



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

VI — Validade do cálculo de pH por meio de equações de segundo grau: análise de alguns casos

Analisou-se numericamente a validade de um método para cálculo do pH que consiste em resolver uma das equações do segundo grau formadas da eliminante completa em $[\text{H}_3\text{O}^+]$ por aproveitamento só de três termos consecutivos do polinómio. Apresentam-se diagramas que, em face dos valores numéricos dos parâmetros em cada caso, permitam seleccionar qual das equações de segundo grau deve ser usada em cada um dos sistemas seguintes: ácidos (ou bases) não muito fortes, monoproticos e diproticos; ácido e base conjugados; ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas.

1 — INTRODUÇÃO

Nos artigos anteriores desta série (1-4) estudou-se numericamente a validade do uso de fórmulas para o cálculo do pH numa variedade de casos comuns. Cada uma destas fórmulas pode ser obtida (5) da equação que permite calcular rigorosamente o pH, por meio de simplificações drásticas que consistem em desprezar alguns dos termos da equação polinomial e certas parcelas dos coeficientes de outros termos; em consequência, esta equação reduz-se ou a uma equação do primeiro grau em $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou a uma equação do segundo grau de forma $a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + c = 0$ (ou outra semelhante, em concentração molar de OH^-). Em ambos os casos, a logarithmização da equação obtida origina uma fórmula que permite calcular directamente o pH. O erro de cálculo, ao usar-se uma tal fórmula, só é aceitável se as parcelas e termos desprezados na equação completa forem suficientemente mais pequenos que as mantidas para a obtenção da fórmula. Isto só sucede, porém, para valores relativamente restritos de concentrações e de constantes de protólise das partículas presentes em cada caso (1-4); em consequência, o uso de fórmulas para cálculo rápido do pH, embora de grande comodidade, é relativamente limitado.

Têm-se usado numerosos outros processos de cálculo (*p.ex.*, ref. 6-12), a maior parte baseados em diversas «simplificações químicas» das equações completas, que permitem calcular a concentração molar de H_3O^+ (ou OH^-), com rigor suficiente, em casos em que as fórmulas falham. Como, porém, tais processos não são baseados num método geral, a natureza das simplificações varia com o caso considerado e os valores de concentrações e constantes de protólise; em consequência, cada equação eliminante (geralmente escrita numa forma não canónica) dá origem a várias versões simplificadas. Obtém-se, deste modo, uma grande variedade de fórmulas para o cálculo da concentração molar de H_3O^+ (ou OH^-), em alguns casos bastante complexas; além disso, sucede muitas vezes que os limites de aplicação de cada uma destas fórmulas não são definidos com precisão; de facto, a não ser em sistemas simples, simplificações químicas bastante drásticas são, em geral, difíceis de fazer, pois exigem conhecimentos pormenorizados sobre a extensão das reacções de protólise no estado de equilíbrio, que se

desconhecem *a priori*. Por estas razões, o uso de tais fórmulas carece, em geral, de comodidade prática. Quando se faz a resolução numérica das equações completas verifica-se (5, 13) que, na maioria dos casos, só uma sequência de três termos consecutivos tem importância, pois os outros são muito menores e, portanto, desprezíveis relativamente aos primeiros; em consequência, a equação reduz-se a uma equação do segundo grau. A sequência de três termos a conservar varia de caso para caso, dependendo dos valores das concentrações e constantes de protólise. Este comportamento pode servir de base a um método geral (13) de cálculo da concentração de H_3O^+ , por meio de equações do segundo grau, cuja generalidade, dadas as limitações do uso das fórmulas, pareceu valer a pena explorar. Neste artigo, apresentam-se os resultados de um estudo computacional deste método de cálculo, que se fez para avaliar as suas limitações e seleccionar a equação (ou equações) do segundo grau a usar, no caso de alguns sistemas muito vulgares. Tal como nos artigos anteriores (1-4), os resultados são apresentados sob a forma de diagramas, o que permite condensá-los convenientemente e facilita a sua utilização prática. Usa-se a mesma notação e nomenclatura dos artigos anteriores (1).

2 — MÉTODO DE CÁLCULO

A partir da equação polinomial de ordem n , obtida como eliminante do sistema de equações que permite calcular rigorosamente as concentrações no equilíbrio,

$$A_1 | \text{H}_3\text{O}^+ |^n + A_2 | \text{H}_3\text{O}^+ |^{n-1} + \dots + A_n | \text{H}_3\text{O}^+ | + A_{n+1} = 0 \quad (1)$$

podem-se formar $n - 1$ equações do segundo grau se, de cada vez, se desprezarem todos os termos excepto três consecutivos. Chamar-se-á equação $A_j - A_{j+2}$ à equação

$$A_j | \text{H}_3\text{O}^+ |^2 + A_{j+1} | \text{H}_3\text{O}^+ | + A_{j+2} = 0 \quad (2)$$

que se obtém conservando apenas os termos de ordens j até $j + 2$ na equação 1; assim, por exemplo, a equação $A_1 - A_3$ provém dos termos de graus n a $n - 2$.

Se os termos desprezados ao formar uma destas equações do segundo grau forem suficientemente mais pequenos que os mantidos, esta equação admitirá necessariamente uma única raiz real e positiva (com significado químico) e esta será suficientemente próxima da raiz da equação completa (eq. 1) para que o erro de cálculo seja desprezável. Os resultados apresentados neste artigo permitem saber qual (ou quais) das equações do segundo grau se pode usar para cada sistema, dado um conjunto de valores numéricos para os parâmetros do sistema.

3 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Para cada sistema estudado, calcularam-se as raízes com significado físico da eliminante completa (eq. 1) e de cada uma das $n + 1$ equações do segundo grau que dela se podem formar pelo processo referido atrás, bem como o erro cometido quando se usa cada uma destas equações. Os cálculos foram repetidos para valores variáveis dos parâmetros do sistema (concentrações e constantes de acidez); com estes resultados traçaram-se diagramas de erros (1), a partir dos quais se obtiveram as curvas de erro constante ($\pm 0,05$ unidades de pH) das figuras apresentadas neste artigo.

Os cálculos foram realizados em computadores CDC 6400 (ou CDC 6600) e NCR 4100 por meio dos programas usados anteriormente (1, 14), convenientemente adaptados para o fim em vista. Foi incluída nos programas uma sub-rotina para indicar a ocorrência de raízes imaginárias e de raízes negativas nas equações do segundo grau. A concordância das zonas de ocorrência de raízes de cada um dos tipos com as que são de esperar quando se atende aos sinais e valores relativos dos coeficientes das equações foi usada como um dos testes para verificação dos programas.

Excepto quando se indicar outra coisa, a raiz da equação do segundo grau com significado químico foi $-(b/2a) + [(b/2a)^2 - (c/a)]^{1/2}$, sendo a outra negativa.

4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS NÃO MUITO FORTES

A eliminante é, neste caso, do terceiro grau (1) com $A_1 = 1$, $A_2 = K_a$, $A_3 = -(a K_a + K_{ag})$ e $A_4 = -K_a K_{ag}$, havendo a considerar duas equações do segundo grau. Na fig. 1 apresentam-se as zonas de validade (indicadas pelas setas, a partir das linhas onde o erro de cálculo é $\pm 0,05$ unidades de pH) de cada uma das equações. A equação $A_1 - A_3$ é válida na zona acima da curva $A_1 - A_3$ e poderá ser usada na maioria dos casos que ocorrem na prática: esta equação é sempre válida para soluções não muito diluídas ($a \geq 10^{-6}$) e é também válida para soluções mais diluídas de ácidos fracos ou muito fracos (com $pK_a \lesssim 8$). Para soluções diluídas de ácidos intermédios (com $pK_a \gtrsim 6$) pode-se usar a outra equação do segundo grau, $A_2 - A_4$, válida abaixo da respectiva linha. Note-se, ainda, que há uma zona onde ambas as equações são aplicáveis.

Finalmente, a fig. 1 mostra que este método é muito mais geral que o uso da fórmula $pH = (1/2) pK_a - (1/2) \log a$ [comparar com a fig. 2 da ref. (1)] e que raramente será necessário fazer a resolução da eliminante do terceiro grau.

4.2 — SOLUÇÕES PURAS DE ÁCIDOS DIPRÓTICOS, COM AMBAS AS PROTÓLISES NÃO MUITO FORTES

Neste caso há a considerar três equações do segundo grau, já que a eliminante é do quarto grau (1), com coeficientes $A_1 = 1$, $A_2 = K_{a1}$, $A_3 = -a K_{a1} - K_{ag} + K_{a1} K_{a2}$, $A_4 = -K_{a1} K_{ag} - 2 a K_{a1} K_{a2}$ e $A_5 = -K_{a1} K_{a2} K_{ag}$. As equações $A_1 - A_3$ e $A_3 - A_5$ poderiam ter, em princípio, raízes imaginárias, mas pode provar-se que tal não sucede na prática por ser sempre (15) $K_{a1} \geq 4K_{a2}$ [ver discussão na ref. (1)]. No entanto, qualquer das equações pode não ter raízes com significado químico, por serem ambas negativas; isto sucede com a equação $A_1 - A_3$ se for $A_3 > 0$ e com a equação $A_3 - A_5$ se suceder o contrário, como se prova facilmente atendendo aos sinais dos coeficientes.

Na fig. 2 apresentam-se diagramas de validade para cada uma das três equações. As zonas de validade são limitadas quer pelas curvas de erro constante ($\pm 0,05$ unidades de pH) quer pelas rectas que delimitam a condição $K_{a1} \geq 4K_{a2}$, tal como no diagrama de validade da fórmula correspondente (1).

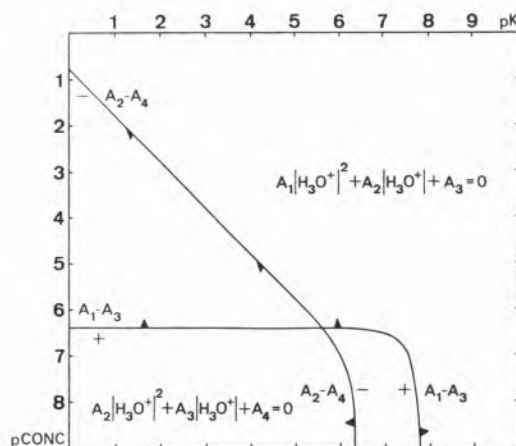


Fig. 1

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de ácido monoprotico não muito forte. As linhas limites são os lugares geométricos dos pontos de erro $\pm 0,05$ unidades de pH, conforme o sinal indicado.

A equação $A_1 - A_3$ (fig. 2.a) pode ser usada na maioria dos casos que ocorrem na prática. A equação é sempre válida para ácidos cuja primeira protólise é fraca ou muito fraca (com $pK_a \gtrsim 8$). Se esta for mais forte, porém, a equação só pode ser usada para soluções com concentração relativamente elevada, cujo limite inferior depende da força do ácido, aumentando quando esta aumenta. Para a maioria dos casos em que a equação $A_1 - A_3$ não é válida, a equação $A_2 - A_4$ (fig. 2.b) permite calcular o pH com exactidão suficiente. Esta equação $A_2 - A_4$ é válida para soluções nem muito concentradas nem muito diluídas de ácidos cuja primeira protólise não seja demasiadamente fraca; se $pK_{a1} \lesssim 6$ as zonas de validade da equação são demasiadamente restritas para terem interesse prático. Finalmente, a equação $A_3 - A_5$ (fig. 2.c) servirá para fazer o cálculo para soluções mais diluídas de ácidos cuja primeira protólise é relativamente forte ($pK_{a1} \lesssim 5$).

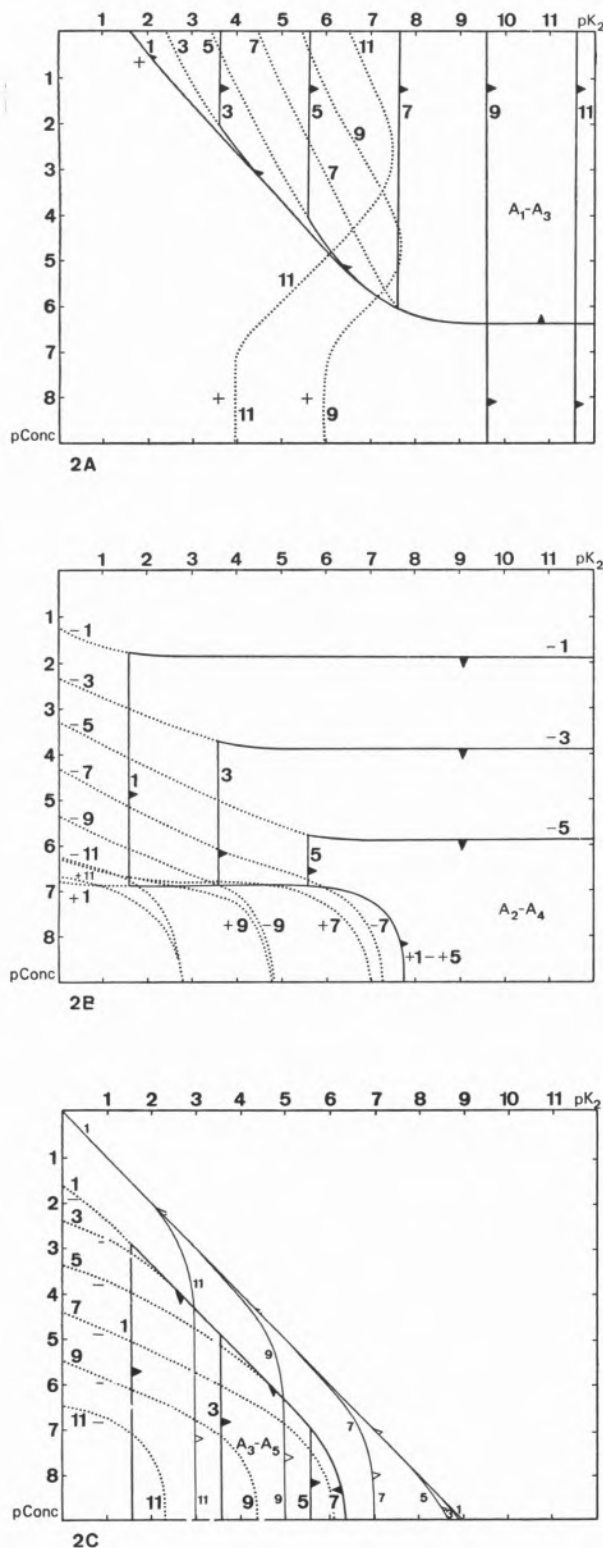


Fig. 2

Validade de equações do segundo grau no cálculo do pH de ácido diprótico não muito forte: (a) $A_1 - A_3$; (b) $A_2 - A_4$ e (c) $A_3 - A_5$. Usa-se pK_2 como parâmetro variável.

mas também não tem interesse prático se a última for mais fraca.

Se for $A_3 < 0$, ou seja,

$$a > K_{a2} - K_{ag}/K_{a1} \quad (3)$$

ambas as raízes de $A_3 - A_5$ são negativas. Os limites desta condição foram também incluídos na fig. 2.c, a traço fino (a partir da diagonal); à direita destas linhas (regiões para que apontam as setas brancas) as raízes não têm significado físico. As zonas para as quais sucede a mesma coisa com as raízes da equação $A_1 - A_3$ são limitadas pelas mesmas linhas, mas situam-se para o outro lado destas.

A sobreposição das figs. 2.a-2.c mostra que, tal como no sistema anterior, este método é muito mais geral que o uso da fórmula. No entanto, as zonas que não são cobertas por nenhuma das equações são mais vastas que no caso anterior e ter-se-à de recorrer à eliminante completa mais frequentemente.

4.3 — SOLUÇÕES PURAS DE BASES MONOPRÓTICAS E DIPRÓTICAS

As figs. 1 e 2 são aplicáveis, nos respectivos casos, ao cálculo de $|\text{OH}^-|$, pelo mesmo método, a partir da eliminante em $|\text{OH}^-|$, cujos coeficientes são obtidos pelas expressões usadas no caso dos ácidos, mas utilizando constantes de basicidade e concentrações de base em vez de constantes de acidez e concentrações de ácido, respectivamente. Obtida a equação do segundo grau apropriada para cada caso, seja $A |\text{OH}^-|^2 + B |\text{OH}^-| + C = 0$, pode-se calcular $|\text{OH}^-|$ e, a partir desta, $|\text{H}_3\text{O}^+|$ e, ou, pH. Alternativamente pode-se calcular directamente $|\text{H}_3\text{O}^+|$ por (13)

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = - (B K_{ag}/2C) + [(B K_{ag}/2C)^2 - (A K_{ag}^2/C)]^{1/2} \quad (4)$$

4.4 — SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADAS

A eliminante é do terceiro grau (2), com $A_1 = 1$, $A_2 = K_a + b$, $A_3 = -(K_{ag} + a K_a)$ e $A_4 = -K_a K_{ag}$, havendo a considerar duas equações de segundo grau.

Como a fig. 3 mostra, a equação $A_1 - A_3$ permite fazer o cálculo se $a < b$, ao passo que a equação $A_2 - A_4$ deve ser usada quando suceder o contrário. Só se for o $pK_a \simeq 7$ e ambas as concentrações a e b inferiores a 10^{-6} , é que se tem de resolver a eliminante completa do terceiro grau.

Os diagramas são antissimétricos relativamente à transformação $a \rightarrow b$, $b \rightarrow a$ e $K_a \rightarrow K_b = K_{ag}/K_a$. Este comportamento é esperado desde que se atenda à forma das equações do segundo grau. De facto a equação $A_1 - A_3$ é

$$|H_3O^+|^2 + (K_a + b) |H_3O^+| - (K_{ag} + a K_a) = 0 \quad (5)$$

e a equação $A_2 - A_4$,

$$(K_a + b) |H_3O^+|^2 - (K_{ag} + a K) |H_3O^+| - K_a K_{ag} = 0 \quad (6)$$

pode ser expressa em $|OH^-|$, dando, após divisão por $-K_a K_{ag}$,

$$|OH^-|^2 + (K_b + a) |OH^-| - (K_{ag} + b K_b) = 0 \quad (7)$$

As equações 5 e 7 são simétricas relativamente à transformação $a \rightarrow b$, $b \rightarrow a$, $K_a \rightarrow K_b = K_{ag}/K_a$ e $|H_3O^+| \rightarrow |OH^-|$; em consequência o valor do pH dado pela eq. 5 para o primeiro conjunto de condições é igual ao valor do pOH dado pela eq. 7 para o segundo. Sucede precisamente o mesmo quando se considera a eliminante completa, conforme foi discutido num artigo anterior (2), e o mesmo tipo de raciocínio pode ser usado para explicar a simetria dos diagramas.

4.5 — SOLUÇÕES DE MISTURA DE ÁCIDO E BASE MONOPRÓTICOS NÃO CONJUGADOS, EM PROPORÇÕES NÃO ESTEQUIOMÉTRICAS

Neste caso, a eliminante é do quarto grau (2), com

$$\begin{aligned} A_1 &= K_b^B, A_2 = b K_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}, \\ A_3 &= -[K_a^A K_b^B (a - b) - K_{ag} (K_a^A - K_b^B)], \\ A_4 &= -a K_a^A K_b^B + K_b^B K_a^A K_{ag} + K_{ag}^2 \\ \text{e } A_5 &= -K_a^A K_{ag}^2. \end{aligned}$$

Os índices superiores A e B são usados para iden-

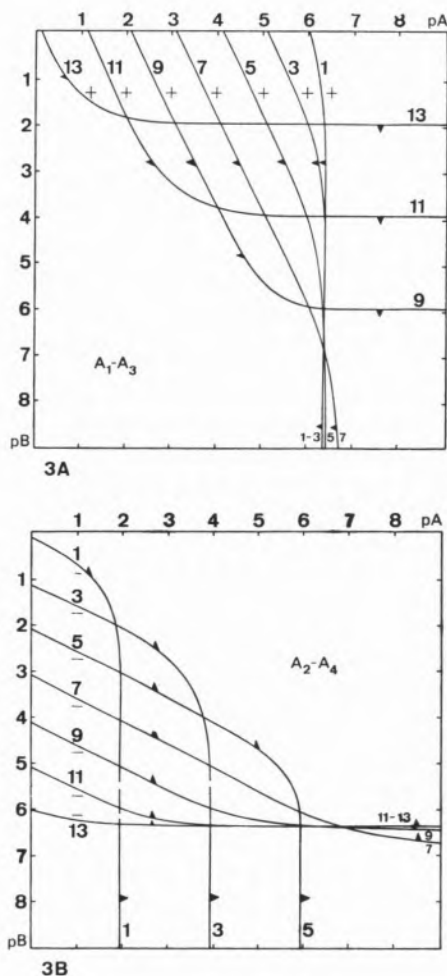


Fig. 3

Validade de equações do segundo grau no cálculo do pH de mistura de ácido e base conjugados: (a) $A_1 - A_3$; (b) $A_2 - A_4$. O pK_a é usado como parâmetro.

tificar as constantes referentes aos pares conjugados a que ácido e base, respectivamente, pertencem.

O problema tem quatro parâmetros, sendo por isso difícil prever a natureza das raízes; para valores não disparatados dos parâmetros, os resultados da computação revelaram que, em qualquer das três equações, as raízes eram sempre reais, embora eventualmente ambas negativas. Além disso a existência de quatro parâmetros levanta problemas na apresentação dos resultados sob a forma de diagramas bidimensionais, que foram resolvidos como anteriormente (2).

Nas figs. 4, 5, e 6 apresentam-se os resultados referentes a valores de $pK_b^B = 3, 7$ e 11 ; em cada figura, pK_a^A é usado como parâmetro e as concentrações como coordenadas. Estes três diagramas da família são suficientes para mostrar o modo como a impor-

tância relativa de cada uma das equações varia com os parâmetros.

A comparação das figuras leva às conclusões seguintes:

Dum modo geral, a equação $A_2 - A_4$ é válida para soluções em que ácido e base existem em concentrações não muito diferentes; $A_1 - A_3$ é válida quando há excesso de ácido e $A_2 - A_4$, pelo contrário, quando há excesso de base.

Quando a base enfraquece, a generalidade da equação $A_1 - A_3$ diminui, diminuição esta que é particularmente crítica no caso de o ácido ser bastante fraco. No caso da equação $A_3 - A_5$, a diminuição da força da base só provoca diminuição monótona da zona de validade da equação se o ácido for bastante fraco; para ácidos relativamente fortes, esta aumenta. Pelo contrário, a zona de validade da equação $A_2 - A_4$ aumenta com o enfraquecimento da base, principalmente se o ácido for relativamente fraco.

Além disso, tal como nos casos anteriores, a generalidade com que o método pode ser aplicado é quase absoluta, independentemente dos valores dos parâmetros, pois uma das equações dá quase sempre um valor razoável.

Note-se que as zonas de validade da equação $A_1 - A_3$ para $pK_a^A = x$ e $pK_b^B = y$ e $A_3 - A_5$ para $pK_a^A = y$ e $pK_b^B = x$ são antissimétricas relativamente a $pA = pB$; e a zona de validade de $A_2 - A_4$ para $pK_a = pK_b = 7$ é antissimétrica relativamente à mesma recta. Estas propriedades decorrem da simetria da eliminante, referida na parte III (2), como se discutiu previamente.

5 — CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostram que, para os casos estudados, este método de cálculo rápido do pH é muito mais geral que o uso de fórmulas; em particular, o método pode ser usado para soluções de ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas, caso para o qual se provou anteriormente (2) que o uso de fórmulas não é prático. De facto, o estudo feito prova que a generalidade do método é quase absoluta, raramente sendo preciso resolver uma equação de grau superior a dois para calcular $[H_3O^+]$ com o rigor requerido na prática.

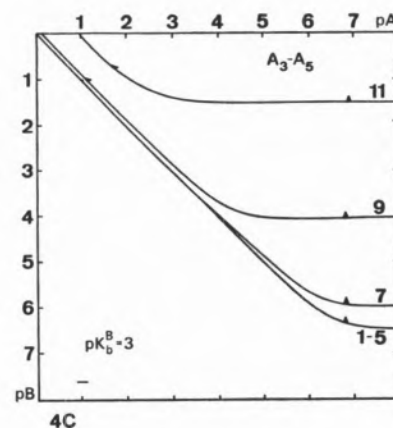
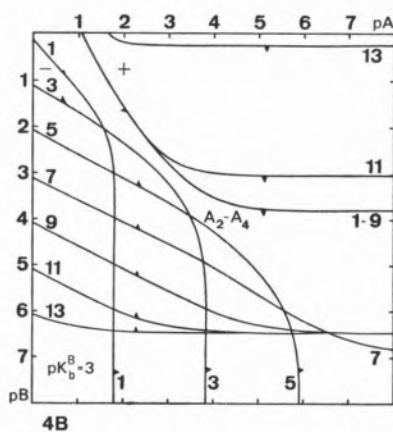
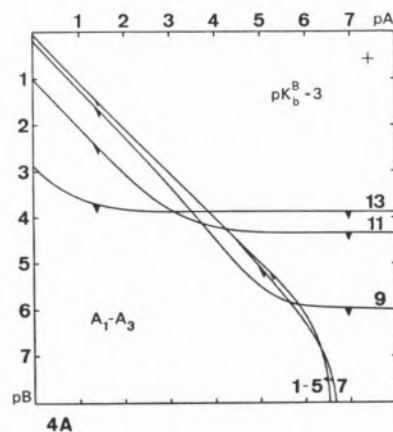


Fig. 4

Validade de equações do segundo grau no cálculo do pH de mistura de ácido e base não conjugados em proporções não estequiométricas, para $pK_b^B = 3$, (a) $A_1 - A_3$; (b) $A_2 - A_4$ e (c) $A_3 - A_5$. Usa-se pK_a^A como parâmetro.

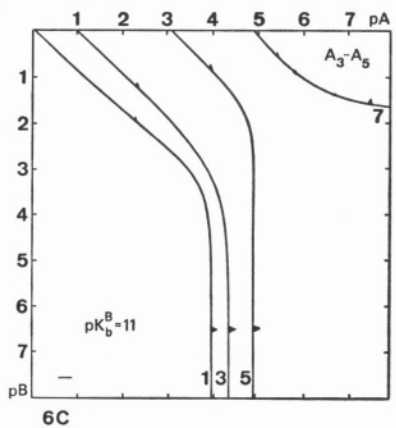
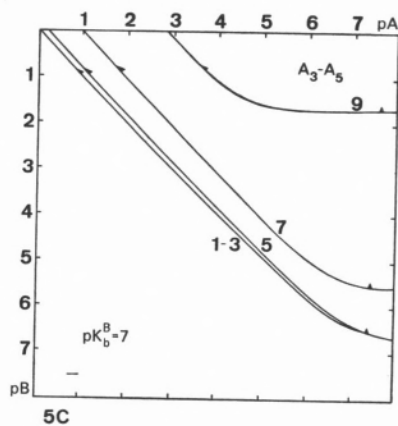
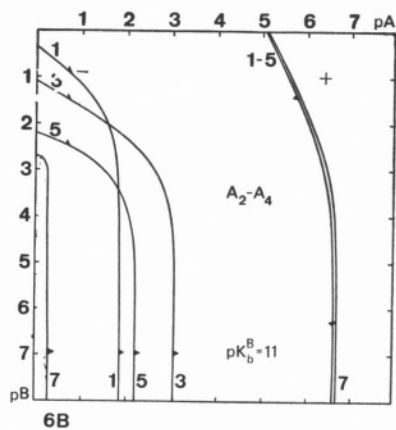
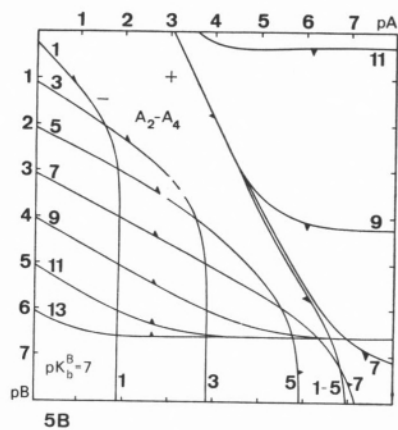
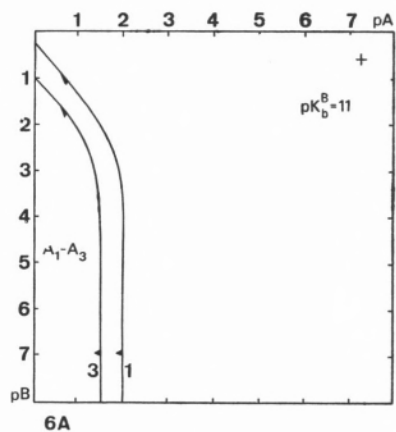
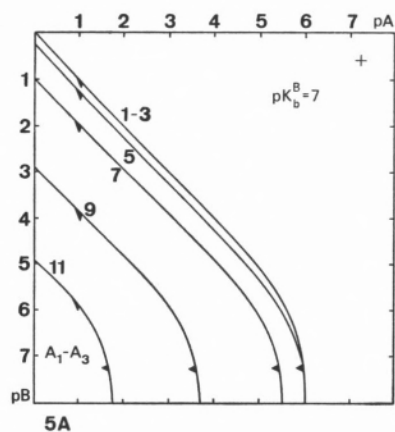


Fig. 5

 Diagrama semelhante ao da figura anterior, para $pK_b^B = 7$.

Fig. 6

 Diagrama semelhante ao das figuras anteriores, para $pK_b^B = 11$.

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.*, **14**, 7 (1972).
5. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., resultados não publicados.
6. Smith, T. B., «Analytical Processes (A Physico-Chemical Interpretation)», Arnold, 2.^a Ed., London, 1940.
7. Poller, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1 (1928);
Poller, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3485 (1932);
Poller, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 98 (1935).
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.
9. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Adison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964, cap. 4, 5 e 7.
10. King, E. J., «Qualitative Analysis and Electrolytic Solutions», Harcourt Brace, New York, 1959, cap. 11-13.
11. Clifford, A. F., «Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1961, cap. 6-8.
12. Eckhont, J., *Anal. Chim. Acta*, **7**, 203 (1952).
13. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, p. 121-123, 128, 131.
14. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
15. Adams, E. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1503 (1916).

AGRADECIMENTOS

Parte deste trabalho foi realizado enquanto o autor se encontrava ausente, como bolseiro, no Imperial College, Londres. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo. O trabalho foi concluído no Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, no âmbito do Projecto de Investigação PQ3, do Instituto de Alta Cultura, cujo subsídio se agradece. Agradece-se, também, ao Prof. Doutor Rogério Nunes, Director do Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto, as facilidades concedidas para o uso do computador NCR4100, e ao Prof. Doutor João Cabral inúmeras discussões sobre processos de cálculo de pH.

Recebido 15. Outubro. 1974.

ABSTRACT

It has been proved by computation that a enough approximate solution of the higher degree equations found in the calculation of $|H_3O^+|$ is almost always available as a quadratic solution of three consecutive terms of the complete polynomial equation. Diagrams are presented for the selection of the correct quadratic equation in each of the following systems: weak monoprotic or diprotic acid or base; conjugate acid and base; and non-stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base.