



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

VII — Validade do cálculo de pH por meio de equações de segundo grau: análise de mais alguns casos e sugestão de um método geral de cálculo

Analisou-se numericamente a validade do método de cálculo do pH que consiste em resolver uma das equações do segundo grau, obtidas por simplificação da eliminante completa, de modo a conservar apenas três termos consecutivos do polinómio, para os seguintes casos: mistura de ácido e de base não conjugados monoprotónicos, em proporções estequiométricas; partículas anfiprotónicas; mistura de ácido muito forte e ácido não muito forte; mistura de dois ácidos não muito fortes; mistura de duas bases. Com base nos resultados obtidos neste artigo e no anterior [1] propõe-se um processo geral de cálculo de pH baseado na resolução de equações do segundo grau.

1 — INTRODUÇÃO

No artigo anterior desta série [1] analisou-se a possibilidade de cálculo do pH de soluções de certos tipos por meio de uma equação apropriada do segundo grau, obtida da eliminante completa por aproveitamento de uma sequência de três termos consecutivos, variáveis de caso para caso, tendo-se verificado que o método tem emprego bastante geral. Em consequência, pareceu valer a pena ampliar o estudo para os restantes casos vulgares encontrados na prática; neste artigo apresentam-se os resultados obtidos.

O método de cálculo foi discutido em pormenor no artigo anterior [1]; usa-se, também, a mesma nomenclatura [2].

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Estes foram realizados em computadores CDC 6400 e CDC 6600 e CNR 4100 pelo processo descrito anteriormente [1, 3].

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

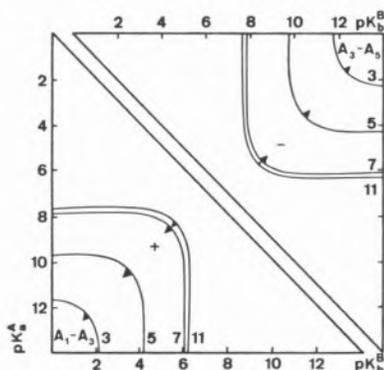
Os resultados são apresentados na forma de diagramas de validade de cada uma das possíveis equações do segundo grau (figs. 1 a 4).

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

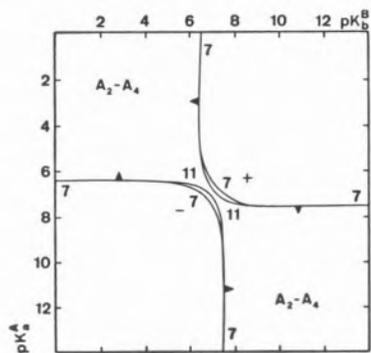
Neste caso, a eliminante [4] é do quarto grau, pelo que há a considerar três equações do segundo grau. No caso da equação A_2-A_4 não pode haver raízes imaginárias e a raiz menor, sempre positiva, é a única com significado físico. Se for $K_a^A < K_b^B$ a raiz maior da equação A_1-A_3 é sempre positiva (e a menor sempre negativa); no caso contrário, ambas as raízes são negativas ou imaginárias, pelo que não têm significado físico. Com a equação A_3-A_5 a situação é precisamente a oposta: no caso de ser $K_a^A < K_b^B$ as raízes são ambas imaginárias ou negativas; se for $K_a^A > K_b^B$ a raiz maior tem

sempre significado físico, o que nunca sucede com a menor.

Para concentrações superiores a 10^{-7} a equação A_2-A_4 (fig. 1b) permite sempre calcular o pH com erro aceitável; para soluções mais diluídas a validade desta equação é muito mais restrita, mas a zona de validade não diminui praticamente com a diluição. As zonas de validade das equações A_1-A_3 e A_3-A_5 (fig. 1a), pelo contrário, são muito restritas para soluções muito concentradas, aumentando progressivamente quando a concentração decresce até 10^{-7} , mas apenas marginalmente quando a concentração decresce abaixo deste valor. Para concentrações inferiores a 10^{-7} uma destas equações é válida numa grande parte das zonas



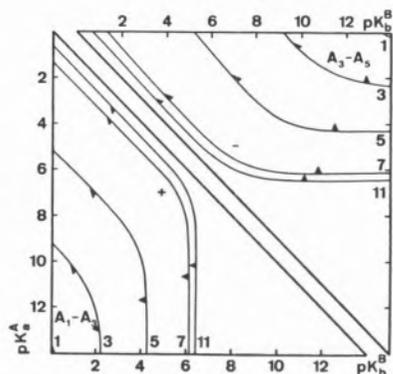
(1 a)



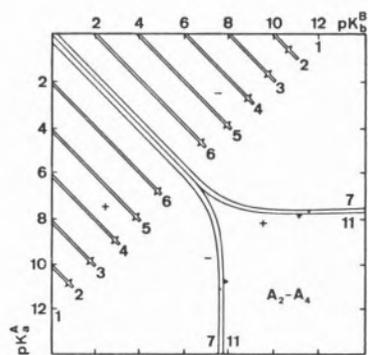
(1 b)

Fig. 1

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base não conjugados, monopróticos, em proporções estequiométricas; as linhas limites são os lugares geométricos dos pontos de erro $\pm 0,05$ unidades de pH, conforme o sinal indicado, e as equações podem ser usadas nas zonas indicadas pelas setas: a) A_1-A_3 e A_3-A_5 ; b) A_2-A_4 . A concentração de ácido (ou de base) é usada como parâmetro variável, indicando-se na figura os valores de «pConcentração». Para pConcentração < 7 a equação A_2-A_4 é sempre válida, pelo que não surge qualquer linha em (b)



(2 a)



(2 b)

Fig. 2

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções de partículas anfipróticas: a) A_1-A_3 e A_3-A_5 ; b) A_2-A_4 . Junto de cada curva indica-se o valor de «pConcentração» usado como parâmetro

onde a equação A_2-A_4 não o é, pelo que este método de cálculo é superior ao uso de fórmulas [4] e o número de casos em que é preciso resolver a eliminante completa é limitado.

É de notar a simetria dos diagramas de validade quer de A_1-A_3 quer de A_3-A_5 (e, também, a de A_2-A_4) relativamente à diagonal $pK_b^B = 14 - pK_a^A$; e a simetria (mais precisamente, anti-simetria) mútua dos dois diagramas de validade (bem como a de A_2-A_4) relativamente a $pK_a^A = pK_b^B$. Este comportamento é facilmente explicável pela simetria dos equilíbrios químicos em jogo (ver equações 4 e 5 da ref. 4).

3.2 — SOLUÇÕES DE PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS

Em consequência de os equilíbrios químicos serem, neste caso, semelhantes aos do anterior, a eliminante é, também, do quarto grau [4] e a discussão

quanto a existência de raiz com significado físico conduz aos mesmos resultados.

Para concentrações superiores a 10^{-7} M a equação A_2-A_4 (fig. 2b) permite sempre calcular o pH com erro aceitável; na prática, pode-se ignorar as zonas em que o erro no pH é superior a $\pm 0,05$, quer porque são muito limitadas quer porque o erro só ligeiramente excede estes limites. No entanto, para concentrações inferiores a cerca de 10^{-7} M a zona de validade desta equação é muito limitada e quase independente da concentração. As zonas em que a equação A_2-A_4 não pode ser usada são, nestes casos, quase completamente cobertas pelas equações A_1-A_3 e A_3-A_5 (fig. 2a). A amplitude das zonas de validade destas aumenta com a diluição, primeiro apreciavelmente (até 10^{-7} M) e depois muito ligeiramente. Os diagramas de validade destas duas equações são mutuamente simétricos (mais rigorosamente, anti-simétricos) relativamente à diagonal $pK_a^A = pK_b^B$, bem como o próprio diagrama de validade da equação A_2-A_4 , como é de esperar se se atender à simetria da eliminante (ver [4] e o raciocínio na parte 4.4 da ref. 1).

3.3 — SOLUÇÕES DE MISTURA DE ÁCIDO MUITO FORTE E ÁCIDO NÃO MUITO FORTE

A eliminante é do terceiro grau [5], havendo apenas duas equações do segundo grau a considerar. Na equação A_1-A_3 , só a raiz maior, sempre positiva, tem significado físico. A equação A_2-A_4 reduz-se a uma equação do primeiro grau se $a_1 = {}^2K_a$ ($A_2 = 0$); se for ${}^2K_a < a_1$ as raízes da equação são ambas negativas (ou imaginárias); no caso de se verificar a desigualdade oposta, $a_1 > {}^2K_a$, a raiz admite uma equação com significado físico, a maior.

Para concentrações de ácido forte superiores a 10^{-7} M a equação A_1-A_3 (fig. 3a) permite sempre, nos casos encontrados na prática, calcular o pH com erro aceitável; para concentrações menores de ácido forte há uma zona de valores dos parâmetros do ácido fraco onde a equação não é válida, mas, na maior parte da mesma, pode-se usar a equação A_2-A_4 (fig. 3b). A validade desta última equação é, em geral, muito mais restrita que a da primeira.

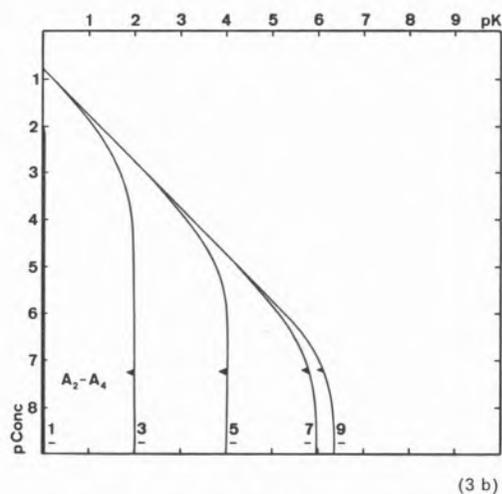
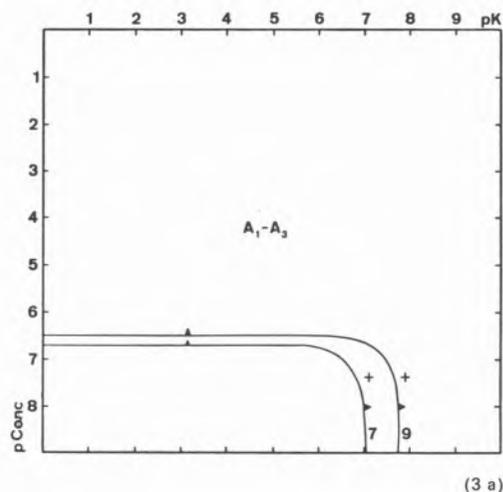
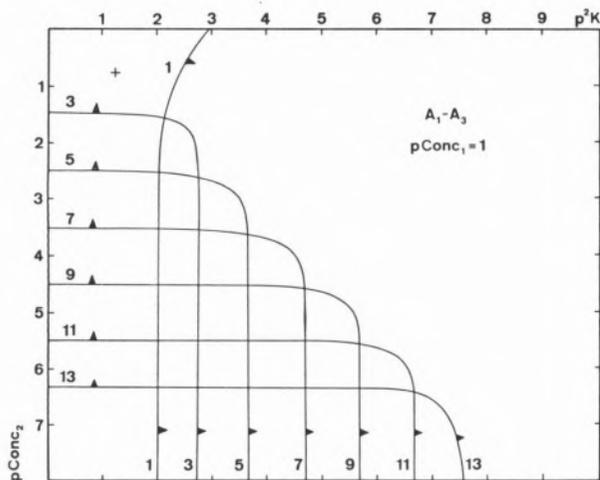


Fig. 3

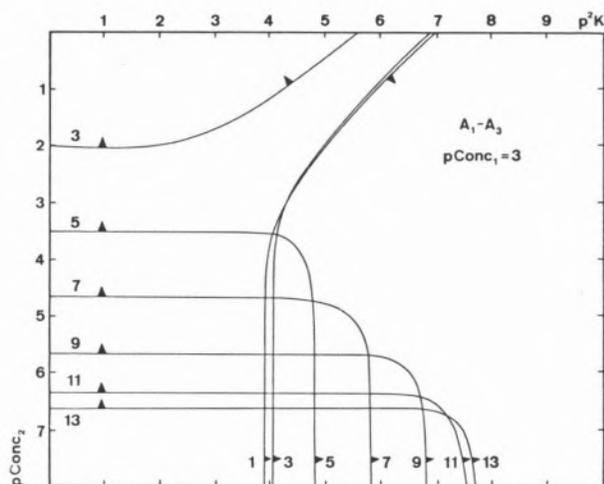
Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções mistura de ácido muito forte e ácido não muito forte: a) A_1-A_3 ; b) A_2-A_4 . Usa-se como parâmetro a concentração do ácido muito forte, indicando-se na figura o respectivo «p-Concentração». Para pConcentração < 7 a equação A_1-A_3 é sempre válida, pelo que não surge qualquer linha em (a)

34. — SOLUÇÕES DE MISTURA DE DOIS ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES

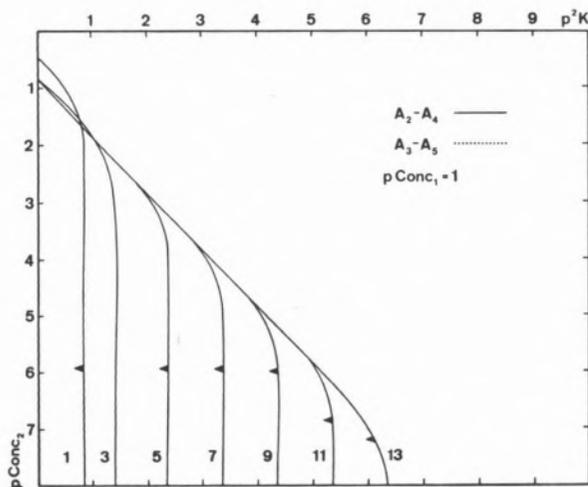
A eliminante é do quarto grau [5] e o sistema é definido por quatro parâmetros independentes, duas concentrações e duas constantes de protólise. Para apresentar os resultados em diagramas bidimensionais [6] fixou-se a concentração de um ácido e usou-se o respectivo pK_a como parâmetro; como coordenadas usou-se a concentração e a constante



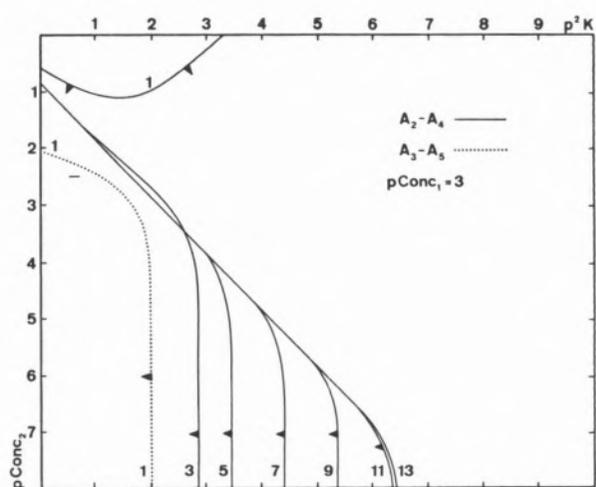
(4 aA)



(4 aB)



(4 bA)



(4 bB)

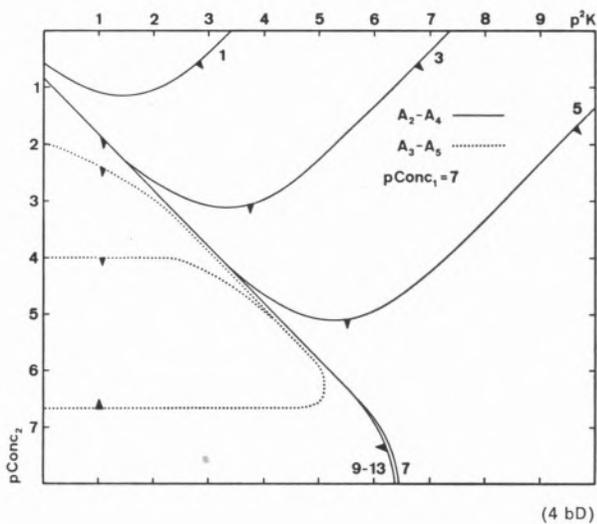
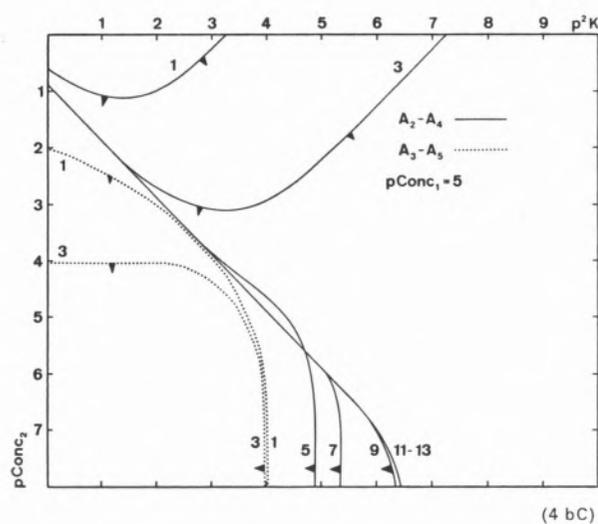
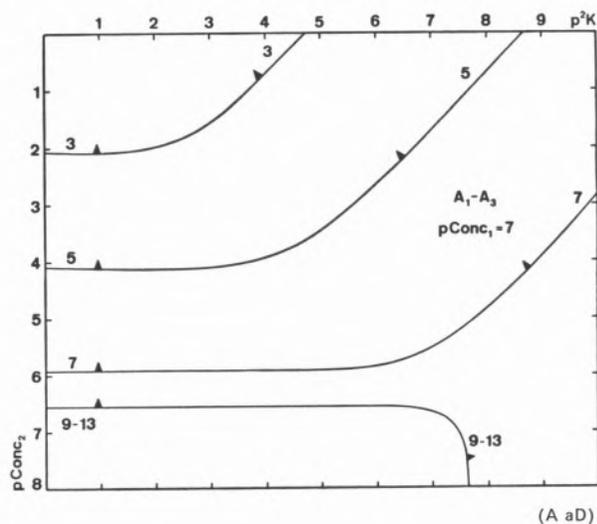
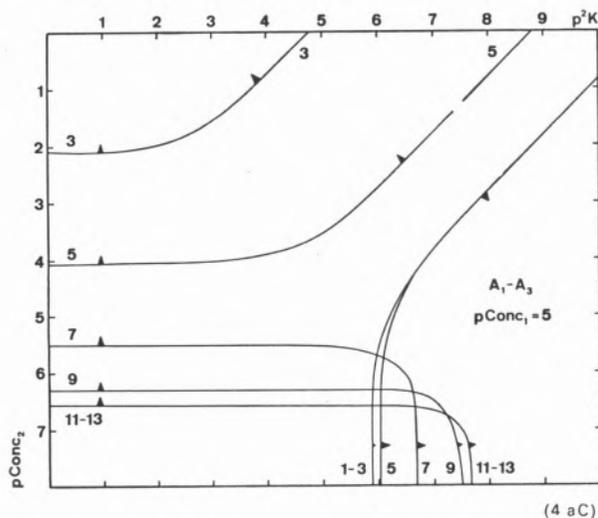
Fig. 4 (vd. também pág. seguinte)

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções mistura de dois ácidos não muito fortes: a) A_1-A_3 ; b) $A_2-A_4 - A_3-A_5$ 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} (D) 10^{-7} , usando-se o respectivo pK_a como parâmetro. Usam-se como coordenadas o «pConcentração» e o pK_a do outro ácido. Quando $pConc_1 = 1$ a equação A_3-A_5 nunca pode ser usada, pelo que nada surge na respectiva figura

de acidez do outro ácido, na forma «p» (fig. 4). As figuras mostram que, para a maioria dos valores dos parâmetros encontrados na prática, uma das equações A_1-A_3 ou A_2-A_4 permite calcular o pH com erro aceitável; para certos valores dos parâmetros, numa fracção da zona onde a equação A_1-A_3 não é válida, ambas as raízes desta equação são negativas, pelo que não se obtém qualquer resultado com significado físico. Quanto à equação A_3-A_5 , verifica-se que, para uma grande maioria

de conjuntos dos valores dos parâmetros, a raiz maior é negativa e não tem significado físico (isto sucede nomeadamente quando $pConc_1 = 1$, independentemente dos valores dos outros parâmetros), pelo que a utilidade desta equação é muito restrita. Note-se, ainda, que a zona de valores dos parâmetros em que se tem de recorrer à eliminante completa, por nenhuma das três equações do segundo grau dar uma solução aceitável, é maior do que em qualquer um dos casos anteriores.



3.5 — SOLUÇÕES DE MISTURA DE DUAS BASES

Os resultados anteriores (secções 3.3 e 3.4) são aplicáveis, respectivamente, aos casos de misturas de duas bases, uma muito forte e outra não muito forte e de misturas de duas bases não muito fortes, para o cálculo de $|\text{OH}^-|$ a partir da eliminante em $|\text{OH}^-|$; os coeficientes desta são obtidos pelas expressões usadas no caso correspondente de ácidos quando se usam constantes de basicidade e concentrações de base em vez de constantes de acidez e concentrações de ácido, respectivamente. Pode-se calcular $|\text{H}_3\text{O}^+|$ directamente mediante uma transformação adequada das equações [1].

4 — DISCUSSÃO FINAL SOBRE O RECURSO A EQUAÇÕES DO SEGUNDO GRAU PARA CÁLCULO DO pH

Os resultados agora apresentados, tal como os anteriores [1], confirmam a validade do recurso a aproximações do segundo grau da eliminante completa, constituídas por três termos consecutivos desta, para o cálculo do pH, conforme proposto por RICCI [7]. Globalmente os resultados provam que a generalidade do método é quase absoluta e, por isso, raramente será necessário recorrer a equações do terceiro grau (ou de grau superior) para calcular $|\text{H}_3\text{O}^+|$ com o rigor que é exigido pela prática. Os resultados mostram ainda que as

excepções serão mais frequentes nos casos em que a eliminante é do quarto grau do que nos casos em que ela é do terceiro grau; é de prever, aliás, que elas serão tanto mais frequentes quanto maior for o grau da eliminante, pois tanto mais complexo será o sistema (conterá mais partículas e, portanto, o número de constantes de protólise e de concentrações será maior).

Os resultados anteriores justificam o facto, observado na prática [8], de que, quando se calcula $|\text{H}_3\text{O}^+|$ por resolução numérica da eliminante completa na forma canónica, se acaba por obter frequentemente, após simplificação, uma equação do segundo grau; e conduzem a um processo prático de cálculo do pH, que se esquematiza do modo seguinte:

1) Começa-se por obter a eliminante apropriada, na sua forma canónica, e calcular os respectivos coeficientes; neste cálculo podem-se desprezar, em cada coeficiente, as parcelas que são suficientemente pequenas (inferiores a cerca de 1 % da maior).

2) Atendendo à natureza e concentrações das partículas existentes em solução postula-se uma primeira aproximação do valor do pH (e de $|\text{H}_3\text{O}^+|$), e substitui-se na eliminante, determinando-se os valores dos sucessivos termos.

3) O cálculo anterior mostra que, em geral, só três termos têm a mesma ordem de grandeza, sendo os outros desprezáveis; constitui-se com os primeiros uma equação do segundo grau, e resolve-se esta equação, que dá $|\text{H}_3\text{O}^+|$ (e o pH). Se o valor obtido diferir bastante (mais do que cerca de uma unidade no pH) da primeira aproximação, postulada em 2), convirá substituí-lo na eliminante completa e verificar se a equação do segundo grau seleccionada é, de facto, uma aproximação razoável (e, caso não seja, se há outra melhor, com que se retoma o cálculo).

Este processo de cálculo é exemplificado em apêndice. Note-se que pode não ser possível simplificar a eliminante de modo a obter uma aproximação do segundo grau e, nestes casos, tem que se resolver a eliminante completa (ou, pelo menos, uma aproximação do terceiro grau), para o que se pode recorrer ao programa previamente descrito [3].

Alternativamente, pode ocorrer uma outra situação excepcional, em que só dois termos da eliminante são importantes, caso em que esta é aproximada por uma equação do primeiro grau; neste caso o processo é equivalente àquele em que se usa uma fórmula baseada numa aproximação linear [5] e a verificação da simplificação (operação 2 acima) é, afinal, equivalente à verificação das condições de validade da fórmula.

Recorde-se, finalmente, que do uso de constantes de acidez termodinâmicas, em vez de constantes estequiométricas, podem resultar erros apreciáveis [3].

APÊNDICE

Exemplo 1: Solução aquosa $1,0 \times 10^{-6}$ M em HCl e $1,0 \times 10^{-2}$ M em NH_4Cl , $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$.

Trata-se de uma mistura de ácido muito forte (HCl) com ácido não muito forte (NH_4^+), para a qual a eliminante é [5]

$$|\text{H}_3\text{O}^+|^3 - [a_1 - K_a] |\text{H}_3\text{O}^+|^2 - [K_{ag} + (a_1 + a_2) K_a] |\text{H}_3\text{O}^+| - K_{ag} K_a = 0$$

em que a concentração a_1 se refere ao ácido muito forte e a concentração a_2 e K_a ao ácido não muito forte. Para os valores dados dos parâmetros a eliminante toma a forma (já que se podem desprezar certas parcelas de alguns coeficientes)

$$|\text{H}_3\text{O}^+|^3 - 10^{-6,00} |\text{H}_3\text{O}^+|^2 - 10^{-11,24} |\text{H}_3\text{O}^+| - 10^{-23,24} = 0$$

Como a solução é ácida, $|\text{H}_3\text{O}^+| > 10^{-7,00}$, e o termo independente será desprezável quando comparado com os outros, pelo que a eliminante é bem aproximada pela equação do 2.º grau

$$|\text{H}_3\text{O}^+|^2 - 10^{-6,00} |\text{H}_3\text{O}^+| - 10^{-11,24} = 0$$

Esta equação admite como única raiz positiva $|\text{H}_3\text{O}^+| = 10^{-5,52}$ pelo que $\text{pH} = 5,52$.

Exemplo 2: Solução aquosa $1,0 \times 10^{-4}$ M em H_2S , $\text{pK}_{a1} = 6,99$ e $\text{pK}_{a2} = 12,89$.

Tem-se uma solução de um ácido diprótico cuja eliminante é [3]

$$\begin{aligned}
 & |H_3O^+|^4 + K_{a1} |H_3O^+|^3 + \\
 & + [(K_{a1} K_{a2} - a K_{a1} - K_{ag})] |H_3O^+|^2 - \\
 & - K_{a1} [2 a K_{a2} + K_{ag}] |H_3O^+| - K_{a1} K_{a2} K_{ag} = 0
 \end{aligned}$$

Para os valores dados dos parâmetros, após desprezar parcelas suficientemente pequenas dos coeficientes, esta toma a forma

$$\begin{aligned}
 & |H_3O^+|^4 + 10^{-6.99} |H_3O^+|^3 - \\
 & - 10^{-10.99} |H_3O^+|^2 - 10^{-20.99} |H_3O^+| - \\
 & - 10^{-33.88} = 0
 \end{aligned}$$

A solução será fracamente ácida; supondo, como primeira aproximação, que o respectivo pH é de cerca de 5 os dois últimos termos da eliminante serão desprezáveis e esta será aproximada por

$$|H_3O^+|^2 + 10^{-6.99} |H_3O^+| - 10^{-10.99} = 0$$

que conduz a $|H_3O^+| = 10^{-5.20}$ e $pH = 5,20$.

AGRADECIMENTOS

Repetem-se os agradecimentos feitos no artigo anterior, Parte VI [1].

BIBLIOGRAFIA

- [1] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **15**, 133 (1973).
- [2] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
- [3] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
- [4] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 1 (1972).
- [5] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 7 (1972).
- [6] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 236 (1971).
- [7] RICCI, J. C., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, pp. 121-123, 128, 131.
- [8] CABRAL, J. O. e MACHADO, A. A. S. C., resultados a publicar.

Recebido 26. Nov. 1974.

Revisão recebida 27. Out. 1975.

ABSTRACT

It has been proved by computation that the higher degree equations for the calculation of $|H_3O^+|$ for stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base, for ampholytes and for mixtures of two acids can be approximated by quadratic equations which are obtained by keeping only three consecutive terms of the complete equation. A general procedure for pH calculation based in quadratic equations has been proposed.