

Química Analítica Básica: Representações gráficas dos equilíbrios iônicos

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br, joao.andrade@eccen.com.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 11 de junho de 2019

Aceito em 05 de agosto de 2019

Palavras-chave:

Sistemas ácido-base
Grau de dissociação
Procedimentos numéricos,
Representação gráfica
Diagramas de distribuição
Diagramas da variável principal

Resumo

A maioria dos estudantes de Química sempre foi induzida a pensar e a trabalhar os equilíbrios iônicos em solução aquosa usando o tratamento algébrico tradicional, como nos exemplos mostrados recentemente para equilíbrios ácido-base [1-3]. Entretanto, a solução algébrica exata deste tipo de problema frequentemente requer a resolução de polinômios de mais altos graus. Por exemplo, o cálculo exato do pH de uma simples solução aquosa de um ácido monoprotônico fraco requer a solução de uma equação cúbica e no caso de um ácido triprótico (ex.: ácido fosfórico), a solução de um polinômio de quinto grau [1,2]. Isto induz o uso de aproximações para simplificar o trabalho, o que sempre leva a resultados aproximados. Um outro procedimento proposto por Birk [4], que emprega uma formulação matricial baseada na extensão de reação, também pode ser utilizada para este propósito, mas é um método que exige conhecimentos mais aprofundados de química e de álgebra linear, razão pela qual não é apresentado em livros textos e também não será discutido neste trabalho. Uma abordagem alternativa, mais fácil, é a utilização de cálculos numéricos e a apresentação gráfica dos resultados, procedimento bastante facilitado pelo uso de planilhas eletrônicas. Isto permite uma visão geral do sistema ácido-base, reforça princípios importantes e permite o tratamento de uma ampla gama de sistemas químicos.



Introdução

Sabe-se que o método algébrico é trabalhoso porque requer a montagem de uma série de expressões de equilíbrio e de balanceamento de carga e de massa, que devem ser resolvidas simultaneamente. A maioria desses cálculos é realizada com a ajuda de aproximações que nem sempre são apropriadas e quase nunca levam a resultados confiáveis. Por isso sistemas ácido-base importantes, como citratos, fosfatos, aminoácidos, EDTA e outros complexantes, nem sempre são discutidos em muitos livros texto. A pergunta que fica é: deve-se eliminar o cálculo algébrico dos livros didáticos? Claro que não! Mas os estudantes devem ser também capazes de usar os procedimentos numéricos e apresentar os resultados graficamente, uma vez que o comportamento de qualquer uma das espécies de um eletrólito em solução aquosa pode ser observada graficamente frente a uma variável comum.

Quais as principais vantagens da abordagem gráfica?

1. Os gráficos são facilmente construídos e geralmente fornecem valores de pH tão bons quanto os obtidos algebricamente.
2. Fornecem uma visão panorâmica dos sistemas ácido-base como um todo e mostram as concentrações aproximadas de todas as espécies presentes em uma grande faixa de pH
3. Reforça princípios importantes, ensina a construir e interpretar gráficos, permite que o estudante considere tópicos importantes, como a natureza dos equilíbrios que envolvem as soluções do ácido puro e de sua base conjugada e o significado do pK.
4. Permite o tratamento de uma ampla gama de sistemas e a estimativa do pH de soluções de ácidos, bases e anfólitos mais complexos.

Com base nessas premissas, as representações gráficas mais comumente utilizadas serão apresentadas a seguir.

Diagramas de distribuição

Uma das situações a serem consideradas dentro deste contexto é o grau de dissociação (α) de uma espécie (X) em solução, definida como sendo a sua concentração no equilíbrio ($[X]$) dividida pela concentração analítica (C) do eletrólito:

$$\alpha_X = \frac{X}{C}$$

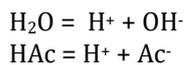
de tal modo que a condição

$$\sum_{n=0}^i \alpha_n = 1$$

seja obedecida.

Lembrar que concentração analítica é a quantidade de matéria (n, erroneamente conhecida como “número de mols”) efetivamente dissolvida em um determinado volume de solvente, para se obter uma solução de concentração final, C [5].

Então, tomando como partida o “consagrado” caso clássico da solução de ácido acético e, para simplificação, mantendo as notações Ac^- (para representar os íons acetato: H_3CCOO^-) e HAc (para representar o ácido acético: H_3CCOOH), pode-se descrever as equações químicas no equilíbrio como:



A partir das quais as condições de equilíbrio podem ser equacionadas:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad K_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

bem como os balanceamentos de conservação de massa e carga:

$$\begin{aligned} \text{Massa: } C_{HAc} &= [HAc] + [Ac^-] \\ \text{Carga: } [H^+] &= [OH^-] + [Ac^-] \end{aligned}$$

Da condição de equilíbrio do ácido acético, se obtém a equação:

$$[HAc] = \frac{[H^+][Ac^-]}{K_{HAc}}$$

que, conjugada com o balanceamento de massa resulta em:

$$C_{HAc} = [Ac^-] + \left(\frac{[H^+][Ac^-]}{K_{HAc}} \right)$$

ou

$$C_{HAc} = [Ac^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HAc}} \right)$$

Considerando-se a definição de grau de dissociação men-

cionada anteriormente, pode-se escrever que:

$$\alpha_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{C} = \frac{K_{HAc}}{K_{HAc} + [H^+]}$$

e que

$$\alpha_{HAc} = \frac{[HAc]}{C} = \frac{[H^+]}{K_{HAc} + [H^+]}$$

onde a condição $\alpha_{Ac^-} + \alpha_{HAc} = 1$ deve ser obedecida.

Usando então uma planilha eletrônica [6] se pode calcular todos os valores de alfa para o ácido acético ($pK_{HAc}=4,74$) em toda a faixa útil de pH (0-14) e construir o diagrama de distribuição mostrado na Figura 1. Note que os valores de $[H^+]$ usados nas equações de alfa são facilmente calculados a partir dos valores de pH.

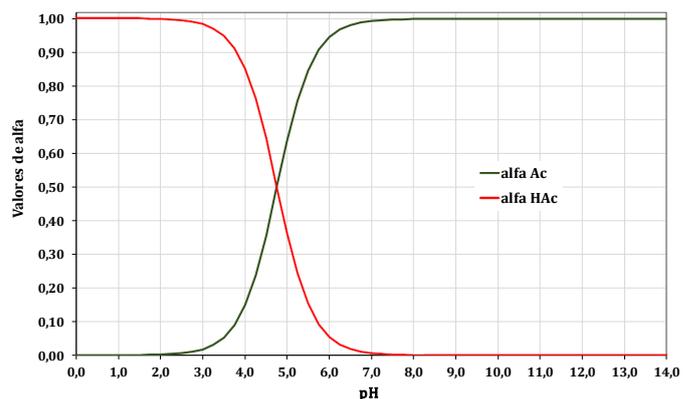


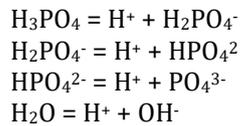
Figura 1. Distribuição das espécies em uma solução aquosa 0,10 mol L^{-1} de ácido acético. Cálculos efetuados com uma planilha eletrônica, usando os dados da Tabela 1 da referência [3]. Em função do pH da solução, a linha amarela se refere à dissociação do ácido acético e a linha vermelha à formação dos íons acetato.

Um gráfico de a_{Ac^-} em função do pH pode ser chamado de *curva de dissociação* do ácido acético (em pH alto, $a_{HAc} \cong 0$ e $a_{Ac^-} \cong 1$) e um gráfico de a_{HAc} em função do pH de *curva de formação* do ácido acético (em pH baixo, $a_{HAc} \cong 1$ e $a_{Ac^-} \cong 0$). Note que o balanceamento de massa pode ser escrito como $a_{Ac^-} + a_{HAc} = 1$.

Exercício 1:

a) Determinar as quantidades relativas de ácido acético e de íons acetato em uma solução de ácido acético em $pH = 4,40$, ajustado com a adição de solução de $NaOH$. b) Determinar as concentrações de todas as espécies presentes em solução, e o pH, de uma solução obtida pela adição de 0,010 mols de ácido acético em 1 litro de água. Considerar que a adição de base ou de ácido acético não altera o volume final da solução. Usar os dados da Tabela 1 da referência [3]. Nestas condições, qual a fração de íons acetato na solução?

Estas definições podem ser também aplicadas para sistemas mais complicados, como para uma solução aquosa de ácido fosfórico. As equações no equilíbrio são:



Então, a partir da definição de grau de dissociação de uma espécie química em solução aquosa, os graus de dissociação das espécies fosfato podem ser descritos como:

$$\alpha_0(\text{H}_3\text{PO}_4) = \alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C}$$

$$\alpha_1(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C}$$

$$\alpha_2(\text{HPO}_4^{2-}) = \alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C}$$

$$\alpha_3(\text{PO}_4^{3-}) = \alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C}$$

Desde que a condição abaixo seja obedecida:

$$\sum_{n=0}^3 \alpha_n = 1$$

Das equações de equilíbrio e usando os dados da Tabela 1 da referência [3]:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8} \quad (2)$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \times 10^{-13} \quad (3)$$

Para se deixar todas as concentrações das espécies iônicas de fosfato em função de apenas uma delas, por exemplo, em função de $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, basta trabalhar algebricamente as equações matemáticas do sistema fosfato no equilíbrio acima mencionadas. Assim, da equação (1) se pode escrever que:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]K_{a1}}{[\text{H}^+]} \quad (1a)$$

Substituindo (1a) em (2) e explicitando $[\text{HPO}_4^{2-}]$:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2a)$$

Da mesma forma, levando (2a) em (3) e rearranjando:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3} \quad (3a)$$

Usando a definição de alfa e considerando a condição

$$\sum_{n=0}^3 \alpha_n = 1$$

Tem-se o balanceamento de massa

$$1 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C} + \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C} + \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C} + \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C}$$

Ou seja:

$$C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (4)$$

Substituindo-se as expressões para cada concentração baseadas nas constantes de equilíbrio na equação (4) e rearranjando para se colocar toda a equação em função de $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, tem-se:

$$C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + \frac{K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3}$$

Dividindo-se ambos os lados por $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ chega-se em:

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3}$$

e explicitando os valores de alfa, tem-se:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{D}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{D}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]}{D}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{D}$$

sendo $D = [\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}$.

Usando estas equações e uma planilha eletrônica pode-se calcular a distribuição das espécies fosfato em função do pH da solução, como mostra a Figura 2. Novamente, note que os valores de $[\text{H}^+]$ usados nas equações de alfa são calculados a partir dos valores de pH.

Como consequência, conhecendo-se os valores de alfa em um determinado pH, todas as concentrações das espécies fosfato podem ser determinadas nas condições especificadas.

Por exemplo, se for traçada uma linha vertical em $\text{pH}=3,0$ ela irá cortar a primeira curva em dois segmentos, notadamente $\alpha_0=0,127$ e $\alpha_1=0,873$. Os valores dos segmentos α_2 e α_3 são muito pequenos neste pH e não podem ser observados graficamente. Da mesma forma, uma linha vertical traçada em $\text{pH}=7,21$ irá dividir a segunda curva em dois segmentos iguais, $\alpha_2 = \alpha_3=0,500$. Os segmentos α_0 e α_1 não podem ser observados graficamente. E assim por diante!

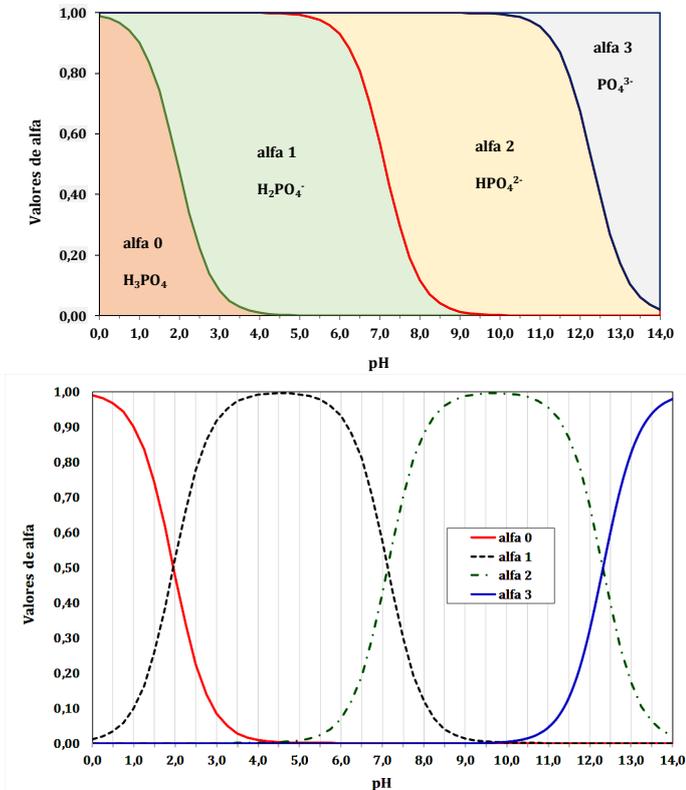


Figura 2 Formas de representação da distribuição das espécies fosfato em uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de ácido fosfórico. Cálculos efetuados com uma planilha eletrônica, usando os dados da Tabela 1 da referência [3].

Exercício 2:

Repetir este mesmo raciocínio para encontrar as equações dos graus de dissociação dos eletrólitos cloreto de amônio, carbonato de sódio e do ácido etileno-diaminotetraacético (EDTA) em soluções aquosas, bem como seus diagramas de distribuição em soluções 0,10 mol L⁻¹ destes compostos. Usar os dados das Tabelas 1 e 2 da referência [3] e uma planilha eletrônica para construir os gráficos dos valores de alfa versus o pH da solução, nos dois casos. A referência [7] comenta o caso do carbonato de sódio.

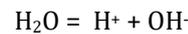
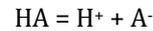
Diagramas da Variável Principal (DVP)

Uma outra maneira de se observar a distribuição da concentração das espécies químicas em equilíbrio numa solução aquosa em função do pH é por meio do Diagrama do Logaritmo das Concentrações (DLC), conhecido também como Diagrama da Variável Principal (DVP).

No caso de sistemas ácido-base, a variável principal é o pH (colocado no eixo X) e os logaritmos das demais variáveis ($\log[A]$), colocados no eixo Y.

Uma vez estabelecidas as definições, para se construir um diagrama deste tipo para uma solução de um ácido monoprótico fraco (genérico), HA, com concentração analítica C mol L⁻¹, deve-se levar em conta as equações químicas, as condições de equilíbrio e os balanceamentos de massa e de carga.

Equações:



Condições de equilíbrio:

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$$

Balanceamentos:

$$\text{Massa (BM): } C_{HA} = C = [HA] + [A^-]$$

$$\text{Cargas (BC): } [H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Uma das equações a ser considerada no Diagrama da Variável Principal é obtida diretamente a partir da definição (simplificada) de pH.

$$\log[H^+] = -\text{pH} \text{ (reta com coeficiente angular -1),}$$

Analogamente, uma outra variável a ser usada é o $\log[OH^-]$, obtida aplicando-se a função logarítmica diretamente à equação do produto iônico da água (constante de auto dissociação).

$$\log[OH^-] = \text{pH} - \text{p}K_{H_2O} \text{ (reta com coeficiente angular +1)}$$

A maneira usada para se colocar a concentração das outras espécies em função do pH é combinando-se apropriadamente as equações do sistema em equilíbrio com o Balanceamento de Massa. Fazendo-se isso e com um pouquinho de trabalho algébrico, chega-se a:

$$[A^-] = \frac{K_{HA} C}{K_{HA} + [H^+]}$$

$$[HA] = \frac{[H^+] C}{K_{HA} + [H^+]}$$

que na forma logarítmica podem ser escritas como:

$$\log[A^-] = \log(K_{HA} C) - \log(K_{HA} + [H^+])$$

$$\log[HA] = \log([H^+] C) - \log(K_{HA} + [H^+])$$

Agora, usando uma planilha eletrônica, calculam-se as variáveis logarítmicas em toda a faixa útil de pH e se constrói um gráfico $\log C$ vs pH para todas as quatro variáveis.

Para fins de cálculo e de ilustração, considere-se uma solução 0,010 mol L⁻¹ do velho conhecido ácido acético. Feito isso, colocar as séries calculadas em um gráfico, o que no exemplo tomado resulta nas curvas mostradas na Figura 3.

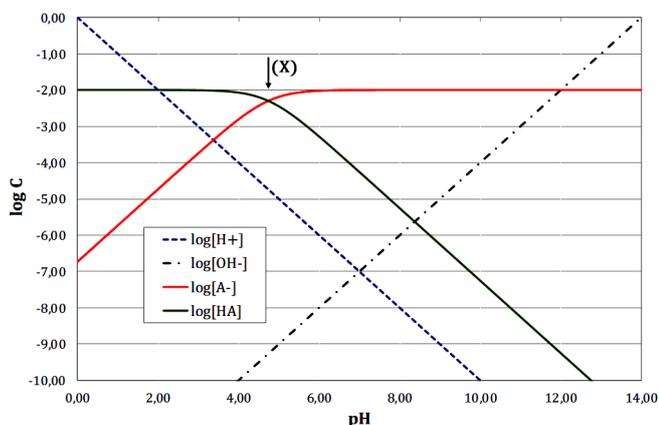


Figura 3. Diagrama da Variável Principal para uma solução 0,010 mol L⁻¹ de ácido acético. O gráfico foi construído a partir dos cálculos efetuados com os dados da Tabela 1. da referência [3], usando-se uma planilha eletrônica.

O que este gráfico está indicando?

No caso específico de uma solução aquosa 0,010 mol L⁻¹ de ácido acético, o chamado *Ponto do Sistema* (mostrado como (X) na Figura 3) está localizado em pH = pK_{HAc} = 4,74. Utilizando-se novamente as notações Ac⁻ como uma abreviação para o íon acetato e HAc como uma abreviação para o ácido acético, as seguintes situações devem ser analisadas:

À esquerda Ponto do Sistema (X):

Nesta situação, em que [H⁺] >> K_{HA}, a equação $\log[A^-] = \log(K_{HA}C) - \log(K_{HA} + [H^+])$ pode ser reduzida a:

$$\log[Ac^-] = \log C - pK_{Ac} + pH$$

cuja derivada em relação ao pH resulta em:

$$\frac{d\log[Ac^-]}{dpH} = \frac{d\log C}{dpH} - \frac{d(pK_{Ac})}{dpH} + \frac{dpH}{dpH} = +1$$

pois as derivadas de log C e de pK_{Ac} são iguais a zero (C e pK_{Ac} são constantes). Isto mostra que, nesta região do gráfico, a linha dos íons acetato deve ser uma reta com coeficiente angular +1.

Nesta mesma região, em que [H⁺] >> K_{HA}, a equação referente ao ácido acético:

$$\log[HA] = \log([H^+]C) - \log(K_{HA} + [H^+]),$$

pode ser reduzida a:

$$\log[HAc] = \log C$$

de modo que sua derivada em relação ao pH é:

$$\frac{d\log[HAc]}{dpH} = 0$$

mostrando que nesta região deve ser observada uma linha horizontal (coeficiente angular zero) para o ácido acético.

À direita Ponto do Sistema (X):

Nesta situação, em que [H⁺] << K_{HA}, e considerando-se as mesmas argumentações apresentadas para a situação anterior, a equação $\log[A^-] = \log(K_{HA}C) - \log(K_{HA} + [H^+])$ pode ser reduzida a:

$$\log[Ac^-] = \log C$$

cuja derivada em relação ao pH é:

$$\frac{d\log[Ac^-]}{dpH} = 0$$

indicando que o comportamento da linha que representa os íons acetato é uma linha horizontal (reta com coeficiente angular zero).

Sob condições análogas ([H⁺] << K_{HA}), a equação $\log[HA] = \log([H^+]C) - \log(K_{HA} + [H^+])$ se reduz a:

$$\log[HAc] = \log C + pK_{HAc} - pH$$

e a sua derivada em relação ao pH:

$$\frac{d\log[HAc]}{dpH} = -1$$

indica uma reta com coeficiente angular -1 para a linha do ácido acético.

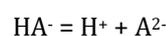
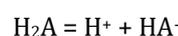
Ao redor do ponto do sistema, (X), os valores de [H⁺] e de K_{HAc} são muito próximos entre si, não cabendo qualquer tipo de aproximação (por isto as linhas são curvas). Nesta região, as curvas se cruzam a cerca de 0,30 unidades de pH abaixo do Ponto do Sistema, onde [HAc] = [Ac⁻]. Observe onde ocorrem os outros pontos de intersecção no gráfico da Figura 3 e tire suas conclusões.

Exercício 3:

Repetir o raciocínio para uma solução de amônia (NH₃) 1,0 x 10⁻¹ mol L⁻¹. Utilize os dados da Tabela 2 da referência [3], e faça os cálculos usando uma planilha eletrônica. Note que o P_{kb} da amônia é numericamente igual ao P_{ka} do ácido acético. Sabendo disso, o que você espera notar quanto ao formato do gráfico? Observe onde ocorrem os pontos de intersecção e tire as suas conclusões.

O interessante é que este raciocínio pode ser aplicado para todos os demais sistemas químicos, e que os mais complexos podem ser tratados como uma superposição de sistemas mais simples. Assim, para se construir um diagrama deste tipo para uma solução de um ácido diprótico fraco genérico, H₂A, com concentração analítica C mol L⁻¹, deve-se levar em conta:

Equações químicas (genéricas):



Condições de equilíbrio:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$$

$$K_{a1} = K_{H_2A} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = K_{HA^-} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Balancesamentos:

de Massa (BM): $C_{H_2A} = C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

de Cargas (BC): $[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

Como visto anteriormente, uma das equações a ser considerada no Diagrama da Variável Principal é obtida diretamente a partir da própria definição (simplificada) de pH:

$$\log[H^+] = -pH \text{ (reta com coeficiente angular -1),}$$

A outra variável a ser usada é o $\log[OH^-]$, obtida aplicando-se a função logarítmica diretamente à equação do produto iônico (constante de auto dissociação) da água:

$$\log[OH^-] = pH - pK_{H_2O} \text{ (reta com coeficiente angular +1)}$$

Continuando, para se colocar as concentrações das outras espécies em função do pH tem-se que fazer combinações apropriadas entre as equações matemáticas que definem o sistema químico em equilíbrio com o Balanceamento de Massa. Assim, ao se substituir os termos $[HA^-]$ e $[A^{2-}]$ do balanceamento de massa pelas equações obtidas rearranjando-se as equações de equilíbrio, pode-se deixar tudo em função de apenas $[H_2A]$ e $[H^+]$. Com um pouco de álgebra chega-se a:

$$C = [H_2A] + \frac{[H_2A]K_{a1}}{[H^+]} + \frac{[H_2A]K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}$$

que pode ser rearranjada, resultando em (a):

$$C = [H_2A] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right)$$

Explicitando-se $[H_2A]$, tem-se (a'):

$$[H_2A] = \frac{C}{\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right)}$$

Repetindo-se o mesmo procedimento para se destacar $[HA^-]$ obtém-se (b):

$$C = [HA^-] \left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right)$$

ou (b'):

$$[HA^-] = \frac{C}{\left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right)}$$

Para a espécie $[A^{2-}]$ tem-se (c):

$$C = [A^{2-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

ou (c'):

$$[A^{2-}] = \frac{C}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)}$$

Para se obter o Diagrama da Variável Principal para um sistema deste tipo, basta calcular os valores de $[H^+]$, $[OH^-]$, $[H_2A]$, $[HA^-]$ e $[A^{2-}]$ e os logaritmos destas espécies em toda a escala de pH (usando uma planilha) e construir as curvas $\log[ESPÉCIE]$ vs pH. Lembrando novamente, os valores de $[H^+]$ (e, por consequência, também os de $[OH^-]$) são obtidos a partir dos valores de pH tomados.

Obviamente os cálculos só podem ser efetuados quando se conhece a espécie química em solução (no caso, um ácido diprótico), sua concentração analítica, e os valores das constantes de equilíbrio.

Como exemplo neste trabalho foi escolhida uma solução aquosa de ácido sulfídrico com uma concentração analítica de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores das constantes de equilíbrio deste sistema podem ser encontrados na Tabela 1 da referência [3]. A Figura 4 mostra o gráfico obtido após os cálculos serem efetuados em uma planilha eletrônica.

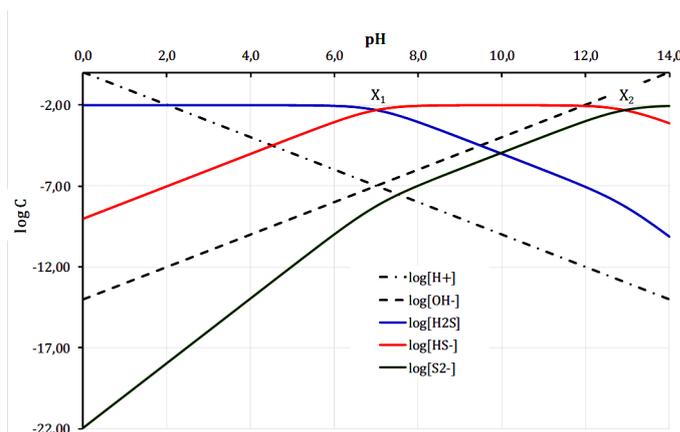


Figura 4. Diagrama da Variável Principal para uma solução $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfídrico. O gráfico foi construído a partir dos cálculos efetuados com os dados da Tabela 1 da referência [3], usando uma planilha eletrônica.

Para explicar o formato das curvas e entender o comportamento das espécies em solução no caso do H_2S (que é o caso do ácido genericamente designado como H_2A na dedução das equações), observe o que acontece com sistema químico descrito na Figura 4 em três intervalos de pH (em função dos pontos do sistema, X_1 e X_2).

Na região de menor pH, abaixo de pK_{a1} (intervalo $pH < pK_{a1} < pK_{a2}$):

Da equação (a):

$$C = [H_2S] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right)$$

E considerando que $[H^+]$ é maior nesta região, pode-se prever que:

$$\frac{K_{a1}}{[H^+]} \ll 1$$

$$\frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \ll 1$$

de modo que, $C \approx [H_2S]$, ou seja, todas as espécies sulfeto estariam na forma de H_2S . Aplicando logaritmo à esta equação tem-se que $\log[H_2S] \approx \log C$. Derivando-a em relação ao pH, obtém-se:

$$\frac{d\log[H_2S]}{dpH} = 0$$

mostrando que esta espécie é deve ser representada por uma reta com coeficiente angular zero (linha horizontal), como é mostrado na Figura 4.

Da mesma forma, da equação (b):

$$C = [HS^-] \left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right)$$

pode-se considerar que para soluções mais ácidas com valores menores de pH (maiores valores de $[H^+]$):

$$\frac{K_{a2}}{[H^+]} \ll 1$$

aproximação que resultaria em:

$$C = [HS^-] \left(\frac{[H]}{K_{a1}} + 1 \right)$$

ou, rearranjando:

$$[HS^-] = \frac{K_{a1}C}{K_{a1} + [H^+]}$$

Notar a semelhança desta última equação com a usada no caso de um ácido monoprótico fraco.

Assim, nesta região de pH a aproximação $(K_{a1} + [H^+]) \approx [H^+]$ é bastante razoável, indicando que:

$$\log[HS^-] = \log(K_{a1}C) - \log([H^+])$$

ou seja:

$$\log[HS^-] = \log C - pK_{a1} + pH$$

Derivando em relação ao pH, tem-se:

$$\frac{d\log[HS^-]}{dpH} = +1$$

mostrando que esta espécie é representada por uma reta com coeficiente angular +1.

Da equação (c):

$$C = [S^{2-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

nota-se que, na região de pH considerada:

$$\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} > \frac{[H^+]}{K_{a2}} \gg 1$$

de modo que é possível dizer que a equação (c) se reduz a:

$$[S^{2-}] = \frac{CK_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}$$

na faixa de pH considerada. Usando logaritmos:

$$\log[S^{2-}] = \log C + \log(K_{a1}K_{a2}) + 2pH$$

e derivando em relação ao pH:

$$\frac{d\log[S^{2-}]}{dpH} = +2$$

ou seja, tem-se uma reta com coeficiente angular +2, que é exatamente o que se observa no gráfico mostrado na Figura 4.

Na região de pH entre pK_{a1} e pK_{a2} (intervalo $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$):

Da equação (a):

$$C = [H_2S] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right)$$

Considerando o intervalo de pH nesta região, pode-se sugerir que apenas o termo:

$$\frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}$$

deva ser desprezado em relação aos outros, de tal modo que isto resultaria em:

$$C = [H_2S] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} \right)$$

Ou seja, rearranjando:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{C[\text{H}^+]}{K_{a1} + [\text{H}^+]}$$

Nesta faixa de pH também se pode considerar $(K_{a1} + [\text{H}^+]) \approx K_{a1}$ como uma aproximação viável. Nestes termos, aplicando-se logaritmo na equação resultante:

$$\log[\text{H}_2\text{S}] = \log(C[\text{H}^+]) - \log K_{a1}$$

$$\log[\text{H}_2\text{S}] = \log C - \text{pH} + \text{p}K_{a1}$$

Derivando em relação ao pH, chega-se em:

$$\frac{d\log[\text{H}_2\text{S}]}{d\text{pH}} = +1$$

mostrando que esta espécie é representada por uma reta com coeficiente angular +1. Novamente, observar a semelhança com a equação usada no caso de um ácido monoprótico fraco.

Agora, considerando a equação (b):

$$C = [\text{HS}^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right)$$

e desprezando-se apenas o termo $(K_{a2}/[\text{H}^+])$ em relação aos outros entre parêntesis na equação, tem-se:

$$[\text{HS}^-] = \frac{K_{a1} C}{K_{a1} + [\text{H}^+]}$$

Nesta faixa de pH, considerando-se novamente a aproximação $(K_{a1} + [\text{H}^+]) \approx K_{a1}$ tem-se que $[\text{HA}^-] \approx C$, tal que $\log[\text{HA}^-] \approx \log C$. Diferenciando:

$$\frac{d\log[\text{HS}^-]}{d\text{pH}} = 0$$

mostrando que esta espécie é representada por uma reta com coeficiente angular zero (linha horizontal), como é mostrado na Figura 4.

Da equação (c):

$$C = [\text{S}^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

nota-se que, na região de pH considerada, pode-se desprezar apenas o termo

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}$$

em relação aos outros entre parêntesis. Assim, obtém-se:

$$C = [\text{A}^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

Aplicando-se a função logarítmica em ambos os lados:

$$\log C = \log[\text{A}^{2-}] + \log[\text{H}^+] - \log K_{a2}$$

$$\log[\text{A}^{2-}] = \log C + \text{pH} - \text{p}K_{a2}$$

Diferenciando:

$$\frac{d\log[\text{S}^{2-}]}{d\text{pH}} = +1$$

mostrando que esta espécie é representada por uma reta com coeficiente angular +1.

Na região de maiores valores de pH, acima de $\text{p}K_{a2}$ (intervalo $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < \text{pH}$):

Da equação (a):

$$C = [\text{H}_2\text{S}] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

e considerando apenas o termo

$$\frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}$$

neste intervalo de pH, pode-se escrever que:

$$C = [\text{H}_2\text{S}] \left(\frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Assim, $\log[\text{H}_2\text{S}] = \log C + \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - 2\text{pH}$, que diferenciando-se resulta em

$$\frac{d\log[\text{H}_2\text{S}]}{d\text{pH}} = -2$$

Indicando uma reta com coeficiente angular -2.

Agora o leitor pode continuar a raciocinar e descobrir o comportamento das outras curvas nesta região de pH.

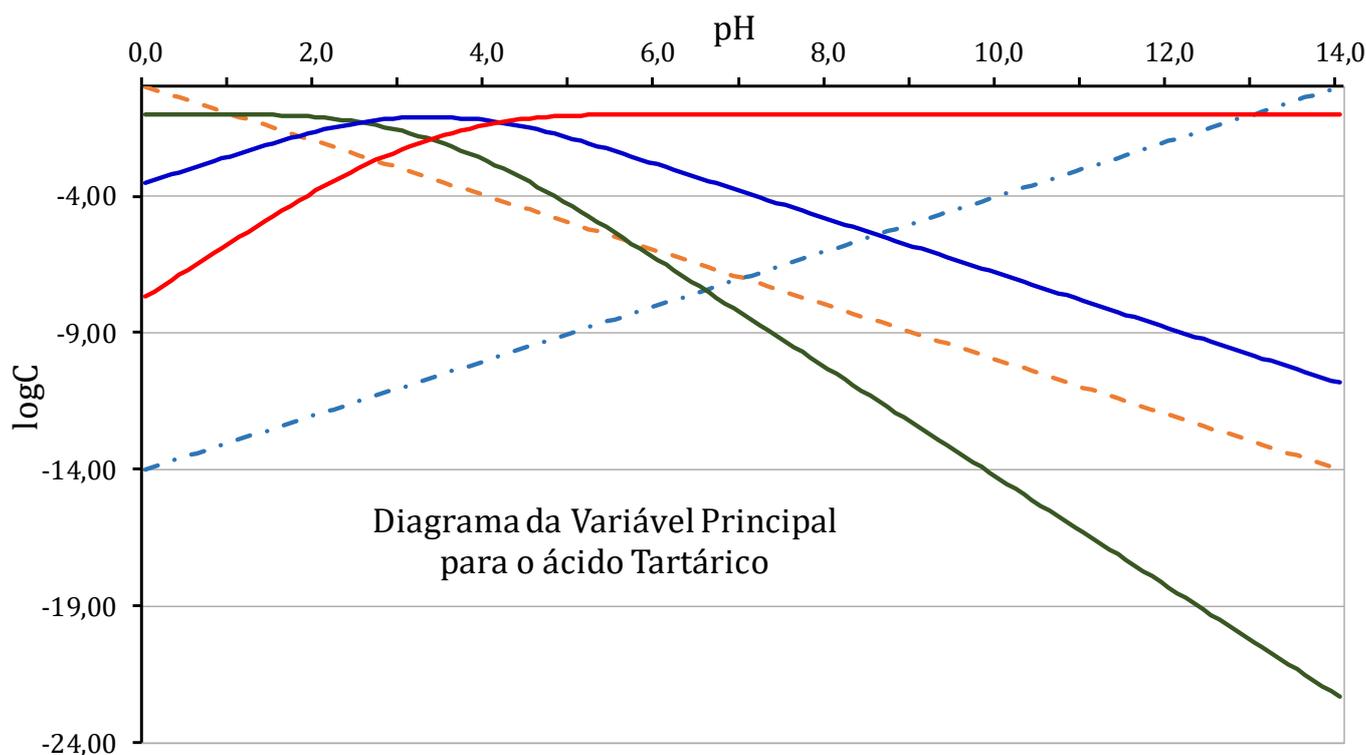
Notar ainda que em concentrações muito baixas, as linhas com coeficientes angulares ± 1 não permanecem retas, mas curvam-se ainda mais, atingindo coeficientes angulares ± 2 . Também, como no caso dos ácidos monopróticos fracos, os pontos do sistema dos ácido dipróticos estão localizados em $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$ e $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$.

Observar que os formatos das linhas obtidas são muito similares àquelas de Diagramas da Variável Principal de ácidos monopróticos superpostos, para a mesma concentração analítica do composto dissolvido em água.

Esta é uma propriedade que sempre ocorre e que pode ser utilizada na interpretação desses diagramas. Por exemplo, o leitor poderá deduzir as equações para calcular o comportamento de todas as espécies presentes em solução aquosa de um ácido triprótico (como é o caso do H_3PO_4), e utilizar as mesmas equações na planilha para prever os resultados para ácidos dipróticos ou monopróticos, atribuindo valores zero às constantes que não se aplicam ao problema.

Exercício 4:

- Repetir os cálculos para uma solução aquosa de ácido sulfídrico com concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e construir o Diagrama da Variável Principal nestas novas condições.
- Fazer Diagramas da Variável Principal para soluções de ácido carbônico e de ácido oxálico com concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- O Diagrama da Variável Principal para uma solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido tartárico ($H_2C_4H_4O_6$) é mostrado abaixo:



Com base em seus cálculos, identifique cada uma das curvas apresentadas e as inclinações das retas em cada região do gráfico. Mostre onde estão localizados os pontos do sistema.

- Refazer todo o processo para soluções aquosas de ácido fosfórico com concentrações analíticas $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Usar uma planilha eletrônica e as constantes da Tabela 1 da referência [3].

Mas o leitor poderá argumentar que não sabe utilizar planilhas e por esta razão não estaria apto para a efetivação dos cálculos nem para construir os gráficos. Atualmente este argumento não se sustenta, pois o emprego desta ferramenta está tão difundida que o interessado poderá encontrar na Internet diversos livros e manuais que podem ser usados para esclarecer suas dúvidas. E isso sem falar nos vídeos de treinamento disponibilizados gratuitamente para este fim.

Exemplificando: Considere os cálculos em uma planilha usada para a determinação da distribuição das espécies fosfato em solução aquosa, a partir da dissolução do ácido fosfórico em água. Para se efetuar os cálculos para um ácido diprótico qualquer, pode-se utilizar a planilha já montada, bastando conferir o valor zero à constante K_{a3} do H_3PO_4 . O mesmo procedimento pode ser utilizado para cálculos e construção dos Diagramas de bases e de sais.

Entretanto, se o leitor já estiver bastante familiarizado com tudo isso, ele pode optar pelo uso do aplicativo CurTiPot, disponibilizado por Gutz [8]. Trata-se de um aplicativo gratuito (*freeware*) para a simulação e a análise de Curvas de Titulação Potenciométrica, cálculos de pH e de equilíbrios ácido-base. Não requer instalação, mas precisa habilitar as macros. Para utilizar esta ferramenta, basta abrir o programa no Excel e, começar a estudar ou trabalhar no laboratório, em sala de aula ou em casa. Vale a pena conhecer e utilizar.

Referências

[1] – **Butler JN**. Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., 1964.

[2] – **Pardue HL, Odeh IN, Tesfai TM**. Unified Approximations: A New Approach for Monoprotic Weak Acid–Base Equilibria, *J. Chem. Educ.*, 2004, 81: 1366-1375.

[3] – **Andrade JC de**. Química analítica básica: o comportamento ácido-base em solução aquosa, *Revista Chemkeys [Online]*, v.1, e019001, 2019.
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9847>
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9847

[4] – **Birk T**. Matrix Formulation of Complex Equilibria and Acid–Base Equilibria by Use of the Extent of Reaction, *Chem. Educator* 2009, 14, 91–95.

[5] – **Andrade JC de**. Química analítica básica: os conceitos ácido-base e a escala de pH. *Revista Chemkeys [Online]*, 2010, 1: 1-6.
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9642>.
doi: 10.20396/chemkeys.v0i1.9642

[6] – **Levie R de, Frison G, Calatroni A**. Solving pH Problems on a Spreadsheet, *Chem. Educator*, 2003, 8: 298-302.

[7] – **Kim C**. An Aquatic Chemistry Spreadsheet for General Chemistry Classes, *J. Chem. Educ.*, 2003, 80: 1351-1352.

[8] – **Gutz IGR**. CurTiPot. Disponível em: <http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html>