



## COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

V—Diagramas de validade  
de fórmulas para o cálculo  
do pH de misturas  
de dois ácidos

*Fez-se um estudo numérico da validade das fórmulas empregues no cálculo do pH de misturas de dois ácidos, ambos não muito fortes ou um muito forte e outro não muito forte, apresentando-se os resultados na forma de diagramas de validade. Discute-se a legitimidade do uso de fórmulas para o cálculo do pH, em geral.*

## 1 — INTRODUÇÃO

Neste artigo completa-se a apresentação dos resultados de um estudo numérico da validade das fórmulas vulgarmente empregues no cálculo do pH de soluções de ácidos, bases, ou misturas simples, feito por computação (1, 3). Os resultados agora apresentados referem-se aos casos seguintes: mistura de dois ácidos, um muito forte e outro não muito forte, mistura de dois ácidos não muito fortes, e análogas misturas de bases.

Usa-se a mesma nomenclatura e notação dos artigos anteriores (4).

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS.

Estes foram realizados por computação, pelo processo descrito anteriormente (1, 4) em computadores CDC 6600 ou CDC 6400.

## 3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

### 3.1. MISTURA DE DOIS ÁCIDOS, UM MUITO FORTE E OUTRO NÃO MUITO FORTE

Neste caso,  $/\text{H}_3\text{O}^+ /$  pode ser calculada rigorosamente por resolução da eliminante:

$$\begin{aligned} & / \text{H}_3\text{O}^+ /^3 - (a_1 - 2K_a) / \text{H}_3\text{O}^+ /^2 - \\ & - [(a_1 + a_2) 2K_a + K_{ag}] / \text{H}_3\text{O}^+ / - 2K_a K_{ag} = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Nesta equação os índices 1 e 2 referem-se, respectivamente, aos ácidos muito forte e não muito forte; na constante de acidez, o índice foi colocado na posição superior esquerda para evitar confusões. Se se simplificar a equação de modo a conservar apenas as parcelas ou termos escritas **em negro**, obtém-se a fórmula

$$\text{pH} = -\log a_1 \quad (2)$$

que corresponde a ignorar a presença do ácido não muito forte no sistema.

Pode-se demonstrar analiticamente (5) que esta simplificação introduz um erro absoluto inferior

a 0,03 unidades, se se verificarem as condições seguintes:

$$a_1 \geq 6,6 \times 10^{-7} \quad (\text{CVI})$$

$$a_1 \geq 4,4 \times 10 (a_1 + a_2)^2 K_a \quad (\text{CV2})$$

Os resultados do estudo agora feito são apresentados na fig. 1. Nesta figura a concentração do ácido muito forte é usada como parâmetro variável, e os «pp» dos parâmetros do ácido não muito forte como coordenadas. A figura mostra que, quando a concentração do ácido muito forte decresce, a fórmula é válida em zonas cada vez mais restritas, até que, para um valor de concentração do ácido muito forte entre  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$ , a aproximação deixa

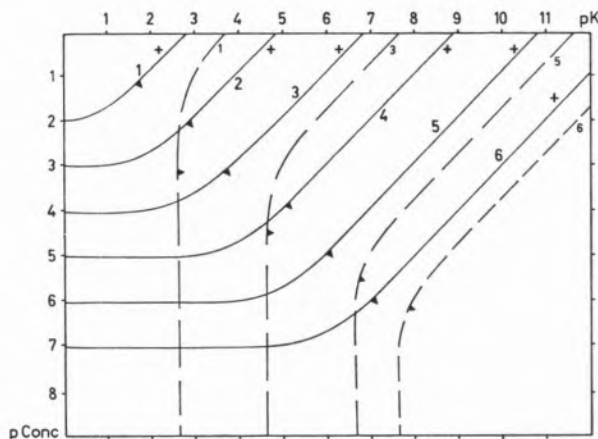


Fig. 1

Diagrama de validade da fórmula  $\text{pH} = -\log a$ , em que  $a$  é a concentração do ácido muito forte, para o cálculo do pH de misturas de dois ácidos, um muito forte e o outro não muito forte. Usa-se a concentração de ácido muito forte como parâmetro. As linhas a tracejado representam a condição CV2 para os valores indicados da concentração de ácido muito forte.

de ser válida. Este comportamento está de acordo com a condição (CV1) e resulta do facto de, para soluções com concentração de ácido muito forte desta ordem de grandeza, a contribuição da autoprotólise da água não poder ser ignorada. Dum modo geral, a forma das zonas de validade da fórmula permite concluir que, para cada concentração de ácido forte, a aproximação só é válida, como é de esperar, se o ácido não muito forte for

suficientemente fraco ou, e, estiver suficientemente diluído para a sua presença ser desprezada. Esta mesma restrição é expressa por (CV2), mas as linhas que representam esta condição, apresentadas no diagrama a tracejado, impõem limites mais restritos ao uso da fórmula (2). Pode, portanto, concluir-se que, semelhantemente aos casos anteriormente tratados (1,3) o método analítico usado anteriormente (5) no estudo da validade da fórmula é mais restrictivo que o método numérico agora utilizado; mas, neste caso, ao contrário dos anteriores, as diferenças são significativas e o último parece ser francamente superior.

### 3.2. MISTURA DE DOIS ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES

Neste caso a eliminante é de grau 4, sendo semelhante (6) em certos aspectos, à de um sistema contendo só um ácido não muito forte (6,1):

$$\begin{aligned} & / \text{H}_3\text{O}^+ / 4 + ({}^1K_a + {}^2K_a) / \text{H}_3\text{O}^+ / 3 - \\ & - [(a_1 {}^1K_a + a_2 {}^2K_a) + K_{ag} - {}^1K_a {}^2K_a] / \text{H}_3\text{O}^+ / 2 - \\ & - [({}^1K_a + {}^2K_a) K_{ag} + (a_1 + a_2) {}^1K_a {}^2K_a] / \text{H}_3\text{O}^+ / - \\ & - K_{ag} {}^1K_a {}^2K_a = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Se se simplificar esta equação de modo a conservar só as parcelas ou termos escritos em **negro**, obtém-se a fórmula

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (a_1 {}^1K_a + a_2 {}^2K_a) \quad (4)$$

A simplificação é legítima, isto é, origina um erro  $|\Delta \text{pH}| \leq 0,02$ , que é desprezável, se se verificarem as condições seguintes (5) ( $A = a_1 {}^1K_a + a_2 {}^2K_a$ ):

$$A \geq 1,9 \times 10^3 ({}^1K_a + {}^2K_a)^2 \quad (\text{CV3})$$

$$A \geq 1,2 \times 10 [(a_1 + a_2) {}^1K_a {}^2K_a]^{2/3} \quad (\text{CV4})$$

$$A \geq 4,4 \times 10 K_{ag} \quad (\text{CV5})$$

$$a_1 + a_2 \geq 1,6 \times 10^{-1} K_{ag}^{1/2} ({}^1K_a {}^2K_a)^{-1/2} \quad (\text{CV6})$$

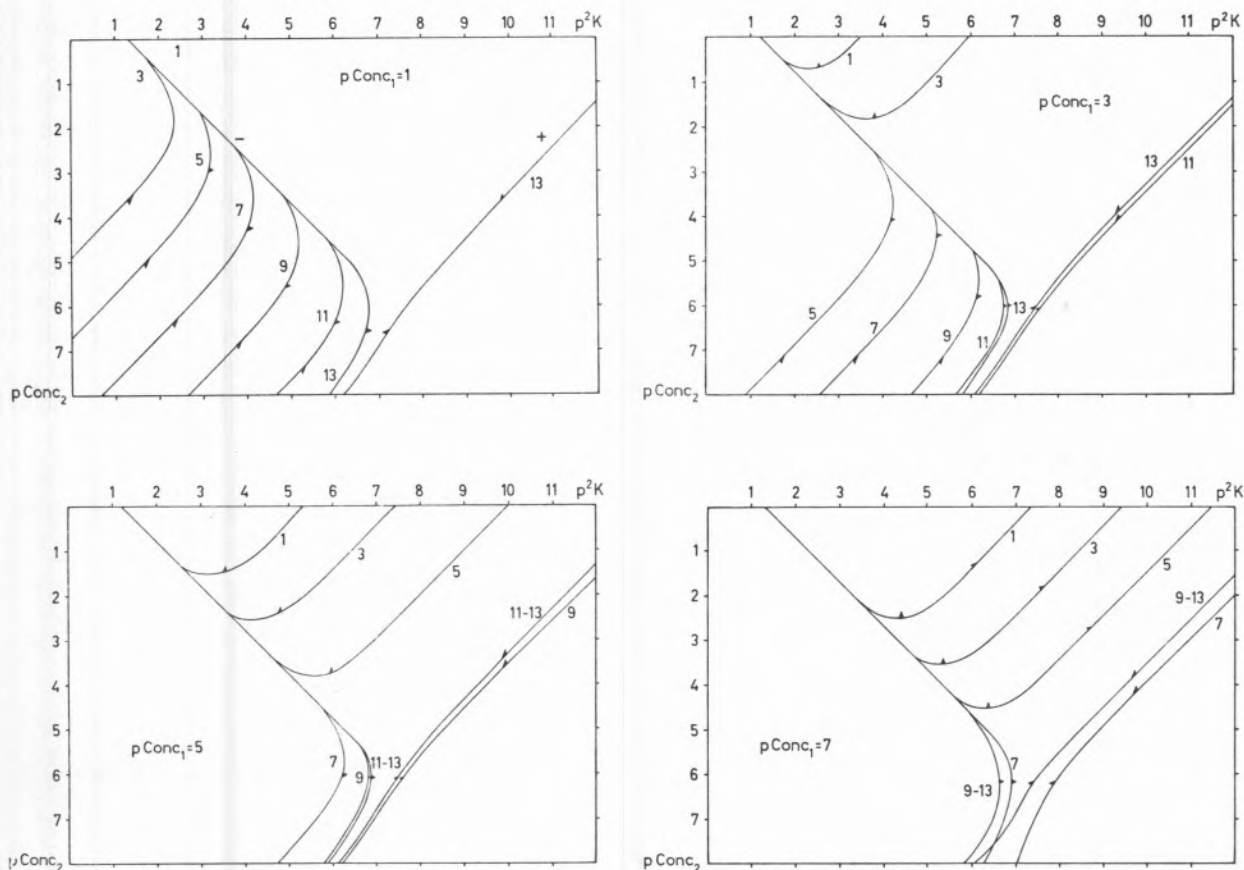


Fig. 2

Diagrama de validade da fórmula  $\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (a_1 K_a + a_2 K_a)$  para o cálculo do pH de misturas de dois ácidos não muito fortes. Em cada figura, fixou-se a concentração de um dos ácidos (o ácido 1), que tem os valores (a)  $10^{-1}$  (b)  $10^{-3}$  (c)  $10^{-5}$  e (d)  $10^{-7}$ , usando-se o respectivo  $\text{p}K_a$  como parâmetro. Usam-se como coordenadas o «pConcentração» e o  $\text{p}K_a$  do outro ácido (ácido 2).

Na fig. 2 apresentam-se diagramas de validade da fórmula (4).

Este sistema possui quatro parâmetros independentes, duas concentrações e duas constantes de protólise. Para obter uma família de diagramas de validades bidimensionais (2), fixou-se a concentração de um dos ácidos, usando-se o respectivo  $\text{p}K_a$  como parâmetro; a concentração e a constante de acidez do outro ácido, na forma «p», foram usados como coordenadas. A observação dos diagramas permite concluir que, em geral, a fórmula é válida se as soluções não forem muito diluídas e os dois ácidos nem forem demasiado fortes nem demasiado fracos. A comparação dos diagramas mostra que, se um dos ácidos for bastante fraco, a zona de validade da fórmula não depende muito da res-

pectiva concentração; isto é de esperar, já que a sua contribuição para a concentração molar total de  $\text{H}_3\text{O}^+$  é desprezável. Neste caso, a zona de validade da fórmula aproxima-se muito da de  $\text{pH} = (\frac{1}{2}) \text{p}K_a - (\frac{1}{2}) \log a$  para o cálculo do pH de uma solução de um ácido não muito forte (1), pelas mesmas razões.

Uma comparação sistemática dos resultados agora obtidos com os do estudo analítico anterior (5), traduzidos pelas condições de validade (CV3-6), é difícil, devido à complexidade das últimas. CV5 verificar-se-á na maior parte dos casos encontrados na prática, mas as outras condições impõem limites para o uso da fórmula que parecem ser mais restritos que os obtidos numericamente.

### 3.3. MISTURAS DE BASES

O cálculo do pH de solução de mistura de base muito forte e base não muito forte pode-se fazer pela fórmula

$$\text{pH} = 14 + \log b_1 \quad (5)$$

em que  $b_1$  é a concentração da base muito forte, sendo a fig. 1 um diagrama de validade também para este caso. Isto é uma consequência da simetria dos fenómenos de ácido-base relativamente às correspondências «ácido- $\text{H}_3\text{O}^+$ » e «base- $\text{OH}^-$ », como foi referido anteriormente (1).

Semelhantemente, a fig. 2 é um diagrama de validade para o cálculo do pH de soluções de mistura de duas bases não muito fortes pela fórmula

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \log (b_1 {}^1\text{Ka} + b_2 {}^2\text{Ka}) \quad (6)$$

em que  ${}^1\text{Ka}$  e  ${}^2\text{Ka}$  são as constantes de acidez dos ácidos conjugados das bases.

## 4 — DISCUSSÃO FINAL

### SOBRE O USO DE FÓRMULAS

As fórmulas para cálculo do pH, cuja validade foi analisada neste e nos anteriores (2-4) artigos, resultam de simplificações da eliminante suficientemente drásticas para produzirem uma equação do primeiro grau (ou de segundo grau sem termo do primeiro grau) em  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (ou  $[\text{OH}^-]$ ). Tais fórmulas são, como se costuma chamar (7), aproximações lineares; embora sejam possíveis (7, 8) outras simplificações deste mesmo tipo, as consideradas são as mais vulgarmente usadas, devido à sua simplicidade.

Embora o uso de fórmulas seja bastante cómodo, os resultados obtidos mostram bem quanto a sua legitimidade, mesmo para soluções não demasiadamente diluídas, é restricta a intervalos limitados dos valores das concentrações e constantes de protólise. As eliminantes dos casos considerados nesta série de artigos eram de terceiro ou quarto grau, existindo, respectivamente, dois ou três, ou três ou qua-

tro, parâmetros. Neste último caso, a apresentação de resultados em figuras bidimensionais exige a obtenção de uma família de diagramas de validade, e, em consequência, a utilidade destes torna-se menos prática. Os resultados mostram que o uso de fórmulas é legítimo, para intervalos de parâmetros suficientemente largos para terem interesse prático, para todos os casos menos o do cálculo do pH de misturas de ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas, pela fórmula de Henderson.

Finalmente, deve mencionar-se que mesmo quando o uso de uma fórmula é legítimo, o uso de valores termodinâmicos, em vez de estequiométricos, para as constantes de protólise, pode originar erros apreciáveis (4).

## AGRADECIMENTOS

*Repetem-se os agradecimentos apresentados na Parte III (2).*

## BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
2. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 236 (1971).
3. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 1 (1972).
4. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
5. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
6. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, p. 178.
7. Smith, T. B., «Analytical Processes (A Physico-Chemical Interpretation)», 2.<sup>a</sup> ed., Arnold, London, 1940, p. 189.
8. 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.

## ABSTRACT

*The validity of the formula for calculation of the pH of solutions of mixture of two acids has been studied by computation. The conditions in which the formula give results with error less  $\pm 0,05$  have been found and are given in diagrams.*