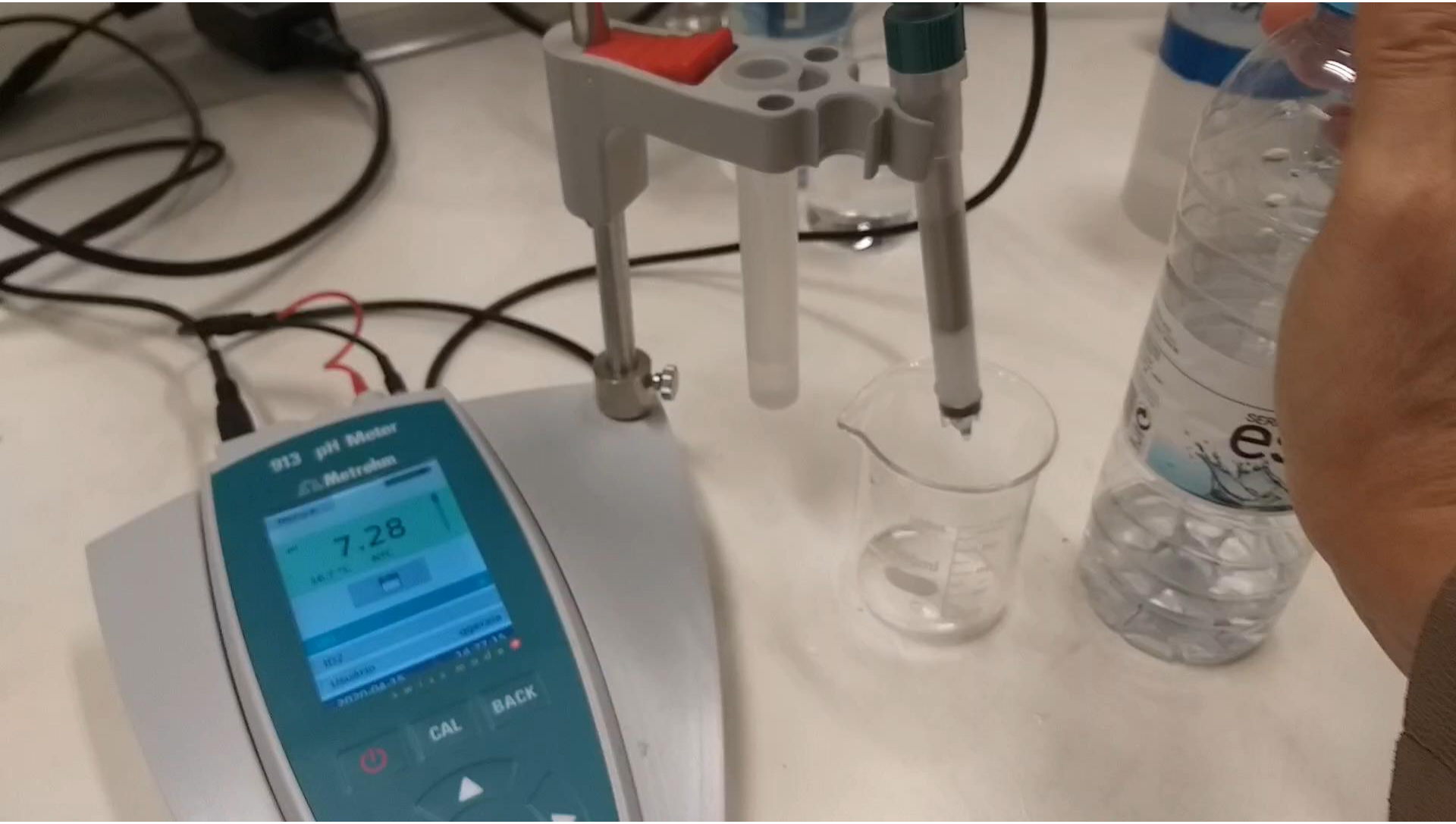
	pH medido	pH rótulo	[iões/compostos] rótulo (mg/mL)
1. Serra da Estrela		5.8-7	SiO_2: 17, Na^+: 4.4, Ca^{2+}: 2.7, HCO_3^-:16.5, Cl^-:3.2
2. Pedras		6.1	SiO_2: 62, HCO_3^-:1983, Ca^{2+}: 102, Cl^-:30, Na^+: 577, NO_3^-:<0.25, Mg^{2+}: 24
3. Monchique		9.3	HCO_3^-:124, Cl^-:38.3, SO_4^{2-}: 51.6, F^-:1.1, NO_3^-:<0.12, Ca^{2+}: 1.1, Mg^{2+}: 0.06 Na^+: 106, K^+: 2
4. Pedras + ferver		___	___
5. Serra da estrela + calcário		___	___

Calibração

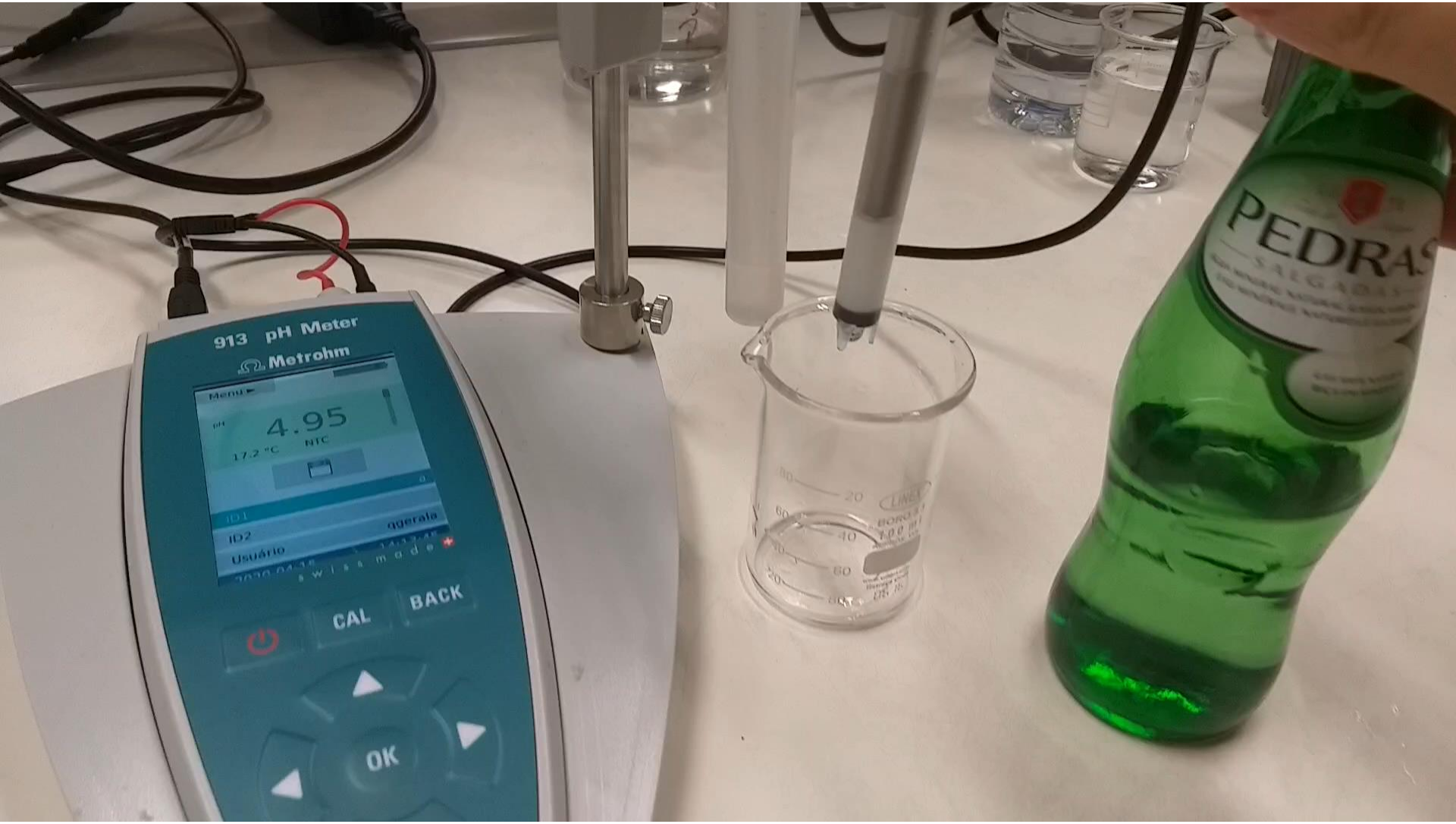

913 pH Meter
Metrohm
Menu ►
7.01
18.7 °C
NTC
ID1
ID2
ggerala
Usuário
swiss made
CAL
BACK
PH7


913 pH Meter
Metrohm
Menu ►
4.01
18.7 °C
NTC
ID1
ID2
ggerala
Usuário
swiss made
CAL
BACK
PH4

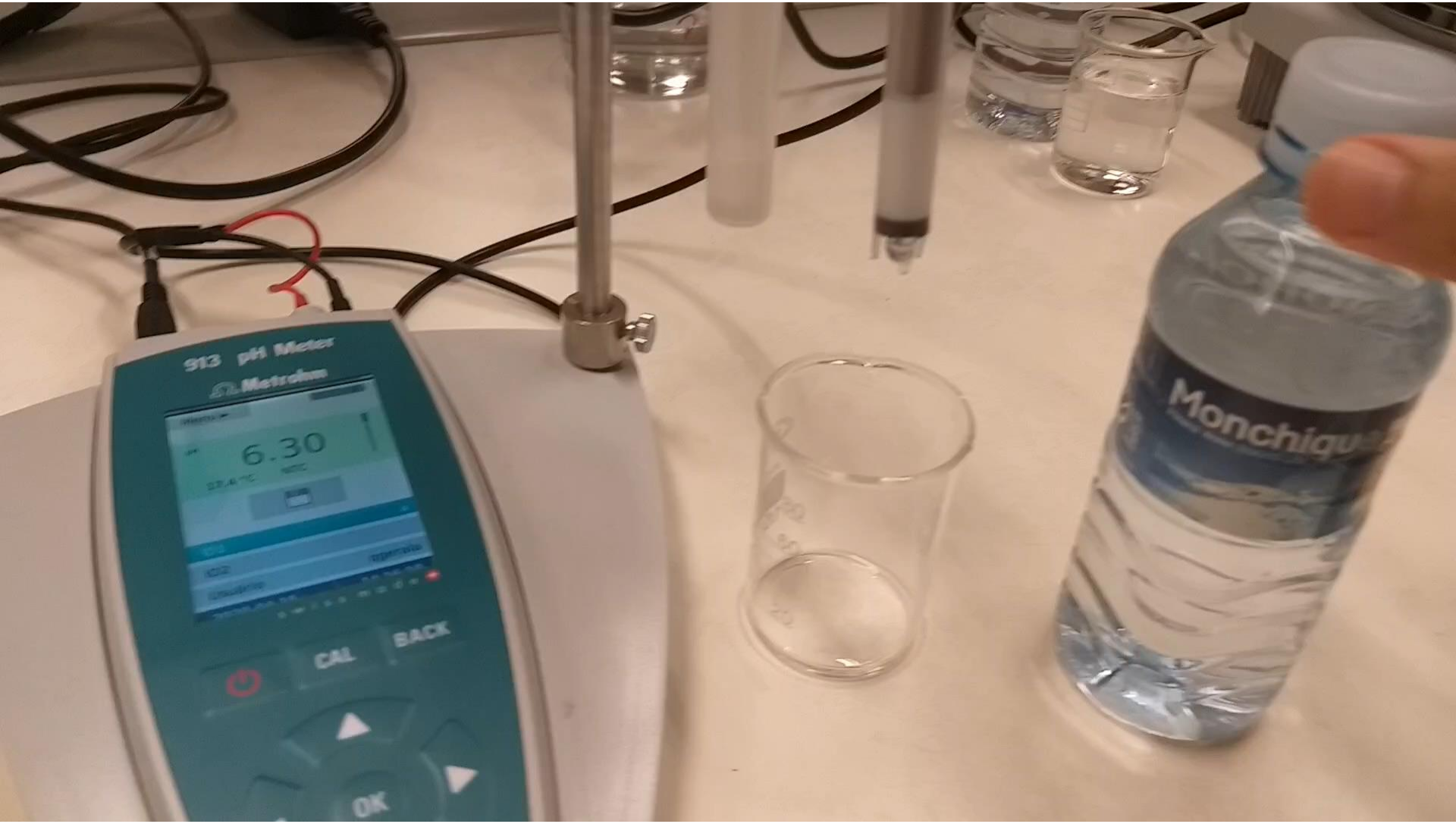
Registo das observações experimentais - Serra da Estrela



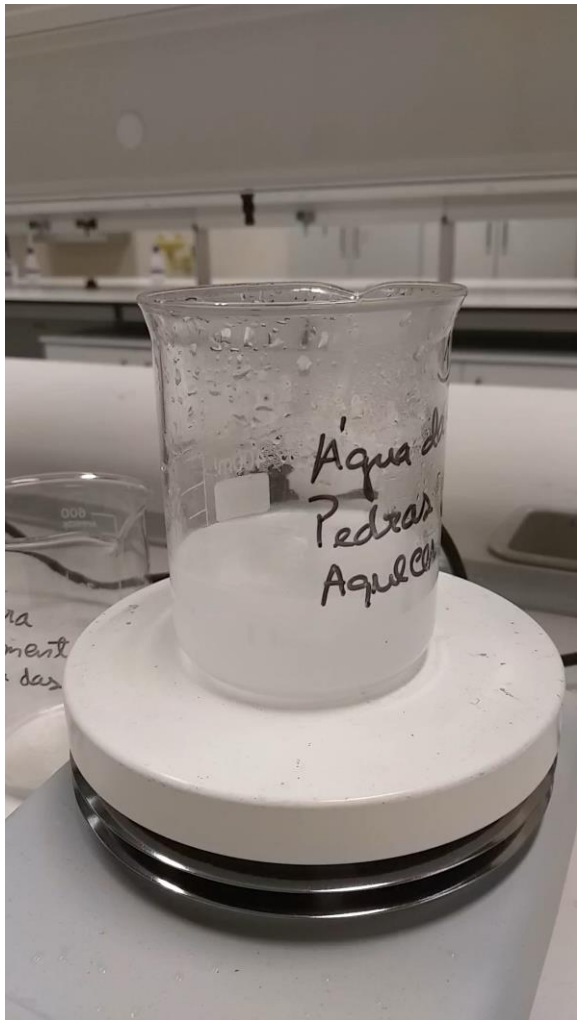
Registo das observações experimentais - Pedras

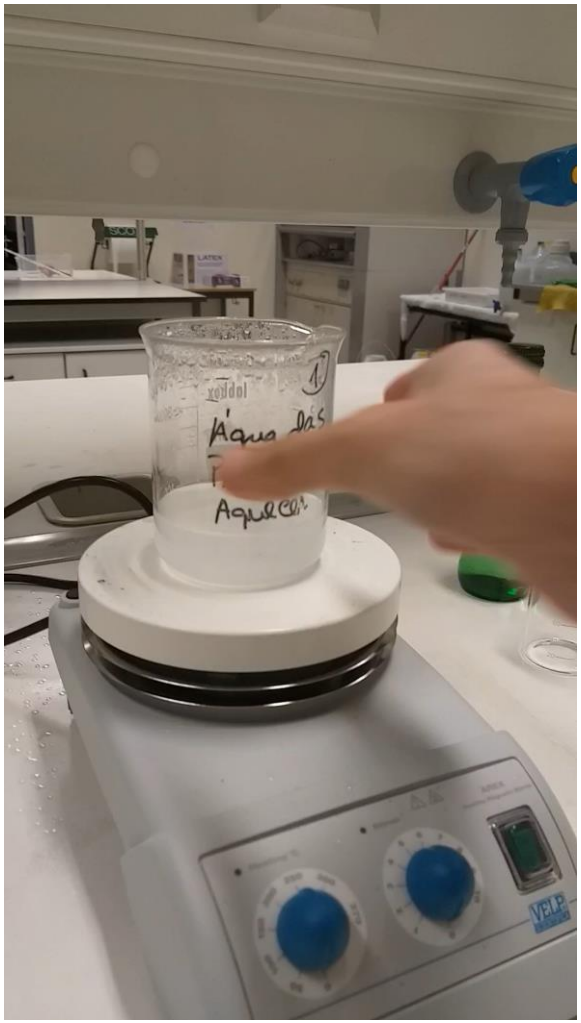


Registo das observações experimentais - Monchique



Registo das observações experimentais – Pedras + ferver





Registo das observações experimentais – Serra da Estrela + calcário

Registo das observações experimentais

	pH medido	pH rótulo	[iões/compostos] rótulo (mg/mL)
1. Serra da Estrela	7.45	5.8-7	SiO_2: 17, Na^+: 4.4, Ca^{2+}: 2.7, HCO_3^-:16.5, Cl^-:3.2
2. Pedras	6.09	6.1	SiO_2: 62, HCO_3^-:1983, Ca^{2+}: 102, Cl^-:30, Na^+: 577, NO_3^-:<0.25, Mg^{2+}: 24
3. Monchique	9.37	9.3	HCO_3^-:124, Cl^-:38.3, SO_4^{2-}: 51.6, F^-:1.1, NO_3^-:<0.12, Ca^{2+}: 1.1, Mg^{2+}: 0.06 Na^+: 106, K^+: 2
4. Pedras + ferver	9.13	___	___
5. Serra da estrela + calcário	8.50	___	___

Análise de resultados – Serra da Estrela

1. Água proveniente de solos de origem granítica

pH dominado pela presença de CO_2

Acidez semelhante à água da chuva

$CO_2\,(g)$

$\downarrow\uparrow$

$$CO_2\,(aq) + H_2O\,(\ell) \leftrightarrows H_2CO_3\,(aq), \qquad K = \frac{[H_2CO_3]_{eq}}{[CO_2]_{eq}} = 10^{-2,8} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(\ell) \leftrightarrows HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq), \quad K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[H_2CO_3]_{eq}} = 4{,}2\times10^{-7} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

$$HCO_3^-\,(aq) + H_2O\,(\ell) \leftrightarrows CO_3^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq), \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq}} = 5{,}0\times10^{-11} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

CO_2 dissolvido é responsável pela **acidez** da água da chuva

Fraca, pois K_{a1} e K_{a2} são baixos
(2ª dissociação desprezável)

Análise de resultados – Serra da Estrela

Problema: Calcule o pH de uma água onde se dissolveu $[CO_2]= 10^{-2}$ M

(Eq. 1) $K = \frac{[H_2CO_3]_{eq}}{[CO_2]_{eq}} = 10^{-2,8} \Rightarrow [H_2CO_3]= 1.58 \times 10^{-5}$ M

(Eq. 2) $H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(\ell) \leftrightarrows HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq),\ K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[H_2CO_3]_{eq}} = 4{,}2\times10^{-7}$

Início	*1.58 x10^{-5}*	*0*	*0*
Equlíbrio	*1.58 x10^{-5} – x*	*x*	*x*

$$\frac{x^2}{1.58\times10^{-5} - x} = 4.2 \times 10^{-7} \Rightarrow x = 2.37 \times 10^{-6} \quad V \quad x = -2.79 \times 10^{-6}$$

(Só desprezar x se < 5% de $[H_2CO_3]_{inic}$)

$$pH = -log_{10}[H_3O^+] = 5.63$$

A água Serra da Estrela tem menos CO_2 dissolvido!

Análise de resultados – Monchique

3. Água proveniente de solos de origem calcária

Calcário dissolve-se na água

$CaCO_3\,(s) \leftrightarrows CO_3^{2-}\,(aq) + Ca^{2+}\,(aq)$ $\quad K_s\,(CaCO_3) = [Ca^{2+}]_{eq} \times [CO_3^{2-}]_{eq} = 4{,}96\times10^{-9}$

$CO_3^{2-}\,(aq) + H_2O\,(\ell) \leftrightarrows HCO_3^{-}\,(aq) + OH^{-}\,(aq),$ $\quad K_b = \frac{[HCO_3^-]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[CO_3^{2-}]_{eq}}$

Base — Ácido conjugado

$K_a \times K_b = K_w \Rightarrow K_b = 2.0 \times 10^{-4}$ Base fraca

5.0×10^{-11} $\quad 10^{-14}$ $\quad$ a 25 ºC

(Eq. 3)

Dissolução do calcário em água aumenta o pH

- Explica o pH elevado da água de Monchique

pH = 9.37

Análise de resultados – Serra da Estrela + calcário

pH =7.45 → pH = 8.50

Dissolução do calcário em água aumenta o pH

- Explica o aumento de pH da água Serra da Estrela após contacto com o calcário

Análise de resultados – Pedras + ferver

pH = 6.09 ⟶ pH = 9.3

- Liberta-se CO_2 ⇒ Diminui acidez da água (↑pH)

- Precipitam sais

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,HCO_3^-{}_{(aq)} \leftrightarrows CaCO_{3\,(precipitado)} + H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$$

$$Mg^{2+}_{(aq)} + 2\,HCO_3^-{}_{(aq)} \leftrightarrows MgCO_{3\,(precipitado)} + H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$$

Forma-se calcário

↓ $[HCO_3^-]$

Dissolução CO_2 Dissolução calcário