



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

II — Diagramas de validade da fórmula para cálculo do pH de ácidos não muito fortes, monopróticos e dipróticos

Analisa-se numericamente a validade da fórmula para o cálculo do pH de soluções aquosas de ácidos não muito fortes, monopróticos e dipróticos. Apresentam-se diagramas de validade, que, dado um caso concreto, permitem verificar rapidamente se a fórmula dá o pH com erro aceitável (menor do que $\pm 0,05$ unidades de pH).

1 — INTRODUÇÃO

Há numerosos métodos para o cálculo do pH de soluções aquosas em que a resolução da equação, em concentração de H_3O^+ (ou OH^-), que dá a solução rigorosa, é substituída pela resolução de uma equação mais simples ou pela aplicação de uma fórmula (1 a 4). Embora uma solução rigorosa possa ser obtida facilmente por computação (p. ex., ref. 5), processos rápidos que dispensem o uso de computador são mais úteis para uso laboratorial. Para este fim têm sido propostos métodos em que se usam simplificações «químicas» (as quais são, porém, em geral, difíceis de fazer em situações complexas); em grande número de casos a eliminante pode reduzir-se a uma equação do segundo grau (1), cuja resolução não oferece problemas. O uso de fórmulas é mais cómodo, mas o seu emprego exige o estudo das condições em que estas são válidas, isto é, dão resultados com erros limitados, conhecidos *a priori*. Este estudo pode fazer-se por via *analítica* (4); mas, a não ser em casos simples, as condições a que concentrações e constantes de protólise devem obedecer para que as fórmulas sejam válidas são numerosas e complicadas, o que reduz a vantagem da utilização das mesmas. Neste artigo, apresentam-se resultados referentes a um estudo *numérico* da validade do cálculo do pH de soluções puras — e outras que a tal se reduzem (4) — de ácidos não muito fortes (veja-se o apêndice sobre nomenclatura), monopróticos e dipróticos, por meio de fórmulas. Os resultados são dados em diagramas, forma muito usada e conveniente para compilar dados referentes a equilíbrios em solução (6,7).

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Os cálculos foram feitos usando as subrotinas descritas anteriormente (5), as quais foram acopladas a programas que calculam, para valores de concentrações molares e de constantes de protólise compreendidos entre 1 e 10^{-14} M, as seguintes grandezas: a) o pH rigoroso (isto é, aproximado numericamente a menos de 0,1 % em concentração

(1) Ausente, como bolseiro, no Departamento de Química do Imperial College of Science and Technology, Londres SW7.

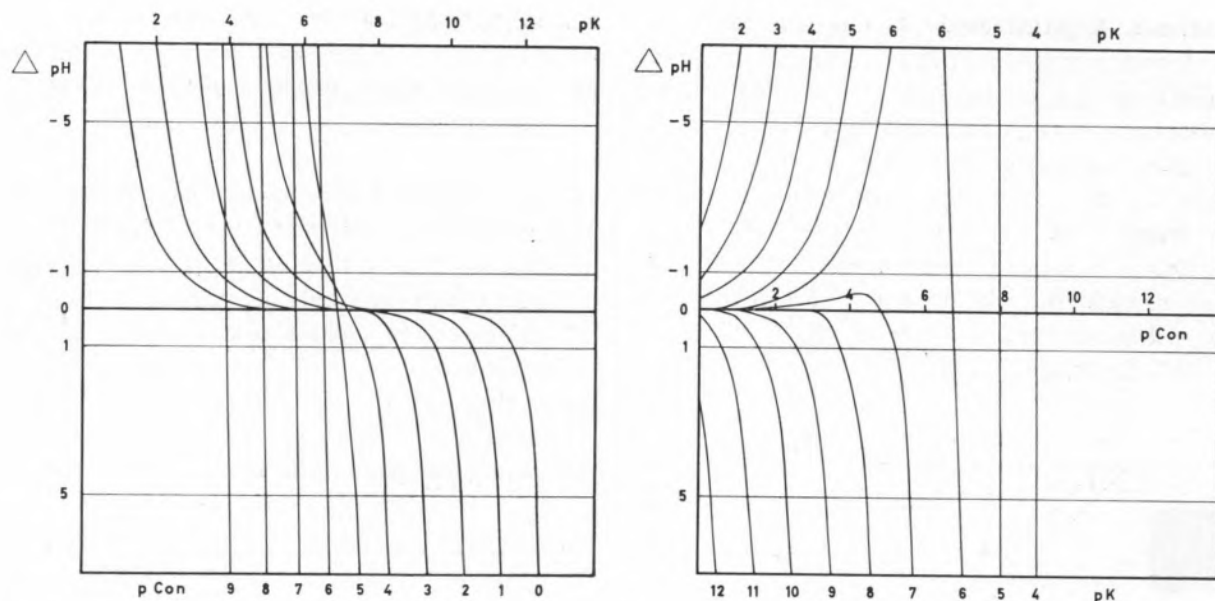


Fig. 1-a) e 1-b) — Erro de cálculo do pH de uma solução aquosa de ácido monoprótico, $\Delta pH = pH_F - pH_C$ (ver texto), em função, respectivamente, do pK_a e de $pCon$ (com $pCon$ e pK_a como parâmetros, respectivamente).

molar de H_3O^+), obtido da eliminante não simplificada; b) o pH aproximado dado pela fórmula; e, ainda, c) a respectiva diferença, que é o erro de cálculo pelo último método. Os resultados são fornecidos como tabelas, nas quais o erro cometido é dado em função dos valores de concentrações e de constantes de protólise. Com os valores destas traçaram-se diagramas de erros (figs. 1-a e 1-b, p. ex.), a partir dos quais se determinou por interpolação as condições em que ocorria um dado erro ($\pm 0,01$ ou $0,05$ unidades de pH), admitido como limite aceitável; estes resultados foram reunidos em diagramas (figs. 2 e 4), os quais permitem determinar rapidamente se, para um dado caso concreto, a fórmula dá um erro aceitável.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS, NÃO MUITO FORTES

O cálculo do pH de soluções aquosas puras de um ácido não muito forte, monoprótico, faz-se, em geral, pela fórmula (p. ex., ref. 2)

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log a \quad (1)$$

(veja-se o apêndice sobre símbolos), que se pode obter da eliminante (4)

$$\left| H_3O^+ \right|^3 + K_a \left| H_3O^+ \right|^2 - (a K_a + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| - K_a K_{ag} = 0 \quad (2)$$

conservando apenas os termos e parcelas escritas **em negro**. Pode-se provar (4) que, se se verificarem as condições seguintes (K_b é a constante de basicidade da base conjugada do ácido),

$$a \geq 6,6 \times 10^{-7} \quad (CV1)$$

$$a \geq 1,2 \times 10^2 K_a \quad (CV2)$$

$$a \geq 4,4 \times 10 K_b \quad (CV3)$$

a fórmula 1 dá o pH com erro absoluto inferior a 0,02, isto é, $\Delta pH < \pm 0,02$.

O erro é variável com a força do ácido e a respectiva concentração (4). Nas figs. 1-a e 1-b, apresentam-se erros de cálculo, $\Delta pH = pH_F - pH_C$, expressos em 0,01 unidades de pH; pH_F é o pH dado pela fórmula 1 e pH_C é o pH calculado por resolução numérica da eliminante 2. Na fig. 1-a apresentam-se os erros em função de pK_a para diversos valores constantes de $pCon$ ($Con = a$); na fig. 1-b, os erros em função de $pCon$, a pK_a

constante. A partir destas figuras construiu-se a fig. 2, onde as linhas grossas representam os lugares geométricos dos pontos cujo erro tem os valores constantes dados junto a elas (em 0,01 unidades de pH). Assim, se os valores de pK_a e $pCon$ forem tais que o ponto (pK , $pCon$) se situa acima das linhas -1 e $+1$ (região marcada FÓRMULA na figura), o valor do pH calculado pela fórmula vem afectado de erro inferior a $\pm 0,01$. Curvas que delimitam a região onde o erro é inferior a $\pm 0,05$ são também dadas.

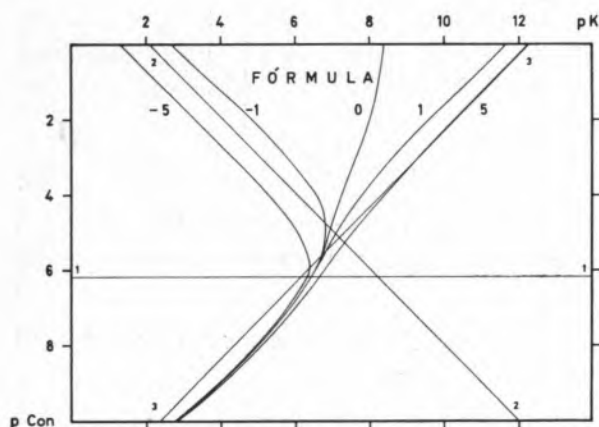


Fig. 2 — Diagrama de validade da fórmula 1 para o cálculo do pH de soluções de ácido monoprótico não muito fortes.

As rectas 1, 2 e 3, a traço fino (fig. 2), representam as respectivas condições de validade, CV1-3. Incidentalmente, a figura mostra que a condição CV1 é supérflua, pois verifica-se necessariamente sempre que as outras sejam verdadeiras. A figura mostra que as condições de validade obtidas analiticamente e os resultados obtidos por computação concordam, dum modo geral; no entanto, para soluções demasiadamente diluídas para que as condições de validade sejam válidas, o erro cometido no cálculo pela fórmula pode ser ainda desprezável; de facto, se o ponto (pK , $pCon$) se situar numa faixa estreita, delimitada pelas curvas de erro constante, a qual aponta para o canto inferior esquerdo da figura, o resultado dado pela fórmula 1 vem afectado de um erro aceitável.

A fig. 2 é um *diagrama de validade* da fórmula 1, pois permite verificar gráficamente se, para um dado caso concreto, o erro cometido no cálculo pela fórmula está, ou não, dentro de determinados

limites. A respectiva utilização para este fim, em vez das condições de validade CV1-3, parece prática, por não ser preciso executar quaisquer cálculos para a verificação.

3.2 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS DIPRÓTICOS (AMBAS AS PROTÓLISES NÃO MUITO FORTES)

O cálculo do pH de soluções puras de um ácido diprótico, com ambas as protólises não muito fortes, exige a resolução da eliminante (1,2).

$$\begin{aligned} & \left| H_3O^+ \right|^4 + K_{a1} \left| H_3O^+ \right|^3 - \\ & - (a K_{a1} + K_{a2} - K_{a1} K_{a2}) \left| H_3O^+ \right|^2 - \\ & - (K_{a1} K_{a2} + 2a K_{a1} K_{a2}) \left| H_3O^+ \right| - K_{a1} K_{a2} K_{a2} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Se todas as outras parcelas e termos forem desprezáveis, relativamente aos escritos **em negro**, o pH pode ser calculado também pela fórmula 1. A validade desta aproximação será, porém, mais restrita que no caso anterior, e a aplicação do método analítico usado neste último, daria lugar, possivelmente, a condições de validade mais numerosas e mais complexas. Em consequência, pareceu oportuno usar o método numérico anterior para obter *diagramas de validade* da fórmula 1 para cálculo do pH de ácidos dipróticos.

As constantes K_{a1} e K_{a2} usadas na fórmula 3 são as constantes *macroscópicas* de acidez do ácido diprótico. Tais constantes só são as constantes estequiométricas dos equilíbrios de protólise sucessivos se os protões cedidos nestas estiverem ligados, no ácido, à respectiva base conjugada, de modo simétrico e indistinguível. Caso contrário, tais constantes são constantes formais, definidas em função da concentração *total* das duas espécies com menos de um protão que o ácido. Em qualquer caso, a seguinte relação é verificada necessariamente (8,1):

$$K_{a1} \geq 4 K_{a2} \quad (4)$$

O cálculo do pH pela fórmula 1 só poderá ser preciso, em princípio, se a contribuição da segunda protólise do ácido para a concentração de H_3O^+ for desprezável. Esta questão foi analisada calculando a diferença entre pH calculado por reso-

lução numérica da equação 2, válida para um ácido monoprótico, com $K_a = K_{a1}$, pH_M , e o pH calculado semelhantemente a partir de 3, pH_D . Visto que no primeiro caso se despreza a contribuição da segunda protólise para a concentração de H_3O^+ , a diferença $pH_M - pH_D$ será necessariamente positiva.

Os resultados são apresentados na fig. 3, em que se usam as coordenadas (pK_{a2} , pA), ou (pK_2 , pCon) na notação da figura, isto é, os «pp» da segunda constante de protólise e da concentração do ácido. Nesta figura, as linhas curvas são os lugares geométricos dos pontos onde a diferença $pH_M - pH_D$ toma o valor 0,01 unidades de pH; tais curvas dependem do valor de pK_{a1} , que é usado como parâmetro. Na zona à direita das linhas, marcada SPD, a segunda protólise é desprezável, ou, mais precisamente, o erro cometido ao ignorar-se a segunda protólise é inferior a 0,01 unidades de pH (ou cerca de 2 % em concentração molar de H_3O^+). Na prática, a condição 4 impõe certas restrições ao valor do pK_{a2} para cada valor de pK_{a1} , donde os segmentos verticais a cheio e o prolongamento das curvas a tracejado, na fig. 3.

Esta mostra que para valores de pK_{a2} inferiores a cerca de 8,0 a segunda protólise é sempre desprezável, o que é natural por corresponder a um ácido fraco (ver apêndice sobre nomenclatura); semelhantemente, em soluções de concentração inferior a cerca de 10^{-8} M, a protólise do ácido é sempre desprezável, o que é, também, natural por, neste caso, a maior parte do catião hidrônio provir da autoprotólise da água. O declive negativo da parte superior das curvas é, também, fácil de compreender: quanto maior for a concentração do ácido, maior será a concentração de H_3O^+ proveniente da primeira protólise (e tanto maior quanto mais forte for esta), de modo que a segunda protólise será desprezável até limites de força cada vez maiores (pK_{a2} cada vez menores). A zona central das curvas, praticamente insensível à variação de pK_{a1} (tal como a inferior), não se pode interpretar simplesmente, pois ocorre em condições de forças e concentrações em que as extensões das protólises do ácido e da água são comparáveis.

As condições exactas em que a fórmula 1 pode ser empregada para o cálculo do pH de soluções de ácidos dipróticos são, porém, mais restritas. Para as determinar calculou-se a diferença entre

o pH calculado pela fórmula 1, pH_F , e o pH calculado pela resolução numérica da equação 3, pH_D . Com os resultados construiu-se um *diagrama de validade* (fig. 4), constituído pelos lugares geométricos dos pontos onde a diferença $pH_F - pH_D$ toma o valor $\pm 0,05$ unidades (usam-se as mesmas coordenadas e parâmetros que na fig. 3). As curvas são marcadas com o sinal da diferença. Para cada valor de pK_{a1} , a aplicação da fórmula 1 dá o pH com erro inferior a 0,05 unidades se o ponto (pK_{a2} , pA) se situar entre as respectivas curvas de sinal + e -, isto é, na zona marcada FÓRMULA (ou F). Tal como no caso anterior, a condição 4 impõe certas restrições ao valor de pK_{a2} , para cada valor de pK_{a1} , indicadas na figura pelos segmentos verticais a cheio.

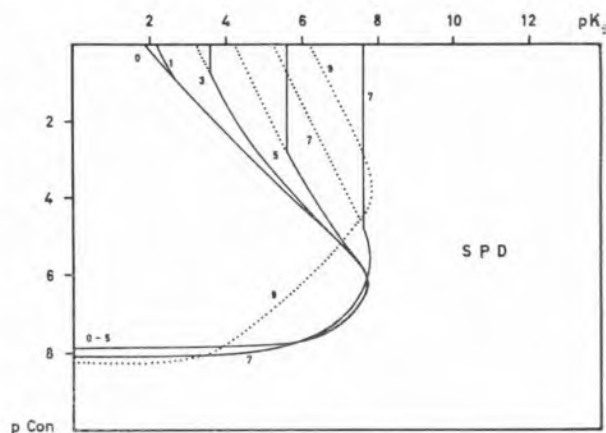


Fig. 3 — Análise das condições em que a segunda protólise de um ácido diprótico é desprezável. pK_{a1} é usado como parâmetro; na zona SPD a segunda protólise é desprezável.

A zona em que a fórmula é aplicável situa-se no canto superior direito da figura, isto é, a fórmula é geralmente válida para *soluções não muito diluídas de ácidos dipróticos cuja segunda protólise é relativamente fraca e a primeira não é demasiadamente forte*. O modo como variam os limites da zona de aplicabilidade da fórmula é facilmente interpretável em função dos resultados anteriores. A linha de erros positivos desloca-se no sentido positivo do eixo dos pK_{a2} quando a força da primeira protólise decresce (quando pK_{a1} cresce) o que é uma consequência da forma das linhas da fig. 3, isto é, de a segunda protólise não ser desprezável acima de certos valores da respectiva força. Por

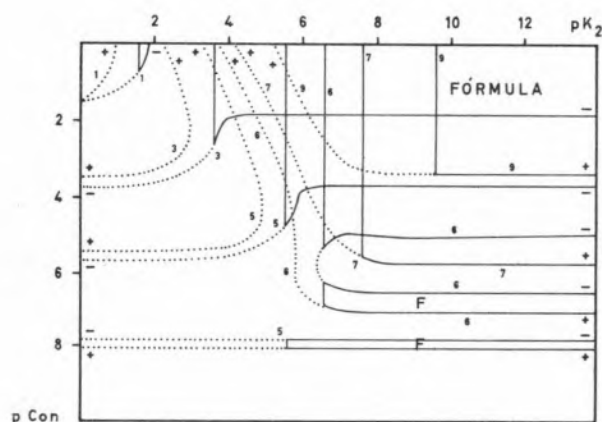


Fig. 4 — Diagrama de validade da fórmula 1 para o cálculo do pH de soluções de ácidos dipróticos não muito fortes. pK_{a1} é usado como parâmetro.

outro lado, o ramo superior da curva de erros negativos, que limita inferiormente a zona de validade, desce quando pK_{a1} aumenta até cerca de 6, subindo de novo quando a força da primeira protólise decresce mais. Isto é uma consequência directa da fig. 2, onde a concentração mínima de validade da fórmula decresce primeiro quando pK_{a1} cresce, mas cresce quando este ultrapassa cerca de 7. A forma das curvas é complicada (ver, por exemplo, a curvas referentes a $pK_{a1} = 6$). Como consequência, entre certos valores de pK_{a1} , há uma segunda faixa onde a fórmula é aplicável (marcada F). A ocorrência desta é uma consequência da faixa oblíqua da fig. 2.

3.3 — EXTENSÃO PARA O CASO DE BASES NÃO MUITO FORTES

O cálculo do pH de soluções de bases não muito fortes pode fazer-se pela fórmula

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log b \quad (5)$$

em que K_a é a constante estequiométrica de acidez do ácido conjugado da base. As figs. 1 a 4 são também válidas neste caso se as constantes forem as de basicidade e a concentração a da base. Isto é devido à simetria dos fenómenos de ácido-base relativamente às relações «ácido- H_3O^+ » e «base- $-OH^-$ » (4). As figs. 2 e 4 são, portanto, *diagramas*

de validade da fórmula, quando esta é usada para o cálculo de pH de soluções puras de bases não muito fortes, respectivamente monopróticas e dipróticas.

4 — CONCLUSÕES

Os diagramas de validade apresentados constituem um meio fácil, cómodo e rápido para se saber se o pH calculado pela fórmula 1 é de confiança. Caso o não seja, tem de se recorrer à eliminante respectiva para se obter resultados exactos; apresentou-se recentemente um método para a resolução numérica desta por computação (5).

Finalmente, mencione-se que o emprego de constantes termodinâmicas nas fórmulas, em vez de constantes estequiométricas, pode acarretar erros apreciáveis; este ponto foi discutido previamente (5).

APÊNDICES

NOMENCLATURA

Usa-se a seguinte nomenclatura, quanto à força dos ácidos e bases (4):

O termo *muito forte* refere-se a partículas cuja protólise é total, caso em que não existe constante de equilíbrio; às partículas conjugadas destas, cuja protólise é nula (não existe, também, constante de protólise), chama-se *neutras*. Quando se fala de uma partícula *não muito forte* significa-se que a protólise não é total; neste caso, existe constante de protólise, e usa-se a respectiva grandeza para classificar as partículas quanto à força, do modo indicado na Tabela I.

Tabela I

Classificação de ácidos e bases não muito fortes

K_a (ou K_b)	Ácido (ou base)
$K < 10^{-12}$	Muito fraco
$10^{-12} \leq K < 10^{-7}$	Fraco
$10^{-7} \leq K < 10^{-2}$	Intermédio
$10^{-2} \leq K$	Forte

Nesta classificação está implícita a simetria existente nos fenómenos de ácido-base (4), que fica bem patente se se evidenciar a relação seguinte, entre as classes de ácidos e bases conjugadas: a partícula conjugada de uma partícula *muito forte* é sempre *neutra*, a de uma *forte* é sempre *muito fraca*, a de uma *intermédia* é sempre *fraca*, e vice-versa. Esta decorre da relação $K_a K_b = K_{ag}$, que se verifica entre a constante de acidez de uma partícula e a de basicidade da sua conjugada.

SÍMBOLOS

Usa-se a seguinte notação:

a, b — concentração de ácidos e bases, respectivamente (genêricamente designadas nas figuras por Con);

K_a , K_b — constantes estequiométricas de acidez e basicidade, respectivamente; no caso de partículas polipróticas, as constantes usadas são as macroscópicas e usa-se um índice numérico inferior para definir a protólise a que se refere a constante; nas figuras as constantes são designadas genêricamente por K;

K_{ag} — constante de autoprotólise da água;

pX — $-\log x$;

|X| — concentração molar de X, M.

AGRADECIMENTOS

Repetem-se neste trabalho os agradecimentos formulados na ref. 5. Também se agradece ao Prof. Doutor J. de O. Cabral inúmeras discussões acerca deste assunto, assim como sugestões que muito permitiram melhorar a clareza do texto.

BIBLIOGRAFIA

1. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952.
2. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964.
3. Bruckenstein, S. e Kolthoff, I. M., «Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 421.
4. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
5. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
6. Sillen, L. G., «Graphic Presentation of Equilibria Data», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 277.
7. Dyrssen, D., Jagner, D. e Wengelin, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almqvist Wiksell, Stockholm, 1968.
8. Adams, E. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1503 (1916).

ABSTRACT

The validity of the calculation of the pH of solutions of weak mono- and diprotic acids by formulae has been determined by computation. Diagrams to determine whether the value given by the formula is within $\pm 0,05$ of the exact value are provided.