



ESTUDO ALGÉBRICO DE EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS EM SOLUÇÃO

I — Princípios fundamentais do cálculo de concentrações

Apresenta-se uma revisão crítica das bases dos processos de cálculo do equilíbrio químico em solução e evidenciam-se as respectivas limitações. Discute-se, em pormenor, a formulação do balanço de electrões, a sua semelhança formal com o balanço de prótons e as causas da pouca atenção que tem merecido.

I — INTRODUÇÃO

Numa solução, mesmo que contenha um só soluto, é caso raro estabelecer-se um único equilíbrio. Normalmente, estabelecem-se vários equilíbrios simultâneos, provenientes tanto de reacções entre solvente e solutos como de reacções entre os próprios solutos primitivos ou entre estes e produtos daquelas reacções. Sendo assim, as concentrações de equilíbrio não podem ser obtidas, directamente, das quantidades iniciais de que se partiu para obter a solução; para as calcular é indispensável atender a todas as interacções que se verificam no seio da solução.

O problema tem sido tratado por muitos autores [1-6], uns encarando-o do ponto de vista algébrico, outros do ponto de vista gráfico, com ou sem recurso a computação. Tanto quanto se saiba, não se encontra reunida, porém, uma sistematização concisa dos princípios em que se fundamenta esse cálculo. Esses princípios irão ser tratados e exemplificados neste artigo, dando relevo particular a soluções aquosas, por duas razões principais: são as soluções com interesse mais geral e são as soluções para que se dispõe de maior número de dados fidedignos quanto a constantes de equilíbrio.

No estudo algébrico geral de equilíbrios simultâneos em solução começa-se, sempre, por estabelecer um sistema de n equações algébricas independentes a n incógnitas — as concentrações de *todas* as partículas (moléculas ou iões) existentes na solução — e resolve-se esse sistema em ordem à concentração ou às concentrações em que se estiver interessado. No caso extremo, calcular-se-ão as n concentrações.

Surge, assim, a primeira dificuldade: ser indispensável conhecer a existência de *todas* essas partículas. Qualquer omissão introduz um erro de cálculo; mesmo no caso de uma omissão deliberada, em geral não é possível decidir, *a priori*, se o erro é, ou não, significativo para o fim em vista.

Decidida a questão de quantas e quais são estas partículas, isto é, identificadas as n incógnitas, tem de se procurar as equações algébricas. Desde que se trate de equilíbrios químicos, é natural começar pelas respectivas constantes, que se podem representar, de uma forma geral, por

$$K_j = \prod_i a_i^{v_i} \quad (1)$$

em que K_j representa a constante do equilíbrio j , a_i representa a actividade da espécie i e ν_i o seu coeficiente estequiométrico na equação química (7), com a habitual convenção de sinais: coeficientes positivos para produtos e negativos para reagentes. Pode, igualmente, escrever-se

$$\log K_j = \sum_i \nu_i \log a_i \quad (2)$$

ou, ainda,

$$pK_j = - \sum_i \nu_i \log a_i \quad (3)$$

No entanto, o número de equações algébricas fornecidas por constantes de equilíbrio independentes é inferior ao número de incógnitas. De facto, o valor de uma constante de equilíbrio é independente das quantidades, mesmo relativas, de solvente e de soluto, ou solutos, a partir dos quais se obteve a solução. Em consequência, as constantes de equilíbrio nunca podem permitir obter essas quantidades; quando muito permitirão obter certas razões entre algumas delas.

Além disso, nas constantes termodinâmicas de equilíbrio, a que se refere a expressão geral (1), não figuram concentrações, que são as grandezas que se pretendem calcular. Surge, desta forma, a segunda dificuldade: converter constantes termodinâmicas em constantes estequiométricas, conversão que não é susceptível de solução exacta. O problema será abordado logo a seguir a esta «Introdução».

Admitindo que se conseguiu efectuar essa conversão, fica-se com um sistema de m equações a n incógnitas, em que $m < n$. As restantes $n-m$ equações têm de ser obtidas por processos diferentes.

Para esse efeito convém considerar a solução como um sistema fechado, em que todas as substâncias de que se partiu, ou poderia ter partido, para obter a solução, se encontram no sistema, tal e qual ou como produtos de reacção. Esta maneira de encarar

a questão permite procurar as $n-m$ equações que faltam a partir de balanços, correspondentes à conservação de matéria num tal sistema. Este aspecto será devidamente desenvolvido mais adiante.

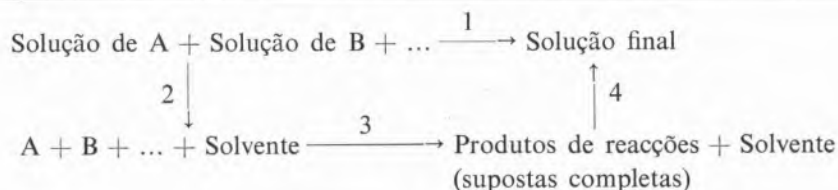
Convém, finalmente, mencionar um procedimento geral da maior conveniência, particularmente na selecção das partículas a considerar como iniciais. De facto, o cálculo tem por objectivo obter os valores das concentrações *no equilíbrio* e não quaisquer eventuais valores durante a evolução do sistema para esse estado de equilíbrio. Daqui resulta que só tem interesse o valor final de equilíbrio de qualquer função de estado do sistema que se considere, o que torna legítimo utilizar qualquer caminho hipotético entre o estado inicial (correspondente à realização prática) e o estado final. Pode-se, assim, substituir, mesmo, as partículas iniciais reais por partículas iniciais hipotéticas, fundamentando o facto de ser indiferente considerar «as substâncias de que se partiu, ou poderia ter partido, para obter a solução» final.

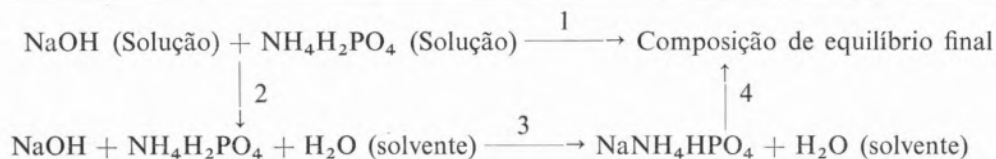
Em geral, a função de estado mais conveniente é a composição do sistema e, deste modo, o caminho mais útil é o indicado no diagrama I.

O caminho hipotético (2 + 3 + 4) para a transformação 1 tem a vantagem de não ser necessário estabelecer uma ordem preferencial para as reacções nem haver preocupações quanto a estas serem completas ou não. Qualquer ordem é válida e, quando se considera a transformação 4, atende-se ao facto de as reacções poderem não ser completas. O raciocínio para o estabelecimento do sistema de equações, quando baseado nesta última transformação, pode ser mais cómodo do que se for baseado na transformação 1.

A título de exemplo, considere-se o caso da solução obtida por mistura de iguais volumes ($V \text{ cm}^3$) de soluções equimolares (aM) de NaOH e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Supondo os volumes aditivos, poderia usar-se o diagrama II e, segundo o procedimento adoptado, nada

Diagrama I





impede que se considere a solução final como obtida a partir da mistura de a V milimoles de hidrogenofosfato de sódio e amónio com água até ao volume $2V \text{ cm}^3$. As equações que permitem determinar a composição de equilíbrio desta solução surgirão, como exemplos, nas partes 4, 5, 6 e 7 deste artigo.

2 — CONVERSÃO DE CONSTANTES TERMODINÂMICAS EM ESTEQUIOMÉTRICAS

Por definição de factor, ou coeficiente, de actividade, y_i , da espécie i , vem

$$a_i = y_i \cdot c_i \quad (4)$$

em que c_i é a concentração molar da espécie i . Por substituição em (1), obtém-se

$$K_j = \prod_i (y_i \cdot c_i)^{\nu_i} \quad (5)$$

Este produto pode ser desdobrado em

$$K_j = \prod_i y_i^{\nu_i} \cdot \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (6)$$

Como a constante estequiométrica, expressa em concentrações molares, é, por definição,

$$K_{c_j} = \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (7)$$

fica

$$K_j = K_{c_j} \cdot \prod_i y_i^{\nu_i} \quad (8)$$

expressão que se pode converter em

$$\log K_j = \log K_{c_j} + \sum_i \nu_i \log y_i \quad (9)$$

ou

$$pK_j = pK_{c_j} - \sum_i \nu_i \log y_i \quad (10)$$

Qualquer uma destas expressões — (8), (9) ou (10) — permite calcular K_{c_j} a partir de K_j , desde que se conheçam, ou possam calcular, os factores de actividade.

Não há, porém, qualquer processo rigoroso e geral para calcular factores de actividade. A utilização de equações derivadas da teoria de Debye e Huckel é discutível [8, 9], admitindo mesmo que se conhecem os valores de todos os parâmetros que nelas intervêm, e aplica-se só a iões. De facto, a expressão mais completa

$$\log y_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I \quad (11)$$

além de A e B , constantes para uma dada temperatura e uma dada constante dieléctrica do meio, da carga do ião, z_i , e da força iónica, I , envolve dois parâmetros praticamente desconhecidos: a , relacionado com as dimensões eficazes dos iões solvatados, e C , dependente do tipo de carga e do coeficiente de interacção do electrólito [8].

Além disso, o cálculo da força iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (12)$$

exige o conhecimento das concentrações de todos os iões existentes na solução e é isto, precisamente, que se quer calcular. Então, restam dois recursos:

- 1.º — Considerar desprezável a contribuição, para a força iónica, dos iões cujas concentrações se quer calcular o que só é válido se se utilizar uma concentração elevada de electrólito inerte;
- 2.º — Utilizar um valor provisório de y_i que pareça razoável, e melhorá-lo, por um método iterativo, até obter um valor constante.

Estes factos levaram certos autores [9,10] a preconizar o emprego de expressões aproximadas mais

simples. Para soluções aquosas de iões, a 25 °C, e para forças iónicas iguais ou inferiores a 0,2 M, pode, sem erro apreciável, escrever-se

$$-\log y_i = \frac{0,51 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (12)$$

A partir desta expressão e de (10), facilmente se deduz que

$$pK_{c_j} = pK_j - 0,51 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \cdot N \quad (13)$$

em que

$$N = \sum_i v_i z_i^2 \quad (14)$$

é um número para cada equação iónica. O cálculo pode ser facilitado a partir de uma tabela de

$$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

em função de I, para $0 < I < 0,2$ [10].

Do ponto de vista teórico, esta é, possivelmente, a maior dificuldade para o cálculo algébrico de concentrações em solução; esta dificuldade parece insuperável quando se pretende abordar o problema em termos gerais.

3 — ESTABELECIMENTO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As regras gerais para o estabelecimento do sistema das n equações a n incógnitas, necessário para resolver o problema, no caso geral, são facilmente esquematizáveis:

- 1.^a — Fazer uma lista de todas as moléculas e iões existentes na solução;
- 2.^a — Verificar quais os grupos dessas partículas que participam em equilíbrios químicos na solução;
- 3.^a — Desses equilíbrios, verificar quantos são independentes;
- 4.^a — Escrever as equações correspondentes às constantes dos equilíbrios químicos inde-

pendentes seleccionados, selecção que se fundamenta na existência dos seus valores em tabelas (constantes de acidez; constantes de produto de solubilidade; constantes de formação, ou de instabilidade, de complexos; potenciais normais de sistemas oxido-redutores, a partir dos quais se podem calcular as constantes de equilíbrio dos equilíbrios de oxidação-redução correspondentes);

- 5.^a — Completar o número necessário de equações algébricas à custa de balanços (balanço material, balanço de cargas eléctricas, balanço de protões, balanço de electrões), seleccionados de forma a estarem tão relacionados quanto possível com o tipo predominante de equilíbrio químico e a permitirem o estudo mais geral possível do problema.

Estas questões serão, seguidamente, discutidas e exemplificadas.

4 — INDEPENDÊNCIA DE EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

A independência de equilíbrios químicos pode ser estabelecida por aplicação do seguinte critério:

«Dois ou mais equilíbrios químicos serão independentes se a constante de qualquer um deles não puder ser obtida por combinação conveniente das constantes dos outros.»

Assim, dado um conjunto de equilíbrios químicos, com as constantes

$$K_1, K_2, \dots, K_i, \dots, K_n$$

todos aqueles cujas constantes possam ser obtidas, a partir das de outros, por expressões do tipo

$$K_i = \prod_j K_j^{m_j} \quad (15)$$

em que m_j são números reais, positivos ou negativos, inteiros ou fraccionários, não são independentes dos de constantes K_j .

Este critério, além de evitar que surjam equações não independentes no sistema de equações algé-

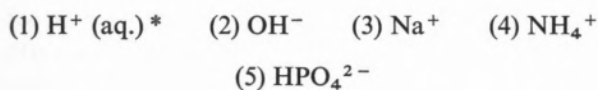
Tabela 1

Reacção(*)	H ₂ O	H ⁺ (aq)	OH ⁻	Na ⁺	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	NH ₃	Constante de equilíbrio
1	x	o	o								K _{ag}
2	x	o			x	o					K _{a1}
3	x	o				x	o				K _{a2}
4	x		o		o	x					K _{ag} /K _{a1}
5	x	o					x	o			K _{a3}
6	x		o			o	x				K _{ag} /K _{a2}
7	x		o				o	x			K _{ag} /K _{a3}
8	x	o							x	o	K _a
9	x		o						o	x	K _{ag} /K _a
10	1	o	x	x							1/K _{ag}
11	2	o	x		o	x					1/K _{a1}
12	3	o	x			o	x				1/K _{a2}
13	5	o	x				o	x			1/K _{a3}
14	8	o	x						o	x	1/K _a
15	4	o		x	x	o					K _{a1} /K _{ag}
16	6	o		x		x	o				K _{a2} /K _{ag}
17	7	o		x			x	o			K _{a3} /K _{ag}
18	9	o		x					x	o	K _a /K _{ag}
19					x	oo	x				K _{a1} /K _{a2}
20					x	o	o	x			K _{a1} /K _{a3}
21					x	o			o	x	K _{a1} /K _a
22	20				o	x	x	o			K _{a3} /K _{a1}
23						x	oo	x			K _{a2} /K _{a3}
24	21				o	x			x	o	K _a /K _{a1}
25						x	o		o	x	K _{a2} /K _a
26	19				o	xx	o				K _{a2} /K _{a1}
27	25					o	x		x	o	K _a /K _{a2}
28							x	o	o	x	K _{a3} /K _a
29	23					o	xx	o			K _{a3} /K _{a2}
30	28						o	x	x	o	K _a /K _{a3}

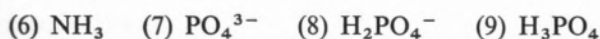
(*) As reacções são numeradas consecutivamente; um número na segunda coluna indica que a reacção já foi encontrada, com este número, mas no sentido produtos → reagentes; as constantes de equilíbrio das reacções assim associadas são inversas.

bricas, tem uma outra aplicação de maior importância: calcular os valores de constantes de equilíbrio que não surjam em tabelas.

Um exemplo esclarecerá melhor o problema. Seja o caso de uma solução aquosa pura de hidrogenofosfato de sódio e amónio. Do solvente e do soluto, mesmo isolados, resultam os seguintes iões:



Das simples protólises de (4) e (5) resultam:



Entre estas nove partículas e a própria água há as possibilidades de reacção esquematizadas na tabela 1, em que cada linha representa uma delas: os reagentes são marcados por uma cruz (x) e os produtos por um círculo (o).

As diferentes possibilidades de reacção resultam de qualquer ácido reagir com qualquer base ou partícula anfiprótica, desde que não seja a sua base conjugada, e, analogamente, qualquer base reagir

(*) Dado que o grau de solvatação do protão não é bem definido, adoptou-se a representação H⁺ (aq.) para o protão solvatado. Noutros casos, particularmente para evidenciar a protólise aquosa, pode ser conveniente escrever H₃O⁺, sem que tal represente o compromisso de se tratar do ião oxónio [11].

com qualquer ácido ou partícula anfiprótica não conjugada da base; além disso, as partículas anfipróticas podem reagir consigo próprias dando o ácido e a base conjugados.

Pode-se concluir, facilmente, que as constantes de equilíbrio dos 30 equilíbrios considerados podem ser escritas em função das cinco seguintes, do modo indicado na última coluna da tabela:

K_{ag} ; K_a (de NH_4^+); K_{a_1} , K_{a_2} e K_{a_3} (de H_3PO_4)

Só há, portanto, cinco equilíbrios independentes; embora não seja obrigatório, há toda a conveniência em escolher, para figurarem no sistema de equações, a autoprotólise da água, a protólise de NH_4^+ e as protólises sucessivas de H_3PO_4 , pois estas constantes são directamente dadas por tabelas. O critério anterior permite, portanto, seleccionar, com segurança, os equilíbrios químicos independentes.

Por outro lado, permite, também, calcular qualquer das outras constantes em função de K_{ag} , K_a (de NH_4^+) e K_{a_1} , K_{a_2} e K_{a_3} (de H_3PO_4), se se optar por substituir qualquer uma destas por ela; substituições deste tipo são, por vezes, convenientes para facilitar a resolução dos sistemas.

5 — BALANÇO MATERIAL (B.M.)

O balanço material exprime a conservação da matéria no decurso de reacções químicas em que não intervenham espécies radioactivas. Este balanço, designado, abreviadamente, por B.M., pode ser expresso no número de moles (ou de milimoles) de átomos de cada um dos elementos que intervêm na reacção; sendo assim, o balanço traduz o facto seguinte:

«O número de moles de átomos de cada elemento que intervêm numa reacção conserva-se inalterado.»

No caso de reacções em solução, não tem, em geral, interesse considerar os átomos comuns ao solvente se as suas moléculas estiverem envolvidas nas reacções químicas, como, por exemplo, em reacções de ácido-base em solventes que não sejam

apróticos. De facto, a própria noção de solvente implica que é uma espécie química predominante e, assim, o número de moles dos átomos que lhe correspondem é de tal forma superior ao número de moles dos átomos dos mesmos elementos existentes em solutos que este número deixaria de ser significativo, muito embora possa ser o mais importante para o estudo a efectuar. Desta forma, em solução aquosa, por exemplo, não são de considerar os B.M. de oxigénio e de hidrogénio (veja-se, no entanto, o número 7).

Este balanço fornece, para o sistema de equações, tantas equações do 1.º grau quantos os elementos que intervêm nas reacções. Embora um desses B.M. possa ser substituído pelo balanço de cargas (ver o número 6), tal substituição não é, em geral, conveniente, pelo menos em sistemas complexos, pois complica o tratamento matemático do equilíbrio químico [12].

No caso de equilíbrios homogéneos, os balanços materiais podem ser expressos em função de concentrações molares, ao passo que, em equilíbrios heterogéneos, os balanços materiais têm de ser expressos em função de números de moles, ou de qualquer dos múltiplos ou submúltiplos da mole, desde que haja uniformidade de unidades.

Sucedem, muitas vezes, que há grupos de átomos que não são afectados pelas reacções em causa. Então, é conveniente exprimir o balanço material de um dado elemento à custa desses grupos de átomos. Assim, no exemplo citado atrás, cada átomo de fósforo mantém-se sempre ligado a quatro átomos de oxigénio e, em conformidade, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} \text{B.M. do P} \quad & |H_3PO_4| + |H_2PO_4^-| + \\ & + |HPO_4^{2-}| + |PO_4^{3-}| = |P|_{\text{total}} \end{aligned}$$

Convém não esquecer que, se um dado elemento figurar n vezes num grupo de átomos, a concentração desse grupo deve ser multiplicada por n , como adiante se exemplificará — expressão 16.

Nem sempre os balanços materiais precisam de ser particularizados e, assim, podem adquirir um certo carácter de generalidade. Seja, por exemplo, o caso dos complexos do tipo $[M_pL_q]$ formados entre um catião metálico M e um ligando monodentado L , que é uma base de Brönsted monoprotónica. Seja C o número total de moles de L de que se partiu para

cada dm^3 de solução. Então, o balanço material de L será exprimível por:

$$|L| + |HL^+| + \sum q |M_p L_q| = C \quad (16)$$

em que, para o somatório, já se atendeu ao número de ligandos por complexo, o que exemplifica a precaução acima citada.

6 — BALANÇO DE CARGAS (B.C.)

O balanço de cargas exprime o princípio, ou regra, da electroneutralidade das soluções:

«Quaisquer que sejam as reacções químicas que se dêem numa solução, esta é e permanece electricamente neutra.»

Significa este princípio que a totalidade de cargas negativas (dos aniões) iguala a totalidade de cargas positivas (dos catiões), em qualquer instante desde o início até ao fim das diferentes reacções que se dão na solução.

As cargas totais podem ser expressas em moles de cargas elementares, isto é, faradays de cargas negativas e de cargas positivas. Logo, x moles de um ião com carga n correspondem a tantos faradays como nx moles de um ião de carga unitária.

A expressão matemática de balanço de cargas, abreviado para B.C., de uma solução, é extremamente simples

$$\sum_i n_i |M^{n_i+}| = \sum_j m_j |X^{m_j-}| \quad (17)$$

e fornece uma equação do 1.º grau para o sistema de equações algébricas.

No caso, por exemplo, da solução aquosa de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, virá

$$|H^+(aq.)| + |Na^+| + |NH_4^+| = |H_2PO_4^-| + 2 \cdot |HPO_4^{2-}| + 3 \cdot |PO_4^{3-}| + |OH^-|$$

Este balanço tem um campo de aplicação pouco geral, pois envolve todos os iões existentes em solução e exige o conhecimento das cargas respectivas, o que pode ter pequena relevância para o estudo algébrico de muitos casos de equilíbrios simultâneos em solução. Como exemplo, pode citar-se o caso

importante de equilíbrios de ácido-base, que são independentes de eventuais cargas das diferentes espécies que neles participam. Além disso, nos numerosos casos em que se fixa a força iónica do meio a um valor relativamente elevado por adição de um electrolito inerte, as concentrações dos outros iões são muito inferiores às dos provenientes deste e, em consequência, a utilização da equação que traduz o B.C. introduz, inevitavelmente, erros apreciáveis.

7 — BALANÇO DE PROTÕES (B.P.)

O chamado balanço de protões é uma consequência directa do conceito de reacções de ácido-base segundo Brönsted e Lowry, isto é, reacções que consistem na troca de protões entre os reagentes, e só tem razão de ser em reacções deste tipo.

Qualquer que seja a natureza do solvente, se a reacção for efectuada em solução, partículas com caracteres antagónicos reagirão entre si, por cedência e simultânea captação de protões, não havendo protões livres. Se o solvente for aprótico, pode-se fazer um vulgar B.M. de hidrogénio já que não surgem complicações adicionais devidas à intervenção do solvente. Se o solvente não for aprótico, isto é, se tiver carácter ácido, básico ou anfiprótico, intervém nas reacções de ácido-base mas este facto não altera o princípio da inexistência de protões livres no equilíbrio. Neste caso, o B.M. de hidrogénio só pode ser feito numa base relativa (isto é, apenas com respeito à quantidade de protões que reagiu, não à quantidade total), chamando-se-lhe balanço de protões (abreviadamente B.P.). O balanço de protões baseia-se, portanto, no facto de os protões cedidos pelos ácidos serem todos captados pelas bases. A expressão matemática deste princípio consiste numa equação algébrica do 1.º grau, única para cada solução. Para o estabelecimento desta equação procede-se a uma contagem, em número de moles, dos protões trocados, igualando o número total dos cedidos pelos ácidos ao número total dos captados pelas bases. Se se tratar de equilíbrios homogéneos, como é vulgar em reacções de ácido-base, o número de moles pode ser substituído por concentrações molares.

A aplicação deste balanço exige, pois, uma prévia «contagem» do número de protões cedidos por

ácidos e captados por bases. Como ponto de partida para essa contagem, escolhe-se um conjunto de partículas de modo que exista uma partícula por cada par conjugado ou série de pares que digam respeito às sucessivas protólises de um ácido (ou base) polipróticos; o conjunto não deve, portanto, incluir partículas neutras nem conjugadas. Têm sido recomendados dois critérios para selecção de partículas iniciais [13]:

- 1.º — A espécie escolhida para referência deve ser, para cada par conjugado, a que tiver máxima concentração no equilíbrio;
- 2.º — As espécies escolhidas são aquelas a partir das quais se preparou, ou se pode considerar preparada, a solução.

O primeiro critério é, sem dúvida, quimicamente mais relevante mas exige que se consiga estimar, *a priori*, qual das espécies é a mais abundante no equilíbrio; o segundo critério, embora quimicamente tenha menos significado, é mais simples de aplicar pois não necessita de qualquer decisão prévia quanto a abundância relativa. Note-se que as razões apresentadas por KOLTHOFF e colaboradores [13] a favor do primeiro critério só se aplicam no caso de se resolver o problema por métodos algébricos aproximados (ou métodos gráficos deles derivados), a partir do próprio B.P.; se se partir da eliminante na sua forma canónica, quer se faça a sua resolução numérica quer se faça uma resolução algébrica mediante simplificações sistematizadas [14], é irrelevante o critério seguido, pois a eliminante final será sempre a mesma.

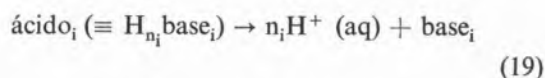
Qualquer que seja o critério adoptado, para se satisfazer à condição de inexistência de protões livres basta atender a que

«A soma das concentrações dos ácidos resultantes é igual à soma das concentrações das bases resultantes, concentrações essas que devem ser multiplicadas pelo número de protões de que diferem das partículas adoptadas para início de contagem do número de protões.»

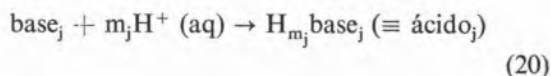
O B.P. pode ser expresso, matematicamente, por*

$$|H^+(aq)| - a + \sum_j m_j |ácido_j| = |OH^-| - b + \sum_i n_i |base_i| \quad (18)$$

em que: *a* e *b* representam, respectivamente, as concentrações iniciais de ácidos muito fortes e de bases muito fortes; $|base_i|$ representa as concentrações de equilíbrio de bases resultantes, correspondentes ao esquema



e $|ácido_j|$ as concentrações de equilíbrio de ácidos resultantes, de acordo com o esquema



É necessário ter a máxima cautela quando há, entre as partículas iniciais, várias partículas que possam resultar de uma única por perda ou captação de protões. Nesta hipótese, convém proceder da seguinte forma:

- 1.º — Escolher uma só dessas partículas para contagem do número de protões;
- 2.º — Como, a não ser com átomos marcados, não é possível distinguir, na solução, as resultantes das já existentes, só se pode conhecer a concentração total; porém, como só interessam as concentrações das resultantes das reacções protolíticas, deve-se subtrair, a cada uma das concentrações totais, a concentração das partículas existentes inicialmente, pois:

$$|X| = |X|_{\text{resultante}} + |X|_{\text{inicialmente existente}}$$

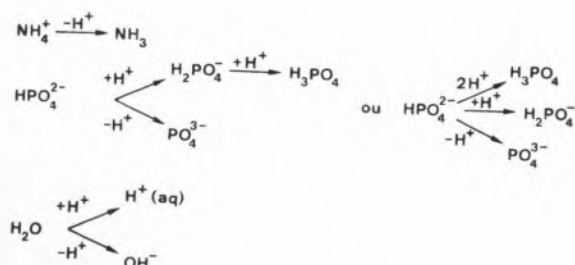
$$|X|_{\text{resultante}} = |X| - |X|_{\text{inicialmente existente}}$$

Um raciocínio deste tipo é que justifica, aliás, o aparecimento, na equação (18), das parcelas substractivas $-a$ e $-b$ associadas, respectivamente, a $|H^+(aq)|$ e $|OH^-|$.

Para efeito de balanço de protões, não é necessário escrever equações químicas, basta usar uma representação esquemática, como a seguir se exemplificará. Além disso, é preciso não esquecer que, em solução aquosa, há sempre $H^+(aq)$ e OH^- resultantes da autoprotólise da água, por ser um solvente anfiprótico.

(*) Note-se a omissão, na equação 33 da ref. [13], da parcela $|OH^-|$; tal como é apresentada, a referida equação aplicar-se-á apenas a soluções suficientemente ácidas.

Como exemplo, seja, novamente, o caso da solução aquosa pura de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Quando se usa como referência para o B.P. o conjunto de partículas NH_4^+ , HPO_4^{2-} e H_2O (que se usa sempre para o conjunto $\text{H}_3\text{O}^+ | \text{H}_2\text{O} | \text{OH}^-$), os esquemas a considerar são (Na^+ é uma partícula neutra):

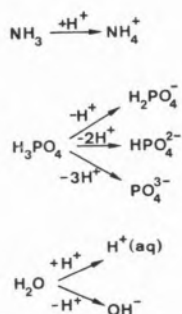


O número de prótons captados na formação dos ácidos (em mol/dm³), $|H^+(aq)| + 1 \cdot |H_2PO_4^-| + 2 \cdot |H_3PO_4|$, será igual ao número de prótons cedidos na formação das bases, $|OH^-| + 1 \cdot |NH_3| + 1 \cdot |PO_4^{3-}|$, pelo que o B.P. é traduzido por

$$\begin{aligned} |\text{H}^+ (\text{aq})| + 1 \cdot |\text{H}_2\text{PO}_4^-| + 2 \cdot |\text{H}_3\text{PO}_4| &= \\ &= |\text{OH}^-| + 1 \cdot |\text{NH}_3| + 1 \cdot |\text{PO}_4^{3-}| \end{aligned}$$

que é a expressão (18) com $a = b = 0$ (*).

Considere-se, agora, como referência para o B.P., o conjunto de partículas NH_3 , H_3PO_4 e H_2O ; os esquemas protolíticos a considerar são:



Ao contar os prótons capturados na formação de NH_4^+ e os prótons libertados na formação de HPO_4^{2-} é preciso atender a que ambas estas partículas existiam já em solução; a concentração inicial de qualquer uma delas é igual à concentração analítica da solução ou, seja, é a mesma que a

concentração de equilíbrio de Na^+ , por esta partícula ser neutra; portanto, o B.P. tomará a forma:

$$\begin{aligned} |\text{H}^+(\text{aq})| + 1 \cdot (|\text{NH}_4^+| - |\text{Na}^+|) &= |\text{OH}^-| + \\ + 1 \cdot |\text{H}_2\text{PO}_4^-| + 2 \cdot (|\text{HPO}_4^{2-}| - |\text{Na}^+|) &+ \\ &+ 3 \cdot |\text{PO}_4^{3-}| \end{aligned}$$

Esta forma do B.P. pode ser convertida na anterior eliminando as diferenças $|\text{NH}_4^+| - |\text{Na}^+|$ e $|\text{HPO}_4^{2-}| - |\text{Na}^+|$ usando, respectivamente, os B.M. de azoto e fósforo:

$$\text{B.M. de N: } |\text{NH}_4^+| + |\text{NH}_3| = |\text{Na}^+|$$

$$\text{B.M. de P: } | \text{H}_3\text{PO}_4 | + | \text{H}_2\text{PO}_4^- | + | \text{HPO}_4^{2-} | + | \text{PO}_4^{3-} | = | \text{Na}^+ |.$$

O B.P. é, portanto, único para cada solução, embora a equação que o exprime possa variar com o ponto de partida escolhido para se fazer a contagem dos prótons transferidos dos ácidos para as bases.

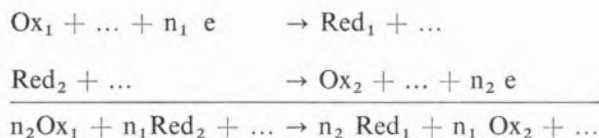
8 — BALANÇO DE ELECTRÕES (B.E.)

Existe uma grande semelhança formal entre reacções de ácido-base (na teoria de Brönsted e Lowry) e reacções de oxidação-redução, já que ambas constam da transferência de uma partícula (protão ou electrão, respectivamente) de uma espécie para outra. Num artigo recente [15] foram evidenciados certos aspectos dessa semelhança, que pode ser aproveitada ao formular o problema em discussão no presente artigo para reacções de oxidação-redução.

Tal como, para reacções de ácido-base, se pode formular um B.P., único para cada solução, assim se pode escrever um balanço de electrões para reacções de oxidação-redução, também único para cada solução, que traduza o facto de os electrões cedidos pelos redutores serem todos captados pelos oxidantes. Não se deve confundir este balanço de electrões (abreviadamente B.E.), aplicado a todas as reacções de oxidação-redução que ocorrem numa solução, com o balanço de electrões que se faz para acertar uma equação, embora eles sejam o

(*) Note-se que, rigorosamente, devido à autoprotólise da água, $a = b = \sqrt{K_{ag}}$, mas estas parcelas são sempre ignoradas por serem iguais e surgirem cada uma em seu membro da equação.

mesmo no caso de se dar uma única reacção de oxidação-redução. Seja, por exemplo, a reacção representável por



O número de electrões cedidos pelo redutor Red_2 (em mol/dm³) $n_2 \cdot |\text{Ox}_2|$, será igual ao número de electrões captados pelo oxidante Ox_1 , $n_1 \cdot |\text{Red}_1|$, pelo que o B.E. é traduzido por

$$n_2 \cdot |\text{Ox}_2| = n_1 \cdot |\text{Ox}_1|$$

Esta relação pode ser obtida imediatamente a partir da estequiometria da reacção, justamente porque se usou o mesmo balanço para acertar a equação. Constitui, porém, uma relação independente da constante de equilíbrio que, conjuntamente com a expressão desta e com os B.M. para o oxidante e o redutor

B.M. do oxidante

$$|\text{Ox}_1| + |\text{Red}_1| = |\text{Ox}_1|_{\text{analítico}}$$

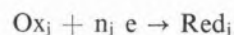
B.M. do redutor

$$|\text{Red}_2| + |\text{Ox}_2| = |\text{Red}_2|_{\text{analítico}}$$

permite determinar as concentrações das espécies óxido-redutoras no equilíbrio, neste caso particular. No caso geral de ocorrerem várias oxidações e/ou reduções simultaneamente e supondo que o solvente tem comportamento inerte, a contagem dos electrões transferidos dos redutores para os oxidantes não oferece dificuldade. Tal como no caso do B.P., para se fazer essa contagem tem de se começar por fixar um conjunto de referência, constituído por uma partícula de cada par óxido-redutor ou da série de espécies óxido-redutoras de cada elemento. Sucede, frequentemente, que uma destas espécies é sólida e convém, neste caso, adoptá-la para referência. Fixado o conjunto de referência de contagem, para se formular o B.E. basta atender a que:

«A soma das concentrações dos redutores resultantes é igual à soma das concentrações dos oxidantes resultantes, concentrações essas que devem ser multiplicadas pelo número de electrões de que diferem das partículas adoptadas para referência da contagem.»

Supondo que quer as oxidações quer as reduções seguem o esquema

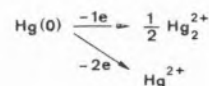


o B.E. pode ser expresso, matematicamente, por

$$\sum_i n_i |\text{Red}_i| = \sum_j n_j |\text{Ox}_j|$$

em que Red_i e Ox_j representam respectivamente os redutores e os oxidantes resultantes.

Considere-se, como um primeiro exemplo, uma solução $C_1 M$ em $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ que é colocada em presença de mercúrio líquido (C_2 moles do elemento por dm³ de solução). Existirão em solução Hg^{2+} e Hg_2^{2+} , este último proveniente da redução de Hg^{2+} por mercúrio líquido. O B.E. pode ser formulado usando mercúrio(0) (líquido) como referência:

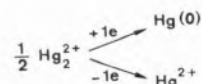


O B.E. toma a forma

$$2 \cdot (|\text{Hg}^{2+}| - C_1) + 2 \cdot |\text{Hg}_2^{2+}| = 0$$

em que a primeira parcela se refere ao número de electrões libertados por formação de Hg^{2+} e contém a parcela C_1 referente à concentração inicial de Hg^{2+} ($|\text{Hg}^{2+}| - C_1$ é obviamente negativa) e a segunda parcela se refere ao número de electrões libertados por formação de Hg_2^{2+} .

Se se formular o B.E. usando como referência Hg_2^{2+}



virá

$$|\text{Hg}^{2+}| - C_1 = |\text{Hg}(0)|^* - C_2$$

em que $|\text{Hg}(0)|^*$ não é uma concentração mas significa o número de moles de mercúrio metálico em equilíbrio com a solução, por dm³ desta, após se ter atingido o equilíbrio.

Se se usar como referência Hg_2^{2+} , o B.E. toma a forma

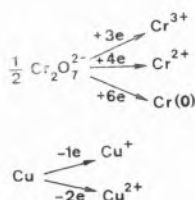
$$2 \cdot (|\text{Hg}(0)|^* - C_2) + 2 \cdot |\text{Hg}_2^{2+}| = 0$$

Note-se que qualquer uma destas últimas equações se transforma na antepenúltima se se eliminar $|\text{Hg}(0)|^* - \text{C}_2$ por intermédio do B.M. de mercúrio:

B.M. de Hg:



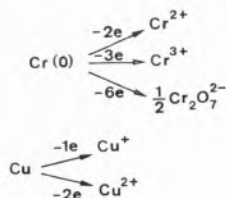
Fica, portanto, demonstrado que a escolha de referência influi apenas no modo como se faz a contagem, isto é, na equação obtida como expressão do B.E., mas não na relação fundamental que este traduz. Como segundo exemplo considere-se a oxidação de cobre metálico por uma solução de dicromato de potássio fortemente ácida; em princípio, o cobre pode ser oxidado a catião cobre (I) e catião cobre (II) e o anião dicromato pode ser reduzido a catião crômio (III), a catião crômio (II) e a crômio metálico. Usando como referência, para o B.E., cobre (0) e o anião dicromato



vem:

$$3 \cdot |\text{Cr}^{3+}| + 4 \cdot |\text{Cr}^{2+}| + 6 \cdot |\text{Cr}|^* = |\text{Cu}^+| + 2 \cdot |\text{Cu}^{2+}|$$

em que $|\text{Cr}|^*$ significa o número de moles de crômio metálico depositados por dm^3 de solução. É preferível, porém, como foi aconselhado atrás, usar como referência para o B.E. cobre (0) e crômio (0)

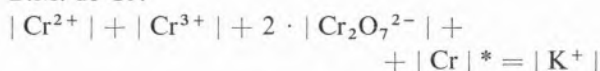


pois que, então, não surge na expressão a quantidade de crômio sólido formado $|\text{Cr}|^*$:

$$2 \cdot |\text{Cr}^{2+}| + 3 \cdot |\text{Cr}^{3+}| + 6 \cdot 2 \cdot (|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| - \frac{1}{2} |\text{K}^+|) + 1 \cdot |\text{Cu}^+| + 2 \cdot |\text{Cu}^{2+}| = 0$$

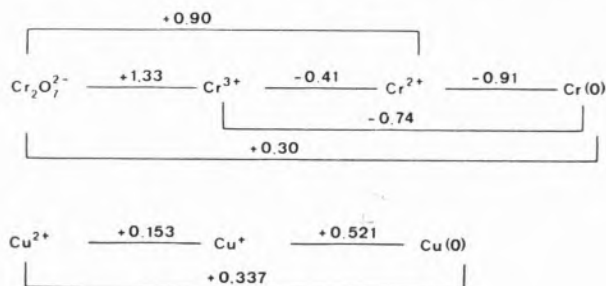
Note-se que, ao contar os electrões libertados na formação de ião dicromato, foi preciso descontar da concentração de equilíbrio a concentração inicial da partícula, igual à concentração analítica da solução, ou seja, igual a metade da concentração de equilíbrio de catião potássio. Esta forma do B.E. pode ser convertida na anterior, se se eliminar a diferença $2 \cdot |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| - |\text{K}^+|$ mediante um B.M. de crômio:

B.M. de Cr:



O B.E. é, portanto, único para cada solução. É de notar que se desprezou a conversão parcial de dicromato em cromato, o que se justifica por a respectiva extensão ser pequena, em virtude de o meio ser fortemente ácido.

O B.E. tem tido uma importância muito menor que o B.P. no estudo do equilíbrio químico em solução (não é, em geral, encarado especificamente como tal nos livros e artigos que tratam o assunto) porque não é necessário fazer, em geral, B.E. muito complexos. Se se atender aos valores relativos dos potenciais normais dos pares óxido-redutores em consideração pode fazer-se, desde logo, uma simplificação química que consiste em ignorar, pelo menos, os redutores conjugados do oxidante inicial que sejam suficientemente mais fortes (como redutores) que o redutor inicial e, paralelamente, os oxidantes conjugados do redutor inicial que sejam suficientemente mais fortes (como oxidantes) que o oxidante inicial. No último exemplo apresentado podia-se ignorar, desde logo, usando este critério, as espécies Cr^{2+} e $\text{Cr}(0)$, que são redutores mais fortes que o $\text{Cu}(0)$, como se pode ver dos potenciais normais:



Além disso, também se ignoram, frequentemente, as concentrações das partículas que a experiência

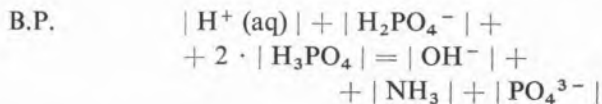
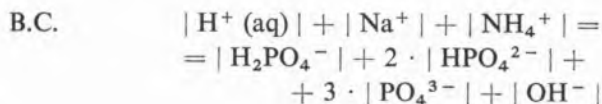
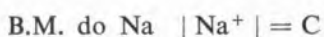
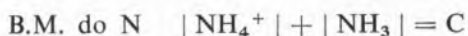
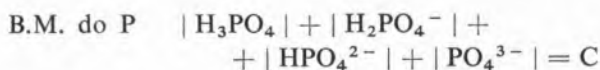
indica que não têm existência significativa em solução, nas condições do meio. Em consequência destas simplificações químicas é frequente ter de se considerar apenas um equilíbrio de oxidação-redução, caso em que o B.E. se reduz a uma simples relação estequiométrica, como se viu.

9 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os princípios atrás enunciados, com as dificuldades já apontadas na «Introdução» e na «Conversão de constantes termodinâmicas em estequiométricas», permitem estabelecer o sistema de n equações a n incógnitas que possibilita o cálculo das concentrações das espécies existentes em solução.

Convém salientar que se devem sempre incluir no sistema as constantes de todos os equilíbrios químicos independentes, escolhidos convenientemente, quando há hipótese de escolha, e verificar que não se suprimiu qualquer destes equilíbrios. Para completar o número de equações há que optar entre balanços. Em princípio, devem-se usar todos os B.M. que puderem ser feitos. Nos sistemas em que ocorrem reacções de ácido-base, deve incluir-se o B.P., o qual pode ser eventualmente substituído pelo B.C. se este for mais simples de formular o que, em geral, não é o caso, conforme já se apontou. Nos sistemas em que ocorrem reacções de oxidação-redução deve incluir-se o B.E., que poderá ser acompanhado do B.P. se ocorrerem reacções protolíticas e se a sua formulação não for proibitivamente complexa. Os B.M., o B.P. e o B.C. não são independentes entre si [16]. Dado o número quase ilimitado de casos possíveis, não se pode demonstrar esta afirmação com generalidade mas é sempre possível demonstrá-la para cada caso concreto que se queira.

Seja, novamente, o exemplo da solução aquosa C M de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Os diferentes balanços são:



e basta substituir, no B.C., os valores de $|\text{HPO}_4^{2-}|$, $|\text{NH}_4^+|$, e $|\text{Na}^+|$, tirados dos respectivos balanços materiais, para se obter o B.P.

Estabelecido o sistema de equações, pode pensar-se que o problema deixa de ser químico para passar a ser matemático.

Como as equações não são todas do 1.º grau, matematicamente o sistema pode admitir mais do que uma solução mas só uma delas tem significado, pois a solução do problema do equilíbrio químico é única [17]. Além disso, esta solução matemática pode, em geral, ser obtida com tantos algarismos quantos se quiser, por aproximação de cálculo. No entanto, também não tem sentido levar esta aproximação longe de mais, pois começariam a surgir algarismos não significativos. O resultado obtido por cálculo não pode ter mais algarismos significativos do que os que provêm das constantes de equilíbrio ou das concentrações iniciais, conforme os que forem em menor número. Por outro lado, o sistema é frequentemente demasiado complexo para ser resolvido analiticamente ou mesmo numericamente por um processo simples.

Todas estas razões levam a preferir uma «*resolução química*» a uma «*resolução numérica*», qualquer que seja o método matemático utilizado, entendendo-se por resolução química a que consiste em efectuar simplificações legítimas no sistema de equações (ou na sua eliminante, quando se quer obter o valor da concentração de uma determinada partícula), antes de realizar o cálculo, que virá facilitado.

Esta questão não é, porém, susceptível de tratamento geral. Num segundo artigo a publicar nesta série, aplicar-se-á este processo ao cálculo do pH de soluções aquosas [14].

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Instituto de Alta Cultura os subsídios concedidos através do Projecto de Investigação PQ/3, no âmbito do qual se insere esta publicação.

APÊNDICE

SÍMBOLOS

a, b	— concentração de ácidos e bases, respectivamente
a_i	— actividade da espécie i
c_i	— concentração da espécie i
c	— concentração
H^+ (aq), H_3O^+	— protão solvatado
I	— força iónica do meio
K_a , K_b	— constantes estequiométricas de acidez e basicidade, respectivamente
K_j	— constante termodinâmica do equilíbrio j
K_{c_j}	— constante estequiométrica do equilíbrio j
K_{ag}	— constante de autoprotólise da água
M	— mol/dm ³
pX	— $-\log x$
y_i	— factor de actividade da espécie i
z_i	— carga da espécie i
Y	— concentração molar de Y, M
Y *	— número de moles de Y precipitado, por dm ³ de solução

ABREVIATURAS

B.C.	— balanço de cargas
B.E.	— balanço de electrões
B.M.	— balanço material
B.P.	— balanço de protões

BIBLIOGRAFIA

- [1] WALTON, W. F., «Principles and Methods of Chemical Analysis», Prentice-Hall, New York, 1952.
- [2] BUTLER, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Adison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964.
- [3] ROBBINS JR., O., «Ionic Reactions and Equilibria», MacMillan, New York, 1967.

- [4] DYRSSEN, D., JAGNER, D. e WENGELIN, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almquist Wiksell, Stockholm, 1968.
- [5] 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.
- [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] MCGLASHAN, M. L., «Physicochemical Quantities and Units», The Royal Institute of Chemistry, London, 1971, p. 67.
- [8] ROSSOTTI, F. e ROSSOTTI, H. S., «Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York, 1961, p. 30-35.
- [9] BECK, M. T., «Chemistry of Complex Equilibria», Van Nostrand-Reinhold, London, 1970, p. 27.
- [10] FREISER, H. e FERNANDO, Q., «Ionic Equilibria in Analytical Chemistry», Wiley & Sons, New York, 1963, p. 28-32.
- [11] I.U.P.A.C., «Nomenclature of Inorganic Chemistry (1970)», Butherworths, London, 1971, p. 20.
- [12] DYRSSEN, D., JAGNER, D. e WENGELIN, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almquist Wiksell, Stockholm, 1968, p. 242.
- [13] KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E. B., MEEHAN, E. J. e BRUCKENSTEIN, S., «Quantitative Chemical Analysis», MacMillan (Collier-MacMillan), London, 1969, p. 63-67.
- [14] CABRAL, J. O. e MACHADO, A.A.S.C., *Rev. Port. Quím.*, resultados a publicar (Parte II).
- [15] PACER, R. A., *J. Chem. Ed.*, **50**, 178 (1973).
- [16] DYRSSEN, D. e JAGNER, D., *Anal. Chim. Acta*, **42**, 338 (1968).
- [17] SHEAR, D. B., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4144 (1968).

ABSTRACT

The basic principles used in calculations involving ionic equilibria in solution have been reviewed. The electron balance, its similarity to the proton balance and the reasons for its scanty use have been discussed.