



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

III — Diagramas de Validade da Fórmula de Henderson para cálculo do pH de soluções de ácido e base conjugadas e de outros casos redutíveis a este

Analizou-se numericamente a validade da fórmula de Henderson para o cálculo do pH de soluções de ácido e base conjugados e de soluções de misturas de ácido e base não conjugados em proporções não estequiométricas; apresentam-se diagramas de validade que permitem verificar rapidamente se a fórmula dá o pH com erro inferior a $\pm 0,05$ unidades, a partir dos valores dos parâmetros (constantes de acidez e concentrações) do caso considerado. Interpretam-se certos aspectos dos resultados pela simetria existente nos sistemas estudados.

1 — INTRODUÇÃO

Num artigo anterior (1), apresentaram-se diagramas de validade da fórmula $\text{pH} = (1/2) \text{pK}_a - (1/2) \log a$, para o cálculo do pH de soluções puras de ácidos não muito fortes, monopróticos e dipróticos; esses diagramas foram obtidos por meio de um estudo *numérico* da validade da mesma fórmula. Este estudo foi posteriormente ampliado para outros casos; neste artigo, apresentam-se diagramas de validade da chamada fórmula de HENDERSON (2), $\text{pH} = \text{pK}_a + \log (b/a)$, para o cálculo do pH nos seguintes dois casos: soluções de ácido e base conjugados, caso para o qual a fórmula é vulgarmente empregue; e soluções de misturas de ácido e base não conjugados, ambos não muito fortes, em proporções não estequiométricas, caso para o qual o uso da fórmula tem sido também proposto (3). Usa-se a mesma nomenclatura e os mesmos símbolos que no artigo anterior (1).

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Os cálculos foram feitos por computação (em computadores CDC 6600 ou CDC 6400) como no artigo anterior (1): usou-se um método geral para o cálculo rigoroso do pH (4), e calculou-se o erro cometido quando se usa a fórmula numa larga zona de valores razoáveis das concentrações e constantes de equilíbrio. Com os valores numéricos traçaram-se diagramas de erros e, a partir destes, os diagramas de validade.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADOS

O cálculo do pH de soluções aquosas de ácido e base conjugados (partículas monopróticas não muito fortes) faz-se, em geral, pela fórmula de HENDERSON (2):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (b/a) \quad (1)$$

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

Esta pode ser obtida (3) da equação que permite calcular a concentração molar de H_3O^+ rigorosamente (*p. ex.*, ref. (4))

$$\left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^3 + (K_a + b) \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^2 - (K_{ag} + a K_a) \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right| - K_a K_{ag} = 0 \quad (2)$$

conservando apenas os termos e parcelas escritas **em negro**. Embora seja possível obter outras versões simplificadas da equação 2(5), esta é a mais conveniente por ser a mais simples. O estudo analítico da simplificação permite concluir (3) que, se se verificarem as condições de validade seguintes, com $\text{const} = 4,4 \times 10$,

$$a^2 \geq \text{const } b K_b \quad (\text{CV1})$$

$$b^2 \geq \text{const } a K_a \quad (\text{CV2})$$

$$a \geq \text{const } K_b \quad (\text{CV3})$$

$$b \geq \text{const } K_a \quad (\text{CV4})$$

a fórmula 1 dá o pH com erro absoluto inferior a 0,02 ($\Delta \text{pH} < \pm 0,02$). Se as condições (CV 1-4) forem verificadas com $\text{const} = 1,8 \times 10$, a fórmula 1 dá o pH com erro inferior a $\pm 0,05$ unidades. Este conjunto de condições de validade possui uma certa simetria relativamente ao fenómeno de ácido-base, a qual será discutida adiante; em consequência, uma, pelo menos, das condições, dependendo dos parâmetros a , b e K_a , é supérflua. O diagrama de validade da fórmula é apresentado na fig. 1. Para cada valor do pK_a , usado como parâmetro, a aplicação da fórmula 1 dá o pH com erro inferior a 0,05 unidades, se o ponto (pA , pB) se situar *entre* as curvas marcadas $+ \text{pK}_a$ e $- \text{pK}_a$, que são os lugares geométricos dos pontos cujo erro ($\Delta \text{pH} = \text{pH}$ dado pela fórmula $-\text{pH}$ obtido por resolução numérica da eliminante) é igual a $+0,05$ e $-0,05$ unidades, respectivamente (região marcada FÓRMULA no canto superior esquerdo da figura e F no vértice oposto). A zona de validade da fórmula depende, portanto, do pK_a . A figura mostra que esta é geralmente válida para *soluções não muito diluídas de pares conjugados*

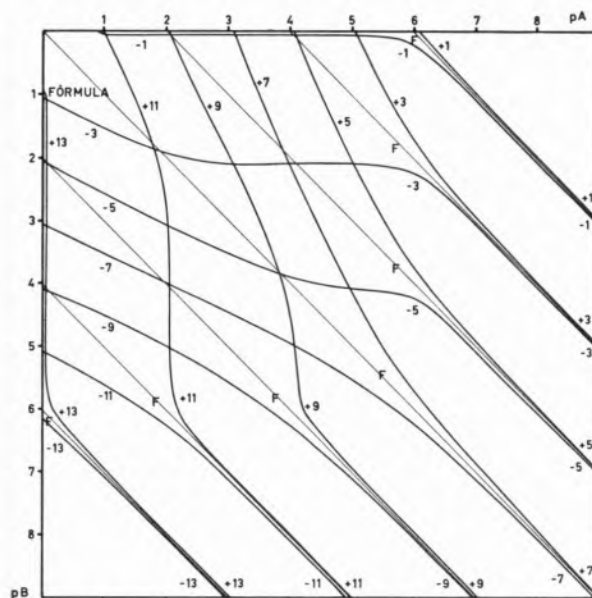


Fig. 1

Diagrama de validade da fórmula de Henderson, $\text{pH} = \text{pK}_a + \log (b/a)$ para o cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base conjugados. Usa-se como parâmetro o pK_a do ácido, que se indica junto de cada curva, com o sinal do erro. A fórmula é válida nas zonas marcadas FÓRMULA no canto superior esquerdo da figura e F no vértice oposto.

de partículas nem demasiado fortes nem demasiado fracas. Assim, por exemplo, se $\text{pK}_a = 1$ ou $\text{pK}_a = 13$ a zona de validade da fórmula é demasiado restricta para ter interesse prático.

A figura mostra também que as zonas de validade para $\text{pK}_a = z$ e $\text{pK}_a = \text{pK}_{ag} - z$ são antissimétricas relativamente à recta $\text{pA} = \text{pB}$; só para $\text{pK}_a = 7$ é que a zona de validade é antissimétrica relativamente à mesma recta, o que está de acordo com a estrutura das condições (CV1-4), que, neste caso (e só neste caso), são simétricas duas a duas. Estas propriedades de simetria do diagrama decorrem das propriedades de simetria próprias do sistema e das da fórmula 1. Se na equação 2 se exprimir $|\text{H}_3\text{O}^+|$ em função de $|\text{OH}^-|$, por meio de K_{ag} , e se se dividir a equação obtida por $-K_a K_{ag}$, obtem-se, após rearranjo e redução à forma canónica:

$$\left| \text{OH}^- \right|^3 + (K_b + a) \left| \text{OH}^- \right|^2 - (K_{ag} + b K_b) \left| \text{OH}^- \right| - K_b K_{ag} = 0 \quad (2a)$$

Esta equação é simétrica de 2 pela transformação «ácido \rightarrow base» ($a \rightarrow b$, $pK_a \rightarrow pK_b$, $|H_3O^+| \rightarrow |OH^-|$, e vice-versa), de modo que o valor do pH para $a = x$, $b = y$ e $pK_a = z$, obtido de 2, pH (x, y, z), é igual ao valor do pOH dado por 2a para $a = y$, $b = x$ e $pK_a = pK_{ag} - z$, $pOH(y, x, pK_{ag} - z)$; em consequência, $pH(y, x, pK_{ag} - z) = pK_{ag} - pH(x, y, z)$. Esta simetria das equações 2 e 2a relativamente à transformação «ácido \rightarrow base» é uma consequência da simetria do par conjugado relativamente à troca de prótons.

Por outro lado, a simetria da fórmula 1 relativamente à mesma transformação é precisamente do mesmo tipo: de facto, $pH_F(y, x, pK_{ag} - z) = pK_{ag} - pH(x, y, z)$. Em consequência, o erro de cálculo mantém o valor absoluto, mas muda de sinal, com a transformação ($\Delta pH(y, x, pK_{ag} - z) = -\Delta pH(x, y, z)$) e, portanto, no diagrama de validade as zonas de validade para $pK_a = z$ e $pK_a = pK_{ag} - z$ são antissimétricas relativamente à diagonal $pA = pB$.

Para comparação dos métodos numérico e analítico incluem-se na fig. 2 os resultados de ambos, para valores de pK_a iguais a 3 e 7. (CV(x) significa

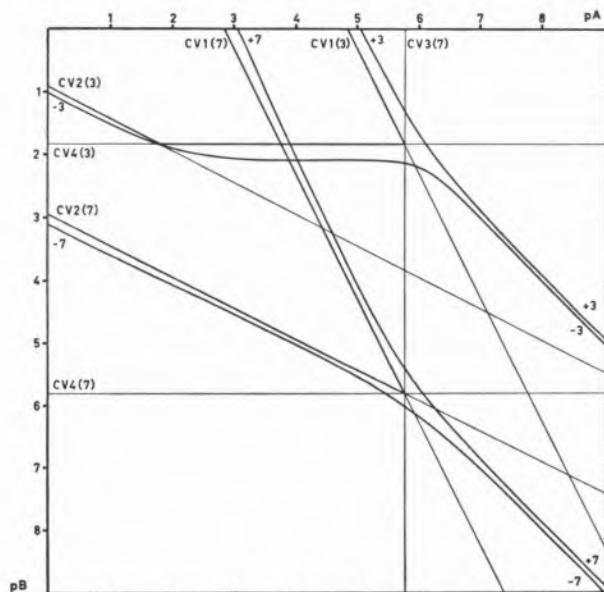


Fig. 2

Comparação dos resultados dos métodos analítico e numérico no estudo da validade da fórmula de Henderson. CVN(x) representa a condição de validade N para $pK_a = x$. As zonas de validade obtidas numericamente são marginalmente mais amplas.

que a condição de validade se refere a um valor de $pK_a = x$). No primeiro caso a condição CV3 ($pK_a < 9,58$) é supérflua e não foi incluída por a recta limite, $pA = 9,58$, cair fora dos limites da figura; no segundo caso, ambas as condições CV3 e CV4 são supérfluas. Tal como no caso anterior (1), a concordância entre os resultados dos dois métodos é geralmente razoável. O método analítico conduz a zonas de validade ligeiramente mais restrictas que o numérico, o que se deve à natureza das aproximações feitas. A principal diferença consiste no facto de o diagrama de validade indicar que a fórmula proporciona um resultado válido para soluções muito diluídas se o ponto (pA, pB) se situar numa faixa estreita (dependente do pK_a) dirigida para o canto inferior esquerdo do diagrama (uma situação semelhante foi também observada no caso anterior (1)). Estas faixas são centradas nas rectas $pB = pA + (pK_a - 7)$, marcadas a traço fino na fig. 1, que são os lugares geométricos dos pontos onde o erro de cálculo pela fórmula é nulo, segundo mostram os cálculos. Resubstituição da equação desta última recta na fórmula (1) conduz ao valor $pH = 7$, isto é, a fórmula fornece o valor rigoroso do pH se a solução for neutra. É interessante notar que este resultado, embora não aparente no tratamento analítico pelo método geral, feito anteriormente (3), foi obtido previamente num outro estudo analítico (5) deste mesmo problema.

3.2 — SOLUÇÕES DE MISTURAS DE ÁCIDO E BASE NÃO CONJUGADOS EM PROPORÇÕES NÃO ESTEQUIOMÉTRICAS

Quando se consideram misturas de ácido e base não conjugados, ambos monopróticos e não muito fortes, em proporções não estequiométricas, a eliminante do sistema de equações que permite calcular rigorosamente a concentração molar de H_3O^+ é (p. ex. (4)):

$$\begin{aligned} & K_b^B |H_3O^+|^4 + (bK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) |H_3O^+|^3 - \\ & - [K_a^A K_b^B (a - b) - K_{ag} (K_a^A - K_b^B)] |H_3O^+|^2 - \\ & - (aK_a^A K_b^B + K_b^B K_a^A K_{ag} + K_{ag}^2) |H_3O^+| - \\ & - K_a^A K_{ag}^2 = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Os índices superiores A e B são usados para identificar as constantes referentes aos pares conjugados a que o ácido e a base, respectivamente, pertencem. Este sistema é equivalente (3) a outro em que ambas as partículas de um par conjugado de ácido-base coexistem com uma outra partícula; o par conjugado é o da partícula que está em excesso e a terceira partícula é a conjugada da que está em defeito. Se a presença desta última for desprezável, é de esperar que se possa usar, também neste caso, a fórmula de HENDERSON (outras simplificações menos drásticas conduzem a fórmulas mais complicadas(6)).

De facto, se for $a > b$, a fórmula

$$\text{pH} = \text{pK}_a^A + \log [b/(a - b)] \quad (4)$$

pode ser obtida de (3), conservando apenas as parcelas dos termos de *terceiro* e *segundo* grau escritas **em negro**; semelhantemente, se for $b > a$, a fórmula

$$\text{pH} = \text{pK}_a^B + \log [(b - a)/a] \quad (5)$$

pode ser obtida da mesma equação, conservando só as parcelas dos termos de *segundo* e *primeiro* grau escritas **em negro** (3). O estudo analítico destas simplificações (3) mostra que a fórmula (4) permite calcular o pH com erro inferior a $\pm 0,03$ unidades se se verificarem as seguintes condições, com $\text{const} = 4,4 \times 10$:

$$b^2 \geq \text{const } K_a^A (a - b) \quad (\text{CV5})$$

$$b \geq \text{const } (K_a^A + K_a^B) \quad (\text{CV6})$$

$$a \geq \text{const } (K_b^A + K_a^A) \quad (\text{CV7})$$

$$(a - b)^2 \geq \text{const } (b/K_a^{A2} K_b^B) \\ [(a + K_b^B) K_{ag} K_a^A + K_{ag}^2] \quad (\text{CV8})$$

$$(a - b)^3 \geq \text{const } (b^2 K_{ag}^2/K_a^{A2} K_b^B) \quad (\text{CV9})$$

Pode-se, também, provar facilmente (3), atendendo à simetria do problema, que será discutida adiante, que o uso da fórmula (5) exige a verificação de

condições semelhantes a (CV5-9), obtidas destas pela transformação «ácido \rightarrow base» ($a \rightarrow b$, $K_a^A \rightarrow K_b^B$, $K_b^A \rightarrow K_a^B$, e $|H_3O^+| \rightarrow |OH^-|$, e vice-versa).

Este problema também foi agora analisado numericamente. Como existem quatro parâmetros (duas concentrações e duas constantes de protólise), a apresentação dos resultados sob a forma de diagramas de validade bidimensionais exige que, para cada um destes, se fixe o valor de um dos parâmetros, sendo, portanto, necessário apresentar uma família de diagramas. Neste caso fixou-se o parâmetro pK_b^B para traçar cada diagrama, usando-se, tal como no caso anterior, pA e pB como coordenadas, e pK_a^A como parâmetro variável. Na fig. 3 apresentam-se três diagramas da família, respectivamente para pK_b^B 3,7 e 11, os quais são suficientes para mostrar a natureza dos resultados obtidos. O triângulo inferior ($\text{pA} < \text{pB}$) refere-se à fórmula 4, o superior ($\text{pA} > \text{pB}$) à fórmula 5; a diagonal $\text{pA} = \text{pB}$ não faz parte do diagrama, pois corresponde ao caso em que as partículas estão em proporções estequiométricas, que requiere uma solução diferente (7). A fig. 3 mostra que as fórmulas são válidas só para concentrações relativamente elevadas, em zonas restrictas, que dependem criticamente dos valores dos parâmetros. Dum modo geral, pode dizer-se (fig. 3 — a) que, se a base é relativamente forte, só se o ácido for nem excessivamente forte nem excessivamente fraco e estiver em excesso é que este processo de cálculo (fórmula 4) é aplicável; esta situação corresponde à existência de um par conjugado (o do ácido) mais uma partícula ácida relativamente fraca, cuja acção é desprezável, conforme é de esperar. Pelo contrário, se a base for relativamente fraca (fig. 3 — c), só se o ácido for relativamente forte e estiver em defeito é que se pode aplicar uma das fórmulas, a 5; neste caso, a base conjugada do ácido, relativamente fraca, terá uma acção desprezável comparada com a do par conjugado (da base). Note-se, para estes casos em que as fórmulas são válidas, a semelhança dos diagramas (figs. 3 — a e c) com o do par conjugado de ácido-base (fig. 1). Mas, mesmo nestes casos, a aplicabilidade das fórmulas depende criticamente dos valores das concentrações e constantes de protólise; os diagramas são muito complicados e confusos e o uso de fórmulas não parece prático.

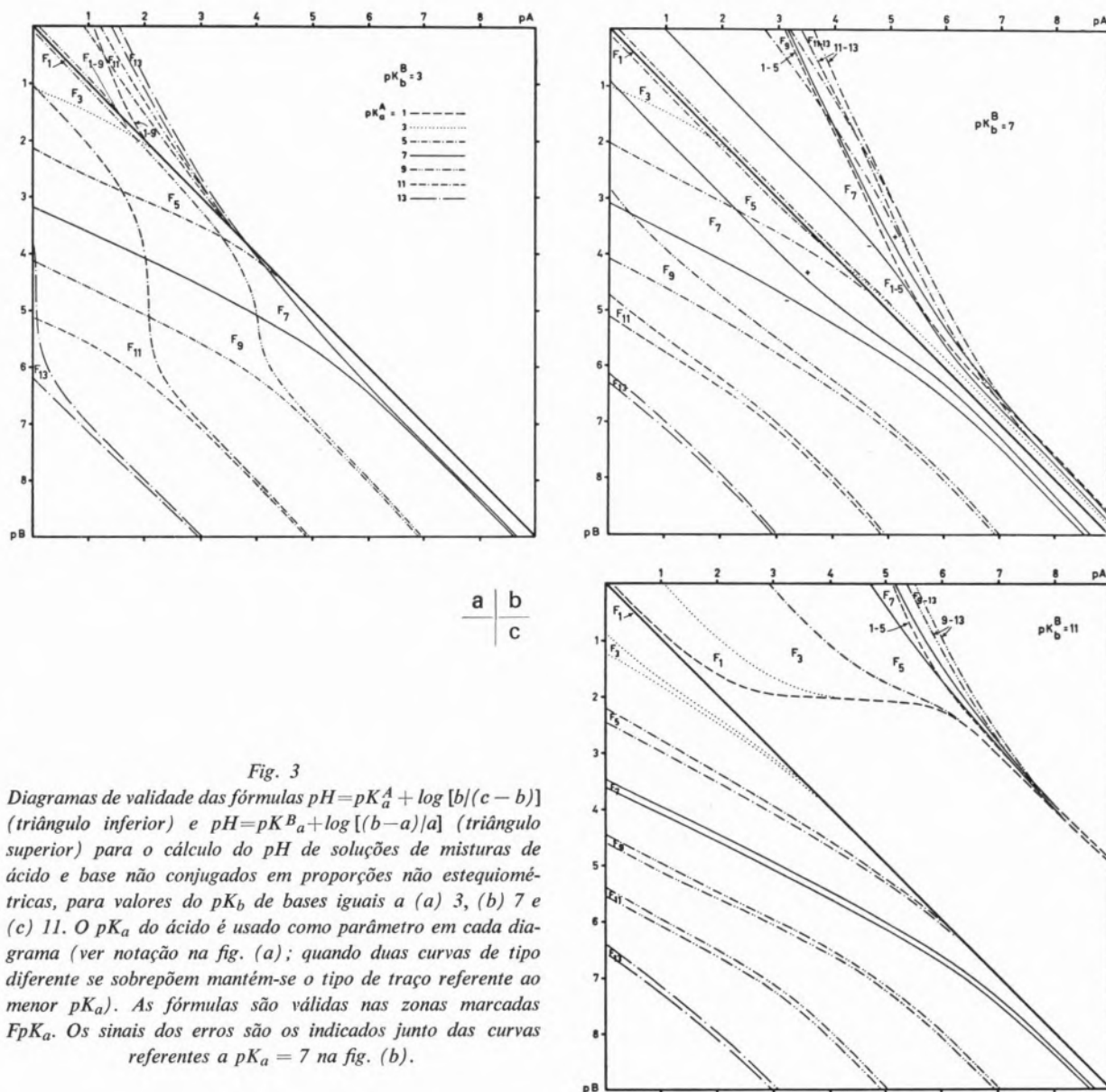


Fig. 3

Diagramas de validade das fórmulas $pH = pK_a^A + \log [b/(c-b)]$ (triângulo inferior) e $pH = pK_b^B + \log [(b-a)/a]$ (triângulo superior) para o cálculo do pH de soluções de misturas de ácido e base não conjugados em proporções não estequiométricas, para valores do pK_b de bases iguais a (a) 3, (b) 7 e (c) 11. O pK_a do ácido é usado como parâmetro em cada diagrama (ver notação na fig. (a)); quando duas curvas de tipo diferente se sobrepõem mantém-se o tipo de traço referente ao menor pK_a . As fórmulas são válidas nas zonas marcadas FpK_a . Os sinais dos erros são os indicados junto das curvas referentes a $pK_a = 7$ na fig. (b).

Finalmente, analisar-se-á brevemente a simetria deste sistema. Dividindo a equação 3 por $[H_3O^+]^2$ e rearranjando, obtém-se:

$$K_b^B \left| H_3O^+ \right|^2 + (bK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| - [K_a^A K_b^B (a-b) - K_{ag} (K_a^A - K_b^B)] - (aK_a^A + K_b^B K_a^A + K_{ag}) \left| OH^- \right| - K_a^A \left| OH^- \right|^2 = 0 \quad (3a)$$

que evidencia a simetria do sistema relativamente às relações «ácido-base» e « $H_3O^+ - OH^-$ ».

O valor do pH para $a = x$, $b = y$, $pK_a^A = z$ e $pK_b^B = t$, $pH(x, y, z, t)$, será igual ao valor do pOH no ponto obtido pela transformação «ácido \rightarrow base», isto é, $pH(x, y, z, t) = pK_{ag} - pH(y, x, t, z)$. Quando se consideram as fórmulas (4) e (5), tem-se, respectivamente (supondo $x > y$), $pH_F(x, y, z, t) = z + \log [y/(x-y)]$ e $pH_F(y, x, t, z) = pK_{ag} - z + \log [(x-y)/y]$, donde $pH_F(x, y, z, t) = pK_{ag} - pH_F(y, x, t, z)$. Em consequência, o mesmo tipo de raciocínio que foi usado no caso anterior permite concluir que os erros são anti-simétricos relativamente à transformação «ácido \rightarrow base».

Em virtude desta simetria, as curvas que limitam as zonas de validade para $pK_a^A = 3$ e $pK_b^B = 11$ (fig. 3 — c) e para $pK_a^A = 11$ e $pK_b^B = 3$ (fig. 3 — a) são antissimétricas relativamente à diagonal $pA = pB$; igualmente, na fig. 3 — b, as curvas referentes a $pK_a^A = 7$ são antissimétricas relativamente à mesma diagonal.

4 — CONCLUSÕES

O uso da fórmula de HENDERSON é aceitável no caso de soluções de ácido e base conjugados. De facto, embora a validade da fórmula seja relativamente restricta, esta é válida se a concentração do ácido não for muito diferente da da base e se a solução não for muito diluída; o principal uso da fórmula é no cálculo de pH de soluções tampão que verificam, em geral, estas condições. Além disso, o diagrama de validade da fórmula permite verificar prontamente se o resultado do cálculo é, ou não, de confiança (erro inferior a $\pm 0,05$ unidades de pH). No caso de mistura de ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas, o uso da fórmula corresponde a uma simplificação demasiado drástica da equação 3 para ter interesse prático, pois o erro cometido varia bruscamente com os valores dos parâmetros. Paralelamente, os diagramas de validade são muito complexos e confusos. Este comportamento deve-se aos factos de a eliminante ser de quarto grau e de existirem quatro parâmetros variáveis. Neste caso, parece preferível resolver numericamente a eliminante completa; no entanto, como esta resolução é incómoda, a não ser por computação (4), está-se a investigar, também, a generalidade de métodos alternativos para simplificação da equação 3(8).

Finalmente, a simetria dos equilíbrios de protólise relativamente à cedência ou captação do protão causa a ocorrência de certas propriedades de simetria, quer nas eliminantes (2) e (3), quer nos próprios diagramas de validade.

BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
2. Henderson, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 954 (1908).
3. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
4. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
5. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, p. 155.
6. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, 1952, p. 221.
7. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, a publicar.
8. Machado, A. A. S. C., resultados não publicados.

AGRADECIMENTOS

Parte deste trabalho foi realizado enquanto o autor se encontrava no Imperial College, Londres, ausente, como bolseiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo e ao Prof. Doutor J. de O. Cabral inúmeras discussões sobre o uso de fórmulas no cálculo do pH.

ABSTRACT

The validity of Henderson's formulae for calculation of pH of solutions of conjugate acid and base and of solutions of non-stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base has been studied by computation. The conditions in which the error of calculation is less than ± 0.05 have been found and are presented in diagrams. The symmetry of the chemical equilibria is discussed.