



## COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

### IV—Diagramas de validade de fórmulas para o cálculo do pH de soluções contendo mistura de ácido e de base não conjugados em proporções estequiométricas ou partículas anfipróticas

*Apresentam-se diagramas de validade para as duas fórmulas geralmente empregues no cálculo do pH de soluções contendo mistura de ácido e base não conjugados em proporções estequiométricas, ou de soluções de partículas anfipróticas. Os diagramas, obtidos numericamente por computação, permitem determinar rapidamente se o erro cometido quando se usa a fórmula em casos concretos é inferior a  $\pm 0,05$  unidades de pH. Usam-se considerações de simetria para explicar certos aspectos dos resultados obtidos.*

## 1 — INTRODUÇÃO

Tem-se vindo a apresentar, nos artigos anteriores desta série (1, 2), diagramas de validade para fórmulas tradicionalmente usadas no cálculo do pH de soluções aquosas de ácidos, bases, ou misturas relativamente simples. Neste artigo, apresentam-se os resultados relativos ao cálculo do pH de soluções de misturas de ácido e de base não conjugados, em proporções estequiométricas, e ao cálculo do pH de soluções de partículas anfipróticas; incluíram-se neste estudo duas fórmulas, as que têm sido mais vulgarmente usadas para estes casos (3-6). Mantém-se a mesma nomenclatura e os mesmos símbolos dos artigos anteriores da série (1).

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

O cálculo dos resultados foi feito, como anteriormente se descreveu (1,2,7), em computadores CDC 6400 ou CDC 6600.

## 3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

### 3.1 — SOLUÇÕES CONTENDO MISTURA DE ÁCIDO E BASE NÃO CONJUGADOS, EM PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS

O processo de cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base não conjugados, monoproticos, em proporções estequiométricas, depende da força relativa das duas partículas (6). Se ambas as partículas forem muito fortes (ou fortes) é óbvio que a solução é neutra. Se o ácido for muito forte e a base não muito forte, o pH pode ser calculado como se se tratasse de uma solução pura de ácido não muito forte (o ácido conjugado da base); simetricamente, se a base for muito forte e o ácido não muito forte, o problema é redutível ao de uma solução pura de base não muito forte (a conjugada do ácido). Nestes dois casos podem-se aplicar resultados obtidos anteriormente (2). Tal não sucede quando ambas as partículas forem não muito fortes, caso que se tem de tratar independentemente.

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

Para este caso de soluções contendo ácido e base não conjugados, ambos monopróticos e não muito fortes, a eliminante do sistema de equações (8) que permite calcular rigorosamente o pH é, na forma canónica (7, 3-6),

$$\begin{aligned} & K_b^B \left| H_3O^+ \right|^4 + (aK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^3 + \\ & + (K_a^A K_{ag} - K_b^B K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^2 - \\ & - (aK_a^A K_{ag} + K_a^A K_b^B K_{ag} + K_{ag}^2) \left| H_3O^+ \right| - \\ & - K_a^A K_{ag}^2 = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Nesta equação, 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. Têm sido usados diversos processos para simplificar esta equação (ou outras semelhantes, escritas na forma não canónica) por processos analíticos (3-6, 9, 10). As simplificações mais drásticas conduzem à fórmula simples (8)

$$pH = (1/2) (pK_a^A + pK_b^B) \quad (2)$$

que ignora todo e qualquer efeito da concentração das partículas no pH. Esta fórmula pode ser obtida (6) da equação (1) mantendo só as parcelas e termos escritas **em negro**; o estudo analítico das simplificações necessárias para obter (2) de (1) permite concluir que, para que a fórmula dê o pH com erro aceitável, têm de se verificar as condições de validade seguintes (6):

$$a \gg \text{const} \times K_a^A \quad (CV1)$$

$$a \gg \text{const} \times K_b^B \quad (CV2)$$

$$a \gg \text{const} \times K_b^A \quad (CV3)$$

$$a \gg \text{const} \times K_a^B \quad (CV4)$$

$$a \gg \text{const} \times \left| K_b^B - K_a^A \right| (K_{ag}/K_a^A K_b^B)^{1/2} \quad (CV5)$$

Com  $\text{const} = 4,4 \times 10$ , a fórmula (2) dá o pH com erro absoluto inferior a 0,02 unidades. Se as mesmas condições (CV1-5) forem verificadas com  $\text{const} = 1,8 \times 10$ , que define limites marginalmente mais largos para a validade da fórmula,

esta dá o pH com erro absoluto inferior a 0,05 unidades.

Os outros tratamentos analíticos (3,4) mostram que a fórmula (2) só é válida para soluções relativamente concentradas das partículas, o que é confirmado por este tratamento. De facto, na melhor das hipóteses ( $pK_a^A = pK_b^B = 7$ ), o conjunto de condições (CV1-4) só é verificado se for  $pA < 5,75$  (com  $\Delta pH < \pm 0,05$ ). Com o fim de anular este inconveniente têm sido propostas fórmulas mais complexas para calcular o pH ou  $|H_3O^+|$  (3, 4, 5, 9). A seguinte é geralmente proposta para casos em que a anterior não é válida (3-5) e foi também incluída neste estudo:

$$\begin{aligned} pH &= (1/2) (pK_a^A + pK_b^B) - \\ &- (1/2) \log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)] \end{aligned} \quad (3)$$

Esta fórmula é muito semelhante à anterior mas inclui mais uma parcela, dependente da concentração, e pode ser obtida da eliminante (1) conservando não só as parcelas escritas **em negro** mas também *as escritas em itálico*.

Nas figs. 1 e 2 apresentam-se, respectivamente, diagramas de validade para o cálculo do pH pelas fórmulas (2) e (3).

A fig. 1 mostra que a fórmula (2) é apropriada *para soluções relativamente concentradas de misturas estequiométricas de ácidos e bases não conjugados, de forças não demasiado diferentes, nem excessivamente fracas nem excessivamente fortes*. O diagrama mostra que, quanto menor for a concentração, mais restricta é a zona de valores das constantes de protólise para as quais a fórmula pode ser aplicada (zona entre curvas simétricas relativamente à recta  $pK_a^A = pK_b^B$ , as quais são os lugares geométricos dos pontos para os quais o erro de cálculo é  $\Delta pH = \pm 0,05$ ). Se for  $pH = 7$ , a zona reduz-se a uma estreita tira diagonal centrada naquela recta, a qual se mantém mesmo para soluções mais diluídas. Isto está de acordo com o facto de, se for  $K_a^A = K_b^B$ , se obter uma solução neutra e a fórmula (2) dar o resultado sem erro: a recta  $pK_a^A = pK_b^B$  é o lugar geométrico dos pontos de erro nulo.

O diagrama de validade é simétrico relativamente à recta  $pK_a^A = pK_b^B$  e antissimétrico relativamente à outra diagonal,  $pK_a^A = pK_{ag} - pK_b^B$ .

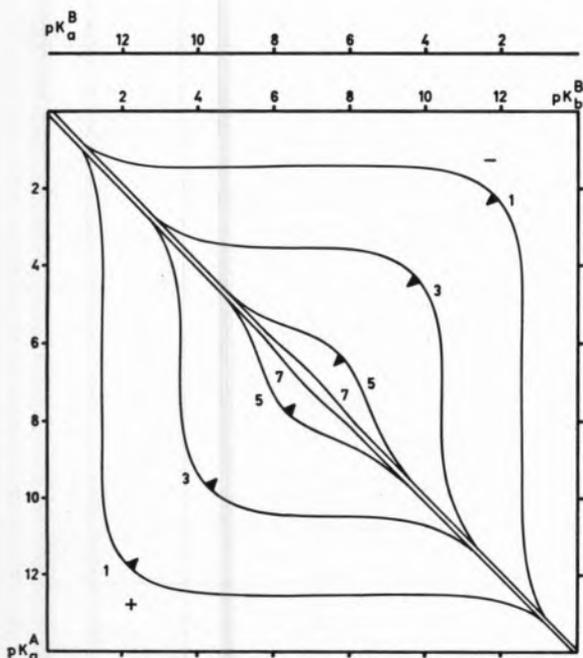


Fig. 1

Diagrama de validade da fórmula  $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B)$  para o cálculo do pH de soluções contendo mistura de ácido e base não conjugados, ambos monopróticos e não muito fortes, em proporções estequiométricas. A concentração é usada como parâmetro, indicando-se «pConcentração» junto de cada curva. A fórmula é válida na zona central entre as duas curvas simétricas referentes à mesma concentração, conforme indicado pelas setas. Para concentrações inferiores a  $10^{-7}$  a fórmula é válida numa faixa semelhante à referente a este último valor mas de largura uniforme, também centrada na recta  $pK_a^A = pK_b^B$ .

A antissimetria relativamente à primeira recta é facilmente compreendida se se atender à simetria do problema relativamente às relações «ácido- $H_3O^+$ » e «base- $OH^-$ ». Esta é óbvia se se atender à natureza do sistema e fica bem patente se se escrever (1) sob a forma seguinte (4):

$$\begin{aligned} & K_b^B \left| H_3O^+ \right|^2 + (aK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| + \\ & + (K_a^A - K_b^B) K_{ag} - \\ & - (aK_a^A + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| OH^- \right| - \\ & - K_a^A \left| OH^- \right|^2 = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Por outro lado, o erro cometido ao calcular o pH pela fórmula (2) para o caso ( $pK_a^A = x, pK_b^B = y$ )

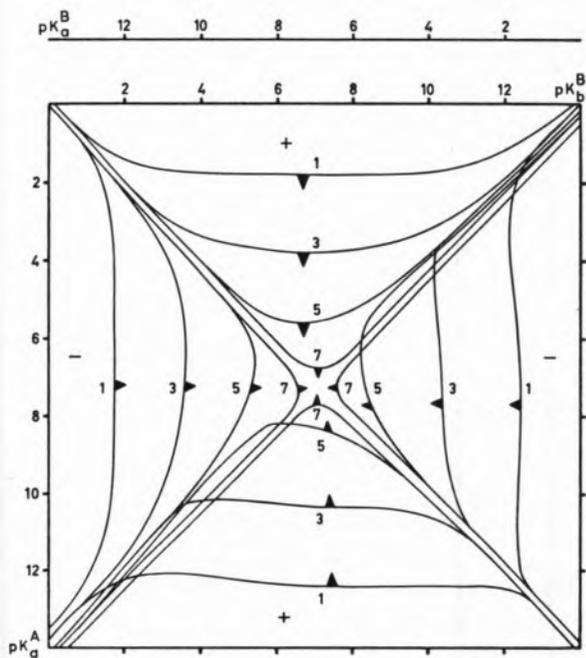


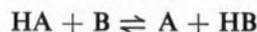
Fig. 2

Diagrama de validade da fórmula  $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B) - \log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)]$  para o cálculo do pH no mesmo caso da figura anterior. O número junto de cada curva é o valor de «pConcentração», usado como parâmetro. A fórmula é válida na zona limitada pelas curvas referentes à mesma concentração, como indicam as setas. Para concentrações inferiores a  $10^{-7}$  a fórmula é válida em duas faixas cruzadas semelhantes às referentes ao último valor da concentração, mas centradas no ponto

$$(pK_a^A = pConcentração, pK_b^B = pConcentração).$$

é igual ao erro cometido ao calcular o pOH no ponto ( $pK_a^A = y, pK_b^B = x$ ) por  $pOH = (1/2)(pK_b^A + pK_b^B)$ , o qual, por sua vez, é igual, mas de sinal contrário, ao cometido ao calcular o pH neste último ponto por (2).

A simetria relativamente à outra diagonal tem outra explicação. Uma solução de ácido HA e base B, monopróticos e em proporções estequiométricas, ou uma solução de ácido HB, conjugado de B, e base A, conjugada de HA, também em proporções estequiométricas e com a mesma concentração da primeira, são indistinguíveis, devido ao equilíbrio



Em consequência deste equilíbrio o problema pode

ser reformulado usando  $K_b^A$  e  $K_a^B$ . A eliminante, na forma 4, será

$$\begin{aligned} & K_b^A \left| H_3O^+ \right|^2 + \\ & + (aK_b^A + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| + \\ & + (K_a^B - K_b^A) K_{ag} - \\ & - (aK_a^B + K_a^B K_b^A + K_{ag}) \left| OH^- \right| - \\ & - K_a^A \left| OH^- \right|^2 = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Se se exprimir  $K_b^A$  e  $K_a^B$  em função das respectivas constantes conjugadas e se multiplicar o resultado por  $K_a K_b^B/K_{ag}$  obtém-se, de novo, a equação 4, como era de esperar. Por outro lado, a fórmula mantém-se nesta reformulação, pois apenas ocorre uma troca de ordem das duas parcelas. Segue-se que, quer o pH calculado rigorosamente, quer o pH calculado pela fórmula, quer, portanto, o erro cometido quando se usa esta, são iguais nos pontos ( $pK_a^A = x$ ,  $pK_b^B = y$ ) e ( $pK_a^A = pK_{ag} - y$ ,  $pK_b^B = pK_{ag} - x$ ), o que quer dizer que a recta  $pK_b^B = pK_{ag} - pK_a^A$  é um eixo de simetria.

A fig. 2 é um diagrama de validade para o cálculo do pH, no mesmo caso, pela fórmula 3. A comparação desta figura com a fig. 1 mostra que desapareceu parte da simetria do diagrama. A antissimetria relativamente à recta  $pK_a^A = pK_b^B$  ocorre, ainda, pelos mesmos motivos do caso anterior; mas a outra diagonal não é um eixo de simetria, o que se deve ao aparecimento da parcela  $-\log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)]$  na fórmula. De facto, na reformulação do problema usada para provar a existência de simetria no caso anterior, esta parcela transforma-se em

$-\log [K_b^B(aK_a^A + K_{ag})/K_a^A(aK_b^B + K_{ag})]$ , pelo que a fórmula conduz a um valor diferente do anterior e a simetria perde-se. A fig. 2 mostra que a fórmula (3) é válida só para concentrações relativamente elevadas das partículas, em zonas ligeiramente mais amplas que as correspondentes no diagrama da fórmula anterior. Quanto menor for a concentração, mais restricta é a zona de valores onde a fórmula pode ser aplicada. Para  $pA < 7$  a zona de validade não tem interesse prático, pois consta, apenas, de duas tiras estreitas e perpendiculares que se intersectam no ponto ( $pK_a^A = pA$ ,  $pK_b^B = pB$ ); estas foram excluídas do diagrama para o não complicar mais. A recta

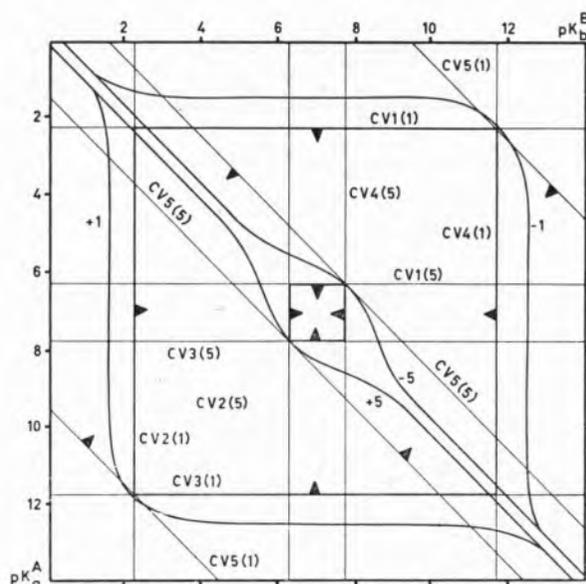


Fig. 3

Comparação dos resultados dos métodos analítico e numérico no estudo da validade da fórmula  $pH = (1/2) (pK_a^A + pK_b^B)$ .  $CVN(x)$  representa a condição de validade  $N$  para o valor  $x$  de «pConcentração». As zonas de validade definidas pelas condições (CV1-5) são contidas nas correspondentes obtidas pelo método numérico.

$pK_a^A = pK_b^B$  é o lugar geométrico de pontos para os quais o erro de cálculo pela fórmula é nulo, independentemente da concentração. Tal como no caso da fórmula anterior, isto deve-se ao facto de, se for  $K_a^A = K_b^B$ , a fórmula dar o valor exacto,  $pH=7$ . Neste caso, há, porém, para cada concentração, outra recta onde o erro de cálculo pela fórmula é nulo, perpendicular à anterior.

Finalmente, na fig. 3 comparam-se os resultados obtidos pelo método analítico usado anteriormente (6) para determinar a validade da equação 2 (condições de validade CV1-5) com os do presente estudo. Pode-se demonstrar pelo método usado atrás que o conjunto de condições (CV1-5) é simétrico relativamente às transformações ( $K_a^A \rightarrow K_b^B$ ,  $K_b^B \rightarrow K_a^A$ ) e ( $K_a^A \rightarrow K_a^B$ ,  $K_b^B \rightarrow K_b^A$ ), simetria esta que aparece na fig. 3. A figura mostra, também, que a condição CV5 é praticamente supérflua, o que não decorre imediatamente no método analítico. Tal como nos casos anteriores (1, 2), este método numérico conduz a zonas de validade ligeiramente maiores que o método analítico e mostra a existência de uma estreita faixa centrada na recta  $pK_a^A = pK_b^B$  onde a fórmula (2) é válida independentemente da concentração.

3.2—SOLUÇÕES DE PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS

Os equilíbrios químicos que ocorrem numa solução pura de partícula anfiprótica (monoprótica quer como ácido quer como base) são semelhantes aos do caso anterior e, conseqüentemente, a equação que permite calcular rigorosamente o pH (11) é semelhante à equação (1):

$$K_b^B \left| H_3O^+ \right|^4 + (aK_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^3 + (K_a^A - K_b^B) K_{ag} \left| H_3O^+ \right|^2 - (aK_a^A K_{ag} + K_{ag}^2) \left| H_3O^+ \right| - K_a^A K_{ag}^2 = 0 \quad (6)$$

Nesta equação, os índices superiores A e B são usados para identificar as constantes referentes aos pares conjugados em que a partícula funciona, respectivamente, como ácido e base. Tal como no caso anterior a fórmula (2) é uma versão muito

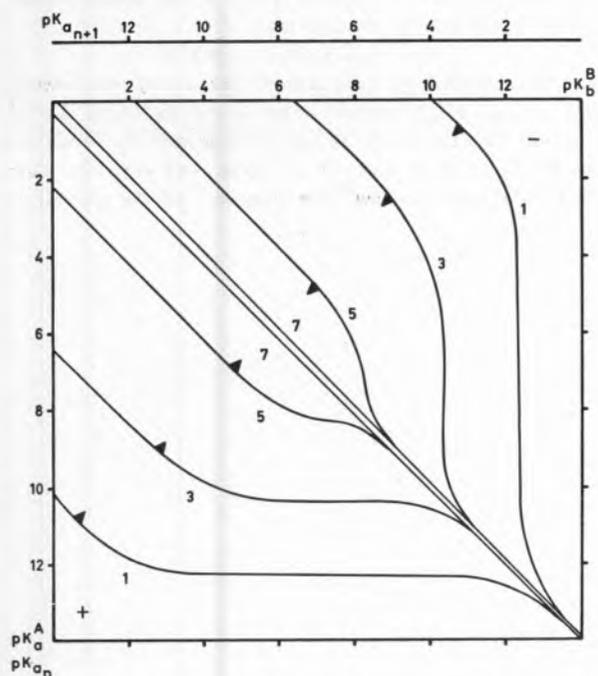


Fig. 4

Diagrama de validade da fórmula  $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B)$  para o cálculo do pH de soluções de partículas anfipróticas. Junto de cada curva indica-se o valor de «pConcentração», usado como parâmetro. A fórmula é válida nas faixas centrais limitadas pelas duas curvas referentes à mesma concentração, conforme é indicado pelas setas. Para concentrações inferiores a  $10^{-7}$  a fórmula é válida numa faixa semelhante à referente a este valor e também centrada na recta  $pK_a^A = pK_b^B$ , mas de largura uniforme.

simplificada da equação 6, que se pode obter conservando apenas as parcelas dos termos de primeiro e terceiro grau escritas em **negro**.

A fig. 4 é o diagrama de validade da fórmula (2) para o cálculo do pH de soluções puras de partículas anfipróticas. Tal como nos casos anteriores, quanto menor for a concentração, mais restricta é a zona de valores das constantes de protólise para os quais a fórmula pode ser aplicada; para  $pA = 7$  a fórmula já só é válida para uma estreita tira centrada em  $pK_a^A = pK_b^B$ , a qual não se reduz muito mais se a concentração diminuir. A recta  $pK_a^A = pK_b^B$  é o lugar geométrico dos pontos de erro nulo. Tal como no caso anterior, e pelas mesmas razões, esta recta é, também, um eixo de antissimetria do diagrama; a equação 6 pode, aliás, ser escrita em forma semelhante a (4). A comparação das figs. 1 e 4 mostra que, neste último caso, a fórmula (2) pode ser ainda usada para valores elevados das constantes de protólise; isto deve-se à ausência, nos termos de primeiro e terceiro grau da equação 6, da parcela  $K_a^A K_b^B$ . Note-se, também, que, devido a esta ausência, a equação 6 não pode ser simplificada de modo a conduzir à fórmula 3.

Se a partícula anfiprótica derivar de um ácido poliprótico, como sucederá na maioria dos casos, é  $K_a^A = K_{a_n}$  e  $K_b^B = K_{ag}/K_{a_{n+1}}$ , e a equação 6 toma a forma alternativa seguinte:

$$\left| H_3O^+ \right|^4 + (a + K_{a_n}) \left| H_3O^+ \right|^3 + (K_{a_n} K_{a_{n+1}} - K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^2 - (aK_{a_n} K_{a_{n+1}} + K_{a_{n+1}} K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| - K_{a_n} K_{a_{n+1}} K_{ag} = 0 \quad (7)$$

4 — CONCLUSÕES

A fórmula  $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B)$  para o cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base não conjugados, em proporções estequiométricas, ou de soluções de partículas anfipróticas, só fornece valores aceitáveis se a concentração não for muito baixa e as constantes de protólise estiverem dentro de limites relativamente restrictos; as figs. 1 e 4 permitem determinar rapidamente se os valores dados pela fórmula são, ou não, de confiança.

O uso da fórmula (3) para o cálculo do pH no primeiro caso não fornece valores aceitáveis a concentrações mais baixas; mas, para a mesma concentração, a validade da fórmula é mais ampla (fig. 2) que a da fórmula anterior.

Vinque-se, finalmente, que se tem ignorado nestes estudos uma causa de erro muito comum: a substituição de constantes estequiométricas por constantes termodinâmicas pode introduzir erros apreciáveis, como se discutiu previamente (7).

### AGRADECIMENTOS

Repetem-se, a propósito deste artigo, 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. Smith, T. B., «Analytical Processes (A Physico-Chemical Interpretation)», Arnold, London, 1940, pp. 173, 188 e 225.
4. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1962, p. 122.
5. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Adison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964, p. 164.
6. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
7. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
8. Griffith, R. O., *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 525 (1922).
9. 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.
10. Ecckhont, J., *Anal. Chim. Acta*, **7**, 203 (1952).
11. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1962, pp. 121 e 257.

### ABSTRACT

The validity of the calculation of pH of the solutions mentioned in the title by the formula

$$pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B)$$

has been studied by computation. The use of the formula  $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B) - \log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)]$  has also been considered. Diagrams indicating the conditions where the formulae give the pH value with error less than 0.05 have been obtained. The symmetry of the systems is discussed.